

文章编号: 1000-324X(2006)01-0245-05

陶瓷中空纤维透氧膜的制备与性能

谭小耀, 孟波, 杨乃涛

(山东理工大学化工学院, 淄博 255049)

摘要: 应用相转化法制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (LSCF) 氧离子-电子混合传导陶瓷中空纤维膜, 该陶瓷中空纤维膜具有由多孔层和致密层组成的非对称结构. 经 1300°C 的 4h 烧结后, 可得到致密的 LSCF 陶瓷中空纤维膜. 烧结后, LSCF 粒度变大而其钙钛矿型晶相结构没有发生变化. LSCF 中空纤维膜的透氧速率大大高于一般管式膜的氧透量.

关键词: 中空纤维; 陶瓷膜; 透氧膜; 氧透量

中图分类号: TQ174, TB383 **文献标识码:** A

1 引言

氧离子-电子混合传导陶瓷是指能同时传导氧离子和电子的固态氧化物溶液, 如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 1.0, 0.05 < y < 1.0$)^[1~3]、 $\text{SrCo}_{0.9-x}\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{BaBi}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 等. 当用这种材料制成膜, 并在膜的两边存在氧浓度梯度时, 即使不用电极及外加电源, 氧气也能以氧离子的形式从高浓度一边传递到低浓度的一边, 因而对氧具有 100% 的选择性. 陶瓷透氧膜这一独特性能可应用许多领域, 如直接分离空气中氧气的空气分离器、用于各种氧化或加氢反应的膜反应器等^[1~4]. 目前世界上很多实验室都在从事这一领域的研究工作, 并在材料的研究方面取得了很大的进展, 而相对地, 陶瓷膜的制备技术特别是在降低膜制备成本方面却并没有显著突破, 因此, 实际应用并不多.

迄今人们主要还只是应用圆形平板膜进行试验(研究材料)^[5,6], 这样的圆形平板膜虽然很容易通过静压法制得, 但它能提供的膜面积有限(几个 cm^2), 况且膜的厚度也难以降低, 因而气体透过速度很低, 同时也不便于高温密封, 这些都限制了它的实际应用. 管式膜结构可以比较容易解决密封问题^[7,8], 但仍不能从根本上解决单位体积内膜面积小以及膜厚度太大的问题. 通过相转化法制备的无机中空纤维膜, 具有膜面积/体积比大、有效膜厚度小等优点, 因而可以获得大得多的膜透量^[9,10]. 因此, 与普通的陶瓷膜相比, 非对称中空纤维膜在单位体积提供的膜面积大得多、用于氧传递的有效距离小, 同时又不影响膜的强度, 克服了高温密封的限制, 很容易组装成系统.

本文通过相转化法制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (LSCF) 氧离子-电子混合传导陶瓷中空纤维膜, 详细研究了该中空膜的结构特征及其透氧性能.

收稿日期: 2004-12-16, 收到修改稿日期: 2005-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(20076025); 山东省自然科学基金(2003ZX09)

作者简介: 谭小耀(1967-), 男, 博士, 教授. E-mail: cestanxy@yahoo.com.cn

2 实验

2.1 原料

聚醚砜 (Polyethersulfone, 简称 PESf); *N*- 甲基吡咯烷酮 (NMP, 分析纯); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K16-18, 分子量 $M_w=8,000$); $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 粉末 (LSCF), 从 Praxair Surface Technologies 公司购买, 纯度 99.9%, $d_{10} = 0.3\mu\text{m}$; $d_{50} = 0.7\mu\text{m}$; $d_{95} = 2.8\mu\text{m}$, 表面积 $=9.86\text{ m}^2/\text{g}$.

