

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

總計畫

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-023-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：李篤中

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 10 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

精密固液分離在高科技產業之應用－總計畫

Application of Fine Solid-Liquid Separation on the High-Tech Industries

計畫編號：NSC 92-2214-E-002-023-

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

執行單位：國立臺灣大學 化學工程學系

計劃主持人：李篤中 教授

固液分離技術不僅在過去居化學工程的中心課題，更將是本世紀尖端科技的主流與關鍵技術。近年來，隨著生物及奈米產業等尖端科技之快速發展，精密固液分離技術的重要性亦日益突顯。由於在精密製程上對產品純度之要求大為提昇，而分離製程上所產生之次微米級粒子，或分割分子量不同之奈米級粒子之產品，超純液(水)的製備及如何由懸濁液中分離難濾性膠羽污泥等，都是固液分離所面臨的新課題。所以本整合群之研究對象涵蓋含高壓密性膠羽或軟性微粒子，非水項或高黏性膠液及次微米、奈米級粒子與蛋白質等所構成之懸濁液，其濾阻常在 $10^{14}\sim 10^{16}$ m/kg 以上，而壓密次數也大於 0.8，當此濾餅承受壓縮壓力時不僅發生變形，甚至脫液而減積，所以非傳統的過濾或壓榨理論可來解釋，也因此其分離費用常因不諳真相而倍增困擾。要對其基本機構進行瞭解需由微觀著手建構膠羽與濾餅結構與過濾性之間的關連性，方可對整體固液分離程序進行最適化。

本整合群過去數年已深入探討膠羽結構與各種前處理之間的關係，包括：可變形軟粒子之過濾、難濾性泥漿之固液分離及膜的構造對分離微米與次微米級之基礎，在本三年計畫中則進一步應用這些成果至高科技產業之精密固液分離之操作設計上。此三年計畫之第二年中，所完成的研究成果依各子題分列主要研究成果如下：

(I) 污泥膠羽結構對精密分離處置程序之影響

1. 子計畫一主要在探討污泥膠羽結構對精密分離處置程序之影響，第二年研究中採取病理分析中常用的石蠟固定切片觀察污泥膠羽之截面影像，取得二維結構資訊，並使用共軛焦掃描顯微鏡配合核糖核酸螢光探針，建構污泥膠羽之三維模型與分析其表面特性。
2. 本子計畫中並比較由石蠟固定切片二維觀察與共軛焦掃描顯微鏡配合核糖核酸螢光探針三維觀察等兩種技術所得到的結構資訊，同時亦探討在經過物理與化學調理後污泥膠羽結構之變化。

(II) 精密製程中微過濾與高速離心分離機構之研究

1. 子計畫二旨在探討酵母菌/蛋白質雙成分懸浮液之掃流微過濾與離心分離的機構。
2. 研究結果發現在掃流微過濾中，掃流速度增加會抑制濾餅的成長、降低濾餅阻力，所以穩定濾速會提升。而增加過濾壓差，雖然增加了過濾的驅動力，卻也造成濾餅的厚度增加，造成過濾阻力的增加。而牛血清蛋白之阻擋率取決於此蛋白質在濾膜表面之沉積機率，以及濾餅的厚度。
3. 在離心過濾中，離心轉速愈高則濾餅成長愈快、結構愈緊密，故比阻愈高，

蛋白質之阻擋率愈低；但是由於其平均驅動力較高，故濾速仍然較高。

4. 本子計畫並建立了適用於酵母菌/蛋白質雙成分懸浮液之過濾理論模式，並提供裝置選擇或程序最適化之參考。

(III) 滲透蒸餾在生化產品濃縮上之應用-膜材製備、分離應用、及輸送現象之探討

1. 子計畫三以中分子量 TPX 與一號濾紙（基材）製備出 TPX 微孔複合膜，成功地提升機械強度，進一步將所製備的 TPX 微孔複合膜應用在滲透蒸餾分離程序上，
2. 實驗結果顯示：應用於滲透蒸餾程序，TPX 微孔複合膜與商業化 PTFE 膜的通量相差不大。將滲透蒸餾與恆壓過濾實驗比較，評估在濃縮蛋白質、peptide 及醣類的效能。結果對於三種進料，滲透蒸餾程序擁有較高的分離效果，而且滲透蒸餾沒有結垢現象（fouling），因此通量可以維持穩定，適合長期操作。

(IV) 利用脈衝電場促進掃流微過濾之研究

1. 本子計畫四重點在於電場微過濾特性之研究，由實驗探討電場強度及其脈衝作用對含生物粒子之懸浮液微的掃流過濾之影響，同時也建立濾餅層與濾膜兩者串聯的電滲透方程式，
2. 另一方面也比較脈衝與連續兩不同電場施加方式之膜結垢及蛋白質穿透率等的差異。整體而言，已達到計畫預期目標，這結果對電場微過濾特性之了解及其於生物粒子懸浮液分離的應用等提供參考依據。

(V) 薄膜過濾應用於奈米分子溶液分離操作之探討

1. 本子計畫五探討 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，
2. 實驗結果顯示在超過濾系統(MWCO 10KDa)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，
3. 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。

(VI) 含深次微米/奈米微粒之液體澄清化機制之探討

1. 本子計畫六之目的在探討不同奈濾(NF)膜之表面特性對深次微米/奈米級粒子澄清過濾效能之影響，主要以實驗研究為主，分析奈濾膜之表面孔洞大小、界達電位、膜面粗糙度及表面化學特性對離子溶液及 100(nm)奈米尺寸之 SiO_2 粒子懸浮液的奈米過濾膜結垢行為之影響，
2. 研究結果發現，對離子溶液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面界達電位之影響大於膜面粗糙度；對含深次微米/奈米級粒子懸浮液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面粗糙度影響遠大於膜面及溶液之物化特性。

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，在此一三年期計劃第二年內完成之具體項目為：

1. 建立膠羽內部結構之基本函數，並了解其與固液分離操作之間的關係。
2. 了解膠羽結構對輸送特性及反應速率的影響。
3. 了解生物微胞之微過濾與離心分離機構。
4. 了解含次微米級粒子聚集機制與其結構。
5. 了解分散相之流變行為對過濾性能之影響。
6. 了解 TPX 微孔膜的成膜機制及孔洞控制技術、TPX 微孔膜在生化產品濃縮及酒精去除上的應用，以及研究其中的輸送現象及分離機制。
7. 了解以電場掃流微過濾分離含巨分子之膠體懸浮液之機制及其於促進生化產品類膜過濾分離的應用。
8. 了解奈米級分子溶液之濃縮與純化機構、探討薄膜特性及操作條件對奈米級分子分離效率的影響，衍導適當之操作模式。

所完成之數項研究成果已分別於 2003 年 The Second Taiwan-Japan Joint Symposium on Membrane Technology in Environmental Management、2003 年輸送現象研討會及 2003 年中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會中專題發表(見附件一，第 4、5 頁)，並另發表於國內外各期刊。

本研究群與國際上同領域之交流方面，2003 年 4 月日本名古屋大學精密分離講座之 Professor E. Iritani 邀請本研究群成員中原大學化工系童國倫教授共同執行日本卓越計劃(COE)獲通過，計劃名稱為「Development of Selective Separation Process of Valuable Biomaterials by Porous Membrane」，於今年 7 月開始執行共計兩年。第九屆世界過濾會議於 2004 年在美國舉辦，本研究群主持人呂維明教授、李篤中教授及黃國楨教授應邀為第九屆世界過濾會議之籌備委員。2003 年 11 月亦假舉辦輸送現象研討會之便，邀請 Separation Science & Technology 主編 Professor S. M. Cramer 來台，除專題演講外，更於會後隔日於台灣大學舉行固液分離座談會，除與本研究群各成員廣泛交換意見外，並討論未來合作事宜。

各子提之成果報告分別列述如後：

子計劃主持人	計劃名稱	頁碼
子計畫一 李篤中 台大化工	污泥膠羽結構對精密分離處置程序之影響	第 6 頁
子計畫二 黃國楨 淡江化工	精密製程中微過濾與高速離心分離機構之研究	第 10 頁
子計畫三 王大銘 台大化工	滲透蒸餾在生化產品濃縮上之應用--- 膜材製備、分離應用、及輸送現象之探討	第 14 頁
子計畫四 莊清榮 中原化工	利用脈衝電場促進掃流微過濾之研究	第 18 頁
子計畫五 鄭東文 淡江化工	薄膜過濾應用於奈米分子溶液分離操作之探討	第 22 頁
子計畫六 童國倫 中原化工	含深次微米/奈米微粒之液體澄清化機制之探討	第 26 頁

2003 The Second Taiwan-Japan Joint Symposium on Membrane Technology in Environmental Management (2003/11/07 – 2003/11/11)

Jia-Shyan Shiau and **Da-Ming Wang** (2003) “Combined pore blocking and cake Combined pore blocking and cake filtration models for protein filtration models for protein microfiltration,” *Proc. of the Second Taiwan-Japan Joint Symposium on Membrane Technology in Environmental Management*, 7-11, Nov.

Kuo-Jen Hwang and Yun-Sheng Wan (2003) “Mechanism of Cross-Flow FlowMicrofiltration of Soft Colloids,” *Proc. of the Second Taiwan-Japan Joint Symposium on Membrane Technology in Environmental Management*, 7-11, Nov.

Ching-Jung Chuang and Guan-Ting Chen (2003) “Crossflow Electro-Microfiltration for Microbial Cell Suspensions,” *Proc. of the Second Taiwan-Japan Joint Symposium on Membrane Technology in Environmental Management*, 7-11, Nov.

Kuo-Lun Tung, Yu-Ling Li and Juin-Yih Lai (2003) “CFD Analysis on Fluid Flow throughSpiral-wound Membrane Module,” *Proc. of the Second Taiwan-Japan Joint Symposium on Membrane Technology in Environmental Management*, 7-11, Nov.

T. W. Cheng and S. Y. Pan (2003) “A Study on the Critical Flux of Submerged Membrane Filtration,” *Proc. of the Second Taiwan-Japan Joint Symposium on Membrane Technology in Environmental Management*, 7-11, Nov.

2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications (2003/11/07)

K.J. Hwang and Y.S. Wang (2003) “Mechanism of Cross-flow Microfiltration of Soft Colloids,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov.*

C.J. Chuang and Y.C. Chiang (2003) “Measurements of Membrane Surface Charge and Analysis of the Electrokinetic Behavior in Membrane Filtration,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., MA-001*

K.L. Tung, J.Y. Lai, C.H. Chang and Y.L. Chang (2003) “Study on the Mechanism of Deep Bed Filtration for Submicron Particle Suspension,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., SL-003*

T.W. Cheng and T.L. Chiu (2003) “Separations of Amino Acid and Peptide from Macromolecules by Nanofiltration,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., SL-005*

T.W. Cheng, K.S. Lin and W.C. Lin (2003) “Estimation of Pore Size in Nanofiltration Membrane” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., SL-006*

T.W. Cheng and S.Y. Pan (2003) “A Study on the Critical Flux of Submerged Membrane Filtration System,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., SL-007*

K.J. Hwang and W.T. Wang (2003) “Cross-Flow Microfiltration of micron particles suspended in polymeric solution,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., SL-008*

K.J. Hwang and Y.C. Chou (2003) “Purification of Proteins from Fermentation Broth by Centrifugal Filtration,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., SL-009*

K.J. Hwang and L.W. Lin (2003) “Purification of Proteins from Fermentation Broth by Crossflow Filtration,” *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov., SL-010*

T.W. Cheng, Y.W. Lin and Z.W. Li (2003) "A Study on the Critical Flux of Gas-Liquid Two-Phase Flow Membrane Filtration System," *Proc. of 2003 Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, Taiwan, 7th Nov.*, SL-011

中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會 (2003/11/22)

張閔然、丁健弘、**李篤中** (2003) "精密固液分離在高科技產業之應用" 2003 年中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會, Taipei, Taiwan, 22nd Nov, 4-01.

蘇信團、蔡名璋、**李篤中** (2003) "天然有機物對鋁鹽污泥膠羽特性及其對污泥毯澄清池穩定性之影響" 2003 年中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會, Taipei, Taiwan, 22nd Nov., 4-02.

童國倫、賴正原、張景翔、張雅鈴 (2003) "含次微米級粒子懸浮液澄清過濾機制之研究" 2003 年中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會, Taipei, Taiwan, 22nd Nov., 4-15.

鄭東文、邱東林 (2003) "薄膜過濾應用於奈米分子溶液分離操作之探討" 2003 年中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會, Taipei, Taiwan, 22nd Nov., 4-18.

黃國楨、林立偉、周揚震 (2003) "精密製程中微過濾與高速離心分離機構之研究" 2003 年中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會, Taipei, Taiwan, 22nd Nov., 4-24.

蘇西申、李雍信、張珍永、**王大銘** (2003) "TPX 疏水性多孔膜之製備及其在滲透蒸餾程序上之應用" 2003 年中國化學工程學會暨國科會化學工程學門成果發表會, Taipei, Taiwan, 22nd Nov., 4-26.

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

精密固液分離在高科技產業之應用 子計劃一 污泥膠羽對精密分離處置之影響 (2/3)

計畫編號：NSC 92-2214-E-002-019

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：李篤中 教授

計畫參與人員：

執行機構及單位名稱：國立台灣大學化學工程學系

I. 中文摘要

本計畫擬以三年時間，藉由數種表面分析與分子生物學的方法，對污泥膠羽顆粒的內部結構作更進一步的探討與解析，以了解及其對後續消化與固液分離兩種操作間之關係。在第二年的報告中，我們採取病理分析中常用的石蠟固定切片觀察污泥膠羽之截面影像，取得二維結構資訊，並使用共軛焦掃描顯微鏡配合核糖核酸螢光探針，建構污泥膠羽之三維模型與分析其表面特性。在本報告中將比較由兩種技術所得到的結構資訊，同時亦探討在經過物理與化學調理後污泥膠羽結構之變化

關鍵詞：結構、膠羽、調理、石蠟切片、共軛焦雷射掃描顯微鏡、核糖核酸螢光探針、三維模型

Abstract

This report summarized the experimental results of the second year in the three-year-project investigating the internal structure of sludge floc by surface analysis tools and molecular biological techniques. The target is to construct the correlation between the floc structure and the subsequent treatment of sludge. To continue the results of the first-year project, we used the paraffin-embedded slicing to obtain the two-dimensional structure from the sliced image of flocs. Confocal laser scanning microscopy tests with fluorescence *in situ* hybridization of 16S rRNA probes were performed to establish the 3D models of the floc. The variation in surface ruggedness and internal structure of sludge flocs in prior and after conditioning were examined in this report.

