

双相中空纤维膜的氧渗透模拟计算研究

杨春利¹, 许启明¹, 官 明¹, 刘 卫²

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程博士后流动站, 西安 710055; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程系, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 采用相转化/烧结技术制备了致密的 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 双相复合陶瓷中空纤维膜。所得的中空纤维膜具有非对称结构, 靠近膜管内表面部分是指状孔结构, 而靠近膜管外表面则是非常致密的结构。中空纤维膜的内部尾端的氧气含量与膜管内外的氧分压、纤维膜的长度等有很大的关系。由于随着氧气的渗透, 膜管内的氧分压沿轴向是增大的, 可以将膜管均分为 n 段, 采用活塞式流动模型结合 Wagner 氧渗透理论对双相复合中空纤维膜的氧渗透过程进行了模拟, 模拟结果和实测的相符合, 对于估算膜组件的氧气生产能力具有很好的指导意义。

关 键 词: 双相复合中空纤维膜; 氧渗透过程; 活塞式流动模型; Wagner 方程

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Simulation of Oxygen Permeability of Dual-phase Hollow Fiber Membrane

YANG Chun-Li¹, XU Qi-Ming¹, GONG Ming¹, LIU Wei²

(1. Postdoctoral Mobile Research Station of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China; 2. CAS Key Laboratory of Energy Conversion Materials, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Dense $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ (BYS)- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) hollow fiber membrane was fabricated by the combined phase inversion/sintering technique. The hollow fiber possesses an asymmetric structure: a finger-like porous structure near the inner surface and a dense layer near the outer surface. The outlet oxygen content is related to the oxygen partial pressure on the core and shell side and the length of the hollow fiber. Because the oxygen partial pressure on the permeated side increases along the axis, the hollow fiber is evenly divided into n segments. The oxygen permeation process is simulated by a plug flow model in combination with the Wagner theory. The simulation results are consistent with the measured results, which is a good guide for estimating oxygen production capacity of membrane components.

Key words: dual-phase hollow fiber; oxygen permeation process; plug-flow model; Wagner equation

氧气是化工、冶金、能源、航天等工业过程必不可少的原料, 位居世界商业化学品生产的前五位。目前, 氧气大规模生产主要有空气低温分馏工艺和压力回旋吸附法, 但能耗高, 投资大, 生产效率较低, O_2/N_2 选择性低, 所得氧气纯度不高(95%~97%)^[1]。

具有氧离子和电子混合导电能力的致密陶瓷膜材料在氧分压梯度的驱动下, 氧气可以通过这些膜材料由高氧分压端向低氧分压端渗透。由于该过程只允许氧气以氧离子的形式通过, N_2 和其它气体分子无法透过, 因此理论上这种膜材料对氧的选择性

收稿日期: 2011-10-12; 收到修改稿日期: 2011-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(21076204); 西安建筑科技大学基础研究基金(JC1107); 陕西省教育厅科研计划项目(12JK0598, 2010JK643); 中国博士后科学基金(2012M511985)

National Natural Science Foundation of China (21076204); Basic Research Foundation of Xi'an University of Architecture and Technology (JC1107); Scientific Research Program Foundation by Shaanxi Provincial Education Department (12JK0598, 2010JK643); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2012M511985)

作者简介: 杨春利(1982-), 女, 博士。E-mail: clyang@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 刘 卫, 教授。E-mail: wliu@ustc.edu.cn

为 100%。致密混合导体膜材料在氧气分离、富氧空气燃烧及一些涉氧工业,如甲烷部分氧化制合成气等方面具有潜在的应用前景并受到广泛研究^[2-8]。

前期氧分离膜材料的研究主要集中于传统工艺制备的片状膜。由于片状膜的有效膜面积小,膜壁相对比较厚,同时高温封接还很困难,因此不利于其工业化应用。近年来,相转化法制备的陶瓷中空纤维膜是膜材料工业化应用的重要一步^[9-10]。中空纤维膜外径小,管壁薄,单位体积有效面积大,氧渗透量大,因此陶瓷中空纤维膜的应用是实现混合导体膜实用化的有效途径。

