

ценного плоского напряженного состояния. Получено аналитическое решение для определения концентрации вакансий кислорода и диффузионных напряжений с учетом химического поверхностного массопереноса. Рассмотрен численный пример с двумя типами граничных условий.

Ключевые слова: диффузионное напряжение, трубчатая мембрана, реактор, кислородная нестехиометрия, химический поверхностный массоперенос, концентрация вакансий кислорода

Diffusion of oxygen vacancies in a planar membrane of reactor for production of synthesis gas has been considered. A planar membrane has been modeled as the thin round plate under conditions of the generalized plane stress. Analytical solution with determination of oxygen vacancies concentration and diffusion induced stresses has been obtained taking into account chemical surface exchange. Numerical example with the two types of the boundary conditions has been considered.

Keywords: diffusion induced stress, tubular membrane, reactor, oxygen nonstoichiometry, chemical surface exchange, concentration of oxygen vacancies

Введение. Среди вопросов, относящихся к разработке альтернативных источников энергии, важное место занимает проблема долговечности мембраны реактора для производства синтетического газа [1, 2]. В связи с этим появляется задача анализа диффузионных напряжений в трубчатых и плоских мембранах реактора, возникающих при транспортировке кислорода. Исследования химически наведенных напряжений в трубчатых мембранах с учетом поверхностного массопереноса выполнены недавно в работах [3-5]. На этом пути установлено согласование результатов, полученных аналитически и численно. К тому же проведенные исследования подчеркивают нереалистичность численных результатов, представленных в работе [6]. К сожалению, в литературе отсутствуют исследования диффузионных напряжений в плоских мембранах реактора для производства синтетического газа с учетом поверхностного массопереноса. Данная публикация восполняет этот пробел.

1. Задача диффузии. Плоская мембрана реактора рассматривается как тонкая круглая пластина с радиусом внешнего контура a и толщиной h . Концентрация вакансий кислорода в мембране $C = C(z, t)$ предполагается зависящей только от осевой координаты z в направлении толщины и времени t . Мембрана реактора изготовлена из перовскита, являющегося хорошим проводником ионов кислорода. Предполагается, что вакансии кислорода мигрируют с поверхности мембраны $z = h/2$, контактирующей с газом (аргон, гелий, вакуум и т.п.), вглубь пластины к ее поверхности $z = -h/2$, контактирующей с воздухом. Концентрация вакансий кислорода удовлетворяет дифференциальному уравнению Фика второго рода [7]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad z \in (-h/2, h/2), \quad t > 0, \quad (1)$$

при следующих начальном и граничных условиях:

$$C(z, 0) = C_0, \quad z \in (-h/2, h/2) \quad (2)$$

и $C = C_1, \quad z = -h/2, \quad t > 0; \quad D \frac{\partial C}{\partial z} = -\beta(C - C_2), \quad z = h/2, \quad t > 0, \quad (3)$

УДК 539.3

Л.А. ПАРХОМЕНКО, ст. препод. каф. “Высшая математика”, Харьковский гос. ун-т питания и торговли, Харьков;

Е.И. ЗИНЧЕНКО, к.т.н., доц., доц. каф. ТММиСАПР, НТУ “ХПИ”

АНАЛИЗ ДИФФУЗИОННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПЛОСКОЙ МЕМБРАНЕ РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГАЗА

Розглянуто задачу дифузії вакансій кисню у плоскій мембрані реактора для виробництва синтетичного газу. Моделлю плоскої мембрани є тонка кругла пластина в умовах узагальненого плоского напруженого стану. Отримано аналітичний розв’язок для визначення концентрації вакансій кисню та дифузійних напружень, беручи до уваги хімічне поверхнєве масоперенесення. Розглянуто чисельний приклад з двома типами граничних умов.

