

液-液置换法测试超滤膜孔径及其分布的研究

诸爱士, 林贤诉, 高 兴

(浙江科技学院 生物与化学工程学系, 浙江 杭州 310023)

摘 要: 利用液-液置换法测定了醋酸纤维 CA 超滤膜及聚丙烯腈 PAN 超滤膜的孔径及孔径分布。研究了测试流程、浸润-渗透体系对测定结果的影响及其测定的重复性等。结果表明, 该方法可用于测定超滤膜的孔径及孔径分布, 并且具有操作简便、测试压力接近膜工作压力等优点。

关键词: 液-液置换法; 超滤膜; 孔径; 孔径分布; 测量

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2004)04-0239-05

在超滤膜应用领域中, 对膜的表征主要是水通量、膜孔径及孔径分布或切割分子量及材料特性。多孔膜的孔径分布与其渗透分离性能密切相关, 目前尚无一种统一的孔径分布表征方法。常用的膜孔径及孔径分布测试方法主要有: 流速法、压汞法、电镜法、气体吸附及脱附法、泡压法(气体渗透法)、渗透孔度法等, 但 these 方法在测试超滤膜时都存在不足之处^[1~4]。

液体流速法测平均孔径时, 需预先测膜孔隙率, 该方法主要用于微滤膜, 若用于超滤膜则结果失真; 压汞法所测出的孔为空隙孔, 不全是贯穿膜的“活性孔”, 且所需测试的压力大, 引起试样变形而使得结果不真实, 因此, 该法不适用于超滤膜孔径的测定; 电镜法比较直观, 但属破坏性检测, 也只能得到局部信息; 气体吸附-脱附法测得的是空隙孔, 不同于分离膜的贯通孔, 也不适用于超滤膜孔径及孔径分布的测定; 泡压法(又称气体渗透法)只局限于测定膜孔中的最大孔径, 用于小孔径超滤膜的测定时所需压力远高于膜的使用压力, 故一般认为只适用于微滤膜的测定^[2,5]。

利用微孔内的两相平衡和渗透性质的置换法属于置换检测技术, 可直接测定膜的“活性孔”的分布。由于泡压法中气液表面张力大, 导致测试压力高, 而超滤膜的操作压差一般在 0.1~0.7 MPa。因此, 选用表面张力小的液-液体系来代替气-液体系, 就能大幅度地降低测试所需压力, 使测定时的压差在 1.5 MPa 以内即可得到完整的 $P \sim Q$ 关系图。本文选用正丁醇-水体系, 用不同的测试流程测定了 CA 超滤膜与 PAN 超滤膜的孔径及孔径分布。

1 液-液置换法的原理

本文采用的液-液置换法的实质是一种利用毛细管作用原理进行测量的方法。液-液置换法测试膜孔径及孔径分布的示意图见图 1。

当多孔膜的膜孔被一种液体(浸润剂)所充满时, 另一种作为渗透剂的与该浸润剂不互溶的液体要通过膜孔所需的压力与膜孔半径存在的关系可由

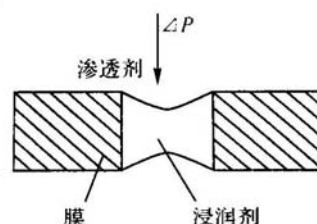


图 1 测试体系示意图

收稿日期: 2004-04-19

基金项目: 浙江省教育厅科研基金资助项目(20020338)

作者简介: 诸爱士(1966—), 男, 浙江湖州人, 副教授, 主要从事化工教学与研究。

Laplace 方程表述如下^[6]:

$$\Delta P = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \quad (1)$$

式(1)中: ΔP ——压力差,MPa; r ——孔半径,m; σ ——两液体间界面张力,N/m; θ ——浸润剂与膜孔壁之间的接触角,(°)。

由上述可见,当膜两侧的压差大于 $\frac{2\sigma\cos\theta}{r}$ 时,毛细管内的液体将被渗透剂所置换,如已知液体间的界面张力 σ 和接触角 θ ,则可利用式(1)由 ΔP 计算对应的孔半径 r 为:

$$r = \frac{2\sigma\cos\theta}{\Delta P} \quad (2)$$

随着压力的增加,渗透剂依次被压通过膜中小孔,此时流量为 Q_i ,当膜上所有孔都被渗透剂替代后,再减压测定渗透剂通过膜的实际流量 Q_0 ,在湿膜流量 Q_i 达到 Q_0 的50%处,定为平均孔径 r_m 。