在混合导体透氧膜材料中,目前研究的比较多的是具有 ABO_3 型钙钛矿结构的过渡金属氧化物,如 $\text{BaCo}_x\text{Zr}_y\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($x+y+z=1.0$)^[10-11], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ^[12], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[13] 等。这些材料的氧渗透性能比较高,但是它们的长期稳定性和机械强度还不能满足实际应用。另一种氧分离膜材料是双相复合材料,它是由电子导电相和氧离子导电相复合而成,与单相混合导体材料相比,具有更高的热化学稳定性,与其它膜组件之间的结构相容性也更好^[14-16],但是往往需要较高的操作温度。

在前期的研究工作中,制备的 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ (BYS)- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 双相复合膜在中低温具有很高的氧渗透流量^[17-18]。由于中空纤维膜的氧渗透量与膜内外的氧分压、纤维膜的长度等有很大的关系,本工作制备了致密的 BYS-LSM 双相中空纤维膜,并且结合 Wagner 氧渗透理论对其氧渗透性能进行了模拟研究。

1 实验

采用固相反应法合成 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ (BYS) 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 粉末。1) 按化学配比称量分析纯的 Bi_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 , 在酒精介质中行星球磨均匀后,分别在 900°C 、 930°C 下煅烧 10 h 得到 BYS 粉体,每次煅烧后样品都充分球磨。2) 将适量的分析纯 La_2O_3 、 SrCO_3 和 MnO_2 球磨均匀后在 1100°C 煅烧 10 h,再次研磨后得到 LSM 粉体。

BYS-LSM 双相中空纤维膜采用相转化法制备,具体过程见文献^[18-19]。BYS 和 LSM 两相的体积比约为 3:2。所得的中空纤维管胚体在 1080°C 烧结 10 h,利用扫描电子显微镜 (JSM-6700F, J EOL, Japan) 观察膜管的形貌。

氧渗透测试时,用玻璃粉 (Supermax) 分别将中空纤维膜管的两端封接在两根致密的刚玉管中,膜

管的外表面暴露在空气中,膜管内采用高纯 He 吹扫,将渗透进入膜管内的氧气带入气相色谱 (GC1690T, Kexiao, China) 中检测。氧气的渗透流量采用下面公式计算:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{C_{\text{O}_2} F}{A} \quad (1)$$

其中 C_{O_2} 是色谱检测的氧气的浓度, F 是吹扫气的流量, A 是纤维膜的面积:

$$A = \frac{2\pi L(r_o - r_i)}{\ln(r_o / r_i)} \quad (2)$$

其中 L 、 r_i 和 r_o 分别是纤维膜的有效长度和内外半径。在本实验中纤维膜的有效长度为 39.12 mm。由于封接原因导致微量空气泄漏而引入的氧气可通过测量其中 N_2 的浓度来扣除。

2 结果与讨论

图 1 是 BYS-LSM 陶瓷中空纤维膜的断面 SEM 照片,纤维膜的外径和壁厚分别为 1.59 和 0.29 mm。从图 1 可以看出纤维膜具有非对称结构,靠近膜管的内表面存在非常明显的手指状大孔结构,而靠近膜管外表面则是非常致密的结构。形成这种非对称结构是由于在溶剂与非溶剂交换过程中聚合物沉淀速度不同造成的^[20]。另外,纤维膜明显由两种不同衬度的晶粒组成。EDX 分析表明颜色浅的部分是 BYS 相,颜色深的部分是 LSM 相。BYS 和 LSM 相均匀地分布在纤维膜中,两相各自形成了连通结构。

对于片状膜来说,当氧渗透是由体扩散控制时,假设膜材料的氧离子和电子电导率都与氧分压无关,氧离子电子混合导体透氧膜的氧渗透流量可由 Wagner 方程表述:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2 D} \times \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}} - \sigma_{\text{el}}}{\sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{el}}} \times \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'} = \frac{RT}{16F^2 D} \times \sigma_{\text{amb}} \times \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'} \quad (3)$$

其中, F 是法拉第常数, R 是气体常数, T 是氧渗透温度, D 是膜的厚度, P_{O_2}'' 和 P_{O_2}' 分别是高氧分压端和低氧分压端的氧分压, $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 、 σ_{el} 和 σ_{amb} 则分别是膜材料的氧离子、电子和双极电导率。

