

УДК 544.6.076.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАНАХ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ИОННОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

А. В. Хрустов, В. В. Хартон*, Е. Н. Наумович*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

E-mail: A_Khrustov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 16.11.10 г.

На примере трубчатой кислородопроницаемой мембраны из смешанного проводника $\text{LaGa}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$, работающей под перепадом химического потенциала кислорода в режиме окисления углеводородов, проведено моделирование химически индуцированного расширения газоплотного керамического материала в изотермических условиях. Моделировалась работа мембран разного радиуса в различных конфигурациях реактора. Анализ распределений активности кислорода и химически индуцированных напряжений показал, что наиболее выгодная с точки зрения минимизации механических напряжений газовая конфигурация включает подачу атмосферного воздуха внутри трубчатой мембраны при встречном потоке окисляемого углеводорода. Максимальные напряжения в мембране возникают со стороны, на которую подаётся окисляемый газ, где для многих конфигураций реакторов может существовать нерабочая зона с примерно постоянным химическим потенциалом кислорода на поверхности мембраны. Размер такой зоны, формирование которой может быть обусловлено как особенностями распределения компонентов в газовой фазе, так и конфигурацией реактора, значительно влияет на распределение механических напряжений.

Ключевые слова: конверсия углеводородов, керамическая мембрана, химически индуцированное расширение, моделирование, механические напряжения, метод конечных элементов.

By the example of tubular oxygen-permeable membrane of mixed-conducting $\text{LaGa}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ operating under oxygen chemical potential gradients in the regime of hydrocarbon oxidation, modeling of chemically induced strains in the dense ceramic material has been carried out. The membranes with various radii in different reactor configurations were simulated. Analysis of the distributions of oxygen chemical activity and chemically induced stresses showed that, for minimization of mechanical stresses, the most advantageous basic configuration involves supplying atmospheric air inside a tubular membrane and opposite directions of the gas flows. The maximum stresses are observed in the region of reducing gas mixture injection, where a zone with an essentially constant oxygen chemical potential on the membrane surface may exist for many reactor configurations. The size of such zones formed due to specific features of the gaseous phase component distribution and/or ceramic reactor configurations, has a significant effect on the mechanical stress distribution.

Key words: hydrocarbon conversion, dense ceramic membrane, mixed ionic-electronic conductor, chemically induced stress distribution, chemical strain, finite elements method.

ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые электролиты и смешанные проводники на основе LaGaO_3 в последнее время привлекают значительное внимание благодаря потенциальным возможностям применения в среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементах (ТОТЭ), керамических мембранных реакторах для окисления углеводородного сырья и электрокаталитического синтеза и электрохимических кислородных сенсорах [1–7]. Недопированный LaGaO_3 имеет низкую проводимость порядка $6 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1223 К в атмосфере воздуха [8]. Замещение La^{3+} щелочноземельными катионами (Sr, Ca, Ba) и/или внедрение других двухвалентных катионов (Mg, Ni) в подрешетку галлия увеличивает концентрацию кислородных вакансий и тем самым кислородную проводимость, в то время как высокая электронная проводимость и соответственно кислородопроницаемость может быть обеспечена путём введения катионов переходных металлов. В частности, по совокупности транс-

портных и термодинамических характеристик мембраны из $\text{LaGa}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ (LGMNi) не уступают альтернативным материалам, а по термомеханическим параметрам, важным для конструкционного оформления, обладают существенными преимуществами [7, 9]. Все устройства, основанные на применении керамических кислородопроницаемых мембран, работают в условиях градиента химической активности кислорода в объёме керамики из смешанного ионного и электронного проводника. Это приводит к неравномерной деформации мембраны, вызванной градиентом концентраций кислородных вакансий, сопровождающейся соответствующими локальными изменениями параметров кристаллической решетки смешанного проводника. В свою очередь, данный фактор ведёт к возникновению химически индуцированных механических напряжений, которые при совокупности определённых критических параметров могут привести к разрушению керамики. Информация о распределении напряжений является необходимой для разработки мембранных

реакторов. Химически индуцированное напряжение зависит от градиента нестехиометрии внутри мембраны, величины химического расширения (деформации решётки) при данной концентрации ионов кислорода в смешанном проводнике и геометрии самой мембраны; профиль распределения кислородной нестехиометрии в мембране определяется химическими потенциалами кислорода на обеих сторонах, транспортными свойствами мембранного материала и его термодинамическими свойствами. Цель данной работы состоит в расчёте объёмного распределения активности кислорода и химически индуцированных механических напряжений в трубчатой мембране LGMNi, работающей в режиме реактора окисления углеводородов в изотермических условиях.

1. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом конечных элементов в две последовательные стадии. Целью первой стадии являлось моделирование стационарного переноса ионов кислорода в мембране и расчёт распределения химического потенциала (активности, парциального давления) кислорода. Для её достижения решалось уравнение электролитического переноса кислорода с использованием заданных профилей относительного парциального давления на поверхностях мембраны и усредненных параметров переноса в смешанном проводнике, определённых из экспериментальных данных [7, 9]. Полученные результаты применялись на второй стадии моделирования, а именно для расчёта химического расширения (представляемого в виде перемещения узлов конечноэлементной сетки), которое вызывает появление механических напряжений.

1.1. Перенос ионов кислорода в мембране

Для вычисления объёмного распределения кислорода в мембране необходимо решить задачу переноса ионов кислорода между поверхностями мембраны. Плотность потока ионов кислорода j при электролитическом переносе через смешанный проводник определяется с помощью уравнения Вагнера:

$$j = - \frac{RT\sigma_{amb}(p_{O_2})}{(4F)^2} \frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial x}, \quad (1)$$

где p_{O_2} соответствует активности или относительному (безразмерному) парциальному давлению кислорода, $\sigma_{amb}(p_{O_2})$ – амбиполярная проводимость (коэффициент сопряженного переноса ио-

нов и электронов) – известен из экспериментальных данных.

Для решения задачи переноса необходимо задать граничные условия – профили активности кислорода на поверхностях мембраны. Под запитывающей стороной (поверхностью) мембраны подразумевается сторона, на которую подается воздух (окислитель), под рабочей – сторона, на которую подаётся окисляемый углеводород (восстановитель). На практике профили полностью зависят от конфигурации и геометрических размеров реактора. Без конкретной и полной информации о реакторе и режимах его работы и, в частности, о параметрах газовой динамики в реакторе выбор нелинейных профилей смысла не имеет. В данной работе был сделан ряд допущений относительно граничных условий, необходимых ввиду отсутствия однозначного набора экспериментальных данных. На запитывающей стороне мембраны (в воздухе) был принят линейный профиль активности кислорода (относительное парциальное давление кислорода линейно уменьшается от 0.21 на входе в реактор до 0.01 на выходе). Данные предположения соответствуют режиму идеального вытеснения газов, с подачей атмосферного воздуха на вход и достаточно большой степенью обеднения кислородом на выходе. Последнее связано с достаточно жёстким режимом работы мембраны и высокой степенью эффективности мембранного реактора; для оценки более мягких режимов достаточно выбрать любую узкую область из результатов моделирования, представленных в настоящей работе.

Соответственно профиль активности кислорода на рабочей поверхности, находящейся в продуктах конверсии углеводородов (в случае метана необходимо рассматривать реакции $CH_4 + O_{memb} \rightarrow CO + 2H_2$ и $CH_4 + 4O_{memb} \rightarrow CO_2 + 2H_2O$), был описан как

$$p(z) = p_{out} \left(1 - \left(1 - \frac{p_{in}}{p_{out}} \right) \exp\left(-\frac{z}{e}\right) \right), \quad (2)$$

где z – безразмерная длина трубки, $0 \dots 1$; p_{in} – активность кислорода на входе в реактор ($p_{in} = 10^{-20}$); p_{out} – активность кислорода на выходе из реактора ($p_{out} = 10^{-5}$). Кроме того, в начале трубчатой мембраны был смоделирован специальный нерабочий участок мембраны, введение которого в модель связано с тем, что увеличение p_{O_2} на рабочей поверхности за счёт переносимого кислорода начинается на некотором расстоянии от начала трубки. Данная область, называемая в дальнейшем пассивной, или областью вытеснения, характерна для

большинства трубчатых конфигураций и может возникать по различным причинам, в частности из-за особенностей процесса газового смешения на входе в силу наличия инжекторов, теплообменников и/или катализаторов на пористых носителях, а также и из-за особенностей герметизации конструкции (например, герметизации концов мембраны в зоне с пониженной температурой и т.п.). В нашей модели на поверхности пассивной области мембраны фиксируется величина активности кислорода $p_{O_2} = 10^{-20}$.

Решение задачи распределения ионов кислорода в мембране даёт, в частности, величины потоков ионов кислорода, которые могут применяться для оценки эффективности данной конфигурации с точки зрения производительности реактора.

1.2. Химическое расширение мембраны

Следующая стадия моделирования – расчёт химически индуцированного расширения и вызванного им механического напряжения на основе полученных данных по распределению p_{O_2} по объёму мембраны.

