

# HY

## 中华人民共和国海洋行业标准

HY/T 039—1995

---

### 微孔滤膜孔性能测定方法

1995-02-20 发布

1996-01-01 实施

---

国家海洋局 发布

## 微孔滤膜孔性能测定方法

## 1 主题内容与适用范围

本标准适用于测定平均孔径  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  的多孔膜的最大孔径(也可用泡点压力表示)、平均孔径、孔径分布及孔隙率。

## 2 术语

## 2.1 孔性能 performance of membrane pores

膜的平均孔径,孔径分布和孔隙率的统称。

## 2.2 微孔过滤 microfiltration

以压力为驱动力使用孔径范围为  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  高分子多孔膜所进行的过程。

## 2.3 泡点压力 bubble-point pressure

第一个气泡出现并连续出泡时的临界压力。

## 2.4 浸润剂 wet reagent

与测试的膜试样相互完全浸润的液体。

## 2.5 孔隙率 porosity

多孔膜中未被聚合物材料占据的那部分容积。

## 3 测试原理

## 3.1 最大孔径的测定原理

最大孔径的测定是应用 H·Bechhold 的泡点压力法。其原理是气体要通过已充满液体的毛细管,必须具备一定压力以克服毛细管内的液体和界面之间的表面张力。如果所用的液体与膜是完全浸润的,假设膜孔形为圆筒状,则孔半径按下式计算:

$$r = \frac{2\sigma}{p} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $r$ ——孔半径,  $\mu\text{m}$ ;

$\sigma$ ——液体的表面张力,  $\text{N/m}$ ;

$p$ ——操作压力,  $\text{Pa}$ 。

3.2 孔隙率( $P_r$ )测定原理3.2.1 通过称量膜在干、湿状态下的重量求孔隙率,以  $P_{r\pm}$  表示。

$$P_{r\pm} = \frac{(W_1 - W_2)/d_{\text{H}_2\text{O}}}{V} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $P_{r\pm}$ ——干膜孔隙率;

$W_1$ ——湿膜重,  $\text{g}$ ;

$W_2$ ——干膜重,  $\text{g}$ ;

$d_{\text{H}_2\text{O}}$ ——水的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;

$V$ ——膜的表观体积,  $\text{cm}^3$ 。

3.2.2 根据膜的表观密度和膜材料的密度求孔隙率, 计算公式如下:

$$P_t = \left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_p}\right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $P_t$ ——膜的孔隙率;

$\rho_t$ ——膜的表观密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$\rho_p$ ——膜材料的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

其中  $\rho_t$  用重量法测定, 其式为

$$\rho_t = m_t/V$$

式中:  $m_t$ ——有孔干膜重,  $\text{g}$ ;

$V$ ——膜体积。

$\rho_p$  可由手册查出或通过实验测定, 公式为:

$$\rho_p = m_p/V$$

式中:  $m_p$ ——无孔干膜重,  $\text{g}$ ;

$V$ ——膜体积。

$\rho_p$  通过实验测定。将膜的材料溶解于纯溶剂中, 浇铸成膜(使  $P_t = 0\%$ ), 即可看作“无孔膜”。算作为材料密度。

3.3 平均孔径测定

微孔滤膜的平均孔径是通过在给定的时间和恒定的压力下测定渗透过膜的流体体积来计算, 根据 Hagen-poiseuille 公式, 孔半径为

$$r = \sqrt{\frac{87LQ}{A \cdot \Delta p \cdot Prt}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $r$ ——膜孔半径,  $\mu\text{m}$ ;

$L$ ——膜厚度,  $\mu\text{m}$ ;

$A$ ——膜有效面积,  $\text{cm}^2$ ;

$Q$ ——流出物通量,  $\text{mL}/\text{s}$ ;

$\eta$ ——流体的粘度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;

$p$ ——操作压力,  $\text{Pa}$ ;

3.4 孔径分布测定, 孔径分布采用泡点压力法-液体渗透法相结合进行测定(bubble-point pressure and solvent permeability method)。其原理是: 一定压力只能打开一定大小的孔, 即在最小压力下, 膜上最大的孔开始渗透而较小的孔是不可渗透的, 此时最先通过膜的液体体积应是那些最大孔的, 随着压力增加, 较小的孔开始渗透并且渗透过膜的流体是大孔和小孔通量的叠加, 最后当膜上所有的孔全部打开后, 再升高压力, 则使渗透量成比例增加, 此时压力与渗透量的关系曲线则由  $S$  型变为直线<sup>1)</sup>。

#### 4 测定装置(CTL-D 膜孔径测定仪)

5 用本方法及该仪器测定的高分子多孔膜孔分布图(见图 1~图 4)

