

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

薄膜過濾應用於奈米分子溶液分離操作之探討

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-032-003-

執行期間：92年08月01日至93年10月31日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：鄭東文

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 17 日

精密固液分離在高科技產業之應用 — 薄膜過濾應用於奈米分子溶液分離操作之探討

A Study on Membrane Filtration Applied for the Separation of Nano-molecular Solution

計劃編號: NSC 92-2214-E-032-003

執行期限: 92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

主持人: 鄭東文 淡江大學化學工程學系

E-mail: twcheng@mail.tku.edu.tw

計劃參與人員: 林昆憲 淡江大學化學工程學系

林家福 淡江化學化學工程學系

鄭凱銘 淡江化學化學工程學系

一、中文摘要

本研究探討 UF/NF 掃流系統在巨分子溶液中分離胺基酸之最佳操作條件，在不同的操作變數下，包括有 pH 值、溫度、氣體流速等，研究溶液濾速與溶質阻隔率的變化。實驗結果顯示在超過濾系統(MWCO 10K Da)中，胺基酸與 Dextran T70 混合水溶液之濾速隨通氣量及操作溫度的增高而增加，但通氣量對濾速之提升會趨於極限值；在此系統中因薄膜孔洞較大，pH 值對胺基酸的阻隔率影響較小，溶質的阻隔率主要由篩選效應控制。在奈米過濾系統 (MWCO 1K Da) 中，胺基酸與 β -Cyclodextrin 混合水溶液之濾速隨通氣量及操作溫度的增高亦有增加，但較不明顯；因薄膜孔洞較小電荷效應的影響顯得重要，所以 pH 值的改變對溶質阻隔率有明顯的影響。

關鍵詞： 奈米過濾、超過濾、掃流、胺基酸

Abstract

In this study, separation of amino acid from macromolecules by UF/NF cross-flow filtration was investigated. Both the variations of permeate flux and solute rejection were measured under various operating parameters such as pH value, temperature and gas flow rate. Experimental results indicate that the flux of the mixed solution of amino acid and Dextran T70 increases with

the gas sparging rate and operating temperature. However, a limiting flux enhancement will be reached as the gas flow rate increase as further. Due to the larger membrane pore size (MWCO 10K Da), the influence of pH value on amino acid rejection is not significant, and the solute rejection is dominated by sieving effect. In nanofiltration system (MWCO 1K Da), the flux of the mixed solution of amino acid and β -Cyclodextrin increases slightly with the gas flow rate and operating temperature.

Keywords: Nanofiltration, Ultrafiltration, Cross-Flow, Amino acid

二、計劃緣由與目的

近年來生化工程上的發展已邁向一個新世紀，應用的範圍相當廣泛，伴隨著生物技術的發展，生化產品在質與量上都有相當大的改善，所遭遇到的最大難題就是產物分離、提取、濃縮及回收再利用，因此發展生化分離技術是生物科技開發中不可或缺的一環。

奈米級過濾之操作需同時要考慮到篩選效應(sieving effect)效益與帶電效應(Donnan effect)之影響，現今，奈米過濾應用的範圍已相當廣泛，如食品工業，製藥工業、污染防治、生物技術及生醫工程等。

本研究以連續式掃流(cross-flow)過濾系統，選擇商業化SPECTRUM有機奈米薄膜，針對分子量約為100~200Da帶有官能基的胺基酸從巨分子溶液中之分離，探討電荷效應對每個不同的pH值下官能基隨pH值改變的等電點淨電荷和非等電點淨電荷，觀察其電性變化對過濾的影響，此外通氣量和溫度等皆是討論過濾濾速與阻隔率之操作參數。

三、研究方法

本實驗為平板型掃流薄膜過濾實驗，其裝置如圖 1 所示。測試溶液置於恆溫水浴中，利用幫浦將溶液送入薄膜模組中，經由壓力閥之調節可調整流體進料速度與進口壓力，流量可從校正過之流體流量計上觀察。實驗中也通入氣體，在此是利用鋼瓶的高壓氮氣來作為通入氣體，利用校正過之氣體流量計來控制氮氣流量。濾液之流量以數位電子秤連接數據處理系統得之，濃縮液回流至進料槽，因溶液量不大故假設進料濃度固定。

