

董泽亮, 张艳萍, 赵静红, 等. 多孔分离膜孔径测定方法[J]. 净水技术, 2025, 44(11): 148–156.

DONG Z L, ZHANG Y P, ZHAO J H, et al. Determination methods for pore size of porous separation membranes [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(11): 148–156.

多孔分离膜孔径测定方法

董泽亮*, 张艳萍, 赵静红, 高春娟

(自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘 要 【目的】 孔径是多孔分离膜及产品的重要结构参数,其决定了分离膜的渗透和截留性能。为了准确测定多孔分离膜的孔径参数,并能够根据研究和应用的需要,需要合理地选择孔径测定方法。【方法】 文章开展了气-液置换法、液-液置换法、标准粒子法测试多种不同材质和孔径的微滤膜、超滤膜、纳滤膜的对比研究;建立了液-液置换法测试平板膜和中空纤维膜孔径的详细过程。【结果】 气-液置换法以气体渗透过程为基础,操作简单,测试压力高,气体流量大,膜样品的形变和气流“夹带”过程会造成孔径测定结果偏大和孔径分布偏窄,仅适用于测定微滤膜的孔径参数;标准粒子法以微粒分散液的渗透过程为基础,可用于微滤膜、超滤膜平均孔径的测定。测试过程中存在着膜孔对测试粒子的吸附和“架桥”现象,使孔径测定结果偏小,且无法测得孔径分布,但测定结果能够真实反映分离膜对不溶性微小颗粒的截留性能;液-液置换法以液体渗透过程为基础,操作过程复杂,测试条件苛刻,但测定结果准确,适应范围广,可用于微滤膜、超滤膜、大孔径纳滤膜孔径和孔径分布的测定,尤其适用于液体分离膜孔径参数的测定,测定结果能够准确反映膜的孔结构特征和实际应用性能。【结论】 研究结果明确了3种方法的特点和适用性,进一步完善了分离膜孔径测定的方法体系。在实际应用过程中,可以根据膜产品的特征和实际用途,选择合适的测定方法。

关键词 多孔膜 孔径分布 置换法 标准粒子法

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)11-0148-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.11.017

Determination Methods for Pore Size of Porous Separation Membranes

DONG Zeliang*, ZHANG Yanping, ZHAO Jinghong, GAO Chunjuan

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR<Tianjin>, Tianjin 300192, China)

Abstract [Objective] The pore size is an important structural parameter for porous separation membranes and separation membrane products, which determines the permeability and retention properties of the separation membranes. In order to accurately obtain the pore size parameters of porous separation membranes and choose a reasonable pore size test method according to research and application needs. [Methods] Gas-liquid displacement method, liquid-liquid displacement method and standard particle method had been studied on pore size measurement of microfiltration membranes, ultrafiltration membranes and nanofiltration membranes with different materials and pore sizes in this paper. The detailed process of testing the pore size of flat membranes and hollow fiber membranes by liquid-liquid displacement method had been established. [Results] The gas-liquid displacement method based on the gas permeation process could be operated easily and only obtain the pore size parameter of microfiltration membranes. The test pressure was high and the gas flow rate was large in the testing process, the process of the membrane sample deformation and the gas-liquid entraining will cause the pore size measurement result to be larger and the pore size distribution to be narrower. The standard particle method based on the permeation process of particle dispersion liquid could be used to measure the mean pore size of microfiltration membranes and ultrafiltration membranes. There existed the adsorption and bridging phenomenon of membrane pores on the test particles in the testing process, which caused the pore size measurement result to be less than the true values, and the pore size distribution could not be obtained by the standard particle method, but the measurement result could truly reflect the retention performance

[收稿日期] 2025-03-31

[基金项目] 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2021-T06)

[通信作者] 董泽亮(1984—),男,高级工程师,主要从事分离膜制备及检测评价技术研究等工作, E-mail: dzl4128@163.com。

of separation membrane for insoluble particles. The liquid-liquid displacement method was based on the liquid permeation process, the operation process was complex and the testing conditions were strict, but the measurement result were accurate, which could be widely used to measure the pore size distribution of microfiltration membranes, ultrafiltration membranes and large pore nanofiltration membranes, especially for testing the pore size parameter of liquid separation membrane, the test result could accurately reflect the pore structure characteristics of the membrane and the practical application performance. [**Conclusion**] The experiment result has clarified the characteristics and applicability of three method, which further improves the method system for the determination of pore size of separation membranes. In practical applications, the appropriate test method can be selected based on the characteristics and actual uses of the membrane products.

