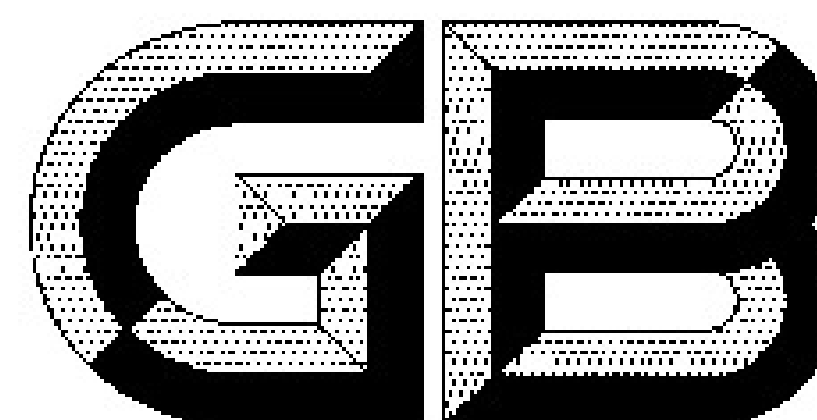




中华人民共和国国家标准

GB/T 42270—2022

多孔疏水膜的疏水性能测试方法

Test methods of hydrophobic characteristics for porous hydrophobic membrane

2022-12-30 发布

2023-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国分离膜标准化技术委员会(SAC/TC 382)提出并归口。

本文件起草单位：天津工业大学、浙江津膜环境科技有限公司、上海凯鑫分离技术股份有限公司、中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院生态环境研究中心、佛山市顺德区质量技术监督标准与编码所、天津膜天膜科技股份有限公司、浙江大学、广州先进技术研究所以、北京碧水源分离膜科技有限公司、北京中科瑞升资源环境技术有限公司、利得膜(北京)新材料技术有限公司、洁海瑞泉膜技术(天津)有限公司、中石化(北京)化工研究院有限公司、上海交通大学、山东招金膜天股份有限公司、安徽中科萃阳膜科技有限公司、中化(宁波)润沃膜科技有限公司、天俱时工程科技集团有限公司、湖南澳维科技股份有限公司、威海清尔特环境科技有限公司、宁夏大学、杭州科百特过滤器材有限公司、北京工业大学、浙江汇甬新材料有限公司、山东荷维净科技有限公司、浙江格尔泰斯环保特材科技股份有限公司、天津膜天膜工程技术有限公司、重庆摩尔水处理设备有限公司。

本文件主要起草人：吕晓龙、范云双、许以农、葛文越、康国栋、王军、周到、贾秋英、张林、王希、彭兴峥、高永钢、毕飞、张艳萍、张新妙、邵嘉慧、张伟政、王晓林、曹春、陈平、彭博、于水利、魏逸彬、陆国英、彭跃莲、曹毅、赵兰宇、姜学梁、席雪洁、马兵、陈董根、高旭、任龙飞、安全福、刘洋、马岚云。

多孔疏水膜的疏水性能测试方法

1 范围

本文件描述了多孔疏水膜的透水压力和临界润湿值的测试方法。

本文件适用于在膜分离过程中膜孔道中保持为气相或油相、孔径范围为 0.01 μm ~10.0 μm 的分离膜疏水性能的测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 32373—2015 反渗透膜测试方法
- GB/T 38902—2020 中空纤维膜丝截面结构尺寸的测定 图像分析法
- YY/T 0282 注射针

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

多孔疏水膜 porous hydrophobic membrane

在膜分离过程中膜孔道中保持为气相或油相、孔径范围为 0.01 μm ~10.0 μm 的分离膜。

3.2

内接触式多孔疏水膜 internal contact porous hydrophobic membrane

膜的内表面接触原料液的状态下使用的中空纤维和管式多孔疏水膜。

3.3

外接触式多孔疏水膜 external contact porous hydrophobic membrane

膜的外表面接触原料液的状态下使用的中空纤维和管式多孔疏水膜。

3.4

透水压力 liquid entry pressure

水透过多孔疏水膜所需的最小压力。

注：单位为兆帕(MPa)。

3.5

临界润湿值 critical wetting value

多孔疏水膜可自脱水的最大润湿深度。

注：单位为微米(μm)。

4 试验条件

4.1 仪表和计量器具

测试用的仪表和计量器具如下：

- 恒温水浴：温度范围 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，准确度 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 温度计：温度范围 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，准确度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 真空干燥箱：温度范围 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，准确度 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，真空度范围 $-0.10\text{ MPa}\sim 0\text{ MPa}$ ；
- 真空泵：真空度范围 $-0.098\text{ MPa}\sim 0\text{ MPa}$ ；
- 电导率仪：测量范围 $2.0\times 10^3\text{ }\mu\text{S/cm}\sim 3.0\times 10^3\text{ }\mu\text{S/cm}$ ，准确度 $\pm 1.0\%$ FS；
- 气动定值器：压力范围 $0\text{ MPa}\sim 0.6\text{ MPa}$ ；
- 注射针：应符合 YY/T 0282 的规定。

