

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※

※ 軟粒子之固液分離----子計畫五: ※

※ 粒子與膜材間之作用對微過濾效能之影響 ※

※ ※

※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-012-

執行期間：88年8月1日至89年7月31日

計畫主持人：王大銘

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立臺灣大學化學工程系

中華民國 89年 10月 30日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

軟粒子之固液分離----子計畫五:

粒子與膜材間之作用對微過濾效能之影響

Effect of particle-membrane interaction on microfiltration

計畫編號: NSC 89-2214-E-002 -012

執行期間: 88年8月1日至89年7月31日

主持人: 王大銘 臺灣大學化工系

計畫參與人員: 林東宥 臺灣大學化工系

計畫參與人員: 湯景萱 臺灣大學化工系

一、中文摘要

在微過濾程序中，由蛋白質粒子與膜材間的交互作用所引發的結垢現象，是影響過濾效能的主因。本研究採用牛血清蛋白與蝕刻性 polycarbonate 微孔膜，進行恆壓過濾，藉以探討蛋白質過濾的結垢現象。經由濾速分析，阻力分佈分析，掃描式電子顯微鏡 (SEM)，及原子力電子顯微鏡 (AFM) 等實驗，可發現結垢產生的過程是由蛋白質聚集體在濾膜孔口附近進行架橋作用產生阻塞，之後轉為外部的濾餅過濾，並引發蛋白質單體的沈積，導致過濾阻力大幅提昇。阻力的來源可分為兩部份，一部份是蛋白質聚集體吸附於膜面上所產生的不可逆阻力；另一部份則是由蛋白質單體沈積以及蛋白質濾餅受壓縮所產生的可逆阻力。過濾初期時，由不可逆阻力主導總阻力，到了後期時，則由可逆阻力主導。此外，蛋白質濃度、過濾壓差及 pH 值等操作變數對濾速衰減及阻力分佈的影響亦是研究的重點。

關鍵詞: 微過濾，結垢現象，蛋白質，濾速衰減

Abstract

Protein fouling, initiated by the interaction between proteins and membranes, is the major reason for the decline of filtration flux in microfiltration. In this

project, experiments were performed with bovine serum albumin and track-etched polycarbonate membranes to evaluate how fouling affects the microfiltration process. On basis of the measurement of filtration flux and resistance distribution, and the analyses of SEM and AFM, it can be found that the fouling process is initiated by the adsorption of BSA aggregates near the membrane pores, and an external cake then forms which is composed of BSA monomers and aggregates. The analysis suggests that the irreversible adsorption of BSA aggregates and the reversible adsorption of monomers are two major mechanisms for fouling. In the beginning of filtration, the adsorption of BSA aggregates is the dominant mechanism for fouling. And in the later period of filtration, the adsorption of BSA monomers and the compression of the external cake are responsible for the growth of resistance. In addition, the effects of operation variables, such as protein concentration, pressure difference, and pH values, on flux decline and resistance distribution have also been investigated.

Keywords: microfiltration, fouling, protein, flux decline

二、計畫緣由與目的

在過濾過程中，由於濾液中粒子與膜材間的交互作用，會導致粒子堆

積於膜材內或膜面上，致使濾速衰減，此現象稱為結垢 (fouling) [1]。結垢現象會導致過濾效能降低，無法長期維持高濾速狀態，必須以清洗或換膜的方法再行操作，除了使製程複雜化之外，亦會降低經濟效益，因此許多研究均致力於改善結垢現象 [2]。

了解結垢現象的成因與機制有助於發展改善結垢的技術。但至目前為止，對於結垢現象的認知仍不完整，甚至有時會有不一致的看法出現。如有學者認為初期濾速迅速下降是濃度極化所造成，後期的濾速衰減才與結垢行為有關；但亦有學者認為結垢可以迅速的發展，在過濾初期即可影響濾速 [3]。可見對結垢現象的瞭解仍有待進一步的研究。

