

超滤过程中膜的吸附现象是造成膜污染的关键

Solute Adsorption as an Important Source of Foulage in Ultrafiltration

天津大学 邓玲 王晔

摘要

膜过滤过程可认为是通过多层阻力的传质现象,这里所说的阻力包括膜阻力、凝胶层阻力、浓差极化层阻力,从流体动力学观点来看,膜过滤是由一种或多种阻力制约着的传质过程。在膜过滤中,截留物在膜表面的吸附会增加过滤阻力,而这一现象常常被忽视。本文将介绍超滤过程中的微粒吸附对总阻力的影响所作的部分试验研究。

Abstract

The process of membrane filtration can be analyzed as a phenomenon of transfer of mass through some resistance in series. These are generally said to be: the membrane, the semi-solid gel layer, and the concentration polarization. According to the hydrodynamics of the system one or more of these resistance will control the transfer of mass. Another phenomenon often neglected and which acts as an added resistance to permeate flux is the adsorption of the rejected species onto the membrane surface. In this paper we will report some experiments done to analyze the influence of macromolecular adsorption on the total resistance to transfer of mass in ultrafiltration.

关键词: 过滤阻力 吸附 超滤

Key Words: filtration resistance adsorption ultrafiltration

1 前言

膜污染会引起过滤速率的降低,这是膜过滤中一个难以解决的问题,为了找到膜污染产生的原因及其预防方法,人们对膜污染进行了大量的研究。

用凝胶极化理论描述超滤过程中的传质,已被人们所广泛接受。根据此理论,当膜面浓度升高至微粒溶液的凝胶浓度时,将于膜面形成一层凝胶层,凝胶层的流体阻力是影响过滤速率的主要因素。此外,也有以微粒溶液的面渗透压来概括传质过程的所有阻力的说法。总之,膜面的传质理论是一个需要人们给与充分重视和不断研究的问题。膜表面的微粒吸附不仅影响膜孔径的分布和膜面荷电量,还会改变膜的流体力学性质,极大地影响了膜的流体透过性及其截留特性^[1]。Michaels^[2]发现,物料中溶解少量的聚乙烯醇能提高盐分的截留,而滤速则降低较小。Wong和Quinn^[3]则发现BSA加入到KCL溶液中,KCL溶液通过蚀刻云母膜的速率明显降低,其原因就在于BSA分子在膜孔内的吸附。Munch^[4]发现,在BSA溶液中浸泡过的蚀刻云母膜的透过速率在降低。这些均归因于蛋白质分子的吸附所导致膜孔径的减小。Jonsson和Kristensen^[5]发现在亚硫酸盐的超滤中,膜透过性的降低及过滤速率的减小,是由于中等分子量的有机分子在膜表面和膜孔内的吸附,Howell和Velicangil^[6]认为超滤过程可分为三个阶段,且各有其特定的时间界限,第一阶段,五秒钟内在膜表面形成一个准极化层;

第二阶段, 1—10 分钟内膜表面发生溶质吸附; 第三阶段, 膜表面形成凝胶层, 在第二阶段过滤速率的降低比在第三阶段快得多。Busby 和 Ingham^[7]还发现当系统中加入人的血清蛋白, 有助于聚乙烯乙二醇的截留。在蛋白浓度为 1—10mg/ml 时, 这种截留能力的增长与蛋白浓度无关, 并且当去除溶液中的蛋白后, 这种趋势仍能保持。膜在血清溶液中浸泡, 其滤速也会降低, 在经胰蛋白酶处理后, 其原始速率及截留速率才会恢复。通过上述事实, 可以得到以下结论: 蛋白分子在膜上的不可逆的吸附过程改变了膜的物性和工作特性, Michaels 和 Lange^[8]研究了 BSA 分子在膜表面的吸附。将 Diatlo XM 100 膜浸泡在不同浓度的 BSA 溶液中, 不经过过滤过程, 发现该膜过于纯水的流体透过性在降低。当 BSA 溶液浓度低于 1g/l 时, 膜的透过性随着 BSA 溶液浓度的升高而迅速降低; 当 BSA 溶液浓度高于 1g/l 时, 膜的透过性随着 BSA 溶液浓度的升高而降低的趋势变缓, 直到降低至一个极限值 (BSA 溶液约为 4g/l 时)。此极限值约为纯净膜对纯水透过速率的一半。