Keywords: Structure, flocs, conditioning, slicing, confocal laser scanning microscopy, 16S rRNA probes

II. Introduction (計劃緣由與目的)

Sludge conditioning is required to alter the properties of the floc to improve its dewaterability (Moudgil and Shah, 1986). Cationic polyelectrolyte

flocculation and freezing/thawing have been widely investigated. Polyelectrolyte flocculation enhances the dewaterability of sludge by charge neutralization and polymer bridging, leading to the increase in floc size and decrease in the bound water content (Chu and Lee, 1999). On the other hands, freezing/thawing converts the loose floc structure into a compact form by interfacial dehydration of moving ice fronts. This conversion could lead to considerable improvement on the sludge dewaterability (Chu *et al.*, 1997), reduced the pathogen activity (Chu *et al.*, 1999), and separate the oily components from the solids phase of oily sludge (Jean *et al.*, 1999). However, the detailed information on the change in floc structure after conditioning, however, is still largely lacking. This report considers the effects of cationic polyelectrolyte flocculation and freezing/thawing on the characteristics sludge flocs. Free settling tests, small-angle light scattering tests, microtome slicing, confocal laser scanning microscopy were performed to determine the geometric parameters. The fractal dimensions determined from different tests were compared to reveal possible correlations among these parameters.

III. Experimental (實驗方法)

Samples and conditioning

Waste activated sludge was sampled from the wastewater treatment plant of Neili Bread Plant, Presidential Enterprise Co., Taoyuan, Taiwan on July, 2000. A particle sizer (LS230, Coulter, USA) estimated the volume average floc diameters as 73.6 μm . The experimental details of cationic flocculation and freezing/thawing can be found elsewhere and are neglected here for brevity (Chu and Lee, 1999; Chu *et al.*, 1997).

Microscopic techniques

The experimental details of confocal laser scanning microscope (CLSM), fluorescence *in situ* hybridization, and microtome slicing are available in the report of first-year project and are ignored in this section. Details of free settling tests, small angle light scattering (SALS) tests, and the fractal dimensions determined from the two tests are also reported in Wu *et al.* (2002).

Image processing

Sliced images in RGB (red-green-blue) mode are first converted to grayscale images to construct a histogram of pixels versus luminescence intensity by *INSPECTOR* (Matrox, Canada). Our evaluation shows that Otsu's method (Otsu, 1979) yields more stable performance than other histogram-based algorithms and is chosen to obtain the porosity. The $MAX(\Sigma p_{C,p})$ method, where $p_{C,p}$ represents the convex perimeter of the pores, however, can probe the shapes and spatial distribution of the pores among the biomass granules

Establishing 3D models from CLSM images

Figures 1 display a typical series of CLSM images. Using the Otsu's method, thresholding values of sliced images were determined. **Figure 2** shows the corresponding bilevel images of **Figs. 1**. Noise was removed from the images before bilevel thresholding was performed. The 3D visualization and modeling software, *Amira 3.0* (TGS Inc., USA), was used to reconstruct the thresholded sliced images as isosurfaces (polygonal surface models). The following procedure is employed (TGS, 2002).

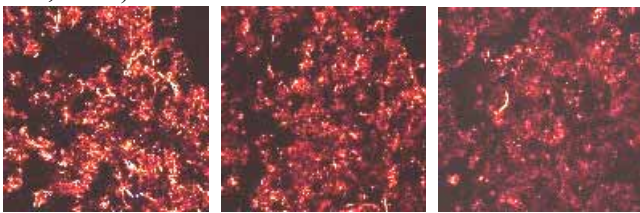


Fig. 1 Example CLSM images in series

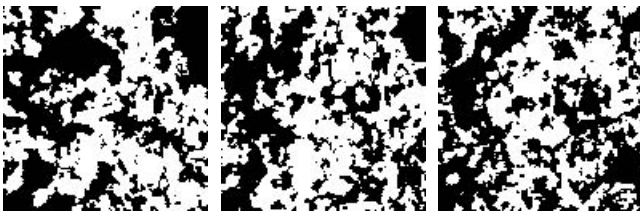


Fig. 2 Bilevel images of **Figs. 2** (by Otsu's method)

- (1) The first step is to reduce the resolution of the image and adjust the physical shape of the voxel to almost a cube. The sliced image resolution was reduced from 512*512 to 128*128 so the ratio $X : Y : Z$ of the voxel was about 1 : 1 : 1. The Lanczos filter is used in the resampling.

- (2) The second step is to detect the edges in the bilevel images. Boundaries in the binary images are classified according to connectivity and whether they lie within the object or its complement. The connectivity of neighboring pixels in all analyses is set to four for edge detection. The edges in the images are white lines in **Figure 3**.

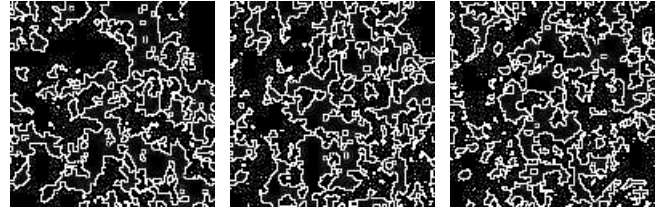


Fig. 3 Edges on the bilevel images of **Figs. 2**

- (3) When the boundaries have been sketched, the isosurfaces can be established to demonstrate the three-dimensional shape of the object. The surface construction algorithm adopted here is the *marching cubes* algorithm for triangulating surfaces (Lorensen and Cline, 1987). Normally, the number of triangular patches on the created isosurfaces is too high to construct volumetric grids. The number of patches should generally be reduced to below 5% of the original number to ensure successful grid generation. **Figure 4a and 4b** presents the original and simplified cases.

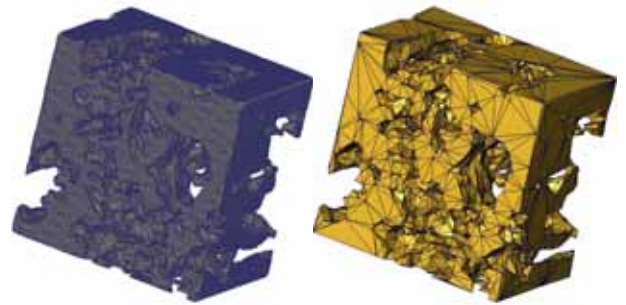


Fig. 4 Polygonal surface model of pores: (a) before simplification (310,534 triangular patches); (b) after simplification (9,000 triangular patches)

IV. Results and Discussion (結果與討論)

The phase contrast microphotographs of original and conditioned sludge flocs can be found elsewhere and are not shown here for brevity (Chen *et al.*, 2001; Chu *et al.*, 2001). For original sludge flocs, filamentous bacteria surrounded a highly porous structure consisting of several microbial aggregates. Polyelectrolyte flocculation significantly increased floc sizes by polymer bridging. Frozen/thawed sludge flocs were also larger and more compact.

The results of SALS tests indicate that floc size increased substantially after flocculation and freezing/thawing. The scattering fractal dimension D_s of both flocculated sludge (1.94) and frozen/thawed sludge

(1.95) decreased. The flocculated sludge had a lower settling fractal dimension D_F (1.30) than the original sludge (1.47), while the frozen/thawed sludge had a higher value (1.55).

Figures 5 to 7 present several examples of typical microtome slices. For original sludge flocs (**Fig. 5**), the microphotograph displayed a cluster of sludges that consist of many flocs with open structures. Pores distributed among the biomass granules were of sizes 20~40 μm . Cationically flocculated sludge flocs had some large pores are larger than 50 μm . Some compact regions were also observed (**Fig. 6**). Frozen/thawed sludge flocs displayed very compact morphology in both microphotographs (**Fig. 7**). The rugged and irregular boundaries of original sludge flocs had become spherical or rectangular pellets after gross migration. The results of geometric parameters are summarized in **Table 1**.

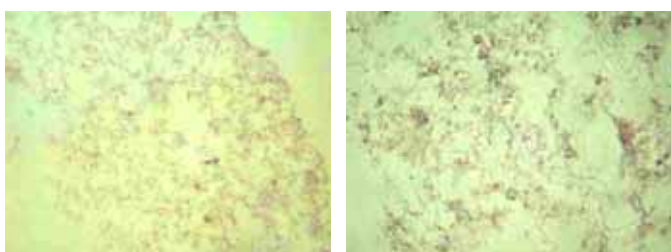


Fig. 5 Sliced images of original sludge: (a) 100X; (b) 400X.

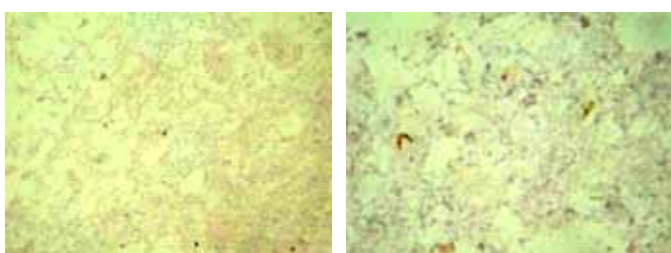


Fig. 6 Sliced images of cationically flocculated sludge: (a) 100X; (b) 400X.

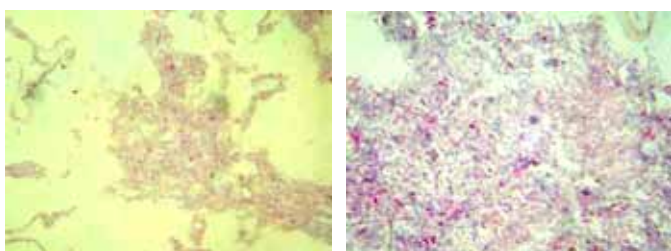


Fig. 7 Sliced images of frozen/thawed sludge: (a) 100X; (b) 400X.

Several typical cases of original, cationically flocculated, and frozen/thawed flocs were considered. **Figures 8 to 10** display CLSM sliced image and three-dimensional views of the biomass portion of the nine selected flocs. The results of geometric parameters are summarized in **Table 1**. Unlike the surface model of reported by Zartarian *et al.* (1997), which only considered external contours, **Figs. 8b to 10b** exhibit the complex

porous configurations of the flocs. Measuring the volume and surface area of the biomass portion can yield other indices such as the fractal dimension. Blob analysis of the CLSM images (512 pixels * 512 pixels) using the $\text{MAX}(\Sigma p_{C,p})$ method also yields the relationship between the area and the perimeters of the biomass granules and the fractal dimension D_B of the boundary. On average, the cationically flocculated sludge flocs had a higher D_B (1.32 ~ 1.36) than the original and frozen/thawed flocs.

Changing the resolution (voxel size) yields different results for the surface area of the sludge flocs, and thus this relationship can help obtain the box-counting fractal dimension $D_{P,3}$. The original sludge flocs had $D_{P,3}$ of about 2.57. Similar to the results for $D_B^{(L)}$, cationic flocculated sludge flocs with more irregular surfaces had the highest $D_{P,3}$ (2.62 ~ 2.70), and frozen/thawed sludge flocs had lower D_P (2.45~2.50) than the original flocs. D_B and $D_{P,3}$ reflect similar morphological information.

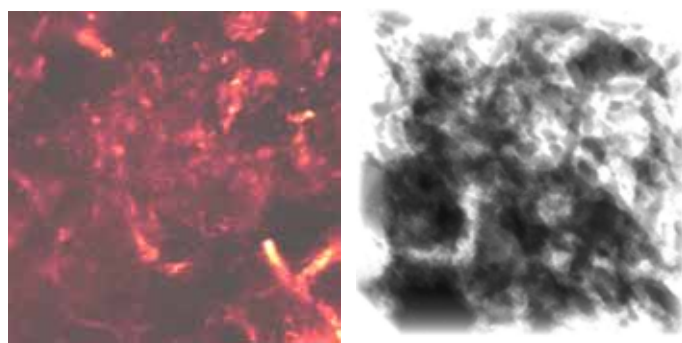


Fig. 8 Original floc: (a) one typical CLSM sliced image; (b) three-dimensional view of floc biomass

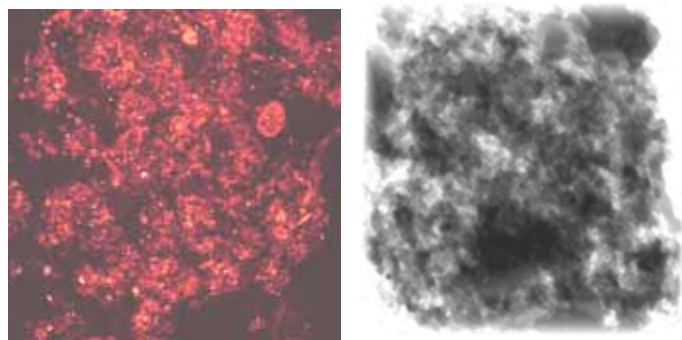


Fig. 9 Flocculated floc: (a) one typical CLSM sliced image; (b) three-dimensional view of floc biomass.

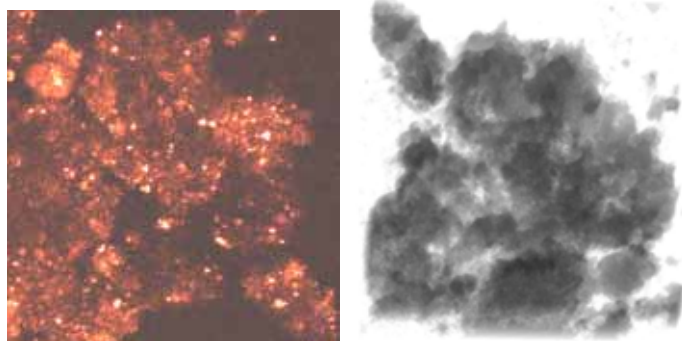


Fig. 10 Frozen/thawed floc: (a) one typical CLSM sliced image; (b) three-dimensional view of floc biomass.

Table 1 The geometric parameters determined from microtome-sliced images and 3D models.

	Size of 3D model ($\mu\text{m} * \mu\text{m} * \mu\text{m}$)	D_F	D_S	$\varepsilon_{2D}^{(L)}$	$d_p[4,3]^{(L)}$ (μm)	ε_{3D}^{*1}	D_B^{*2}	$D_{P,3}$
Original	93.8*93.8*74.9	1.47	2.18	0.733	23.60	63.6%	1.29	2.57
Flocculated	187.6*187.6*131.8	1.30	1.94	0.684	59.31	53.6%	1.35	2.63
Frozen/thawed	93.8*93.8*51.0	1.55	1.95	0.647	17.54	60.9%	1.27	2.46

*¹ The porosity indicated the volumetric percentage of the empty portion in the cuboids.

*² The area and perimeter were obtained from the image of resolution 512 pixels * 512 pixels.

Possible relationships among D_F , D_S and these parameters, determined by microtome slicing, are considered. Flocs of higher D_F , such as frozen/thawed samples, have a lower $D_{P,3}$ and D_B . However, a simple correlation between porosity and D_F and is hard to derive. $\varepsilon_{2D}^{(L)}$ does not singly govern the variation of D_F . A floc with larger pores and lower porosity exhibits lower D_F than another whose size is of the same order of magnitude but with smaller pores and higher porosity. This finding is pertinent to comparisons between the flocculated sludge and frozen/thawed sludge. This result may suggest that free settling behavior might be determined by both the floc size and internal porous configuration, rather than porosity alone.