4.2 试剂

测试用的试剂如下：

- 去离子水，应符合 GB/T 6682 规定的三级水要求；
- 十二烷基硫酸钠，分析纯；
- 氯化钠，分析纯；
- 氮气，纯度为 99.99%。

5 样品制备

5.1 膜样品要求

膜样品选取时，管式膜和中空纤维膜不应发生弯曲，平板膜不应有折痕。管式膜和中空纤维膜的有效长度宜为 $50\text{ mm}\sim 150\text{ mm}$ ，平板膜的有效直径宜为 $25\text{ mm}\sim 60\text{ mm}$ 。

5.2 透水压力测试用膜组件的制备

透水压力测试用膜组件的制备方法按附录 A 执行。

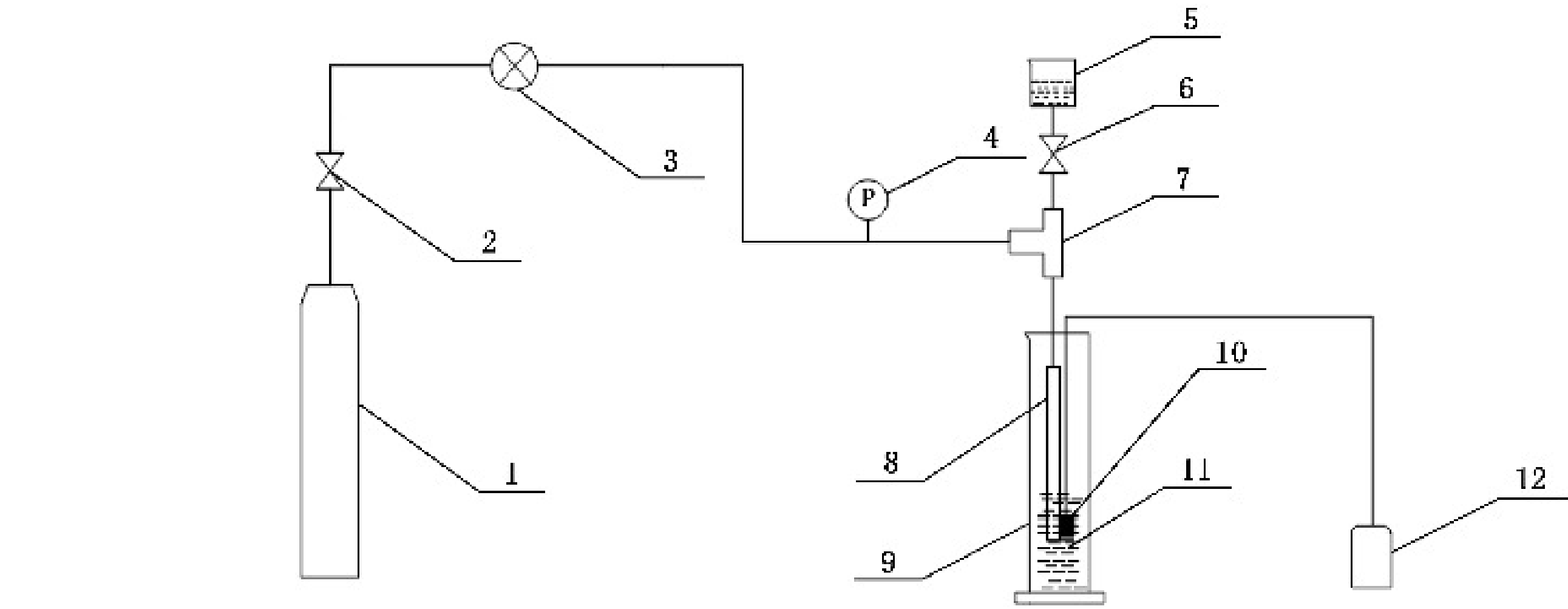
5.3 临界润湿值测试用膜组件的制备

临界润湿值测试用膜组件的制备按附录 B 执行。

6 透水压力测试方法

6.1 测试装置

透水压力测试装置示意图见图 1。



- 标引序号说明：
- 1 —— 氮气瓶；
 - 2 —— 减压阀；
 - 3 —— 气动定值器；
 - 4 —— 压力表；
 - 5 —— 储液容器；
 - 6 —— 阀门；
 - 7 —— 三通接头；
 - 8 —— 膜组件；
 - 9 —— 100 mL 量筒；
 - 10 —— 电导率电极；
 - 11 —— 去离子水；
 - 12 —— 电导率仪。

