

超滤膜的吸附污染研究*

陆晓峰 陈仕意 刘光全 王彬芳**

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

摘要 研究了五种不同材料、不同的亲水性、孔径相当的超滤膜及同种材料、四种不同孔径的超滤膜受蛋白污染的情况。研究表明, 亲水性好的膜受蛋白的污染小, 孔径小的膜抗污染性能好。

关键词 超滤 膜污染

分类号 TQ 028.8

超滤膜技术正迅速进入工业化实用阶段, 生化、食品等领域由于超滤技术的应用已收到巨大的效益, 但随之而出现了人们最关注的膜污染、浓差极化等问题。膜污染引起透过膜的溶液量明显下降, 由此导致设备成本上升, 产品质量下降等一系列问题。目前有关超滤膜污染研究、抗污染超滤膜的研制等都已引起国内外有关专家的重视^[1,2]。

本文着重研究对不同膜材料、不同膜孔径对吸附蛋白质的影响, 以及蛋白质溶液的pH和温度变化对膜吸附的影响, 从而探讨在蛋白质物质的超滤中膜的污染规律。

1 实验方法

1.1 超滤膜制备

用相转换法制膜, 各类膜都由本所制备。

1.2 通量(f)测定

用杯式或循环式四串联超滤膜评价仪, 平均压力0.2 MPa, 预压30 min后, 收集一定时间内通过膜的纯水体积。

$$f \text{ (ml/cm}^2 \cdot \text{h)} = \text{透过液体积} / \text{膜面积} \times \text{时间}$$

1.3 截留率(R)测定

用杯式超滤膜评价仪, 平均压力0.2 MPa, 溶液分别为浓度为0.5 g/L的牛血清白蛋白(BSA)、聚乙二醇(PEG)。先平衡20 min, 再取样用TOC-10B总有机碳测定仪测定其浓度。

$$R \text{ (%) } = (1 - \text{透过液浓度} / \text{料液浓度}) \times 100\%$$

收稿日期: 1996-04-16 * 上海市自然科学基金资助项目 ** 华东理工大学
第一作者: 男, 43岁, 高级工程师

1.4 膜污染度的测定

用污染度 FR 表示膜使用前纯水通量的降低程度, 其定义为:

$$FR = (\text{膜使用前纯水通量 } T_0 - \text{膜使用后纯水通量 } T_w) / \text{膜使用前纯水通量 } T_0$$

1.5 振荡吸附法

将膜面积为 20 cm^2 的膜, 膜面朝下置于盛有浓度为 2 g/L 的 BSA 溶液的三角烧杯中, 在振荡仪上振荡 1 h, 取出膜后测定纯水通量 T_w , 计算 FR 值。

1.6 压滤吸附法

在杯式超滤膜评价仪上, 装上膜面积为 20 cm^2 的膜, 加入浓度为 2 g/L 的 BSA 溶液, 平均压力 0.2 MPa , 料液透过膜 20 min 后, 弃去料液, 加入纯水测定 T_w 并计算 FR 值。

1.7 接触角(θ)测量

用 IY-82 接触角测定仪测量去离子水对膜表面的接触角 θ 。 θ 表示水对膜表面的浸润性。 θ 值越大, 水在膜表面的张力越小, 即膜表面亲水性越弱^[3]。

1.8 膜断面结构

用 Cambridge S-250 扫描电镜, 拍摄膜断面, 加速电压 20 kV 。

2 结果与讨论

2.1 膜材料的特性对膜污染的影响

膜材料特性是指膜材料的物化性能, 如由膜材料的分子结构决定的膜表面的电荷性、亲水性、疏水性; 膜表面的孔径大小及其分布和膜的孔结构等。我们采用振荡吸附的方法来研究膜的污染情况, 使在吸附发生时无压力驱动, 膜的通量为零, 这样就排除了因液体流动和压力梯度造成的浓差极化、蛋白质形变等影响因素。显然在此条件下, 蛋白对膜污染的难易程度仅与膜材料的物化性能有关。

试验采用截留分子量同为七万的膜, 膜材料分别为聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜酰胺(PSA)、聚醚酮(PEK)、聚丙烯晴(PAN)、聚砜(PS)五种膜。分别测试这些膜的接触角 θ 和振荡吸附测得的 FR 值, 结果如表 1 所示。

表 1 的结果表明, 各种膜的污染度随接触角值的增大(即亲水性减小)而增加, 也即膜表面亲水性越好其受蛋白的污染度越小。

表 1 不同材料膜的 FR 与 θ 的关系

	PVDF	PSA	PEK	PAN	PSF
接触角 θ /度	30.3	48.0	56.4	65.2	74.3
平均污染度 FR /%	42.5	42.8	64.9	70.1	74.4