对于中空纤维膜,随着氧渗透,渗透膜管内的氧分压沿轴向增加,因此,直接利用 Wagner 方程来计算纤维膜的氧渗透流量是不合适的。为此,将膜管均分为 n 段,每段的长度为 l ,如图 2 所示^[21],则第 i 段在稳态条件下膜管内尾端氧气含量为^[16, 22]:

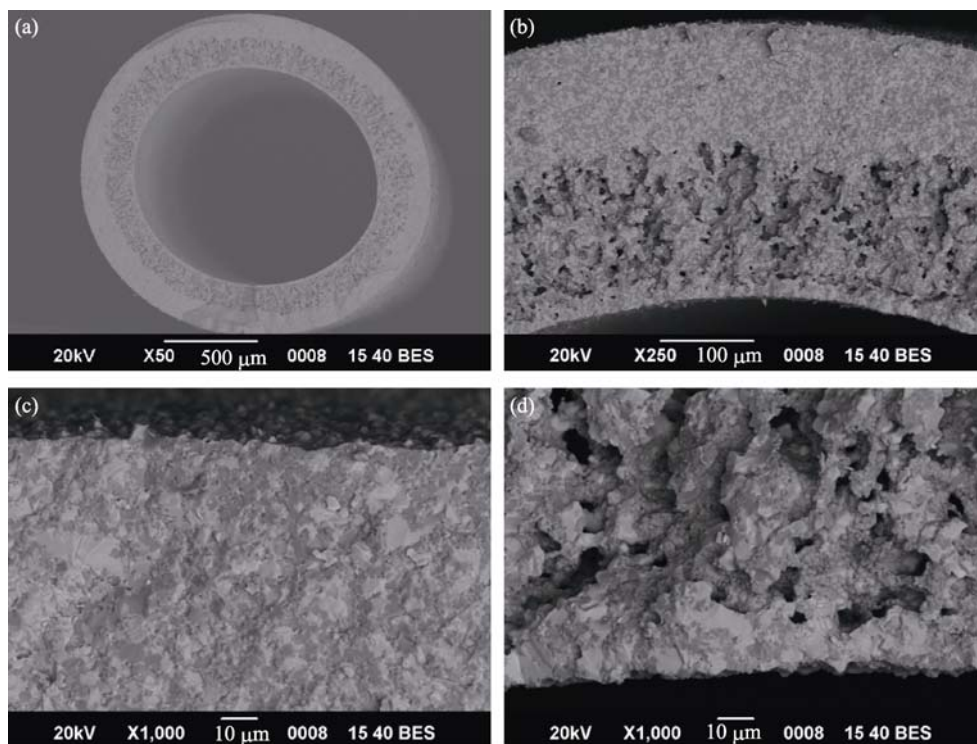


图1 BYS-LSM 中空纤维膜的背散射电子 SEM 照片

Fig. 1 BSE images of the BYS-LSM hollow fiber

(a) Top view; (b) Cross-section; (c) Cross-section near inside surface; (d) Cross-section near outside surface

$$F_{O_2}(i) = \frac{2\pi RT}{16F^2 \ln \frac{r_o}{r_i}} \times \sigma_{amb} \times \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}(i)} \quad (4)$$

假设膜管内气体流动符合等温柱塞式流动模型, 则第 i 段膜管内壁的氧分压可以由之前 $i-1$ 段的透氧量和吹扫气流量 F_s 计算得到:

$$P'_{O_2}(i) = \frac{\sum_{j=1}^{i-1} F_{O_2}(j)}{\sum_{j=1}^{i-1} F_{O_2}(j) + F_s} \quad (5)$$

整个中空纤维膜尾端的氧气含量是各段氧渗透量的

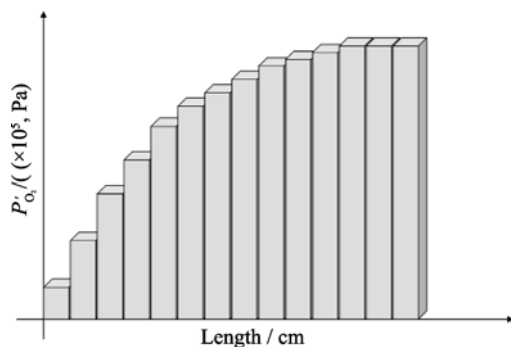


图2 氧渗透行为模拟

Fig. 2 Simulation of the oxygen permeation process

总和:

$$F_{O_2} = \sum_{i=1}^n F_{O_2}(i) \quad (6)$$

而纤维膜末端的氧分压则为:

$$P'_{O_2} = \frac{F_{O_2}}{F_{O_2} + F_s} \quad (7)$$

图3给出了850℃时中空纤维膜尾端的氧分压

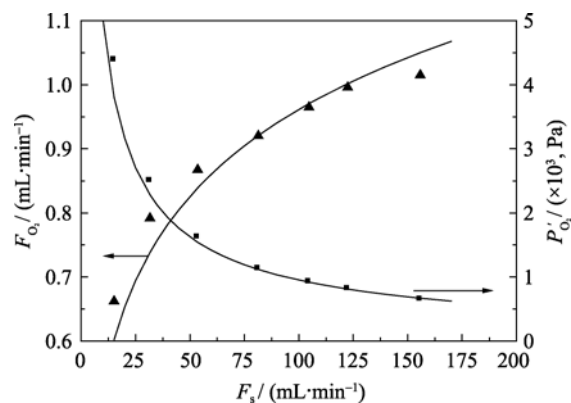


图3 中空纤维膜尾端的氧分压和渗透的氧气含量随吹扫气流量的变化关系曲线(850℃)

Fig. 3 The outlet oxygen partial pressure and oxygen content as a function of helium flow rate on the core side at 850℃.

The solid symbols and the lines denote the measured and the simulation results, respectively

和氧气含量随吹扫气流量的变化关系曲线. 随着膜管内吹扫气流量的增加, 膜管尾端氧分压降低而氧气含量增加. 膜管内氧分压的降低使得膜管内外的氧分压梯度增大, 从而氧渗透的驱动力增加, 因而渗透过来的氧气含量增加. 从图 3 可以看出, 利用上述模拟计算得到的膜管内部尾端的氧分压和氧气含量与实测结果相符合, 说明上述模拟能够很好地计算出中空纤维膜的氧渗透流量和管内的氧分压.

在实际应用中, 膜组件是由不同长度的中空纤维膜组装成的, 因此其尾端的氧气含量和氧分压可以通过以上模型计算得出. 图 4 是在 850°C 时不同长度的 BYS-LSM 中空纤维膜管尾端的氧分压和氧气含量. 在不同的吹扫气流速下, 随着中空纤维膜管长度的增加, 膜管尾端的氧分压和氧气含量都逐渐增大. 吹扫气流速为 50 mL/min 时, 随着膜管长度从 10 cm 增加到 100 cm , 尾端的氧气含量从 1.7 mL/min 增加到 7.0 mL/min , 尾端氧分压从 $3\times 10^3\text{ Pa}$ 增加到 $12\times 10^3\text{ Pa}$. 另外还可以看出, 膜管内部尾端的氧分压和氧气含量并不随膜管长度的增加而线性增加, 这主要是因为膜管内的氧分压沿轴向逐渐增加, 因而氧渗透的驱动力(氧梯度)沿着轴向逐渐

减小, 氧渗透流量沿轴向逐渐降低.

在氧渗透测试过程中, 中空纤维膜的外表面暴露在空气中, 这样限制了氧梯度的增加. 在实际应用中, 为了提高氧渗透的驱动力, 膜管的外表面可以通入加压空气. 计算得到的 50 cm 长的 BYS-LSM 中空纤维膜在 850°C 下尾端的氧气含量和氧分压随管外氧分压的变化如图 5 所示. 膜管尾端的氧气含量和氧分压都随着管外氧分压的增大而增大, 例如, 吹扫气流速为 50 mL/min 时, 当管外氧分压从原来的 $21\times 10^3\text{ Pa}$ 增加到 $105\times 10^3\text{ Pa}$, 尾端的氧气含量由原来的 4.9 mL/min 增加到 8.6 mL/min , 尾端氧分压由 $9\times 10^3\text{ Pa}$ 增加到 $15\times 10^3\text{ Pa}$, 说明增加氧气来源气体的氧分压, 可以有效地增加氧渗透流量和渗透气体的氧气浓度. 可以预测, 50 cm 长的 BYS-LSM 中空纤维膜组成膜组件时, 当管外氧分压为 $105\times 10^3\text{ Pa}$, 1 m^3 的氧气生产量为 10^4 kg/d 以上.