2.2 LSCF中空纤维膜的制备

采用相转化法制备 LSCF 中空纤维膜. 首先配制均一且稳定的铸膜液. 具体步骤如下: 在 250 mL 广口瓶中, 将一定量的 PVP 分散剂溶解在 NMP 溶剂中, 加入定量的 PESf 聚合物, 振荡使其溶解; 待其完全溶解后, 加入 LSCF 电解质粉末, 强烈搅拌 48h 以保证其均匀性. 将搅拌均匀的铸膜液移至纺膜设备的料罐中, 真空脱气, 2h 后用于纺膜. 在 50.7kPa 的 N_2 压力下, 铸膜液通过喷丝头进入凝胶槽中. 喷丝头的料液出口及芯液内管外径分别为 3.0/1.2mm. 内外凝胶液均为普通的自来水. 得到的膜在水中放置两天以保证其结构稳定. LSCF 中空纤维膜制备条件列于表 1.

表 1 LSCF中空纤维膜制备条件
Table 1 Preparation conditions for the hollow fiber membranes

LSCF/wt%	70.49
PESf, Radel A-300/wt%	5.81
NMP/wt%	23.26
PVP K16-18/wt%	0.44
Dope temperature/ $^{\circ}\text{C}$	20
Internal coagulant temperature/ $^{\circ}\text{C}$	20
Injection rate of internal coagulant/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	9.3
Nitrogen pressure/Pa	50.7
Air gap/cm	1.5
Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	1100~1300

以上制成的膜含有聚合物粘接剂, 必须通过热处理除去. 其操作步骤如下: 将中空膜放置在电炉中, 以 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热到 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$, 保温 4h 以除去有机聚合物粘接剂. 然后以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热到 $1100\sim 1300^{\circ}\text{C}$, 保温 4h, 最后以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降到室温.

2.3 LSCF中空纤维膜表征

用 JSM-840A JEOL 扫描电镜观察 LSCF 中空纤维膜在不同温度下烧结后的微观结构. LSCF 材料及烧结后 LSCF 中空纤维膜的晶相结构通过 XRD 谱确定, 用 Rigaku X 射线衍射仪并以 $\text{CuK}\alpha$ 作射线源, 通过连续扫描方式测取 $20\sim 80^{\circ}$ 数据, 扫描频率为 $2.4^{\circ}/\text{min}$. X 射线管的电压和电流分别设定为 40kV 和 30mA. 以 N_2 为试验气体用透气法检测 LSCF 中空纤维膜的孔结构变化.

2.4 LSCF中空纤维膜透氧性能测试

用致密 LSCF 中空纤维膜测试膜的高温透氧性能, 如图 1 所示. 将长度为 30cm 的 LSCF 致密中空纤维膜两端用高温密封胶与 Al_2O_3 管相连, 置于长度为 15cm 的管式电炉内, 电炉的恒温段长度为 4cm. 炉管内温度用 K 型热电偶测定并通过微型温度控制器控制. 图 2 为膜透氧性能测试装置. 测定时, 将 Ar 气通入 LSCF 中空纤维膜管内, 并往电炉管内导入压缩空气以保持膜外氧气分压恒定. Ar 气流速通过气体质量流量计测定和调节, Ar 气中的氧气浓度用 102N 气相色谱测定. 氧气透过速率通过下式计算:

$$J_{O_2} = \frac{V_{Ar} x_{O_2}}{A_m (1000 - x_{O_2})} \quad (1)$$

式中: V_{Ar} 为 Ar 气的体积流速, cm^3/min ; x_{O_2} 为氧气浓度, %; A_m 为氧气透过的有效膜面积, cm^2 , 按下式计算: $A_m = \frac{\pi(D_o - D_i)L}{\ln(D_o/D_i)}$, D_o 、 D_i 分别为膜的外径和内径, L 为有效加热段长度, cm , 文中计算采用 4cm .