Keywords porous membrane pore size distribution displacement method standard particle method

多孔膜分离过程主要是基于物理筛分的原理,且孔隙通道是流体渗透的关键。孔径是指孔隙通道的等效直径,是分离膜孔结构的重要参数,它决定了分离膜的渗透、截留等性能。准确测定分离膜的孔径参数对膜材料的研制和膜产品的应用都具有重要的指导意义。多孔膜的孔径一般在 0.002~15.000 μm ,测试方法有置换法、标准粒子法、渗透法、吸附法、电镜法等,其中置换法和标准粒子法是目前主要的应用方法^[1-5]。实际研究中发现,各种方法的测试结果差别较大,膜产品的研制和应用人员无法明确产品的真实孔径参数,不能精确指导膜产品的研制和推广应用。

置换法也称排除法,包括气-液置换法和液-液置换法,测试过程均是基于透过膜的流体流量随压力的变化关系。实际操作过程中,首先,考察渗透相置换通过被浸润相完全浸润的膜样品的流量随压力的变化关系(置换曲线),然后,进一步考察渗透相渗透通过已被渗透相完全浸润的膜样品的流量随压力的变化关系(渗透曲线),如图 1 所示。最后,保持压力值不变,将渗透过程的渗透相流量乘以 1/2,绘制半渗透曲线,读取半渗透曲线与置换曲线交点对应的压力值(p_m),并代入式(1)可计算得到膜样品的平均孔径(d_m)。根据不同孔径区间的孔对总流量的贡献大小,通过式(2)可计算得到孔径分布^[4]。

$$d_m = -\frac{C\gamma\cos\theta}{p_m} = \frac{C\gamma\cos(180^\circ - \theta)}{p_m} \quad (1)$$

$$\eta = \left(\frac{V_1}{V'_1} - \frac{V_2}{V'_2} \right) \times 100\% \quad (2)$$

其中: d_m ——平均孔径, nm;

p_m ——半渗透曲线与置换曲线交点对应的渗透相压力, Pa;

C ——常数,取值为 2.86×10^6 ;

γ ——渗透相-浸润相间的界面张力, mN/m;

θ ——渗透相在渗透相-浸润相-膜三相间的接触角(为钝角), ($^\circ$);

η ——流量分布百分比;

V_1, V'_1, V_2, V'_2 ——不同孔径对应压力下的置换流量、渗透流量, L/min 或 mL/min。

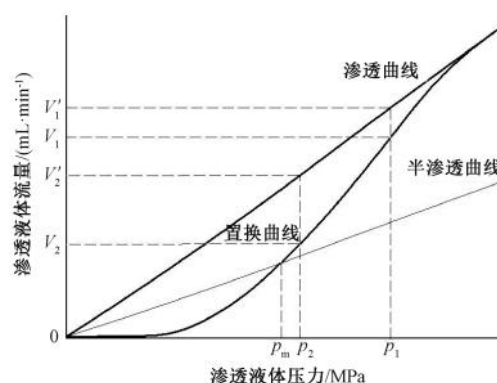


图 1 平均孔径和孔径分布计算

Fig. 1 Mean Pore Size and Calculation of Pore Size Distribution

膜孔径越小,渗透相接触角越大,则渗透相置换排出浸润相所需的压力越大。指定孔径区间的孔对总流量的贡献越大,其流量分布百分比越大^[6-7]。

气-液置换法操作简单。《分离膜孔径测试方法 泡点和平均流量法》(GB/T 32361—2015)规定了气-液置换法测试分离膜孔径的装置和操作过程^[4]。液-液置换法操作复杂,《管式陶瓷微孔滤膜测试方法》(HY/T 064—2002)规定了,可采用气-液置换法和液-液置换法测试管式陶瓷膜的孔径参数^[8],但没有给出准确、详细的测试装置和操作过程。置换法的测试原理科学,过程机理的研究也较为成熟,目前的研究方向主要是在应用方面进一步提高测试结果的准确性,如方法的适用性、测试过程的

完善、测试条件的优化、测试液体的选择、不同测试液体对膜材料的影响等^[9-11]。

标准粒子法的测试过程是基于分离膜对不同粒径标准粒子的截留情况,通过式(3)计算截留率,取截留率为90%所对应的标准粒子粒径作为膜样品的平均孔径。膜孔径越小,其对特定粒径标准粒子的截留率越高。

$$R = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_f}\right) \times 100\% \quad (3)$$

其中: R ——截留率;

ρ_p ——滤过液中标准粒子的质量浓度, mg/L;

ρ_f ——进料液中标准粒子的质量浓度, mg/L。

标准粒子法以标准粒子的水相分散液作为测试液体,在常温常压条件下运行,测试条件温和。《多孔膜孔径的测定 标准粒子法》(GB/T 38949—2020)规定了,标准粒子法测定分离膜对标准粒子截留率的试验装置和操作过程,以及计算分离膜平均孔径的详细方法,但无法测得膜样品的孔径分布。标准粒子法的测试原理较为简单,通过考察分离膜在一定条件下对标准粒子的截留情况确定膜的孔径参数。标准粒子法除可以用于测定分离膜的孔径参数外,还被用于测试膜的过滤效应,以及膜产品、装置的完整性,都是国内和国际上现行的标准测试方法。应用的标准粒子种类有聚苯乙烯粒子、二氧化硅粒子、金银粒子、磁性高分子粒子等。粒子的表面性质使其和分离膜之间具有较强的微观作用,会对分离膜的截留过程产生一定影响,从而影响测定结果^[12-14]。