Notably, D_S was neither correlated with the porosity, nor related to $D_{P,3}$ and D_B . Although the flocculated and frozen/thawed sludge flocs had lower porosity than the original floc, the obtained values of D_S obtained were still significantly lower than that of the original floc. The evidence presented herein could not comprehensively determine the relationship between D_S and other geometric parameters. It implies that the scattering characteristics of these aggregates might not be singly determined by surface morphology.

V. Conclusions (結論)

Based on the proposed image-processing algorithms, a series of sliced images were used to analyze the porous configuration of sludge flocs and reveal the effects of cationic polyelectrolyte flocculation and freezing/thawing. The three-dimensional models of flocs were established using the CLSM series images. Cationic flocculation links the original sludge flocs into a large networked structure with highly non-uniform mass distribution. Both compact biomass granules and large pores are observed. Freezing/thawing markedly compresses the flocs and the porous configuration largely collapses. For flocs with sizes of a particular order of magnitude, the free settling fractal dimension (D_F) correlates with the porosity and pore size of the entire floc matrix. Moreover, flocs of higher D_F , such as frozen/thawed samples, have a lower

$D_{P,3}$ and D_B . The scattering fractal dimension (D_S), however, exhibits no simple relationship with any geometric parameter of the scattering aggregates.

VI. Reference (參考文獻)

- Chen, L. C., Chian, C. Y., Yen, P. S., Chu, C. P. and Lee, D. J. (2001) High-speed freezing of sludge. *Wat. Res.*, **35**(14), 3502-3507.
- Chu, C. P., Lee, D. J., Chang, B. V. and Liao, C. S. (2001) Effect of polyacrylamide on microbial density levels in waste activated sludge. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **76**(6), 598-602.
- Chu, C. P. and Lee, D. J. (1999) Moisture distributions in sludges: effects of cationic polymer conditioning. *J. Environ. Eng. ASCE*, **125**(4), 340-345.
- Chu, C. P., Feng, W. H., Tsai, Y. H. and Lee, D. J. (1997) Uni-directional freezing of waste activated sludge: The presence of sodium chloride. *Environ. Sci. Tech.*, **31**(5), 1512-1517.
- Jean, D. S., D. J. Lee, and J. C. S. Wu, (1999) Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing. *Wat. Res.*, **33**(7), 1756-1759.
- Lorensen, W. E. and Cline, H. E. (1987) Marching cubes: a high resolution 3D surface construction algorithm. *Comput. Graph.*, **21**(4), 163-169.
- Moudgil, B. M. and Shah, B. D. (1986) Selection of flocculants for solid-liquid separation processes, in *Advances in Solid-Liquid Separation*. Ed. by H. S. Muralidhara, Battelle Press, Columbus, Ohio, USA.
- Otsu, N. (1979) A threshold selection method from gray-level histogram. *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.*, **9**(1), 62-66.
- TGS (2002) *Amira® 3.0 User's Guide and Reference Manual*. TGS Template Graphics Software, Inc., USA.
- Wu, R. M., Lee, D. J., Waite, T. D. and Guan, J. (2002) Multilevel structure of sludge flocs. *J. Colloid Interf. Sci.*, **252**(2), 383-392.
- Zartarian, F., Mustin, C., Villemin, G., Ait-Ettager, T., Thill, A., Bottero, J. Y., Mallet, J. L. and Snidaro, D. (1997) Three-dimensional modeling of an activated sludge floc. *Langmuir*, **13**(1), 35-40.

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

精密製程中微過濾與高速離心分離機構之研究(1/2)

Studies on the Mechanisms of Microfiltration and Centrifugal Separation in Fine Chemical Processes (1/2)

計劃編號：NSC 92-2214-E-032-002

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：黃國楨 教授

執行機構：淡江大學 化學工程與材料工程學系

一、中文摘要：

本研究旨在探討酵母菌/蛋白質雙成分懸浮液之掃流微過濾與離心分離的機構。在分離的過程中，懸浮液中的酵母菌會被薄膜阻擋，而部分蛋白質則可通過，以達到分離與純化的效果。在掃流微過濾中，掃流速度增加會抑制濾餅的成長、降低濾餅阻力，所以穩定濾速會提升。而增加過濾壓差，雖然增加了過濾的驅動力，卻也造成濾餅的厚度增加，造成過濾阻力的增加。而牛血清蛋白之阻擋率取決於此蛋白質在濾膜表面之沉積機率，以及濾餅的厚度。此外，在離心過濾中，離心轉速愈高則濾餅成長愈快、結構愈緊密，故比阻愈高，蛋白質之阻擋率愈低；但是由於其平均驅動力較高，故濾速仍然較高。最後，並配合理論與模式分析，以期了解不同操作條件下可達到之濾速與蛋白質之阻擋率。

關鍵詞：微過濾、離心分離、阻擋率、分離技術

ABSTRACT

The mechanisms of cross-flow microfiltration and centrifugal filtration of yeast/protein binary suspensions are studied. In cross-flow microfiltration, the filtration rates increase with increasing the cross-flow velocity and the filtration pressure. The protein rejection is determined by the protein depositing probability on the cake surface and the cake thickness. On the other hand, in the centrifugal filtration, a higher centrifugal speed results in a more compact and higher resistance cake. A theoretical model is derived in this study. The pseudo-steady

filtration rate and protein rejection can be predicted using the proposed model.

Keywords: cross-flow microfiltration, centrifugal separation, protein rejection, separation technology

二、緣由與目的

在精密製程中，所遭遇的生物微胞或微細粒子經常是可變形或高彈性的膠體或巨分子等難過濾的物質。這些物質在過濾的過程中，即使僅形成甚薄的濾餅層，亦會導致嚴重的濾速衰減。故若分離裝置或操作條件的選擇不正確，極容易導致效率不彰、浪費能源、增加生產成本。一般生物發酵槽產品的初步分離方法不外乎微過濾或高速離心，但是其過濾機構的研究迄今仍不完整，兩者之優劣與適用時機仍不明確。所以本研究擬針對含生物微胞與蛋白質之雙成份懸浮液進行其微過濾與離心分離機構解析，以建立其適用之過濾理論模式，並提供裝置選擇或程序最適化之參考。

三、研究方法

生化發酵槽的產品中，通常同時含有培養菌、蛋白質、酵素及其他雜質等。如何將這些物質做有效的分離與純化，便成為現今生化科技一個重要的研究方向。本研究以酵母菌加上牛血清蛋白配製成雙成分的懸浮液，分別以掃流微過濾及高速離心過濾來探討其分離特性。

1. 實驗物料

本研究所用之物料分別為酵母菌，其

密度為 1140 kg/m^3 ；以及牛血清蛋白 (BSA)，其分子量為 67,000。濾膜則使用材質為 Mixed cellulose ester，平均孔徑為 $0.1\mu\text{m}$ 之薄膜。

2. 實驗裝置

本研究使用兩平行板式之掃流過濾裝置，總過濾面積為 $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。而所採用之懸臂式批式離心機之最高轉速為 4000 rpm，過濾所用的濾室過濾面積為 9.67 cm^2 。實驗中，調整適當的操作條件，記錄不同時間時所產生的濾液量。再以 UV/Visible Spectrometer 量測濾液中 BSA 的濃度。再秤取實驗後的濾餅重量。

3. 理論模式

擬穩態濾速與濾餅厚度的關係

依粒子在濾膜表面的力平衡模式，可推導穩定濾速， q_s ，與剪應力， γ_w ，的關係式：

$$q_s = C_1 \frac{d_p \cdot \gamma_w}{f_f} \quad (1)$$

或與濾餅厚度， L_c ，的關係：

$$q_s = C_2 \frac{u_{so} H}{(H - L_c)^2} \quad (2)$$

其中為 H 為濾室上下兩平板間的距離。

蛋白質之阻擋率

當濾餅可被視為深床過濾器，則蛋白質的濃度可經由標準捕獲方程式而獲得。故蛋白質之阻擋率可以下式估計：

$$R_{rej} = 1 - \frac{C_i}{C_b} \exp[-\gamma(L_c + L_m)] \quad (3)$$

其中 C_i 為到達濾餅表面的蛋白質濃度， L_m 為濾膜之相當厚度， γ 為一篩析係數。若引入蛋白質在濾餅表面的沉積機率， ϕ ，則

$$R_{rej} = C \cdot \left(1 - \frac{C_p}{C_i}\right) \cdot (1 - \phi) \quad (4)$$

再配合穩定濾速的分析，可得：

$$\ln \left[\exp\left(\frac{q_s}{k}\right) \cdot \left(\frac{R_{rej}}{1 - R_{rej}}\right) + 1 \right] = \gamma(L_c + L_m) \quad (5)$$

四、結果與討論

圖 1 為掃流過濾中純 BSA、純 yeast、及 yeast/BSA 雙成分懸浮液的穩定濾速比較圖。隨著掃流速度的增加，純 BSA、純 yeast、及 yeast/BSA 雙成分懸浮液的穩定濾速皆有上升的趨勢。純 BSA 的穩定濾速在三者中為最高，而 yeast/BSA 雙成分懸浮液則最低。所以在雙成分懸浮液，除了原本的濾餅阻力會影響穩定濾速外，可以預期會有另一濃度極化層亦形成阻力。

圖 2 顯示各種來源之過濾阻力與掃流速度之關係。隨著掃流速度的增加，不論是濾餅阻力或是濃度極化層阻力，皆會有下降的趨勢，但是濾餅阻力下降的趨勢會較明顯。這是因為掃流速度的增加，使得剪應力上升，有效地抑制了濾餅的成長的緣故。而當掃流速度上升時，可以預期濃度極化層的阻力亦將會增加。

圖 3 顯示剪應力與穩定濾速的比值對蛋白質在濾面上之沉積機率的影響。圖中顯示掃流速度的增加會使剪應力與穩定濾速的比值上升，故 BSA 便較容易被掃走，沉積機率下降。此外，過濾壓差的增加會使得剪應力與穩定濾速的比值上升，於是沉積機率上升，表示 BSA 更容易到達濾餅表面。故沉積機率可由此圖獲得。

在圖 4 中，我們以穩定濾速對式(2)中的右邊項作圖，經線性回歸可以得到一條通過原點的直線，證實本研究所提出的模式的適用性，可以僅由操作條件便可預估穩定濾速。

圖 5 顯示在不同的操作條件下，預估的穩定濾速與實驗值之比較。圖中可以看出兩者之間的吻合度。此外，穩定濾速與掃流速度及過濾壓差的關係亦可由圖中看出：隨著掃流速度的上升，穩定濾速也上升；這是因為掃流速度的增加抑制了濾餅的成長，降低過濾阻力所致。此外，過濾壓差的上升，雖然亦使穩定濾速跟著上升，但增加的幅度卻不大。這是由於壓差的增加雖然增大了過濾的驅動力，但也同時增加了濾餅的成長量及其緻密性，兩相

抵消的結果，使得壓差對濾速的影響不若掃流速度來得明顯。

將式(5)中的左方項對濾餅厚度作圖，可如圖 6 所示。經線性迴歸後，可以獲得一直線，與理論模式相當吻合。故只要透過實驗獲得篩析係數與濾膜之相當厚度，則可將濾餅厚度代入式(5)中，求出理論之 BSA 阻擋率。

不同離心轉速下所獲得的濾速隨時間的變化圖如圖 7 所示。初期的濾速較快，但衰減相當迅速；一段時間之後，曲線將慢慢趨向平緩。因為此系統為批式操作，故最終將會達到完全過濾，濾速趨近零。比較各操作條件，離心轉速與濾速並沒有絕對的關聯性；當轉速最高時，濾速反而最為緩慢。故一味的增加離心力，不一定可以獲得較快的分離速率或較多的濾液體積。

圖 8 是濾餅質量隨時間的成長圖。以圖中之趨勢看來，300 秒之前可歸類為濾餅的成長期，大部分的濾餅會於此階段內形成。在 300 秒以後濾餅的成長已經趨向平緩。由圖中可發現：轉速越大則濾餅成長越快，在 4000 rpm 時幾乎一開始濾餅就已經完全成長，之後會因為壓縮而變得較難過濾，這也是造成 4000 rpm 下的濾速會比其它轉速慢的原因。

圖 9 顯示在不同離心轉速下獲得的濾液量與時間之關係圖。隨著時間的增加，濾液量也跟著增加，直到完全濾過為止。由圖可知：本研究之模式的預估值與實驗值相當接近。這表示由本研究之成果可以準確估計離心過濾的性能。

圖 10 為各離心轉速下蛋白質的通透率(1-阻擋率)與時間的關係。在 0~300 秒間，因濾餅尚未完全形成，孔隙度較大，濃度極化使得較多的 BSA 通過濾材，通透濾會大於 1。而在 300 秒之後，濾餅已經形成，並逐漸被壓縮，使得通透濾逐漸下降至趨近於 1。由圖中可看出，過濾越快的轉速(例如 3000 rpm)，其通過率越快趨於平緩，而過濾最慢的轉速(4000 rpm)，其

通過率則是最慢趨近平緩的。

五、結論

掃流速度增加會提升穩定濾速。而增加過濾壓差，穩定濾速亦會增加，但其影響較不明顯。BSA 之阻擋率取決於此蛋白質在濾膜表面之沉積機率，以及濾餅的厚度。增加掃流速度時，BSA 沉積的機率會降低，而高的剪應力亦會造成濾餅厚度降低，故 BSA 之阻擋率會上升。而在增加過濾壓差時，BSA 沉積機率會上升，但同時濾餅的厚度也隨之提高，故 BSA 阻擋率上升的幅度較小。此外，在離心過濾中，離心轉速愈高則濾餅成長愈快、結構愈緊密，故比阻愈高，BSA 之阻擋率愈低；但是由於其平均驅動力較高，故濾速仍然較高。最後，並配合理論與模式分析，可以僅由操作條件便可預估穩定濾速與蛋白質之阻擋率。

圖表

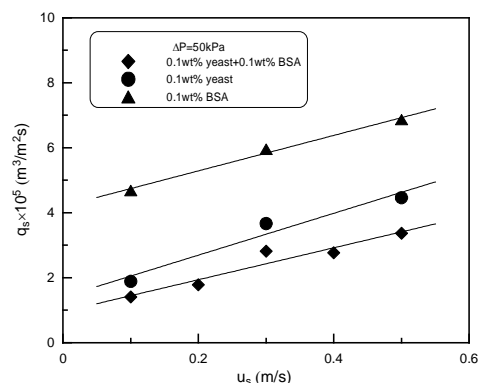


Fig.1 A comparison of pseudo-steady filtration rates among pure BSA and pure yeast and yeast/BSA binary suspensions under different cross-flow velocities.

