

$(\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta})_{0.9}(\text{SrZrO}_3)_{0.1}$ 中空纤维膜制备和氧分离性能研究

李 伟, 刘建军, 左艳波, 陈初升

(中国科学技术大学材料科学与工程系先进功能材料与器件实验室, 安徽合肥 230026)

摘要: 采用相转化法制备了 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-SrZrO}_3$ (10 mol%) 双相复合中空纤维陶瓷膜。所得的纤维膜的壁厚为 0.25 mm, 外径为 1.70 mm。为建立氧渗透所需的氧分压梯度, 将膜的外壁暴露在空气中, 内壁采用高纯氦气吹扫。在 950 °C 时, 采用 30 ml/min 氦气吹扫, 测得氧渗透速率为 $1.42 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 。氧渗透速率随温度而升高, 在 850~950 °C 范围内的表观活化能为 $35.3 \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$ 。随着吹扫气流量的增加, 膜管内的氧分压下降, 氧渗透速率提高。采用活塞式流动模型和 Wagner 氧渗透理论模拟了纤维膜的氧渗透过程, 模拟结果与实测数据符合较好。

关键词: 混合导体; 氧渗透; 中空纤维膜; 双相复合材料

中图分类号: TQ174; TB383 文献标识码: A

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

LI Wei, LIU Jian-jun, ZUO Yan-bo, CHEN Chu-sheng

(Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Dual-phase hollow fiber membrane $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-SrZrO}_3$ (10 mol%) was prepared using the phase-inversion method. The hollow fiber had a dimension of 0.25 mm in thickness, 1.70 mm in outer diameter. The oxygen permeability of the hollow fiber was measured by exposing its shell side to ambient air and sweeping the tube side with high purity helium to carry away the permeated oxygen. An oxygen flux as large as $1.42 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ was obtained at 950 °C. The permeation flux expectedly increased with temperature, and the apparent activation energy was calculated to be $35.3 \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$ in the temperature range of 850~950 °C. The oxygen permeation flux also increased with the increase in the helium sweeping rate corresponding to a lower oxygen partial pressure at the tube side. A plug-flow model in combination with the Wagner theory was used to simulate the oxygen permeation process. The simulation results were in fair agreement with the measured permeation data.

Key words: mixed conductor; oxygen permeation; hollow fiber membrane; dual phase composite

收稿日期: 2008-04-28; 修回日期: 2008-05-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50332040)资助。

作者简介: 李伟, 女, 1977年生, 博士生。研究方向: 致密陶瓷氧分离膜。E-mail: gracelee@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 陈初升, 博士/教授。E-mail: ccsn@ustc.edu.cn

0 引言

冶金和化工等行业需要消耗大量的氧气. 现有的低温空气分离制氧技术的设备投资大、能耗高. 该技术经过近一百年的发展, 已经非常成熟, 进一步改进的空间已很小. 因此, 开发新的低成本规模制氧技术具有重大的意义. 高温氧离子电子混合传导致密陶瓷氧分离膜有望降低纯氧生产成本 30% 以上^[1], 其研发得到高度的重视. 当膜两边存在氧分压差时, 高氧分压端的氧气分子在膜表面转化为氧离子, 传输至膜的低氧分压端, 然后重新转化为氧分子. 由于氮气、二氧化碳等气体不能透过, 因而该类氧分离膜对氧气具有 100% 的选择性. 致密陶瓷氧分离膜预期能在低碳烷烃选择氧化、富氧燃烧、煤气化和钢铁冶炼等工业过程中得到应用^[2~4].

迄今为止, 研究最多的氧分离膜材料是氧缺量的钙钛矿型复合金属氧化物. 在这类材料中, 氧离子通过氧空位的跳跃发生迁移, 电子则通过由变价过渡金属离子和氧离子所构成的网络迁移. SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 具有高的氧离子和电子电导率, 因而具有很高的氧渗透速率^[5~7]. 遗憾的是, 该材料的化学稳定性和力学性能均不能很好地满足实际应用的要求. 研究表明: 掺入高价离子或引入第二相可改进材料的稳定性^[8~10], 但代价是氧渗透速率降低^[11].