本文以不同材质、孔径的平板膜和中空纤维膜为研究对象,开展了气-液置换法、液-液置换法、标准粒子法的比对研究,分析评价了各种方法的适用性和准确性,完善了液-液置换过程测试平板膜和中空纤维膜孔径的准确方法,包括测试装置和详细的操作过程,进一步完善了分离膜孔径测定的方法体系。

1 试验部分

1.1 试验仪器和试剂

试验仪器:气-液置换孔径分析仪, Porometer 3Gzh, 美国 Quantachrome Instruments 公司;液-液置

换孔径分析仪, POROLIQ 1000, 德国 Porometer 公司;接触角测量仪, SL 200KB, 美国科诺公司;动态界面参数测量仪, SDT, 德国克吕士公司;恒速搅拌器, S212, 上海申顺生物科技有限公司;电子天平, AL204, 梅特勒-托利多仪器有限公司;荧光分光光度计, F-7000, 日本日立公司;浊度计, WZS-186, 上海仪电科学仪器股份有限公司。

试验试剂:全氟烷, 分析纯, 美国 Quantachrome Instruments 公司;微粒标准物质粒子, 核工业北京化工冶金研究院;荧光微球标准粒子, 上海辉质生物科技有限公司;纯水, 美国密理博纯水机;异丁醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;高纯氮气, 天津市津泰源工业气体有限公司。

1.2 试验样品

试验样品:200 nm 聚偏二氟乙烯(PVDF)平板膜(孔径约为200 nm, 主要材质为PVDF的平板膜, 后同), 江苏某膜公司;300 nm PVDF 中空纤维膜, 四川某膜公司;200 nm 聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜, 深圳某水处理公司;50 nm PVDF 平板膜, 天津某大学;20 nm 聚醚砜(PES)平板膜, 天津某大学;10 nm 醋酸纤维素(CA)平板膜, 天津某大学;50 nm PVDF 中空纤维膜, 武汉某膜公司;40 nm PES 中空纤维膜, 杭州某膜公司;30 nm PVDF 中空纤维膜, 苏州某膜公司;10 nm 聚氯乙烯(PVC)中空纤维膜, 海南某膜公司;10 nm 中空纤维 PES 膜, 山东某膜公司;2 nm 聚砜(PS)平板式工业纳滤膜, 内蒙古某膜公司;5 nm 改性聚砜(PSF)中空纤维式工业纳滤膜, 山东某供排水公司。

1.3 试验过程

GB/T 32361—2015 中规定了气-液置换法测试孔径和孔径分布的测试装置和操作过程。平板膜制成直径约为25 mm的膜片作为测试样品, 中空纤维膜制成有效长度约为100 mm、一端开口、另一端封闭的组件, 作为测试样品。将测试样品在全氟烷中完全浸润, 后固定于气-液置换孔径分析仪, 设定测试条件和参数后运行。仪器会自动记录氮气在不同压力下置换和渗透通过测试样品的流量, 并计算得到膜样品的平均孔径和孔径分布结果。按标准 GB/T 32361—2015 中4.5小节对测试液体的要求, 宜选用在空气中与分离膜接触角接近0°的测试液体, 接触角按0°计算。全氟烷在温度为25.0℃下的表面张力为16 mN/m, 密度大、黏度小、挥发性

小,相对来说,是目前最理想的测试液体,对分离膜具有很好的浸润能力,能够实现对膜样品的完全浸润,其接触角接近 0° ,按 0° 计算。

GB/T 38949—2020 中规定了标准粒子法测定截留率和平均孔径的测试装置和操作过程,平板膜制成直径约为 75 mm 的膜片作为测试样品,中空纤维膜制成有效长度约为 350 mm、可实现错流运行的测试组件作为测试样品。将标准粒子配制成质量浓度为 (10 ± 1) mg/L 的分散液。采用错流的运行方式,测定测试样品对标准粒子的截留率。

HY/T 064—2002 中规定了采用液-液置换法测定孔径参数,但没有给出准确的测试装置和操作过程,包括样品的制备、温度的设定、测试液体的制备、界面参数的测量等过程。本文采用液-液置换法进行平板膜和中空纤维膜孔径和孔径分布测试时,利用商品化的液-液置换孔径分析仪进行自动化测试,大大提高了测试结果的准确性。仪器装置如图 2 所示。详细操作过程如下:

(1)将测试环境和测试液体温度设置为 $(25\pm 1)^{\circ}\text{C}$;

(2)将纯水和异丁醇按体积比为 3:1 的比例充分混匀,密封并静置于测试环境中 24 h,使水相(下层)和醇相(上层)彻底分层,待用;

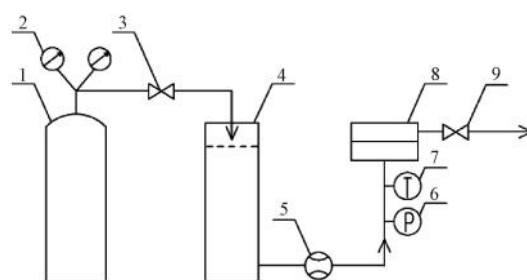
(3)采用《表面及界面张力测定方法》(SY/T 5370—2018)中规定的旋转滴法测量水相-醇相间的界面张力;