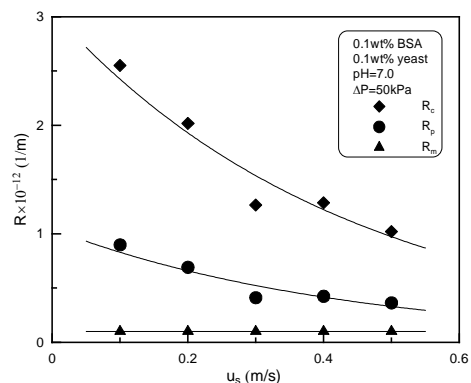


Fig.2 Effect of cross-flow velocity on the filtration resistances from various sources.

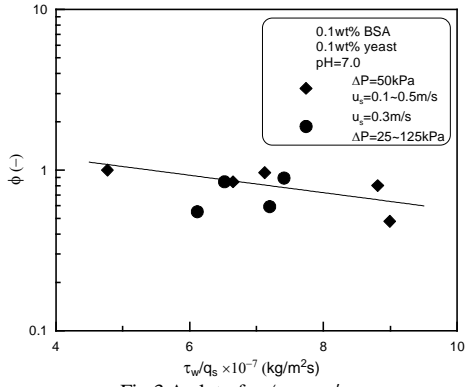


Fig.3 A plot of τ_w/q_s vs. ϕ

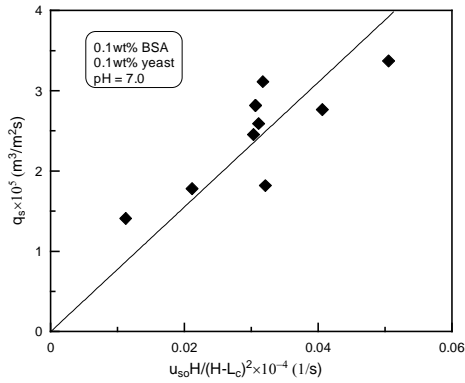


Fig.4 A plot of $u_{s0}H/(H-L_c)^2$ vs. q_s .

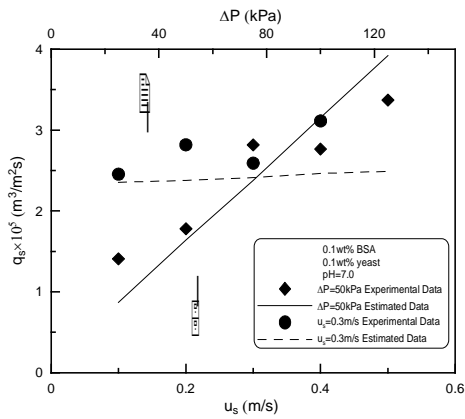


Fig.5 A comparison of filtration rates between experimental data and model predictions under various operating conditions.

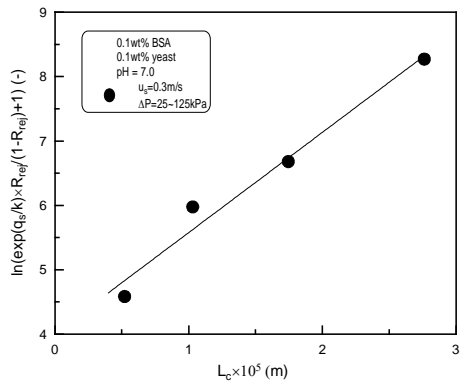


Fig.6 A plot of L_c vs. $\ln(\exp(q_s/k) \times R_{ef}/(1-R_{rej}) + 1)$.

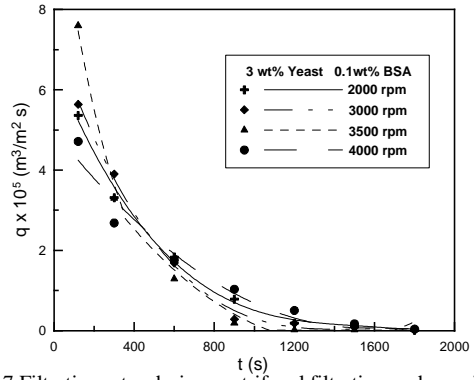


Fig.7 Filtration rates during centrifugal filtration under various rotational speeds.

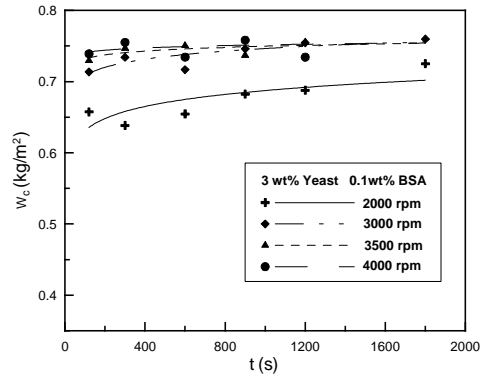


Fig.8 The time courses of cake mass during centrifugal filtration under various rotational speeds.

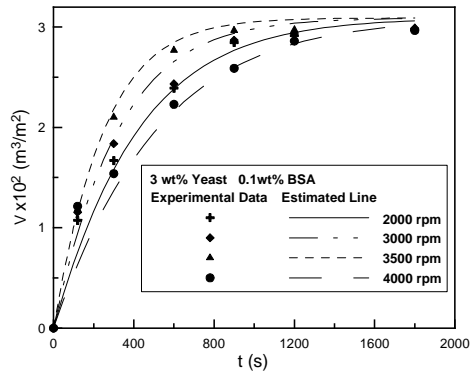


Fig.9 A comparison of filtrate volumes between the predicted values and experimental data.

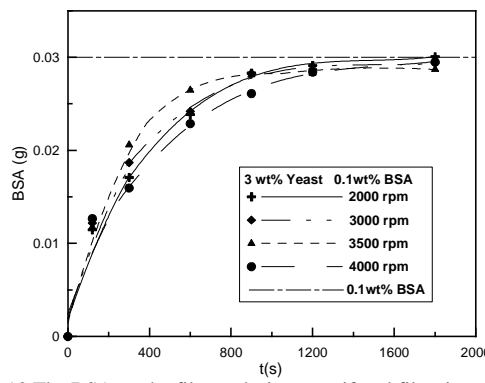


Fig.10 The BSA on the filtrate during centrifugal filtration under various rotational speeds.

評估 TPX 複合膜之滲透蒸餾效能

李雍信、王大銘

台灣大學化工系

國科會編號：NSC 92-2214-E-002-015

計畫主持人在工程科技推展中心“國科會工程處人力資料庫”帳號：8501450

摘要

本研究針對可應用於滲透蒸餾分離程序的聚四甲基-1-戊烯 (TPX) 複合膜之製備加以探討。根據以往的經驗，利用濕式相轉換法可以製備出 TPX 疏水性微孔膜，但是由於機械強度過低，無論在製程上或是應用上均受到很大的限制。本研究以中分子量 TPX 與一號濾紙 (基材) 製備出 TPX 微孔複合膜，成功地提升機械強度。進一步將所製備的 TPX 微孔複合膜應用在滲透蒸餾分離程序上，藉著與商業化 PTFE 膜之比較，評估 TPX 微孔複合膜的分離效能。實驗結果顯示：應用於滲透蒸餾程序，TPX 微孔複合膜與商業化 PTFE 膜的通量相差不大。最後，將滲透蒸餾與恆壓過濾實驗比較，評估在濃縮蛋白質、peptide 及醣類的效能。結果對於三種進料，滲透蒸餾程序擁有較高的分離效果，而且滲透蒸餾沒有結垢現象 (fouling)，因此通量可以維持穩定，適合長期操作。

1、前言

生化科技已公認是繼電子科技後廿一世紀高科技的主流，而在生化產品的製造成本中，50%是用於分離及純化產品[1]，因此，生化分離是生化產品能否商業化的重要關鍵技術[2]。在生化產品的製程中包含許多的分離技術[3]，其中產品的濃縮是十分重要的一個步驟[4]，通常附加價值越高的生化產品在製程中的濃度越低[5]，若能加以適當濃縮，可大幅降低後續分離的成本及提高產品的純度[6]。

最簡單且常用的濃縮技術是蒸發，但許多生化產品在加熱過程中會喪失其活性甚至變質，是以不適於用蒸發來濃縮。減壓蒸發可在較低的溫度下進行濃縮，可避免加熱所導致的問題，但若溶液中含有一些會揮發的物質也會在減壓中散失。為避免上述的問題，本研究擬以滲透蒸餾技術來進行生化產品之濃縮。

在進行滲透蒸餾時，所使用的膜材必須具強疏水性，利用材質與水溶液間界面張力的關係，阻擋水流入膜孔(non-wetting)，本研究擬開發新的疏水多孔膜，所採用的材質為聚四甲基-1-戊烯(商業化名稱 TPX)。TPX 具有良好的機械性質、氣體透過性、強疏水性與高結晶性，曾被應用於氣體分離與滲透蒸發，本研究則將其製備為顆粒多孔膜，並利用複合材料的方法製備複合膜，以提高機械強度。另外，亦對 TPX 微孔複

合膜進行滲透蒸餾分離程序之實驗，同時與商業化 PTFE 膜作比較。最後將 TPX 複合膜應用於滲透蒸餾，並與恆壓過濾程序相比較，評估其優缺點

2、實驗方法

2.1 實驗藥品

本研究中使用的聚四甲基-1-戊烯，Aldrich (產品編號 19099-3)。使用的溶劑為環己烷，為試藥級；凝聚劑正丙醇及甲醇為主，為工業級。基材選用一號濾紙 (Toyo Rshi Kaisha)。商業化 PTFE 膜，孔徑約為 0.2 μ m，孔隙度約為 70% (宇明泰公司)；商業化超濾膜與商業化奈米過濾膜，其 MWCO 分別為 30,000 Da 與 150 Da (邁先生物技術顧問股份有限公司)。蛋白質選用牛血清蛋白 (BSA)，SIGMA (產品編號 A-7906)，分子量約為 67,000；peptide 選用阿斯巴甜 (aspartame)，Aldrich (產品編號 858900-5G)，純度 96%，分子量為 294.3；寡醣的選用是棉子糖 (raffinose)，SIGMA (產品編號 R0250)，分子量為 504.5。氯化鈣鹽類，RdH (產品編號 31307)。

2.2 TPX 微孔複合膜製備

取適量的 TPX 溶於環己烷中，溶解完成後在 50°C

烘箱中靜置 12 小時以進行脫泡。調整刮製的厚度後，將鑄膜液刮於基材上，並迅速浸於第一凝聚槽中 10 分鐘，以待相分離固化。為了避免在膜材內的溶劑或非溶劑揮發造成膜材收縮，因此將膜材再浸於第二凝聚槽中 12 小時，以移除第一凝聚槽中的凝聚劑與殘留在膜中溶劑。其中，第一凝聚槽中的凝聚劑以非溶劑正丙醇為主，可加入環己烷或甲醇來調整與 TPX 的親合度；第二凝聚槽中之凝聚劑則為甲醇。

2.3 機械強度之量測方法

利用拉張力測試機測量膜材的機械強度，設定如表一所示。將待測膜材剪成啞鈴形後，以上下兩端的夾具固定。藉著拉伸機的測量，可以得到膜材的最大拉伸承受力 (Max. Load)。待測膜材分別是 TPX 顆粒膜 (無基材)、TPX 複合膜 (有基材) 與基材。

表一 拉張力測試機設定值

Velocity (mm/min)	Preload (N)	Gauge Length (mm)
10	0.2	20
Max. Load (N)	Sensitivity (%)	Break Defined
2500	104.1	The load drops to 50% of max. load

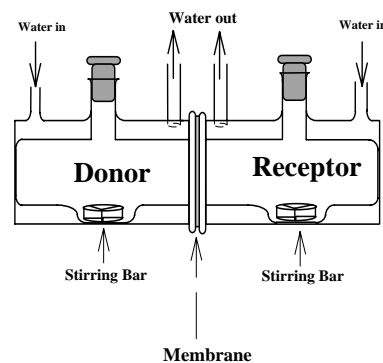
2.4 滲透蒸餾程序

利用 side-by-side cell 做為滲透蒸餾的主要裝置，如圖一所示，將膜材置於 donor cell 與 receptor cell 之中，在 donor cell 中裝入待分離之水溶液，在 receptor cell 中置入飽和氯化鈣鹽水溶液。利用 UV 連續取樣偵測器偵測 donor cell 中待分離水溶液的濃度，藉由濃度變化換算成通量，以此評估膜材的分離速率。待分離的藥品：BSA 溶液，6000 ppm；aspartame 溶液，500 ppm；raffinose 溶液，500ppm。

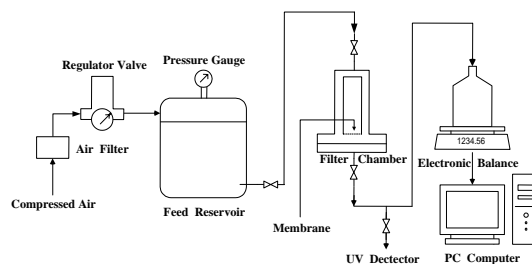
2.5 UF 與 NF 過濾程序

本實驗所設計的實驗裝置如圖二所示，系統的壓力來源為高壓空氣，透過壓力調節閥調整所需的操作壓力；溶液進料槽為內部直徑 18 公分、高 20 公分的

不鏽鋼容器，濾室是以屬於 dead-end 形式，實際過濾面積為 7.07 平方公分，壓力調整為 3 大氣壓，出料端收集的濾液利用電子天平量測後，以數位訊號傳至個人電腦，以記錄濾液隨時間的變化量，在經過換算可得通量。出料端的濾液經由分析儀器的測量可得其濃度，其中，BSA 與 aspartame 溶液以 UV 偵測，raffinose 溶液以折射率測定器量測。待分離的溶液濃度均與滲透蒸餾程序的溶液濃度相同。



圖一、side-by-side cell 裝置圖



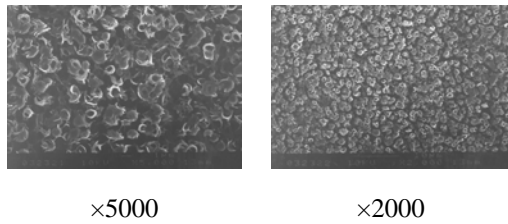
圖二、dead-end 恆壓過濾裝置圖

3、結果與討論

3.1 材料的選擇

根據本實驗室以往的研究，所製備之 TPX 顆粒膜具有高效能的分離速率，但是受限於機械強度太低，無論在製備或應用上都會造成很大的困難。在本實驗中，試著採用複合的方法增加膜材的機械強度，成功地開發出 TPX 微孔複合膜，靠著基材的支撐，機械強度獲得很大的改善。第一凝聚槽之凝聚劑選擇 80% 正丙醇與 20% 環己烷混合液，其中環己烷的加入是為了減緩成膜速度，有利於 TPX 顆粒結構的形成，而第二凝聚槽的凝聚劑採用甲醇，TPX 可以形成完整的顆粒結構，如圖三所示。基材選用親水性的一號濾紙，雖