由 Wagner 方程可以看出, 氧分离膜材料的氧渗透性能与双极电导率成正比. 由于中空纤维膜在氧渗透测试过程中, 膜管内外的氧分压和片状膜差别很大, 因此双极电导率很大程度上决定了膜材料的

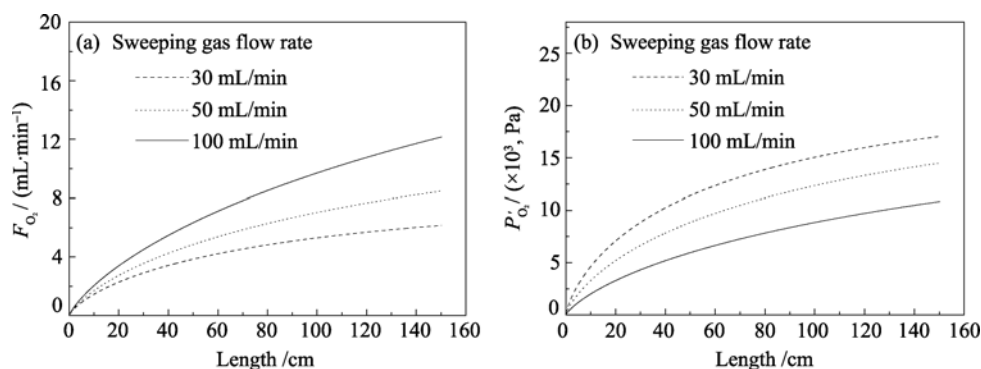


图 4 计算得到的尾端的氧气含量(a)和氧分压(b)随中空纤维膜长度的变化(850°C)

Fig. 4 Calculated outlet oxygen content (a) and oxygen partial pressure (b) as a function of the length of the hollow fiber at 850°C

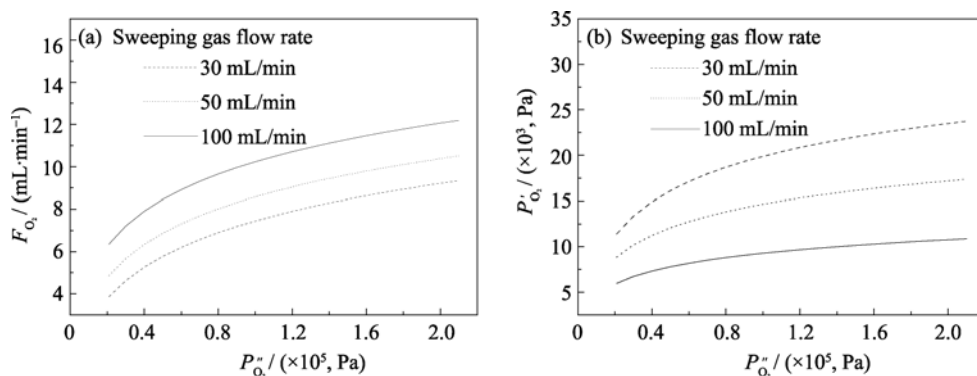


图 5 计算得到的尾端的氧气含量(a)和氧分压(b)随中空纤维膜管外氧分压的变化(850°C)

Fig. 5 Calculated outlet oxygen content (a) and oxygen partial pressure (b) as functions of the oxygen partial pressure on the feed (shell) side at 850°C

氧渗透性能. 利用不同温度下的氧渗透的测试结果, 中空纤维膜在不同温度下的双极电导率也可以利用上述计算过程, 采用逐步逼近的方法计算得出^[18].

3 结论

采用相转化/烧结技术制备出了致密的 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 双相复合陶瓷中空纤维膜. 所得的中空纤维膜具有非对称结构, 靠近膜管内表面部分是指状孔结构, 而靠近膜管外表面则是非常致密的结构. 采用活塞式流动模型结合 Wagner 氧渗透理论对双相复合中空纤维膜的氧渗透过程进行了模拟计算, 当膜管的长度是 50 cm, 吹扫气流量为 50 mL/min, 管外氧分压为 $105 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时, 膜管的氧渗透总流量为 8.6 mL/min, 尾端氧分压为 $15 \times 10^3 \text{ Pa}$.