使用薄膜為 SPECTRUM 公司之平面膜，其材質為 Cellulose Ester。流體於模組中流動之渠道寬為 4.5 cm，長為 8.0 cm，高度為 3.5 mm。實驗之溶質有：Glutamic acid (Glu), Glycine (Gly), β -Cyclodextrin, Dextran T70，溶劑為去離子蒸餾水。

濾液定量分析方面，胺基酸是以高效能液體層析儀(HPLC)分析， β -cyclodextrin 與 T70 以比色法定量。溶質阻隔係數之測定是以實驗達到一穩定值後，取實驗穩定後之濾液測量而得。

操作條件

- (1)液體流速： 0.06 m/s。
- (2)氣體流速： 0.005、0.01及0.03 m/s。
- (3) pH值： 2~9。

四、討論與結論

pH之影響

本文主要討論在巨分子溶液中胺基酸的分離，因巨分子不帶電，不受電性(pH值)的影響，所以只要調整溶液pH值，讓胺基酸有最低的阻隔率，就可達到適當分離的效果。

(a)超過濾系統:

圖2為10K MWCO薄膜對Glu溶液在不同的pH值下做濾速對時間圖，圖3為以濾速跟阻

隔率對不同pH值做圖，圖中之濾速為圖2中各pH值下穩定後之濾速，阻隔率為圖2之阻隔率值。發現溶液在接近等電點時，Glu有最低的阻隔率，且在高pH值時阻隔率上升較多，而在低pH值時，阻隔率上升較少，由此推知10K MWCO薄膜可能帶有負電電荷，因薄膜表面帶負電跟溶液中負電離子數量有差異，所以會產生一電位稱多納電位(Donnan potential)，此電位會排拒和薄膜帶相同電荷的同離子(co-ion)，因同離子被阻隔，基於電中性的需要，所以和薄膜帶不同電荷的反離子(counter-ion)也會被阻下來，因此阻隔率會上升。

(b)奈米過濾系統:

圖4為1K MWCO薄膜對Glu溶液在不同的pH值下做濾速對時間圖。圖5為以濾速跟阻隔率對不同pH值做圖，圖中之濾速為圖4中各pH值下穩定後之濾速，阻隔率為圖4之阻隔率值。由圖可發現；在較小孔洞的奈米膜中，阻隔率有較10K MWCO超過濾薄膜高，在高的pH值下Glu帶負電，也因1K MWCO薄膜帶負電，所以Glu阻隔率有上升情形。

溫度之影響

圖6為10K MWCO超過濾膜隨著溫度的變化，其濾速改變情形，可以發現隨著溫度的升高，純水濾速增加相當明顯。圖7為1K MWCO奈米過濾膜隨著溫度的變化濾速改變情形，觀察到純水濾速隨著溫度的上升亦有增大，但較不顯著。溫度影響濾速造成濾速增大的可能原因：(1)溫度的提高，濃度極化層擴散係數增加，使得濾速提昇。(2)溫度的提高，因熱脹冷縮影響，膜孔洞半徑變大，使得濾速提昇。

氣體流速之影響

(a)超過濾系統:

圖8為超過濾10K MWCO膜對Glu與T70混合液做過濾實驗，改變氣體流速，其濾速對時間圖，由圖8可發現，在有通氣的系統中，因氣體的通入對薄膜表面的濃度極化層有強烈的干擾作用，使得過濾阻力降低，濾速明顯比無通氣體時高，且發現在有通氣系統中，氣體流速對濾速影響不大，只要有通氣則濾速就會提昇。

(b)奈米過濾系統:

圖9為操作在Gly和T70混合液系統，改

變氣體流速，其濾速對時間圖，由圖 9 可發現通入氣體對於奈米系統濾速及阻隔率皆無影響，原因可能為進料溶液過於稀薄，導致薄膜表面濃度極化效果不明顯，因而通入氣體對於濾速的提升不大。

五、總結

最後我們知道在巨分子溶液中分離胺基酸，因系統的不同可整理如下：

(a) 超過濾系統：在薄膜容許溫度下，提高操作溫度及氣體的通入，可以增進濾速，而適當的溶液 pH 控制可改變胺基酸的阻隔率，也在此系統中發現電荷效應影響較小。

(b) 奈米過濾系統：提高溫度及通入氣體雖然對濾速有幫助，但效果有限，且因孔洞較小，在此系統中因溶液 pH 的改變，可明顯的看出 pH 值對胺基酸阻隔率的影響，孔洞愈小電荷效應變的明顯。

六、參考文獻

- [1] Bowen, W. R. and J. S. Welfoot, "Modelling the performance of membrane nanofiltration – critical assessment and model development." *Chemical Engineering Science*, **57**, 1121-1137 (2002)
- [2] Johan, S., V. D. B. Bart, V. Carlo and W. Dirk, "Influence of ion size and charge in nanofiltration." *Separation and Purification Technology*, **14**, 155-162 (1998)
- [3] Li, S. L., C. Li, Y. S. Liu, X. L. Wang and Z. A. Cao, "Separation of L-glutamine from fermentation broth by nanofiltration." *Journal of Membrane Science*, **222**, 191-201 (2003)
- [4] Mika, m., P. Arto, K. Eero and N. Marianne, "Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes." *Desalination*, **145**, 81-86 (2002)

七、圖表

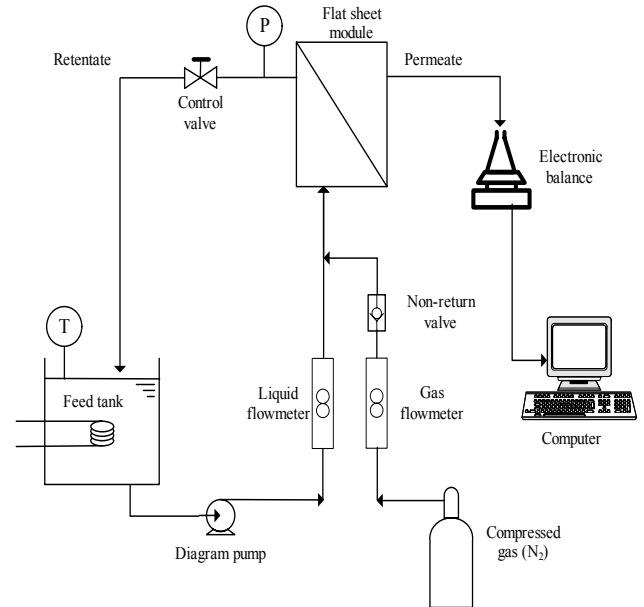


圖 1 實驗裝置圖

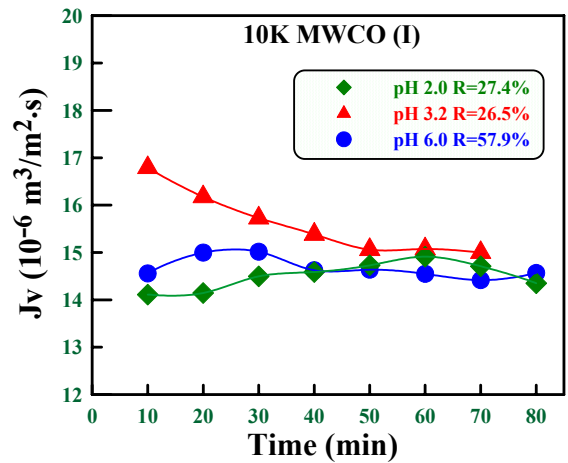


圖 2 Glu 溶液在不同 pH 值下濾速隨時間變化圖(10K MWCO)

