
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА.

I. СТРУКТУРНО-СЕЛЕКТИВНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Е.В. Хатайбе, А.Н. Нечаев, Л.И. Трусов^{)}, А.А. Свитцов^{*)}, Р.А. Пензин^{*)},
А.Н. Черкасов^{**)}, А.Е. Полоцкий^{**)}*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

^{*)} Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

^{**)} Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт особо чистых биопрепаратов», Санкт-Петербург

Проведен комплексный анализ ультрафильтрационных металлокерамических мембран «Трумем» (МКМ) с эффективными диаметрами пор 10 нм и 50 нм, в ходе которого исследованы структурные параметры, определены физико-химические и основные эксплуатационные свойства этих мембран. Установлено место МКМ в ряду современных ультрафильтрационных мембран. Разработан экспресс-метод анализа ультрафильтрационных МКМ калибровочной смесью белков.

Ключевые слова: мембрана, ультрафильтрация, структура, размер пор, свойства, метод калибровки, белки.

A complex analysis of ultrafiltrational “Trumem” metal-ceramic membranes (MCM) with pore diameters 10 nm and 50 nm was carried out. The structure parameters, physicochemical and basic operating characteristics of these membrane were investigated. The MCM's position among the modern ultrafiltrational membranes was established. The express method of ultrafiltrational MCM analysis with protein-mixture calibration was developed.

Key words: membrane, ultrafiltration, structure, pore size, properties, calibration method, proteins.

1. Введение

Мембранные методы позволяют реализовать широкий спектр процессов разделения, концентрирования и очистки различных веществ. Кроме того, в последнее время появляются новые возможности применения мембран в таких областях промышленности, как нефтехимия, новые источники энергии, защита окружающей среды и т. п. Одновременно с этим требуется создание методов контроля за структурно-селективными свойствами мембран с целью определения пригодности данной мембраны для осуществления тех или иных процессов. Создание таких методов исследования необходимо, чтобы связать структурные характеристики мембран (размер пор, распределение пор по размерам) с их транспортными и распределительными свойствами [1].

В [2] подробно описана технология получения нового типа металлокерамических мембран (МКМ) торговой марки «Трумем», сочетающих в себе, с одной стороны, лучшие свойства неорганических мембран (стойкость к истиранию, коррозионная стойкость, электропроводность), а с другой стороны – не имеющих их слабых мест (хрупкость, ограниченность форм изготовления: стандартные трубки, гексагональные многоканальные трубчатые элементы). Настоящая работа представляет комплексный анализ структурно-селективных свойств ультрафильтрационных МКМ, проведенный с использованием современных аналитических методов.

В работе использовали как традиционные – растровая электронная (РЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ), жидкостная порометрия, – так и специально разработанные методы исследования мембран – с использованием модель-

ной калибровочной смеси белков. Были проанализированы структурные параметры металлокерамических мембран (диаметр пор D , распределение пор по размерам, дефектность D_2 , толщина селективного слоя l_s), исследованы их электроповерхностные (заряд поверхности ζ , изоэлектрическая точка pI) и адсорбционные параметры (адсорбционные потери A модельных веществ, коэффициент распределения K), оценены эксплуатационные параметры (восстанавливаемость потока после ультрафильтрации FRR – flux recovery ratio, производительность Q_0 , селективность φ в процессе ультрафильтрации и номинально отсекаемая молекулярная масса, или «cut off», M_L). Общая схема проведенных исследований представлена на рис. 1.

