



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103394290 B

(45) 授权公告日 2015.07.01

(21) 申请号 201310280875.7

审查员 朱芳萍

(22) 申请日 2013.07.04

(73) 专利权人 河海大学

地址 210098 江苏省南京市西康路1号

(72) 发明人 林涛 陈卫 潘少林

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 许方

(51) Int. Cl.

B01D 65/10(2006.01)

G01N 15/08(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102151487 A, 2011.08.17, 说明书实施例
1-2.

JP 4845004 B2, 2011.12.28, 全文.

EP 1302763 B1, 2005.01.12, 全文.

CN 2508242 Y, 2002.08.28, 全文.

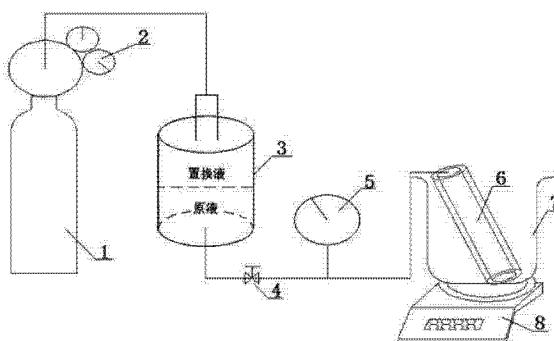
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种超滤膜孔径测定方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超滤膜孔径测定方法，基于现有的液液置换原理，针对其中置换液的驱动压力，采用全新的驱动压力产生方式，通过测量推送置换液的压力、以及置换液对超滤膜膜孔的压力两部分，来获得针对超滤膜的驱动压力的高精度值测量和获取，进而直接提高最终针对超滤膜孔径的测定精度，本发明设计的超滤膜孔径测定方法基于现有技术，实现方便，对超滤膜孔径的测定精度的提高起到了切实有效的效果。



1. 一种超滤膜孔径测定方法, 其特征在于, 包括如下方法:

步骤 1. 采用互不相溶的原液与置换液, 其中采用原液充满超滤膜上的每个膜孔, 对置换液施以压力, 由超滤膜的一侧对每个膜孔中的原液进行替换, 其中, 采用可控压力输出装置按预设时间周期逐级递增针对置换液施以的压力 P_{i1} , 并同时获得与 P_{i1} 相对应的置换液针对超滤膜的压力 P_{i2} 、以及此时超滤膜上相对置换液压力的另一面所受压力 P_{i3} , 根据

$$\Delta P_i = \frac{P_{i1} + P_{i2}}{2} - P_{i3}$$
 , 获得各时间周期内超滤膜两侧的压力差 ΔP_i , 记录 ΔP_i 、以及与各压力

差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i , 直至超滤膜上所有膜孔中的原液被替换, 并记录此刻置换液的流量 Q_0 ;

步骤 2. 获得 $Q_i = \frac{1}{2}Q_0$ 时对应超滤膜两侧的压力差 ΔP_i , 记录为 ΔP , 并根据

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}$$
 , 获得超滤膜孔径 r ;

其中, σ 为原液与置换液之间的界面张力, θ 为原液与膜孔内壁之间的接触角, $i=1, \dots, I$, I 为大于 1 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述一种超滤膜孔径测定方法, 其特征在于: 所述步骤 1 中, 所述各时间周期内, 采用电子天平测定与所述各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的质量 m_i , 并根据时间周期 t 、置换液的密度 ρ 、以及 $Q_i = \frac{m_i}{\rho t}$, 获得各时间周期内, 与各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 。

3. 根据权利要求 1 所述一种超滤膜孔径测定方法, 其特征在于: 所述步骤 1 中, 依时间周期顺序, 当与压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 持续与超滤膜两侧的压力差 ΔP_i 成正比时, 判断超滤膜上所有膜孔中的原液被置换液所替换。