Расширение материала мембраны (деформация ε), находящегося под воздействием градиента P_{O_2} , задаётся следующим уравнением:

$$\varepsilon = a_{chem} \lg \frac{P_{O_2}}{0.21}, \quad (3)$$

где a_{chem} – усреднённый коэффициент химического расширения материала мембраны, определённый экспериментально [9]. Предполагается, что материал мембраны ведёт себя абсолютно упруго, аналогично другим керамическим материалам, и подчиняется закону Гука:

$$\{\sigma\} = [D] \cdot \{\varepsilon\}, \quad (4)$$

где $\{\sigma\}$ – вектор напряжений, $[D]$ – матрица модулей упругости, $\{\varepsilon\}$ – вектор деформаций.

1.3. Численный эксперимент

Моделирование проводили методом конечных элементов (МКЭ) при помощи широкого набора пакетов программного обеспечения. Метод конечных элементов основан на аппроксимации сплошной физической среды с бесконечным количеством степеней свободы совокупностью подобластей (или элементов), имеющих конечное число степеней свободы. Впервые он был опубликован в работе [10]. Основная идея МКЭ состоит в том, что любую непрерывную величину (температура, концентрация, перемещение) можно аппроксими-

ровать дискретной моделью, которая строится на множестве кусочно-непрерывных функций, определенных на конечном числе подобластей. Подробное изложение математических основ метода и практики его реализации для различных задач можно найти в книгах [11, 12].

Можно выделить следующие стадии метода КЭ:

- рассматриваемая область делится на подобласти или конечные элементы,
- значение непрерывной величины аппроксимируется полиномиальной функцией на каждом конечном элементе и, следовательно, во всей области,
- подстановка аппроксимаций в определяющие уравнения даёт систему уравнений, которая решается из условия минимальности потенциальной энергии системы.

Полученную линейную систему уравнений вида $[K]\{U\} = \{F\}$ решаем относительно столбца перемещений. Для каждого конечного элемента, имея перемещения (углы поворота) в узлах и аппроксимирующие функции, рассчитываем деформации. На основе деформаций вычисляются напряжения в элементах.

В ходе моделирования использовались трехмерные модели трубчатых мембран с учётом осевой симметрии, т.е. расчетная сетка строилась на секторе трубы и была составлена из гексаэдров второго порядка. Вблизи областей с низким значением p_{O_2} было применено дополнительное уплотнение сетки конечных элементов для более точного моделирования больших градиентов p_{O_2} . На плоскостях разреза были заданы соответствующие граничные условия: в задаче переноса кислорода – нулевой поток через поверхность, в задаче расчёта напряжений – условия симметрии. Дополнительные ограничения на модель не ставили, при этом трубка могла свободно расширяться.

Упругие свойства материала мембраны определяются модулем Юнга и коэффициентом Пуассона. Модуль Юнга материала мембраны $E = 93.5$ МПа известен из экспериментальных данных [9], полученных ранее. Коэффициент Пуассона взят средним по отношению к известным значениям для подобных материалов ($\nu = 0.33$).

Моделирование химического расширения мембран проводилось в два этапа:

- расчёт распределений химического потенциала кислорода и механических напряжений в трубчатой мембране, находящейся в изотермических условиях без градиента химического потенциала кислорода на поверхностях мембраны вдоль ее оси,
- моделирование трубчатой мембраны в усло-

виях изменения химического потенциала кислорода вдоль ее оси соответствующих различным газовым конфигурациям работы реактора.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной части работы представлены избранные результаты моделирования химически индуцированного расширения трубчатых керамических мембран, важные для их практического использования. Результаты ниже даны в виде распределений десятичного логарифма активности ($\lg p_{O_2}$), пропорционального химическому потенциалу кислорода, и эквивалентных механических напряжений (по фон Мизесу). Толщина стенки и длина мембран приведены к безразмерным величинам, которые поясняются ниже.

На рис. 1 изображена трубчатая мембрана, внутрь которой подается воздух, а внешняя поверхность находится в смеси восстановительных газов. Направление оси Z совпадает с осью симметрии трубки, ось Y направлена радиально. Значение координаты Lr обозначает положение точки в стенке мембраны. Моделировалось поведение мембран радиусами $r = 0.5; 1; 2; 3; 4; 5$ мм и длинами $L = 10$ мм в различных газовых конфигурациях: воздух снаружи трубки и воздух внутри трубки при потоках газов в одном направлении (прямоток); и воздух внутри при потоках газов в противоположных направлениях (противоток). Величина Z_s обозначает размер пассивной области мембраны.

