

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫執行成果報告

※※※

※ 難濾性泥漿的固液分離研究----子計畫四: ※

※ 結垢薄膜之特性分析與結垢機制之探討(2/2) ※

※ ※

※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-026

執行期間： 90年 8月 1日至 91年 7月 31日

計畫主持人：王大銘

執行單位：國立臺灣大學化學工程系

中 華 民 國 90年 10月 15日

行政院國家科學委員會專題研究計畫執行成果報告

難濾性泥漿的固液分離研究----子計畫四:

結垢薄膜之特性分析與結垢機制之探討(2/2)

Characterization of fouled membranes and investigation on fouling mechanism

計畫編號: NSC 90-2214-E-002-026

執行期間: 90/08/01~91/07/31

主持人: 王大銘

臺灣大學化工系

一、摘要

本研究採用牛血清蛋白(BSA)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。以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析結垢薄膜的表面結構，發現濾速衰減的主因是由於蛋白質聚集體堆積於膜面成一結垢層。過濾前期阻力增加的原因是聚集體的堆積，後期則是由聚集體的壓縮來主導過濾阻力的增加。研究中量測平均孔隙度及過濾比阻隨時間的變化，並分析其間的關聯性，發現以 Voigt 模式來描述孔隙度隨過濾時間的變化，而以 Kozeny 方程式來描述過濾比阻與孔隙度間之關係，十分吻合實驗所得之結果。再將壓縮模式併入孔洞阻塞與粒子堆積的結合模式中，可準確描述結垢薄膜的阻力成長過程。

關鍵詞：微過濾，結垢現象，蛋白質，孔隙度，壓縮模式

Abstract

In this present work, to clarify the mechanism of protein fouling, microfiltration experiments were performed with bovine serum albumin (BSA) and track-etched polycarbonate membranes. On the basis of the SEM analysis on the fouling layers and the in-situ measurement of the thickness of protein deposits, it was found that the deposition rate of BSA aggregates governed the growth of filtration resistance in the initial period. On the other hand, in the late period, the dominant mechanism was the compression of the deposited layer. To develop a suitable model for the resistance

growth due to compression, the time dependence of cake porosity and the relationship between specific cake resistance and cake porosity were determined. The results suggest that the time dependence of cake porosity can be described by the Voigt model, and the relationship between specific cake resistance and cake porosity can be described by the Kozeny equation. By incorporating the compression model into the combined model of pore-blockage and cake filtration, the resistance growth during microfiltration can be well described.

Keywords: microfiltration, fouling, protein, porosity, compression model.

二、計畫緣由與目的

在過濾過程中，進料液中的粒子，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]。

結垢機制一直是蛋白質過濾的研究重點，期望能藉由結垢位置的判定來更加了解蛋白質的結垢行為；近幾年的研究發現，於 MF 系統中蛋白質的各種結垢機制除了會依次發生外[3]，也可能多種同時進行[4]，而難以濾速分析來明確判定結垢的行為，因此近來對於蛋白質的過濾結垢分析多朝著各方向來驗證。Zydney 與 Kelly[5,6]所提出的蛋白質聚集行為與結垢現象有著相當密切的關係，且於最近提出

有關蛋白質過濾期間阻力與時間的模式，藉以描述蛋白質結垢的歷程[7]。在去年的計畫中，我們確認了蛋白質聚集體的堆積是結垢的主因，且膜面上蛋白質聚集體結垢層的壓縮是長時間過濾時阻力成長的主因。本計畫則是對蛋白質聚集體結垢層的壓縮特性加以分析，並發展壓縮模式，來描述過濾阻力的成長過程及濾速衰減的情形。

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，並以電子天平與電腦連線，自動記錄濾液重量隨時間的變化，以計算濾速。詳細的實驗裝置與步驟，可參考[8]。

