

煤基管状炭分离膜的制备及油水分离应用

陈永¹, 徐君², 白金锋²

(1. 海南大学热带生物资源教育部重点实验室, 海南海口 570228;

2. 辽宁科技大学, 辽宁鞍山 114002)

摘要:以煤为主要原料, 采用热成型的方法制备炭分离膜, 所制备的炭分离膜的孔径分布主要集中在 0.1 ~ 0.2 μm 。炭膜的中间层和分离层具有丰富发达的孔结构, 且孔径较均匀。炭膜的气体渗透速率的数量级达到 $10^{-5} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H_2/N_2 的理想分离系数达到 1.92。并采用煤基管状炭分离膜对油水乳浊液进行分离, 截油率达 98%。

关键词:炭分离膜; 煤基; 热成型

中图分类号: TQ051.893

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)04-0030-04

Preparation of tubular carbon membrane made from coal and its separation of oil from water

CHEN Yong¹, XU Jun², BAI Jin-feng²

(1. Key Laboratory of Tropic Biological Resources of the Ministry of Education, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Liaoning University of Sciences and Technology, Anshan 114002, China)

Abstract: Carbon separation membrane with an average pore size of 0.1 - 0.2 μm was prepared from coal by the thermal shaping. The permeation rate of H_2 through the carbon membrane can reach $10^{-5} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ with an ideal H_2/N_2 separation factor of 1.92. The mixture of oil and water can be separated by carbon separation membrane, in the process about 98% of oil can be separated.

Key words: carbon separation membrane; coal; thermal-shaping

膜分离是利用反渗透、超滤和渗析技术进行油水分离, 具有操作简便、能耗低、不污染环境等特点。目前使用的大多数是有机膜^[1-2], 其性能随使用时间的增加而降低, 因溶胀而报废, 也不能在酸性等恶劣环境下使用, 而无机膜^[3-5]具有耐高温、耐化学侵蚀、机械强度高、抗生物能力强、渗透量大和可循环使用等优点。但是制造无机膜的原料相对匮乏, 价格昂贵, 使其只能应用于一些特殊的场合, 这限制了其发展。炭膜具有无机膜的一般特点, 而且孔径可调, 因此应用前景较大^[5-9]。利用纳米碳管的规则的纳米级中空管腔, 采用定向多壁纳米碳管结合有机聚合物的方法制备了炭分离膜, 是炭分离膜发展的一个新方向^[10]。同时炭分离膜的工业应用如废水和污水处理^[11-12]、气体分离^[13-19]也越来越受到重视。笔者以廉价的煤为原料, 加入高分子粘结剂制备煤系高分子热塑性材料, 继而采用热成型的方法将其挤压成管状原膜, 再经炭化和改性等工艺制备成炭分离膜, 并开展了油水分离实验研究。

1 实验部分

1.1 原料与配比

实验所用的煤为无烟煤和焦煤, 无烟煤由鞍山钢铁公司提供, 焦煤由鞍钢化工总厂提供。本实验采用的粘结剂是由聚乙烯醇和橡胶(质量分数分别为 57% 和 43%) 在 80℃ 下, 经热炼机混合热炼制备成。焦煤、无烟煤和粘结剂的质量分数分别为 50%、15% 和 35%。

1.2 炭分离膜的制备

煤经球磨机粉碎至 200 目筛以下, 加入复合粘结剂, 在热炼机上混合热炼成煤塑料后, 混合温度为 80℃。经挤出机在 120℃ 挤压成管状原膜, 在管式炉中 N_2 保护下, 高温炭化得到炭支撑膜。炭支撑膜的内径为 11 mm, 外径为 14 mm, 壁厚为 1.5 mm, 管长根据需要可任意截取。温度控制由 AI-708P 型人工智能程序控温仪按设定的程序控温。

1.3 油水分离

将煤油和蒸馏水,并加入亲油型表面活性剂进行乳化,配制了3种不同浓度的油水乳化液(质量分数为4%、2%、1%),模拟工业废水,采用所制备的分离膜进行油水分离过滤实验,其分离效果用透过液油的质量分数和透过液通量表示。

2 结果与讨论

2.1 原膜在炭化中的失重情况

为了确定炭膜在炭化过程中的质量变化情况和炭化终温。首先在不同的炭化温度下对原膜炭化,并且做出失重曲线。原膜放在管式炉的恒温区中,在氮气保护下,升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,炭化温度为 $200\sim 900^{\circ}\text{C}$ 。达到炭化终温后,停止加热,自然降至室温。准确地测量炭化前后样品的质量,并计算炭化后的收率。