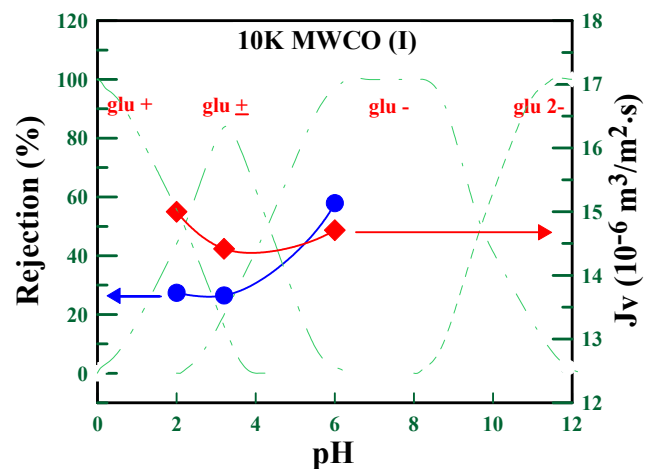


圖 3 不同 pH 值下 Glu 溶液之濾速與阻隔率圖

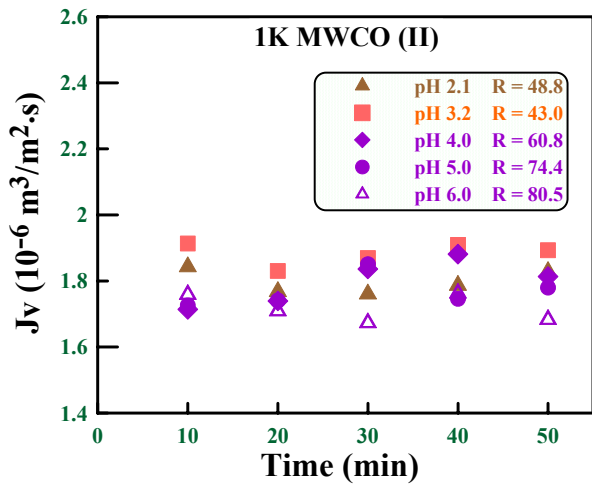


圖 4 Glu 溶液在不同 pH 值下濾速隨時間變化圖(1K MWCO)