Ключові слова: дифузійне напруження, трубчаста мембрана, реактор, киснева нестехіометрія, хімічне поверхнєве масоперенесення, концентрація вакансій кисню

Рассмотрена задача диффузии вакансий кислорода в плоской мембране реактора для производства синтетического газа. Моделью плоской мембраны является тонкая круглая пластина в условиях обоб-

© Л.А. Пархоменко, Е.И. Зинченко, 2013

где D – химический коэффициент диффузии, C_0 – начальное значение концентрации вакансий кислорода, β – химический коэффициент поверхностного массопереноса, C_2 – значение концентрации вакансий кислорода в равновесии на поверхности пластины, контактирующей с газом, и C_1 – значение концентрации вакансий кислорода на поверхности, контактирующей с воздухом.

Введем функцию

$$C^* = C - C_0. \quad (4)$$

Функция $C^*(z, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^*}{\partial z^2}, \quad z \in (-h/2, h/2), \quad (5)$$

а также начальному и граничным условиям

$$C^*(z, 0) = 0, \quad z \in (-h/2, h/2); \quad (6)$$

и

$$C^* = C_1 - C_0, \quad z = -h/2, \quad t > 0;$$

$$D \frac{\partial C^*}{\partial z} = -\beta(C^* + C_0 - C_2), \quad z = h/2, \quad t > 0. \quad (7)$$

Получим аналитическое решение начально-краевой задачи (5)-(7), из которого с помощью (4) находится решение задачи диффузии (1)-(3).

Применяя преобразование Лапласа к обеим частям уравнения (5), сначала получим вспомогательное уравнение относительно изображения $\bar{C}^*(z, p)$:

$$\frac{\partial^2 \bar{C}^*}{\partial z^2} = q^2 \bar{C}^*, \quad z \in (-h/2, h/2), \quad (8)$$

где $q^2 = p/D$.

Изображения условий (7) имеют вид

$$\bar{C}^* = \frac{\Delta_1 - \Delta_0}{q^2 D}, \quad z = -h/2, \quad t > 0; \quad D \frac{\partial \bar{C}^*}{\partial r} = -\beta \left(\bar{C}^* + \frac{C_0 - C_2}{q^2 D} \right), \quad z = h/2, \quad t > 0 \quad (9)$$

Решение уравнения (8) находим в виде: $\bar{C}^* = A e^{qz} + B e^{-qz}$. Константы A и B подбираются таким образом, чтобы функция \bar{C}^* удовлетворяла условиям (9). Окончательно получим:

$$\bar{C}^* = \frac{1}{2p \Delta} \left\{ (C_1 - C_0)(Dq - \beta) e^{\frac{qh}{2}} + \beta(C_2 - C_0) e^{\frac{qh}{2}} \right\} e^{qz} +$$

$$\left\{ (C_1 - C_0)(Dq + \beta) e^{\frac{qh}{2}} - \beta(C_2 - C_0) e^{\frac{qh}{2}} \right\} e^{-qz},$$

где $\Delta = Dq \operatorname{ch}(qh) + \beta \operatorname{sh}(qh)$.

Используя равенство (4), свойства преобразования Лапласа и теорему обращения, получим выражение для концентрации $C(z, t)$:

$$C(z, t) = C_0 + \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} \exp(\lambda t) \bar{C}^*(z, \lambda) d\lambda, \quad (10)$$

где i – мнимая единица. Интеграл берется по прямой, параллельной мнимой оси и лежащей справа от нее на расстоянии γ . Величина γ предполагается настолько большой, чтобы все особые точки подынтегральной функции лежали слева от прямой.

Подынтегральная функция является однозначно определенной по λ и имеет простые полюса при $\lambda = 0$ и $\lambda = -D\alpha_n^2$, где $\alpha_n (n = 1, 2, \dots)$ – простые вещественные (положительные) корни уравнения $\beta \operatorname{tg}(\alpha h) = -D\alpha$ [8].