图 1 透水压力测试装置示意图

6.2 测试步骤

透水压力测试步骤如下：

- a) 按图 1 所示将膜组件进水口与三通接头连接，减压阀、气动定值器和阀门处于关闭状态，储液容器上方与大气连通；
- b) 在 100 mL 量筒中加入温度为 $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的去离子水，将膜组件的产水口（图 A.1 中的 6、图 A.2 中的 3、图 A.3 中的 4、图 A.4 中的 4、图 A.5 中的 6）浸没于去离子水中；
- c) 将电导率电极浸没于去离子水中，且电导率电极测试端靠近膜组件产水口，开启电导率仪；
- d) 向储液容器内加入温度为 $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 1 000 mg/L 的氯化钠测试溶液，打开阀门，使氯化钠测试溶液充满膜组件的进料液一侧；
- e) 如果电导率仪示数大于 $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，应重新选取同规格的膜样品进行测试（该膜样品存在缺陷）；如果电导率仪示数小于 $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，关闭阀门，逐渐旋紧减压阀，使减压阀的出口压力固定于 1.0 MPa，再逐渐旋紧气动定值器，使压力表示数逐渐上升，每上升 0.02 MPa 保持压力 10 s，同时观察电导率仪示数变化，当电导率仪示数大于 $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时，记录压力表的读数；
- f) 另取同批膜样品制备的 5 个膜组件重复 a)～e)，将记录的 6 个数据中最低的值舍弃，将剩余 5 个值的算术平均值作为该膜样品的透水压力值。

7 临界润湿值测试方法

7.1 一般规定

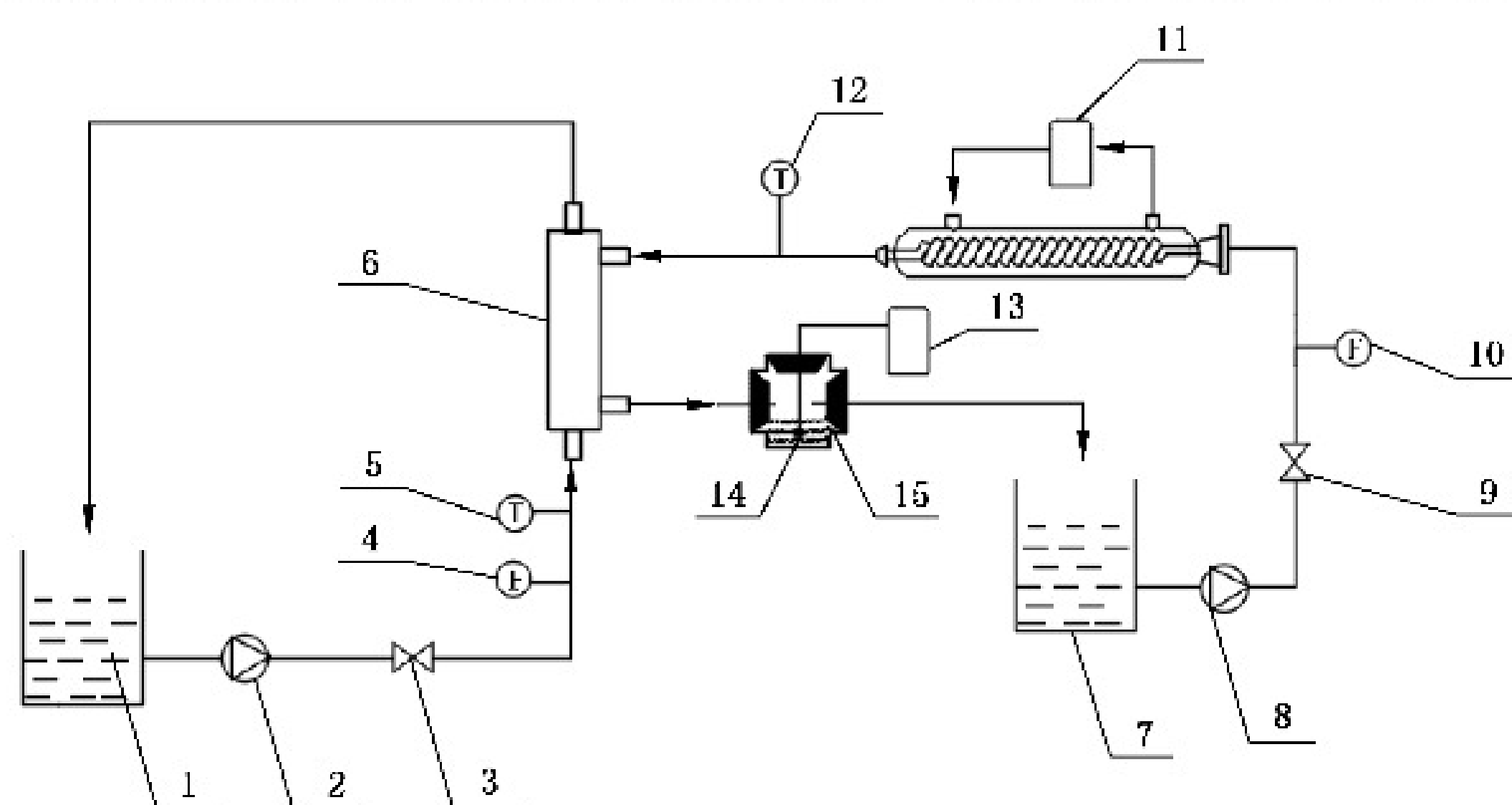
膜样品在进行临界润湿值测试前应进行透水压力测试。透水压力小于 0.1 MPa 的膜样品宜采用