4. 根据权利要求 1 所述一种超滤膜孔径测定方法, 其特征在于: 所述可控压力输出装置为存有与所述原液、置换液互不相溶的气体的高压钢瓶, 高压钢瓶包括钢瓶本体、以及设置在钢瓶本体上出气口处的压力表, 通过控制高压钢瓶中气体的输出, 产生对置换液施以的压力, 并通过出气口处的压力表获得可控压力输出装置对置换液施以的压力 P_{i1} 。

一种超滤膜孔径测定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超滤膜孔径测定方法。

背景技术

[0002] 膜孔径的测定方法众多,如液体流速法、压汞法、电镜法、气体吸附及脱附法、泡压法和渗透孔度法等,但是这些方法在测定超滤膜孔径时存在着或多或少的缺点。其中,液体流速法测定膜孔径时,需预先测定膜的孔隙率,该方法主要适用于微滤膜,若用于测定超滤膜孔径则可能导致测定结果失真;压汞法所测出的孔为空隙孔,不全是贯穿膜的“活性孔”,而且所需要的测试压力较大,易引起试样的变形而使得结果不真实;电镜法比较直观,但属破坏性检测,且只能得到局部信息;气体吸附及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的测定;泡压法(又称气体渗透法)只局限于测定膜孔的最大孔径,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。利用膜孔内的两相平衡和渗透性质的液液置换法属于置换检测技术,可直接测定膜孔的孔径,但该方法也存在缺点:测定过程中压力驱动的供压方式采用蠕动泵,由于测定过程中的流量小且所需的驱动压力较大,因此,流量小、操作压力大以致压力表的读数摆动剧烈影响压力测定结果和流量的确定,使得最终所得到的膜孔孔径的大小与实际值相差较大。

发明内容

[0003] 针对上述技术问题,本发明所要解决的技术问题是提供一种基于液液置换原理,改进针对置换液的驱动压力,有效提高膜孔孔径测定精度的超滤膜孔径测定方法。

[0004] 本发明为了解决上述技术问题采用以下技术方案:本发明设计了一种超滤膜孔径测定方法,包括如下方法:

[0005] 步骤1. 采用互不相溶的原液与置换液,其中采用原液充满超滤膜上的每个膜孔,对置换液施以压力,由超滤膜的一侧对每个膜孔中的原液进行替换,其中,采用可控压力输出装置按预设时间周期逐级递增针对置换液施以的压力 P_{i1} ,并同时获得与 P_{i1} 相对应的置换液针对超滤膜的压力 P_{i2} 、以及此时超滤膜上相对置换液压力的另一面所受压力 P_{i3} ,根据

$$\Delta P_i = \frac{P_{i1} + P_{i2}}{2} - P_{i3}$$
，获得各时间周期内超滤膜两侧的压力差 ΔP_i ,记录 ΔP_i 、以及与各压力

差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i ,直至超滤膜上所有膜孔中的原液被替换,并记录此刻置换液的流量 Q_0 ;

[0006] 步骤2. 获得 $Q_i = \frac{1}{2}Q_0$ 时对应超滤膜两侧的压力差 ΔP_i ,记录为 ΔP ,并根据

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}$$
，获得超滤膜孔径 r ;

[0007] 其中, σ 为原液与置换液之间的界面张力, θ 为原液与膜孔内壁之间的接触角,

$i=1, \dots, I$, I 为大于 1 的整数。

[0008] 作为本发明的一种优选技术方案：所述步骤 1 中，所述各时间周期内，采用电子天平测定与所述各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的质量 m_i ，并根据时间周期 t 、置换液的密度 ρ 、以及 $Q_i = \frac{m_i}{\rho t}$ ，获得各时间周期内，与各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 。

[0009] 作为本发明的一种优选技术方案：所述步骤 1 中，依时间周期顺序，当与压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 持续与超滤膜两侧的压力差 ΔP_i 成正比时，判断超滤膜上所有膜孔中的原液被置换液所替换。