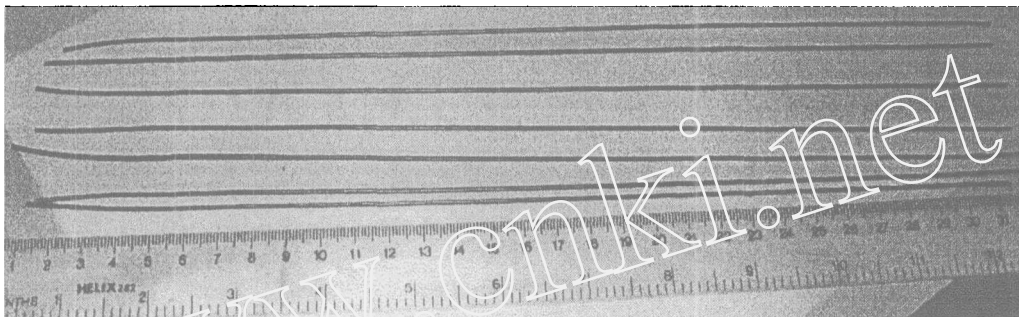


图 1 LSCF 陶瓷中空纤维膜的外观照片

Fig. 1 Configuration of the LSCF hollow fibre membrane module

3 结果和讨论

图 3 为 LSCF 中空纤维陶瓷膜截面的 SEM 照片, 其中 (a~c) 分别表示未烧结的中空纤维膜前体、经过 1100°C 烧结 4h 和 1300°C 烧结 4h 后的 LSCF 中空纤维膜. 可以看到, 通过相转化法制备的 LSCF 陶瓷中空纤维膜具有一种特殊的非对称结构, 即整体膜是由两边的多孔层和中间的致密层构成, 且内多孔层的孔长度比外多孔层的孔长度要长, 但靠近内外表面的孔比里面的孔要小. 经 1300°C 烧结 4h 后, 中间致密层的厚度约 $10\sim 50\mu\text{m}$, 而整体膜厚度约为 0.2mm . 此外, 经过烧结后的 LSCF 膜明显收缩了, 未烧结的中空纤维膜前体的外径和内径分别为 2468 和 $1718\mu\text{m}$, 而经过 1100 和 1300°C 烧结后的

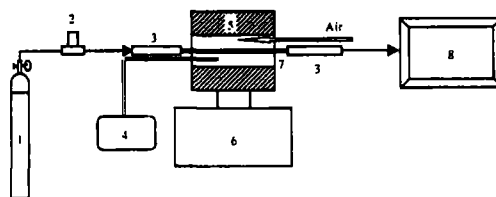
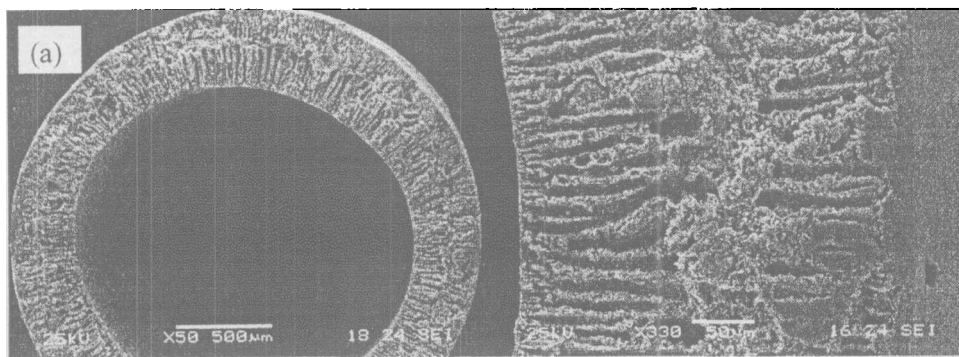


图 2 膜透氧性能测试装置图

Fig. 2 Experimental setup for air separation

1. Ar; 2. Mass flowmeter; 3. Ceramic tube; 4. Thermocouple; 5. Furnace; 6. Temperature controller; 7. LSCF hollow fiber membranes; 8. GC