直接接触膜蒸馏法临界润湿值测试装置进行测试,透水压力不小于 0.1 MPa 的膜样品宜采用减压膜蒸馏法临界润湿值测试装置进行测试。

7.2 测试装置

7.2.1 直接接触膜蒸馏法临界润湿值测试装置

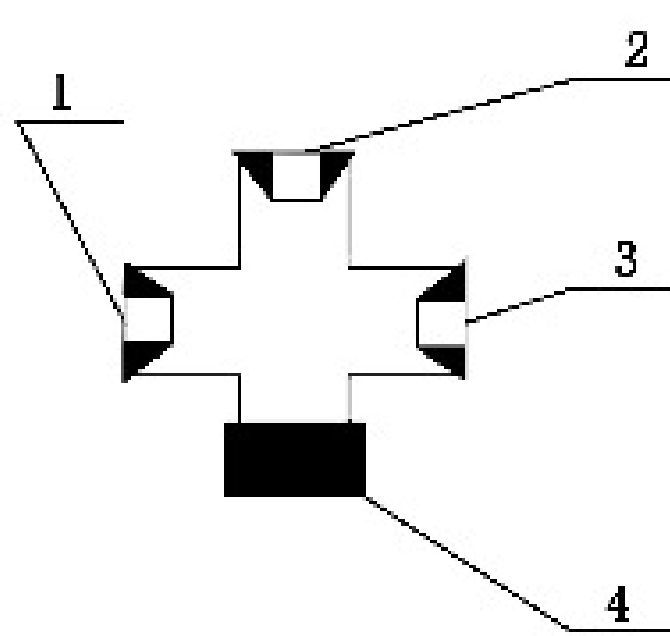
直接接触膜蒸馏法临界润湿值测试装置示意图见图2。测试装置中的电导率测试池示意图见图3。



标引序号说明:

- | | | | |
|------|-----------|----|-----------|
| 1 | ——恒温热料液槽； | 7 | ——冷液槽； |
| 2 | ——热料液循环泵； | 8 | ——冷液循环泵； |
| 3,9 | ——调节阀； | 11 | ——冷阱； |
| 4,10 | ——流量计； | 13 | ——电导率仪； |
| 5,12 | ——温度计； | 14 | ——电导率电极； |
| 6 | ——膜组件； | 15 | ——电导率测试池。 |

图 2 直接接触膜蒸馏法临界润湿值测试装置示意图



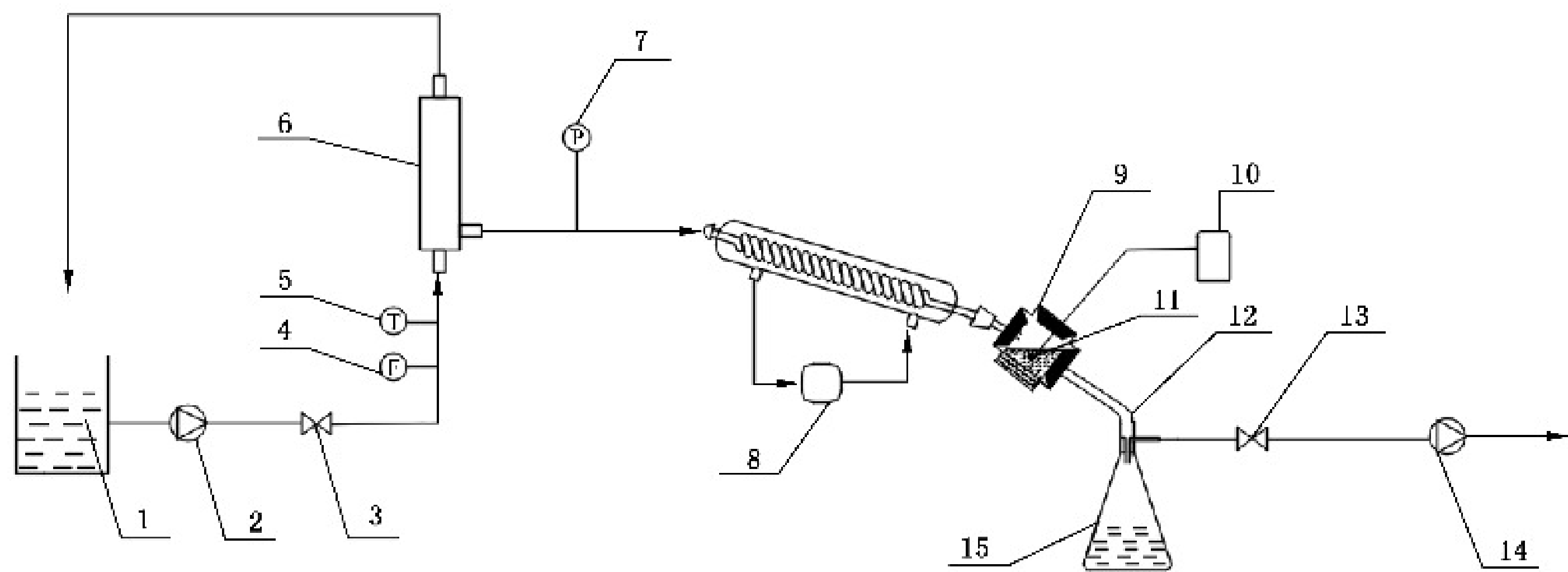
标引序号说明:

- 1——进液口；
2——电导率电极入口；
3——出液口；
4——管堵。

图 3 电导率测试池结构示意图

7.2.2 减压膜蒸馏法临界润湿值测试装置

减压膜蒸馏法临界润湿值测试装置示意图见图4。



- 标引序号说明：
- 1 —— 恒温料液槽；
 - 2 —— 热料液循环泵；
 - 3,13 —— 调节阀；
 - 4 —— 流量计；
 - 5 —— 温度计；
 - 6 —— 膜组件；
 - 7 —— 真空压力表；
 - 8 —— 冷阱；
 - 9 —— 电导率检测池；
 - 10 —— 电导率仪；
 - 11 —— 电导率电极；
 - 12 —— 冷凝液接收管；
 - 14 —— 真空泵；
 - 15 —— 冷凝液接收瓶。

图 4 减压膜蒸馏法临界润湿值测试装置示意图

7.3 测试步骤

7.3.1 膜厚度的测定

中空纤维膜厚度为壁厚，平板膜厚度包括无纺布的厚度，管式膜厚度包括支撑管的壁厚。膜厚度的测试方法如下：

- a) 平板膜厚度的测试按照 GB/T 32373—2015 中第 4 章规定的方法进行测试；
- b) 中空纤维膜厚度的测定按照 GB/T 38902—2020 中 9.2 规定的方法进行测试；
- c) 管式膜厚度的测定：将管式膜解剖成 1 cm×1 cm 的膜片，再按照 a) 进行测试。

7.3.2 初始贯通润湿时间的测定

7.3.2.1 采用直接接触膜蒸馏法测定初始贯通润湿时间的步骤如下：

- a) 在真空干燥箱 50℃ 下将膜组件烘干至恒重；
- b) 用去离子水冲洗图 B.1 的膜组件冷液进出口管路；
- c) 将图 B.1 膜组件安装至图 2 的测试装置；
- d) 在恒温热料液槽中用去离子水配制十二烷基硫酸钠浓度为 120 mg/L、氯化钠浓度为 1 000 mg/L 的水溶液，并加热至 (70±0.5)℃；
- e) 开启电导率仪；

- f) 开启冷液循环泵,通过调节阀控制膜组件膜面流速为 0.6 m/s,将冷液进口温度恒定至 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$;开启热料液循环泵,通过调节阀控制热料液的膜面流速为 0.6 m/s,同时,启动秒表开始计时;
- g) 实时监测电导率仪的电导率值,当电导率值逐渐增大到 $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时,记录运行时间为 t_{01} ;
- h) 另取同批膜样品制备的 2 个膜组件依次安装至测试装置。重复 a)~g) 分别测试 2 个膜组件的运行时间 t_{02} 和 t_{03} 。取 t_{01} 、 t_{02} 和 t_{03} 的算术平均值作为该样品的初始贯通润湿时间 t_0 。

7.3.2.2 采用减压膜蒸馏法测定初始贯通润湿时间的步骤如下:

- a) 按 7.3.2.1 中 a) 执行;
- b) 将图 B.2 的膜组件安装至图 4 的测试装置;
- c) 在恒温料液槽中加入去离子水,打开热料液循环泵,保持膜组件进口压力在 $0.098\ \text{MPa} \sim 0.102\ \text{MPa}$ 下 5 min,观察冷凝液接收瓶是否有水滴滴入。若有水滴滴入,应重新选择同批膜样品制备的膜组件进行测试;若无水滴滴入,拆下膜组件,按步骤 a) 将膜组件重新干燥后进行测试;
- d) 按 7.3.2.1 的 d) 执行;
- e) 开启电导率仪;
- f) 将冷阱温度恒定至 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,开启热料液循环泵,将热料液泵入膜组件的进口,通过调节阀控制热料液的膜面流速为 0.6 m/s,待转子流量计及温度计数值稳定后,开启真空泵,调节至真空压力表的负压读数为 $-0.085\ \text{MPa}$,同时,启动秒表开始计时;
- g) 按 7.3.2.1 的 g) 执行;
- h) 按 7.3.2.1 的 h) 执行;
- i) 若测试装置运行 10 min 后,膜蒸馏产水量小于 5 mL,需增加膜面积重新制作膜组件进行测试。