2. Структурно-селективные свойства ультрафильтрационных МКМ

Вначале была исследована пористая структура ультрафильтрационных МКМ со средними диаметрами пор (измерены методом газопроницаемости) 50 нм и проведен сравнительный анализ данных по структурным параметрам, полученным различными методами. В табл. 1 представлены структурные параметры этих мембран, определенные методами РЭМ, АСМ и жидкостной порометрией. По данным РЭМ и АСМ средний диаметр пор (D) исследуемых мембран – номинальный – в большинстве случаев соответствует таковому по паспорту

Таблица 1. Структурные параметры ультрафильтрационных МКМ ($D_{ном.} = 50$ нм)

Метод	Размер глобул* $\times 10^{-3}$, нм	Измеренный диаметр пор, D , $\times 10^{-3}$, нм
РЭМ	0,03÷0,2	0,04÷0,09
АСМ	0,2÷0,3	–
Coulter-порометрия	–	0,05

* Глобулы, составляющие пористую систему мембран, имеют неправильную форму и большой разброс по размерам. Большие глобулы состоят из малых с диаметрами $(0,03\div 0,1)\cdot 10^3$ нм.

производителя. Жидкостная порометрия (Coulter Porometer-II) также подтверждает данные производителя. По данным РЭМ установлено, что толщина селективного слоя составляет $(30-40)\cdot 10^3$ нм, а также отмечена рельефная дефектность поверхности мембран. На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности МКМ.

Была проведена также оценка основных физико-химических (электроповерхностные и адсорбционные свойства, смачиваемость поверхности) параметров МКМ. Электрокинетические измерения проводили в диапазоне pH 3÷8 (рис. 3). Видно, что в области pH 3÷6 мембрана заряжена положительно, а в области pH 7÷8 – отрицательно. Такое поведение мембраны, вероятно, связано с амфотерностью алюмогидратных функциональных групп на ее поверхности.

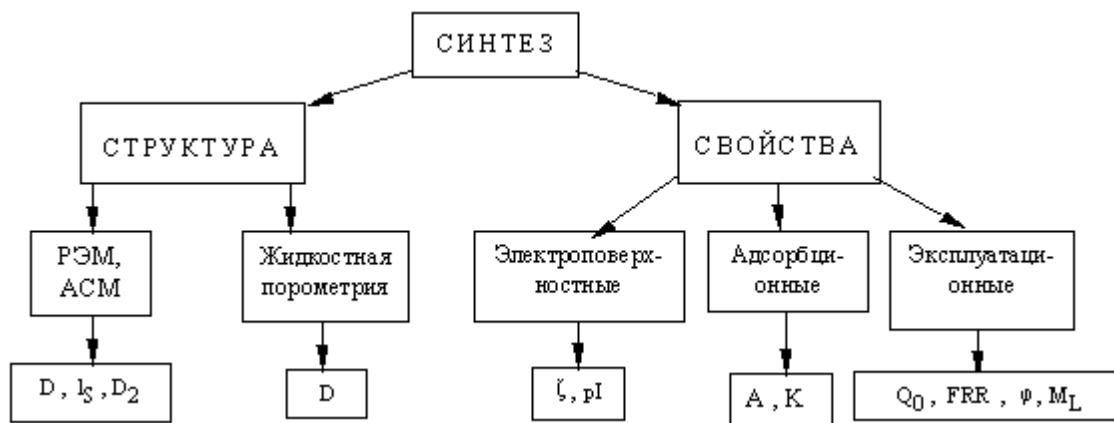


Рис. 1. Схема проведения исследований ультрафильтрационных МКМ

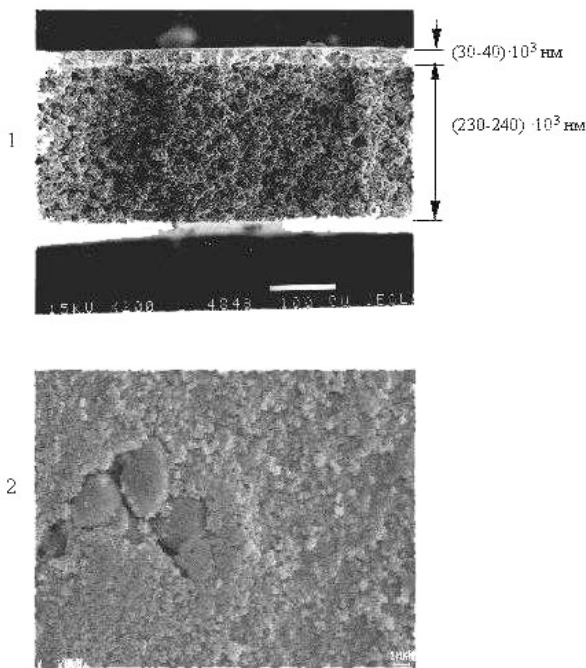


Рис. 2. Микрофотографии МКМ, полученные с помощью РЭМ-микроскопии: 1 – скол мембраны; 2 – микрофотография поверхности мембраны со стороны селективного слоя

Изоэлектрическая точка мембраны находится в области рН 6,6.

