

超滤膜平均孔径测算的新探讨*

丁马太 余乃梅 何旭新 夏海平 骆惠雄 丁俊琪

(厦门大学化学系, 361005)

摘要 利用扫描电镜法测定超滤膜底表面上总孔面积与该底总表面积之比,再结合哈根-泊肃叶定律来推算超滤膜皮层的平均孔径。这样所得的超滤膜平均孔径比起原先单独使用扫描电镜法或哈根-泊肃叶法,可以更客观地反映超滤膜的实际参数。

关键词 超滤膜平均孔径, 扫描电镜法, 哈根-泊肃叶法

膜孔径大小及其分布、孔密度、孔隙率等是讨论多孔性的分离膜的一些重要参数。膜孔径尺寸大小测定与计算方法的研究一直是膜研究中的一个热门课题。本文在哈根-泊肃叶(Hagan-Poiseuille)法^[1]和扫描电镜(SEM)法的基础上,探讨一种把两者结合起来的测算方法。

哈根-泊肃叶公式为:

$$r = \sqrt{\frac{8\eta l J}{P_r \Delta P}} = \sqrt{\frac{8\eta l Q}{A P_r \Delta P t}} \quad (1)$$

式中 r ——为膜的孔半径;

η ——为纯水的粘度;

J ——为每单位时间透过每单位膜面积的流体体积;

A ——为膜的工作面积;

l ——为膜的厚度(孔的长度);

P_r ——为孔隙率;

Q ——为每单位时间流经管中任一圆截面的体积流量;

ΔP ——为膜两测压力差;

t ——为时间

Omer 等人^[2]于是基于膜皮层才是超滤膜水通量主要限制区的认识,将式(1)改写为:

$$r_s = \sqrt{\frac{8\eta l_s J}{A_{ps}/A_{ms} \cdot \Delta P}} \quad (2)$$

式中 r_s 、 l_s 、 A_{ps} 和 A_{ms} 分别为膜皮层的孔半径、皮层厚度、总孔面积和总面积、 $\frac{A_{ps}}{A_{ms}}$ 对应于式(1)中的 P_r 。

* 国家自然科学基金资助项目

本文所介绍的方法是用扫描电镜观测孔径大而疏的膜支撑层平均孔径,再利用哈根—泊肃叶定律由支撑层平均孔径推算膜皮层的平均孔径。膜支撑层孔径大而疏,观测误差相对要小得多,而且较为方便实现。

假设超滤膜皮层的所有微孔都是大小相同并垂直于膜面的圆形通孔(这一假设与实际情况显然不符,因此所得的结果是一个近似的平均值),同时认为皮层是超滤膜水通量的主要限制区,并且不考虑孔壁的吸着作用,则皮层的孔半径 r_s 。通过将皮层相应的参数代入式(1)便可求得:

$$r_s = \sqrt{\frac{8\eta l_s J}{P_m \Delta p}} \quad (3)$$

但是式(3)中的皮层孔隙率 P_m 仍然很难由实验测得,得设法使之由易于较准确测定的参数替代。

由超滤膜的总孔率可定义为:

$$P_m = \frac{n_s \pi r_s^2 A l_s + n_b \pi r_b^2 A l_b}{(l_s + l_b) A} \quad (4)$$

式中 n_s, n_b ——分别代表皮层和支撑层的孔密度

r_s, r_b ——分别代表皮层和支撑层的孔半径

l_s, l_b ——分别代表皮层和支撑层的厚度

A ——为膜的工作面积

且由于支撑层的厚度总是远远大于皮层的厚度,即 $l_s \ll l_b$, 则可以把式(4)近似简化为:

$$P_m = \frac{l_s p_m + l_b p_b}{l_b} \quad (5)$$

这样一来,皮层孔隙率 p_m 便无需直接测定,而是可以根据式(5)由膜的总孔隙率 P_m 、支撑层的孔隙率 p_b 以及皮层和支撑层各自的厚度 l_s 和 l_b 来求算:

$$\begin{aligned} p_m &= \frac{l_b (P_m - p_b)}{l_s} = \frac{l_b (P_m - n_b \pi r_b^2)}{l_s} \\ &= \frac{l_b}{l_s} \left(P_m - \frac{n_b \pi r_b^2 A_{mb}}{A_m} \right) = \frac{l_b}{l_s} \left(P_m - \frac{A_{\mu}}{A_m} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

