

科技部補助

大專學生研究計畫研究成果報告

* ***** ***** *
* 計畫：利用疏水性碳膜進行含油廢水之分離及其阻抗機制探討 *
* 名稱： *
* ***** ***** *

執行計畫學生： 吳偵慈
學生計畫編號： MOST 105-2815-C-040-001-E
研究期間： 105年07月01日至106年02月28日止，計8個月
指導教授： 曾惠馨

處理方式： 本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

執行單位： 中山醫學大學職業安全衛生學系暨碩士班

中華民國 106年03月30日

摘要

油是一種富有氫和碳的疏水性的液體，為各種合成聚合物和化學品重要的資源和材料，可根據黏度、揮發性、毒性等分類。對於商業用途，油需要經處理以滿足一定的要求，如高純度，包括選擇、濃縮去除不必要的成分，例如油中水，在煉油和回收工業，水存在於油中不僅對油的性能造成不良影響，甚至影響機械元件的壽命，因此，油品純化為一重要之前處理。[1]

因此，為找出適合油水分離的薄膜，本研究將製備具疏水/親油性的碳膜用於油包水(water in oil)系統的分離。碳膜將以旋轉塗佈法 (Spin coating) 將鑄膜液塗佈於擔體上，隨後碳化製成碳膜，並透過改變塗佈時的(1)轉速及(2)塗佈層數及操作時的(3)跨膜壓，探討不同條件對油水分離之效率及通量影響，並利用場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)及接觸角分析(Contact angle)來觀察薄膜型態之變化。

實驗結果發現，石英濾紙擔體經改質後形成的碳膜，大幅不僅提高其疏水性且同時具高親油性，在膜結構上，隨著塗佈層數增加，薄膜表面越緻密，孔洞相對減少，造成不論是純油或是油水混合液之滲透通量皆有下降趨勢；而當塗佈轉速增加，所形成之薄膜越薄，雖然通量明顯上升，但滲透液之含水量亦隨之增加，使得分離效果降低，因此，以碳膜進行油水分離，其滲透通量將受到膜表面的緻密度與膜厚影響，可藉由調整塗佈層數及轉數來控制碳膜過濾情形。另外，本研究進一步探討改變操作的跨膜壓對通量及含水量的影響，研究結果顯示，當壓力提高時，雖然通量有所提升，但濾液含水量亦隨之增加，然而，在 0.07 bar 時，其滲透通量即達 $2551\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ ，濾液含水量僅有 0.03%，故本研究製成之高疏水性及高親油性碳膜，在低操作壓力下，即可達到良好的油水分離效果。

關鍵字:油水分離、碳膜、旋轉塗佈、垂直過濾、積垢模型

第一章 前言

1-1 研究緣起

近年來隨著環保意識抬頭，環境維護及生態復育已為全球趨勢，透過日新月異的處理技術及設備，控制污染源並且減少污染物的排放，以達永續發展之目的。其中，大量的液體污染物在許多工業過程中產生，例如石化、冶金及交通運輸等工業，而這些污染物常以水包油或油包水乳液形式存在[2]，當含水率在 30% 以內時，油相主要以連續相形式存在，形成”油包水”型 (water-in-oil) 油水；當含水率在 30%~70% 範圍，混合液中可能同時存在油包水和水包油兩種狀態，形成複雜的乳化現象；含水率超過 70% 後，水相將成為連續相，從而會形成”水包油”型 (oil-in-water) 油水[3]。因此，油水分離過程中，有時可以根據油水的含水率變化及性質採用不同的方法，以達到油水分離之效果；而油包水和水包油型油水在物理性質上亦有所區別，在分離方法上亦顯示出不同的特色。

油包水型油水之分離方法包括超聲波、加熱、化學法等處理方法；水包油型油水分離的方法則主要包括重力沉降法、化學法、離心分離法及不同方法的複合應用等，然而，因水包油型油水內部液滴距離相對非常大，油滴相對自由移動、穩定性較低，相較之下，油包水油水是非常穩定的，因為水滴在 1-10 微米直徑範圍下組成剛性結構，例如瀝青、蠟和樹脂[4]，在油水分離上相對困難。