本研究擬對微過濾過程中蛋白質結垢行為進行探討。除了研究結垢的成因與機制外，並討論各操作變數對結垢行為的影響。希望經由得到的結果幫助了解複雜的結垢現象，而能對改善結垢技術的發展有所貢獻。

三、研究方法

恆壓過濾實驗

將牛血清蛋白溶於緩衝溶液中，調整 pH 值，再將溶液置於進料槽中。以壓縮空氣對進料液加壓，進行過濾實驗，並以電動天平量測濾液重量，電動天平與電腦連線，自動記錄濾液重量隨時間的變化，可計算濾速。詳細的實驗裝置與步驟，可參考 [4]。此外，濾液中蛋白質濃度隨時間的變化，是以 UV 進行量測。

阻力分佈實驗

在蛋白質過濾結束時，量測壓差及濾速，可計算出阻力，此阻力為過濾之總阻力 (R_t)。將進料溶液換成緩衝液，進行過濾實驗，量測阻力，此時因為可逆吸附部份的蛋白質被沖洗掉，所量測到的阻力變小，此阻力稱為不可逆阻力 (R_{ir})。總阻力

與不可逆阻力的差值，即是可逆阻力 (R_r)。不可逆阻力分為膜內阻力及膜面上阻力兩部份，將過濾後之膜取出，以海綿輕拭膜材表面，刷除膜面的蛋白質沈積層，再將膜重新置入過濾系統，量測阻力，所量得之阻力為膜的內部阻力 (R_i)，不可逆阻力 (R_r) 與內部阻力的差值，即是膜面上的不可逆阻力 (R_e)。上述的實驗過程可參考 [5]。

四、結果與討論

結垢歷程

在 BSA 濃度為 2000ppm, pH=5，壓差為 1atm 狀況下，量測濾速及濾液中蛋白質濃度隨時間的變化情形。結果顯示：雖然蛋白質幾乎不會被膜阻擋，但濾速衰減的速度很快。由壓差及濾速，可計算出過濾阻力，阻力隨時間變化的情形描述於 Fig.1。圖中顯示阻力成長的曲線分為三個階段：第一階段是斜率隨時間遞增，顯示結垢機制是蛋白質阻塞於膜孔的內部結垢；第二階段是斜率遞減，結垢機制應是蛋白質沈積於膜面上的外部結垢；至於為何會有第三階段的斜率再次遞增，將在後面提出解釋。

除了量測總阻抗隨時間變化的情形外，研究中亦在過濾 1 小時，3 小時及 6 小時後，分別進行阻力分佈實驗，結果示於 Fig.2 中。由圖可看出，在過濾初期時 (1 小時)，可逆阻力與不可逆阻力的大小差不多，但到了後期時 (6 小時)，阻力的來源幾乎全是可逆阻抗。在不可逆阻抗部份，屬於內部阻抗的部份很少，主要是外部阻抗。以 SEM 分析膜面上蛋白質堆積的情形，由 Fig.3 可看出，在過濾後，膜面上堆積了許多蛋白質顆粒，這些顆粒的大小是數個 μm ，顯然不是蛋白質單體，而應是蛋白質的聚集體。在膜沖洗過後，這些蛋白質聚集體在膜沖洗過後，仍然存在，所

以這些蛋白質聚集體所造成的阻力是不可逆阻力，必須要以海綿刷洗之後，方才可以去掉。由 AFM 分析 (Fig.4) 可看出沖洗前後膜面的差異，沖洗過後，表面會變得較不平坦，應該是沖洗後附著於蛋白質聚集體上的單體被移除了。

根據以上的討論，可歸納出結垢的歷程為：過濾初期時，溶液中的蛋白質聚集體會吸附於孔口附近，進行架橋作用；在孔口被堵塞之後，開始有蛋白質聚集體堆積層生成，外部結垢開始形成；蛋白質聚集體堆積層所造成的阻力是不可逆阻力，但有一些蛋白質單體會吸附於聚集體上，形成可逆阻力；到了過濾後期可逆阻力成長很快，主導了總阻力的成長。