7.3.3 膜能实现自脱水的最长运行时间的测定

膜能实现自脱水的最长运行时间的测定步骤如下:

- a) 取同批膜样品制备的膜组件,安装至相应的临界润湿值测试装置,预设运行时间 t_{r1} ($t_{r1} < t_0$),采用直接接触膜蒸馏法测试时重复 7.3.2.1 中 a)~f),采用减压膜蒸馏法测试时重复 7.3.2.2 中 a)~f);
- b) 当运行时间达到预设运行时间 t_{r1} 后,关闭测试装置,拆下膜组件,用流动的去离子水清洗膜组件的热料液侧 30 min;
- c) 将清洗后的膜组件再次接入相应的临界润湿值测试装置,采用直接接触膜蒸馏法测试时重复 7.3.2.1 中 a)~f),采用减压膜蒸馏法测试时重复 7.3.2.2 中 a)~f),实时监测电导率仪的电导率值,当电导率值逐渐增大到 $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时,记录贯通润湿时间为 t_{0r1} ;
- d) 比较 t_{0r1} 和 t_0 ,若 $t_{0r1} = t_0$,则增加预设运行时间 t_r ,重复 b)~c),直至在某预设运行时间时测得的 $t_{0r1} < t_0$;若 $t_{0r1} < t_0$,则缩短预设运行时间 t_r ,重复 b)~c),直至在某预设运行时间时测得的 $t_{0r1} = t_0$,则标记此时预设运行时间 t_{r1} 为有效值;
- e) 另取同批膜样品制备的 2 个膜组件重复 a)~d),分别测得 2 个膜组件的预设运行时间有效值 t_{r2} 、 t_{r3} ,取 $t_{r1} \sim t_{r3}$ 的算术平均值作为膜能实现自脱水的最长运行时间 t_1 。

7.3.4 临界润湿值计算

临界润湿值按式(1)计算:

$$\delta = \frac{L \cdot t_1}{t_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

δ ——临界润湿值，单位为微米(μm)；

L ——膜厚度，单位为微米(μm)；

t_1 ——膜能实现自脱水的最长运行时间，单位为秒(s)；

t_0 ——初始贯通润湿时间，单位为秒(s)。

计算结果保留 3 位有效数字。

8 测试报告

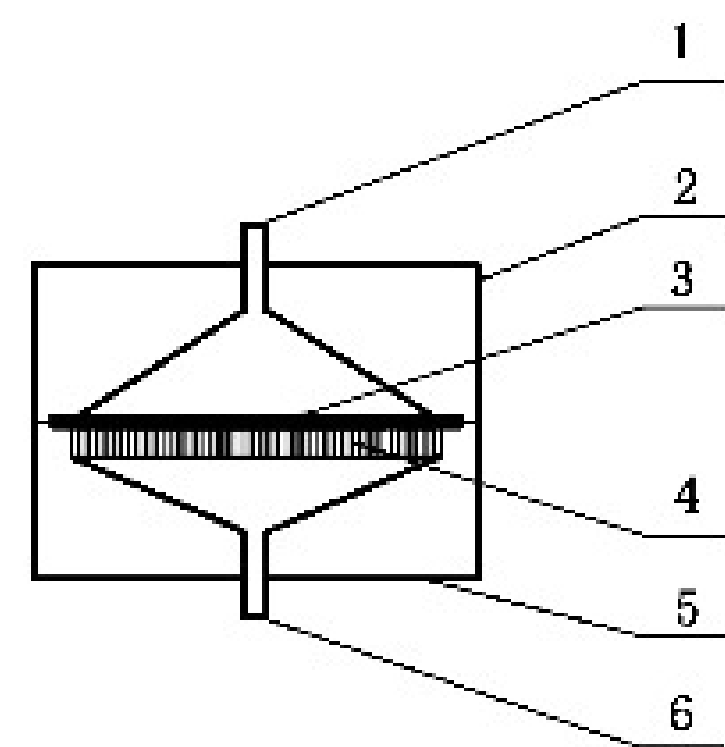
测试报告应至少包括下列内容：

- a) 本文件编号；
- b) 膜样品、材质、生产批号；
- c) 测试时环境的温度、相对湿度；
- d) 测试结果；
- e) 测定日期；
- f) 测试者；
- g) 审核者。

附 录 A
(规范性)
透水压力测试用膜组件的制备

A.1 平板膜组件的制备

将平板膜样品按图 A.1 安装,制备平板膜组件。

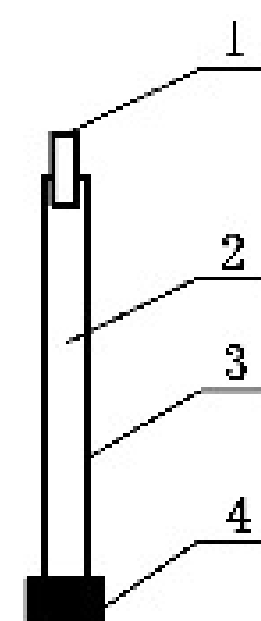


- 标引序号说明:
- 1——膜组件进水口;
 - 2——平板膜测试池上端盖;
 - 3——平板膜;
 - 4——多孔支撑板;
 - 5——平板膜测试池下端盖;
 - 6——膜组件产水口。