透过率降低的极限值说明蛋白质在膜表面吸附有单分子层, 与 LANGUI R 吸附类似。膜对 BSA 分子的截留率的提高与浸泡膜的 BSA 溶液的浓度有关。

从以上文献中可知: 有些吸附可以改变膜的物性和工作特性。溶液的 PH 值是影响膜对蛋白吸附的一个重因素。蛋白吸附量和吸附层结构对 PH 值是很敏感的。膜的工作性能由于蛋白吸附而改变的程度依赖于溶液的 PH 值, 如果这个结论能够得到试验证实, 蛋白吸附将引起膜特性改变的理论即成立。

通过试验可以证明蛋白分子的存在及其在超滤传质过程总阻力中的重要作用。

2、试验方法与结果

超滤的过滤速度通常可表示为推动力与当量阻力的比值。

$$J = \frac{P}{R_m + R_a + R_g + R_{bl}} \quad (1)$$

推动力是膜表面的压差, 当量阻力是四部分阻力之和, 包括膜阻力 R_m 、吸附层阻力 R_a 、凝胶层阻力 R_g 、浓差极化阻力 R_{bl} 。如图 1 所示。其中压差 P 和过滤速率 J 容易测量, 阻力的测量可通过系列实验来计算。

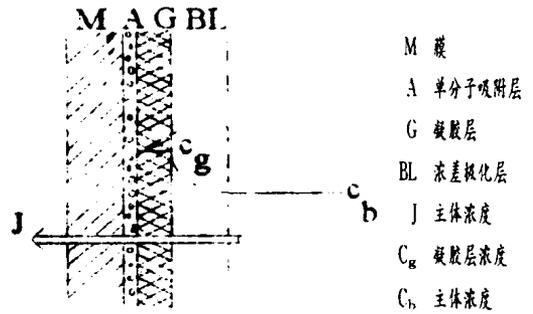


图 1 超滤过程中的阻力构成

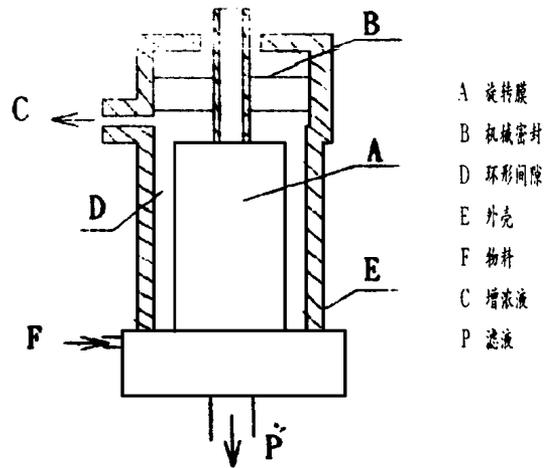


图 2 回转超滤组件

试验中采用超滤回转组件, 其工作原理如图 2 所示。中心为直径 26mm 的旋转空心管, 管外放置超滤半透膜。外面为玻璃制作的套筒, 与膜面具有半径差为 35mm 的环形间隙, 试验中, 膜旋转, 溶液由泵从 F 处打入, 沿环形空间向上流至设备顶部, 由 C 点流出。溶液中小分子量的部分透过滤, 在 P 处收集, 系统的流体剪力是由安装膜的中心管的转速决定的, 轴向流动对传质没有显著的影响, 该组件的特点是

流体通过组件的压降很小,可忽略。因此利用该组件可作一些较为精确的试验。

2.1 膜阻的测量

用纯水作试验物料,使实验过程中不存在溶质吸附、凝胶层和浓差极化现象,即使公式 1 中的 $R_a = R_g = R_{bl} = 0$, 则膜阻 R_m 可表示成过滤压差 P 与纯水透过速率 J_{wf} 之比,即

$$R_m = \frac{P}{J_{wf}} \quad (2)$$

2.2 吸附层阻力的测量

利用高回转速、中等浓度下过滤 BSA 溶液不易产生明显的浓差极化现象,根据上述原理确定了“假定”不存在凝胶层和浓差极化的基本实验条件,试验开始时使膜管在最大回转速及 0.5MPa 的压力下,用纯水测量膜的透水速率;再用 1% 的 BSA 溶液 (PH 值为 6.4) 代替纯水,分别测取膜管在不同转速下的稳定透过速率,于不同的状态下测量试验结果示于图 3。