式中, A_{mb}, A_{μ} 分别为膜底面总表面积和该表面上微孔所占总面积。将式(6)代入式(3),得:

$$r_s = \sqrt{\frac{8\eta l_s J}{p_m \Delta p}} = \sqrt{\frac{8\eta l_s^2 J}{l_b \left(P_m - \frac{A_{\mu}}{A_m} \right) \Delta p}} = \sqrt{\frac{8\eta l_s^2 Q}{l_b \Delta p A t \left(P_m - \frac{A_{\mu}}{A_m} \right)}} \quad (7)$$

p_m 由膜材料的密度及干、湿膜重量差计算得到; l_s 和 l_b 由膜横截面的 SEM 图像直接量出; 由于支撑层孔径较大, A_{μ} 和 A_{mb} 一样, 都可以由超滤膜底面的 SEM 图像求得。具体方法如下:

1. 剪纸法: 选取超滤膜底面 SEM 图像中一方具有代表性的面积, 将其复印到纸质均匀的白纸上, 然后将该复印图像准确剪下并称得纸重 W_m , 再将复印图像黑色部分(代表膜孔)准确剪下, 称得这些黑色部分的总纸重 W_p , 以 W_p/W_m 的比值作为 A_{μ}/A_{mb} 的比值代入式(7)。

2. 量格法: 由于剪纸法受到纸质均匀性的影响, 即在纸质不均匀的情况下会导致由此而产生的附加误差。因此, 利用标有标准方格的透明薄膜复盖到超滤膜底面的 SEM 图像上,

以量格子的方法可直接计出 A_{ps}/A_{ms} 的比值。量格法结果表明,剪纸法只要纸质选得合适,仍然不失其实用价值。

这样,只要在有效工作面积为 A 的静态杯式超滤评价器中测定外压 Δp 下于 t 时间内超滤膜的纯水透过量 Q ,便可比较方便、比较准确地由式(7)求算超滤膜皮层的平均孔径 r_s 。式(7)中的另一参数 η 系纯水粘度。

现以本实验室研制的 PVC/PAN 共混膜为对象,比较利用本文提出的方法和利用哈根-泊肃叶定律计算得到的 r_s 的差别。

根据实验结果分别按哈根-泊肃叶定律和本文提出的新计算方法对 A、B 两号样品膜孔平均半径计算结果如表 1 所示。

表 1 两种计算膜平均孔径方法计算结果之比较

样品 编号	膜厚度 l (mm)	皮层厚度 l_s (mm)	支撑层厚度 l_b (mm)	总孔隙率 (%)	A_{ps}/A_{ms} (%)	由哈根-泊肃叶定 律求得之膜孔平 均半径 r_1 (μm)	由本文方法求 得之膜孔平均 半径 r_s (μm)
A	0.0976	0.0014	0.0962	83.28	6.58	0.041	0.00287
B	0.144	0.0018	0.1422	85.10	14.58	0.036	0.00253

由哈根-泊肃叶定律所求得的 r_1 实质上是超滤膜皮层和支撑层所有膜孔孔径的平均值,因此,它并不是超滤膜水通量主要限制区——皮层孔径的客观反映,其数值偏大许多。因而有理由认为,采用本文所介绍的方法所得到的结果更接近超滤膜的客观实际,解决了目前超滤膜膜孔孔径测定数值普遍偏大的困难。

参 考 文 献

- 1 H. Thiele and K. Hallich; Koll.-z., 163, 115 (1959)
- 2 V. C. Omer and J. A. Howell; Phys. Chem., 84, 23 (1980)

A Study for the Calculation of Average Pore Size of UF Membrane

Ding Matai, Yu Naimei, He Xumin, Xia Haiping, Luo Huixiong, Ding Junqi
(Dept. of Chem., Xiamen Univ., 361005)

Abstract

A new method for the calculation of average pore size of UF membrane was advanced. After measuring the ratio of total pore-area to total area on the wrong side of UF membrane by SEM and other relevant method, then the average pore size of skin-layer of UF membrane can be calculation on the basis of the difinition of total porosity and Hagen-Poiseuille law and it is considered to be a parameter for the objective appraisal of UF membrane.

Key words Average pore size of UF membrane, SEM method, Hagen-Poiseuille law