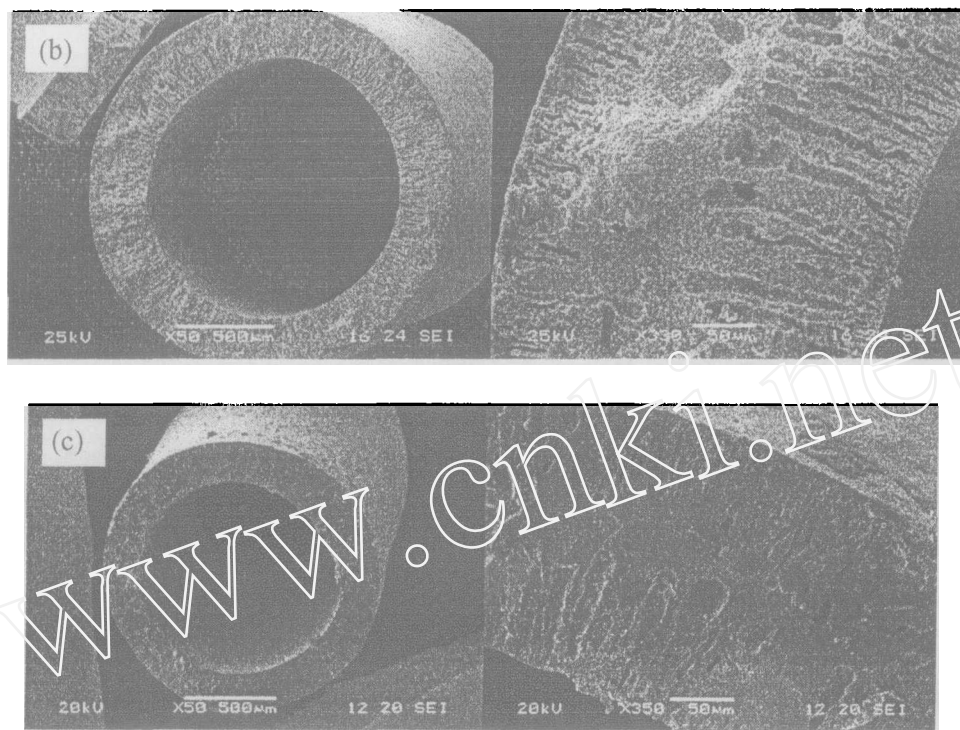


图 3 LSCF 陶瓷中空纤维膜形貌照片

Fig. 3 SEM micrographs of the LSCF hollow fibre membranes

(a) Before sintering; (b) Sintered at 1100°C for 4h; (c) Sintered at 1300°C for 4h

中空纤维膜的内径和外径分别为 1785/1312 和 1562/1125 μm , 经 1300°C 烧结 4h 后的收缩率达到了 36.7%.

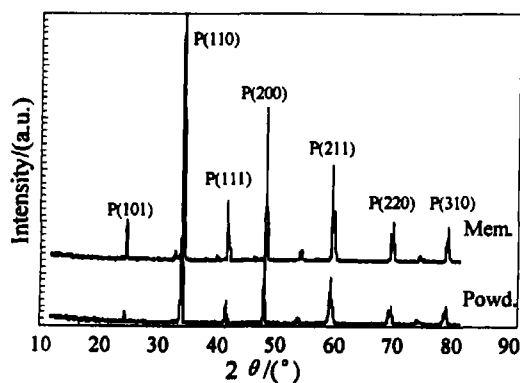


图 4 LSCF 中空纤维陶瓷膜与 LSCF 粉末的 XRD 图谱比较

Fig. 4 XRD patterns of the LSCF powder and the hollow fibre membrane

图 4 为烧结后的 LSCF 中空纤维膜与 LSCF 粉末的 XRD 谱图, 可以看到, LSCF 材料的钙钛矿型晶相结构经过成膜烧结后并没有发生变化, 只是对应的峰强度提高了, 表明烧结后的 LSCF 粒度变得更大.