现选择正丁醇-水作为测试体系,假设膜完全被浸润剂润湿,即 $\theta = 0^\circ$,并且在孔径分布内的膜孔长度相等,则可得到膜的孔径分布。

根据 Hagen-Poiseuille 定律:

$$Q = \frac{n\pi r^4 \Delta P}{8\mu L} \quad (3)$$

式(3)中: Q ——所测流量,mL/min; n ——孔数量; μ ——流体黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; L ——孔长,m。

设半径为 r_i 的膜孔数量为 n_i ,则对于被浸润剂润湿的膜而言,压力差达到 ΔP_i 时所有孔径大于 r_i 的膜孔都被渗透剂替代,此时的流量 Q_i 是所有孔径大于 r_i 的膜孔在 ΔP_i 下所通过流量的总和,为:

$$Q_i = \sum_{k=1}^i \frac{n_k \pi r_k^4 \Delta P_i}{8\mu L} = \frac{\pi \Delta P_i}{8\mu L} \sum_{k=1}^i n_k r_k^4 \quad (4)$$

同样,所有孔径大于 r_{i-1} 的膜孔在压力差为 ΔP_{i-1} 时所通过流量的总和为:

$$Q_{i-1} = \sum_{k=1}^{i-1} \frac{n_k \pi r_k^4 \Delta P_{i-1}}{8\mu L} = \frac{\pi \Delta P_{i-1}}{8\mu L} \sum_{k=1}^{i-1} n_k r_k^4 \quad (5)$$

由式(4)和式(5)推得:

$$n_i = \frac{8\mu L}{\pi r_i^4} \left(\frac{Q_i}{\Delta P_i} - \frac{Q_{i-1}}{\Delta P_{i-1}} \right) \quad (6)$$

而半径为 r_i 的膜孔总体积 V_i 为:

$$V_i = n_i \pi r_i^2 L = \frac{8\mu L^2}{r_i^2} \left(\frac{Q_i}{\Delta P_i} - \frac{Q_{i-1}}{\Delta P_{i-1}} \right) \quad (7)$$

假设膜被浸润剂充分润湿,那么 $\cos\theta = 1$, $r_i = \frac{2\sigma}{\Delta P_i}$,则:

$$V_i = 8\mu L^2 \frac{\Delta P_i^2}{4\sigma^2} \left(\frac{Q_i}{\Delta P_i} - \frac{Q_{i-1}}{\Delta P_{i-1}} \right) = 2\mu L^2 \frac{\Delta P_i^2}{\sigma^2} \left(\frac{Q_i}{\Delta P_i} - \frac{Q_{i-1}}{\Delta P_{i-1}} \right) \quad (8)$$

令 $\frac{2\mu L^2}{\sigma^2} = K$ 为常数,那么:

$$V_i = K \Delta P_i^2 \left(\frac{\Delta P_{i-1} Q_i - \Delta P_i Q_{i-1}}{\Delta P_i \Delta P_{i-1}} \right) = K \frac{\Delta P_i}{\Delta P_{i-1}} (\Delta P_{i-1} Q_i - \Delta P_i Q_{i-1}) \quad (9)$$

于是,膜孔径分布函数为:

$$f(r) = \frac{\frac{V_i}{\sum_{i=1}^{\infty} V_i}}{(r_{i-1} - r_i)} = \frac{\Delta P_i (\Delta P_{i-1} Q_i - \Delta P_i Q_{i-1})}{(r_{i-1} - r_i) \Delta P_{i-1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\Delta P_i}{\Delta P_{i-1}} (\Delta P_{i-1} Q_i - \Delta P_i Q_{i-1})} \quad (10)$$

实验中测定相应的压差与流量的数据即可, $\Delta P \sim Q$ 的关系示意图见图2,以下各实验图省略。

2 实验

2.1 膜

本文所用膜为孔径较小的醋酸纤维 CA 超滤膜与孔径较大的聚丙烯腈 PAN 超滤膜。

2.2 实验测试装置流程

2.2.1 流量控制流程 本流程用恒流泵控制流量,用压力表直接测量压力。主要设备是:直流稳压电源(QJ15021-15V, 2A, 宁波方正电器厂),恒流泵(YSB-2 型,中科院上海分院科学仪器厂),微滤器(自制),测试池(自制),秒表,原料池。装置如图 3 所示。

2.2.2 压力控制流程 本流程用压缩泵提供稳定的压力,用毛细管流量计测量流量。主要设备是:气体压缩泵(WY-52A 浙江工业大学萧山压缩泵厂),调压阀(台湾亚德 BL-4000),减压阀(台湾亚德 BL-4000),精密压力表(杭州压力表厂),测试池,不同孔径刻度管,秒表。装置如图 4 所示。