[0010] 作为本发明的一种优选技术方案：所述可控压力输出装置为存有与所述原液、置换液互不相溶的气体的高压钢瓶，高压钢瓶包括钢瓶本体、以及设置在钢瓶本体上出气口处的压力表，通过控制高压钢瓶中气体的输出，产生对置换液施以的压力，并通过出气口处的压力表获得可控压力输出装置对置换液施以的压力 P_{i1} 。

[0011] 本发明所述一种超滤膜孔径测定方法采用以上技术方案与现有技术相比，具有以下技术效果：

[0012] (1) 本发明设计的超滤膜孔径测定方法，基于了液液置换原理，在保留了原有优点的基础之上，通过改进了针对置换液的驱动压力，提高了针对超滤膜的压力值的精度，进而直接提高了最终膜孔的测定精度；

[0013] (2) 本发明设计的超滤膜孔径测定方法中，针对置换液的流量测定，取消了原先使用流量计的测定方式，改为使用电子天平确定置换液的流量，使得测定过程更加灵敏，流量数值更加精确，提高了最终膜孔测定的精度；

[0014] (3) 本发明设计的超滤膜孔径测定方法中，针对设计的可控压力输出装置，采用存有与所述原液、置换液互不相溶的气体的高压钢瓶，并通过设置在出气口处的压力表，直观获取压力值，并且气体输出的压力能够得到精确控制，使得整个测定过程处于精确的控制中，进一步提高了最终膜孔测定的精度。

附图说明

[0015] 图 1 是本发明设计的超滤膜孔径测定方法中连接实验测定装置的示意图。

[0016] 其中，1. 高压钢瓶，2. 压力表，3. 原液池，4. 阀门，5. 精密液体压力表，6. 超滤膜组件，

[0017] 7. 烧杯，8. 高精度电子天平。

具体实施方式

[0018] 下面结合说明书附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0019] 本发明设计了一种超滤膜孔径测定方法，包括如下方法：

[0020] 步骤 1. 采用互不相溶的原液与置换液，其中采用原液充满超滤膜上的每个膜孔，对置换液施以压力，由超滤膜的一侧对每个膜孔中的原液进行替换，其中，采用可控压力输出装置按预设时间周期逐级递增针对置换液施以的压力 P_{i1} ，并同时获得与 P_{i1} 相对应的置换液针对超滤膜的压力 P_{i2} 、以及此时超滤膜上相对置换液压力的另一面所受压力 P_{i3} ，根据

$\Delta P_i = \frac{P_{i1} + P_{i2}}{2} - P_{i3}$, 获得各时间周期内超滤膜两侧的压力差 ΔP_i , 记录 ΔP_i 、以及与各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i , 直至超滤膜上所有膜孔中的原液被替换, 并记录此刻置换液的流量 Q_0 ;

[0021] 步骤 2. 获得 $Q_i = \frac{1}{2}Q_0$ 时对应超滤膜两侧的压力差 ΔP_i , 记录为 ΔP , 并根据

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}, \text{ 获得超滤膜孔径 } r;$$

[0022] 其中, σ 为原液与置换液之间的界面张力, θ 为原液与膜孔内壁之间的接触角, $i=1, \dots, I$, I 为大于 1 的整数。

[0023] 本发明设计的超滤膜孔径测定方法, 基于了液液置换原理, 在保留了原有优点的基础之上, 通过改进了针对置换液的驱动压力, 提高了针对超滤膜的压力值的精度, 进而直接提高了最终膜孔的测定精度。

[0024] 作为本发明的一种优选技术方案: 所述步骤 1 中, 所述各时间周期内, 采用电子天平测定与所述各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的质量 m_i , 并根据时间周期 t 、置换液的密度 ρ 、以及 $Q_i = \frac{m_i}{\rho t}$, 获得各时间周期内, 与各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 。