Воспользовавшись теоремой Коши о вычетах, (10) перепишем в виде:

$$C(z, t) = C_0 + \operatorname{Res}_{\lambda=0} [\exp(\lambda t) \bar{C}^*(z, \lambda)] + \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{Res}_{\lambda=-D\alpha_n^2} [\exp(\lambda t) \bar{C}^*(z, \lambda)]. \quad (11)$$

Вычисляя вычеты в соответствующих полюсах, получим

$$\operatorname{Res}_{\lambda=0} [\exp(\lambda t) \bar{C}^*(z, \lambda)] = \frac{2\beta z(C_2 - C_1) + \beta h(C_1 + C_2 - 2C_0) + 2D(C_1 - C_0)}{2(D + \beta h)};$$

$$\operatorname{Res}_{\lambda=-D\alpha_n^2} [\exp(\lambda t) \bar{C}^*(z, \lambda)] = \frac{2e^{-D\alpha_n^2 t} F(\alpha_n, z)}{\alpha_n [(D + h\beta) \cos(\alpha_n h) - D\alpha_n h \sin(\alpha_n h)]}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

где функция

$$F(\alpha_n, z) = \left[(C_2 + C_1 - 2C_0) \beta \sin \frac{\alpha_n h}{2} + D\alpha_n (C_1 - C_0) \cos \frac{\alpha_n h}{2} \right] \cos(\alpha_n z) + \left[D\alpha_n (\Delta_1 - \Delta_0) \sin \frac{\alpha_n h}{2} + (\Delta_2 - \Delta_1) \beta \cos \frac{\alpha_n h}{2} \right] \sin(\alpha_n z). \quad (12)$$

Окончательный результат для концентрации вакансий кислорода в плоской мембране реактора получаем из (11) в виде:

$$C(z, t) = \frac{[2D + \beta(h - 2z)]C_1 + \beta(h + 2z)C_2}{2(D + h\beta)} +$$

$$+ 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\alpha_n^2 t} F(\alpha_n, z)}{\alpha_n [(D + h\beta) \cos(\alpha_n h) - D\alpha_n h \sin(\alpha_n h)]}. \quad (13)$$

2. Задача о напряженном состоянии. Рассмотрим основные уравнения, позволяющие найти диффузионные напряжения в плоской мембране при транспортировке кислорода. Начальное состояние плоской мембраны считаем ненапряженным. Мембрана в виде тонкой круглой пластины анализируется в цилиндрической системе координат (r, θ, z) в условиях обобщенного плоско-го напряженного состояния и симметрии относительно оси z . Здесь r – радиальная координата, θ соответствует окружному направлению, z – осевая координата в направлении толщины мембраны. Рассматриваются две ненулевых компоненты напряжений σ_r, σ_θ и две компоненты деформаций $\varepsilon_r, \varepsilon_\theta$.

Компоненты деформаций представим в виде суммы упругих и диффузионных составляющих:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r^e + \varepsilon_r^d; \quad \varepsilon_\theta = \varepsilon_\theta^e + \varepsilon_\theta^d. \quad (14)$$

Компоненты упругой деформации определяются обобщенным законом Гука для изотропных материалов:

$$\varepsilon_r^e = \frac{1}{E} (\sigma_r - \nu \sigma_\theta); \quad \varepsilon_\theta^e = \frac{1}{E} (\sigma_\theta - \nu \sigma_r), \quad (15)$$

где E – модуль упругости, ν – коэффициент Пуассона. Диффузионные составляющие деформаций определяются как

$$\varepsilon_r^d = \varepsilon_\theta^d = A(C - C_0), \quad (16)$$

где A – коэффициент химического расширения. Подставляя (15) и (16) в равенства (14), получаем

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E} (\sigma_r - \nu \sigma_\theta) + A(C - C_0); \quad \varepsilon_\theta = \frac{1}{E} (\sigma_\theta - \nu \sigma_r) + A(C - C_0). \quad (17)$$

Из соотношений (17) находим

$$\sigma_r = \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_r + \nu \varepsilon_\theta) - \frac{AE(C - C_0)}{1 - \nu}; \quad \sigma_\theta = \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_\theta + \nu \varepsilon_r) - \frac{AE(C - C_0)}{1 - \nu}. \quad (18)$$

Напряжения в плоской задаче удовлетворяют уравнению равновесия

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0. \quad (19)$$

Кинематические зависимости в плоской задаче можно представить как

$$\varepsilon_r = \frac{du}{dr}, \quad \varepsilon_\theta = \frac{u}{r}, \quad (20)$$

где u – радиальное перемещение.