SEM 實驗

將過濾實驗結束後的濾膜浸置在 Glutaraldehyde(2wt%) 中 30 分鐘，進行交聯，以固定膜面所吸附的蛋白質。稍加浸洗交聯後的濾膜取之後，逐次浸置膜於 50、60、70、80、90、100wt% 的乙醇中各 10 分鐘，進行脫水；最後將膜保存於 0~4 °C 下。接著剪裁濾膜成合適的大小並以碳膠固定後，於真空下蒸鍍一層金屬於其上，以掃描式電子顯微鏡(SEM)分析膜面上蛋白質結垢的位置及吸附堆積的情形。

結垢層厚度量測方法

使用光反射感測器來決定粒子成長厚度，其原理為由發光二極體(LED)發出近紅外光，所發射出之紅外光會經由物體反射，再由另一端光電晶體接收反射光。當接收的強度不同，光電晶體兩極所形成之光電流也不同，再經由事先對於不同距離所發出光電流的校正，可以得知粒子層表面與感測器之距離，再轉換成粒子層之成長量。

四、結果與討論

結垢成因

為確定結垢的成因，分別將過濾不同時間後的膜面取出進行 SEM 分析，觀察其蛋白質於膜面結垢的位置與型態。由 Fig.1 中可看出當過濾只進行一分鐘時，膜面上已有部分 1~2 μm 蛋白質聚集體堆於其上，且聚集體大小皆較膜孔孔徑來得大。此外，隨過濾時間愈長聚集體大小增大至 3~4 μm ，而此表示蛋白質單體會隨時間吸附於聚集體上使其增大，因此可知蛋白質聚集體便是造成過濾結垢的主因。

結垢現象

當膜面上已有一層堆積層時，若只以緩衝液再過濾一段時間，過濾阻力依舊會隨時間持續增加，甚至後期有高阻力成長出現。然而此時通過膜面的僅只是緩衝液而沒有蛋白質粒子，因此可推想原本堆積於膜上的蛋白質結垢層應是具有可壓縮性的，所以此時的阻力成長是由於蛋白質堆積層受到壓縮所造成。配合結垢膜面的 SEM 分析圖，可進一步證實上述想法，以緩衝液過濾 6 小時，原本膜面堆積的蛋白質結垢層受到壓縮，有些位置的聚集體已被壓成一片，無法清楚分出個別聚集體的型態與輪廓。若將緩衝液過濾的時間更加延長(13 小時)，亦即使其壓縮的時間夠久，則膜面上的蛋白質結垢層將可完全被壓縮成一整片的型態，找不到蛋白質聚集體的原始形貌，如 Fig.2 所示。

堆積層厚度量測結果

於長時間之蛋白質過濾，沈積層的成長是由蛋白質堆積與壓縮同時作用而成，因此沈積層成長厚度之量測有助於釐清結垢機制。由 Fig.3 中可發現，在過濾前期，膜面上蛋白質聚集體的堆積層主導了結垢的行為，所以堆積層厚度隨時間增加是合理的現象。而在過濾後期由於蛋白質結垢以致濾速變得很慢，使得只有少量的量聚集體堆在膜面上，因此堆積層厚度成長相當慢，而壓縮效應主導了後期厚度的成長，所以厚度隨時間減少。

理論模式

蛋白質過濾中因發生結垢而產生阻

力，其阻力與時間之關係曲線，初期為向上凹表示孔洞開始阻塞，而隨後則向下凹表示粒子已在膜面上堆積成一層結垢層 [9]，Ho 與 Zydney [7] 已提出結合同時發生兩種現象的數學模式。但在長時間下，粒子會受到壓縮，其曲線會再度向上凹，本研究發展出結合孔洞阻塞、粒子堆積及粒子壓縮三種過程之理論模式。

(A) 堆積層平均孔隙度之決定

Fig.3 為結垢層的厚度與過濾時間的關係，而 Fig.4 則為膜面蛋白質堆積量隨過濾時間變化的情形，透過這些數據，可進一步計算過濾過程中平均孔隙度的變化，結果亦描述於 Fig.4 中。結果顯示平均孔隙度隨過濾時間下降，證實沈積層確具有壓縮性。