1-2 研究動機

傳統的油水分離方法有重力分離、化學法、加熱法等，因其作用機制相當依賴油滴尺寸及油水間的密度差異，往往無法有效移除乳化和溶解的油水，且佔據龐大空間、操作時間長、運行成本高，為克服上述問題，將薄膜分離技術應用於油水分離，不僅系統簡單、佔用空間小並具有高分離效率，利用加壓條件下，乳液中的潤濕相透過驅動通過膜，非潤濕相保留在膜表面，以達到分離效果，為新興之高效油水分離方法。

常見的膜材料有高分子膜、碳膜、陶瓷膜、複合聚合膜等，可依其膜表面特性分為親水膜及疏水膜，其中，親水膜雖能應用於油包水型的分離，但在油水首次接觸膜表面時，因膜表面的親水性質，具高度的抵抗力，故在初始階段滲透率產生低估的情形[5]，另外，使用親水膜進行分離時，亦需較高的操作壓力，才使油水通過薄膜，相較之下，疏水膜則能克服上述問題，利用膜表面疏水特性，達到較良好的分離效果，因此，在油包水型油水分離中，疏水膜的分離性能較親水膜更好、且需要的操作成本也較低。而在眾多疏水膜中，碳膜不僅具有疏水及親油特性，配合壓力的調控下，能展現較佳的滲透通量，且具有多孔結構，孔徑

大小與孔隙分佈皆可經由碳化程序予以調整[6]，然而，目前較少應用於油水分離領域，故本篇研究嘗試合成碳膜來進行油水分離，以達到較有利的高效率油水分離目的。

1-3 研究目的

碳膜應用於油水分離時，其滲透通量主要受到膜孔徑大小與膜厚影響，而薄膜製成條件即為主要之控制因素，因此，本研究利用碳膜為分離材料，利用其疏水特性進行油水分離，並透過改變製膜參數，旋轉塗佈之(1)塗佈層數(2)塗佈轉速，及過濾時之(3)跨膜壓等參數，探討其與滲透通量及分離效率之變化關係；研究過程中，將利用場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)及接觸角分析(Contact angle)來觀察薄膜型態之變化，亦藉由 Hermia 模式討論薄膜積垢情形，並進一步探討改進作法，以達到高分離效率且低積垢之油水分離。