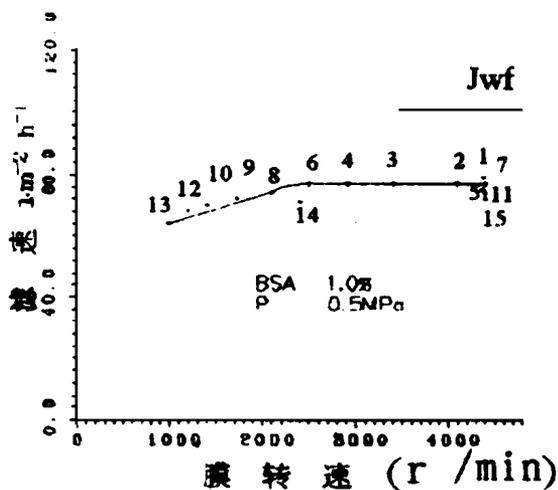


图 3 膜转速——滤速关系图

图 3 中 J_{wf} 为纯水透过速率,各个试验点下的数字显示了试验操作的顺序。由此可见在 2500r/m in 以后,过滤曲线出现平台,说明速率不再随转速的改变而改变,也就是说实验点 1—7 之间,滤阻没有改变,将转速逐渐降低到 1300r/m in 左右 (8、9、10 各点),滤速随着剪切

力的降低而降低,说明此间过滤阻力在逐渐增大,当重新提高转速至 4000r/m in 时 (11 点),过滤速率几乎完全恢复初值,如果继续进行类似的降转速过程,将转速降至 1000r/m in (12、13 点),然后再提高至 2400r/m in (14 点),最后至 4400r/m in (15 点),过滤速率不再恢复到初值,这意味着膜表面发生了不可逆现象。

可以将这个试验结果清楚的划分为三个区域:

A) 无浓差区 转速在 4400r/m in—2500r/m in 左右,此时剪切力很大,BSA 溶液的超滤过程中不存在任何凝胶层,无显著的浓差极化现象。

B) 极化区 转速在 2500r/m in 左右,此时浓差极化对总阻力产生影响,但这一过程是可逆的,试验证明,当转速再次增加时,过滤速率可恢复到初值。

C) 凝胶区 转速在 1000r/m in 左右,膜面附近出现凝胶层,当转速再次恢复到很大时,产生的剪切力只能部分的去除凝胶层。

由此可得出结论:在无极化区除了存在滤膜本身的阻力外,还有膜表面吸附产生的阻力,是膜的吸附阻力造成蛋白溶液和纯水的过滤速率不同。

2.3 蛋白质电性的影响

在高剪切力区作试验时,可确保试验在无极化区进行。所用的 BSA 浓度为 1%,压力为 0.1MPa,实验转速为 3500r/m in,用这种组件超滤 PH 值不同的两种 BSA 溶液 (PH 值分别为 4.7 和 6.4),发现蛋白质分子的电性发生改变。PH 值的不同使蛋白质分子带有不同的负电荷,蛋白质分子所带负电量与聚砜膜表面的负电荷形成不同大小的斥力,直接影响吸附阻力 R_a 的大小。

实验开始以纯水进行过滤,测量纯水的过滤速度,工作 10 分钟时,用 BSA 溶液代替纯水,记录过滤速率随时间的变化情况,30 分钟后达到稳定状态时,用纯水代替 BSA 溶液,再