Одной из характеристик, позволяющей экспрессно оценить смачиваемость (или степень гидрофильности) поверхности материала, является величина краевого угла смачивания. В этой работе методом жидкой капли были определены краевые углы смачивания (Θ) МКМ. Установлено, что величина Θ мембраны составляет примерно 50° , т.е. поверхность исходной мембраны умеренно гидрофильна.

Особое внимание было уделено адсорбции дифильных ионогенных веществ (белков, красителей, вирусов) на МКМ. Известно, что адсорбция может негативно влиять на эксплуатационные характеристики мембран: приводить к образованию гелевых слоев, к последующей за этим забивке пор и потере целевых компонентов в процессе фильтрации. В качестве модель-

ных дифильных ионогенных веществ были выбраны нейтральный (гемоглобин, рI ~7), основной (лизозим, рI ~11), кислый (овальбумин, рI ~5) белки, а также краситель родамин С, моделирующий поведение нейтральных белков [3]. Метод определения адсорбционных потерь красителей с помощью фотометрии обладает высокой чувствительностью (в отличие от определения адсорбционных потерь белков), что позволяет проводить измерения в динамическом режиме с использованием шприц-насадки, содержащей изучаемую мембрану. В результате установлено, что адсорбционные потери на МКМ существенны и составляют величины: для гемоглобина – 56%; лизоцима – 57%; овальбумина – 22%; родамина С – 67%.

Затем были оценены основные эксплуатационные параметры МКМ в процессе ультрафильтрации методом их калибровки модельными белками [4–6]. Данная методика, помимо основных эксплуатационных свойств (селективности, производительности, номинально отсекаемой молекулярной массы), позволяет определить также и структурные параметры мембран (диаметр пор, толщину селективного слоя, дефектность). В табл. 2 представлены результаты таких исследований для МКМ, структурные характеристики которых были не известны заранее.

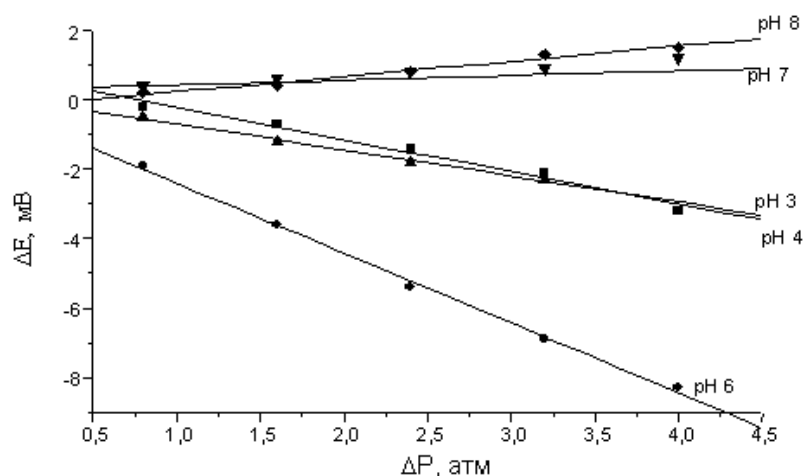


Рис. 3. Зависимость потенциала течения от трансмембранного давления для МКМ ($D_{ном.} = 50$ нм) по 0,01 М КСl

Таблица 2. Сравнение производительных и селективных свойств по белкам МКМ ($D_{ном.} = 50$ нм)*