与常规的板状膜和管状膜相比, 中空纤维膜的外径小(小于 2~3 mm)、壁薄(小于 0.1~0.2 mm), 单位体积可填充的膜数量多, 单位时间单位面积的透氧量大. 因此, 中空纤维膜装置的氧气生产能力将大大高于常规的板状膜和管状膜. 最近, 已有文献报道中空纤维氧分离膜, 涉及的材料体系包括 BaCo_xZr_yFe_zO_{3-δ} ($x+y+z=1.0$)^[12~14], La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}^[15,16] 和 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}^[17,18].

我们在前期的研究中发现: 在 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (SCF) 引入 10 mol% 的 SrZrO₃ (SZ), 可以明显改进氧分离膜的热机械性能. 本文首次采用相转化法将该双相复合材料制成中空纤维膜管, 测量了 SCF-SZ 中空纤维膜的氧渗透速率, 并采用活塞式流动模型和 Wagner 氧渗透理论模拟研究了中空纤维膜的氧渗透过程.

1 实验

首先采用固相反应法制备 (SCF)_{0.9}(SZ)_{0.1} 粉体. 原料为 SrCO₃ (AR), Co₂O₃ (AR), Fe₂O₃ (AR) 和 ZrO₂

(AR), 混合均匀后在 950 °C 煅烧 600 min, 然后在 1 050 °C 煅烧 600 min, 研磨后得到所需的粉体.

将聚醚酚 (PESf, Radel A-100) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K30) 溶于 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, CP), 获得聚合物溶液, 加入陶瓷粉, 搅拌 2 天, 得到均一分散的浆料. 真空脱气两小时, 除掉浆料中的气泡. 除气后的浆料采用带有管孔的喷嘴 (外径 2.6 mm, 内径 1.0 mm) 挤出成型. 整个挤出过程中采用氮气加压, 膜管内外的凝结剂均为自来水. 所得胚体在水中浸泡固化一天, 取出在空气中干燥.

在乙醇中加入部分 SCF-SZ 粉体球磨四天得到均一的浸渍浆料. 将干燥过的膜管坯体两端封住, 浸入到浆料中, 并快速取出, 在室温下干燥 60 min, 重复浸渍十次. 以 2 °C /min 的速率升温至 800 °C, 保温 240 min, 除去有机物. 然后升温至 1 230 °C, 保温 900 min. 制备过程中的一些参数列在表 1 中.

表 1 SCF-SZ 中空纤维膜的制备参数

Tab. 1 Preparation parameters for SCF-SZ hollow fiber membrane

parameters	value
suspension composition/(wt%)	
NMP	27.43
PVP (K30)	0.79
PESf (Radel A-100)	4.88
ceramic powder	66.90
injection rate of internal coagulant/(ml · min ⁻¹)	5~10
nitrogen pressure/MPa	0.3
Air gap/cm	2
sintering temperature/°C	1 230
sintering time/min	900

测量中空纤维膜的氧渗透性能的装置如图 1 所示. 采用玻璃粉将中空纤维膜管的两端分别封接在两根致密的 Al₂O₃ 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

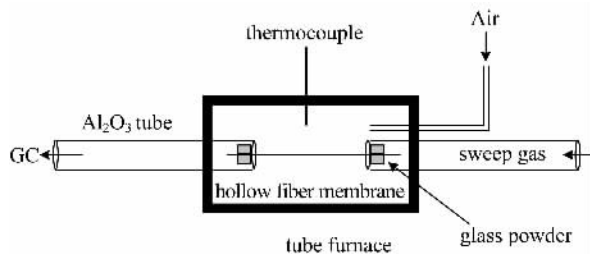
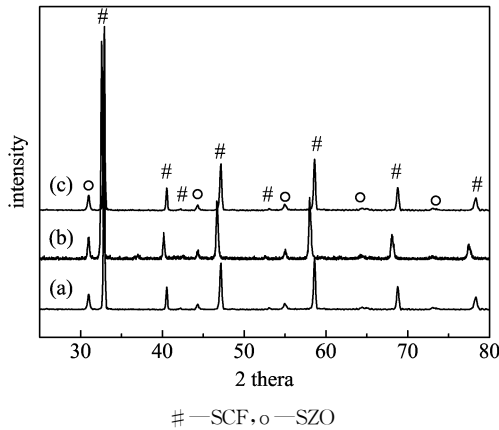