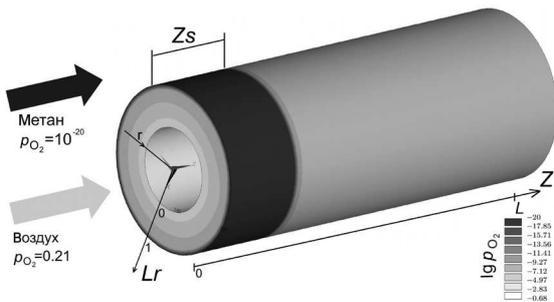


Рис. 1. Типичное стационарное распределение кислорода в объёме трубчатой мембраны. Конфигурация «воздух внутри», потоки газов в одном направлении»: x, y, z – орты системы координат; r – внутренний радиус; Lr – координата по толщине трубки; Z_s – размер пассивной области мембраны; L – длина трубки

Моделирование начинали с расчёта распределения активности кислорода в трубчатой мембране при отсутствии градиента активности кислорода по длине трубки. На запитываемой поверхности трубки задано относительное парциальное давление кислорода $p_{O_2} = 0.21$ (воздух), а на рабочей поверхности $p_{O_2} = 10^{-20}$. В радиальном направле-

нии в стенке трубки активность кислорода плавно падает на протяжении 0.95 толщины стенки трубки от значения 0.21 на поверхности в воздухе до 10^{-7} в случае подачи воздуха снаружи (10^{-10} в случае подачи воздуха внутри) (рис. 2). Далее в обеих газовых конфигурациях резко падает до значений граничных условий 10^{-20} на поверхности, контактирующей с восстановительной атмосферой. Такое поведение радиальных распределений согласуется с зависимостью средней амбиполярной проводимости в мембране (на вставке в рис. 2) от значений p_{O_2} .

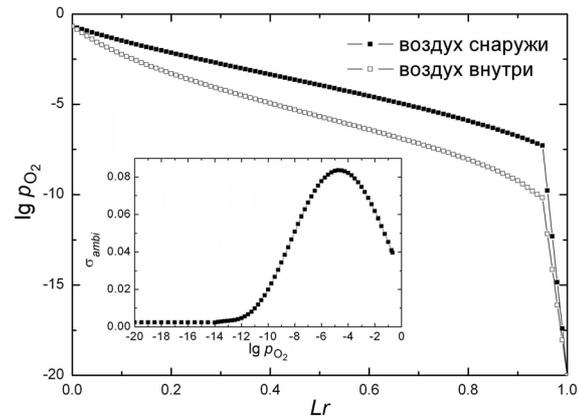


Рис. 2. Радиальное распределение $\lg p_{O_2}$ в мембране находящейся в условиях без градиента p_{O_2} вдоль мембраны. Координата Lr для кривой «воздух снаружи» обращена в обратном направлении для прямого сравнения с вариантом «воздух внутри». На вставке – средняя амбиполярная проводимость мембраны при $T = 900^\circ\text{C}$

Различие в скоростях кислородного транспорта в мембране, работающей в разных газовых конфигурациях, объясняется геометрией области распространения ионов кислорода. В конфигурации «воздух снаружи» ионы двигаются от внешней поверхности трубки к внутренней, при этом площадь поперечного сечения потока ионов уменьшается. В конфигурации «воздух внутри» ионы кислорода двигаются от меньшего радиуса трубки к большему, т.е. уменьшение амбиполярной проводимости частично компенсируется ростом площади сечения проводника.

Изменения кислородной нестехиометрии в материале мембраны вызывает ее расширение и возникновение механических напряжений. Продольные распределения напряжений показывают постоянные величины на поверхностях мембран вдали от открытых концов. Концы трубок в использованной модели имеют возможность изгибаться (в отличие от середины трубки) и тем самым частично снимать возникающие напряжения. Такая особенность может наблюдаться в случае герметизации концов с помощью эластичных материалов (металлов, углерод- или полимерсодержащих композитов, ситаллов в состоянии частичного плав-

ления). Максимальные напряжения в обеих конфигурациях возникают на рабочей поверхности, контактирующей с продуктами конверсии углеводородов. Для конфигурации «воздух внутри» максимальное напряжение (1.32 ГПа) меньше, чем 1.57 ГПа в конфигурации «воздух снаружи». Это объясняется как меньшими градиентами p_{O_2} вблизи рабочей поверхности, так и различиями в процессах расширения внешней и внутренней поверхностей трубок. В конфигурации «воздух внутри» мембрана преимущественно расширяется вблизи внешней поверхности (погружённой в продукты конверсии). При этом расширение восстановленных слоёв мембраны происходит во внешний объём реактора, деформация трубки частично снимает механические напряжения, а внутренние слои нагружаются на сжатие. В случае преимущественного деформирования трубки в районе внутренней поверхности (в конфигурации «воздух снаружи»), расширение мембраны происходит во внутреннее пространство трубки и снимающие напряжение деформации невозможны, при этом внешние слои фактически нагружаются на разрыв, что для керамики чрезвычайно неблагоприятно.