Мембрана	$Q_0 \times 10^6, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ($\Delta P = 1$ атм)	$M_L \times 10^{-3},$ г/моль	$R_{UF}, \text{ нм}$	$l_s \times 10^{-3}, \text{ нм}$	Δ	$D_2,$ %	FRR, %
«Грумем»**							
I	30	500	22	40	0,5	0	70
II	40	500	22	30	0,8	0	70
III	41	650	25	35	1,6	0	60

* Q_0 – поток, измеренный по дистиллированной воде, через исходную мембрану; FRR – восстановление потока после ультрафильтрации; M_L – номинально отсекаемая молекулярная масса; R_{UF} – эффективный радиус пор, определенный по величине M_L ($R_{UF} = 3R_S$, где R_S – стоксовский радиус белка: $R_S = 0,49 \cdot M_L^{0,38}$); l_s – толщина селективного слоя; Δ – коэффициент дисперсии кривых задержания, D_2 – дефектность (наличие микроскопических дефектов селективного слоя, искажающих селективные характеристики мембраны)¹.

** Результаты представлены для трех серий мембран.

Из табл. 2 видно, что все представленные к испытаниям партии мембран близки по своим характеристическим свойствам: близки значения проницаемости Q_0 , совпадают значения номинально отсекаемой молекулярной массы ($M_L = 500$ кДа). Толщина селективного слоя l_s исследованных МКМ составляет 30–40 мкм. Таким образом, расчеты, выполненные на основе полученных экспериментальных данных, совпадают со значениями, полученными с помощью РЭМ (рис. 2). Мембраны характеризуются сравнительно низкими значениями коэффициента дисперсии кривых задержания Δ , бездефектностью. Величина FRR, в режиме ультрафильтрации характеризующая, прежде всего, адсорбцию, близка к величине, характерной для гидрофильных мембран.²

Особо следует обратить внимание на узкое распределение пор МКМ по размерам. Это весьма важный параметр, который характеризу-

ет эффективность мембранного разделения. Низкие значения коэффициента дисперсии кривых задержания Δ позволяют использовать такие мембраны в биотехнологии – там, например, где необходимо производить тонкую очистку и разделение смесей биологически активных веществ с близкими молекулярными массами (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что исследованные МКМ характеризуются высокой однородностью размеров пор, соизмеримой с таковой для мембран Слэттера-Сара, обладающих наиболее однородными размерами пор. Эти ультрафильтрационные мембраны получают с использованием поверхностных слоев (S-слоев) клеточных оболочек термофильных бактерий [7].

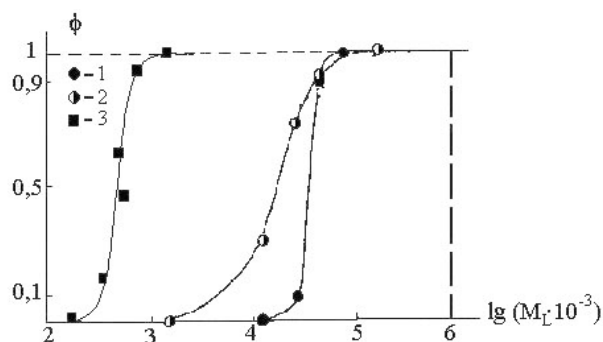


Рис. 4. Кривые задержания мембран с различным распределением пор по размерам: 1 – мембрана Слэттера-Сара (20 нм); $\Delta = 0,1$ [7]; 2 – асимметричная трековая мембрана (20 нм) с ультратонким слоем; $\Delta = 1,1$; 3 – мембрана «Грумем» ($D_{ном.} = 50$ нм, $M_L = 500$ кДа); $\Delta = 0,5$

¹ Кривая задержания, достигающая насыщения при $\phi(M) = 100\%$, говорит об отсутствии дефектов в этой мембране. Например, если кривая задержания испытывает насыщение на уровне $\phi(M) = 70\%$, то это свидетельствует о наличии микроскопических дефектов на уровне $D_2 = 30\%$. Таким образом, D_2 – параметр, характеризующий дефектность количественно [6].

