

بررسی پایداری ساختاری و خواص عبوردهی اکسیژن از غشاء پروسکایتی

$$\text{Ba}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{Co}_{0.8} \text{Fe}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$$

پژوهش‌نفت

سال بیستم
شماره ۶۱
صفحه ۳۸-۲۹، ۱۳۸۹

انسبه گنجی باباخانی*^۱، جعفر توفیقی آو رضا احمدی^۱

۱. پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۲. دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی

ganjie@ripi.ir

حساس‌تر است و این موضوع در دماهای بالاتر بر عکس می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که سرعت عبور اکسیژن توسط هر دو عامل، مرحله نفوذ توده و تبادل سطحی کنترل می‌شود. الگوی پراش اشعه ایکس بعد از عملیات جذب و دفع اکسیژن، حاکی از آنست که بر خلاف SCF، مواد پروسکایتی BSCF، دارای پایداری ساختاری خوبی در شرایط دمایی بالا و فشار جزئی پایین اکسیژن می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: غشاء، عبوردهی، پروسکایت، پایداری

مقدمه

با توجه به اینکه اکسیژن، یکی از پر مصرف‌ترین مواد اولیه در صنایع شیمیایی است، امروزه توجه زیادی به تولید آن می‌شود. عموماً تولید اکسیژن خالص از روش‌های زیر امکان پذیر است [۱]:

- روش PSA
- غشاءهای پلیمری
- روش تقطیر کرایوژنیک هوا در دمای بسیار پایین
- دو روش اول که بر اساس اختلاف در خواص فیزیکی

1. Pressure Swing Adsorption

چکیده

مواد پروسکایتی (BSCF) $\text{Ba}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{Co}_{0.8} \text{Fe}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$ و (SCF) $\text{Sr Co}_{0.8} \text{Fe}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$ با استفاده از روش تشکیل کمپلکس با سترات-EDTA سنتز شد. ساختار کریستالی، پایداری ساختاری و ریز ساختار این مواد با آنالیزهایی چون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین میزان عبوردهی اکسیژن برای غشاء های ساخته شده از این مواد بر حسب دما در محدوده 700°C تا 950°C با استفاده از یک دستگاه دما بالا، اندازه‌گیری شد. نتایج XRD نشان داد این مواد دارای ساختار خالص مکعبی پروسکایتی می‌باشند. میزان عبوردهی بالایی برای این مواد (حدود 2 cc/min.cm^2 در دمای 950°C) حاصل شد. نتایج نشان می‌دهد که در محدوده وسیعی از دما، میزان عبوردهی BSCF از SCF بیشتر می‌باشد. همچنین اثر فشار جزئی اکسیژن جریان بالادستی در محدوده $0-1 \text{ atm}$ ، بر شار عبور اکسیژن در دماهای مختلف بررسی شد. افزایش فشار جزئی اکسیژن به شدت باعث افزایش میزان عبوردهی می‌شود که استفاده عملی از این غشاها را در مقیاس صنعتی جذاب می‌نماید. با آنالیز انرژی اکتیواسیون محاسبه شده می‌توان گفت که میزان عبور دهی غشاء پروسکایتی SCF در دماهای پایین نسبت به BSCF به دما

توسعه داده شود. معمولاً پایداری ترمودینامیکی بالا با شار بالای عبور اکسیژن برای یک ماده به طور همزمان حاصل نمی‌شود. Steele گزارش داده است که برای اقتصادی شدن فرایند، غشاء باید حداقل دارای شار اکسیژنی $1 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ باشد [۱۰]. Teraoka و همکارانش در سال ۱۹۸۵ اولین گروهی بودند که عبوردهی اکسیژن از میان غشاءهای چگال از نوع پروسکایتی را گزارش دادند. آنها نتیجه گرفتند که عبور اکسیژن از میان $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ با افزایش میزان Sr و Co افزایش می‌یابد [۱۱-۱۳]. در حقیقت اکسیدهای $\text{Sr Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ، بالاترین میزان عبوردهی اکسیژن را در بین این گروه از خود نشان می‌دهند به طوری که برای این غشاء در شرایط هوا/هلیوم، شار اکسیژن در حدود $3 \text{ cm}^2(\text{STP})/\text{min.cm}^2$ گزارش شده است [۱۴ و ۱۵]. ولی این مواد پایداری کمی در محیط فشار جزئی پایین اکسیژن و دمای بالا از خود نشان می‌دهند، لذا برای استفاده به عنوان غشاء راکتور مناسب نمی‌باشند.

تحقیقات زیادی برای توسعه پروسکایت‌های جدید با پایداری ساختاری بالا انجام شده است. به عنوان مثال پایداری $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ با جانشینی جزئی آهن توسط کاتیون‌های تک ظرفیتی که دارای اکسید پایداری هستند، مثل گالیم [۱۶ و ۱۷] و یا کاتیون‌هایی با ظرفیت شیمیایی بالاتر مثل Cr [۱۸]، بهبود می‌یابد.

اگرچه جانشینی کاتیون Sr با دیگر یون‌های فلزی با ظرفیت بالاتر و یا جانشینی Co با دیگر یون‌های فلزات واسطه، می‌تواند پایداری مواد را بهبود بخشد ولی شدت جریان اکسیژن به دلیل کاهش هدایت یونی پایین می‌آید [۱۹]. Shao و همکارانش طی تحقیقات خود دریافتند در صورتی که قسمتی از Sr در SCFO، توسط یون Ba که دارای همان ظرفیت شیمیایی (+۲) است اما شعاع یونی بزرگتری دارد، جانشین شود، می‌تواند ضمن حفظ پایداری مواد در دمای بالا، شار عبور اکسیژن را افزایش دهد [۲۰-۲۲].

