

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—總計畫

Solid/Liquid Separation of Soft Particles

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-011-

執行期限：88年8月1日至89年11月30日

執行單位：國立臺灣大學 化學工程學系

主持人：呂維明 教授

本計畫之目的在於發展軟粒子之固液分離基礎現象研究，及其精密化工程序之應用。另一部份則著重於膜分離技術之開發。所謂軟粒子包含如微乳液(microemulsion)，細胞(cell)，蛋白質(proteins)及膠羽(flocs)等物質，將「固液分離」之視野及應用範圍由一般粉體擴大至包含生物膠體、凝聚體及乳液中。軟粒子之「固液分離」在生物技術及電子工業等為相當普遍之操作程序，然而學界幾乎完全未針對其機制進行過研究。探討及解析這些固液分離操作所涉及之變因和現象包含下列子題：

1. 有關軟粒子之結構與特性。
2. 軟粒子之掃流過濾與濾餅內部結構及流動機制。
3. 軟粒子之蠕動遷移。
4. 軟粒子之薄膜分離機構與膜材間之作用力。
5. 有關軟粒子之電性與脫水。

本研究主要致力於軟粒子之固液分離基礎現象研究及其精密化工程序之應用，另一部份著重於組成粒子之微觀力分析及其相關之膜過濾及壓榨特性研究。各子題之主要研究成果如下：

(I) 軟粒子之特性及其薄膜分離機構之研究

1. 建立了水凝膠粒子在流動與輸送過程中受剪力作用之模式以及水凝膠所構成之粒子床受壓後的變形情形、脫水程度、壓密之模式，
2. 首度將關於可變形粒子構成之過濾、純化研究，延伸擴展至覆蓋有水凝膠的可壓縮粒子之過濾、純化研究，
3. 建立了水凝膠粒子過濾之動態解析程序，可微觀分析得可變形水凝膠粒子所構成之濾餅的特性值，可據以設計最有效率、最適化之膜分離程序。

(II) 軟膠體粒子之掃流過濾

1. 提出軟粒子及非球形固粒之濾餅或粒子堆積架構之模擬方法，
2. 針對含軟膠體之難濾泥漿之掃流過濾建立一動態模擬程序進行微觀解析，並對濾餅之成長及其局部性質進行詳盡之探討。

(III) 軟粒子之結構與脫水性

1. 利用光散射法及自由沉降測試測量不同濃度之高嶺土以及活性污泥之碎形維度，瞭解了軟粒子之結構與脫水性。
2. 建立了適用於含大量生物細胞之特化品壓榨程序的新壓榨理論。

(IV) 電滲透與壓榨結合之污泥脫水行為

1. 提出以外加電場掃流過濾分離軟粒子之機構及解析方法，

2. 於學術研究上，提出可定性預估多孔體電滲透速率之方程，
3. 於工程應用上，不僅對混凝條件與後續利用電場促進脫水效能的相互關係有深入探討，對壓榨與電場結合之脫水特性亦有進一佈的分析，對解決難濾污泥之脫水問題有相當助益。

(V) 粒子與膜材間之作用力對為過濾效能的影響

1. 由濾材表面之類膠質層的形成機構分析，提出了增快濾液通量的操作方法。

(VI) 軟粒子超過濾之濾速行為及濾速提升

1. 瞭解了不同溶液組成及濃度下之軟粒子系統在各種薄膜傾斜面下，形成之濃度極化層之穩定性及阻力，
2. 提出軟粒子超過濾之降低濃度極化及減緩薄膜結垢之操作方式及提升濾速之策略及方法，
3. 建立一軟粒子掃流超過濾系統之濾速分析模式。

本研究計畫凝聚了國內固液分離之研究人力，由以上各子題之研究成果之整合，在此一期三年計劃內完成之具體項目為：

1. 建立了軟粒子之濾餅過濾及膜過濾之理論，
2. 由微觀分析，瞭解了濾餅內個別軟粒子本質之關連性，
3. 提出軟粒子及非球形固粒之濾餅或粒子堆積架構之模擬方法，
4. 由濾材表面之類膠質層的形成機構，提出了增快濾液通量的操作方法。
5. 建立了適用於含大量生物細胞之特化品壓榨程序的新壓榨理論。
6. 建立了國內一完整的過濾及壓榨試驗設施。