В реальных рабочих условиях на поверхностях мембраны существует градиент активности кислорода по длине трубы. Граничные условия при решении задачи распределения кислорода в

трубчатой мембране, находящейся в градиенте p_{O_2} вдоль её оси, представляют собой со стороны воздуха линейное уменьшение относительного парциального давления кислорода по длине трубки. Профиль активности кислорода на рабочей поверхности мембраны включает участок с постоянным парциальным давлением кислорода $p_{O_2} = 10^{-20}$ – пассивную часть мембраны (см. рис. 1), после которого начинается рост за счет переносимого кислорода согласно формуле (2).

После решения задачи транспорта ионов кислорода через мембрану получаем объёмное распределение, представленное на рис. 3 (верх). Видно, что наибольшие градиенты активности кислорода наблюдаются в начале трубки – в пассивной области мембраны. Недостаток кислорода в объёме мембраны вызывает ее расширение, что, в свою очередь, вызывает появление в ней механических напряжений (рис. 3, низ). Механические напряжения сконцентрированы на поверхностях трубок и достигают величин порядка 0.3 ГПа, в толще стенки трубки напряжения имеют меньшую величину. Максимальный уровень механического напряжения наблюдается на рабочей поверхности трубки в пассивной области.

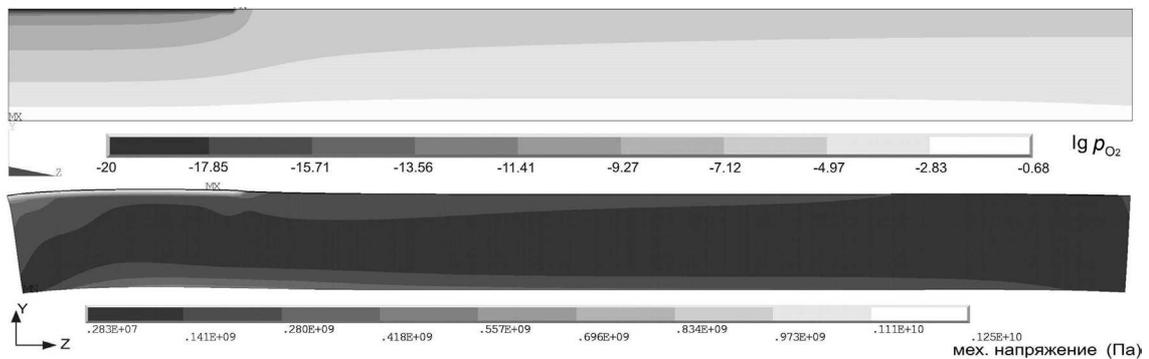


Рис. 3. Распределение p_{O_2} (вверху) и механических напряжений (внизу) в стенке трубчатой мембраны – конфигурация «воздух внутри, потоки газов в одном направлении», $r = 1$ мм

Вне зависимости от газовой конфигурации (воздух внутри или снаружи трубки) на выходе из мембраны наблюдаются схожие по величине (< 0.2 ГПа) и характеру радиальные распределения механических напряжений – равномерный рост при приближении к внешней поверхности трубки.

2. 1. Влияние нерабочей зоны мембраны на поле механических напряжений

Граничные условия распределения p_{O_2} на поверхности мембраны в смеси восстановительных газов подразумевают, что рост концентрации кислорода начинается на некотором удалении от

начала трубки (см. рис. 1). Так как эта область оказывает сильное влияние на распределение механических напряжений, мы исследовали влияние выбора величины пассивной зоны мембраны на поле механических напряжений. При варьировании размера области с постоянным $p_{O_2} = 10^{-20}$ меняется распределение механических напряжений не только на рабочей поверхности мембраны, но и в толще стенки трубки и на запитывающей поверхности.

Механические напряжения на рабочей поверхности при движении от начала трубки растут по всей пассивной области мембраны с постоян-

ной низкой активностью кислорода до значений порядка 1.5 ГПа. В районе окончания пассивной области при увеличении величина механического напряжения резко снижается до значений 0.5 ГПа. При увеличении размера пассивной области с постоянным $p_{O_2} = 10^{-20}$ максимальные напряжения увеличиваются, но при достижении размером области 0.4 от длины трубки изменение механического напряжения выходит на плато. Это свидетельствует об устойчивости решения задачи от выбора размера пассивной области мембраны (Z_s). В последующих расчётах приняты граничные условия с длиной зоны вытеснения Z_s , равной 0.2.

2.2. Зависимость объёмного распределения активности кислорода от газовой конфигурации и радиуса мембраны

В работе были смоделированы три общие конфигурации подачи газов: подача воздуха сна-

ружи трубки и внутри трубки при потоках газов в одном направлении и подача воздуха внутрь при потоках газов в противоположных направлениях (противоток). В зависимости от газовой конфигурации в мембране устанавливаются различные объёмные распределения активности кислорода.