1-4 研究架構

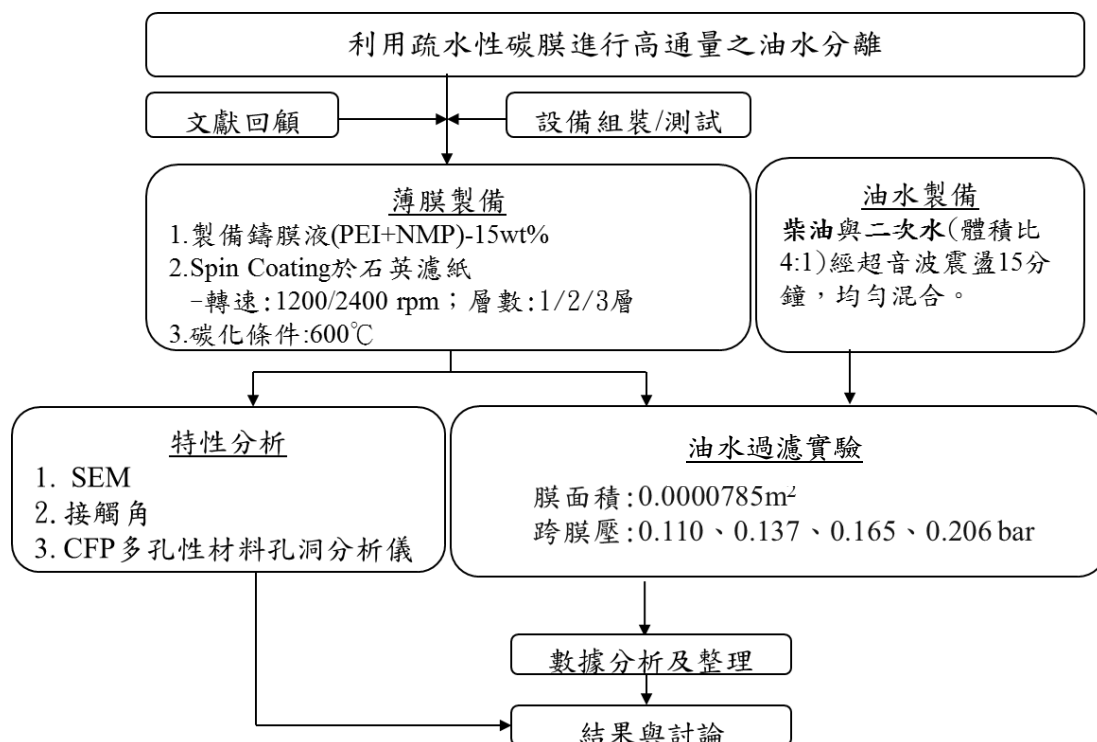


圖 1 研究架構圖

第二章 文獻回顧

2-1 油包水型之特性及分類

水存在油中包含三種型式:自由水(free water)、乳化水(emulsified water)和溶解水(dissolved water)，溶解水在油液中是以極細微的顆粒狀態均勻分散溶解於油液中，且溶解水的含量（溶解度）會隨著油液溫度的升高而增加[7]。在一定溫度範圍內，油液中處於飽和臨界點的溶解水會由於過飽和狀態而從油液相中析出呈現不同微小粒度的水珠，這些水珠會由於油液中各種力的作用表現為乳化、游離、互相締合、逐漸沉降等[8]。如果油液中游離、締合的水分與油液中少量的表面活性物質結合則會形成 W/O 型乳化懸浮液，成為乳化水。如果游離、締合的水分較多則會進一步形成自由水與油液相分離。因此，油液中溶解水、乳化水和游離水是隨著油液中水分含量的增大而逐次出現的[9]。

2-2 油水分離方法

傳統的油包水型分離有以下幾種方法[3]：

1. 化學法

化學法是指在油乳狀液中添加破乳劑進行脫水，破乳劑分子驅替油水界面上的天然乳化劑分子，從而改變油水界面性質或者膜強度，使之變得不穩定，然後油水界面被破壞，處於接觸膜內的分散相隨之釋放，實現破乳，是近年來應用較廣的一種破乳方法。

2. 加熱法

對於油包水型乳化液，採用自然沉降分離法雖然能夠有效脫出油中大部分的游離水，但是耗時長、效率低、不能連續工作，且對黏度大、油水密度差異小、含水率低的油品脫水處理基本上無法達到要求。例如原油因熱容較小，較少的能量就能升溫至所需值，故通常採用加熱法降低油包水型原油黏度、油水界面張力來提高沉降脫水效率。

而在加熱沉降法基礎上，為了使油品脫水達標，常聯合化學藥劑協同脫水，這種方法被稱作熱化學法。即先向乳化液中添加經過篩選的破乳劑，然後利用泵或者管路的流動攪拌，使化學藥劑到達油水界面膜上，降低界面膜的表面張力破乳，然後水滴碰撞聚並最終依靠重力沉降。熱化學脫水法工藝簡單，操作方便，目前在油田上應用較多。但是與電脫法加上化學藥劑法相比，存在生產成本高，性能不穩定，工藝流程不易密閉等缺點。

3. 電脫法

電脫法是考慮到水是一種極性電解質，在電場的作用下會被極化，極化後的水滴在電場引力的作用下移動，發生碰撞，粒徑增大，最終克服運動阻力沉降從而實現分離的目的。電場引力 F 可如下公式表示

$$F = \frac{6Kr^2E^2}{l^4}$$

式中， K 為原油乳化液的介電常數； E 為電場強度(kV/cm)； l 為水滴的中心距(cm)； r 為水滴的半徑(cm)。

水滴運動阻力 f 的計算公式為

$$f = C_D \frac{\rho_f |u - v|^2}{2} A_p$$

式中， C_D 為阻力係數； ρ_f 為連續相黏度； $|u - v|$ 為水滴與周圍流場的相對速度； A_p 為水滴的有效橫截面積。當 $F > f$ ，水滴會相向移動；反之，若電場強度弱、油滴粒徑小、原油乳化液黏度大，即 $F < f$ ，油滴將不會運動。水滴相向運動並以一定的速度碰撞，如果動能足以破壞水滴表面的界面膜，兩者便會聚並形成大水滴，粒徑得到增大。電脫水器是目前低含水原油脫水使用最普遍的設備，為原油脫水的最後一道工序，通常要求原油含水率低於 30%，目前廣泛應用在各種煉油廠和油田中。