图 1 中空纤维膜氧渗透率测量装置示意图
Fig. 1 Scheme of the oxygen permeation measurement for hollow fiber membrane

氧带出,采用气相色谱(9750,FULI,China)在线测量膜管尾端的氧气含量.利用 X 射线衍射(X'Pert Pro, Phillips, Netherlands)分析 SCF-SZ 的相结构,利用扫描电子显微镜(JSM-6700F, JEOL, Japan)观察膜管的形貌.

2 结果与讨论

X 射线衍射分析表明,采用固相法制得的粉体由 SCF 和 SZ 两相组成,不含 ZrO_2 和其他杂相(见图 2(a)).影响中空纤维膜质量的关键参数之一是陶瓷粉体的粒径和分布.我们采用固相反应法制备的粉体的粒径分布如图 3 所示.由图可见,该粉体粒径小($d_{50}=1.27 \mu\text{m}$),分布窄($0.62\sim 5.36 \mu\text{m}$).



(a) powder, (b) fresh membrane, (c) after oxygen permeation

图 2 SCF-SZ 的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of SCF-SZ

采用相转化法制备的膜管胚体的外径和壁厚分别为 2.10 mm 和 0.30 mm.胚体中含有聚醚酚等有机物.经热处理排碳和高温烧结,膜管的外径和壁厚分别减少为 1.70 mm 和 0.25 mm,长度方向收缩了约 30%.图 4 给出了烧结后膜管的扫描电子显微镜图.由图 4(c)可见,膜管外侧有一层厚度 $20 \mu\text{m}$ 左

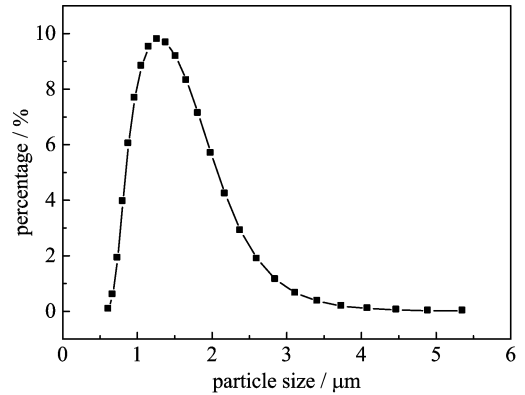


图 3 SCF-SZ 粉体粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of SCF-SZ powder

右的致密薄层.致密薄层与中空纤维膜基底紧密结合.XRD 分析表明,烧结后的膜管仍由 SCF 和 SZ 两相组成,没有出现杂相(见图 2(b)).

图 5 给出了 SCF-SZ 中空纤维膜的氧渗透速率与温度的关系图.温度越高,氧渗透速率越大.在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,氧渗透速率达到 $1.42 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.在 $850\sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,表观活化能为 $35.3 \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$.图 6 给出了 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时氧渗透流量随 He 吹扫气流量的变化.当吹扫气流量从 5 ml/min 增加到 80 ml/min ,氧渗透流量迅速增加,这是因为随着吹扫气流量的增大,膜管内的氧分压降低,氧分压梯度变大.当氦气流量从 80 ml/min 增加到 120 ml/min 时,氧渗透流量几乎不再增加,这有可能是因为氧渗透的速率控制步骤发生了变化.已报道的中空纤维膜体系中也发现了类似的现象^[14,17].

氧渗透实验后膜管经自然降温仍然保持完好无损,相组成也没有发生变化(图 2(c)),说明第二相 SZ 的引入确实有助于改善 SCF 氧分离膜的热机械性能和稳定性.