然性質與疏水性的 TPX 不同，但是因為有部份高分子滲入基材中，因此，使 TPX 與基材複合很穩定。



圖三、TPX 膜顆粒結構

3.2 機械強度的測試

加入基材後的 TPX 微孔複合膜，機械強度有明顯的改善（見表二），藉由濾紙本身的機械強度，補強 TPX 顆粒膜強度低的嚴重缺點。表二是利用拉張力試驗機測量 TPX 顆粒膜、TPX 複合膜與其基材（一號濾紙）的數據，針對 TPX 顆粒膜測量時，因為 TPX 顆粒膜太過脆弱，因此在以夾具固定時，膜材即碎裂，無法量測。另外由基材與 TPX 複合膜的數據得知，當 TPX 高分子與基材複合時，不僅增加了 TPX 顆粒膜的機械強度，相對於基材而言，機械強度也同樣地提升。

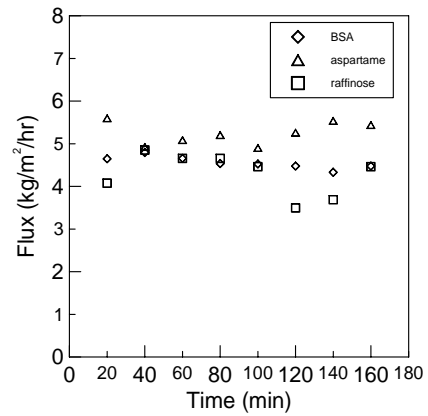
表二 利用拉張力試驗機測量 TPX 顆粒膜、基材與 TPX 複合膜的機械強度

	TPX 顆粒膜	基材	TPX 複合膜
Max. Load	太脆無法量測	16.3 N	24.2 N

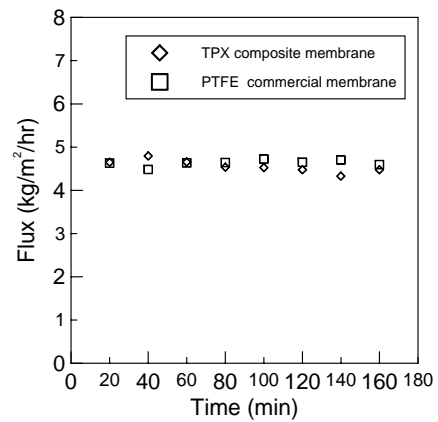
3.3 滲透蒸餾程序之速率的評估

利用滲透蒸餾裝置測量膜材的分離速率。因為溫度會影響水的飽和蒸氣壓與透過端鹽水的飽和濃度，因此利用循環水槽固定系統溫度為 30°C。選取三種待分離溶液(BSA、aspartame 與 raffinose)進行滲透蒸餾。

由圖四可知，以 BSA、aspartame 與 raffinose 溶液為進料，所製備的 TPX 微孔複合膜為膜材，通量均在 4 kg/m²/hr 以上，顯示複合膜材滲透蒸餾上的高分離速率。另外，與商業化的 PTFE 膜材做比較，進料溶液為 6000ppm 的 BSA 溶液，結果如圖五所示。顯示出 TPX 微孔複合膜已具備與商業化 PTFE 膜相同的分離速率。



圖四、以 TPX 微孔複合膜分離 BSA、aspartame 與 raffinose 溶液，在滲透蒸餾程序的分離速率



圖五、TPX 微孔複合膜與商業化 PTFE 膜在滲透蒸餾上比較分離速率

3.4 與 UF、NF 做比較

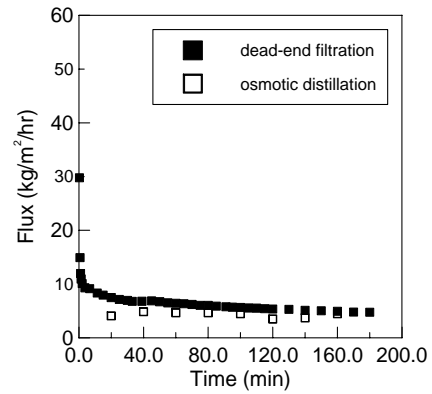
針對滲透蒸餾所濃縮的三種樣品溶液，進行 UF 或 NF 恆壓過濾的濃縮程序，BSA 以商業超濾膜進行 UF；aspartame 或 raffinose 溶液以商業奈米濾膜進行 NF。試著與滲透蒸餾程序進行比較，分別測量分離速率與出料端樣品濃度，比較滲透蒸餾程序的優缺點。

圖六是以 6000ppm 的 BSA 為進料進行 dead-end 恆壓過濾與滲透蒸餾程序，由圖可以清楚看見滲透蒸餾的通量（約 4.5 kg/m²/hr）大於恆壓過濾的通量（約 3 kg/m²/hr），因此以 BSA 為進料時，滲透蒸餾擁有比較高的分離速率。在 retention 方面，濾液濃度為 110.46 ppm，所以 retention 約為 98.15%；而對滲透蒸餾而言，BSA 無法氣化，因此出料端沒有樣品，即 retention 為 100%。所以，在 retention 差不多的情況下，滲透蒸餾擁有較高的分離速率。

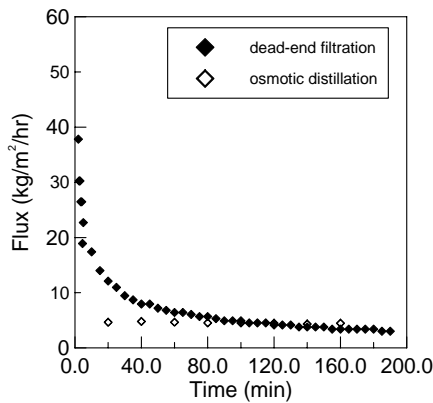
圖七是以 500 ppm 的 aspartame 溶液為進料進行

deadend 恆壓過濾程序與滲透蒸餾程序，由圖可知，在分離速率上，兩者都差不多。但是在出料端濃度而言，deadend 過濾程序之出料端濃度以 UV 偵測器測量為 193.881 ppm，所以 retention 為 61.22%，相對地，滲透蒸餾程序是 100%。所以，在分離速率差不多的情形下，滲透蒸餾能擋住全部的樣品，而恆壓過濾卻不行。

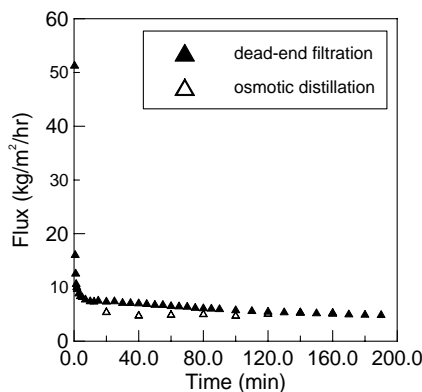
圖八是以 500 ppm 的 raffinose 溶液為進料進行 deadend 恆壓過濾程序與滲透蒸餾程序，由圖可知，在分離速率上，兩者也都差不多。但是在出料端濃度而言，deadend 過濾程序之出料端濃度經由折射率測定器測量為 158.918 ppm，所以 retention 為 72.30%，相對地，滲透蒸餾程序是 100%。所以，在分離速率差不多的情形下，滲透蒸餾在 retention 方面有較大的優勢。



圖八、以 500 ppm raffinose 溶液為進料，比較滲透蒸餾程序與 dead-end 恆壓過濾程序的分離速率



圖六、以 6000 ppm BSA 溶液為進料，比較滲透蒸餾程序與 dead-end 恆壓過濾程序的分離速率



圖七、以 500 ppm aspartame 溶液為進料，比較滲透蒸餾程序與 dead-end 恆壓過濾程序的分離速率

4、結論

本研究成功地利用 TPX 與一號濾紙（基材）製備出 TPX 微孔複合膜，改善了 TPX 顆粒膜機械強度過低的缺點。TPX 複合膜最大拉伸承受力可達 24.2 N，而顆粒膜則因過脆而完全無法量測機械強度。利用滲透蒸餾程序評估通量，進料端溶液選擇 6000 ppm 的牛血清蛋白溶液，出料端溶液選用飽和氯化鈣溶液，系統溫度固定在 30°C。結果其通量與商業化 PTFE 膜相近。最後，滲透蒸餾與恆壓過濾程序相比較，發現以 TPX 複合膜所進行的滲透蒸餾程序分離效果較佳。恆壓過濾會因為結垢現象（fouling）而導致通量快速下降，但是滲透蒸餾程序沒有結垢現象，因此通量維持穩定，適合長期操作。以 BSA 溶液為進料溶液時，兩者有相似的截留率，但是滲透蒸餾程序有較高的通量；以 aspartame 溶液與 raffinose 溶液為進料溶液時，其通量相近但滲透蒸餾程序擁有較高的截留率。

5、參考文獻

1. B.J. Spalding, *Biotechnology*, 9(1991),229.
2. J. van Burnt, *Biotechnology*, 3(1985),419.
3. P.C. Singh, and R.K. Singh, *Trends in Food Science and Technology*, 7(1996),49.
4. E.L. Cussler, and H. Ding, *Bioseparation Processes in Foods*, (1995),1.
5. K.H. Kroner, H. Hustedt, and M.R. Kula, *Biotechnol. Bioeng.*, 24(1982), 1015
6. D.C. Szlag, A. Giuliano, and S.M. Snyder, *ACS Symp. Ser.*, 419(1990),71

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

精密固液分離在高科技產業之應用—

利用脈衝電場促進掃流微過濾之研究

A Study on the Application of Pulsed Electric Field to Enhance Crossflow Microfiltration

計畫編號：NSC 92-2214-E-033-004-

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：莊清榮 中原大學化工系

計畫參與人員：吳振溢、吳佳峻、蔡智偉 中原大學化工系

一、中文摘要

為了解電場作用對微過濾的影響，本研究以酵母菌懸浮液及 BSA/酵母菌混合液在平板式掃流過濾器實驗，探討電場脈衝頻率及電場強度等對濾速及混合液中蛋白質膜穿透率等的影響。酵母菌懸浮液的實驗結果顯示，固定電場之濾速隨電場強度提高呈線性增加，而脈衝電場以 on(30)/off(30)有最佳的濾速表現。BSA/酵母菌混合液的實驗結果顯示，蛋白質膜穿透率於脈衝電場操作者，穿透率皆維持在 91% 左右

關鍵詞：電場掃流微過濾、生物懸浮液、蛋白質穿透率、脈衝電場

Abstract

The experiments with yeast suspensions by a flat-channel filter were carried out to show the effect of electric field strength and pulsed frequency on the filtration rate and the protein transmission when the suspensions were prepared from BSA/yeast mixtures. The results of yeast suspensions indicated that filtration rate increases almost linearly with the strength and under the pulsed operation the frequency of on(30)/off(30) always gives the better performance in increase of filtrate rate. The results of yeast/BSA mixtures indicated that transmission is observed a nearly constant about 91% for the pulsed operation with on(30)/off(30).

二、緣由與目的

雖早已證實外加電場可有效提高掃流過濾濾速，但電場的連續施加，電能的損耗是其操作至今尚未被工業界接受的主因之一，因此就有一些學者嘗試以脈衝式

電場操作，期能減少能量的消耗【1、2、3】，至今脈衝電場過濾之探討仍以工程應用為主，大多僅以1~3個脈衝頻率的濾速實驗數據濾速來說明其與固定電場或未加電場者濾速的差異，故對其操作特性之了解非常有限，尤其應用於生物懸浮液之分離方面甚少被觸及【4】。有鑑於生物粒子在溶液中常帶有電荷，若於過濾中外加電場，預期除了對濾速有提昇作用外，對含蛋白質之混合液的選擇性分離應亦有助益，進一步了解其過濾行為對學術與工程應用有其重要性，本計畫進行BSA/酵母菌懸浮液電場掃流微過濾之探討，分析電場強度及脈衝作用對其

過濾效能的影響。

三、研究方法

A. 理論分析

2-1 濾面上粒子之受力分析

考慮一接近濾面之粒子A(見圖一)，其之受力除一般掃流過濾所考慮之水平拖曳力； F_h ，垂直拖曳力； F_p ，浮昇力； F_l ，粒子淨重力； F_g ，及粒子間之相互作用力(particle interaction force)； F_i 等外，在此系統中，尚須考慮因電場作用而產生的電泳力(electrophoresis force)； F_e 。由粒子受力平衡可求濾速 J_E 與粒子電泳速度 v_e 之關係為【5】：

$$J_E = v_e + J_{E=0} \quad (1)$$

若脈衝電場操作之瞬時最高與最低濾速分別與固定電場及未加電場者相近，則其平均濾速可表示為：

$$J_{av} = (J_E \times t_{on} + J_{E=0} \times t_{off}) / (t_{on} + t_{off}) \quad (2)$$

其中 t_{on} 及 t_{off} 分別為每一脈衝之電場施加

及電場關閉的時間間隔。

另一方面，本研究亦藉由電動現象理論分析，建立膜面有濾餅附著時垂直膜面之電動模式。當膜面有粒子附著時，整體類似包含兩層之複合膜，由毛細管內電動模式及配合填充床內水力半徑之定義，經由濾餅層與薄膜層個別之流線電位的推演，可得過濾時濾餅與膜兩者串聯之電滲透， Q_c ，與電流， I ，之關係為【6】

$$\frac{Q_c}{I} = -\frac{D}{\mu} \frac{\left\{ \frac{9\zeta_1 L_1}{k_{1m} \Phi_s^2 D_p^2} \frac{(1-\varepsilon_1)^2}{\varepsilon_1^3} f_1\left(\frac{kd}{2}\right) + \frac{\zeta_2 L_2}{R_2^2 k_{2m} \varepsilon_2} f_2(kR) \right\}}{\left[\frac{9K_p L_1}{\Phi_s^2 D_p^2} \frac{(1-\varepsilon_1)^2}{\varepsilon_1^3} + \frac{L_2}{\varepsilon_2 R_2^2} \right]} \quad (3)$$

其中 ε_1 、 D_p 、 L_1 、 k_{1m} 及 Φ_s 分別為濾餅層孔隙度、相當粒徑、厚度、溶液電導度及球形度等， ζ 則為 zeta potential，而

$$f_1\left(\frac{kd}{2}\right) = 1 - \frac{6(1-\varepsilon_1)}{\kappa \varepsilon_1 \Phi_s D_p} \times \frac{I_1\left(\frac{kd}{2}\right)}{I_0\left(\frac{kd}{2}\right)}$$

B. 實驗分析

本實驗所採用之掃流過濾器如圖 2 所示，由兩塊透明壓克力板所組成。過濾時濾材上流體流動孔道之高度約為 3mm，過濾區之面積為 4×7 cm²。本實驗所需之電場係由過濾區上下之電極板所提供，以鈦網構成，為避免下電極電解水所產生之氣體影響過濾操作，該電極板與濾液收集室間以一薄膜隔開，並以電解液連續循環通過此電極室。濃縮後之懸浮液循環送回儲槽中，濾液以放置於電子天平上之大燒杯收集，再連線至電腦連續記錄。