所完成之數項研究成果已於 2000 年輸送現象研討會中以「固液分離研究群」研究成果研討會方式專題口頭發表(見附件一，第 4 頁)，並另發表於國內外各期刊。各子提之成果報告分別列述如後：

子計畫一	呂維明	台大化工	軟粒子之特性及其薄膜分離機構之研究	第 5 頁
子計畫二	黃國楨	淡江化工	軟膠體粒子之掃流過濾	第 9 頁
子計畫三	李篤中	台大化工	軟粒子之結構與脫水性	第 13 頁
子計畫四	莊清榮	中原化工	電滲透與壓榨結合之污泥脫水行為	第 17 頁
子計畫五	王大銘	台大化工	粒子與膜材間之作用力對為過濾效能的影響	第 21 頁
子計畫六	鄭東文	淡江化工	軟粒子超過濾之濾速行為及濾速提升	第 25 頁

2000 「固液分離研究群」研究成果研討會
(與 2000 年輸送現象與其應用專題研討會合辦)
時 間： 89 年 12 月 22 日 (星期五)

1. "軋光處理與纖維種類對編織濾布孔道流態與流動阻力影響之研究"
Tung, K. L., Y. L. Li and W. M. Lu, pp.213-216.
2. "恆壓超過濾濃度極化阻力之研究"
Cheng, T.W. and C.Y. Huang, pp.217-220.
3. "微過濾程序中蛋白質結垢行為之探討"
Lin, T.Y., J.S. Tang, and D.M. Wang, pp.221-224.
4. "Centrifugal Dewatering of Polyelectrolyte Flocculated Waste Activated Sludge"
Ju, J.P. and D.J. Lee, pp.225-228.
5. "軟膠體粒子之掃流微過濾"
Hwang, K. J. and J.C. Lin, pp.229-232.
6. "流體之彈性對過濾機構之影響"
Hwang, K. J., and Y.H. Chen, pp.233-236.
7. "Batch Gravitational Sedimentation of Slurries"
Ju, J.P. and D.J. Lee, pp.237-240.
8. "薄膜表面形態對掃流過濾之影響"
Hwang, K.J., and J.T. Lin, pp.241-244.
9. "調理泥漿再電場與機械的作用下之脫水特性"
Chuang, C.J. and P.W. Wang, pp.245-248.
10. "水凝膠粒子之過濾行為"
Lu, W.M., and S.P. Shih, pp.249-252.

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—子計劃一：軟粒子之特性及其薄膜分離機構之研究

Solid/Liquid Separation of Soft Particles: Sub-project 1

Characterization of Soft Particle and Its Separation by Membrane

計劃編號：NSC 89-2214-E-002-014

執行期限：88年8月1日至89年11月30日

主持人：呂維明 教授

執行機構：台灣大學 化學工程學系

一、中文摘要：

本研究以可變形之水凝膠 Sephadex G50S 粒子與海藻膠酸鈣(Ca-alginate)粒子泥漿以及不可變形之聚氣乙烯(PS)粒子泥漿為樣品，探討軟膠體粒子之恆壓過濾機構。為了探求其過濾理論，因此對濾餅內之局部性質進行動態解析。此解析方式考慮粒子間的面接觸、暫態壓縮及其變形，可獲得濾餅內局部孔隙度、過濾比阻、及固體壓縮壓力之分佈。研究結果發現水凝膠 Sephadex G50S 粒子由於具有受壓後滲水之現象，因此造成其體積的縮小改變。由 dt/dv 對 v 圖上可發現，Sephadex G50S 粒子之過濾行為可分為兩個時期。前期符合 Ruth 之行為，後期則為粒子產生相當大的變形。此外，經由和可變形不變體積的 Ca-alginate 粒子作比較後可以發現，可變體積的粒子因受壓後體積變小，對外部空隙的佔據量小於不變體積的粒子。吾人亦可從單球試驗的結果推論得知，此即意謂：不可壓縮粒子會在濾材表面形成一緻密阻力層，其阻力大於由可變體積的水凝膠粒子所形成的者，使得在 dt/dv 對 v 關係較為陡峭，並且前者濾液量明顯少於後者。