次达到稳定状态后换回 BSA 溶液, 这样做是为了确定试验过程是否可逆。试验的结果示于图 4 中, 由图 4 可以看出对相同的溶液, 不同的 PH 值, 其过滤速率不同。(BSA 溶液 1%, PH= 4.7 和 PH= 6.4) 一旦吸附层被压实, 用水代替 BSA 溶液时, 纯水的过滤速率将不再恢复到初值。这意味着 BSA 分子已经不可恢复地吸附在膜上。根据方程 2, 纯水透过速率 $J_{wf} = P/Rm$ 以及 BSA 溶液稳定透过速度 $J_{BSA} = P/(Rm + Ra)$, 整个试验中的 P 不变, 则 $Ra/(Rm + Ra) = 1 - J_{BSA}/J_{wf}$, 由此可以计算吸附产生的阻力(见表 1)。

表 1

BSA 溶液	$Ra/(Rm + Ra)$
0.1% PH= 6.4	0.11
1.0% PH= 6.4	0.15
0.1% PH= 4.7	0.62

由以上试验结果, 可作如下分析: 超滤蛋白质溶液 BSA 时, 膜面存在蛋白质分子吸附层, BSA 溶液的 PH 值对吸附层尺寸有很大影响, 压力为 0.1 MPa, 浓度为 0.1%, PH 值为 6.4 时, 吸附层产生的阻力占总阻力的 11%, 当 PH 值为 4.7 时, 此比例上升至 62%。

由于实验滤膜表面带有少量负电荷, 上述现象可认为是由于膜表面与蛋白分子间的排斥力大小不同产生的。BSA 的等电离子点是 4.7, 在第一种情况下(PH= 6.4), 分子带有大量负电荷, 蛋白质分子和膜之间的排斥力使 BSA 分子难以吸附于膜表面; 当 PH 值为 4.7 时, 蛋白质分子所带负电荷数为 0, 膜与蛋白质分子之间只存在微弱的排斥力, 使蛋白质分子易于吸附于膜表面, 这与其它文献所述结果相一致。

2.4 蛋白质浓度的影响

PH 值为 6.4 时, 对不同浓度的 BSA 溶液进行过滤实验时, 一种浓度为 0.1% (图 4), 另一种浓度为 1.0% (图 3)。在第二种情况下, 膜面的溶液浓度至少为第一种情况的 10 倍, 但在这两种情况下, 由于蛋白分子吸附产生的阻力

却是相当接近(分别为 11% 和 15%)的^[9]。E.M atthiasson^[10]以 PH= 7, 浓度范围在 0.01% ~ 1.2% 之间, 用两种滤膜对 BSA 溶液进行超滤实验, 作 BSA 在膜面的吸附曲线, 如图 5 所示。实验表明: BSA 在膜面的吸附有两个阶段, 第一阶段的吸附量在 BSA 单分子层数值范围内, 吸附量与阻力成直线关系。第二阶段阻力随吸附量增加上升的速度较慢。膜面沉积层为非对称的, 紧靠膜面的结构较紧密, 外侧较疏松。取 $RF = J_A/J_0$, 其中 J_A 为吸附后的纯水透过速率; J_0 为吸附前的纯水透过速率; RF 为相对过滤速率; $1 - RF$ 为过滤速率的相对减少量。 $1 - RF$ 与 BSA 溶液的浓度关系如图 6 所示^[10], 由图 6 同样可以看出蛋白质分子吸附过程的两个阶段, 图中 BSA 溶液浓度在 0.05—0.2% 之间为准平台阶段。