所選用之酵母菌於緩衝溶液 pH=5.2 與 pH=7 中所測得之介達電位分別約為 -23mV 與 -32mV；BSA 其 MW≈ 66,000，等電點 pH=4.9；所選用之 Nylon 66 薄膜孔徑為 0.2μm。

四、結果與討論

4-1 酵母菌懸浮液之電場過濾特性

4-1-1 脈衝式電場對濾速變化的影響

於電場強度 $E=1000$ V/m 脈衝頻率 on(30)/off(30)之濾速變化情形，如圖 3 所示，顯示一有電場施加時，濾速隨之明顯

增大，而當電場中斷時，濾速就迅速的下降，這現象的主因為薄膜有明顯電滲透，以致施加電場時濾速就快速地增加，而電場中斷電滲透效應一消失，濾速就馬上下降。比較近擬穩態時，脈衝頻率對擬穩態濾速影響之結果，如圖 4 所示，對於 on(10)/off(10) 的施加，由於脈衝電場作用時間過短，電場施加時濾速並未上升至最高點，所以獲致較低的平均濾速，當脈衝頻率低於 on(30)/ off(30)後，其擬穩態濾速漸趨定值。將平均濾速之估算值， J_{av} ，與實驗值， J_s ，比較則如圖 5 所示，在高電場強度時， J_s 有較明顯大於 J_{av} 之結果，係由於較高電場時，脈衝電場 on 時及 off 時之瞬時濾速極值分別較固定電場及未加電場者擬穩態值高(如圖 6 所示)。

4-2 BSA/酵母菌混合懸浮液之電場過濾特性

為了解蛋白質/生物細胞之混合液以外加電場促進過濾分離的效能，本研究也分析牛血清蛋白/酵母菌混合液之電場掃流過濾特性。BSA(1000ppm)/酵母菌(1000ppm)混合懸浮液在定電場作用下之濾速變化則如圖 7 所示，可得知電場作用的施加，使得其混合液之濾速有明顯的提升，但其濾速並未隨電場強度的提高而有線性的增加，這可能為混合液中之大粒子團受了較高電場作用的影響，使其易受掃流之剪應力而自膜面移除，因此形成由較小粒子所堆積的濾餅層，使得過濾比阻增加。於脈衝電場的濾速變化則如圖 8 所示，若與圖 3 酵母菌懸浮液的結果相比較，可知此混合液的濾速瞬時波動不明顯，且瞬時濾速極值低於固定電場者，而平均濾速則較接近固定電場者之濾速，這主要原因係來自較低的電滲透作用。

4-3 混合懸浮液之蛋白質膜穿透率

在混合懸浮液 pH=5($\zeta_{BSA}=-3.2$ mV、 $\zeta_{yeast}=-23$ mV)於過濾 30 分鐘後，總濾液中 BSA 之平均穿透率與電場施加方式之關係，如圖 9 所示，在電場強度 2000 V/m 的固定電場操作，所得濾液中蛋白質濃度最大，但高於電場強度 2000 V/m 所得之蛋白質濃度卻降低，由於電場強度高於某值後

會形成較緻密的濾餅層【5】，所以造成高電場強度下 BSA 有較低的膜穿透率；脈衝電場的施加下，蛋白質穿透率皆僅維持在 91% 左右，原因應該為脈衝作用之瞬時電泳造成 BSA 有偏離膜面之波動速度，導致 BSA 無法有效的通過濾餅及膜材，因此造成蛋白質穿透率無法如預期增加。

五、計畫成果自評

本計畫重點在於電場微過濾特性之研究，由實驗探討電場強度及其脈衝作用對含生物粒子之懸浮液微的掃流過濾之影響，同時也建立濾餅層與濾膜兩者串聯的電滲透方程，雖然由脈衝電場實驗所獲致之電滲透數據顯示電滲透於濾速提升中扮演重要角色，但因所用之膜材為複合薄膜，仍尚缺足夠之膜材特性值以理論預估電場作用時之電滲透流率；另一方面也比較脈衝與連續兩不同電場施加方式之膜結垢及蛋白質穿透率等的差異。整體而言，已達到計畫預期目標，這結果對電場微過濾特性之了解及其於生物粒子懸浮液分離的應用等提供參考依據。

六、參考文獻

1. Wakeman, R. J. and E. S. Tarleton, Chem. Eng. Sci., **42**, pp829~842,(1986)
2. Wakeman, R. J. and M. N. Sabri, Trans IChemE, **73**, pp455~463, (1995)
3. Weigert, T., J. Altmann and S. Ripperger, J. of membrane Sci.,**159**, pp253~262,(1999)
4. Oussedik, S., D. Belhocine, N. Mameri, etc., Desalination, **127**, pp59~68, (2000)
5. Chuang, C.J. and Gong. W.F. (2000). Proc. 8th World Filtration Conference, Brighton, UK, 1, P462-465.
6. Chuang, C. J. Hsu, H.-J. and Chiang,Y.-C. Proc. 9th World Filtration Conference, New Orelens, USA,(2004).

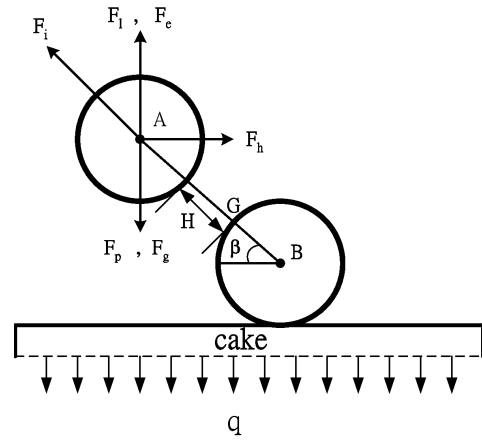


Fig. 1 Forces exerted on depositing particles

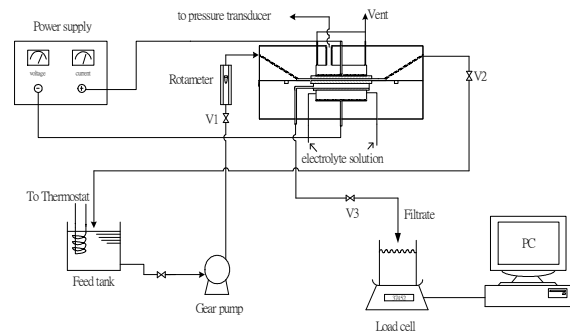


Fig.2 Schematic diagram of electro-crossflow experiment

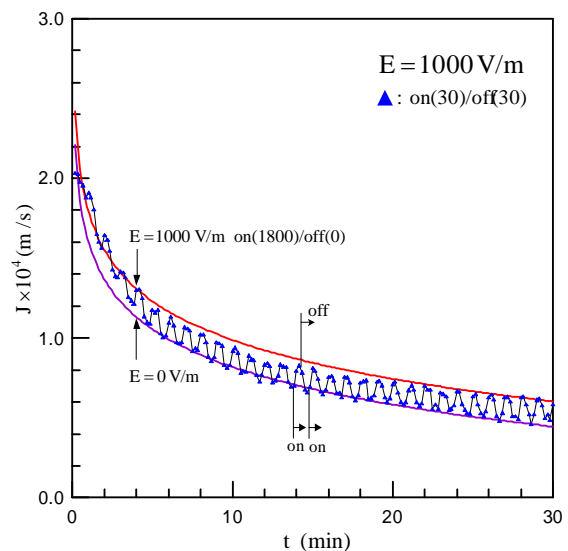


Fig. 3 Variation of the filtration rate with time for on(30)/off(30) pulsed electric field

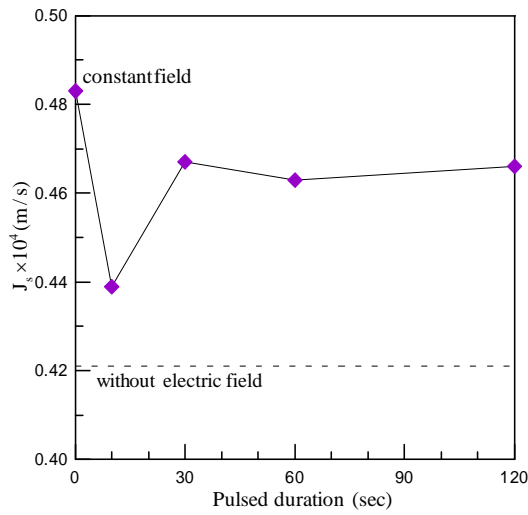


Fig. 4 Variation of the pseudo-steady filtration rate with pulsed frequency at $E=1000$ V/m after 30 min of operation

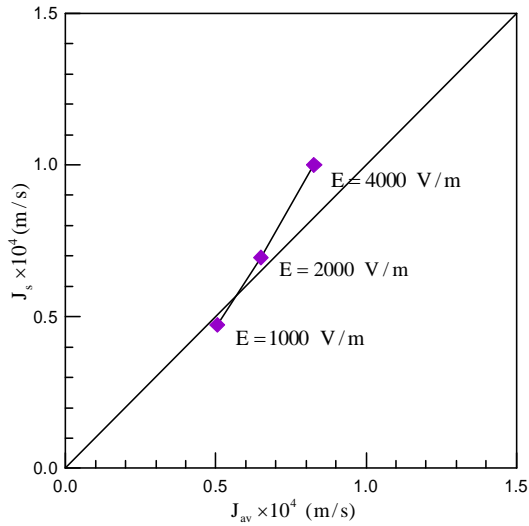


Fig. 5 J_s vs. J_{av} estimated for on(30)/off(30) pulsed electric field after 30 min of operation

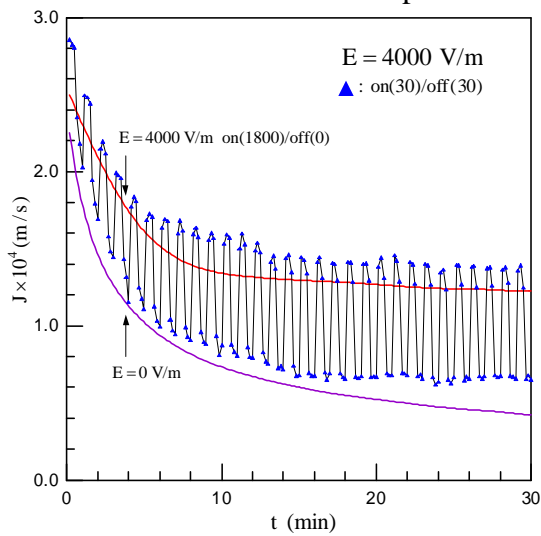


Fig.6 Variation of the filtration rate with time under different electric fields

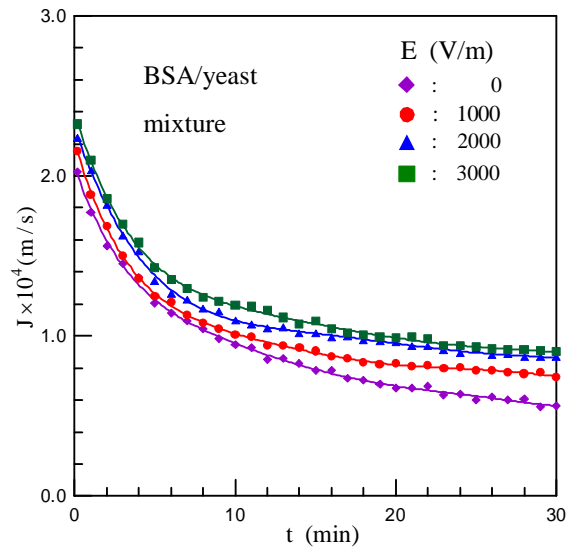


Fig.7 Effect of electrical field strength on the filtration rate decline

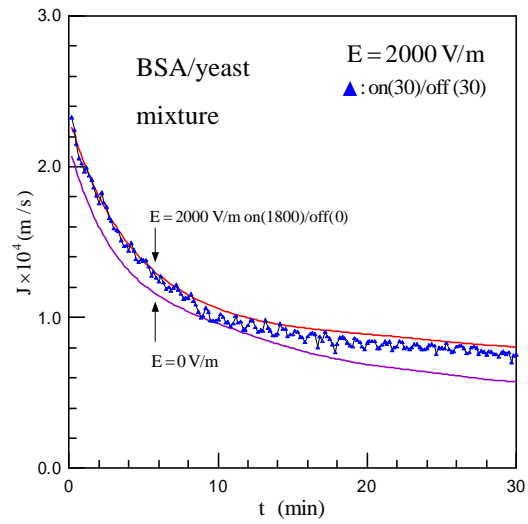


Fig.8 Variation of the filtration rate with time under different electric field modes

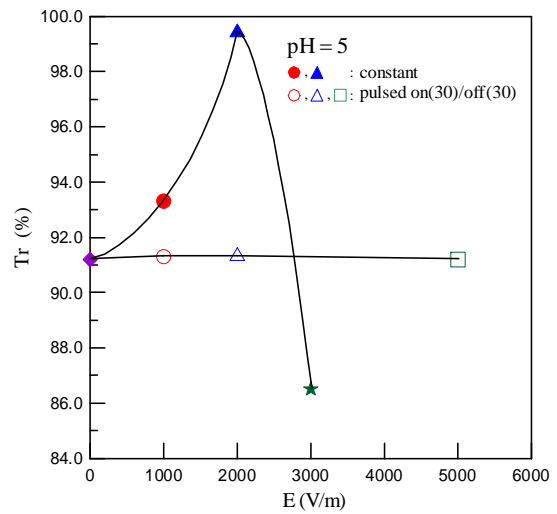


Fig.9 Effect of electric field strength on the BSA transmission through $0.2\mu\text{m}$ MF membrane for filtering BSA/yeast mixture solution

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組隔率皆無影響，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

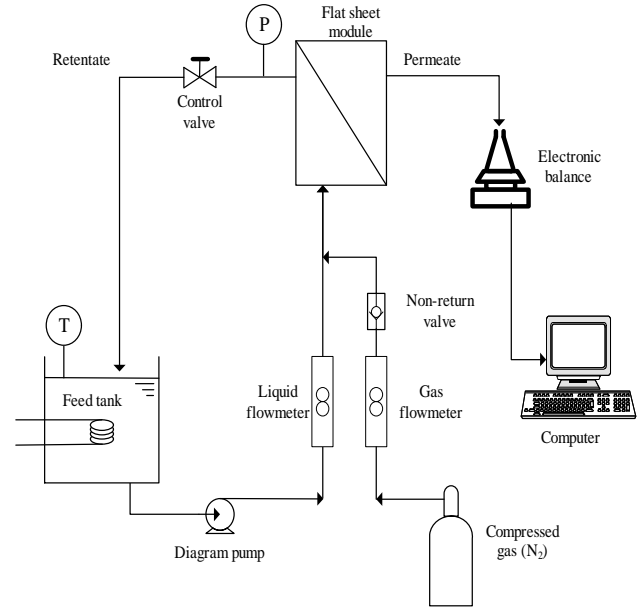


圖 1 實驗裝置圖

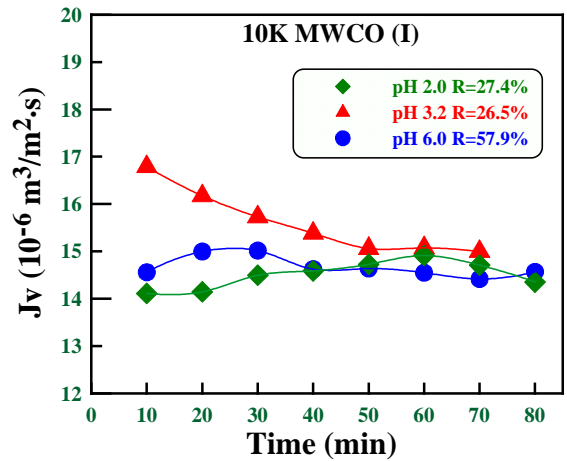


圖 2 Glu 溶液在不同 pH 值下濾速隨時間變化圖(10K MWCO)