² Для предельно гидрофильных мембран (регенерированная целлюлоза) величина FRR составляет 1,0, для умеренно гидрофильных мембран (ацетат целлюлозы) FRR $\approx 0,5$ и для умеренно гидрофобных мембран (полисульфонамид) FRR $\approx 0,2-0,3$.

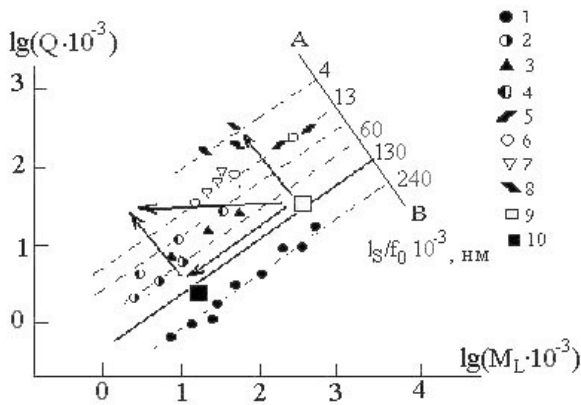


Рис. 5. Диаграмма сравнительной классификации ультрафильтрационных мембран. Точки соответствуют мембранам: 1 – YAM и Sartorius SM, 2 – Биопор А-2-20, 3 – DDS-500-800, 4 – Diaflo-UM, 5 – Биопор А-20-10, 6 – Diaflo-XM, 7 – Dorr-Oliver XP, 8 – Diaflo-PM [4], 9 – мембраны «Трумем» ($D_{ном.} = 50$ нм), 10 – мембраны «Трумем» ($D_{ном.} = 10$ нм)

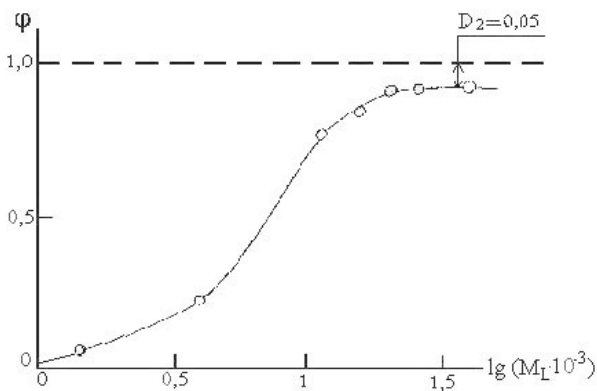


Рис. 6. Кривые задержания для ультрафильтрационных МКМ ($D_{ном.} = 10$ нм)

Был проведен также сравнительный анализ структурно-селективных свойств исследованных МКМ ($D = 50$ нм) с современными ультрафильтрационными мембранами (рис. 5).

На основании полученных данных можно предположить основные пути усовершенствования исследованных здесь МКМ: разработка мембран с меньшей толщиной селективного слоя (для повышения Q_0), а также разработка мембран с диаметром пор менее 50 нм (для задержания веществ с молекулярной массой от 10 кДа) при сохранении однородности размеров пор и бездефектности, характерных для исследованных МКМ.

Для выполнения части этих задач на базе МКМ с диаметром пор 50 нм методом электроосаждения разработаны [2] мембраны с диаметром пор 10 нм; данный метод заключается в нанесении дополнительных селективных слоев из растворов солей, содержащих Al, Si, на поверхность ультрафильтрационных МКМ. Методом калибровки модельными белками исследованы структурно-селективные свойства этих мембран. Результаты представлены в табл. 3, на рис. 6 приведена кривая задержания полученных мембран.

Из табл. 3 видно, что полученные мембраны характеризуются сравнительно небольшой дефектностью, однородностью распределения пор по размерам. Высокое значение величины FRR позволяет говорить о возможности регенерирования полученных мембран после процесса ультрафильтрации и дальнейшего их использования. Кривая задержания этих мембран более широкая, чем для мембран с $D = 50$ нм (см. рис. 4, 5), и захватывает область нанопор ($\approx 10\%$).