不同温度下的炭化收率如图1所示。随着炭化温度升高,炭化收率逐渐降低。 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间,收率变化较大,煤以解聚和分解反应为主,生成并排出大量的挥发物。析出挥发分速率很大,同时形成胶质体,它对以后生成半焦的孔结构性能可能产生很大的影响。当温度高于 500°C 时,失重速率减慢。 600°C 以后剧烈的分解反应基本结束,但仍有少量气体析出,此时缩聚反应占主导地位。由此得出结论,制备炭支撑膜的温度应不小于 600°C 。

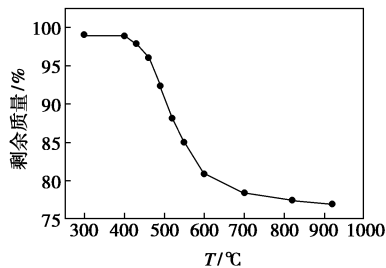


图1 原膜的失重曲线

2.2 炭化条件对炭支撑膜性能的影响

在氮气保护下炭化升温速率 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、炭化终温恒温时间30 min、炭化温度在 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 的条件下,不同炭化温度制备的炭支撑膜对气体渗透速率、分离系数的影响较大。气体渗透速率测试在室温下进行,用 H_2 和 N_2 作为渗透气体, H_2 或 N_2 经稳流阀和针阀进入炭支撑膜,通过针阀调节炭支撑膜两侧的压力差为 0.4 MPa ,在操作压差的推动下,气体扩散通过炭膜,气体的渗透速率由皂泡流量计中的皂泡流速计算,其结果见图2。可以看出,随着制备炭

膜的炭化温度升高,炭膜的气体渗透速率先升高而后下降。这是因为在 800°C 以前分解反应占主导地位,小分子气体挥发,产生大量的通道,孔隙率增加,气体渗透速率升高。在 800°C 以后,分解反应基本结束,缩聚反应占主导地位使得膜孔径缩小,导致气体渗透速率下降。

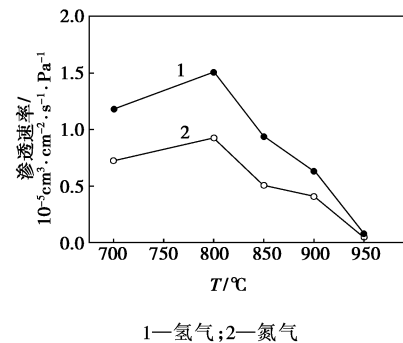


图2 炭化温度对渗透速率的影响

由图3可见,在 850°C 以前随着炭化温度升高,气体分离系数有所增加,这与膜孔径缩小有关。温度超过 850°C ,气体的理想分离系数下降明显,这是由于高温收缩产生了少量的微裂纹,同时,经扫描电镜观察,炭化温度为 900°C 和 950°C 时制备的炭膜中有一些微裂纹。

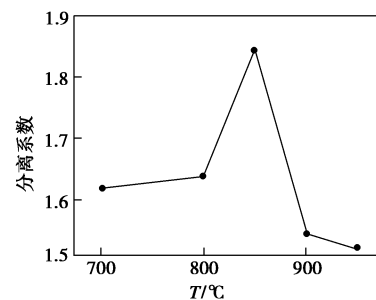


图3 炭化温度对分离系数的影响

图4是升温速率对炭支撑膜气体渗透速率、分离系数(常温下测试)的影响,可以看出随着升温速率的提高,气体的渗透速率呈下降的趋势。

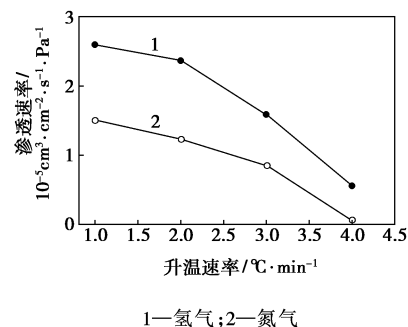


图4 升温速率对渗透速率的影响

图 5 为升温速率对气体理想分离系数的影响,当升温速率增加时,分离系数先增加然后下降。这是因为炭支撑膜孔结构的形成受到炭化过程中气体产生的速度、气体扩散速度以及炭化时间等的影响。升温速率大,使得在较短时间,剧烈分解反应产生大量的气体,容易形成大孔。升温速率小,则炭化时间长,分解反应进行得充分,炭膜孔隙率发达,导致渗透速率大,分离系数也较大。升温速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的分离系数小于升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的分离系数,这可能是升温速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,在 $800\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区域的缩聚反应时间较 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时延长一倍,产生了微裂纹,故分离系数下降。