2.3 实验方法

实验用正丁醇-水(将正丁醇和水充分混合,然后静置,使溶液分层,上面的为醇相,下面的为水相)作为液-液体系进行测试。实验时,预先将膜浸于水相中(被正丁醇饱和的水相作浸润剂),充分润湿后取出,放入测试池测试(用水饱和的正丁醇醇相作渗透剂,醇相加压时,把膜中的水相驱赶出来);或反之。在流量控制流程中,在一定的流量下用压力表直接读出压力;在压力控制流程中,在一定压力下用刻度管流量计测量出液体透过膜孔的流量。

3 结果与讨论

3.1 流量控制流程测试超滤膜孔径及其分布

3.1.1 同一液-液体系测不同膜孔径与分布 用醇相作渗透剂,水相作浸润剂(表面张力为 $1.95 \times 10^{-3} \text{ N/m}^2$, 20°C),对平均孔径 12 nm 与 20 nm 的 CA 膜和平均孔径 40 nm 的聚丙烯腈膜进行了测定,孔径与分布结果分别如图 5、6、7 所示。

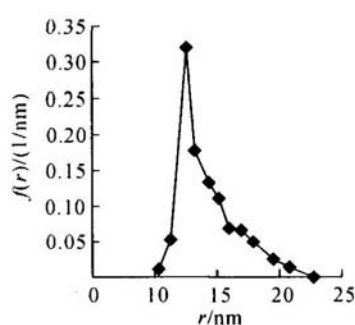


图 5 CA12 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系

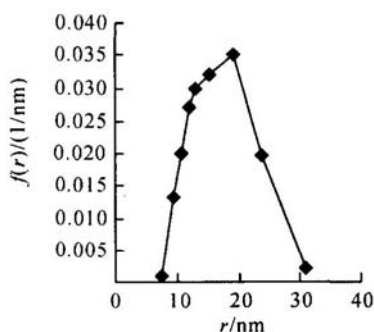


图 6 CA20 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系

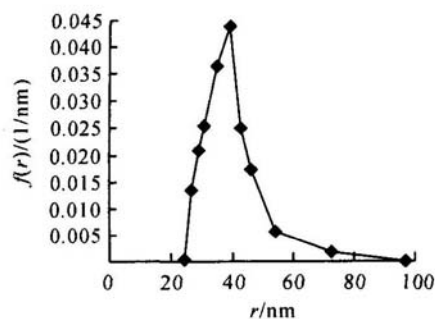


图 7 PAN 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系

从图中可以看出,平均孔径 12 nm 与 20 nm 的 CA 超滤膜的平均孔径分别为 12.5 nm(相对误差为 4.17%)与 19.14 nm(相对误差为 -4.3%);聚丙烯腈超滤膜的平均孔径为 40.2 nm(相对误差为 0.5%),基

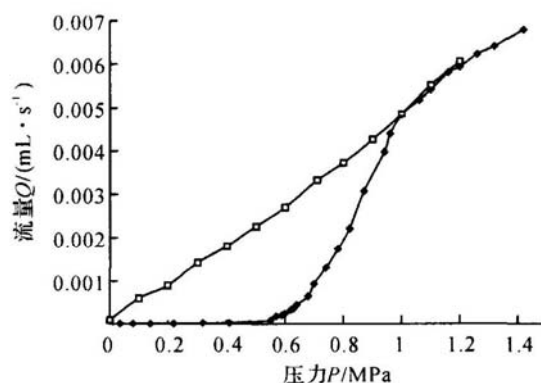


图 2 测试结果 $\Delta P \sim Q$ 关系图

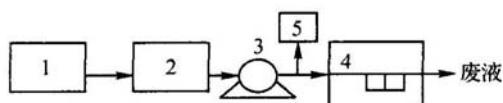


图 3 流量控制流程实验装置流程图

1 原液池;2 微滤器;3 恒流泵;4 测试池;5 压力表

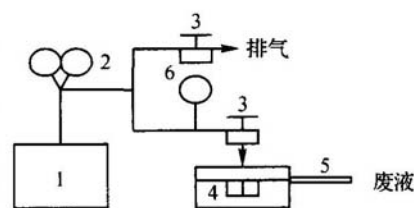


图 4 压力控制流程实验装置流程图

1 气体压缩泵;2 调压阀;3 控制阀;
4 测试池;5 刻度管;6 精密压力表

本无误差,说明该实验体系具有测试膜的孔径范围广的特点,特别适合用于大孔径膜的测试。

3.1.2 同一液-液体系对同一膜的重复测试 对平均孔径为 12 nmCA 超滤膜进行了多次重复性测试,其中一次的结果见图 8。第二次测试得到的平均孔径为 12.2 nm,两者相差 2.4%,形状也基本一致,说明该测试方法的重复性和稳定性好。