Распределение p_{O_2} по длине трубки в разных коаксиальных слоях (выбранных с шагом 0.1 от толщины, см. рис. 4) дает представление об объёмном распределении p_{O_2} в стенке мембраны для трёх исследованных конфигураций газового транспорта. Из рис. 5 видна разница в величинах активности кислорода между рабочей поверхностью и слоями материала мембраны, лежащими в глубине стенки трубки на расстоянии 0.1 толщины стенки.

В газовой конфигурации «воздух снаружи трубки, проток» в пассивной области мембраны вблизи восстановленной поверхности радиальный градиент концентрации кислорода максимален.

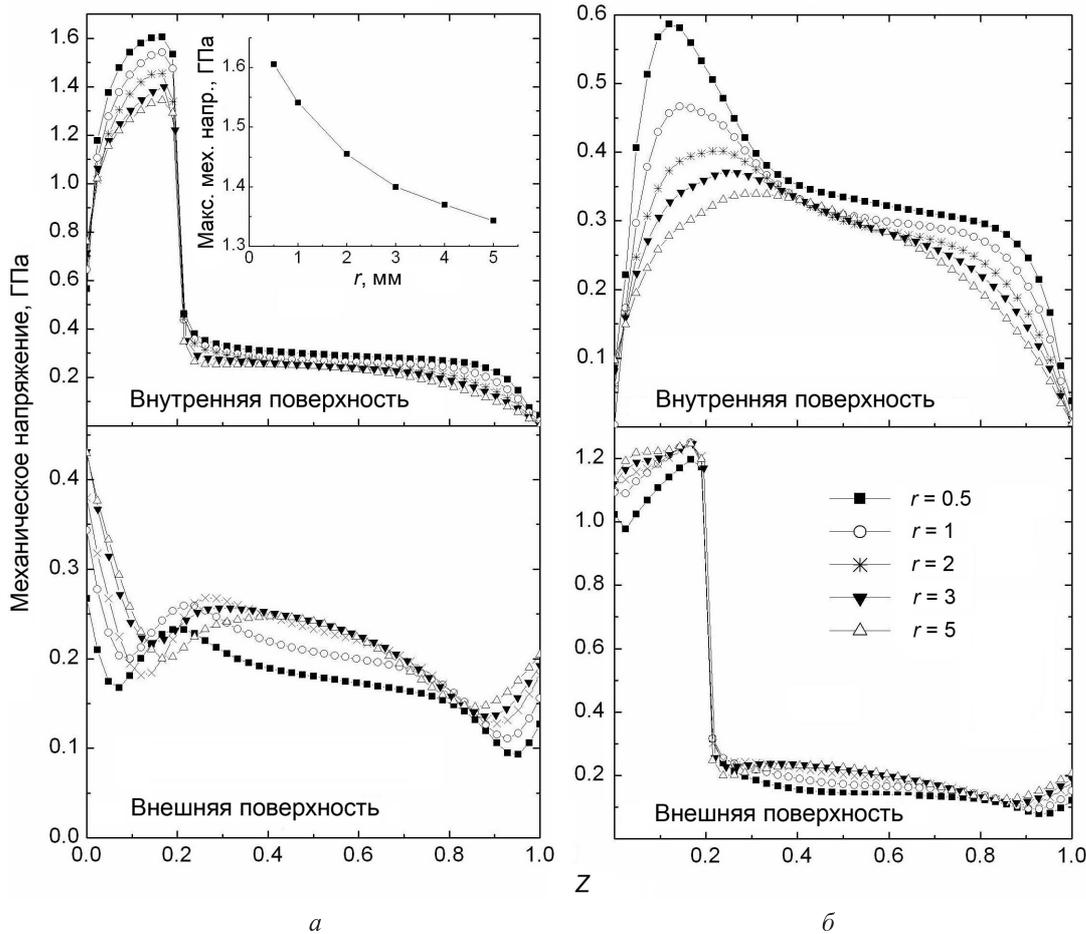


Рис. 4. Продольное распределение (по оси Z) механических напряжений на внутренней и внешней поверхностях для газовых конфигураций «воздух снаружи» (а) и «воздух внутри» (б) для мембран разных радиусов. На вставке – максимальные значения напряжений для конфигурации «воздух снаружи»

В конфигурации «воздух внутри» геометрия распространения кислорода меняется, и радиальный градиент химического потенциала кислорода в пассивной области мембраны уменьшается (рис. 5, б).