我们知道,氧离子电子混合传导氧分离膜的氧渗透速率可由 Wagner 方程表述

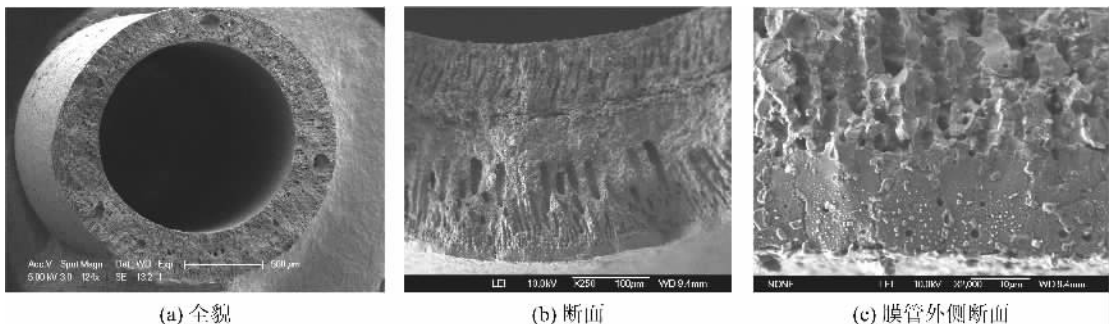
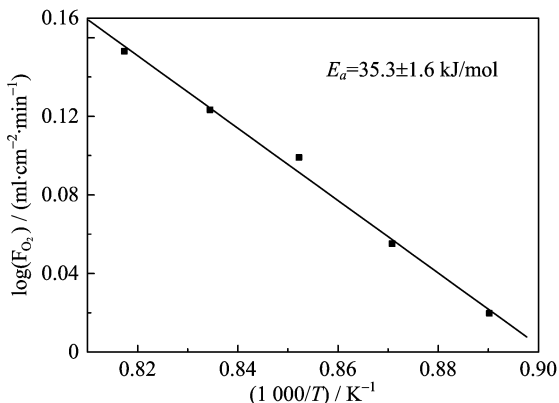


图 4 SCF-SZ 中空纤维膜管的扫描电子显微镜图

Fig. 4 SEM images of SCF-SZ hollow fiber membrane

$$J_{O_2} = -\frac{1}{16F^2} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial r} \quad (1)$$

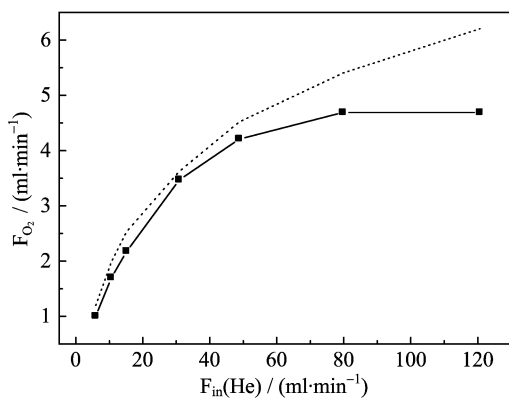
其中, μ_{O_2} 是化学势; F 是法拉第常数; σ_i 和 σ_e 则分别是膜材料的氧离子和电子电导率. 对于 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, 其氧离子电导率大约是电子电导率的 2%^[10], 故 $\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \approx \sigma_i$.



膜管尺寸: 长 51.16 mm, 外径 1.70 mm, 壁厚 0.25 mm;
He 气吹扫速率: 30 ml/min

图 5 中空纤维膜管的氧渗透速率的温度依赖关系

Fig. 5 Temperature dependence of oxygen permeation for hollow fiber membrane



实验温度: 950 °C. 实线表示实测的氧流量,

虚线表示模拟值(模拟时氧离子电导率取值为 0.29 S/cm)

图 6 中空纤维膜管末端的氧流量随 He 气流量变化的曲线

Fig. 6 Oxygen flow rate at the outlet of the hollow fiber as a function of He sweeping rate

假设膜管的氧渗透过程是一维的稳态过程, 由体扩散控制. 将膜管均分为 n 段, 每段的长度为 L . 第 i 段在稳态条件下的透氧量为

$$F_{O_2}(i) = \frac{2\pi L}{\ln \frac{r_o}{r_i}} \times \frac{RT}{(4F)^2} \int_{\ln P'_i}^{\ln P''_i} \sigma_i d \ln P_{O_2} \quad (2)$$

P''_{O_2} 是膜管外表面的氧分压, P'_i 是膜管内的氧分

压, R 是气体常数, T 是氧渗透温度, r_o 是膜管外半径, r_i 是膜管内半径. 假设膜管内气体流动符合活塞式流动模型, 则第 i 段膜管内壁的氧分压可由之前各段的透氧量和吹扫气流量决定:

$$P'_{O_2}(i) = \frac{\sum_{j=1}^{i-1} F_{O_2}(j)}{\sum_{j=1}^{i-1} F_{O_2}(j) + F_{in}} \quad (3)$$

其中, F_{in} 为吹扫气的流量.