(4)向方形无色透明玻璃容器内加入适量醇相,并将方型无色透明玻璃容器置于接触角测量仪的测试台上,在醇相的环境中,测得水相与膜的接触角;

(5)平板膜裁剪成圆形膜片作为测试样品,直径不大于 25 mm;中空纤维膜制作成可实现死端运行的测试组件作为测试样品,中空纤维膜的有效长度不大于 50 mm;

(6)将测试样品用水清洗,然后用醇相洗净并浸泡使其完全浸润,待用;

(7)将测试样品从醇相内取出,固定于液-液置换孔径分析仪的测试池内,输入界面张力、接触角、测试压力范围等参数,开始运行,仪器会自动记录水相在不同压力下置换和渗透通过膜样品的流量,并计算得到膜样品的平均孔径和孔径分布结果。



注:1—气瓶;2—减压阀;3—气体压力调节阀;4—水相储槽;5—液体质量流量计;6—压力传感器;7—温度传感器;8—测试池;9—排液阀。

图 2 液-液置换孔径分析仪装置

Fig. 2 Liquid-Liquid Displacement Porosimetry

2 结果与讨论

2.1 微滤膜孔径的测定

对孔径大于 100 nm 的多孔膜(微滤膜),以 200 nm PVDF 平板膜、300 nm PVDF 中空纤维膜、200 nm PTFE 中空纤维膜为研究对象,分别采用气-液置换法、液-液置换法测试其平均孔径和孔径分布情况。

标准粒子法测试孔径需要配制一系列不同粒径大小的标准粒子测试液,测试膜样品对不同粒径标准粒子的截留率,绘制截留率-粒径关系曲线,从曲线上读取截留率为 90% 所对应的粒径作为膜样品的平均孔径,操作过程复杂耗时,且无法测得膜样品的孔径分布情况。因而,在进行标准粒子法的测试过程中,采取的方法是根据置换法的测试结果,选择粒径与置换法平均孔径测试结果相近的标准粒子,开展膜样品对该标准粒子的截留率测定试验,定性考察标准粒子法测试结果与置换法测试结果的一致性情况。

图 3~图 5 分别为 3 种膜样品的气-液置换法、液-液置换法平均孔径(d_m)和孔径分布的测试结果。表 1 为通过标准粒子法测定的 3 种膜样品对相近粒径的标准粒子的截留率结果。

由图 3~图 5 的测试结果可知,对每种膜样品,气-液置换法和液-液置换法测得的平均孔径基本一致,气-液置换法的测试结果略大。这是因为液体的表面张力较大,气-液置换过程的测试压力较高,有机膜样品存在微小的形变。实际研究中发现,气-液置换法仅适用于平均孔径在 0.15 μm 以上微滤膜孔径的测试。当膜样品的孔径较小时,会导致测试压力过高,从而引起膜样品形变严重,甚至发生