Подставляя выражения для напряжений (18) в уравнение (19), приходим к уравнению

$$\frac{1}{1 - \nu} \left(\frac{d\varepsilon_r}{dr} + \nu \frac{d\varepsilon_\theta}{dr} \right) + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_\theta}{r} = 0. \quad (21)$$

Подставляя далее выражения (20) для деформаций в соотношение (21), получим

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} = 0. \quad (22)$$

Интегрируя разрешающее уравнение плоской задачи (22), находим

$$u = c_1 r + \frac{c_2}{r}. \quad (23)$$

Поскольку перемещение в центре пластины должно быть конечным, то $c_2 = 0$. Поэтому из (23)

$$u = c_1 r. \quad (24)$$

Константа c_1 в выражении (24) будет определена ниже с помощью граничного условия при $r = a$.

Далее, используя соотношения (20) и (24), из (18) находим напряжения σ_r и σ_θ . Таким образом, имеем

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \frac{E}{1 - \nu} [c_1 - A(C - C_0)]. \quad (25)$$

Следовательно, в плоской мембране реактора радиальное напряжение равно окружному напряжению, и они зависят только от осевой координаты z и времени.

Рассчитаем распределение диффузионных напряжений в плоской мембране в двух следующих случаях закрепления внешнего контура мембраны.

1. Предполагаем отсутствие перемещения в радиальном направлении для внешнего контура мембраны, т.е. $u|_{r=a} = 0$. В этом случае имеем $u = 0$, $0 \leq r \leq a$,

поэтому выражение (25) для напряжений с учетом $c_1 = 0$ принимает вид:

$\sigma_r = \sigma_\theta = -\frac{AE(C - C_0)}{1 - \nu}$, или после подстановки выражения (13) для концентрации получим

$$\sigma_r = \sigma_\theta = -\frac{AE}{1 - \nu} \left\{ \frac{[2D + \beta(h - 2z)]C_1 + \beta(h + 2z)C_2}{2(D + h\beta)} - C_0 + \right. \\ \left. + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\alpha_n^2 t} F(\alpha_n, z)}{\alpha_n [(D + h\beta) \cos(\alpha_n h) - D\alpha_n h \sin(\alpha_n h)]} \right\}. \quad (26)$$

Отметим, что функция $F(\alpha_n, z)$ в (26) определяется равенством (12).

2. Внешний контур мембраны $r = a$ свободен от усилий, т.е.

$$\int_{-h/2}^{h/2} \sigma_r dz = 0.$$

Применяя последнее условие к выражению (25), находим $c_1 = A \overline{\Delta C}$. Здесь введено обозначение для среднего значения концентрации по толщине

$$\overline{\Delta C} = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} (C - C_0) dz. \quad (27)$$

Тогда выражение (25) для напряжений принимает вид

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \frac{AE}{1-\nu} [\overline{\Delta C} - (C - C_0)]. \quad (28)$$

Выполняя интегрирование в (27) с учетом (13), имеем

$$\overline{\Delta C} = \frac{[2D(C_1 - C_0) + \beta h(C_1 + C_2 - 2C_0)]}{2(D + \beta h)} - \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\alpha_n^2 t} G(\alpha_n)}{\alpha_n^2 [(D + h\beta) \cos(\alpha_n h) - D\alpha_n h \sin(\alpha_n h)]}, \quad (29)$$

где $G(\alpha_n) = 2\beta(C_1 + C_2 - 2C_0) \sin^2 \frac{\alpha_n h}{2} + \alpha_n D(C_1 - C_0) \sin(\alpha_n h). \quad (30)$

Окончательное выражение для напряжений получим, подставив в (28) выражение (29), т.е.

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \frac{AE}{1-\nu} \left\{ \frac{\beta z(C_1 - C_2)}{D + \beta h} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\alpha_n^2 t} \left[F(\alpha_n, z) + \frac{1}{h\alpha_n} G(\alpha_n) \right]}{\alpha_n [(D + h\beta) \cos(\alpha_n h) - D\alpha_n h \sin(\alpha_n h)]} \right\}, \quad (31)$$

где функции $F(\alpha_n, z)$ и $G(\alpha_n)$ определены равенствами (12) и (30) соответственно.