結垢成因探討

根據上述討論，蛋白質聚集體堵塞孔洞是結垢生成的起始步驟，是以若將聚集體去除應有助於改善結垢現象。Fig.5 描述多次過濾的實驗結果，可看出在第一次過濾時，濾速衰減的現象十分嚴重；而將濾液用來進行第二次過濾，則因溶液中大部份聚集體已在第一次過濾中去除，是以濾速衰減的情形獲得大幅改善；第三次過濾又較第二次過濾有更高的濾速。多次過濾的實驗結果顯示蛋白質聚集體確為造成結垢的主因。

聚集體所產生的阻力是不可逆阻力，但在過濾後期，阻力成長是由可逆阻力主導，是以到了過濾後期，應有其他因素主導結垢過程。由 Fig. 4 可看出蛋白質單體的吸附是產生可逆阻力的原因，可能是因為蛋白質單體阻塞於聚集體之間的孔洞，導致阻力增加，故阻力成長的過程屬於內部結垢(如 Fig. 1 的第三階段)。除了蛋白質單體吸附之外，膜面上聚集體層的壓縮亦是可逆阻力的成因。在過濾之後，將進料溶液改為緩衝液，進行沖洗，在剛開始時，阻力會大幅下降(去除可逆阻力)，沖洗步驟除了移除

吸附之蛋白質單體外，亦因洩壓的關係，使得聚集體不受壓縮，而有較小的阻力。當以緩衝液進行過濾時，聚集體層又開始受到壓縮，因此阻力亦會再漸漸提高(如 Fig. 6 所示)。上述實驗結果證明了聚集體層確實會被壓縮，導致可逆阻力的提昇。

操作變數的影響

1. 濃度：

比較蛋白質濃度為 2000ppm 及 100ppm 的過濾阻力成長過程，可發現在初期時 100ppm 系統的阻力較小，而在後其實則是 2000ppm 系統的阻力較小。初期時，阻力的成長主導於蛋白質聚集體，100ppm 系統的聚集體數目較少，故阻力較小。但在後期時，阻力是源自於蛋白質單體的沉積及聚集體層的壓縮。實驗結果顯示 100ppm 系統中蛋白質單體的吸附層較為緻密且具有較大的壓縮性，故在後期 100ppm 的系統有較大的阻力。

2. 壓差

由於蛋白質聚集體層是具有壓縮性的，是以在高壓差的系統中阻力應較大，所獲得之實驗結果支持上述結論。

3. pH 值

BSA 的等電點約位於 pH=5，當 pH 值等於 7 時，BSA 會帶電，由於靜電斥力的關係會導致蛋白質的堆積較不緊密，是以過濾阻力應較小，實驗結果亦支持上述結論。

五、參考文獻

- [1] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 447 (1996).
- [2] A.D. Marshall, P.A. Munro, and G. Tragardh, Desalination, 91, 65(1993)
- [3] L.J. Zeman, A.L. Zydney, Microfiltration and Ultrafiltration, Marcel Dekker, 397(1996)
- [4] 林東宥, 臺灣大學碩士論文
- [5] P. Blanpain, J. Hermia and M. Lenoel, J. Membr. Sci.,84, 37(1993)