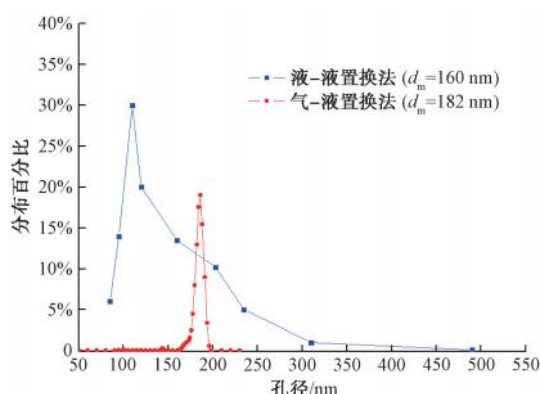


图3 200 nm PVDF 平板膜孔径测试结果

Fig. 3 Pore Size Test Results of 200 nm PVDF Flat Membrane

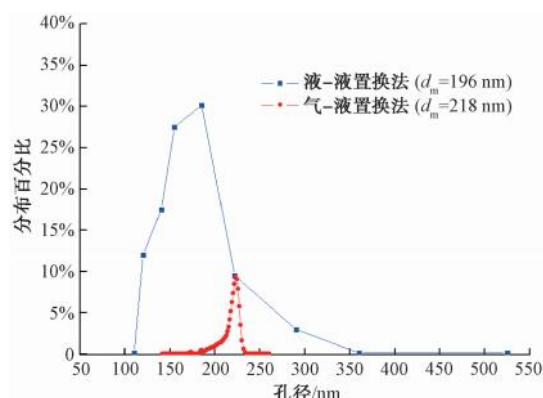


图5 200 nm PTFE 中空纤维膜孔径测试结果

Fig. 5 Pore Size Test Results of 200 nm PTFE Hollow Fiber Membrane

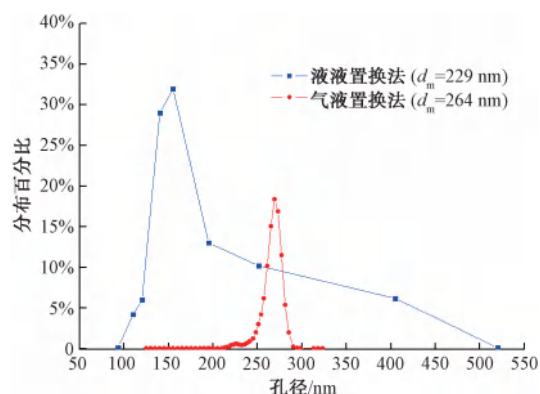


图4 300 nm PVDF 中空纤维膜孔径测试结果

Fig. 4 Pore Size Test Results of 300 nm PVDF Hollow Fiber Membrane

爆破,无法测得孔径参数。尤其是增强支撑型分离膜,如编织管增强型中空纤维膜,其耐压性能较小,准确的孔径测量值一般在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上。此外,在气-液置换法的测试过程中,膜样品裸露在空气中,不仅存在膜孔中测试液体的挥发,高压气体透过膜孔时的气流速度也较大(一般在 20 L/min 以上),气液“夹带”严重,导致部分膜孔提前“打开”,造成测试结果中,孔径值偏大,且孔径分布较窄。

液-液置换法测试孔径的过程中,液-液平衡两相间的界面张力很小,因而测试压力较小,膜样品几乎无形变。膜样品浸没在液体中,避免膜孔中测试液体的挥发,且液体透过膜孔的流速较小且非常稳

表1 微滤膜标准粒子法截留率测定结果

Tab. 1 Determination Results of Retention Rates of Microfiltration Membranes by Standard Particle Method

膜样品	标准粒子种类	标准粒子粒径/ μm	截留率
200 nm PVDF 平板膜	微粒标准物质粒子	0.164 0	100.0%
	微粒标准物质粒子	0.117 0	99.2%
	微粒标准物质粒子	0.079 1	92.1%
300 nm PVDF 中空纤维膜	微粒标准物质粒子	0.281 0	100.0%
	微粒标准物质粒子	0.164 0	96.7%
	微粒标准物质粒子	0.117 0	91.6%
200 nm PTFE 中空纤维膜	微粒标准物质粒子	0.164 0	99.8%
	微粒标准物质粒子	0.117 0	96.9%
	微粒标准物质粒子	0.079 1	90.7%

定(一般不超过 2 mL/min),克服了“夹带”现象,因而,液-液置换法的测试结果中,平均孔径值要略小于气-液置换法的测试结果,最小孔径明显小于气-液置换法的测试结果,孔径分布范围更大,更科学准

确,更符合膜的实际孔结构特征。

为验证2种置换法孔径分布测试结果中最大孔径测试结果的准确性,按照 GB/T 32361—2015 中规定的泡点法分别测试了3种膜样品的泡点压力和最

大孔径,测试液体为全氟烷,测试结果如表 2 所示。

表 2 微滤膜泡点压力和最大孔径测试结果

Tab. 2 Test Results of Bubble Point Pressure and Maximum Pore Size of Microfiltration Membranes

膜样品	泡点压力/MPa	最大孔径/nm
200 nm PVDF 平板膜	0.073	627
300 nm PVDF 中空纤维膜	0.055	832
200 nm PTFE 中空纤维膜	0.060	763

综合图 3~图 5 和表 2 中的测试结果可知,液-液置换法孔径分布的测试结果中,最大孔径值要明显大于气-液置换法的测试结果,与传统泡点法最大孔径的测试结果相差较小,更吻合。这是因为液体密度比气体密度大得多,在体积流量一定时,其质量的变化更明显,质量流量计的计量更准确,精度更高。这是目前气-液置换法测试孔径分布的过程较难做到的,这也说明液-液置换法的测试过程比气-液置换法的测试过程更科学,测试结果更精确、准确。

在标准粒子法的测试过程中,根据置换法的测试结果,选择粒径与平均孔径大小相近粒径的标准粒子进行截留率测定试验,由表 1 测定结果可知,液-液置换法平均孔径测试结果为 160 nm 的膜样品。对粒径为 164 nm 的标准粒子的截留率达 100.0%,对粒径为 79.1 nm 的标准粒子的截留率为 92.1%,根据截留率为 90%所对应的粒径作为膜样品的平均孔径,则标准粒子法平均孔径的测试结果应在 79.1 nm 以下,远小于置换法的测试结果。其他 2 种膜样品的测试结果,也具有相同的规律。这是由于标准粒子法在测试过程中,存在着膜孔对测试粒子的吸附和“架桥”现象,使膜孔通道变窄,极易造成孔径的测量值偏低。另外,不同膜材料对测试粒子的吸附作用也存在较大差异。相同孔径的不同材质膜样品选用相同的标准粒子进行测试,其截留率测试结果往往不同;同一膜样品选用不同材质的测试粒子进行测试,其结果也不完全相同,标准粒子法的测试结果存在一定的差异性和不确定性。由于标准微粒的尺寸较小,比表面积较大,与膜材料表面和孔隙通道之间的相互作用会对分离膜的截留过程产生一定影响,从而影响测定结果,这是该标准方法存在的问题,忽略了标准粒子和膜材料之间的微观效应。