1) 注: 该方法原理见 R. E. Kesting, Synthetic Polymeric Membrane。

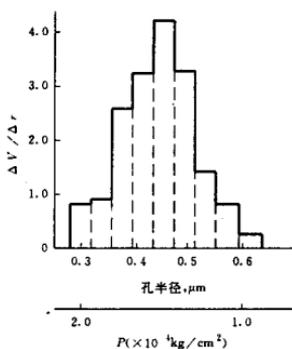


图1 海洋二所膜的孔径分布  
0.45  $\mu\text{m}$  的CN-CA微孔膜

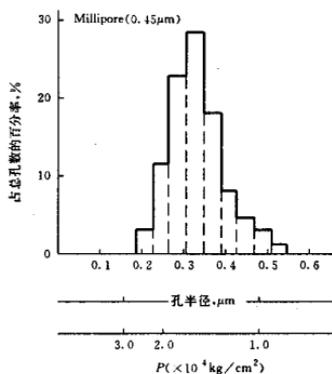


图3 Millipore公司CN-CA微孔膜  
(0.45  $\mu\text{m}$ )的孔径分布

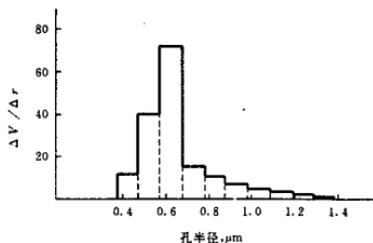


图2 海洋二所膜的孔径分布  
0.65  $\mu\text{m}$  的CN-CA微孔膜

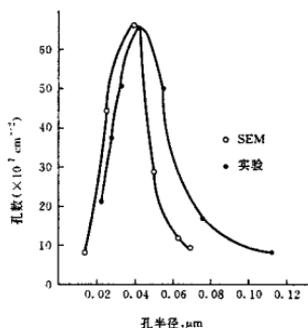


图4 从SEM照片计算及实验测定所得  
PSA-4膜孔径分布曲线

## 6 试样

6.1 形状和尺寸:试样为圆形、直径分别为42 mm和16 mm两种。

6.2 试样制备和取样

6.2.1 试样材质若为亲水性材料的膜,可选择水为浸润剂,以膜面与水面平行的角度浸入水中。

6.2.2 试样若为疏水材质时,可用乙醇等表面张力小的有机试剂作浸润剂。

## 7 试验条件

7.1 上述试样浸入浸润剂中,时间不应少于5 min。

7.2 试验测定所用的流体(指穿过膜的流体)应为精制水(蒸馏水或通过超滤后的水)和纯氮气。

## 8 测定步骤

### 8.1 最大孔径(或用泡点压力表示)测定

8.1.1 将上述经浸润处理过的膜片置入测试池,旋紧。

8.1.2 升压至气泡显示计中出现第一个气泡并连续出泡时立即停止升压,读取此时的压力值,即为泡点压力。

8.1.3 根据上述式(1)计算最大孔径。

### 8.2 平均孔径测定

8.2.1 用千分卡测定膜试样厚度,并浸入浸润剂中(水或乙醇中),然后置于测试池上,排除气泡,旋紧螺盖。

8.2.2 在一定压力下,例如施加于膜面压力为  $1 \times 10^4$  Pa(即不含仪器常数),测定在一定时间内通过膜的流体通量。

8.2.3 记录实验时流体的温度,根据式(4)计算平均孔径值。

### 8.3 孔径分布测定

8.3.1 测定试样的厚度,并浸入浸润剂中大约 10 min。

8.3.2 将上述膜试样放置测试池中,排除气泡,旋紧螺盖,升压至第一气泡出现,并连续出泡,记录此时的泡压值。

8.3.3 继续并缓慢升压,至水(或气)出现后,记录在不同压力下水(或气)的体积流量。压力间隔取值应相同,在靠近泡点压力时的间隔应尽可能小。

8.3.4 根据实验中流量( $J$ )随压力( $p$ )的变化绘出  $J-p$  曲线,该曲线应为  $S$  型。

8.3.5 根据绘制的  $S$  型曲线计算并绘出孔径分布曲线。

### 8.4 孔隙率测定

8.4.1 将膜试样用皮带冲冲成所需要的大小(直径 8~16 mm),用千分卡量取厚度,浸入精制水(或乙醇)中。

8.4.2 用万分之一的分析天平称取湿、干态膜重,将上述浸泡的膜样取出,用精密滤纸擦(吸)去表面水后,即行称重,此为湿膜重(处理和称重过程最好在恒温室中进行),置于烘箱中,在  $114 \text{ C} \pm 2 \text{ C}$  恒温 3 h,取出放入干燥器内,冷却后称重,然后再放入烘箱在同样温度下恒温 2.5 h,称量并恒重,即为干膜重。最后根据公式(2)计算  $P_{t\pm}$ 。此为对比实验。

8.4.3 用重量法制取干膜,称重,用千分卡测定膜厚度,计算出膜的表现密度  $\rho_t$ ,用 4.2.2 所述方法求出膜材料密度  $\rho_p$ ,根据式(3)计算  $P_t$ 。

8.4.4  $P_{t\pm}$  略大于  $P_t$ ,应取  $P_t$  值作为孔隙率测定值。 $P_{t\pm}$  仅为参考数据。

## 9 试验结果

每个试样同时取三个样品进行平衡试验,以其测定值的算术平均值作为测定结果(仅孔分布值例外)。

## 10 试验报告

试验报告应包括下列内容

- a. 测定膜试样的种类、规格、批号及制造厂名。
- b. 试验测定时的室温与水温。
- c. 试验结果。
- d. 试验过程中现象观察。
- e. 试验日期。

f. 试验者。

---

**附加说明：**

本标准由国家海洋局提出。

本标准由国家海洋标准计量中心归口。

本标准由杭州水处理中心起草并解释。

本标准主要起草人孙秀珍、徐维龙。