3. Экспресс-метод анализа структурно-селективных свойств ультрафильтрационных МКМ

Необходимость разработки экспресс-метода контроля качества ультрафильтрационных МКМ обусловлена следующей причиной: описанный выше метод калибровки с использованием модельной белковой калибровочной смеси достаточно сложен.

Представленный ниже экспресс-метод лишен этих недостатков. Вместо 7–10 калибровочных белков в разработанном методе используются 2 белка с существенно отличающимися молекулярными массами и спектрами поглощения. Последнее позволяет отказаться от многократного анализа эксклюзионной хроматографией компонентов разделяемого раствора и пермеата и перейти к более простому спектрофотометрическому анализу.

С помощью разработанной методики по калибровке МКМ (определению кривой задержания

Таблица 3. Основные характеристики ультрафильтрационных МКМ ($D_{ном.} = 10$ нм) с селективным слоем, полученным методом электроосаждения

$Q_0 \times 10^6, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ($\Delta P = 1$ атм)	$M_L \times 10^{-3}, \text{ г/моль}$	$R_{UF}, \text{ нм}$	$I_S \times 10^{-3}, \text{ нм}$	Δ	$D_2, \%$	FRR, %
1,15	25	7,0	50	2	0,05	75

Таблица 4. Основные характеристики ультрафильтрационных МКМ, определенные экспресс-методом

Мембрана	$Q_0 \times 10^6, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ($\Delta P = 1$ атм)	$M_L \times 10^{-3}, \text{ г/моль}$	$R_{UF}, \text{ нм}$	$I_S, \text{ нм}$	Δ	$D_2, \%$	FRR, %
МКМ-50	41	2600 (650*)	25	3,5	1,6	0	60
МКМ-10	1,09	50 (22,4*)	6,7	6,0	1,7	0	40

* Значения M_L , полученные традиционным методом.

ния и ее параметров: M_L и дисперсии кривых задержания) было проведено сравнительное исследование мембран с номинальными размерами пор 10 нм и 50 нм (далее – МКМ-10 и МКМ-50, соответственно). В качестве калибранных использовали смесь двух веществ, различающихся по оптическому поглощению при разных длинах волн:

– для МКМ-10 – витамин В-12 ($C = 0,02$ мг/мл), $M = 1450$ г/моль и химотрипсиноген (ХТГ) ($C = 2$ мг/мл), $M = 24 \cdot 10^3$ г/моль;

– для МКМ-50 – гемоглобин ($C = 0,08$ мг/мл), $M = 67 \cdot 10^3$ г/моль и ферритин ($C = 0,07$ мг/мл), $M = 450 \cdot 10^3$ г/моль.

Эта методика позволяет также оценить и гидрофильность исследуемых мембран по величине FRR [8].

Основные характеристики МКМ-50 и МКМ-10, определенные с помощью разработанной методики, представлены в табл. 4 и на рис. 7.

Как следует из табл. 4, значения M_L , полученные методом экспресс-калибровки, превышают эти величины, определенные традиционным методом. Это связано с тем, что проведение экспресс-калибровки осуществляли при относительно низких уровнях концентрационной поляризации: концентрация белка в этом случае в 5–7 раз ниже по сравнению с традиционным методом. Для пересчета значений M_L на условия стандартной калибровки вводится эмпирический коэффициент k , который представляет со-

бой различие между M_L , полученными экспресс- и традиционным методами, и составляет для МКМ-10 $k_1 = 0,5$, для МКМ-50 $k_2 = 0,25$. Дисперсия же кривых задержания при переходе от стандартной к экспресс-калибровке не меняется, что согласуется с современными концепциями теории концентрационной поляризации [9].