3.1.3 同一液-液体系对同一膜的不同处理比较 用平均孔径 5.5 nm 的 CA 超滤膜,以水相浸泡膜、用醇相置换水相(正丁醇-水),以及用醇相浸泡膜、用水相置换醇相(水-正丁醇)来进行测试,其测试结果分别如图 9、10 所示。

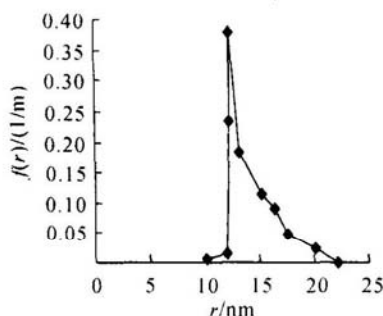


图 8 CA12 超滤 $f(r)$ 与孔径 r 关系

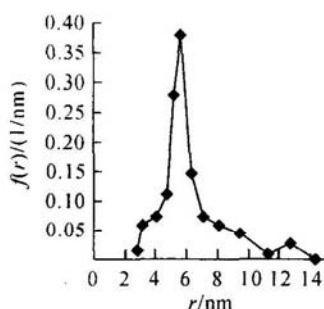


图 9 CA 超滤膜正丁醇-水 $f(r)$ 与孔径 r 关系

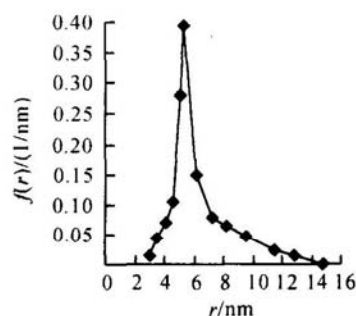


图 10 CA 超滤水-正丁醇 $f(r)$ 与孔径 r 关系

由图 9、10 可以得到平均孔径分别为 5.65 nm 与 5.29 nm,前者相对误差为 1.64%,后者相对误差为 -3.82%。这是因为大多数膜的亲油性比亲水性要好,醇相泡膜后膜会溶胀,导致膜孔变小,所以,用醇相置换水相能得到较好结果,实验中未作说明的均为该处理方法。

3.2 压力控制流程测试超滤膜孔径及其分布

3.2.1 同一液-液体系对不同膜的测试 测定了平均孔径 20 nm 与 5.5 nm 的 CA 膜和平均孔径 40 nm 的 PAN 膜,结果如图 11、12、13 所示。