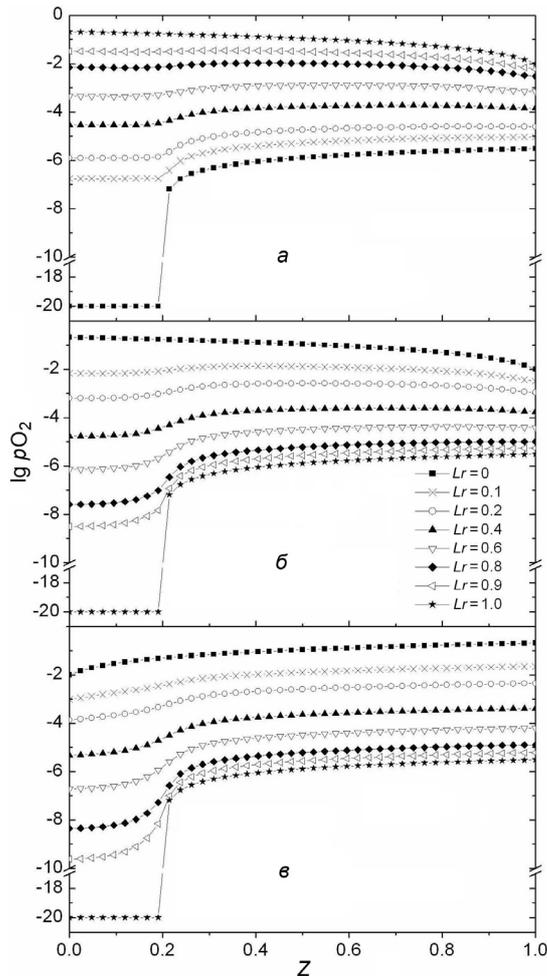


Рис. 5. Распределение активности кислорода по длине трубки в слоях на разной глубине (L_r) в стенке мембраны для разных газовых конфигураций: а – воздух снаружи, в одном направлении; б – воздух внутри, в одном направлении; в – воздух внутри, противоток

В конфигурации «противоток» разница между величинами активности кислорода на противоположных поверхностях мембраны меньше, чем при потоках газов в одном направлении. В этой конфигурации наблюдаются наименьшие радиальные градиенты активности кислорода (рис. 5, в) вблизи рабочей поверхности. Следовательно, в этой конфигурации следует ожидать наименьшие механические напряжения, вызванные химическим расширением мембраны.

В мембранах разного радиуса также устанавливаются различные объемные распределения активности кислорода. Сравнение продольных распределений p_{O_2} для трубок с разными радиусами на расстоянии от внешней поверхности (в метане) 0.1 толщины трубки показывает, что при уменьшении радиуса трубки уменьшается радиальный градиент активности кислорода вблизи рабочей поверхности. Этот эффект объясняется влиянием геометрии пространства, в котором распространяются ионы кислорода.

2.3. Продольные распределения механического напряжения в трубчатой мембране в зависимости от радиуса и газовой конфигурации мембраны

Продольные распределения химически индуцированных механических напряжений на поверхностях трубчатых мембран разных радиусов (рис. 4) позволяют нам определить максимальные величины механических напряжений в зависимости от радиуса мембраны. В конфигурации «воздух снаружи» наблюдаются максимальные напряжения до 1.6 ГПа на рабочей поверхности в районе окончания пассивной области мембраны. В зависимости от радиуса трубки прослеживается монотонная зависимость максимальных механических напряжений (см. рис. 4, а, вставка).

При переходе к газовой конфигурации «воздух внутри» величина максимальных напряжений снижается до величин порядка 1.2 ГПа. Если напряжения газовой конфигурации «воздух снаружи» уменьшаются с увеличением радиуса трубки, то в случае конфигурации «воздух внутри» максимальные напряжения, напротив, увеличиваются с ростом радиуса трубки. С другой стороны, можно заметить, что вне зависимости от газовой конфигурации механические напряжения на внешней стороне трубки растут с ростом радиуса трубки, в то время как на внутренней поверхности трубки механические напряжения падают с ростом радиуса.

Можно сделать вывод, что конфигурация «воздух внутри» является более предпочтительной с точки зрения минимизации химически индуцированных механических напряжений, испытываемых мембраной.

Следующим этапом работы было сравнение распределений механических напряжений по длине мембраны в зависимости от взаимного направления газовых потоков. При подаче газов в противоположных направлениях достигается более

равномерное объемное распределение активности кислорода по длине мембраны (см. рис. 5). В объеме мембраны, рассчитанные механические напряжения меньше, чем в конфигурации потоков газов в одном направлении за счет меньших градиентов P_{O_2} (см. рис. 5) вблизи восстановленной поверхности. Однако из-за того, что основной вклад в химически индуцированное напряжение дает расширение поверхности в восстановительной среде в пассивной области мембраны (а условия на поверхности в данной области не меняются при переходе к конфигурации «противоток»), максимальные напряжения практически не отличаются от наблюдаемых напряжений в газовой конфигурации с сонаправленными потоками (рис. 6).