關鍵詞：軟粒子、膜過濾、薄膜、濾餅局部特性、生化分離

ABSTRACT

Constant pressure filtration tests of rigid particles (polystyrene), incompressible gel particles (Ca-alginate), and swollen gel particles (Sephadex G50S) have been conducted. The filtration results have showed that the filtration resistance of incompressible gel particles was

larger than swollen particles. It was possibly because the liquid of inside the Sephadex particles would migrate from the matrix under compression; however, Ca-alginate particles, like all other incompressible particles, remain their volume unchanged during the loading process. As a result, when a incompressible gel bead was highly compressed, it become pretty flat and therefore occupied more void space in the bottom layer of the cake than a swollen gel particle. Hence the filtration of the incompressible particles Ca-alginate was more difficult to conduct than the swollen particles Sephadex G50S.

Keywords: Soft particle, Membrane filtration, Membrane, Local cake properties, Bioseparation

二、緣由與目的

近年來由於在醫藥及生物技術等領域上有著相當程度的發展，對於其相關產品製造和廢棄物處置等問題也即漸行重要。這當中所必須處理的物質，其組成及結構實屬相當多樣且複雜。而高壓縮性的多孔軟粒子 hydrogel(水凝膠)，因本身具可變形及可變體積的特性，在以往的過濾理論當中，較少被研究；並且在實際的物料當中，佔有相當大的比例，故對該物種的性質有徹底瞭解的需要。而由於此類潤脹性水凝膠物質的性質及過濾試驗，複雜度遠高於剛性及不可壓縮性粒子，故其相關研究進展並不順遂。關於剛性，不可壓縮及潤脹性粒子的受壓變形型態，可用圖一示意之。

為了將過濾技術有效率地應用於精密化

工程序中，本研究針對含軟膠體之難濾泥漿之恆壓過濾機構進行微觀解析，並對濾餅之成長及其局部性質進行詳盡之探討，使研究成果能應用至需求日殷之精密分離。

三、研究方法

理論分析

(1) 單球壓縮模式

針對不可壓縮的凝膠粒子的受壓變形，Lu(2001)曾經推導出一通式表之：

$$\frac{2}{3}\pi\delta^2(3R-\delta) = \pi\left\{\left[\sqrt{R^2-(R-\delta)^2}+U\right]^2 - [R^2-(R-\delta)^2]\right\} \times 2(R-\delta)$$

其中 δ 為壓陷深度， R 為粒子半徑， U 為徑向的擴張量 $=f(\delta)$ 。然而，對潤脹性凝膠粒子而言，由於在受壓過程中，粒子之內含液體會循孔隙而滲出，造成體積的改變，故必須對 Tung 所建立之模式加以修正，並將基於以下之假設作為出發點：(a)操作前所有的凝膠粒子皆已達膨脹平衡。(b)液體易為凝膠所吸收。(c)粒子內流出之液體量等同於粒子的體積改變量。(d)為求簡化，當球體體積減少之後，此球本身將收縮，並且成唯一較小之不可壓縮物體。

(2) 濾餅過濾之理論分析

傳統的過濾理論是基於粒子為點接觸的假設作為出發點。然而對於可變形粒子來說，粒子與粒子間的接觸已不再是點對點的方式，取而代之是面與面的對應；並且對於具黏彈性的潤脹性凝膠粒子而言，存有明顯的暫態壓縮(transient compression)的現象。因此，要探討此類粒子的過濾行為及特性，例如孔隙度的變化，以及濾餅的阻力之相關問題等，勢必要對傳統的過濾理論進行修正，否則容易產生極大的誤差。

實驗方法

(1) 單球壓縮試驗

本實驗部分為量測巨觀的球體壓縮變化，作為推論潤脹性粒子受壓改變模式的方法。實驗裝置為一組直徑 0.144m 之活塞壓縮設備。實驗物料使用一不可壓縮和一多孔可吸水之地球。