[0025] 本发明设计的超滤膜孔径测定方法中, 针对置换液的流量测定, 取消了原先使用流量计的测定方式, 改为使用电子天平确定置换液的流量, 使得测定过程更加灵敏, 流量数值更加精确, 提高了最终膜孔测定的精度。

[0026] 作为本发明的一种优选技术方案: 所述步骤 1 中, 依时间周期顺序, 当与压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 持续与超滤膜两侧的压力差 ΔP_i 成正比时, 判断超滤膜上所有膜孔中的原液被置换液所替换。

[0027] 作为本发明的一种优选技术方案: 所述可控压力输出装置为存有与所述原液、置换液互不相溶的气体的高压钢瓶, 高压钢瓶包括钢瓶本体、以及设置在钢瓶本体上出气口处的压力表, 通过控制高压钢瓶中气体的输出, 产生对置换液施以的压力, 并通过出气口处的压力表获得可控压力输出装置对置换液施以的压力 P_{i1} 。

[0028] 本发明设计的超滤膜孔径测定方法中, 针对设计的可控压力输出装置, 采用存有与所述原液、置换液互不相溶的气体的高压钢瓶, 并通过设置在出气口处的压力表, 直观获取压力值, 并且气体输出的压力能够得到精确控制, 使得整个测定过程处于精确的控制中, 进一步提高了最终膜孔测定的精度。

[0029] 本发明设计的超滤膜孔径测定方法中, 所述步骤 2 中, 获得 $Q_i = \frac{1}{2}Q_0$ 时对应超滤膜

两侧的压力差 ΔP_i , 记录为 ΔP , 并根据 $r = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}$, 获得超滤膜孔径 r , σ 为原液与置换液之间的界面张力, θ 为原液与膜孔内壁之间的接触角, $i=1, \dots, I$, I 为大于 1 的整数, 该操作过程参照如下:

[0030] 当超滤膜的膜孔被一种液体(原液)所充满时, 另一种作为置换液(与原液不互

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 Laplace 方程表述如下：

$$[0031] \quad \Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

[0032] 由式(1)可知,当超滤膜两侧的压力差 ΔP 大于 $\frac{2\sigma \cos \theta}{r}$ 时,超滤膜内的原液将被置换液所置换。在已知原液与置换液之间的界面张力 σ ,以及和接触角 θ ,则可利用式(1),由 ΔP 计算对应的膜孔半径 r 为:

$$[0033] \quad r = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P} \quad (2)$$

[0034] 超滤膜上的膜孔大小存在一定的分布区间,由公式(2)可见,不同的膜孔会对应不同的置换液的过膜驱动压力。随着过膜驱动压力的增加,置换液依次在不同的压力作用下透过相应的膜孔,对应一定的过膜驱动压力会产生相应的过膜流量为 Q_i (若此时过膜驱动压力保持不变,则对应该膜孔的置换液流量保持恒定),由于膜孔的大小不同,对于此膜孔的流量 Q_i 也不同。不断增加过膜驱动压力,当超滤膜上所有孔内的原液都被置换液替代后,此时,依时间周期顺序,与压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 持续与超滤膜两侧的压力差 ΔP_i 成正比,则此时压力差 ΔP_i 与置换液的流量 Q_i 对应正比的直线上最小的 Q_i 值,即为超滤膜上所有孔内的原液都被置换液替代时临界点对应的置换液的流量 Q_0 。根据液液置换原理定义:在置换液置换原液时,当过膜的流量 Q_i 达到 Q_0 的 50% 处,此时对应的膜孔径定为超滤膜膜孔的平均孔径,即为所要求得的膜孔孔径大小,本发明中针对超滤膜两侧的压力差 ΔP ,以及与各压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i ,采用了与现有技术不同的方式获得,改变了现有技术中测量数据不准确、偏差较大的缺点,使得采用改进后的技术后,明显提高最终数据获得的精确度。