4. 超聲波法

超聲波法分離油包水型原油乳化液主要依靠超聲波是彈性機械波，具有機械振動和熱作用功能，在使油品介質和水滴一起振動的過程中，水滴相互碰撞、黏合，粒徑增大。同時，振動降低了油水界面膜的強度，有利於破乳[6]。此外，超聲波的熱作用也可降低油品黏度。相對於其他方法，超聲波法能降低破乳溫度，減少加熱設備和能耗[7,8]。

5. 微波輻射法

微波是頻率約在 300 MHz ~ 300 GHz 的電磁波，能產生高頻（每秒數億次）交變電場，極性分子在電磁場作用下產生偶極轉向極化，這種偶極轉向極化與交變電場不同，使內能轉變為熱能，體系溫度迅速升高，最終微波能轉化為熱能，所以微波輻射法實質上還是一種間接的加熱法，但與傳統的加熱法相比，具有速度快、均勻、沒有溫度梯度和滯後效應等優點[9]。由於乳化液裡水滴中溶解油酸鹼鹽離子具有極性，極性分子在電磁場作用下振動旋轉，加上微波熱效應黏度降低，最終導致水滴界面膜強度減弱或破裂聚並沉降，從而達到脫水的目的。

6. 生物法

生物法是利用微生物消耗表面活性劑，從而破壞油水界面膜或者是培養某種分泌具有表面活性劑的生物來進行破乳脫水。生物法具有使用量低、脫水快、脫水效率高、可降解性、對環境無害等優點，在油品脫水、污水處理有著廣泛的應用前景。

然而，傳統的油水分離方法因其作用機制相當依賴油滴尺寸及油水間的密度差異，往往無法有效移除乳化水及溶解水，此外，因需要較長的處理時間其系統通常佔據龐大空間，又須輸入氣體或化學物質，成本昂貴，故近年來多發展薄膜處理技術，以有效且低成本方式進行油水分離。

2-3 薄膜分離

2-3-1 薄膜種類

一般而言，薄膜可依孔徑大小不同區分為微濾膜(microfiltration membrane)、超濾膜(ultrafiltration membrane)、奈濾膜(nanofiltration membrane)、逆滲透膜(reverse osmosis membrane)，如圖 3-1 所示[10]，MF 膜孔徑約 0.05~10 μm 之間，一般操作壓力介於 30~300 kPa，UF 薄膜孔徑較 MF 膜略小，約在 1~100nm 間，主要用於大分子的分離，規格常以 Molecular Weight Cut Off (MWCO)表之，操作壓力在 50~700 kPa 之間，而 NF 的膜孔則是介於 UF 及 RO 之間，操作壓力略低於 RO，介於 350~1000 kPa 之間，對於高價離子(二價或以二價以上之離子)有 95% 以上之去除率，對於單價離子約有 80% 以上之去除效果，RO 膜為薄膜孔徑最小者，須有較大的操作壓力(約 800~8,000 kPa)，以克服物種分離時因濃度差所造成滲透壓之阻力，透過截留離子或小分子物質而水或溶劑通過的方式，進行混合物液體的分離。

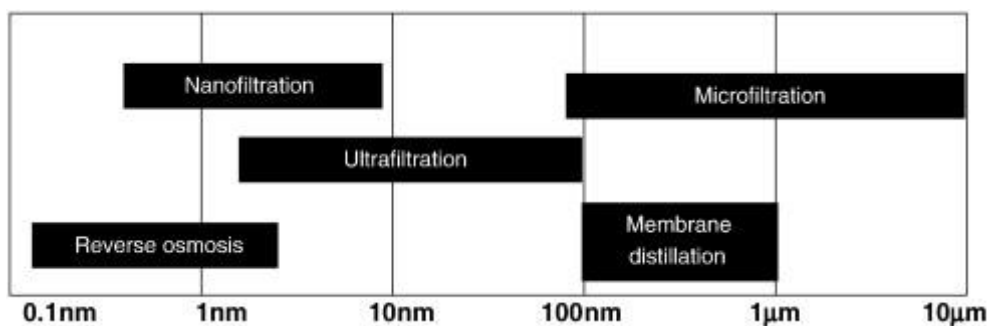


圖 2-1 不同的薄膜過濾過程使用之膜孔徑[10]