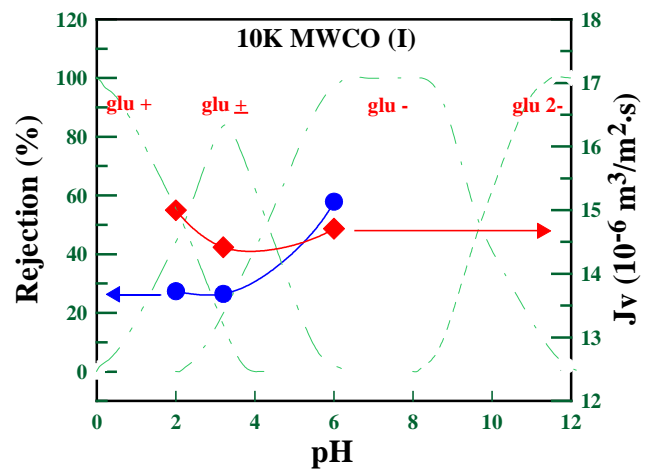


圖 3 不同 pH 值下 Glu 溶液之濾速與阻隔率圖

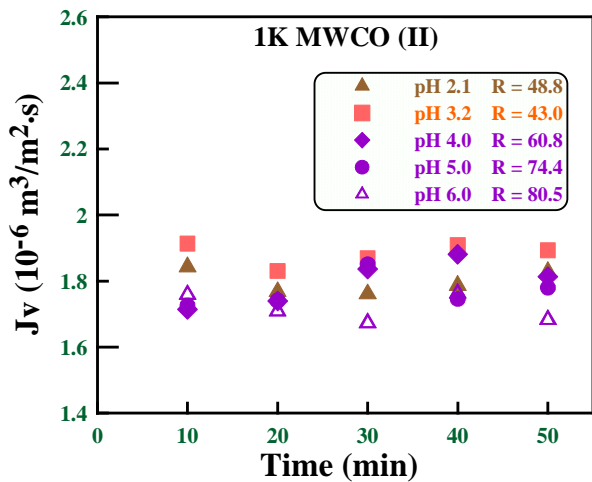


圖 4 Glu 溶液在不同 pH 值下濾速隨時間變化圖(1K MWCO)

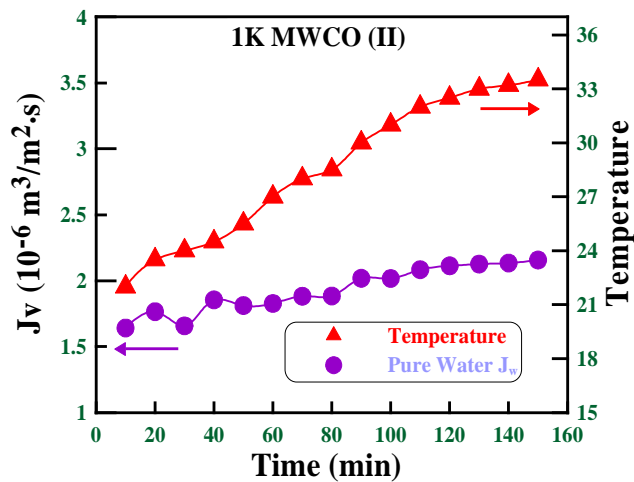


圖 7 溫度變化對 MWCO 1K 膜純水濾速的影響

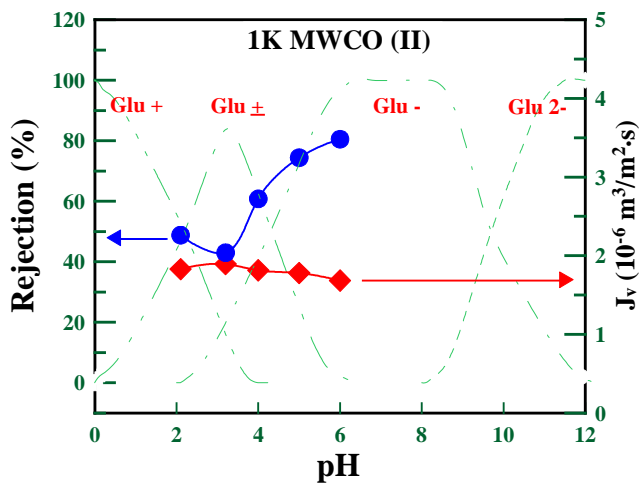


圖 5 不同 pH 值下 Glu 溶液之濾速與阻隔率圖

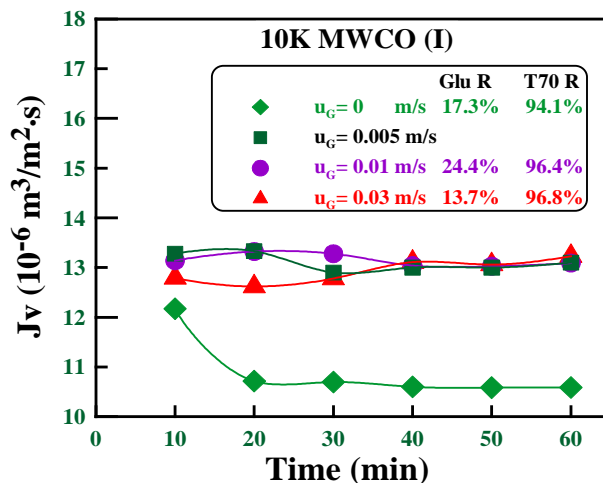


圖 8 不同氣體流速下濾速隨時間變化圖 (MWCO 10K)

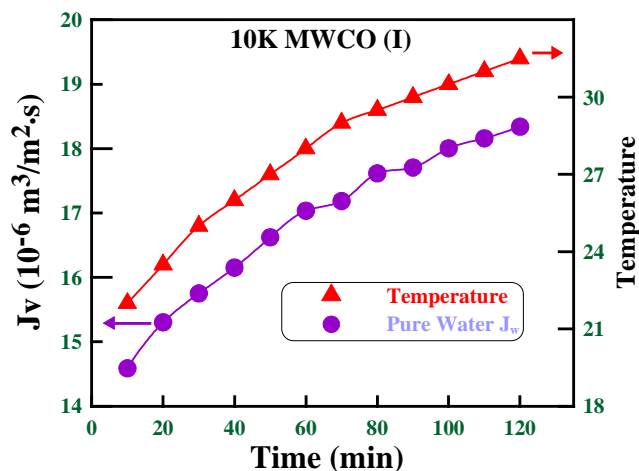


圖 6 溫度變化對 MWCO 10K 膜純水濾速的影響

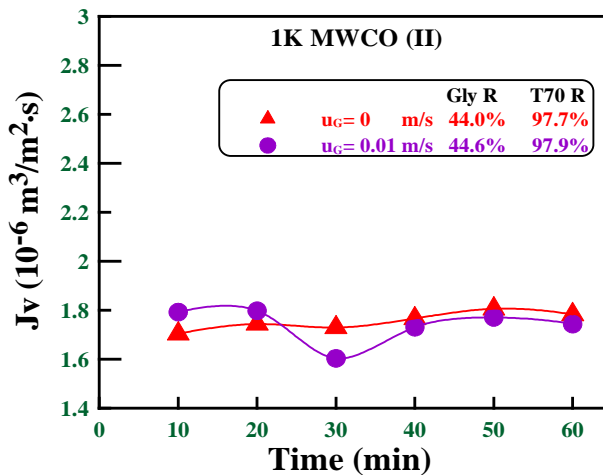


圖 9 不同氣體流速下濾速隨時間變化圖 (MWCO 1K)

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

含深次微米/奈米微粒之液體澄清化機制之探討

Study on the Mechanism of Clarification of Liquids Containing Ultrafine/Nano Particles

計劃編號：NSC 92-2214-E-033-005

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：童國倫 副教授

執行機構：中原大學 化學工程學系

中文摘要：

本研究之目的在探討不同奈濾(NF)膜之表面特性對深次微米/奈米級粒子澄清過濾效能之影響，主要以實驗研究為主，分析奈濾膜之表面孔洞大小、界達電位、膜面粗糙度及表面化學特性對離子溶液及100(nm)奈米尺寸之SiO₂粒子懸浮液之奈米過濾膜結垢行為之影響。實驗研究採用GE公司之Osmonics Desal-5 DK與Desal-51 HL奈濾膜進行研究，以薄膜中心自行開發之膜面/膜孔界達電位量測儀、原子力顯微鏡(AFM)分別進行膜面界達電位與粗糙度特性分析。研究結果發現，對離子溶液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面界達電位之影響大於膜面粗糙度；對含深次微米/奈米級粒子懸浮液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面粗糙度影響遠大於膜面及溶液之物化特性。

關鍵詞：深次微米/奈米微粒、液體澄清化、奈米過濾、薄膜結垢

1、計劃緣由及目的

近年來由於電子、材料、生化與醫藥等產業的快速發展，所需之精密分離程序無論在質與量方面都日益增加。這些高科技產業中對所使用之液體的澄清度要求都相當高，因此澄清過濾操作對於電子、材料及醫藥等對液體澄清度要求極高的產業來說相當的重要。由於高科技產業進料液體中常含有微量之次微米級粒子、微生物、乳化物、無機離子或可溶性有機物，而這些不純物對製程的影響相當大。澄清過濾主要目的就是要去除這些進料液體中的不純物，以達到液體純化的目的。

過去，對於這些澄清過濾程序多以填料式濾料床進行澄清化(Vaidyanathan 與 Tien, 1993; Tung 等人, 2001; Chase, 2002; Tung 等人, 2002a; Tung 等人, 2002b; Tung 等人, 2004a)，近年廣用於水處理的奈米薄膜過濾技術，雖已廣泛的應用在水中有機質的去除及水質的軟化，但仍甚少應用於奈米微粒的去除(童等人, 2004b)。近年，美國耶魯大學化工與環工系教授 Elimelech 教授首

度針對含矽膠深次微米級粒子懸浮液之奈米過濾(Nanofiltration)機制進行研究(Vrijenhoek 等人, 2001; Hoek 等人, 2003)，他比較四種市售之逆滲透膜及奈米膜的表面特性，認為薄膜表面粗糙度是影響深次微米粒子分離的主要因素，粒子與溶液的物化特性相形較為不重要，並結論 Osmonics 公司開發之 HL 薄膜較 FimTec 公司同等級產品 NF70 優越。

本研究之目的在探討不同奈濾(NF)膜之表面特性對深次微米/奈米級粒子澄清過濾效能之影響，主要以實驗研究為主，分析奈濾膜之表面孔洞大小、界達電位、膜面粗糙度及表面化學特性對離子溶液及100(nm)奈米尺寸之SiO₂粒子懸浮液之奈米過濾膜結垢行為之影響。

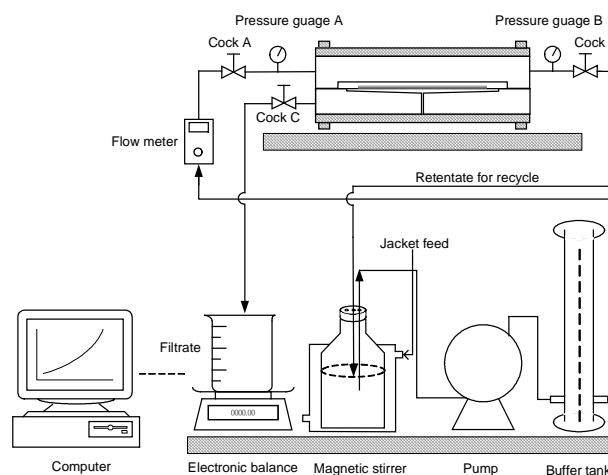


Fig. 1. Schematic diagram of nanofiltration system.

2、研究方法

本研究之目的在探討不同奈濾膜之表面特性對深次微米/奈米級粒子澄清過濾效能之影響。圖1所示為中原大學薄膜技術研發中心自行開發之掃流式奈米過濾系統，過濾面積為20cm²，濾室高度為2mm。

實驗研究採用 Osmonics 公司之 DK、HL 系列奈濾膜進行研究，以台灣納米科技公司提供之

100(nm)近奈米尺寸之 SiO_2 粒子配製奈米粒子懸浮液。薄膜與粒子之基本特性分列於表 1 及表 2，其特性皆由本研究中心量測，並與廠商提供之資料做比較，以確認其正確性。

實驗結果分析方面，以薄膜中心自行開發之膜面/膜孔界達電位量測儀(Chuang 等人, 2002, 2003)、原子力顯微鏡(AFM)分別進行膜面界達電位與粗糙度特性分析。以 Hitachi S-4700 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)進行薄膜表面粒子堵塞分析。

掃流奈米過濾實驗條件分別為：操作壓力 6.0bar，掃流速度 0.1m/s 及 0.2m/s，溶液 pH 值為 7.0，懸浮液濃度為 0.15wt%、0.3wt% 及 0.60%，不同濃度下之粒子特性列式於表 3。

Table 1 奈濾膜之基本特性

商標名	所屬公司	MWCO (Dalton)	ZetaP(mV) Surface	ZetaP(mV) Pore
Desal-5 DK	GE Osmonics	180	-23	-17
Desal-51 HL	GE Osmonics	200	-18	-14

Table 2 SiO_2 粒子之基本特性

	D_{50} (μm)	Conc. (wt.%)	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	ZetaP (mV)
廠商數據	0.1-0.2	25	1856	10.28	-52
自行分析	0.179	30	1806	10.06	-57

Table 3 不同濃度下之 SiO_2 粒子懸浮液特性

	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	NTU
0.15 wt.%	26	9.4	172
0.30 wt.%	47	9.6	312
0.60 wt.%	63	9.8	595

3、結果與討論

3.1 離子溶液之奈米過濾系統

本研究之目的在探討不同奈濾(NF)膜之表面特性對深次微米/奈米級粒子澄清過濾效能之影響，主要以實驗研究為主，分析奈濾膜之表面孔洞大小、界達電位、膜面粗糙度及表面化學特性對離子溶液及 100(nm)奈米尺寸之 SiO_2 粒子懸浮液之奈米過濾膜結垢行為之影響。針對離子溶液之奈米過濾系統方面，以一價之 NaCl 離子與二價之 MgSO_4 離子混合液進行奈米過濾，實驗結果