六、圖表

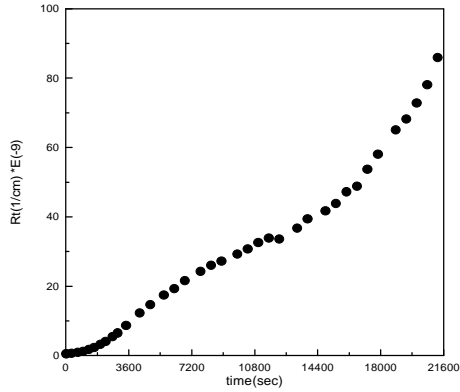


Fig.1 Filtration resistance curve for 2000ppm BSA solution at 1 atm and pH=5

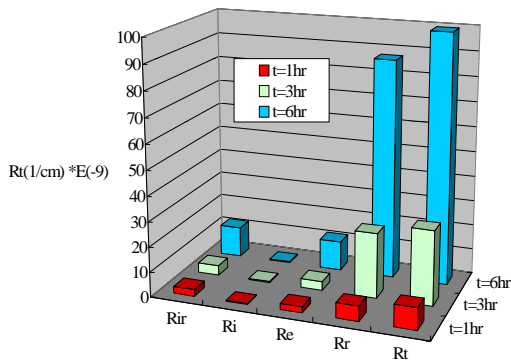
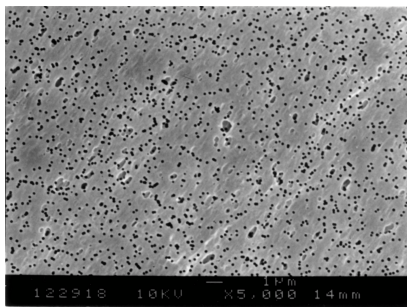
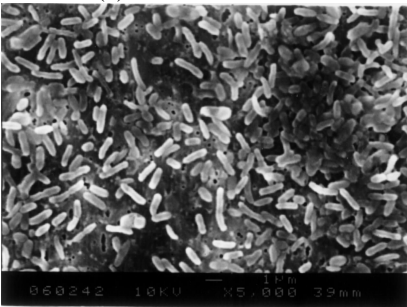


Fig.2 Resistance distribution for BSA filtration

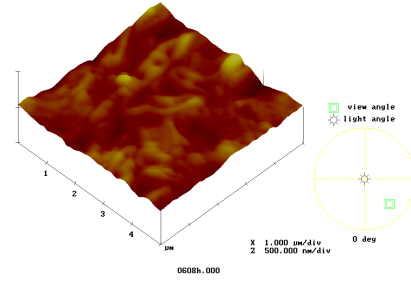


(a) before filtration

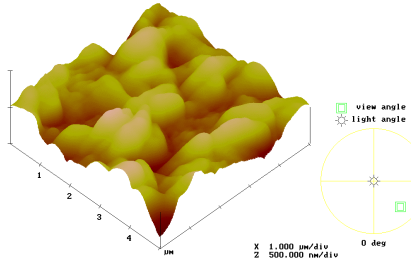


(b) after filtration

Fig.3 SEM analysis of the unfouled, and fouled membranes



(a) before washing



(b) after washing

Fig.4 AFM analysis of the washed and unwashed Membranes

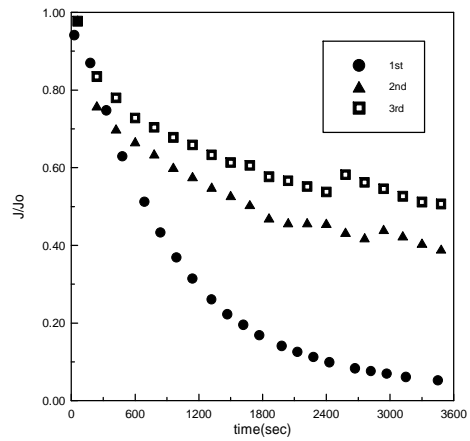


Fig.5 Multifiltration for 2000ppm BSA solution

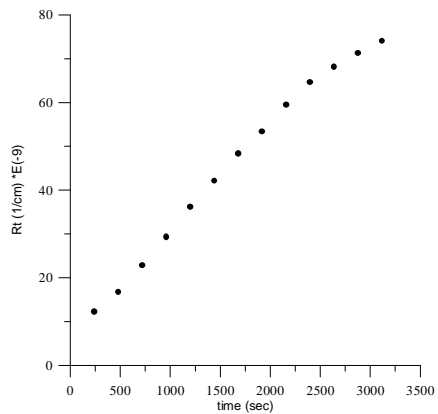


Fig.6 Growth of resistance for the filtration of buffer solution using the washed membrane.