[0035] 本发明设计的超滤膜孔径测定方法在实际应用过程当中,所测定的超滤膜由国内某超滤膜的生产商提供,厂家提供的超滤膜孔径为 $0.01 \mu m$ (由液液置换测定的平均孔径),所述可控压力输出装置采用装有氮气的高压钢瓶,测定过程按照如下步骤实施:

[0036] 参照图 1 所示连接实验测定装置,采用橡胶管(内径为 $3mm$)依次连接好氮气高压钢瓶(出气口孔径为 $3mm$)、原液池(直径: $15cm$,高: $20cm$,密封盖子接口 $3mm$)、阀门(口径为 $3mm$)、精密液体压力表(最小量度为 $0.005MPa$)、以及待测定超滤膜组件(本实验测定中超滤膜组件的膜丝数量为 5 根,内径: $0.85mm$,外径: $1.45mm$,长度: $40cm$),超滤膜组件被放置在高精度电子天平(量程精度为 $0.001g$)上面的烧杯里,烧杯的容积为 $2L$,各个设备的接头处采取密封连接,确保压力的准确供应。由于烧杯为敞开的,所以本实验设计的超滤膜膜后的

压力为零,即 $P_{i3}=0$,各时间周期内超滤膜两侧的压力差 $\Delta P_i = \frac{P_{i1} + P_{i2}}{2}$ 。

[0037] 实验中,采用正丁醇和水作为测定中的液液体系。体积分别为:水 $500mL$,正丁醇: $500mL$;其中,将正丁醇和水充分混合后,然后静置,使得液液分层,即上面为醇相,下面为水相;将液液分层的醇相和水相装入原液池中,拧紧原液池的盖子,使得原液池内处于密封状态。

[0038] 开始实验时,首先通过高精度电子天平记录最初烧杯和超滤膜组件的质量 m_0 ;接着,打开高压钢瓶上的出气口处的出气阀门,缓慢地改变操作的压力,改变频率可以为每分

钟增加 0.005MPa(该值为高压钢瓶出气口压力表上的最小量度值),释放出的氮气气体被排到原液池中,由于氮气不溶于水的特性、以及原液池中处于密封状态,氮气对原液池中的液体产生驱动压力,位于原液池中下半部分的在水相沿着橡胶管,被产生的驱动压力推向超滤膜的表面,直到肉眼观察到所有的超滤膜表面都出现液珠,说明纯水完全渗透过所有膜孔,保持此压力值不变,以便让原液池中的水相全都排出,进入烧杯中;当原液池中的水相都流完后,记录此时烧杯、超滤膜组件和烧杯中水相三者的的质量和 m_1 ;然后按预设时间周期依次递增针对置换液施以的压力,即按预设时间周期依次递增高压钢瓶的出气压力,其中,预设时间周期可以设置为 1 分钟,依次递增的压力值为每次 0.005MPa,按预设时间周期依次递增针对置换液施以的压力使得原液池中的醇相对超滤膜上膜孔中的水相进行置换,并在各个时间周期内记录烧杯及烧杯中盛装物质的质量总和的变化量,其中,如果记录的质量变化量在前后相邻的两个时间周期内发生改变(以本实验使用的高精度电子天平的精度(0.001g)作为判断前后两个连续时间周期内流出醇相的质量是否发生改变的依据),则说明在该驱动压力下(与前一个时间周期对应的驱动压力相比),发生了的置换现象,记录此时该时间周期对应的压力 P_{i1} 、 P_{i2} ,并获得此时间周期内超滤膜两侧的压力差 ΔP_i ,其中, P_{i1} 由高压钢瓶出气口处的压力表读出, P_{i2} 由精密液体压力表获得,同时根据该时间周期相对上一时间周期内烧杯变化的质量、以及时间周期和置换液醇相的密度,计算获得此时间周期内对应置换液的流量 Q_i ;如果前后两个连续时间周期内液体流出质量未发生改变,则说明该驱动压力下(与前一个时间周期对应的驱动压力相比)未能针对不同孔径膜孔产生液液置换作用,则继续增加 0.005MPa。