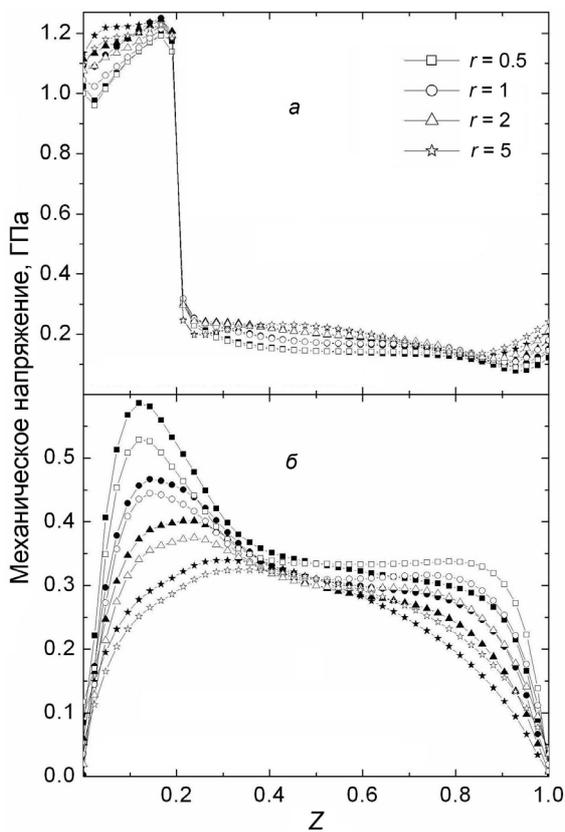


Рис. 6. Распределение напряжений по длине для мембран разных радиусов. Конфигурации «воздух внутри, потоки газов в одном направлении» (закрытые символы) и «противоток» (открытые символы): а – внешняя поверхность; б – внутренняя поверхность

ВЫВОДЫ

1. Проведено моделирование распределения химической активности кислорода и химически индуцированного расширения трубчатой кислородопроницаемой мембраны для окисления углеводородного сырья на примере смешанного проводника смешанного проводника $LaGa_{0.65}Mg_{0.15}Ni_{0.20}O_{3-\delta}$.

2. Объемное распределение активности кислорода в мембране зависит от газовой конфигурации и радиуса мембраны. Максимальные градиенты наблюдаются вблизи поверхности, погруженной в смесь восстановительных газов.

3. Максимальные механические напряжения в мембранах возникают в районе окончания пассивной зоны и зависят от радиуса трубки и снижаются при уменьшении размера пассивной зоны с минимальным химическим потенциалом кислорода.

4. Наиболее выгодная с точки зрения минимизации механических напряжений газовая конфигурация включает подачу воздуха внутри и потоки газов в противоположных направлениях.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке проекта PTDC/CTM/64357/2006 (FCT, Portugal).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang P., Petric A. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1644–1648.
- Stevenson J. W., Armstrong T. R., McCready D. E., Pederson I. R., Weber W. J. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 3613.
- Huang K., Tichy R. S., Goodenough J. B. // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. P. 2565.
- Ishihara T., Higuchi M., Furutani H., Fukushima T., Nishiguchi H., Takita Y. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 122.
- Ishihara T., Shibayama T., Nishiguchi H., Takita Y. // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 1125.
- Ishihara T., Takita Y. // Catal. Surv. Japan. 2000. Vol. 4. P. 125.
- Shaula A. L., Yaremchenko A. A., Kharton V. V., Logvinovich D. I., Naumovich E. N., Kovalevsky A. V., Frade J. R., Marques F. M. B. // J. Membr. Sci. 2003. Vol. 221. P. 69.
- Ishihara T., Matsuda H., Bustam M. A., Takita Y. // Solid State Ionics. 1996. Vol. 197. P. 86–88.
- Yaremchenko A. A., Kharton V. V., Naumovich E. N., Shestakov D. I., Chukharev V. F., Kovalevsky A. V., Shaula A. L., Patrakeeve M. V., Frade J. R., Marques F. M. B. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 549–558.
- Turner M. J., Clough R. W., Martin H. C., Topp L. J. // J. Aeronaut. Sci. 1956. Vol. 23. P. 805–824.
- Seegerlind L. Applied Finite Element Analysis. N.Y.: Wiley, 1985.
- Zienkiewicz O. The Finite Element Method in Engineering Science. L.: McGraw Hill Publ., 1971.