(B) 壓縮模式

可使用 Voigt 模式來描述平均孔隙度隨過濾時間之變化：

$$\frac{V - V_0}{V_f - V_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1)$$

其中 τ 為滯滯時間，將此模式與實驗數據作比較發現符合實驗數據之 τ 值為 8300 秒。

(C) 過濾比阻與平均孔隙度之關係

經由過濾阻力及膜面上蛋白質堆積量，可計算出過濾比阻，結果顯示使用修正的 Kozeny 方程式可描述過濾比阻與平均孔隙度的關係：

$$R = K \times \left(\frac{1 - V}{V^3}\right) + C \quad (2)$$

K 表示 Kozeny 常數，C 表示堆積一層蛋白質聚集體所產生之比阻，當使用 $K = 1.26 \times 10^{11} \text{ m/kg}$ 與 $C = 4.5 \times 10^{15} \text{ m/kg}$ ，此壓縮模式可與實驗數據相符。

(D) 過濾阻力成長模式

堆積於膜面上之蛋白質聚集體成長量，其表示數學式如下：

$$\frac{dm_p}{dt} = C_b f' \frac{\Delta P}{-m_p R} \quad (3)$$

積分(3)式可得：

$$\frac{m_p^2}{2} = \int_0^t \frac{C_b f' \Delta P}{-R} dt \quad (4)$$

其中 m_p 為聚集體質量， C_b 為溶液濃度， f'

則表示聚集體在溶液中所佔之分率，對實驗所量測之蛋白質聚集體質量 m_p 與濾液量作圖得其 f' 之值為 0.0008。結合(1)、(2)及(4)式，即可計算出過濾之阻力成長。然而使用壓縮模式推行而得之阻力，在初期並不太符合實驗數據，因在初期壓縮效應並不明顯而是以孔洞阻塞及粒子堆積主導阻力成長。因此，再引進 Ho[7] 所提出孔洞阻塞與粒子堆積之數學模式並結合本研究所推行之壓縮模式，推導出阻塞、堆積、與壓縮同時進行之理論模式，其式子如下：

$$R_c = m_p R \quad (5)$$

$$J = J_0 \left[\exp\left(-\frac{r \Delta P C_b}{-R_m} t\right) + \frac{R_m}{R_c} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{r \Delta P C_b}{-R_m} t\right)\right) \right] \quad (6)$$

$$R_t = \frac{\Delta P}{-J} \quad (7)$$

式中 α 為阻塞參數。

(E) 結合孔洞阻塞、粒子堆積及壓縮模式壓縮模式

使用(1)、(2)及(4)式與所得參數 ($f' = 0.0008$, $\tau = 8300$ 秒, $K = 1.26 \times 10^{11} \text{ m/kg}$, $C = 4.5 \times 10^{15} \text{ m/kg}$)， m_p 和 R' 可被計算出，且算出之 m_p 與實驗所量測得之值相符。然後由(5)式得知沈積層部分的阻力，再帶入(6)式求得濾液通量 J ，於是，總阻力便可由(7)式求得。將計算所得之總阻力與實驗量測之總阻力做一比較如 Fig.5 所示，結果顯示實驗和理論模式非常吻合，這也說明了描述蛋白質結垢過程，應該同時考慮孔洞阻塞、粒子堆積、及沈積層壓縮三種機制。

(F) 壓力、溶液濃度、蛋白質種類及溶液 pH 值對粒子層壓縮之效應

本研究也進行不同操作條件過濾對粒子層壓縮效應之實驗，並以理論模式模擬實驗數據。結果發現高壓力、低濃度、含有疏氨基之蛋白質、及 pH 值靠近蛋白質等電點時，沈積之粒子層較易展現其壓縮性。