(2) 濾餅表面孔隙度量測

濾餅表面之孔隙度可由 Haynes (Lu, 1968) 所

設之低壓過濾裝置量測之。

(3) 恆壓過濾

本裝置為參考 Lu(2000) 所設立之恆壓過濾裝置。唯其濾室之直徑改變為 0.026m。

(4) 實驗物料

剛性粒子：Polystyrene 粒徑分佈在 53 至 61 μm 之範圍。不可壓縮粒子：Ca-alginate 其平均粒徑為 60 μm 。令其體積在壓縮過程中保持固定。潤脹性水凝膠粒子：Sephadex G50S 其平均粒徑為 60 μm ，在擠壓的過程當中，液體將會由粒子中滲出，為一可變形可變體積之粒子。

四、結果與討論

(1) 單球壓縮試驗：

圖二為不可壓縮和潤脹性球體受壓後側向變化比較的情形。其結果顯示潤脹性球體側向變化之長度小於不可壓縮球體者。其理由可推論為在受壓後，吸水性球體內之含水滲出，使總體積減小之故。下式為根據量測結果導出之潤脹性球體最終體積與壓陷深度變化之關係式。

$$\frac{V'}{V} = -0.134\left(\frac{\delta}{R}\right)^3 - 0.5471\left(\frac{\delta}{R}\right)^2 - 0.2026\left(\frac{\delta}{R}\right) + 1.008$$

(2) 濾餅表面孔隙度之量測：

量測結果如表一所示。

(3) 恆壓過濾之實驗結果：

圖三為對 polystyrene 進行不同壓力條件下之恆壓過濾結果 dt/dv 對濾液量 v 之關係圖。由圖三可知剛性 polystyrene 粒子，其過濾行為相當符合 Ruth 之理論而呈線性分佈。圖四及圖五為分別對不可壓縮的 Ca-alginate 和 Sephadex 泥漿之恆壓過濾實驗結果圖。由此兩圖形上看出，Ruth 的行為並不適合針對此兩種膠體粒子作論述，因兩者在 dt/dv 對 v 的關係圖上，都表現出非線性之關係。而比較此兩種膠體粒子可發現，由 Sephadex 所構成之濾餅，其阻力小於 Ca-alginate 所成濾餅之阻力。圖六顯示 Sephadex G50 粒子所形成之濾餅，由 SEM 所拍攝出的濾餅內粒子受壓後之變形情況。另外，不同於 Ca-alginate 的 dt/dv 之單調遞增現

象，Sephadex G50S 之過濾行為可分為兩個時期：(a)過濾前期：其 dt/dv 對 v 關係成線性，與 Ruth 之行為相符。(b)過濾後期：圖形之斜率增加，表示此水凝膠粒子已開始產生相當大的變形量。

由圖上可以得知，Sephadex G50S 較 Ca-alginate 有更明顯的暫態現象，這可以在過濾初期的關係圖上發現。另外由圖五也可得知，當施予較高壓力時，圖形較趨於線性。由現象應可看出在較高的壓力之下，粒子比在低壓的條件下更快地填充累積於濾材上，因而形成一厚層。此厚層將施加於濾餅的壓力分擔掉，故其底層的粒子之變形程度和低壓下的結果並不相同。

圖七為三種粒子在同濃度同壓力條件下之 dt/dv 對 v 比較圖。很顯然地，Ca-alginate 之濾餅阻力較 Sephadex G50S 濾餅阻力來得大。因而在此可得一結論：Sephadex G50S 為可變體積之粒子，在經過壓縮之後，因粒子本身之含水滲出，使得其體積縮小；然對 Ca-alginate 粒子來說，經過壓縮之後，該粒子體積依舊保持不變，所以將會造成其粒子比可滲水的 Sephadex G50S 粒子佔據較多的外部孔隙體積，結果便使其在濾材表面的阻力增加，濾液量減少。