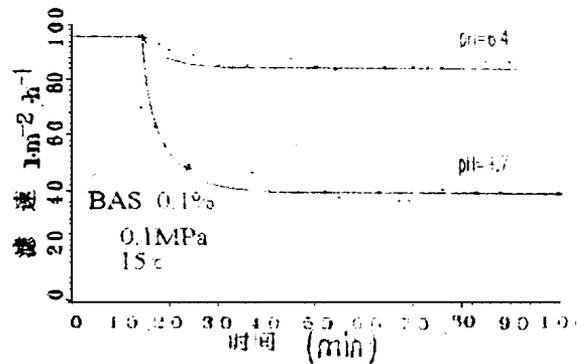


图 4 无极化区超滤 BSA 溶液的滤速—时间关系图

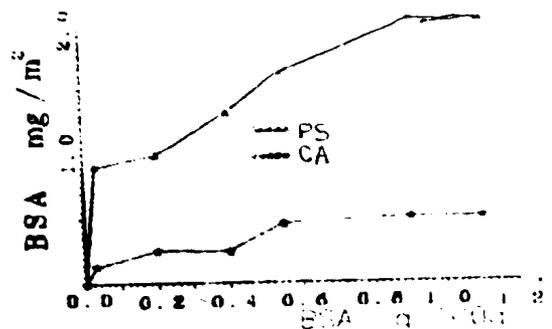
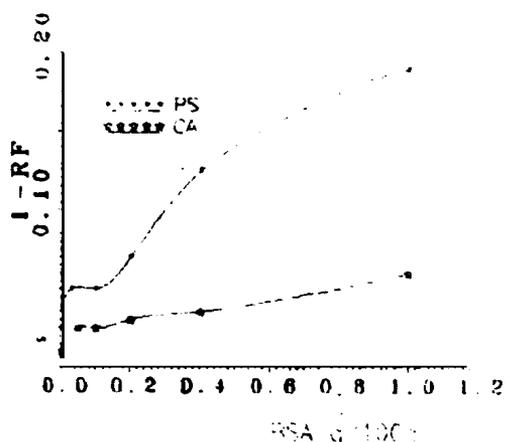


图 5 BSA 在超滤膜表面的吸附等温线



6 BSA 浓度—过滤速率相对衰减量关系曲线

M ichels Lange^[8]研究了BSA 溶液PM 100 超滤膜的吸附现象,发现当蛋白质分子在溶液中的浓度C 大于一个极限值时,蛋白吸附浓度T 与蛋白分子在溶液中的浓度C 无关。在M ichels 的实验中,当蛋白分子浓度大于0.2% 时,过滤速率的降低与BSA 溶液的浓度无关,即0.2% 就大于这个极限值,当PH= 7.2 时,滤速降低了48%;在M iguel Lopez- Leiva 所作的试验中,PH= 6.4 时,滤速降低了13%。这是由于M ichels 使用的Diaflo XM 100 膜开孔率高,说明吸附对高开孔率膜的流体透过率影响更大。

3. 结论

超滤过程中膜的吸附现象是造成膜污染的关键,吸附污染与膜、溶剂和溶质三者的相互作用有关,溶液的PH 值将会影响膜的吸附,是膜污染的控制因素,溶液的浓度对不同系统来说,在一定范围内对吸附有显著影响,超过一定范围后,则影响不再显著。

目前对膜表面吸附影响因素的研究大多数只能给出一些定性规律,要对其作出定量的精确分析,还需更多的努力。

参考文献

1. M. Lopez Leiva and E. M athiasson, Solute adsorption as a source of fouling in ultra-

filtration in: B. Hallstrom, D. B. Lund and CH. Tragard (Eds), Proc from the international Workshop on the Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with fouling and Cleaning in Food Processing Tyosand, Sweded, 1981, Lund University Press, pp. 299-308

2 A. S M ichaels, H. J. Bixler and R. M. Hodggers, J. Collid Sci 20(1965) 1034

3 H. J. Wong and J. A. Quinn, Collid and Interface Sci Vol 5, M. Kerker, ed, Academic Press, New York, N. Y. (1976)

4 W. D. Munch, J. P. Zeslar and J. L. Anderson, J. Membrane Sci 5 77(1979)

5 G. Jonsson and S. Kristensen, Desalination 32(1980) 327-339

6 J. A. Howell and O. Velicangil, Proceedings 2nd Conf on Biochemical Engineering, Henniker, New Hampshire U.S.A. July 13 - 18(1980)

7. T. F. Busby and K. Ingham, J. Biochem. Biophys Methods 2(1980) 191- 206

8 A. S M ichaels and K. E. Lange "A study of Solvent and M acrosolute Transport Mechanism s in A symmetric U ltrofiltration Membranes." OWRT Contract No. 14 34 0001- 8548 Stanford University, Department of Chemical Engineering Report dated February 28, 1976

9 W. Norde Ph. D. thesis, wageningen University, The Netherlands (1981)

10 E. M athiasson, J. Membrane Science, 16, 1983 23

(收稿日期: 1997—08—30)

作者: 邓玲, 天津大学化工学院化机系硕士生。地址: 天津市七里台, 邮编: 300072

编辑: 邵耀良