سختی اندازه‌گیری شار اکسیژن در دماهای بالا، تاثیر روش‌های مختلف بر ریزساختارهای غشاء و در نتیجه عملکرد آنها، شرایط مختلف عملیاتی در فرایند عبوردهی

مولکول اکسیژن با سایر گازها عمل می‌کنند، نمی‌توانند خلوص بالایی از اکسیژن تولید کنند و روش کرایوژنیک نیز بسیار گران‌قیمت می‌باشد به طوری که سرمایه‌گذاری واحد خالص‌سازی اکسیژن با کرایوژنیک ممکن است بالغ بر ۴۵ درصد کل هزینه تولید گاز سنتز با فرایند اکسیداسیون جزئی متان باشد [۲]. از اینرو غشاءهای سرامیکی که دارای هدایت ترکیبی یونی-الکترونی (MIEC) بالایی هستند به عنوان وسیله‌ای تمیز با بازده بالا و اقتصادی برای تولید اکسیژن از هوا یا سایر مخلوط گازهای حاوی اکسیژن مورد توجه قرار گرفتند [۳-۶]. غشاءهای سرامیکی بهترین رقیب برای فرایندهای کرایوژنیک، PSA و غشاءهای پلیمری در مقیاس‌های کوچک و متوسط محسوب می‌شوند که دارای انعطاف پذیری عملیاتی و هزینه پایین‌تری هستند. از دیگر کاربردهای آنها استفاده در زمینه فرایندهای شیمیایی مثل تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزشی مثل اتان/اتیلن و گاز سنتز است [۷-۹].

فرمول عمومی مواد پروسکایتی ABO_3 است که A کاتیون بزرگتر و B کاتیون کوچکتر می‌باشد. یک روش به تصویر کشیدن ساختار پروسکایت، قرار دادن کاتیون B در محیط هشت وجهی اکسیژن در گوشه یک مکعب که مرکز آن توسط یک کاتیون A اشغال شده است، می‌باشد. کاتیون A عموماً از فلزات قلیایی خاکی یا فلزات واسطه است. کاتیون B یک فلز واسطه یا فلزات خاکی کمیاب در خانواده (Al، Ga، Pb، Bi، Ti و غیره) می‌باشد. در یک فرایند غشائی سرامیکی از نوع MIEC، با ایجاد گرادیان فشار جزئی اکسیژن در دو طرف غشاء در دماهای بالا، اکسیژن از سمت فشار جزئی بالا به سمت دیگر می‌رود بدون اینکه مانند مواد هادی یونی مثل ایتريم تثبيت شده با زیرکونیم (YSZ)، نیازی به الکترودها و مدار الکتریکی خارجی باشد. این مسئله باعث ساده‌سازی فرایند غشاء برای جداسازی اکسیژن می‌شود، ضمن اینکه از تسهیل افزایش مقیاس به دلیل خاصیت قالبی^۲ بودن فرایند نیز سود برده می‌شود.

برای یک غشاء راکتور سرامیکی باید غشایی با میزان شار بالای عبور اکسیژن به همراه پایداری ساختار شیمیایی در محدوده وسیعی از دما و فشار جزئی اکسیژن

1. Mixed Ionic Electronic Conductor
2. Yttria-Stabilized Zirconia
3. Modular

۶ تنظیم می‌شود. نسبت مولی کل یون‌های پروسکایت: اسید سیتریک: EDTA برابر ۱: ۱/۵: ۱ می‌باشد. آب محلول به‌دست آمده در معرض هوا تبخیر و ژل حاصل در داخل آون خشک می‌شود تا کیک سیاه رنگی به‌دست آید. پودر حاصل شده را در داخل کوره در دمای ۷۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت قرار داده و سپس پودر کلسینه شده حاصل توسط پرس فولاد زنگ نزن (با قطر ۱۲ mm) تحت فشار هیدرولیکی ۲۰-۱۰ ton بر سطح ۲/۵ سانتیمتر مربع، به شکل دیسک در می‌آید. این دیسک سپس در کوره در دمای بین ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰°C به مدت ۱۰-۵ ساعت با سرعت گرم شده و با سرد کردن تدریجی ۲°C/min سینتر می‌شود.

تعیین مشخصات مواد

دانشیته غشاهای سینتر شده با روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد [۲۹]. فقط آن دسته از غشاهایی که دارای دانشیته نسبی بالاتر از ۹۰٪ بودند برای آزمایش‌های راکتوری، مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار کریستالی مواد کلسینه شده با پراش اشعه ایکس (XRD)، فیلیپس PW مدل ۱۸۴۰، با تابش $CuK\alpha$ ، تعیین شد. مورفولوژی سطح غشاهای سینتر شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت.

به‌منظور تعیین پایداری ساختاری مواد از عملیات جذب و دفع اکسیژن استفاده شد [۲۹]. در این عملیات، ابتدا نمونه (حدود ۱ گرم) در یک لوله کوارتز در معرض جریان اکسیژن با شدت جریان ۴۰ nmlit/min گرفت. دمای سیستم با نرخ ۱۰°C/min تا ۵۰۰°C بالا رفته و بعد از مدت ۶۰ min تا ۵۰°C با نرخ ۱۰°C/min سرد و مجدداً دمای سیستم از ۵۰°C تا ۱۰۲۰°C با همان نرخ در معرض جریان گاز هلیوم با شدت جریان ۴۰ nmlit/min گرم شد. بعد از این عملیات ساختار فازی مواد با پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شد.