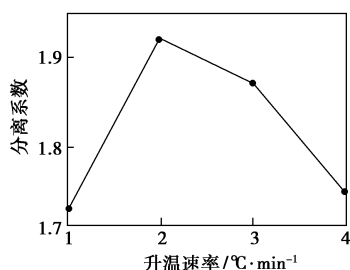


图 5 升温速率对分离系数的影响

2.3 炭支撑膜的最大孔径、孔径分布与孔结构

实验采用气体压泡法测量所制备的炭支撑膜的孔径分布,即测定不同压力下气体透过炭膜的通量,按照文献[2]推荐的方法计算炭膜的孔径分布,如图 6 所示。气体压泡法选用异丙醇为润湿剂,透过气为氮气,测定温度为室温。炭支撑膜的制备条件:炭化温度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、炭化终温恒温时间 30 min 、升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。所制备的炭分离膜的孔径主要集中在 $0.1\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$,平均孔径 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 左右,最大孔径为 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ 。

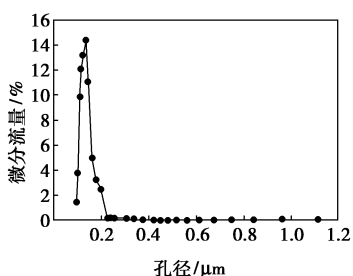


图 6 孔径与微分流量曲线

扫描电镜(SEM)观察表明所制备的炭分离膜为非对称的复合膜,由分离层(外表面)、中间层和支撑层组成。中间层和外表面的结构如图 7,可见无论是中间层还是分离层均有丰富发达的孔结构,但分离层的孔径要相对小些。

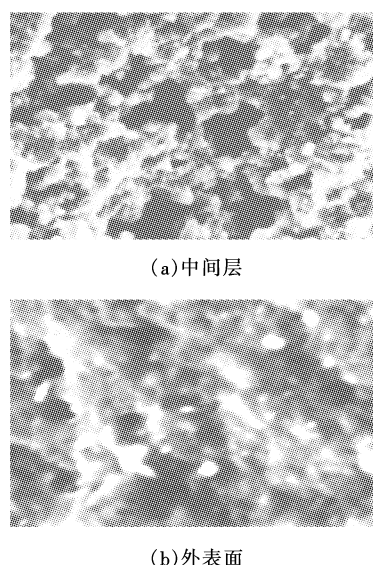
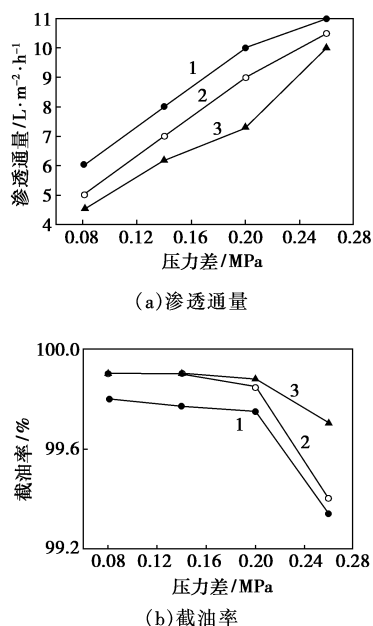


图 7 炭支撑膜 SEM 照片

2.4 油水混合物分离

将油、水及乳化剂按一定的比例配置成油水乳化液,考察炭膜的分离效果,用分光光度计测试溶液中油的浓度。所用的炭支撑膜的制备条件是:氮气保护下炭化升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、炭化终温 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、炭化终温恒温时间 30 min 。

不同浓度的油水乳化液(质量分数为 4% 、 2% 、 1%)在不同压差下炭支撑膜的液体分离性能见图 8。采用文献[4]推荐的方法进行过滤实验,测试温度为室温。



油水乳化液质量分数:1—1%;2—2%;3—4%

图 8 压差对渗透通量和截油率的影响

图 8(a)是不同浓度油水乳化液的渗透通量随

压力变化曲线图,可见油水乳化液的通量随着压差的增加也呈增加趋势。但在压差达到 0.2 MPa 后增加趋势减小,这是由于乳化液中含有油相,而膜产生亲油性,在一定的压力下操作稳定后,在膜表面上会形成一定浓度的油层,而且油的黏度比水大,导致料液透过膜时受阻。对于不同浓度的料液,通量与压力的关系基本上一致,但随料液浓度的减少透过膜的阻力变小,通量增大。

实验测试了不同浓度乳化油水的透过液含油量与膜两侧压差的关系。同一浓度下乳化油的渗透液的含油量随压差的增大而呈增大的趋势,截油率下降。压差与截油率的关系如图 8(b)所示,同一压差下,随着料液浓度的降低,截油率下降。炭支撑膜对油水混合物的分离效果很好,在实验条件下 3 种浓度油水乳化液的油相截留率达 98% 以上。