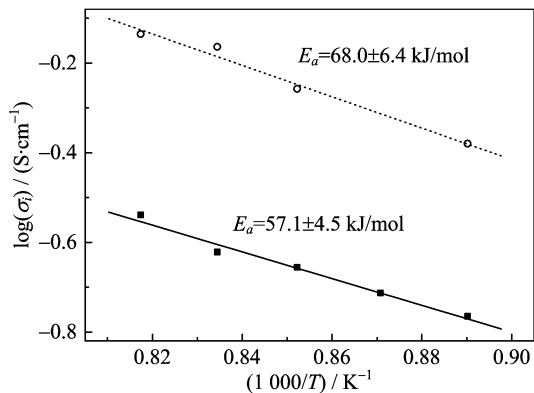
整个膜管的透氧量为各段透氧的总和, 即

$$F_{O_2} = \sum_{i=1}^n F_{O_2}(i) \quad (4)$$

我们采用上述方法模拟了中空纤维膜的氧渗透行为. 膜管内外半径分别为 0.66 mm 和 0.82 mm, 总长度为 51.16 mm, 均分为 2 558 段, 即每段长度为 0.02 mm. 对于第一段, 其氧分压设为吹扫气 He 的氧分压 (10^{-5} atm). 在模拟中, 假定 σ_i 与氧分压无关, 取值为 0.29 S/cm. 模拟结果如图 6 所示. 吹扫气流量从 0 增加到 50 ml/min 的范围内, 计算结果与实测数据符合较好; 吹扫气流量为 30 ml/min 时偏差仅为 4%; 当吹扫气流量大于 50 ml/min 时, 偏差变大; 吹扫气流量为 120 ml/min 时偏差达到 24%. 偏差的原因可能有两方面. 第一, 我们在模拟时假定 σ_i 为常数, 而有报道指出 SCF 材料体系的氧离子电导率随氧分压发生变化^[19]. 另外, 在上述模拟中我们假定整个氧渗透过程的速率控制步骤为氧离子在膜体内的传输, 而实际上随着吹扫气流量增大, 氧分压变低, 速率控制步骤有可能渐变为表面的氧交换.

在氧分离膜体材料的研究中, 通常采用的是片状膜. 由于中空纤维膜的特殊结构(壁薄, 较长, 有效面积大)、吹扫气流速、测量方式等和常规的片状膜差别很大^[6,7,10,20], 因此直接比较二者的氧渗透速率和活化能大小不尽合理. 例如, 测量 SCF-SZ 片状膜的氧渗透率时渗透端的氧分压为 0.014 ~ 0.019 atm^[20], 而中空纤维膜管尾端测到的氧分压则高达 0.09 ~ 0.12 atm. 更合理的做法是比较它们的氧离子电导率及其温度依赖关系. 图 7 给出了两者的氧离子电导率计算值的温度关系图. 中空纤维膜和片状膜的电导活化能 E_a 差别不大, 分别为 57.1 ± 4.5 kJ/mol 和 68.0 ± 6.4 kJ/mol. 但是, 中空纤维膜的氧离子电导率仅为片状膜的 1/3 左右. 其原因很可能是中空纤维膜含有大量的(闭)气孔, 阻碍了氧离子的迁移. 值得指出的是, 由于纤维膜具有壁薄、外径

小和填充密度高等特点,其所构成的氧分离装置的氧气生产能力仍将显著高于常规的板状膜和管状膜。



实线表示中空纤维膜;虚线表示片状膜^[20]