3. Кислородная нестехиометрия. Химическая формула перовскита записывается в общем виде как $MN O_{3-\delta}$, где M и N – катионы, O – анионы кислорода, и δ – кислородная нестехиометрия. Последнюю можно представить как

$$\delta = C V_m, \quad (32)$$

где V_m – молярный объем перовскита. Диффузионные составляющие дефор-

маций мембраны представим в следующем виде:

$$\varepsilon_r^d = \varepsilon_\theta^d = \varepsilon_z^d = B(\delta - \delta_0), \quad (33)$$

где B – новый коэффициент химического расширения и δ_0 – начальное значение кислородной нестехиометрии.

Сравнивая уравнения (16) и (33), нетрудно установить

$$A = B V_m \quad (34)$$

Предполагая молярный объем перовскита постоянным и используя равенство (32), делаем вывод, что вместо соотношений (1)–(3) для концентрации вакансий кислорода надо рассмотреть дифференциальное уравнение Фика второго рода:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \delta}{\partial z^2}, \quad z \in (-h/2, h/2), \quad t > 0, \quad (35)$$

а также следующие начальное и граничные условия:

$$\delta(z, 0) = \delta_0, \quad z \in (-h/2, h/2) \quad (36)$$

и $\delta = \delta_1, \quad z = -h/2, \quad t > 0; \quad D \frac{\partial \delta}{\partial z} = -\beta(\delta - \delta_2), \quad z = h/2, \quad t > 0 \quad (37)$

для кислородной нестехиометрии. Здесь δ_2 – значение кислородной нестехиометрии в равновесии на поверхности мембраны $z = h/2$, и δ_1 – ее значение на поверхности $z = -h/2$. Тогда кислородная нестехиометрия как функция осевой координаты и времени может быть определена из уравнения (13), если вместо значений C, C_0, C_1 и C_2 рассмотреть значения $\delta, \delta_0, \delta_1$ и δ_2 , соответственно. К тому же, диффузионные напряжения в плоской мембране могут быть вычислены на основе соотношений (26) или (31), если дополнительно к условию, сформулированному выше, заменить параметр A на параметр B .

4. Результаты расчетов.

В качестве примера рассматривается мембрана диаметром 15 мм и толщиной 1 мм [9]. Мембрана изготовлена из перовскита $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [10]. В начальный момент времени мембрана нагрета до температуры 900 °С в воздушной атмосфере с парциальным давлением кислорода $p_1 = 0.21$ бар. После достижения термической стабильности гелий с парциальным давлением кислоро-

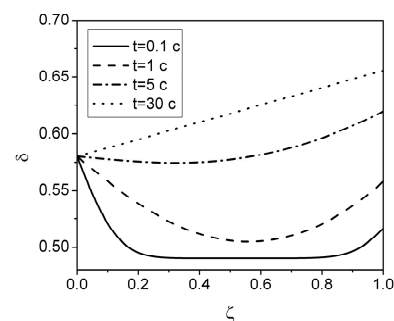


Рисунок 1 – Кислородная нестехиометрия в мембране

да $p_2 = 10^{-5}$ bar помещен у поверхности мембраны $z = h/2$.

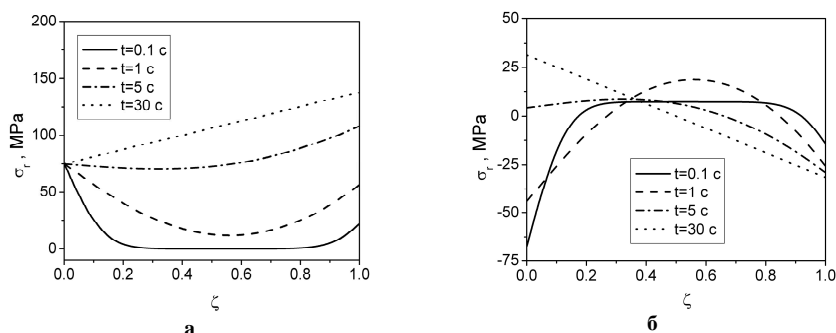


Рисунок 2 – Диффузионные напряжения при отсутствии перемещения внешнего контура мембраны: а – в радиальном направлении; б – в случае внешнего контура мембраны, свободного от усилий

Рис. 1 и 2 а, б иллюстрируют распределение кислородной нестехиометрии и диффузионных напряжений в мембране вдоль нормированной координаты $\zeta = (z + h/2)/h$ в различные моменты времени. Результаты получены для исходных данных, приведенных в таблице.