炭膜使用一段时间后,渗透速率下降,取下炭膜,再在氮气保护下高温炭化,其分离能力可得到恢复,能够重复使用。

3 结语

以煤为主要原料,加入粘结剂,经热成型、炭化制备炭支撑膜为非对称复合膜,由分离层、中间层和支撑层组成,其分离层和中间层均有丰富发达的孔结构,且孔径较均匀。 H_2 渗透率达 $10^{-5} \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 数量级, H_2/N_2 的理想分离系数为 1.85。孔径主要集中在 $0.15 \mu\text{m}$ 左右,最大孔径为 $2.1 \mu\text{m}$ 。炭支撑膜对油水乳化液具有很好的分离性能,截油率达到 98%。

参考文献

- [1] 姚红娟,丁宁,王晓琳.膜分离技术在染料行业中的应用研究进展[J].现代化工,2003,23(12):15-19.
- [2] 张守海,蹇锡高,杨大令.新型耐高温分离膜用高分子材料[J].现代化工,2002,22(增刊):203-205.
- [3] Szaniawski A R, Spencer H G. Microfiltration of pectin solutions by a ti-

- tanium dioxide membrane [J]. Key Engineering Materials, 1991, 61: 243-248.
- [4] Venkataraman K, Choate W T, Torre E R. Characterization studies of ceramic membranes a novel technique using a coulter porometer [J]. Journal of Membrane Science. 1988, 39: 259-271.
- [5] Sau S M, Ismail A F. Fabrication of carbon membranes for gas separation: A review [J]. Carbon, 2004, 42: 241-259.
- [6] 王同华,魏微,刘淑琴,等.管状多孔炭膜的研究[J].新型炭材料,2000,15(1):6-11.
- [7] 王同华,刘淑琴,尤隆渤.煤基管状炭膜支撑体的研究[J].煤炭转化,1998,21(3):77-80.
- [8] 王振余,郭树才.热缩聚煤沥青压型制备分子筛炭膜[J].炭素技术,1997,3:1-3.
- [9] 王振余,郭树才.炭膜处理染料水溶液的研究[J].膜科学与技术,1997,17(5):7-10.
- [10] Hinds B J, Chopra N, Rantell T, et al. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes [J]. Science, 2004, 303: 62-65.
- [11] 白金锋,段世慈. PAN 基中空纤维炭膜炭化条件的研究[J].燃料化学学报,1997,25(1):85-89.
- [12] Bae S D, Sagehashi M, Sakoda A. Activated carbon membrane with filamentous carbon for water treatment [J]. Carbon, 2003, 41: 2973-2979.
- [13] 李新贵,刘睿,黄美荣.炭膜制备及其高效氧氮分离性能[J].新型炭材料,2004,19(1):69-76.
- [14] Asaeda M, Kitao S. Separation of molecular mixtures by inorganic porous membrane of ultra pores [J]. Key Engineering Materials, 1991, 62: 295-300.
- [15] Koresh J E, Soffer A. Mechanism of permeation through molecular sieve carbon membrane [J]. J Chem Soc Faraday Trans:1, 1986, 82: 2056-2063.
- [16] Wang Shusen, Zhen Meiyun. Carbon membranes for gas separation [J]. Separation Science and Technology, 1996, 31(16): 2299-2306.
- [17] Rao M B, Sircar S. Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow [J]. Journal of Membrane Science, 1993, 85: 253-264.
- [18] Hatori H, Takagi H, Yamada Y. Gas separation properties of molecular sieving carbon membranes with nanopore channels [J]. Carbon, 2004, 42: 1169-1173.
- [19] Steel K M, Koros W J. Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties [J]. Carbon, 2003, 41: 253-266. ■

空气产品公司扩建中国技术中心

2007年3月15日全球多种气体和化工产品制造公司——空气化工产品公司(简称空气产品公司, Air Products, 纽约证券交易所代码: APD)宣布在中国上海的中国技术中心的扩建工程顺利完成,以支持公司快速增长的亚洲业务发展。扩建后的技术中心与空气产品公司在日本、韩国和台湾地区的区域内技术中心形成优势互补关系。

扩建的部分毗邻技术中心原址,在原有的聚氨酯鞋底机械设备基础上又配备了高压聚氨酯发泡和聚氨酯喷涂机械设备,还设置有水性喷漆实验室用于喷漆开发。新扩建的技术中心还有一个通用实验室、有更大化学品存储空间和办公面积来推进新应用和产品开发、技术服务和为区域

内气体、功能材料和电子等各类业务提供分析研究。

新建的中国技术中心将有助于空气产品公司提升综合实力,并为亚洲区的重点客户提供更多的材料解决方案和更贴近的服务。这些重点客户遍及聚氨酯、涂料、油墨、粘合剂、土木工程、个人保健、清洁、采矿、油田等领域。这些分类市场的年增长率在 10% 以上,这个增长率还将随着中国向世界级制造中心迈进而有所增加。

最近,公司在亚太区继续加大研发投入,分别扩展了韩国、台湾地区的电子技术研发中心,以及日本的功能材料技术中心。电子和功能材料业务是空气产品公司在全球的四大大业务之一。(王峰峰)