2.2 膜孔径对膜污染的影响

膜材料都为 PEK, 而膜的截留分子量分别为 1 万、2 万、3 万和 7 万, 用振荡和压滤吸附的方法分别测定其 FR 值, 结果如表 2 所示。

表 2 膜孔径与 FR 的关系

膜的截留分子量	10 000	20 000	30 000	70 000
振荡法测得的平均污染度 FR /%	25.5	26.7	28.8	43.9
压滤法测得的平均污染度 FR /%	27.6	46.5	55.4	72.3

表 2 的结果表明, 两种方法测得: 一致结果是: 随着膜孔径的增大膜的污染度增大, 即孔径小的膜受蛋白污染的程度低, 抗污染性能好. 在振荡吸附中, 如膜孔径远小于溶质的直径, 污染仅发生在膜表面, 污染度较小; 而当膜孔径与溶质直径接近时, 料液在振荡过程中频繁地拍打膜面, 使少量溶质进入膜孔的机率增加, 使得污染度有较大提高(如 PEK-700 膜). 在这一过程中吸附包括: 蛋白质从溶液中传递到膜面(外扩散); 蛋白质吸附在膜表面(外吸附);

膜表面上吸附的蛋白质向膜孔中传递(内扩散); 蛋白质吸附在膜孔壁上(内吸附). 这个过程中蛋白质在膜上的吸附在很大程度上具有不可逆性, 膜表面上吸附的蛋白质不易脱附下来向孔内传递, 即该过程的外吸附 > 内吸附. 孔径小的膜其内吸附 < 孔径大的膜的内吸附. 在压滤吸附中除了外吸附外, 由于料液在压力驱动下通过膜, 其内吸附较振荡吸附有了较大提高, 再加上膜表面的浓差极化等原因, 故用压滤吸附法测得的 FR 值高于振荡吸附法. 因此控制膜的内吸附发生可减轻膜的污染.

用两种方法测得的结果也一致表明, 用方法较为简单的振荡吸附法来评估料液对膜材料的吸附污染情况是可行的. 这在超滤膜应用中, 可用较简单易行的方法来选择污染度最小的合适膜材料, 具有一定的指导作用, 从而避免膜材料选择不当引起的膜污染.

2.3 污染前后膜孔形貌的比较

通过拍摄未使用过的新膜和经蛋白污染试验的 PEK-700 膜截面的电镜照片, 对膜的形貌作一比较, 详见图 1 和图 2.

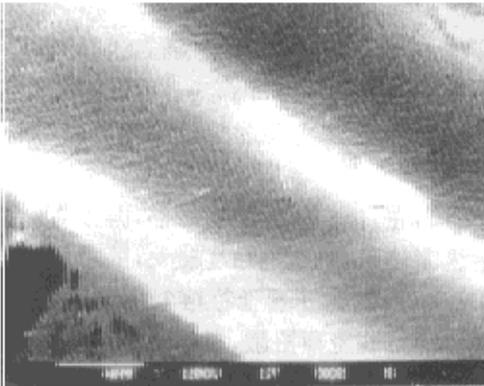


图 1 PEK-700 新膜截面的电镜照片
(放大倍数 $\times 50K$)

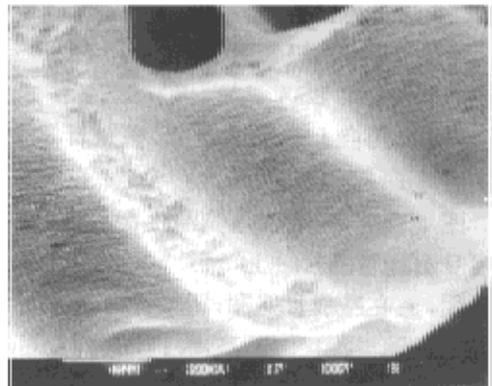


图 2 PEK-700 受污染后膜截面的电镜照片
(放大倍数 $\times 50K$)

比较两张照片可以看出, 新膜膜孔壁光亮; 受污染后的膜孔道内已有部分堵塞物, 使得膜孔壁变厚, 孔道面积减小, 这与前面谈到的 PEK-700 膜孔内部受污染的情况一致.

2.4 蛋白溶液 pH 变化对膜污染的影响

用 HCl 或 NaOH 调节浓度为 2 g/L 的 BSA 溶液的 pH 值, 用振荡吸附法测定 PEK-700 和 SPSF-700 在各 pH 点的 FR 值, 结果详见图 3.