图 A.1 平板膜组件结构示意图

A.2 中空纤维内接触式多孔疏水膜组件(内径 0.45 mm~2.5 mm)的制备

将单根内径为 0.45 mm~2.5 mm 的中空纤维内接触式多孔疏水膜按图 A.2 制备成膜组件。根据膜的内径选用相应规格的注射针。注射针从中空纤维膜的上端口插入,注射针与中空纤维膜连接处密封无水渗漏,膜的下端口封堵。当需要增加膜面积时,可按照 A.3 制备膜组件。

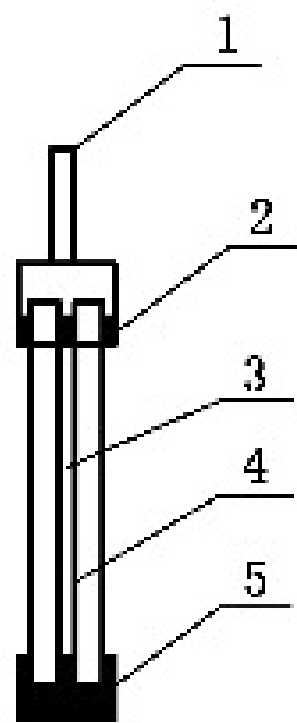


- 标引序号说明:
- 1——膜组件进水口;
 - 2——中空纤维内接触式多孔疏水膜;
 - 3——中空纤维内接触式多孔疏水膜外表面(膜组件产水面);
 - 4——中空纤维内接触式多孔疏水膜下端封堵。

图 A.2 中空纤维内接触式多孔疏水膜组件(内径 0.45 mm~2.5 mm)结构示意图

A.3 中空纤维内接触式多孔疏水膜组件(内径小于 0.45 mm 或内径大于 2.5 mm)的制备

将多根中空纤维内接触式多孔疏水膜按图 A.3 制备成膜组件。中空纤维膜丝上下端分别用环氧树脂或聚氨酯树脂浇铸成束。中空纤维膜的上端接进水管,并与中空纤维内表面连通,中空纤维膜的下端封堵。

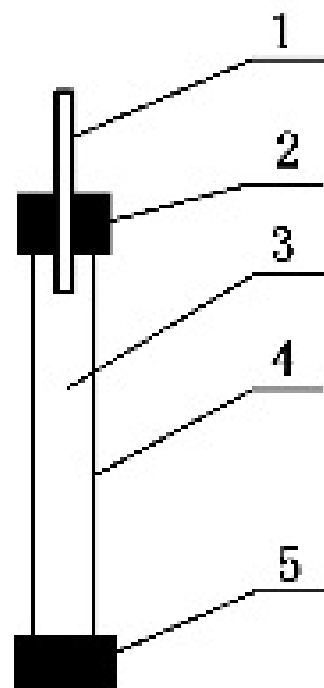


- 标引序号说明:
- 1 —— 膜组件进水口;
 - 2,5 —— 封端树脂;
 - 3 —— 中空纤维式内接触式多孔疏水膜;
 - 4 —— 中空纤维式内接触式多孔疏水膜外表面(膜组件产水面)。

图 A.3 中空纤维内接触式多孔疏水膜组件(内径小于 0.45 mm 或内径大于 2.5 mm)结构示意图

A.4 管式内接触式多孔疏水膜组件的制备

将单根管式内接触式多孔疏水膜按图 A.4 制备成膜组件。管式内接触式多孔疏水膜的上端口连接进水管,用环氧树脂或聚氨酯树脂浇铸连接,下端口用环氧树脂或聚氨酯树脂浇铸封堵。

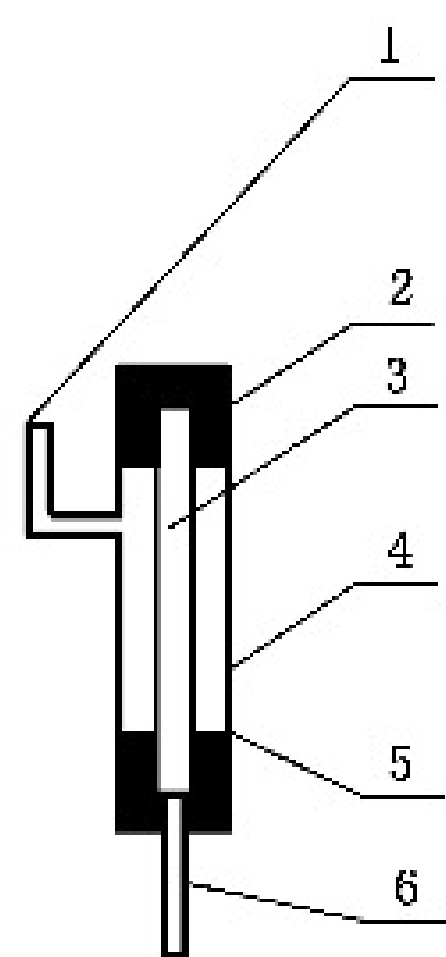


- 标引序号说明:
- 1 —— 膜组件进水口;
 - 2,5 —— 封端树脂;
 - 3 —— 内接触式管式多孔疏水膜;
 - 4 —— 内接触式管式多孔疏水膜外表面(膜组件产水面)。