此外，又可依材質的差異概分為有機膜、無機膜及複合膜，有機膜(即高分子膜)例如:PVDF 膜，Wenting Tu. et al(2014)透過乾-溼紡絲相轉換法製備中空纖維膜，以聚偏二氟乙烯 (PVDF) 為基材，添加改性聚偏氟乙烯共聚物，使其具有親水性和疏油性鏈段，並進行十六烷乳液、原油乳液及來自馬來西亞棕櫚油廠的含油廢水分離，並比較 PVDF 膜和改質 PVDF 膜之通量衰減率及恢復率[11]。

由於有機膜的材料種類較多、製備簡單且價格便宜，因而廣泛運用，但缺點是不耐高溫、滲透率低、易水解，其性能會隨使用時間的增加而降低，最後會因溶脹而報廢[12]。

2-3-2 碳膜優勢

相較之下，無機膜具有耐高溫、耐化學腐蝕且去除率高等特點[12]，為極佳的油水分離膜材料，常見油水分離之無機膜有陶瓷膜、碳膜等，故進一步對兩者進行探討。表 3-1[13, 14]為碳膜及陶瓷膜之優缺點比較，其中，目前以陶瓷膜的使用較為廣泛，Vasanth. et al (2013)使用不同組成之無機前驅物和黏土，利用單軸壓實方法製造出低成本的陶瓷膜，並比較在不同操作條件下，不同膜組成對於油水分離的能力[15]。除了探討不同膜組成對於通量的影響，Chang. et al 亦利用TiO₂ 奈米材的添加，進行陶瓷膜親水性改質，以達到較佳的油水分離成果[16]。然而，在過去碳膜應用上亦展現高度分離效率，Lee. et al(2010)於不鏽鋼網上合成碳奈米管，具有奈米針狀碳管及不鏽鋼網之微米細孔的雙尺度結構，展現超疏水及超親油之特性，在柴油及高黏度的潤滑油之油水乳液上皆具有良好的分離效果[17]。而 Tai. et al，利用電紡絲法製造之碳-二氧化矽複合奈米纖維膜，因其具相互連接的開孔結構較不易於滲透時完全阻塞，不僅使積垢降低且有效改善滲透通量[1]。

表 2-1 陶瓷膜與碳膜之優缺點比較[13, 14]

	陶瓷膜	碳膜
優點	I. 化學穩定性好 II. 可耐高溫 III. 耐微生物侵蝕 IV. 不易老化	I. 可製備出不同分離性能的膜 -相同的原料可通過選擇不同的製備方法和碳化條件製備出用於不同分離目的的碳膜。 II. 熱穩定性好 -碳膜在有氧的情況下可在高達 400 °C 的溫度下應用,在無氧的情況下能經受 800 °C 以上的高溫。 III. 化學穩定性好 IV. 使用壽命長並可再生 -由於碳膜材料的穩定性,具有較長的使用壽命,且滲透性能不受應用時間的影響。
缺點	因其材料特性，而產生易脆裂、膜材成本高、製備程序繁瑣以及維護費用高等缺點	I. 脆性較大、彈性小、易碎, II. 製備成本較高

而由於水的突破壓力幾乎為油的 50 倍[17]，利用碳膜的疏水及親油特性，配合壓力的調控，能有效將油水進行分離，此外，相較於陶瓷膜，碳膜具有多孔結構，且其孔徑大小與孔隙分佈皆可經由碳化程序予以調整[6]，可展現較佳的滲透通量，故本研究選用碳膜為油水分離之材料。

2-3-3 薄膜過濾原理及方式

膜分離法是利用液—液分散體系中的兩相與固體膜表面親和力的不同以達到分離目的，此法是油水分離常用的物理方法之一。

薄膜過濾方式可依進料液流動的方向不同區分為垂直過濾(dead-end filtration)及掃流過濾(cross-flow filtration)，如圖 3-2 所示，垂直過濾進料液方向垂直於膜面，此過濾方式可得到滲透通量較多，但長時間過濾後粒子易在膜面上累積形成阻抗，導致通量大幅降低。掃流過濾進料液流動方向平行流過膜面，利用流體掃過膜面產生的剪力可抑制濾餅生長、減緩濃度極化現象，因此，掃流過濾得以長時間操作，改善了垂直過濾的問題。然而，先前提到目前因受限於實驗室的設備，以垂直過濾方式進行過濾，長時間過濾後可能面臨因油滴造成薄膜的積垢的問題，藉由進一步討論改善方式，減緩積垢問題並降低通量下降情形。