气-液置换法和液-液置换法的测试过程中选

用小分子物质作为测试试剂,以分子状态存在的测试试剂对分离膜的膜孔结构几乎无影响,其测试结果更准确。从膜产品,尤其是液体分离膜的应用角度看,利用液体渗透过程的液-液置换法和标准粒子法的测试过程与膜的实际应用工况环境更吻合,所以液-液置换法的测试结果更准确,能够真实反映膜孔的结构特征。标准粒子法的测试结果则更能体现分离膜对液体中不溶性微小颗粒的实际截留效果。因而,在实际测试过程中,可以根据膜产品的实际用途,选择合适的测定方法。

2.2 超滤膜孔径的测定

对孔径小于 100 nm 的多孔膜(超滤膜),以 50 nm PVDF 平板膜、30 nm PES 平板膜、10 nm CA 平板膜、50 nm PVDF 中空纤维膜、40 nm PES 中空纤维膜、30 nm PVDF 中空纤维膜、10 nm PVC 中空纤维膜、10 nm PES 中空纤维膜为研究对象,采用液-液置换法测试其平均孔径和孔径分布,采用标准粒子法测试其对相近粒径标准粒子的截留率。图 6 为 8 种膜样品的液-液置换法平均孔径和孔径分布的测试结果,表 3 为通过标准粒子法测定的 8 种膜样品对相近粒径的标准粒子的截留率结果。

由图 6 和表 3 中的测试结果可知,对每种膜样品,根据液-液置换法平均孔径的测试结果,选取相近粒径的标准粒子进行截留率测定,结果均远大于 90%,进一步说明了标准粒子法测得的平均孔径值要小于液-液置换法测得的平均孔径,同样说明了膜材料对测试粒子的吸附和膜孔对粒子的“架桥”作用较大,造成了标准粒子法孔径测定结果小于真实值。从实际应用角度看,标准粒子法的测定结果能够真实反映分离膜对不溶性微小颗粒的截留性能。从对孔结构的表征角度看,液-液置换法的测试结果无疑是更准确的,其测试过程对膜孔通道无影响,测试结果更能体现膜的孔结构特征。

2.3 纳滤膜孔径的测定

液-液置换法选用界面张力较小的液-液两相平衡体系作为测试液体,能大幅降低测试压力,孔径测量范围较大。以 2 nm PS 平板式工业纳滤膜和 5 nm PSF 中空纤维式工业纳滤膜为研究对象,开展了液-液置换法测试大孔径纳滤膜孔径的研究。图 7 为 2 种膜样品的平均孔径和孔径分布的测试结果。