图中, 在 BSA 溶液 $\text{pH} = 4.5$ 时, FR 值达到最大, 即在 BSA 的等电点, 膜的污染最严重. 由文献[4]所知, BSA 是一种两性电解质, 在 BSA 的等电点, 溶质分子间的静电排斥力为零, 溶解度最小, 蛋白质最易析出和聚集在膜的表面, 所形成的吸附层最紧密, 对液体的阻力最大,

故在该点膜的污染最严重。而在等电点的两侧, BSA 将带有不同电荷, 此时溶质分子间的静电排斥力大, 不易聚集, 溶解度增大, 不易形成浓度较高的富集层, 对膜的污染减轻。在等电点以下, 溶液呈酸性, BSA 带有正电荷。在等电点以上, 溶液呈碱性, BSA 带有负电荷, 由于 PEK 和 SPSF 膜都带有负电荷, 两者间相互排斥, 吸附层较为疏松, 膜表面的污染较轻。

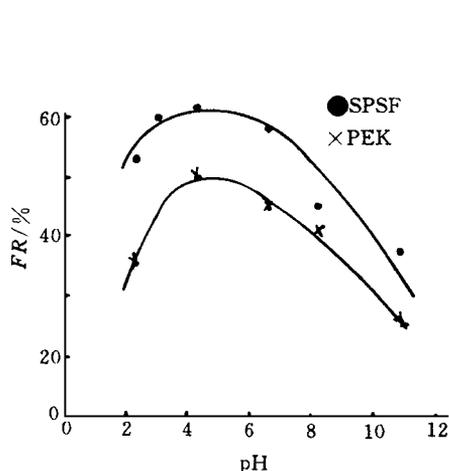


图 3 FR 值与蛋白溶液 pH 的关系

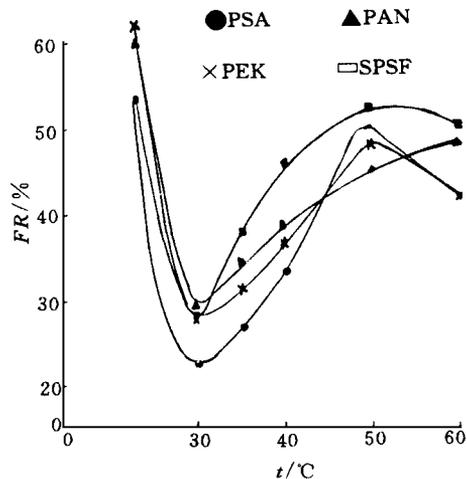


图 4 不同膜的 FR 与温度的关系

2.5 蛋白溶液的温度对膜污染的影响

用四串联超滤膜评价仪, 分别装入 PSA、PEK、PAN 和 SPSF 膜, 先测定 T_0 值, 然后用一定温度的 2 g/L BSA 溶液, 保持 BSA 的浓度基本不变, 压力为 0.2 MPa , 流速恒定的条件下运行 30 min , 再换上纯水测定 T_w 值并计算 FR 值。依次再装上未使用过的上述四种膜, 测得另一温度下的 FR 值, 得到温度与 FR 值关系曲线(见图 4)。

图 4 表明, 开始时随着温度的提高膜的污染度下降, 在 30°C 时污染度最小, 再提高温度污染度反而随着温度的上升而增大。这可能由于起始温度较低, 料液的粘度较大, 蛋白分子的运动受阻, 易在膜表面吸附; 随着温度的上升, 料液的粘度下降, 分子易于在溶液中运动, 不易在膜表面吸附。温度再提高蛋白质的构象随其体积膨胀而结构变得松散, 成为不规则的球形, 易于堵塞膜孔, 使 FR 值增大。因此, 在低于 30°C 时, 料液的粘度变化起主要作用, 高于 30°C 时蛋白质的构象对吸附起主要作用。图 4 还表明这四种膜对蛋白溶液温度的敏感程度基本相同。

3 结论

- 1) 在一般情况下, 亲水性好的膜, 其膜表面受蛋白的污染轻。
- 2) 孔径小的膜内吸附污染轻, 因而较孔径大的膜抗污染性能好。
- 3) 分离蛋白质溶液时应选择合适的 pH 和温度以降低污染度。
- 4) 用振荡吸附法来反映和评估料液对膜材料的吸附污染, 方法简单、可行。

参 考 文 献

- 1 Baker R W, Koros W J, Cussler E L. Membrane separation systems Recent developments future directions Park Ridge, New Jersey, U. S A : 1991. 360~ 394
- 2 朱长乐, 刘茉娥, 陈欢林. 超滤过程的膜污染和浓差极化. 第一届全国膜和膜过程学术报告会文集. 大连: 1991. 33~ 38
- 3 吴和融, 王彬芳. 高分子物理. 上海: 科学出版社, 1990. 44~ 45
- 4 吴玲玲, 刘淑秀, 赵秀琴. 蛋白质通过半透膜的超过滤工况及影响因素. 膜分离科学与技术, 1983, 3(2): 8~ 14

Study on the fouling of ultrafiltration membrane

Lu Xiaofeng, Chen Shiyi, Liu Guangquan, Wang Binfang

(Shanghai Institute of Atomic Nucleus, the Academy of Sciences of China, Shanghai 201800)

Abstract The albumin fouling of five different ultrafiltration membrane materials with different hydrophilicity and equivalent pore diameters, and that of the same kinds of ultrafiltration membrane materials with four different pore diameters were described. The study shows that both increased hydrophilicity and decreased pore diameter of the membranes expressed better anti-fouling ability in the ultrafiltration of albumin solutions.

Key words ultrafiltration fouling of the membrane