بررسی عبور دهی اکسیژن

در شکل ۱، نمایی از تجهیزات آزمایشی عبوردهی اکسیژن از غشاء نشان داده شده است. غشاء دیسکی شکل بین دو

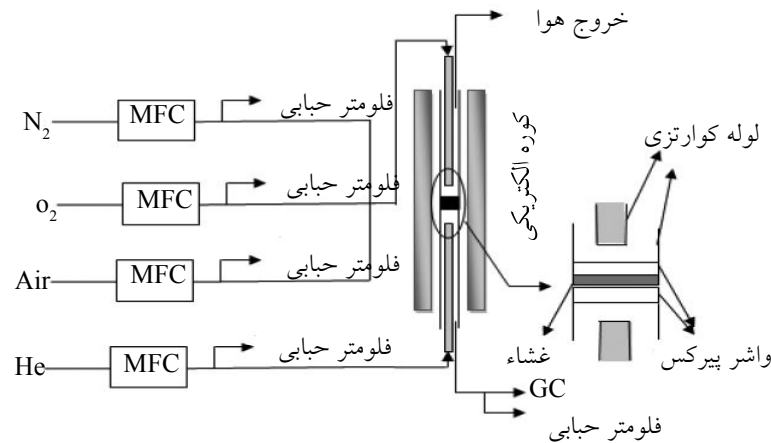
اکسیژن و نیز گوناگونی مواد پروسکایتی سبب نتایج محدود و گاه متناقض در مطالعه خواص عبوردهی اکسیژن در غشاهای سرامیکی MIEC، توسط محققین مختلف شده است. به عنوان مثال داده‌های گزارش شده برای عبوردهی اکسیژن توسط Teraoka و همکارانش [۱۱] برای غشاء $Sr Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-\delta}$ بسیار بیشتر از مقدار گزارش شده توسط Kruidhef و همکارانش [۲۳] می‌باشد. مقدار انرژی اکتیواسیون برای عبور اکسیژن از غشاهای پروسکایتی از ۲۰ تا ۲۰۰ KJ/mol گزارش شده است [۲۴-۲۶]. بنابراین تحقیقات بیشتری به منظور کسب داده‌های تجربی برای این نوع از غشاهای مورد نیاز است.

در این کار تحقیقاتی، مواد پروسکایتی BSCFO با استفاده از روش تشکیل کمپلکس با سترات-EDTA سنتز شده و تاثیر دما (۷۰۰-۹۵۰°C) و فشار جزئی اکسیژن بر خواص عبوردهی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین مقایسه‌ای بین عملکرد و پایداری مواد پروسکایتی شناخته شده SCFO و BSCFO صورت گرفت. با توجه به اینکه روش‌های سنتز بر روی ریزساختار غشاهای و در نتیجه بر روی میزان عبوردهی اکسیژن اثر می‌گذارد، لذا در این مقاله مواد پروسکایتی SCFO نیز با روش مشابه BSCFO سنتز شد. همچنین به‌منظور بررسی مرحله تعیین کننده سرعت عبور اکسیژن با استفاده از مدل شار تبادل سطحی Kim [۲۷ و ۲۸]، روابط حاکم در عبور اکسیژن از غشاهای MIEC دیسکی نیز به‌دست آمد.

آزمایش‌ها

سنتز پودر پروسکایتی و ساخت غشاء

برای ساخت پروسکایت BSCFO و SCFO (برای مقایسه) از روش هم‌رسوبی با استفاده از آمونیاک و اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) استفاده شد. بر اساس نسبت استوکیومتری مواد $Ba_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-\delta}$ (BSCF) و $Sr Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-\delta}$ (SCF)، مقادیر مناسبی از نیترات‌های فلزات به مخلوطی شامل آمونیاک ۸ مولار و EDTA که قبلاً مخلوط شده‌اند، به‌ترتیب اضافه می‌شوند. سپس محلول اسید سیتریک به مخلوط اضافه شده و سپس، pH محلول توسط اسیدنتریک و آمونیاک مایع برابر با



شکل ۱- نمایی از تجهیزات آزمایشی

لوله کوارتزی قرار می‌گیرد که از واشرهای پیرکسی نیز برای آب‌بندی آن استفاده می‌شود. مطالعات عبور اکسیژن در دمای بین $700-950^{\circ}\text{C}$ انجام و از هوا به عنوان منبع اکسیژن استفاده می‌شود. در سمت دیگر غشاء، هلیوم به عنوان گاز حامل عبور می‌کند. میزان نشتی نیتروژن از میان حفرات و یا قسمت‌های شکسته شده غشاء همواره در محدوده آزمایش‌ها ثابت است. میزان اکسیژن نشت شده باید کمتر از 0.05% کل اکسیژن عبوری باشد. منطقی است که نشتی نیتروژن و اکسیژن را از قسمت‌های شکسته شده و حفرات براساس مکانیسم نفوذ نادرین در نظر بگیریم، در این صورت رابطه بین O_2 و N_2 نشتی یافته از رابطه زیر حاصل می‌شود [۱۹]:

شکل ۱- نمایی از تجهیزات آزمایشی

لوله کوارتزی قرار می‌گیرد که از واشرهای پیرکسی نیز برای آب‌بندی آن استفاده می‌شود. مطالعات عبور اکسیژن در دمای بین $700-950^{\circ}\text{C}$ انجام و از هوا به عنوان منبع اکسیژن استفاده می‌شود. در سمت دیگر غشاء، هلیوم به عنوان گاز حامل عبور می‌کند. میزان نشتی نیتروژن از میان حفرات و یا قسمت‌های شکسته شده غشاء همواره در محدوده آزمایش‌ها ثابت است. میزان اکسیژن نشت شده باید کمتر از 0.05% کل اکسیژن عبوری باشد. منطقی است که نشتی نیتروژن و اکسیژن را از قسمت‌های شکسته شده و حفرات براساس مکانیسم نفوذ نادرین در نظر بگیریم، در این صورت رابطه بین O_2 و N_2 نشتی یافته از رابطه زیر حاصل می‌شود [۱۹]:

$$J_{\text{N}_2}^{\text{leak}} = C_{\text{N}_2} \times F / S \quad (1)$$

$$J_{\text{O}_2}^{\text{leak}} = J_{\text{N}_2}^{\text{leak}} \times \sqrt{28/32} \times 0.21/0.79 \quad (2)$$

میزان شار جریان اکسیژن عبوری (J_{O_2}) از میان غشاء با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$J_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2} \times F / S - J_{\text{O}_2}^{\text{leak}} \quad (3)$$

که C_{O_2} و C_{N_2} غلظت نیتروژن و اکسیژن اندازه‌گیری شده در گاز خروجی در سمت گاز هلیوم و F شدت جریان گاز خروجی در همان سمت و S سطح مفید غشاء است.

نتایج و بحث

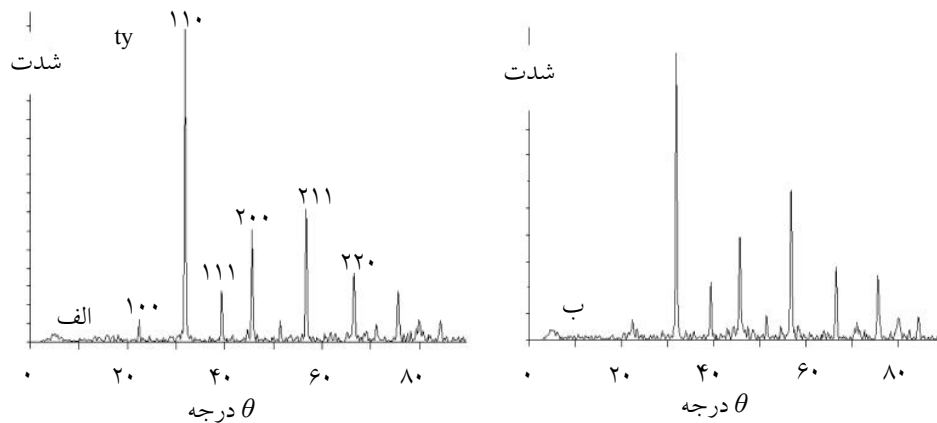
الگوی پراش اشعه ایکس در دمای محیط برای مواد کلسینه شده $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ و پروسکایت شناخته شده

الگوی پراش اشعه ایکس در دمای محیط برای مواد کلسینه شده $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ و پروسکایت شناخته شده

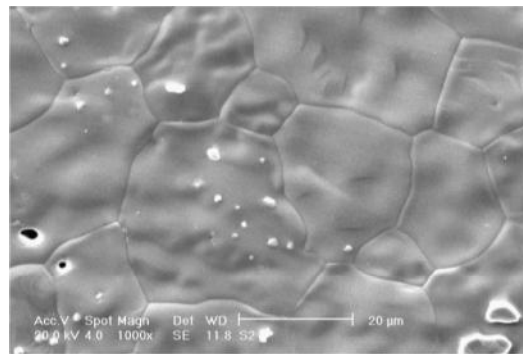
یک رابطه آرنیوسی مطابق با رابطه (۴) بیان کرد [۱۹]:

$$J_{\text{O}_2} = K \exp(-E_a / RT) \quad (4)$$

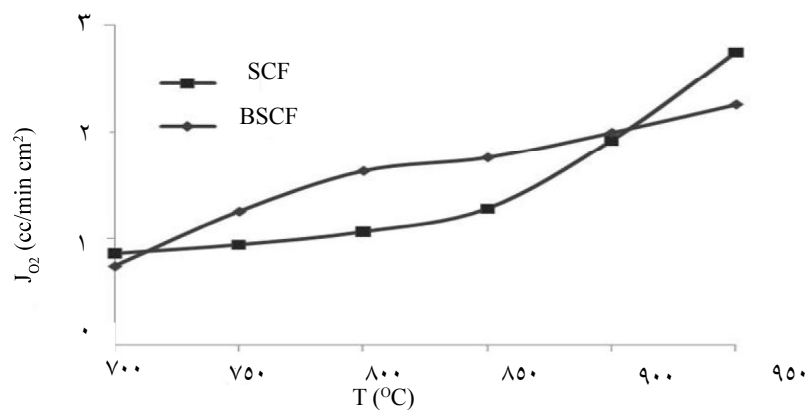
که در آن E_a انرژی اکتیواسیون عبور اکسیژن، R ثابت جهانی گازها و T دما می‌باشد.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس در دمای محیط برای مواد کلسینه شده الف: SCF و ب: BSCF



شکل ۳- تصاویر SEM سطح سبتر شده غشاء BSCF

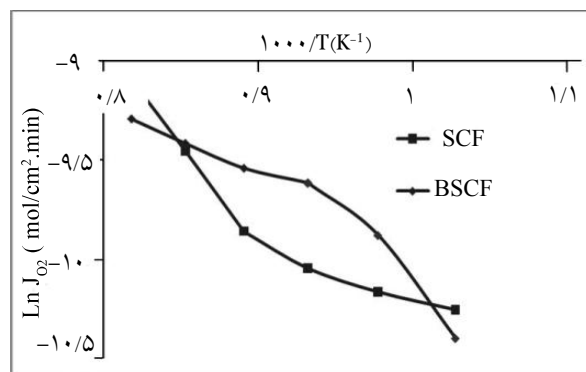


شکل ۴- شار عبور اکسیژن بر حسب دما برای غشاء SCF و BSCF

حساسیت بیشتر انتقال اکسیژن در مراحل نفوذ توده و تبادلات سطحی به دما می‌باشد لذا افزایش حساسیت به دما را می‌توان در دماهای پایین به صورت $BSCF < SCF$ و در دماهای بالا به صورت $SCF < BSCF$ بیان کرد.