五、結論

水凝膠 Sephadex G50S 粒子由於具有受壓後滲水之現象，因此造成其體積的縮小改變。由 dt/dv 對 v 圖上可發現，Sephadex G50S 粒子之過濾行為可分為兩個時期。前期符合 Ruth 之行為，後期則為粒子產生相當大的變形。此外，經由和不可壓縮的 Ca-alginate 粒子作比較後可以發現，可變體積的粒子因受壓後體積變小，對外部空隙的佔據量小於不變體積的粒子(如圖一所示)。吾人亦可從單球試驗的結果推論得知，此即意謂：不可壓縮粒子會在濾材表面形成一緻密阻力層，其阻力大於由可變體積的水凝膠粒子所形成的者，使得在 dt/dv 對 v 關係較為陡峭，並且前者濾液量明顯少於後者。

六、計劃成果自評

本研究針對含水凝膠之難濾泥漿之恆

壓過濾機構進行微觀解析，並對濾餅之成長及其局部性質進行詳盡之探討。除達成計劃之原訂目標外，研究成果並能發表在學術性期刊及應用至需求日殷之精密分離程序中。

七、參考文獻

- Lu, W. M. and K. J. Hwang, "Mechanism of Cake Formation in Constant Pressure Filtration", *Sep. Technol.*, **3**, 122 (1993).
- Lu, W. M., K. L. Tung, S. M. Hung, J. S. Shiau and K. J. Hwang, "Constant Pressure Filtration of Mono-dispersed Deformable Particles," *Sep. Sci. Technol.*, in press (2001).
- McDonogh, R. M., A.G. Fane, and C.J.D. Fell, "Charge Effects in Crossflow Filtration of Colloids and Particulates", *J. Membrane Sci.*, **43**, 69 (1989).
- Takigawa, T., Simultaneous swelling and stress relaxation behavior of uniaxially stretched polymer gels, *Polymer Journal*, **25**(9), (1993)
- Takigawa, T., Time dependent Poisson's ratio of polymer gels in solvent, *Polymer Journal*, **26**(2), (1994)

圖表

Table 1 Water content of each particle and Porosity at cake surface(slurry conc.=1.0%)

Material	Polystyrene	Ca-alginate	Sephadex G50S
Water Content X_w	0	0.831	0.775
Porosity ϵ_1	0.52	0.505	0.733

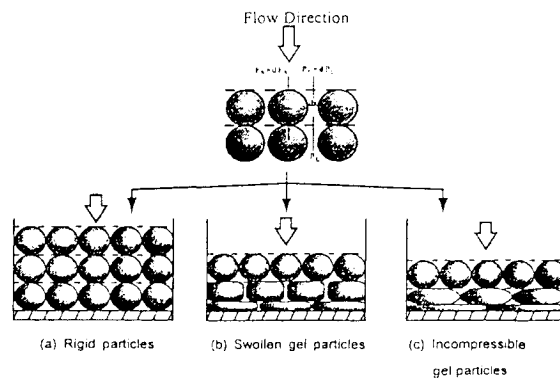


Fig.1 Schematic representation of the deformation of rigid, swollen gel and incompressible gel particles during filtration process.

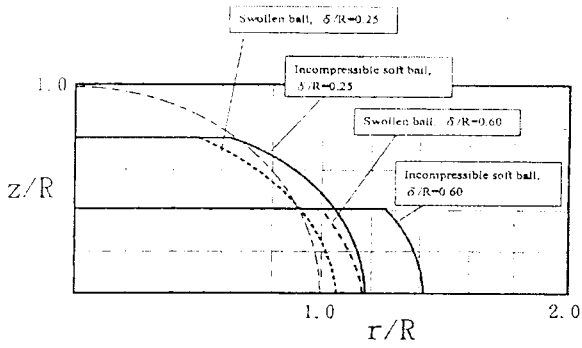


Fig.2 Comparison of the lateral expansion of swollen ball and incompressible ball.