五、計畫成果自評

在計畫提出時，由於尚未澄清結垢機制，原始構想中關於在膜孔中阻塞的部分，與實驗結果有所出入。但經過修正後，本研究成功地確認蛋白質

在微過濾時的結垢機制，並分析結垢層的壓縮性，再配合阻塞、堆積、與壓縮的理論模式推導，可定量描述微過濾過程中結垢所導致的阻力提升現象，成果達到計畫所規劃的目標。

六、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] W.R. Bowen, J.I. Calvo and A.Hernandez, J.Member.Sci., **101**,153(1995).
- [4] E.Iritani, Y.Tanaka and T.Murase, J.Member.Sci.,**103**,181(1995)
- [5] S.T.Kelly and A.L.Zydney, Biotechnol. Bioeng.,**44**, 972(1994).
- [6] S.T.Kelly and A.L.Zydney, J.Member. Sci.,**107**,115(1995).
- [7] C.C. Ho and A. L. Zydney, A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, J. Colloid Interface Sci., **232**, 389(2000).
- [8] 林東宥, 臺灣大學碩士論文
- [9] E.M. Tracy and R.H. Davis, Protein fouling and track-etched polycarbonate microfiltration membranes, J. Colloid Interface Sci., **167**, 104(1994)

六、圖表

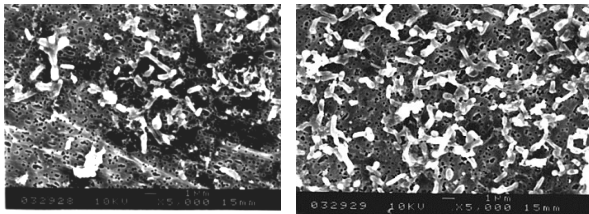


Fig.1-(a)

Fig.1- (b)

Fig.1 SEM micrographs of polycarbonate membrane after BSA(2000ppm) filtration at 1atm and pH=5 for (a)1 minutes ,(b)5 minutes

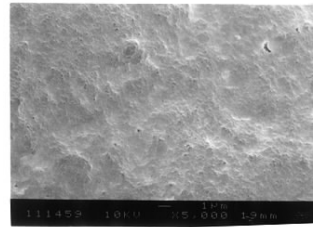


Fig.2 SEM micrographs of polycarbonate membrane after buffer filtration(13hrs) following BSA filtration(2000ppm, pH=5, 1atm) for 6hrs.

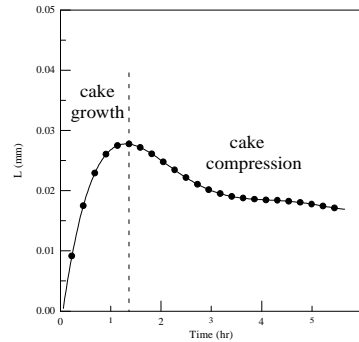


Fig. 3 Time dependence of cake thickness during filtration.

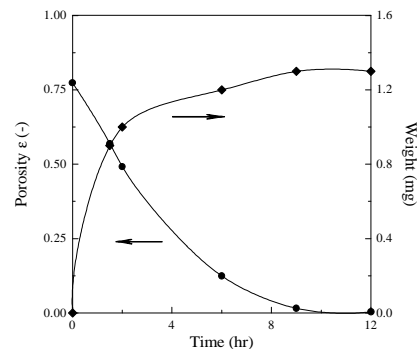


Fig. 4 Mass and porosity of the deposited layer at different filtration time

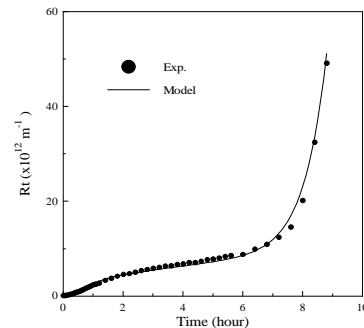


Fig.5 Resistance growth during filtration