图 A.4 管式内接触式多孔疏水膜组件结构示意图

A.5 中空纤维外接触式多孔疏水膜组件和管式外接触式多孔疏水膜组件的制备

将中空纤维外接触式和管式外接触式多孔疏水膜按图 A.5 制备成膜组件。外接触式多孔疏水膜的上下两端用树脂与膜组件外壳浇铸密封,外表面与膜组件外壳(壳程)相连通,内表面(管程)与产水口相连通。



- 标引序号说明：
- 1 ——膜组件进水口；
 - 2,5——封端树脂；
 - 3 ——中空纤维外接触式多孔疏水膜或管式外接触式多孔疏水膜；
 - 4 ——膜组件外壳；
 - 6 ——膜组件产水口。

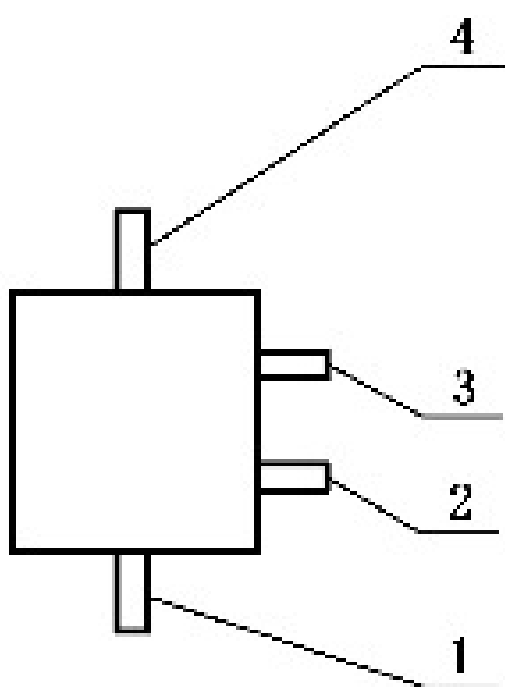
图 A.5 中空纤维外接触式多孔疏水膜组件或管式外接触式多孔疏水膜组件结构示意图

附 录 B
(规范性)

临界润湿值测试用膜组件的制备

B.1 直接接触膜蒸馏法临界润湿值测试用膜组件的制备

将平板膜、中空纤维内接触式多孔疏水膜、管式内接触式多孔疏水膜、中空纤维外接触式多孔疏水膜和管式外接触式多孔疏水膜,按膜结构特点分别制备成膜组件,膜组件外部结构示意图见图 B.1。

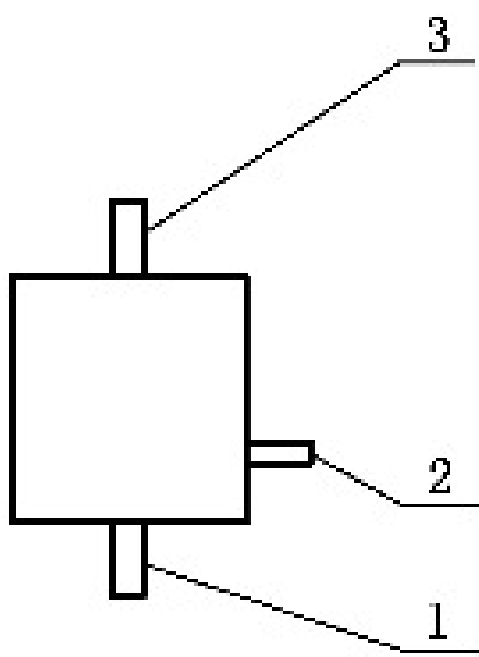


- 标引序号说明:
- 1——热料液进口;
 - 2——冷液出口;
 - 3——冷液进口;
 - 4——热料液出口。

图 B.1 直接接触膜蒸馏法临界润湿值测试用膜组件外部结构示意图

B.2 减压膜蒸馏法临界润湿值测试用膜组件的制备

将平板膜、中空纤维内接触式多孔疏水膜、管式内接触式多孔疏水膜、中空纤维外接触式多孔疏水膜和管式外接触式多孔疏水膜,按膜结构特点分别制备成膜组件,膜组件外部结构示意图见图 B.2。



- 标引序号说明:
- 1——热料液进水口;
 - 2——膜组件蒸汽低位出口(设置在膜组件底部);
 - 3——热料液出水口。

图 B.2 减压膜蒸馏法临界润湿值测试用膜组件外部结构示意图