發現：二價 MgSO_4 離子之阻絕率皆高於 98%，HL 奈米濾膜之濾液通量較 DK 濾膜高，但濾速衰減遠較 DK 濾膜嚴重，如表 4 所示。此濾速衰減的差異主要是由於膜面與膜孔電荷差異所造成，DK 膜之膜面電荷高於 HL 膜，因此除了隔絕二價離子外，也造成 NaCl 水容易之透過阻力較高。當 NaCl 離子進入孔道內，由於 HL 膜之孔道內電荷低於 DK 薄膜，因此造成膜結垢較為嚴重，濾速衰減較遠。由此研究結果發現，對離子溶液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面界達電位之影響極大。

Table 4 不同 NF 濾膜之離子溶液過濾特性

NF membrane	Flux ($\text{l}/\text{m}^2 \text{ hr bar}$)	Flux Decline (%)	Rejection (NaCl) (%)	ZetaP(mV) Surface
Desal-5 DK	6.6	5.57%	57%	-23
Desal-51 HL	15.6	14.4%	35%	-18

3.2 含深次微米/奈米懸浮液之奈米過濾系統

針對含深次微米/奈米級粒子懸浮液之奈米過濾系統方面，本研究以台灣納米科技公司提供之 100(nm)近奈米尺寸之 SiO_2 粒子配製奈米粒子懸浮液，其界達電位值在 $\text{pH}=9.5$ 及離子強度為 $I=0.02\text{M}$ 下約為 -57mV (如表 2 所示)，濃度的改變對其界達電位值影響不大。圖 2 所示為 DK 膜在不同懸浮液濃度下之過濾結果與濾速衰減圖，隨著過濾時間增長，濾膜遭粒子堵塞於膜面而導致濾速衰減，隨著濃度增高，粒子的覆蓋與堵塞越嚴重，導致濾速衰減越遠。且率速衰減程度隨濃度增加而有趨緩的趨勢，主要是由於掃流過濾剪力抑制了粒子層成長所致。

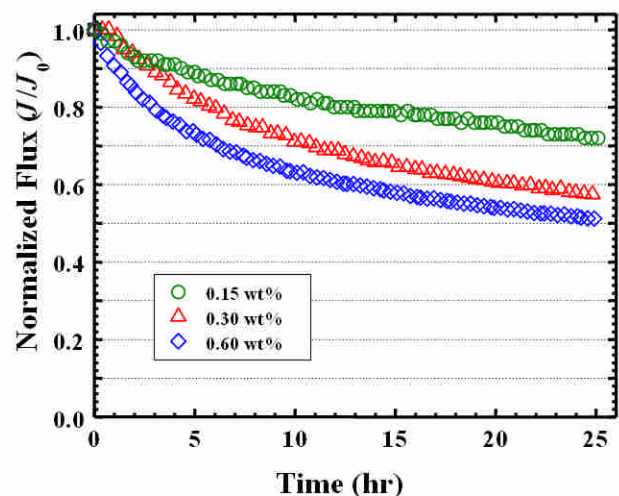


Fig. 2. Effect of suspension concentration on flux decline for nanofiltration of silica nanoparticle suspension by DK and HL NF membranes.

比較不同濾膜之過濾效能研究結果發現，表面膜電荷較高之 DK 膜的過濾效能竟比 HL 膜還低，如圖 3 所示。對於界達電位值高達-50 餘 mV 的粒子而言，表面界達電位較高之 DK 膜具有較高的電荷排斥效應，應可得較高的濾速，但實驗結果如圖 3 卻顯示相反的結果。而提高懸浮液之溶液離子強度，對兩種膜而言都導致濾速衰減更嚴重，主要是因為膜面電荷因溶液離子強度增高而導致膜面界達電位降低所致。但為何 HL 膜的過濾效能比 DK 膜還高，且 HL 膜對深次微米粒子之奈米過濾效能受溶液離子強度較小，仍有待進一步的探討。Vrijenhoek 等人[8]及 Hoek 等人[9]曾比較四種市售之逆滲透膜及奈米膜的表面特性，認為薄膜表面粗糙度是影響深次微米粒子分離的主要因素，首度針對含砂膠深次微米級粒子懸浮液之奈米過濾(Nanofiltration)機制進行研究，此一論點將在下一節 3.3 節中討論。

綜合以上研究比較可得知，對離子溶液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面界達電位之影響大於膜面粗糙度；對含深次微米/奈米級粒子懸浮液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面粗糙度影響遠大於膜面及溶液之物化特性。

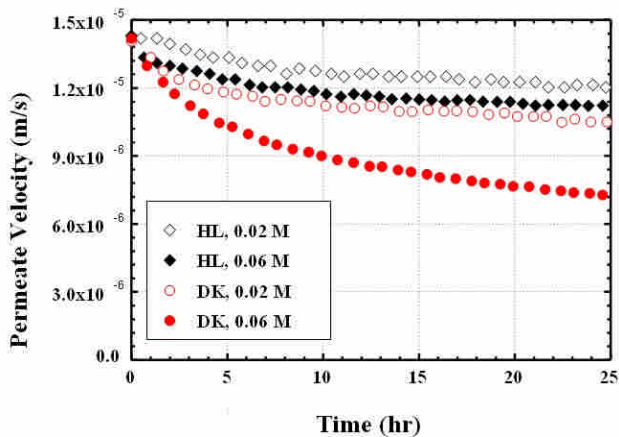


Fig. 3. Effect of ionic strength on permeate velocity for nanofiltration of silica nanoparticle suspension by DK and HL NF membranes.

3.3 奈米濾膜表面粗糙度分析

圖 4 所示為 Osmonics 公司之 DK、HL 系列奈濾膜之原子力顯微鏡(AFM)表面分析圖。由圖(a)DK 與(b)HL 之膜面型態比較可知，DK 膜之表面較 HL 膜粗糙。以統計分析其粗糙度可以三為模擬重建膜面構形如圖 5 所示。DK 膜之平均粗糙度為 28nm，而 HL 膜之表面平均粗糙度為 11.6nm。DK 與 HL 皆為 TFC 複合膜(Thin-film Composite membrane)，其製備方法為將多元胺類(polymeric amine)的聚乙基亞胺改以單胺類(monomeric

amine)的哌嗪(piperazine)與不同比例的均苯三甲酰氯(trimesoyl chloride, TMC)和對間苯二酰氯(IPC)在聚砜(polysulfone, PSf)基材上進行界面聚合。由於表面官能基相近，實驗測出之接觸角皆約為 55°。但為何 HL 膜表面較 DK 膜光滑，主要是 Osmonics 公司在製備 HL 膜時，於聚醯胺(polyamine, PA)與聚砜(PSf)層間多加了一層薄膜，此薄膜為該公司之營業機密(proprietary membrane layer)，可使 PA 在 PSf 表面進行界面聚合時較均勻，因此表面較平坦光滑，由於立子沉積受膜面物化特性影響相當大，由此粗糙度分析與膜電荷及親疏水性分析比較可得知，過濾初期粒子在膜面的沉積主要是受膜面粗糙度影響而被磨面捕捉，而非膜面電荷影響，才會導致如圖 3 所示：雖然 DK 膜面電荷較 HL 膜高，但 DK 膜的過濾效能比 HL 膜還低。

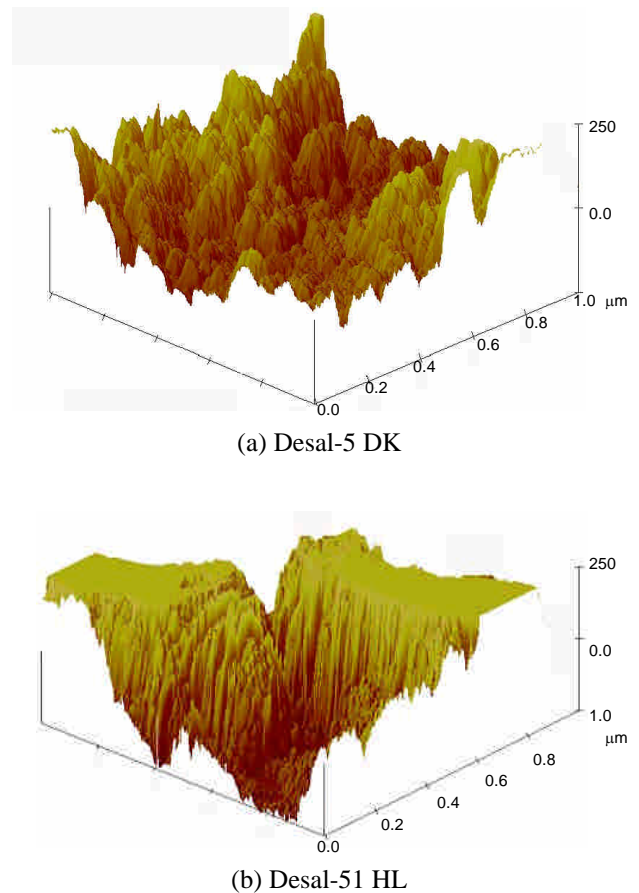


Fig. 4. AFM images of (a) Desal-5 DK and (b) Desal-51 HL nanofiltration membranes.

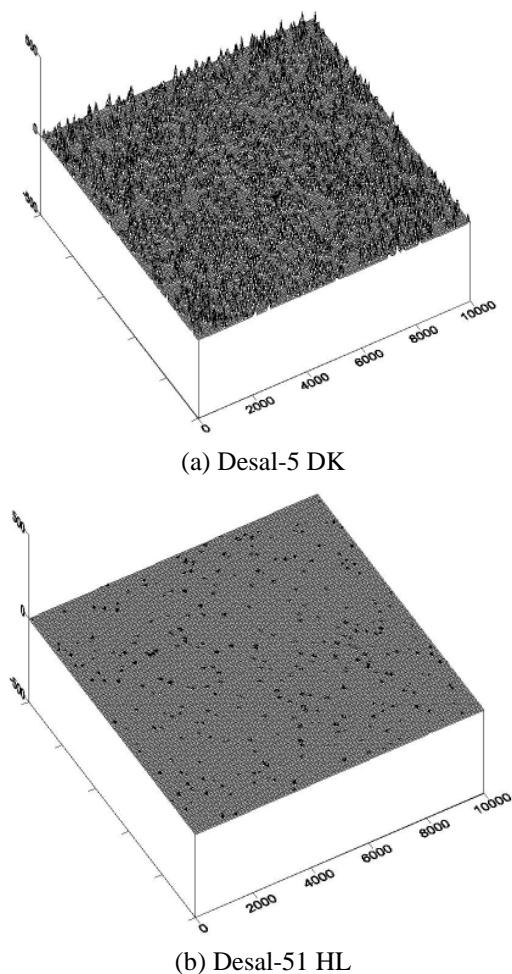


Fig. 5. 3D simulated surface images of (a) Desal-5 DK and (b) Desal-51 HL nanofiltration membranes.

4、結論

本研究以實驗方法探討奈濾膜之表面特性對深次微米/奈米級粒子澄清過濾效能之影響，分析奈濾膜之表面孔洞大小、界達電位、膜面粗糙度及表面化學特性對離子溶液及 100(nm)奈米尺寸之 SiO_2 粒子懸浮液之奈米過濾膜結垢行為之影響。實驗分析方面，以薄膜中心自行開發之膜面/膜孔界達電位量測儀、原子力顯微鏡(AFM)分別進行膜面界達電位與粗糙度特性分析。研究結果發現，對離子溶液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面界達電位之影響大於膜面粗糙度；對含深次微米/奈米級粒子懸浮液之奈米過濾系統，膜結垢機制受膜面粗糙度影響遠大於膜面及溶液之物化特性。本研究將繼續基於此研究方向，以本研究中心自行開發之奈米濾膜進行實驗研究，以製備表標面低粗糙度之高透過、高斥回率奈米濾膜，並以膠體界面科學進行含奈米級粒子懸浮液奈米過濾之理論分析。

5、誌謝

本研究感謝國科會、經濟部學界科專計劃經費補助，得以順利完成，僅此致謝。

6、參考文獻

- [1] Vaidyanathan, R. and C. Tien, "Hydrocol Deposition in Granular Media under Unfavorable Surface Conditions," *Chem. Eng. Sci.*, 46, 967-983 (1993).
- [2] Tung, K. L., Y. L. Chang, C. J. Chuang and W. M. Lu "Microscopic Analysis on Particle Coagulation and Attachment in a Deep Bed Granular Filters," *Proc. of The Advances in Rapid Granular Filtration for Water Treatment: Appendant Poster Exhibition Paper*, London, UK, 4-6 April (2001).
- [3] Chase, G. G., "Incompressible Cake Filtration of A Yield Stress Fluid," *2002 Symposium on Transport Phenomena and Applications*, Taipei, Taiwan, 22nd Nov, K-2 (2002).
- [4] Tung, K. L., "Microscopic Analysis on the Mechanism of Depth Filtration," *2002 Annual Meeting of ChIChE*, Chiayi, Taiwan, 30 Nov., p.57 (2002a).
- [5] Tung, K. L., Y. L. Chang, C. H. Chang and W. M. Lu, "CFD Analysis on the Particle Deposition Mechanism in a Deep Bed Granular Filters," *2002 Solid-Liquid Separation Forum*, Taipei, Taiwan, 22 Nov., 67-70 (2002b).
- [6] Tung, K. L., Y. L. Chang, J. Y. Lai, C. H. Chang and C. J. Chuang, "A CFD Study on the Mechanism of Deep Bed Filtration for Submicron/Nano-particles Suspension," *Water Sci. & Technol.*, inpress (2004a).
- [7] 童國倫、呂坤宗、李雨霖、胡哲嘉，「奈米過濾的發展及其應用」，*化工*，51(3)，26-36 (2004b)。
- [8] Vrijenhoek, E.M., S.Hong, M. Elimelech, "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes," *J. Membr. Sci.* 188 (2001) 115-128.
- [9] Hoek, E.M.V., S. Bhattacharjee, and M. Elimelech, "Effect of Surface Roughness on Particle-Membrane DLVO Interactions," *Langmuir* 19, 4836-4847 (2003).
- [10] Chuang, C. J. W. Y. Tso, H. J. Hsu and K. L. Tung, "Electrokinetic Phenomena in Asymmetric Membrane Pores and Between Membrane Surfaces", *Taiwan/Korea/Japan Chemical engineering Conference*, 105 (2002).
- [11] Chuang, C.J., H.H. Hsu, Y.C. Chiang and K.L. Tung, "Use of Streaming Potential and Electroosmosis measurements to Characterize Electrokinetic Properties of Membranes". *proc. of The Third Conference on Membrane Science & Technology*, Chungli, Taiwan, 20 Sept (2003).