همچنین در جدول ۱ دمای بحرانی (T_c)، دمایی که تغییر انرژی اکتیواسیون رخ می‌دهد، برای مواد SCF و BSCF ارائه شده است. برای غشاء BSCF در دماهای زیر T_c ، با افزایش دما به منظور احیاء کبالت و آهن و ایجاد

به منظور یافتن میزان انرژی اکتیواسیون هر کدام از این غشاءها در شکل ۵ منحنی لگاریتم J_{O_2} بر حسب $1000/T$ رسم شده که با آنالیز رگرسیون E_a محاسبه شده است (جدول ۱). با توجه به این جدول ملاحظه می‌شود مواد پروسکایتی BSCF در دماهای پایین‌تر، انرژی اکتیواسیون بیشتری نسبت به دماهای بالاتر دارد در حالی که این مورد برای کمپلکس اکسیدی SCF بر عکس می‌باشد. از آنجایی که انرژی اکتیواسیون بالاتر برای عبور اکسیژن به منزله



شکل ۵- تابعیت آرنیوسی شار عبور اکسیژن بر حسب دما برای مواد SCF و BSCF

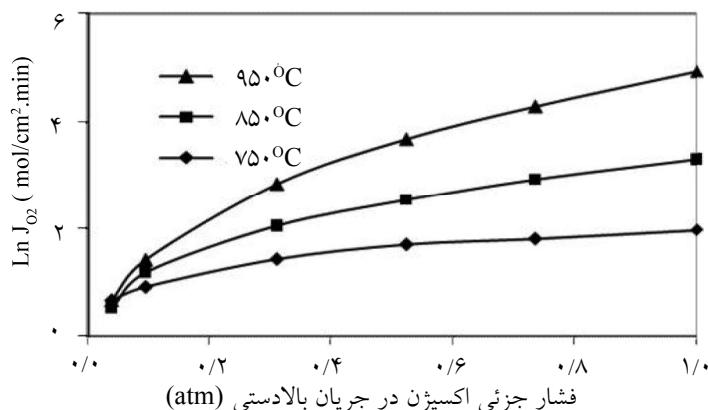
جدول ۱ - انرژی اکتیواسیون مواد اکسیدی SCF و BSCF

SCF	BSCF	
۸۷/۴۱	۲۳/۸۷	E_a (KJ/mol) (دما بالا)
۲۳/۵۹	۶۸/۵۳	E_a (KJ/mol) (دما پایین)
۸۵۰	۸۰۰	T_c (°C)

- بی‌نظم رخ داده و حرکت‌پذیری جاهای خالی اکسیژن بالا رفته و در نتیجه انرژی اکتیواسیون بیشتر می‌شود [۳۰]. برای بررسی اثر فشار جزئی اکسیژن در جریان بالا دستی بر میزان شار عبور اکسیژن با تنظیم جریان‌های نیتروژن و اکسیژن، آزمایش‌هایی انجام شد. در این حالت، شدت جریان گاز هلیوم برابر ۸۰ ml/min شدت جریان ($N_2 + O_2$) برابر ۱۵۰ ml/min و دما برابر ۹۵۰ °C ثابت نگه‌داشته شد. در شکل ۶، تغییرات شار عبور اکسیژن بر حسب فشار جزئی اکسیژن در جریان بالا دستی در دماهای ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد ارائه شده است.

جاهای خالی اکسیژن در شبکه کریستالی، عبوردهی اکسیژن به شدت افزایش می‌یابد و در نتیجه انرژی اکتیواسیون بالایی را ایجاد می‌کند اما با افزایش دما به بالاتر از T_c ، میزان تشکیل جاهای خالی اکسیژن محدود شده و در نتیجه انرژی اکتیواسیون آن کمتر می‌شود.

توضیح فوق در مورد غشاء SCF صادق نمی‌باشد و رفتار این غشاء را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که مواد SCF در دماهای پایین‌تر از T_c دارای ساختاری با جاهای خالی منظمی است که این جاهای خالی بین کاتیون‌های شبکه محبوس شده و حرکت‌پذیری در نتیجه انرژی اکتیواسیون پایینی را ایجاد می‌کند [۳۰]. با افزایش دما، انتقال فازی نظم‌دار



شکل ۶- تغییرات عبوردهی اکسیژن بر حسب فشار جزئی اکسیژن در جریان بالا دستی در دماهای مختلف برای مواد BSCF

که هدایت یونی غشاء، D_1 و C_1 به ترتیب ضریب نفوذ یون اکسیژن و غلظت یون اکسیژن می‌باشند.