参考文献:

- [1] Smith A R, Klosek J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Process. Technol.*, 2001, **70(2)**: 115–134.
- [2] Teraoka Y, Zhang H M, Furukawa S, *et al.* Oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chem. Lett.*, 1985, **11**: 1743–1746.
- [3] Liu S M, Gavallas G R. Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 2005, **246(1)**: 103–108.
- [4] Badwal S P S, Ciacchi F T. Ceramic membrane technologies for oxygen separation. *Adv. Mater.*, 2001, **13 (12/13)**: 993–996.
- [5] Wang H, Kölsch P, Schiestel T, *et al.* Production of high-purity oxygen by perovskite hollow fiber membranes swept with steam. *J. Membr. Sci.*, 2006, **284(1/2)**: 5–8.
- [6] Balachandran U, Dusek J T, Mieville R L. Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas. *Appl. Catal. A*, 1995, **133(1)**: 19–29.
- [7] Bouwmeester H J M. Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catal. Today*, 2003, **82(1–4)**: 141–150.
- [8] Hamel C, Seidel-Morgenstern A, Schiestel T, *et al.* Experimental and modeling study of the O_2 -enrichment by perovskite fibers. *AIChE J.*, 2006, **52(9)**: 3118–3125.
- [9] Luyten J, Buekenhoudt A, Adriansens W, *et al.* Preparation of LaSrCoFeO_{3-x} membranes. *Solid State Ionics*, 2000, **135(1–4)**: 637–642.
- [10] Schiestel T, Kilgus M, Peter S, *et al.* Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation. *J. Membr. Sci.*, 2005, **258(1/2)**: 1–4.
- [11] CHEN Xin-Zhi, YU Ling-Hui, LIU Qiao-Sheng, *et al.* Preparation and application of perovskite hollow fiber oxygen permeable membrane. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(6)**: 1216–1220.
- [12] TAN Xiao-Yao, MENG Bo, YANG Nai-Tao. Preparation and characteristics of ceramic hollow fiber membranes for oxygen permeation. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(1)**: 245–249.
- [13] Liu S, Tan X, Shao Z, *et al.* $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic hollow-fiber membranes for oxygen permeation. *AIChE J.*, 2006, **52(10)**: 3452–3461.
- [14] Wang B, Yi J, Winnubst L, *et al.* Stability and oxygen permeation behavior of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ composite membrane under large oxygen partial pressure gradients. *J. Membr. Sci.*, 2006, **286(1/2)**: 22–25.
- [15] Li W, Liu J J, Chen C S. Hollow fiber membrane of yttrium-stabilized zirconia and strontium-doped lanthanum manganite dual-phase composite for oxygen separation. *J. Membr. Sci.*, 2009, **340(1/2)**: 266–271.
- [16] Li W, Tian T F, Shi F Y, *et al.* $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ dual-phase composite hollow fiber membrane for oxygen separation. *In. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48(12)**: 5789–5793.
- [17] Wu X, Yang C, Chen C, *et al.* Oxygen Permeation through a $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ Dual-phase Composite Membrane. Proc. 9th Int. conf. on Inorganic Membranes, Lillehammer–Norway, 2006: 570–574.
- [18] Yang C, Xu Q, Liu C, *et al.* $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ dual-phase composite hollow fiber membrane for oxygen separation. *Mater. Lett.*, 2011, **65(23/24)**: 3365–3367.
- [19] Yang C, Li W, Zhang S, *et al.* Fabrication and characterization of anode-supported hollow fiber tubular SOFC. *J. Power Sources*, 2009, **187(1)**: 90–92.
- [20] Kingsbury B F K, Li K. A morphological study of ceramic hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 2009, **328(1/2)**: 134–140.
- [21] 李 伟. 陶瓷中空纤维氧分离膜研究. 合肥: 中国科学技术大学博士论文, 2009.
- [22] LI Wei, LIU Jian-Jun, ZUO Yan-Bo, *et al.* Preparation and oxygen permeation property of $(\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta})_{0.9}(\text{SrZrO}_3)_{0.1}$ hollow fiber membrane. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2008, **38(6)**: 620–632.