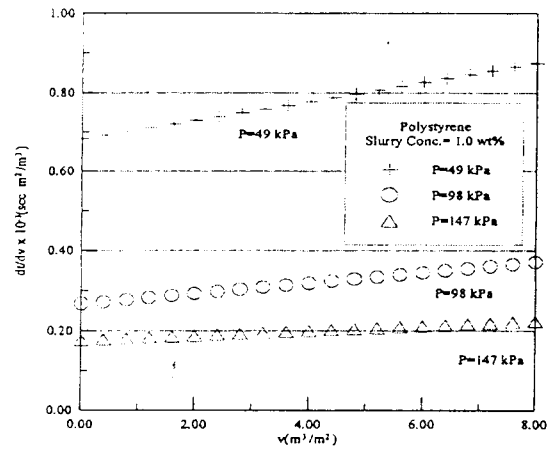


Fig.3 dt/dv vs. v data of rigid particles (polystyrene)

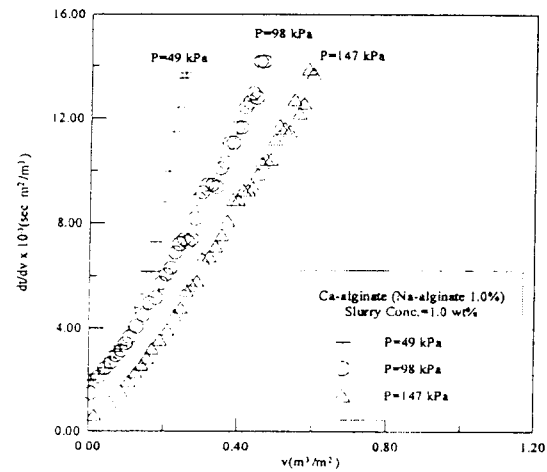


Fig.4 Constant pressure filtration results of incompressible gel particles (Ca-alginate)

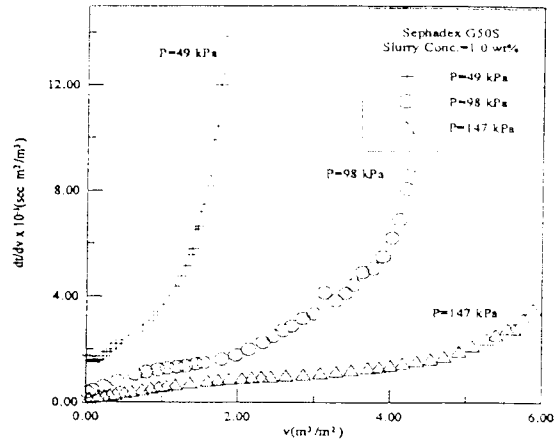


Fig.5 Constant pressure filtration results of incompressible gel particles (Sephadex G50S)

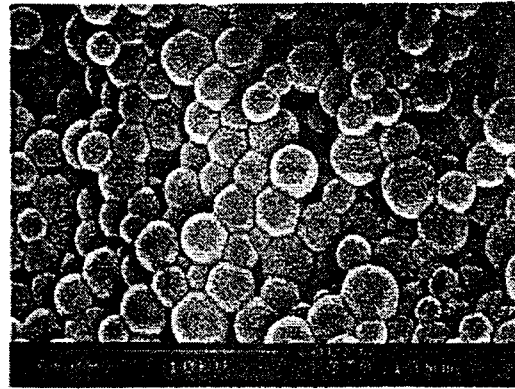


Fig.6 A scanning electron micrograph (SEM) of a fracture surface showing

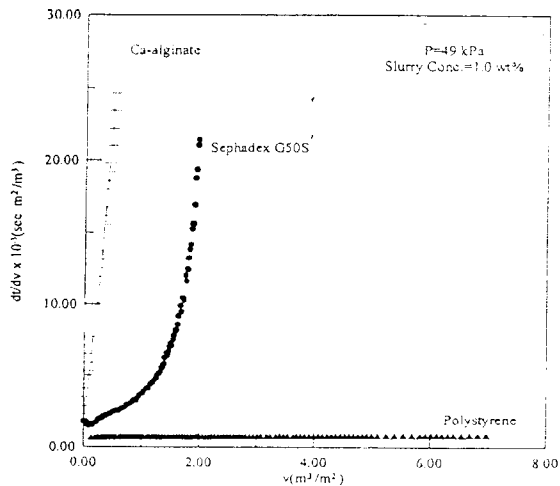


Fig.7 Comparison of the constant pressure filtration results