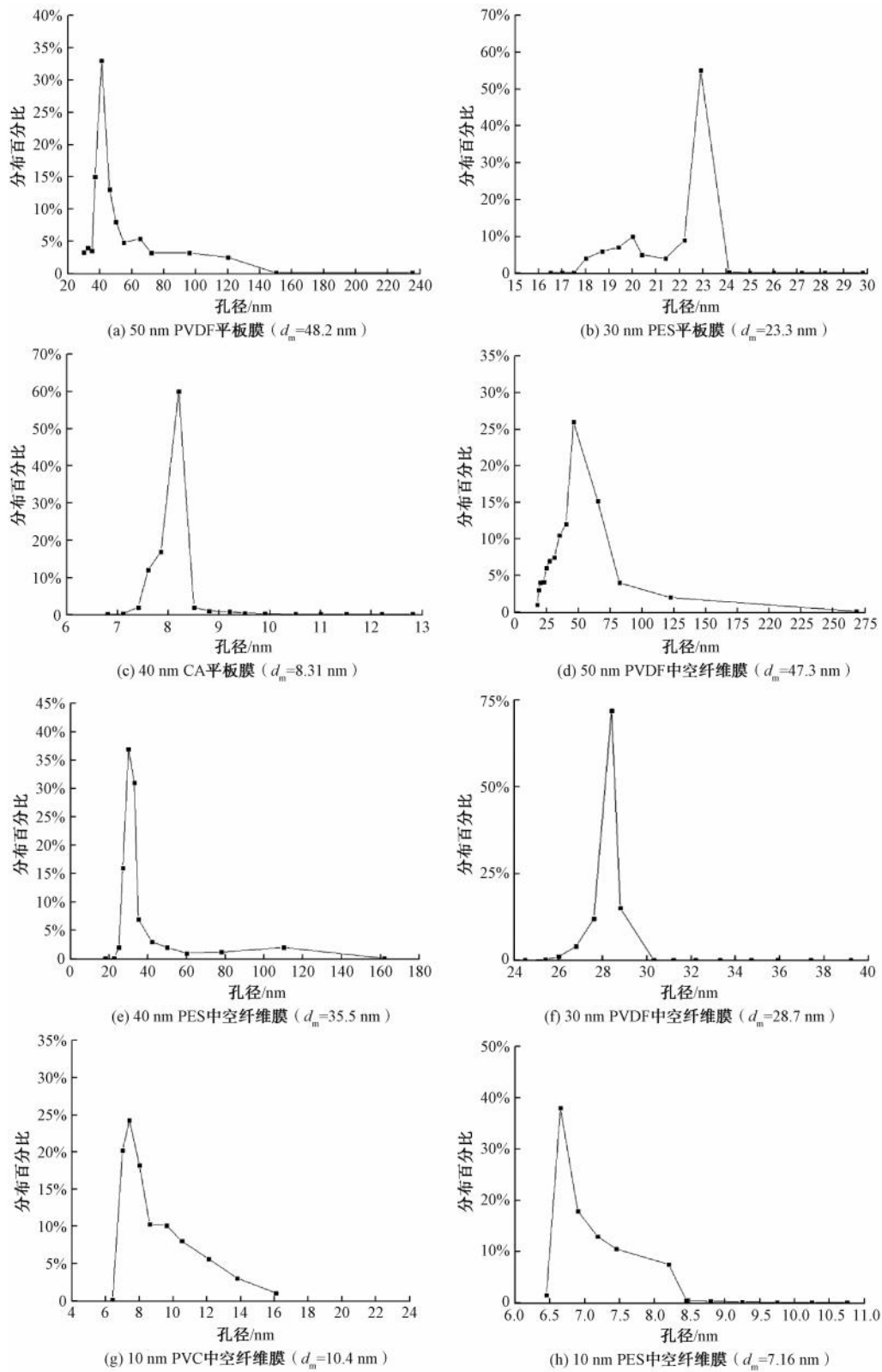


图6 超滤膜孔径测试结果

Fig. 6 Pore Size Test Results of Ultrafiltration Membranes

表 3 超滤膜标准粒子法截留率测定结果

Tab. 3 Determination Results of Retention Rate of Ultrafiltration Membranes by Standard Particle Method

膜样品	标准粒子种类	标准粒子粒径/nm	截留率
50 nm PVDF 平板膜	荧光微球标准粒子	40	98.16%
	荧光微球标准粒子	30	90.87%
30 nm PES 平板膜	荧光微球标准粒子	20	100.00%
10 nm CA 平板膜	荧光微球标准粒子	20	100.00%
50 nm PVDF 中空纤维膜	荧光微球标准粒子	40	98.67%
	荧光微球标准粒子	30	92.09%
40 nm PES 中空纤维膜	荧光微球标准粒子	30	99.26%
	荧光微球标准粒子	20	89.06%
30 nm PVDF 中空纤维膜	荧光微球标准粒子	20	97.66%
10 nm PVC 中空纤维膜	荧光微球标准粒子	20	100.00%
10 nm PES 中空纤维膜	荧光微球标准粒子	20	100.00%

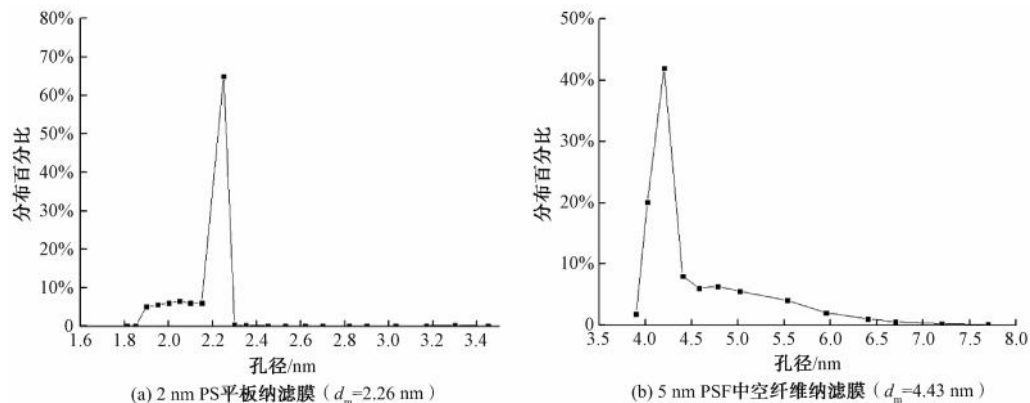


图 7 纳滤膜孔径测试结果

Fig. 7 Pore Size Test Results of Nanofiltration Membranes

由图 7 中的测试结果可知,液-液置换法不仅适用于微滤膜和超滤膜孔径的测量,还可以用于测量大孔径纳滤膜的孔径参数。一般认为纳滤膜的截留分子量在 200~1 000 Da,工业纳滤膜的截留分子量要更大一些,可达 5 000 Da 左右,孔径在 0.5~5.0 nm。研究中发现,对于孔径在 2 nm 以下的纳滤膜,如果采用水-异丁醇两相平衡体系作为测试液体,其操作压力将达 1.0 MPa 以上,大大超过了膜的使用压力,且测试中发现膜样品形变、压密现象严重,无法准确测得孔径参数,只能选用界面张力更小的液-液体系作为测试液体,如将异丁醇、甲醇和水按一定比例混合,分相后可以得到界面张力低至 0.4 mN/m 的测试液体,但实际测试中发现,孔径测试结果的稳定性较差,此时液-液两相的平衡受环境条件影响较大。温度的变化很容易造成膜样品内

