

## 超滤膜污染和清洗方法的研究

续曙光 柳 贤 刘忠洲

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

### 摘 要

本文以牛血清蛋白为料液, 用酸、碱和表面活性剂作为清洗剂, 对聚砜、聚丙烯腈等四种不同材质的超滤膜进行了污染和清洗实验, 同时还研究了不同 pH 值对膜清洗效果的影响。结果表明: 对于季铵化聚砜膜, 用 NaOH 清洗效果较好; 聚丙烯腈膜以 HCl 清洗效果为好; pH 值在等电点附近, 容易引起吸附。

关键词: 超滤膜, 污染, 清洗。

在超滤膜的应用中, 遇到的主要问题是膜的污染。膜污染是指处理料液中的微粒、胶体或溶质分子吸附和沉积在膜表面或膜孔内, 使膜产生不可逆的流量衰减。膜清洗是减缓膜污染的有效方法之一, 一般有水洗、反洗等物理方法和酸洗、碱洗等化学方法<sup>[1]</sup>。本实验用牛血清蛋白为料液, 以酸、碱和表面活性剂为清洗剂, 对四种不同材质的超滤膜进行了污染和清洗的试验, 同时还研究了不同 pH 值对膜污染和清洗效果的影响。

膜污染程度用膜阻力增大系数  $m$  表示:

$$m = (J_0 - J_1) / J_0 \times 100\%$$

式中,  $J_0$ : 污染前的纯水透水通量,  $J_1$ : 污染后的纯水透水通量。

膜清洗效果用纯水通量恢复系数  $r$  表示:

$$r = J_2 / J_0 \times 100\%$$

式中,  $J_2$ : 清洗后的纯水透水通量。

一般  $m$  值大表示污染较严重,  $r$  值大表示膜易清洗或清洗效果较好<sup>[2]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 膜材料及清洗剂

实验用膜为本所自制的聚丙烯腈膜 (PAN)、聚砜膜 (PS)、季铵化聚砜膜 (QMPS)、磺化聚砜膜 (SPS) 机制平板膜。四种膜的截留分子量都为 6 万; 膜面积: 10cm<sup>2</sup>; 运转压力: 0.1MPa。

0.1% HCl, 0.1% NaOH, 0.1% 十二烷基硫酸钠 (SDS)。

### 1.2 实验方法

膜预压 → 测定膜性能 (纯水透水通量和截留率) → 用牛血清蛋白液超滤 120min → 测定膜性能 → 搅拌清洗 30min → 移出, 测定膜性能。

截留率用日本岛津 UV-120-02 紫外分光光度计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同清洗剂对四种超滤膜性能的影响

从表 1 结果可以看出, 三张膜截留分子量相近, 但起始透水率和膜阻力增大系数则有较大的差别, 透水率愈高, 膜的阻力增大系数愈大, 比较三种清洗方法的透水率恢复系数可知, NaOH 与 SDS 溶液清洗效果较 HCl 溶液为好. 为了验证 SDS 清洗对 QMPS 膜是否有扩孔作用, 反复进行超滤清洗实验四次, 结果列于表 2.

表 1 不同清洗剂对 QMPS 膜性能的影响

Table 1 The effect of different cleaning agent on performance of QMPS membrane

| 清洗剂  | $J_0$ | $J_1$ | $R$  | $J_2$ | $m$   | $r$  |
|------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| NaOH | 10.4  | —     | 91.6 | 14.3  | 138.0 |      |
| HCl  | 9.3   | 6.9   | 90.0 | 8.3   | 25.8  | 89.2 |
| SDS  | 26.4  | 9.0   | 91.7 | 20.1  | 65.9  | 76.1 |