رابطه شار عبور اکسیژن از غشاء با شار تبادل سطحی را به صورت زیر می‌توان بیان کرد:

$$J_{O_2} = J_i / 2F \quad (9)$$

که F ضریب فاراده می‌باشد. در صورتی که تبادل سطحی عامل کنترل کننده عبور اکسیژن از غشاء باشد، $\mu_1 \rightarrow \mu_2$ در نتیجه از معادلات (۴) تا (۶) می‌توان به این نتیجه رسید:

$$J_{O_2} = \frac{k_{i,0} c_i}{4F} (P_1^{0.5} - P_2^{0.5}) \quad (10)$$

و در صورتی که نفوذ از توده عامل کنترل کننده عبور اکسیژن از غشاء باشد، $\mu_1 \rightarrow \mu_{1,g}/2$ ، $\mu_2 \rightarrow \mu_{2,g}/2$ ، در نتیجه از معادلات (۴) تا (۶) می‌توان به این نتیجه رسید:

$$J_{O_2} = \frac{D_i C_i}{2FL} \ln(P_1 / P_2) \quad (11)$$

به بیان دیگر اگر تغییرات شار عبور اکسیژن از غشاء نسبت به $(P_1^{0.5} - P_2^{0.5})$ خطی باشد، عامل کنترل کننده تبادل سطحی می‌باشد و اگر نسبت به $\ln(P_1/P_2)$ خطی باشد، نفوذ توده کنترل کننده عبور اکسیژن است. با توجه به شکل ۷، شار عبور اکسیژن نسبت به هر دو عبارت $(P_1^{0.5} - P_2^{0.5})$ و $\ln(P_1/P_2)$ خطی است که می‌توان گفت در این ضخامت از غشاء ($L=1/2\text{mm}$) هر دو عامل نفوذ توده و تبادل سطحی، عامل‌های کنترل کننده هستند. به عبارت دیگر L_e غشاء BSCF در حدود $1/2\text{mm}$ می‌باشد.

فرایند عبور اکسیژن از غشاء عبارتند از: جذب اکسیژن از سطح غشاء در سمت فشار جزئی بالای اکسیژن و دفع اکسیژن از سطح غشاء در سمت فشار جزئی پایین اکسیژن. بازگشت‌پذیری خواص اکسیژن در این دفع و جذب، معیاری برای عبوردهی پایدار اکسیژن در دمای بالا است. در نتیجه به منظور بررسی پایداری مواد سنتز شده BSCF و SCF، عملیات جذب و دفع اکسیژن انجام گرفت که در شکل ۸، الگوی پراش اشعه ایکس بعد از این عملیات آمده است. با توجه به ساختار مکعبی پروسکایتی برای BSCF در این شکل، هیچ اختلافی بین الگوی XRD قبل و بعد از آزمایش مشاهده نمی‌شود که این امر دلالت بر پایداری ساختاری این گروه از مواد کمپلکس اکسیدی در محیط خشی دارد. اما الگوی XRD برای مواد SCF بعد

با توجه به این شکل می‌توان گفت که افزایش فشار جزئی اکسیژن به شدت بر میزان عبوردهی اکسیژن تاثیر داشته و باعث افزایش آن می‌شود. به عبارت دیگر اگر بتوان در شرایط عملیات صنعتی با افزایش فشار هوا، فشار جزئی اکسیژن را به 1 atm رساند، در نتیجه شار عبور اکسیژن غشاء به حدود 5 ml/min cm^2 می‌رسد که این مقدار به لحاظ اقتصادی در مقیاس صنعتی مقبول می‌باشد [۱۰].

عبور اکسیژن از میان غشاءهای پروسکایتی که دارای خاصیت هدایت ترکیبی یونی-الکترونی هستند، با دو عامل کنترل می‌شود: سرعت نفوذ جاهای خالی اکسیژن (Oxygen Vacancy) درون غشاء و دیگری تبادل سطحی اکسیژن در دو طرف غشاء. عبور اکسیژن با کاهش ضخامت غشاء افزایش می‌یابد تا زمانی که ضخامت غشاء از یک حدی، (L_e) کمتر شود. در ضخامت‌های بالای L_e ، عبور اکسیژن از غشاء توسط نفوذ یون اکسیژن از توده غشاء و در ضخامت‌های کمتر از L_e ، عبور اکسیژن با فرایند تبادل سطحی، کنترل می‌شود. در محدوده ضخامت L_e ، هر دو عامل فوق، کنترل کننده عبور اکسیژن از میان غشاء هستند. بنابراین دانستن مکانیسم عبور اکسیژن از میان غشاء پروسکایتی بسیار اهمیت دارد.

مدل شار تبادل سطحی اکسیژن Kim در مرز گاز و غشاء پروسکایتی در دو طرف غشاء به صورت زیر قابل بیان است [۲۷-۲۸]:

$$J_{i1} = k_{i,0} c_i (e^{\mu_{1,g}/2RT} - e^{\mu_1/RT}) \quad (5)$$

$$J_{i2} = k_{i,0} c_i (e^{\mu_2/RT} - e^{\mu_{2,g}/2RT}) \quad (6)$$

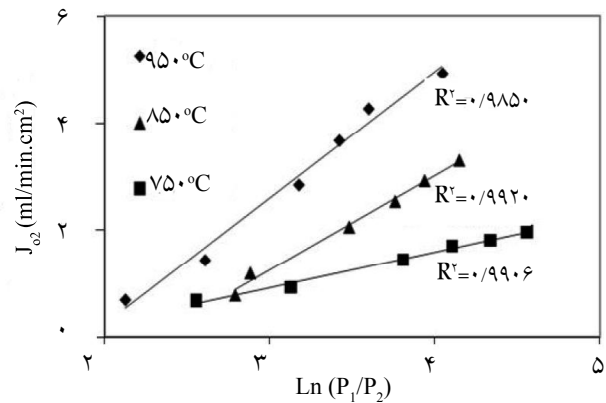
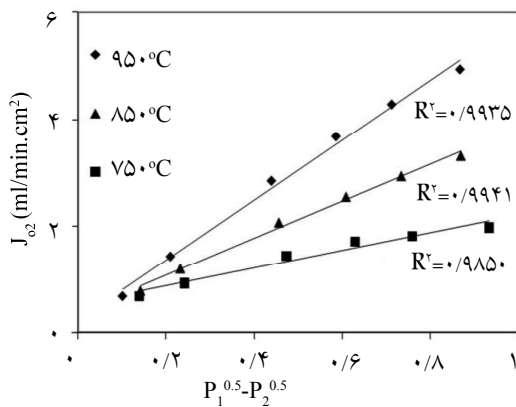
که J_i شار تبادل در مرز گاز-جامد، $k_{i,0}$ ضریب تبادل سطحی، c_i دانسیته یون اکسیژن، μ پتانسیل شیمیایی یون‌های اکسیژن در مرز گاز-جامد در دو طرف غشاء و μ_g پتانسیل شیمیایی اکسیژن در فاز گاز می‌باشد:

$$\mu_g = RT \ln(P / P_0) \quad (7)$$

که P فشار جزئی اکسیژن در گاز و P_0 فشار استاندارد است که برابر 1 atm می‌باشد.

از سوی دیگر، میزان شار یون اکسیژن در توده غشاء به صورت رابطه (۸) است:

$$J_i = -\frac{\sigma_i}{4F^2} \frac{d\mu}{dx} = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{d\mu}{dx} \quad (8)$$



شکل ۷- تغییرات عبوردهی اکسیژن بر حسب $(P_1^{0.5}-P_2^{0.5})$ و $\ln(P_1/P_2)$ در دماهای مختلف برای مواد BSCF

قابل توجهی باعث افزایش میزان عبوردهی اکسیژن می شود و غشاء پروسکایتی BSCF را برای جداسازی اکسیژن از هوا به لحاظ کاربرد صنعتی مناسب می کند.

۴- در این تحقیق مرحله تعیین کننده سرعت در عبور اکسیژن از غشاء، مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که سرعت عبور اکسیژن توسط هر دو عامل مرحله نفوذ توده و تبادل سطحی کنترل می شود.

۵- نتایج نشان می دهد که مواد پروسکایتی SCF دارای پایداری ساختاری خوبی نیستند و با جانشینی باریم در ساختار این مواد، پایداری آنها در محیط بی اثر افزایش می یابد.

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب امتنان خود را از پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران به دلیل حمایت از تحقیقات منتهی به این نتایج، اعلام می دارند.

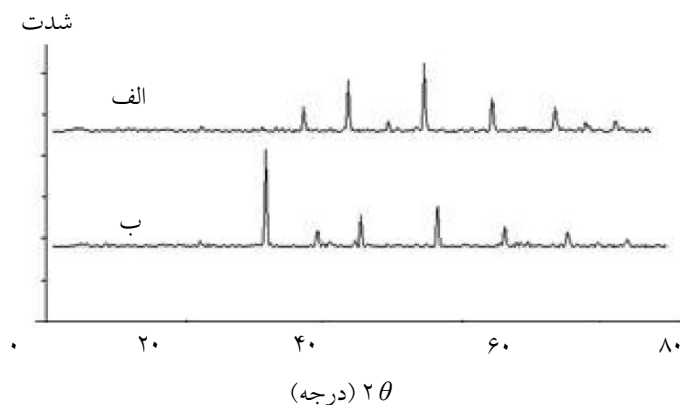
از عملیات جذب و دفع اکسیژن با الگوی XRD قبل از این عملیات متفاوت می باشد. لذا ساختار پروسکایتی برای مواد SCF بعد از این عملیات از بین رفته است که نشانگر عدم ساختار شبکه ای پایدار می باشد. این نتیجه در سایر تحقیقات نیز تایید می شود [۱۴ و ۱۵].

نتیجه گیری

کار تحقیقاتی فوق را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:
۱- مواد کلسینه شده BSCF و SCF دارای ساختار پروسکایتی می باشند.

۲- مواد پروسکایتی BSCF و SCF هر دو دارای میزان عبوردهی بالایی برای اکسیژن می باشند و جانشینی باریم در ساختار SCF در محدوده وسیعی از دما باعث افزایش میزان عبوردهی غشاء می شود.

۳- افزایش فشار جزئی اکسیژن در جریان بالادستی به مقدار



شکل ۸- الگوی پراش اشعه ایکس مواد الف: SCF و ب: BSCF بعد از عملیات جذب و دفع اکسیژن