图 7 SCF-SZ 的氧离子电导率与温度依赖关系

Fig. 7 Temperature dependence of oxygen ionic conductivity for SCF-SZ membranes

3 结论

采用相转化法制备了 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-SrZrO}_3$ (10 mol%) 双相复合中空纤维陶瓷膜。所制得的纤维膜的壁厚为 0.25 mm, 外径为 1.70 mm。在 950 °C 时, 采用 30 ml/min 氦气吹扫, 测得氧渗透速率为 $1.42 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, 氧渗透速率随温度而升高。在 850~950 °C 范围内的表观活化能 E_a 为 $35.3 \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$ 。随着吹扫气流量的增大, 膜管内的氧分压下降, 氧渗透速率提高。采用活塞式流动模型和 Wagner 氧渗透理论能比较好地模拟中空纤维膜的氧渗透过程。

参考文献(References)

[1] Armstrong P A, Bennett D L, Foster E P, et al. ITM oxygen for gasification[C]//Proceedings of Gasification Technologies, Washington D C, 2004;3-6.
 [2] Dyer P N, Richards R E, Russek S L, et al. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production[J]. Solid State Ionics, 2000,134:21-33.
 [3] Wang B, Zhu D C, Zhan M C, et al. Combustion of coal-derived CO with membrane-supplied oxygen enabling CO₂ capture[J]. AIChE J, 2007,53:2 481-2 484.
 [4] Chen C S, Feng S J, Ran S, et al. Conversion of methane to syngas by a membrane-based oxidation-reforming process[J]. Angew Chem Int Ed, 2003,42: 5 196-5 198.
 [5] Teraoka Y, Zhang H M, Furukawa S, et al. Oxygen permeation through perovskite-type oxides[J]. Chem

Lett, 1985,173:1 743-1 746.

[6] Qiu L, Lee T H, Liu L M, et al. Oxygen permeation studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Solid State Ionics, 1995, 76:321-329.
 [7] Kruidhof H, Bouwmeester H J M, Doorn R H E, et al. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides[J]. Solid State Ionics, 1993,63-65:816-822.
 [8] Wu Z, Jin W, Xu N. Oxygen permeability and stability of Al_2O_3 -doped $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mixed conducting oxides[J]. J Membr Sci, 2006,279:320-327.
 [9] Lia S, Jin W, Xu N, et al. Mechanical strength, and oxygen and electronic transport properties of $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ -YSZ membranes[J]. J Membr Sci, 2001,186:195-204.
 [10] Yaremchenko A A, Kharton V V, Avdeev M, et al. Oxygen permeability, thermal expansion and stability of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - SrAl_2O_4 composites [J]. Solid State Ionics, 2007,178:1 205-1 217.
 [11] Tan L, Yang L, Gu X H, et al. Influence of the size of doping ion on phase stability and oxygen permeability of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide[J]. J Membr Sci, 2004,230: 21-27.
 [12] Schiestel T, Kilgus M, Peter S, et al. Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation [J]. J Membr Sci, 2005,258:1-4.
 [13] Wang H H, Werth S, Schiestel T, et al. Perovskite hollow-fiber membranes for the production of oxygen-enriched Air [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 6 906-6 909.
 [14] Wang H H, Tablet C, Schiestel T, et al. Hollow fiber membrane reactors for the oxidative activation of ethane[J]. Catal Today, 2006, 118:98-103.
 [15] Tan X Y, Pang Z B, Li K. Oxygen production using $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite hollow fiber membrane modules[J]. J Membr Sci, 2008,310: 550-556.
 [16] Tan X Y, Li K, Thursfield A, et al. Oxyfuel combustion using a catalytic ceramic membrane reactor [J]. Catal Today, 2008,131:292-304.
 [17] Liu S M, Gavalas G R. Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes[J]. J Membr Sci, 2005,246:103-108.
 [18] Liu S M, Tan X Y, Shao Z P, 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[J]. AIChE J, 2006,52:3 452-3 461.
 [19] Grunbaum N, Moggi L, Prado F, et al. Phase equilibrium and electrical conductivity of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. J of Solid State Chem, 2004,177:2 350-2 357.
 [20] 左艳波. 致密陶瓷透氧膜和固体氧化物燃料电池电极材料研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2007.