表 2 反复清洗对 QMPS 膜性能的影响

Table 2 The effect of clean on QMPS membrane

| 运转次数 | $J_0$ | $J_1$ | $R$  | $J_2$ | $m$  | $r$   |
|------|-------|-------|------|-------|------|-------|
| 第一次  | 15.6  | 4.9   | 95.4 | 18.0  | 68.6 | 115.4 |
| 第二次  | 18.0  | 8.3   | 95.1 | 22.8  | 54.2 | 126.7 |
| 第三次  | 22.8  | 7.2   | 84.3 | 30.0  | 68.4 | 131.6 |
| 第四次  | 30.0  | 5.4   | 90.1 | 28.8  | 82.0 | 96.0  |

随着实验次数增加,  $m$  值增大, 而清洗效果则始终保持在较好水平, 且透水率由初始 15.6ml 增加至 28.8ml, 但牛血清蛋白截留率则随实验次数增加而降低. 这表明用 SDS 溶液清洗 QMPS 膜, 有使膜孔扩大趋势, 而膜孔扩大会导致膜阻力系数增大.

一般认为聚砜是一种憎水性较强的膜, 因而它与牛血清蛋白的相互作用较强; 聚砜膜易被各种蛋白污染, 且清洗困难. 由表 3 的  $m$  和  $r$  值可得出与文献报导相同的结论.

表 3 不同清洗剂对 PS 膜性能的影响

Table 3 The effect of different cleaning agent on PS membrane

| 清洗剂  | $J_0$ | $J_1$ | $R$  | $J_2$ | $m$  | $r$  |
|------|-------|-------|------|-------|------|------|
| NaOH | 44.4  | 11.4  | 90.6 | 14.7  | 74.3 | 33.3 |
| HCl  | 43.2  | 13.4  | 90.3 | 18.6  | 69.0 | 43.1 |
| SDS  | 42.6  | 10.5  | 92.3 | 15.9  | 75.4 | 37.3 |

从表 4 数据看出, 易清洗顺序是: QMPS > PAN > SPS > PS, 对 QMPS 膜、PAN 膜

和SPS膜,用NaOH清洗效果较好,这是由于蛋白质是两性电解质,通常在碱性介质中溶解性要更好些,因此,用NaOH清洗效果较好.

表4 三种清洗剂清洗效果比较

Table 4 Comparison of clean effect among three cleaning agents

| 膜类型  | 清洗剂  | <i>m</i> | <i>r</i> | 膜类型 | 清洗剂  | <i>m</i> | <i>r</i> |
|------|------|----------|----------|-----|------|----------|----------|
| QMPS | NaOH | —        | 138      | PAN | NaOH | 47.8     | 83.7     |
|      | HCl  | 25.8     | 89.6     |     | HCl  | 34.7     | 89.5     |
|      | SDS  | 65.9     | 76.1     |     | SDS  | 49.1     | 63.8     |
| PS   | NaOH | 74.3     | 33.3     | SPS | NaOH | 35.1     | 80.6     |
|      | HCl  | 69       | 43.1     |     | HCl  | 57.2     | 54.3     |
|      | SDS  | 75.4     | 37.3     |     | SDS  | 45.2     | 64.3     |

## 2.2 不同pH值的牛血清蛋白对清洗效果的影响

用pH值分别为2, 5, 8的牛血清蛋白溶液对SPS膜进行膜污染实验,用NaOH进行清洗.结果见表5.从表5数据可知,pH=5时膜污染最严重,这是因为pH=5在牛血清蛋白的等电点附近,蛋白质的静电荷为零,没有静电斥力而趋于结聚沉淀,因此,污染严重;在pH=8时,清洗效果最好,因为在等电点以上,蛋白质带负电荷,磺化聚砜也带有负电荷—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基团,同性电荷互相排斥,所以污染程度较轻,清洗效果较好.