منابع

- [1] Wang H., Wang R., Liang D.T. & Yang W., "Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas", J. Membrane Sci, Vol. 55, pp. 2617-2625, 2000.
- [2] Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W. & Wiik K., "Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes", Catal. Today, Vol. 56, pp. 283-295, 2000.
- [3] Li S., Jin W., Huang P., Xu N., Shi J., Hu M.Z., E. Payzant A. & Ma Y.H., "Perovskite-Related ZrO₂-Doped SrCo_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-δ} membrane for oxygen permeation", AIChE J., Vol. 45, No. 2, pp. 276-284, 1999.
- [4] Shao Z., Dong H., Xiong G., Cong Y. & Yang W., "Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for methane conversion", J. Membrane Sci, Vol. 183, pp. 181-192, 2001.
- [5] Li S., Jin W., Huang P., Xu N. & Shi J., "Comparison of oxygen permeability and stability of perovskite type La_{0.2}A_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (A= Sr, Ba, Ca) Membranes", Ind. Eng. Chem. Res., Vol 38, pp. 2963-2972, 1999.
- [6] Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Shaula A.L., Patrakeeve M.V. & Marques F.M.B., "Transport properties and thermal expansion of perovskite-like La_{0.3}Sr_{0.7}Fe(Al,Cr)O_{3-δ} ceramics", J. Eur. Ceram.Soc., Vol. 25, pp. 2603-2607, 2005.
- [7] Tsai Ch.Y., A Dixon. G., Moser W.R. & Ma Y.H., "Dense perovskite membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas, AIChE J.", Vol. 43, pp. 2741-2750, 1997.
- [8] Sammells A.F., Schwartz M., Mackey R.A., Barton T.F. & Peterson D.R., "Catalytic membrane reactors for spontaneous synthesis gas production", Catal. Today, Vol. 56, pp. 325-328, 2000.
- [9] Wang H., Wang R., Liang D.T. & Yang W., "Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas", J. Membrane Sci., Vol. 55, pp. 2617-2625, 2000.
- [10] Steele B.C.H., "Ceramic ion conducting membranes", Curr. Op. Solid State Mater. Sci., Vol. 1, pp. 684-691, 1996.
- [11] Teraoka Y., Zhang H.M., Furukawa S. & Yamazoe N., "Oxygen permeation through perovskite-type oxides", Chem. Lett., Vol. 167, pp. 1743-1746, 1985 .
- [12] Teraoka Y., Nobunaga T. & Yamazoe N., "Effect of cation substitution on the oxygen semi permeability of perovskite-type oxides", Chem. Lett., Vol. 195, pp. 503-506, 1988.
- [13] Teraoka Y., Nobunaga T., Okamoto K., Miura N. & Yamazoe N., "Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO₃ on mixed conductivity and oxygen permeability", Solid State Ionics, Vol. 48, pp. 207-212, 1991.
- [14] Yang D., Lu H., Song H., Guo Y. & Hu X., "Experimental study of oxygen diffusion and permeation through YBa₂Cu₃O_{7-x} membranes", J. Membrane. Sci., Vol. 233, pp. 45-50, 2004.
- [15] Zhu Z.L., Guo L.J., Wang H.Y., Yang D.L., Li X.J. & Hu X., "Potential application of superconducting material YBa₂Cu₃O_{7-x} as oxygen residence sensors", Int. J. Mod. Phys. B, Vol. 19, pp. 3923-3932, 2005.
- [16] Schwartz M., White J.H. & Sammells A.F., Solid state oxygen anion and electron mediating membrane and catalytic membrane reactors containing them, U.S. Patent, 6214757, 2001.
- [17] Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Patrakeeve M.V., Naumovich E.N. & Marques F.M.B., "Thermal and chemical

- induced expansion of $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ ceramics*", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 23, pp. 1417–1426, 2003.
- [18] Mazanec T.J., *Electropox gas reforming*, the First International Symposium on Ceramic Membranes, Pennington, NJ, (PV95-24), pp. 16–28, 1997.
- [19] Hayashi H., Inaba H., Matsuyama M., Lan N.G., Dokiya M. & Tagawa H., "Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides", Solid State Ionics, Vol. 122, pp.1-15, 1999.
- [20] Shao Z.P., Xiong G.X., Cong Y. Dong, H., Tong J. H, Yang W.S., "Investigation on the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane", J. Membrane Sci., Vol. 172, pp.177-188, 2000.
- [21] Wang H., Wang R., Liang D.T. & Yang W., "Experimental and modeling studies on $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) tubular membranes for air separation", J. Membrane Sci., Vol. 243, pp. 405-415, 2004.
- [22] Zeng P., Chen Z., Zhou W., Gu H., Shao Z. & Liu S., "Re-evaluation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite as oxygen semi-permeable membrane", J. Membrane Sci., Vol. 291, pp. 148–156, 2007.
- [23] Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., Doorn R.H.E. & Burggraaf A.J., "Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite type oxides", Solid State Ionics, Vol. 63-65, pp. 816-822, 1993.
- [24] Bouwmeester H.J.M. Kruidhof H. & Burggraaf A.J., *Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides*, Presented at Ninth International Conference on Solid State Ionics, Netherlands, 1993.
- [25] Dou S., Masson C.R. & Pacey P.D., "Mechanism of oxygen permeation through lime-stabilized zirconia", J. Electrochem. Soc., Vol. 132, pp.1843-1849, 1985.
- [26] Itoh N., Kato T., Uchida K. & Haraya K., "Preparation of pore free disk of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ mixed conductor and its oxygen permeability", J. Membrane Sci., Vol. 92, pp. 239-246, 1994.
- [27] Kim S., Yang Y.L., Christoffersen R. & Jacobson A.J., "Determination of oxygen permeation kinetics in a ceramic membrane based on the composition $SrFeCo_{0.5}O_{3-\delta}$ ", Solid State Ionics, Vol. 109, pp. 187-196, 1998.
- [28] Kim S., Yang Y.L., Jacobson A.J. & Abeles B., "Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation", Solid State Ionics, Vol. 106, pp. 189-195, 1998.
- [29] Tong J., Yang W., Cai R., Zhu B. & Lin L., "Novel and ideal zirconium-based dense membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas", Catal. Lett., Vol. 78, No. 1-4, pp. 129-137, 2002.
- [30] Gea L., Zhou W., Rana R. & Liu S., "Properties and performance of A-site deficient $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ for oxygen permeating membrane", J. Membrane Sci., Vol. 306, pp. 318-328, 2007.