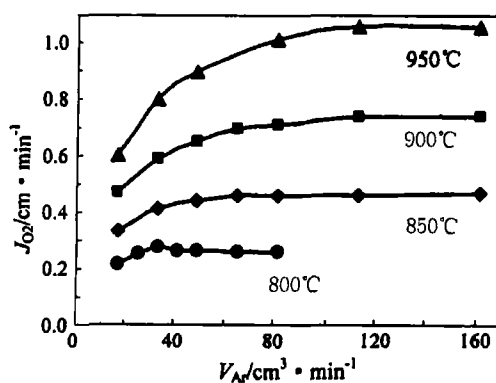


图 5 LSCF 中空纤维陶瓷膜在不同温度下氧透量与 Ar 气流速的关系

Fig. 5 Plot of oxygen flux against the feed flow rate of Ar at different temperatures

图 5 为在不同的温度下氧气透量随 Ar 气流速的变化关系. 可以看到, 随着 Ar 气流速的增大, 氧气透量也随着增大, 这是因为在膜的外表面, 由于导入压缩空气的流量很高, 氧气分压基本恒定, 而在膜的內表面, 氧气分压随 Ar 气流速的增大而减小, 因而氧气透过膜的推动力随 Ar 气流速的增大而增大. 当 Ar 气流速达到一定值后, 氧透量将基本上保持恒定, 说明膜內表面的氧气分压基本上已降到最低 (零). 显然, 随着温度的升高, 透氧速率增加, 达到最大氧透量的 Ar 气流速也将增加. 同时, 我们也可以看到, 在 900°C 时, 最大氧透量达到 $0.75\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{min}$, 而一般管式膜的氧透量在相同条件下仅为 $0.21\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ ^[7]. 这表明, 非对称的中空纤维膜结构可以大大提高氧透量.

4 结论

通过相转化法制备了非对称的陶瓷中空纤维膜. LSCF 中空纤维膜经 1300°C 烧结 4h 后, 可得到致密膜, 膜的收缩率大约为 36.7%. 烧结后 LSCF 粒度变大, 而其钙钛矿型晶相结构不发生变化. LSCF 中空纤维膜的透氧速率大大高于一般管式膜的氧透量.

参考文献

- [1] Tan Xiaoyao, Li K. *AIChE J.* 2002, **48**(7): 1469-1489.
- [2] Li Shiguang, Jin Wanqin, Xu Nanping, *et al.* *Solid State Ionics*, 1999, **124**: 161-170.
- [3] Kharton V V, Yaremchenko A A, Kovalevsky A V, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 1999, **163**: 307-317.
- [4] Zeng Y, Lin Y S, Swartz S L. *J. Membr. Sci.*, 1998, **150**: 87-98.
- [5] Yaremchenko A A, Kharton V V, Viskup A P, *et al.* *Solid State Ionics*, 1999, **120**: 65-74.
- [6] Dyer P N, Richards R E, Russek S L, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **134**: 21-33.
- [7] Li Shiguang, Jin Wanqin, Huang Pei, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 2000, **166**: 51-61.
- [8] Lu Yaping, Dixon A G, Moser W R, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 2000, **170**: 27-34.
- [9] Tan Xiaoyao, Liu Shaomin, Li K. *J. Membr. Sci.*, 2001, **188**: 87-95.
- [10] Luyten J, Buekenhoudt A, Adriansens W, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 637-642.

Preparation and Characteristics of Ceramic Hollow Fiber Membranes for Oxygen Permeation

TAN Xiao-Yao, MENG Bo, YANG Nai-Tao

(College of Chemical Engineering and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: A mixed oxide-electron conducting ceramic, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (LSCF) hollow fiber membrane was prepared by the phase inversion technique. The ceramic hollow fibre membranes have the asymmetric structure with spongy and dense layers. The dense hollow fibre membranes without defects can be obtained after sintering at 1300°C for 4h. The crystalline grain of LSCF in the membranes becomes larger after sintering at high temperatures, however the perovskite crystalline structure doesn't change. The permeability of LSCF hollow fiber membrane is higher than that of the common tube membrane.

Key words hollow fiber; ceramic membrane; oxygen-permeable membrane ;oxygen-permeability