表5 不同pH值的清洗结果

Table 5 The cleaning results of different pH

| pH | <i>J</i> <sub>0</sub> | <i>J</i> <sub>1</sub> | <i>J</i> <sub>2</sub> | <i>m</i> | <i>r</i> |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|----------|
| 2  | 16.8                  | 6.9                   | 10.8                  | 58.9     | 64.2     |
| 5  | 21.6                  | 4.8                   | 8.7                   | 77.8     | 40.3     |
| 8  | 20.4                  | 12                    | 17.4                  | 41.2     | 85.3     |

## 2.3 结语

(1) 对于QMPS膜来说,NaOH清洗效果较好,PAN膜以HCl清洗效果好.膜的易清洗顺序为:QMPS>PAN>SPS>PS.

(2) PS膜的污染情况较严重,用三种清洗剂清洗的效果都不理想.

(3) 不同pH值的试验结果表明:pH=5时,处于蛋白质等电点附近,容易吸附;pH=8时,清洗效果较好;对不同类型的膜,应在合适的pH值条件下进行清洗.

## 参 考 文 献

- [1] 邵海玲,范光辉,膜的污染与清洗方法的研究.全国反渗透、超滤、微滤膜技术报告讨论会论文集,1993,210-213
- [2] 刘忠洲等,膜材料与生物蛋白质相互作用的测定及膜污染的研究.环境科学丛刊,1992,13(6):59

1997年6月18日收到.

## A STUDY ON FOULING AND CLEANING OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES

*Xu Shuguang    Liu Xian    Liu Zhongzhou*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

### ABSTRACT

In this paper, the three different cleaning agents were used to clean the ultrafiltration membranes which had been fouled by bovine serum albumin (BSA). The effect of different pH values of the feed on cleaning membranes also was researched.

**Keywords:** ultrafiltration membrane, fouling, cleaning.

· 书讯 ·

### 《岩石和矿石分析规程》

《岩石和矿石分析规程》(DZG93-01—DZG93-12)系中华人民共和国原地质矿产部部颁规程,内容包括有色金属矿石分析规程(DZG93-01)、稀土金属矿石分析规程(DZG93-02)、矿石中分散元素分析规程(DZG93-03)、稀有金属矿中稀有元素分析规程(DZG93-04)、非金属矿分析规程(DZG93-05)、非金属矿物化学性能测试规程(DZG93-06)、钨钛磁铁矿分析规程(DZG93-07)、盐类矿石分析规程(DZG93-08)、金银矿石分析规程(DZG93-09)、铂族元素矿石分析规程(DZG93-010)、超基性岩石分析规程(DZG93-011)、铬铁矿分析规程(DZG93-012),涉及重量、容量、极谱、光度、原子吸收及发射光谱等手段,本书是从事地质矿产及相关领域分析测试科技工作者必备的重要工具书。

本书分第一、第二两分册,每册定价45元,全套90元,邮寄另加收书价15%的挂号邮费。

### 《岩石矿物分析》第一分册(第三版)

《岩石矿物分析》(第一分册)(第三版),本书除保留了第二版中那些目前仍广泛使用的分析方法外,又增加了许多新手段和新方法,并补充了大量新的科研成果。内容包括分析误差、样品制备、各种岩石、黑色金属、有色金属、稀有分散金属、贵金属矿石、岩盐、天然卤水及盐水的化学成分分析方法,以及非金属矿化学成分分析和物理化学性能测试方法,还包括各种单矿物分析和有色金属矿石物相分析方法。几乎涉及我国所有矿种和元素周期表中所有元素(不包括惰性气体及除铀、钍以外的锕系元素),介绍了各种常量、微量、痕量分析方法,是一本岩石矿物分析的“百科全书”。

《岩石矿物分析》第一分册(第三版)定价50元,邮寄每册加收书价15%的挂号邮费。

订购请与《地质实验室》编辑部联系;书款信汇、邮汇均可。款到发书。

《地质实验室》编辑部:湖北省武汉市汉口利济北路246号

邮编:430022 电话:(027)85832474 联系人:董静

开户银行:湖北省建设银行营业部汉口办事处 帐号:850398-2610514215