[0039] 依时间周期顺序,当与压力差 ΔP_i 相对应、对膜孔中原液进行置换的置换液的流量 Q_i 持续与超滤膜两侧的压力差 ΔP_i 成正比时,判断超滤膜上所有膜孔中的原液被置换液所替换,此时,压力差 ΔP_i 与置换液的流量 Q_i 对应正比的直线上最小的 Q_i 值,即为超滤膜上所有孔内的原液都被置换液替代时临界点对应的置换液的流量 Q_0 ,综上,即获得各个时间周期内超滤膜两侧的压力差 ΔP_i 与置换液的流量 Q_i 之间的一一对应关系,再根据 $Q_i = \frac{1}{2}Q_0$

时对应超滤膜两侧的压力差 ΔP_i ,记录为 ΔP ,并根据 $r = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}$,获得超滤膜孔径 r ,即该超滤膜的平均孔径为 0.00971 μm ,通过该方法可以方便准确的测定超滤膜的孔径。

[0040] 上面结合附图对本发明的实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下做出各种变化。

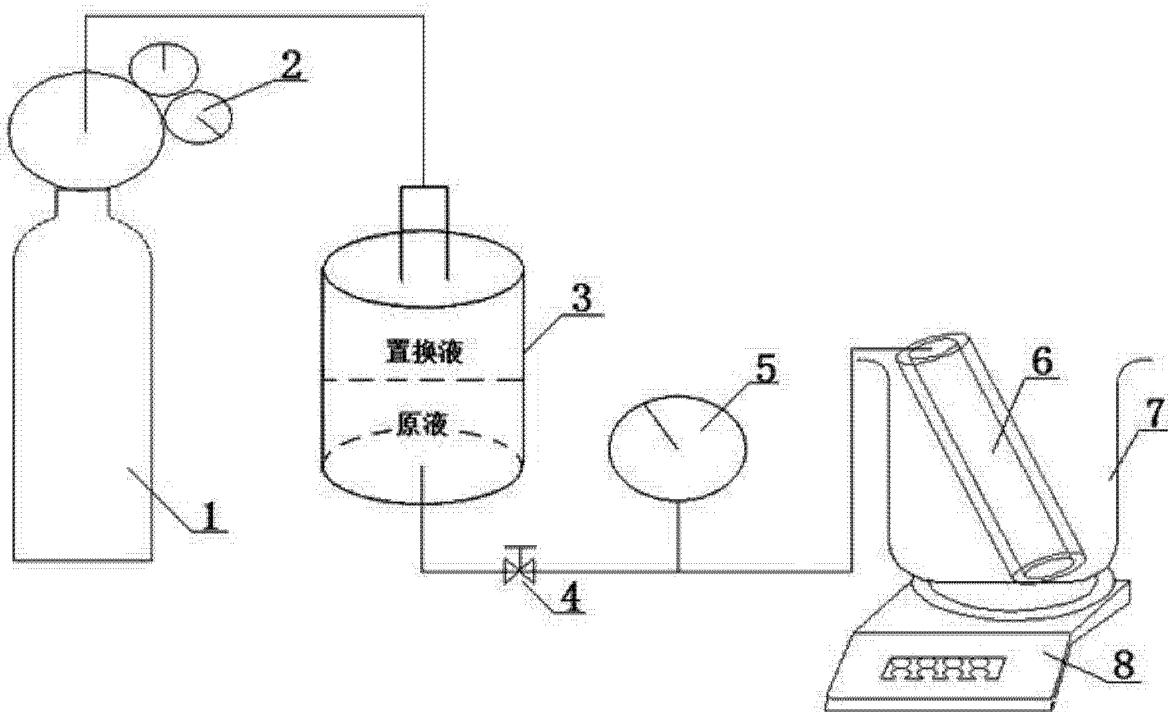


图 1