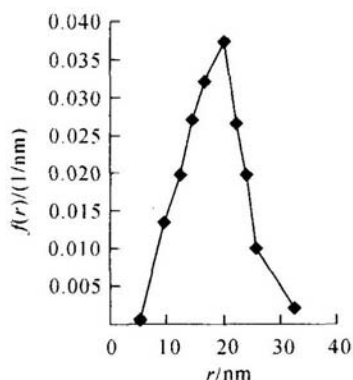


图 11 CA20 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系

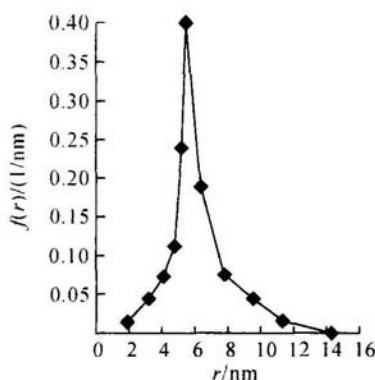


图 12 CA5.5 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系

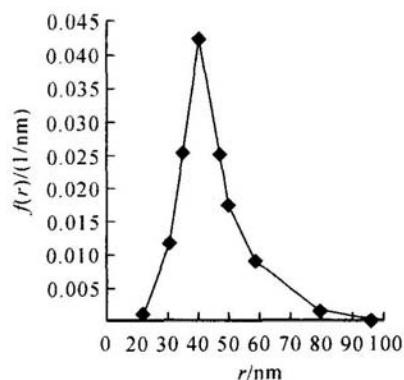
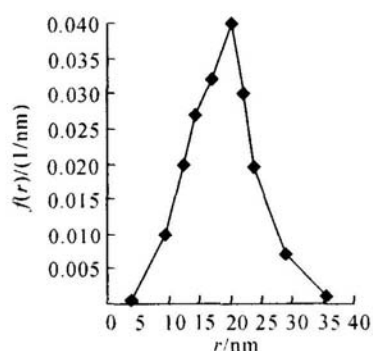
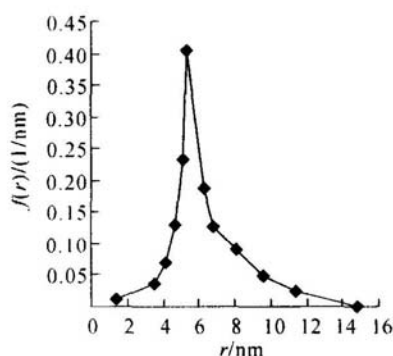
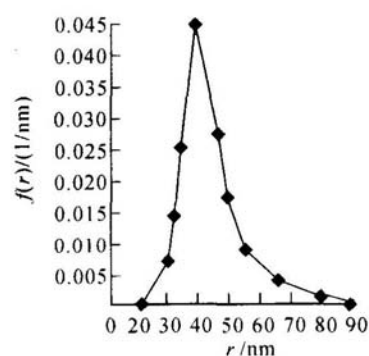


图 13 PAN 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系

从图 11、12、13 中看出,CA20 膜的平均孔径为 20.0 nm,无误差;CA5.5 膜的平均孔径为 5.45 nm,相对误差为 -0.9%,PAN 膜的平均孔径为 40.0 nm,无误差。说明该实验体系具有同流量控制体系一样的特点。

3.2.2 同一液-液体系对同一膜的重复测试 对 20 nm 与 5.5 nm 的 CA 膜和 40 nm 的 PAN 膜进行了重复性测试,结果如图 14、15、16 所示。

从图 14、15、16 中看出,CA20 膜的平均孔径为 20.0 nm,无误差;CA5.5 膜的平均孔径为 5.37 nm,相对误差为 -2.36%,两次相差 1.45%;PAN 膜的平均孔径为 39.2 nm,相对误差为 -2.0%。两次相差 2.0%。说明该测试方法的重复性好,方法可操作性强,误差小。

图 14 CA20 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系图 15 CA5.5 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系图 16 PAN 膜 $f(r)$ 与孔径 r 关系

3.3 两种控制流程的比较分析

从分别用以上两种测试流程对 20 nm 和 5.5 nm 的 CA 膜以及 40 nm 的 PAN 膜的测试结果图 6 与图 11、图 9 与图 12、图 7 与图 13 比较来看,两者图形与数据基本一致,即这两种控制方法均可用来测试超滤膜的孔径及孔径分布。只是流量控制流程,压力损失大,恒流泵流量有波动,故压力表读数不稳定;压力控制流程是用压缩空气提供恒定的压力源,将测试池上方原液池内的液体压过膜孔,然后用下方的刻度管和秒表测量流量,其压力稳定,但不易读数,操作误差较大,需多次测试。

4 结 论

实验结果表明,液-液置换法可用于超滤膜孔径及孔径分布的测定。该方法具有操作简便稳定、测试压力接近超滤膜工作压力、不损坏膜结构、测定结果重复性可靠、可测孔径范围宽等优点。

参考文献:

- [1] 朱长乐,刘荣娥. 膜科学技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,1992. 74—83.
- [2] 莫剑雄,罗菊芬. 液-液界面法测超滤膜孔径及孔径分布[J]. 水处理技术,1996,22(5):254.
- [3] 黄培,徐南平,时钧. 液体排除法测定多空陶瓷膜孔径分布[J]. 南京化工大学学报,1998,20(3):45—50.
- [4] 王 湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社,2000. 236—243.
- [5] 吕晓龙. 超滤膜孔径及孔径分布的测定方法 I. 常用测定方法讨论[J]. 水处理技术,1995,21(3):137—141.
- [6] Meguire K S, Lawson K W, Lloyd D R. Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes[J]. J of Membr Sci,1995,99:127—137.

Study on determining pore size and pore size distribution of ultrafiltration membrane by liquid-liquid displacement method

ZHU Ai-shi, LIN Xian-su, GAO Xing

(Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The pore size and the pore size distribution of CA and PAN UF membrane were determined by liquid-liquid displacement method. The influence of determining process and wetting liquid and displacing liquid on the determined results were investigated. Two tests were run by using the same membrane and system. The results show that liquid-liquid displacement could determine the pore size and pore size distribution of UF membrane. This method is easy to use and its pressure is relatively low (near the operation pressure).

Key words: liquid-liquid displacement method; ultrafiltration membranes; pore size; pore size distribution; measurement