的浸润相和环境中渗透相互相溶解,浸润相和渗透相之间不再有明显的界面,造成测试结果不准确,或无法得到测试结果。因而,液-液置换法目前还只能用于孔径在 2 nm 以上的分离膜的孔径的测试,测试过程选用液体作为测试介质,水处理用膜可选用含水相的测试液体,疏水膜可选用含有机相的测试液体,测试过程与膜产品的应用过程一致,测试结果能够准确反映膜的实际应用性能。

3 结论

文章通过对气-液置换法、液-液置换法、标准粒子法测试多种不同材质、孔径的微滤膜、超滤膜、纳滤膜孔径的研究,进一步表明气-液置换法操作简单,能够准确测定微滤膜的孔径参数。标准粒子法可用于微滤膜、超滤膜平均孔径的测定,测定结果偏小,但能够真实反映分离膜对不溶性微小颗粒的

截留性能。液-液置换法适应范围广,可用于微滤膜、超滤膜、大孔径纳滤膜孔径的测定,尤其适用于液体分离膜孔径参数的测定,测定结果能够准确反映膜的孔结构特征和实际应用性能。本文建立了液-液置换法测试平板膜和中空纤维膜孔径的详细过程,进一步完善了分离膜孔径测定的方法体系。

参考文献

- [1] 董泽亮,潘献辉,张艳萍,等.气-液置换法测量多孔膜的孔隙率[J].净水技术,2024,43(1):125-131.
DONG Z L, PAN X H, ZHANG Y P, et al. Measurement of porous membrane porosity by gas-liquid displacement method [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1): 125-131.
- [2] 陈保良,巴立波,刘一江,等.CFGO@PVDF复合纳滤膜的结构调控及截留性能[J].净水技术,2024,43(7):69-75, 82.
CHEN Y L, BA L B, LIU Y J, et al. Structure control and interception performance for composite NF membrane of CFGO @ PVDF[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(7): 69-75, 82.
- [3] 董泽亮,潘献辉,李宗雨,等.气体渗透法测量聚偏氟乙烯微孔膜孔径影响因素的研究[J].膜科学与技术,2020,40(1):148-158.
DONG Z L, PAN X H, LI Z Y, et al. Study on influencing factors of measurement of pore size of polyvinylidene fluoride microporous membrane by gas permeating method[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(1): 148-158.
- [4] 吕晓龙.中空纤维多孔膜性能评价方法探讨[J].膜科学与技术,2011,31(2):1-6.
LÜ X L. Discuss about the measure methods for performance of hollow fiber porous membranes [J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31(2): 1-6.
- [5] 诸爱士,林贤诉,高兴.液-液置换法测试超滤膜孔径及其分布的研究[J].浙江科技学院学报,2004,16(4):239-243.
ZHU A S, LIN X S, GAO X. Study on determining pore size and pore size distribution of ultrafiltration membrane by liquid-liquid displacement method [J]. Journal of Zhejiang University of Science and Technology, 2004, 16(4):239-243.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.分离膜孔径测试方法 泡点和平均流量法;GB/T 32361—2015 [S].北京:中国标准出版社,2016.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for pore size properties of membrane filters—Bubble point and mean flow pore test: GB/T 32361—2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [7] 赵学辉,吕晓龙.中空纤维膜孔径及其分布的测定[J].水处理技术,2007,33(7):14-17.
ZHAO X H, LÜ X L. Determination of pore size and pore size distribution in hollow fiber membrane [J]. Technology of Water Treatment, 2007, 33(7): 14-17.
- [8] 国家海洋局.管式陶瓷微孔滤膜测试方法:HY/T 064—2002 [S].北京:中国标准出版社,2003.
State Oceanic Administration. Test methods for tubular ceramic microporous membrane: HY/T 064—2002 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2003.
- [9] GERMIC L, EBERT K, BOUMA R, et al. Characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 132: 131-145. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00058-6.
- [10] SANZ J M, PEINADOR R, CALVO J I, et al. Characterization of UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry [J]. Desalination, 2009, 245(1/2/3): 546-553. DOI: 10.1016/j.desal.2009.02.019.
- [11] PEINADOR R I, CALVO J I, PRÁDANOS P, et al. Characterization of polymeric UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 348: 238-244. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.008.
- [12] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.多孔膜孔径的测定 标准粒子法;GB/T 38949—2020 [S].北京:中国标准出版社,2021.
State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Determination of pore size for porous membranes—Standard particle method: GB/T 38949—2020 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [13] CALVO J I, PEINADOR R I, THOM V, et al. Comparison of pore size distributions from dextran retention tests and liquid-liquid displacement porosimetry [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 250: 170-176. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.05.032.
- [14] ARKHANGELSKY E, DUEK A, GITIS V. Maximal pore size in UF membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394/395: 89-97. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.12.031.