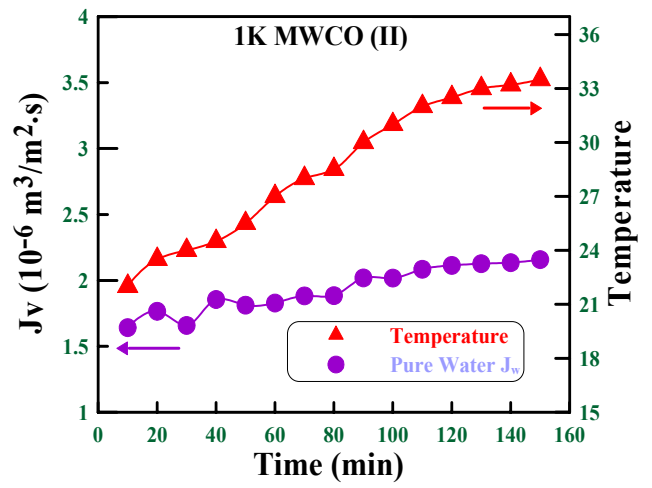


圖 7 溫度變化對 MWCO 1K 膜純水濾速的影響

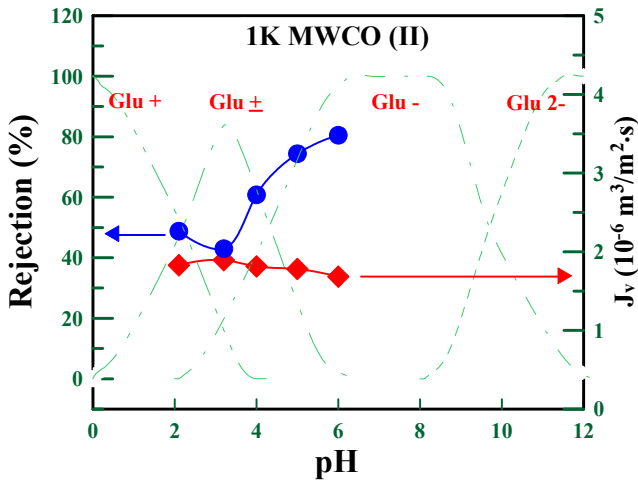


圖 5 不同 pH 值下 Glu 溶液之濾速與阻隔率圖

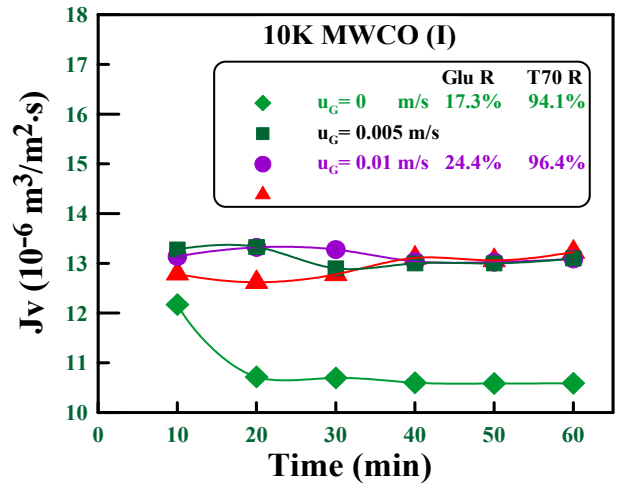


圖 8 不同氣體流速下濾速隨時間變化圖(MWCO 10K)

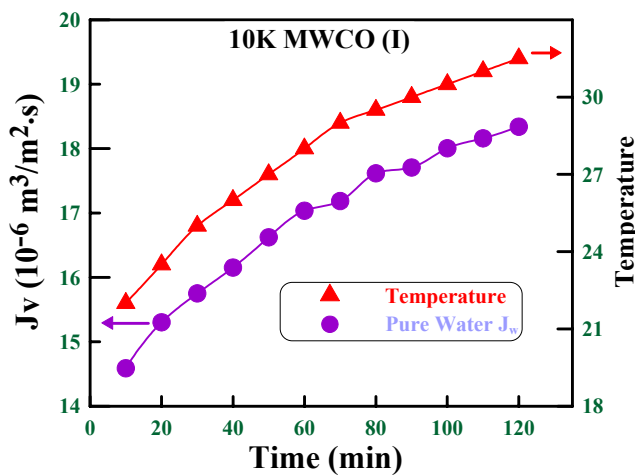


圖 6 溫度變化對 MWCO 10K 膜純水濾速的影響

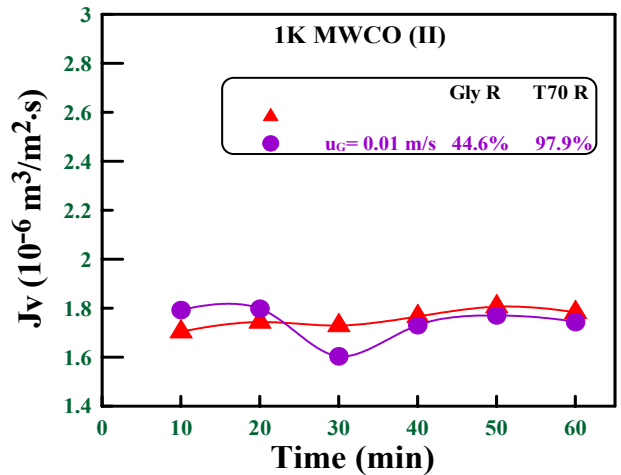


圖 9 不同氣體流速下濾速隨時間變化圖(MWCO 1K)