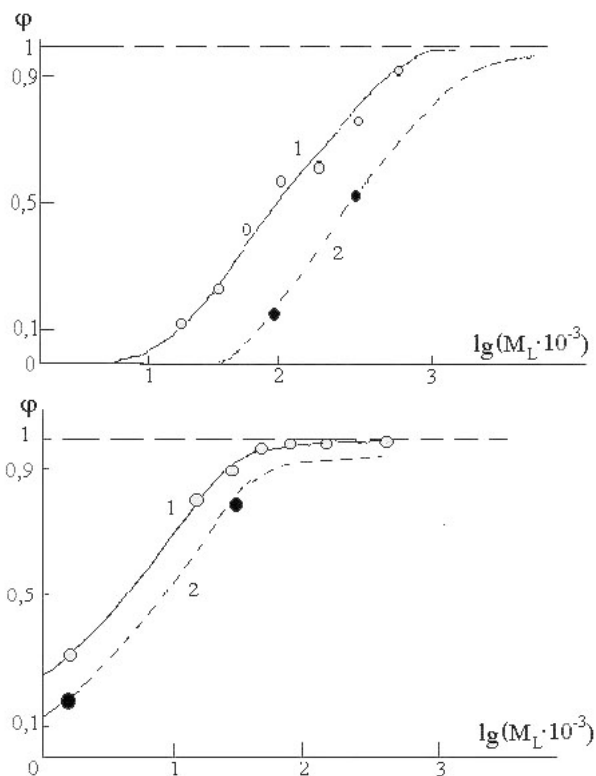


Рис. 7. Кривые задержания мембран МКМ-50 (вверху) и МКМ-10 (внизу), определенные традиционным методом (1) и методом экспресс калибровки (2)

Из рис. 7 видно, что кривые задержания, определенные экспресс-методом (кривая 2), оказываются параллельно смещенными относительно кривых, определенных традиционным методом, в область высоких молекулярных масс.

Таким образом, представленный метод экспресс-анализа структуры МКМ достаточно прост и может быть использован также при разработке новых типов ультрафильтрационных и любых других типов мембран.

4. Заключение

1. Проведен комплексный анализ исследованных металлокерамических мембран с эффективными диаметрами пор 10 нм и 50 нм, в ходе которого было установлено, что эти мембраны достаточно малодефектны, однородны по размерам пор, легко генерируются.

2. Определено место металлокерамических мембран в ряду современных ультрафильтрационных мембран и намечены основные пути изменения эксплуатационных свойств этих мембран: снижение толщины селективного слоя и снижение диаметра пор при сохранении однородности размеров пор и бездефектности.

3. Разработан экспресс-метод анализа ультрафильтрационных металлокерамических мембран калибровочной смесью из двух белков, который позволяет существенно упростить контроль их параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологий.

Литература

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. М.: Мир. 1999, 513 с.
2. Трусов Л.И. Новые мембраны Trumem и Rusmem, основанные на гибкой керамике // Крит. технол. Мембраны. 2001. №9, с. 20–27.
3. Sleytr U.B., Sara M. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1986. V. 25, p. 83–90.
4. Черкасов А.Н., Петрова В.Н., Иванов Н.Б., Полоцкий А.Е. Применение метода калибровки для обнаружения дефектности ультрафильтрационных мембран // Коллоид. ж. 1991. Т. 53, с. 1119–1126.
5. Черкасов А.Н., Жемков В.П., Полоцкий А.Е. и др. Классификация ультрафильтрационных мембран по эффективной толщине селективного слоя // Коллоид. ж. 1984. Т. 46, с. 980.
6. Черкасов А.Н. Экспресс-анализ структуры ультрафильтрационных мембран в ходе их разработки // Крит. технол. Мембраны. 2002. №14, с. 3–17.
7. Nilson J.L. Protein fouling of UF membranes: causes and consequences // J. Membr. Sci. 1990. V. 52, p. 121–142.
8. Zydny A.L., Aimar P., Meirles M., Pimbley J.M., Belford G. Use of log-normal probability function to analyze membrane pore size distribution: functional form and discrepancies // J. Membr. Sci. 1994. V. 91, p. 293–298.
9. Коликов В.М., Мчедlishvili Б.В. Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. Л.: Наука. 1986, с. 190.