Таблица - Исходные данные к расчетам плоской мембраны

Обозначение	Название	Размерность	Значение
E	модуль упругости	ГПа	48
ν	коэффициент Пуассона	-	0.25
D	химический коэффициент диффузии	м ² /с	$5.10 \cdot 10^{-8}$
β	химический коэффициент поверхностного массопереноса	м/с	$8.76 \cdot 10^{-5}$
B	коэффициент химического расширения	-	0.013
δ_0	начальное значение кислородной нестехиометрии	-	0.49
δ_1	значение кислородной нестехиометрии на поверхности мембраны $z = -h/2$	-	0.58
δ_2	значение кислородной нестехиометрии в равновесии на поверхности мембраны $z = h/2$	-	0.70
a	радиус мембраны	м	$7.5 \cdot 10^{-3}$
h	толщина мембраны	м	$1.0 \cdot 10^{-3}$

Выводы. Дано аналитическое решение задачи об определении кислородной нестехиометрии и диффузионных напряжений в плоской мембране реактора для производства синтетического газа. Получено, что установившаяся стадия диффузии в $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ мембране, помещенной между воздухом и гелием, наступает за 30 с. Ограничение перемещения внешнего контура мембраны в ра-

диальном направлении приводит к высокому уровню растягивающих напряжений в керамике и может быть причиной разрушения мембраны.

Список литературы: 1. Zolochovsky A., Kiihnom A. Constitutive and numerical modeling of chemical and mechanical phenomena in solid oxide fuel cells and oxygen permeable membranes. // Вестник НТУ „ХПИ“. Тем. вып.: „Машиноведение и САПР“. – Харьков: НТУ „ХПИ“. – 2007. – №23. – С.128-139. 2. Золочевський О.О. Дослідження деградації перовскітових керамічних мембран, які базуються на хімічному моделюванні дефектів та на аналізі хімічно наведених напружень. // Вестник НТУ „ХПИ“. Тем. вып.: „Машиноведение и САПР“. – Харьков: НТУ „ХПИ“. – 2008. – №2. – С.95 -104. 3. Пархоменко Л. А. Диффузионные напряжения в трубчатой мембране реактора для производства синтетического газа. // Вестник НТУ „ХПИ“. Тем. вып.: „Машиноведение и САПР“. – Харьков: НТУ „ХПИ“. – 2009. – №28. – С.78-87. 4. Zolochovsky A., Parkhomenko L., Kiihnom A. Analysis of oxygen exchange-limited transport and chemical stresses in perovskite-type hollow fibers. // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 135. – № 2–3. – PP. 594-603. 5. Zolochovsky A., Grabovskiy A.V., Parkhomenko L., Lin Y.S. Coupling effects of oxygen surface exchange kinetics and membrane thickness on chemically induced stresses in perovskite-type membranes. // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 212. – PP. 55–65. 6. Гончарова Г.В. Диффузія кисню та хімічно наведені напруження в перовскітоподібних керамічних мембранах. // Вестник НТУ „ХПИ“. Тем. вып.: „Машиноведение и САПР“. – Харьков: НТУ „ХПИ“. – 2008. – № 42. – С. 22-26. 7. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Second Edition. - Oxford: Oxford University Press, 1975. – 414 p. 8. Карлслюг Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел, пер. с англ. – М.: Наука, 1964. – 488 с. 9. Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation // The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. (Eds.). Boca Raton: CRC Press, 1997. – PP. 481-553. 10. Schlehuber D. Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke. – Ph.D Thesis, RWTH Aachen. – 2010.

Поступила в редколлегию 05.02.2013