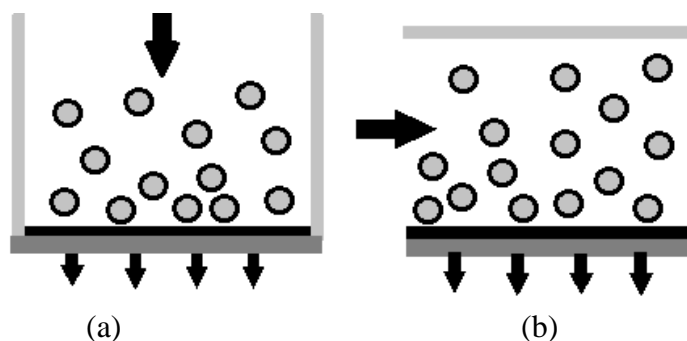


圖 2-2 薄膜過濾方式 (a)垂直過濾 (b)掃流過濾

2-3-4 疏水膜之分離原理

疏水膜分相油水分離技術是利用有機相(油相)和水相在多孔分相膜表面接觸時，根據分相膜與兩液相的親疏水性的不同，油相優先吸附在膜表面，形成純的液相層，在跨膜壓差的作用下，油相優先通過多孔薄膜，從而達到兩相分離的目的，如圖 2-3 所示[18]。

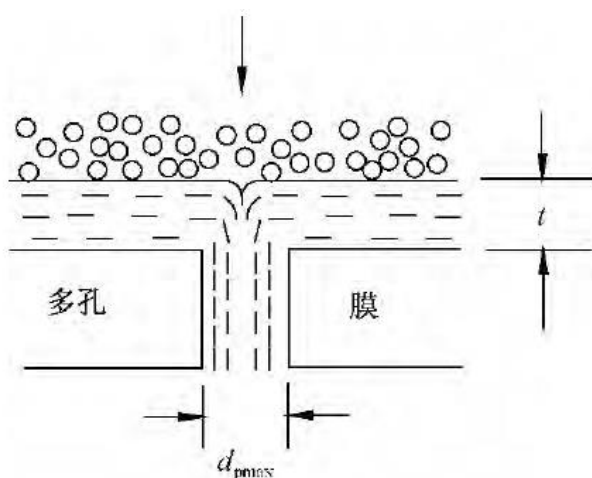


圖 2-3 疏水膜分離原理示意圖[18]

Othman F M 等人[19]認為聚結分離包括吸附、潤濕、碰撞聚結和釋放分離 4 個過程。而我們可以把油滴在疏水分相膜的聚結分離從宏觀上分為 3 個過程: 1) 油相被吸附捕獲在膜的上表面，並聚結生長; 2) 在跨膜壓差的作用下，油相滲入膜內並透過膜; 3) 透過的油相在膜下表面聚結並離開膜表面。

2-3-5 薄膜阻抗種類及模型

在恆定壓力膜的過程中，滲透通量(J)可以利用阻抗串聯模式表示如 2-1 式 [20]：

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (2-1)$$

式中 J 為滲透液通量($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)； ΔP 為跨膜壓差(Pa)； μ 為進料溶液的黏度(Pa·s)； R_t 為薄膜之總阻抗(m^{-1})可描述如 2-2 式[21]：

$$R_t = R_m + R_{ef} + R_{if} \quad (2-2)$$

式中 R_m 為薄膜本身阻抗，可由純水通量數據獲得； R_{ef} 為薄膜外部阻抗，包括濃度極化和膠體、大分子沉積在膜表面上；而 R_{if} 為薄膜內部阻抗，由於薄膜孔洞內部積垢所產生的阻抗，後兩者可由溶液通量數據及膜清洗前後的水通量計算。一般來說，形成 R_{ef} 之積垢，通常可經由反洗去除以回復通量，故稱為可逆積垢，而形成 R_{if} 之積垢較難以反洗方式去除，所以稱之為不可逆積垢。

透過 Hermia 模式如 2-3 式，可以描述滲透液通量隨時間的變化的關係[22]:

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2-3)$$

式中 t 為操作時間(s)；V 為滲透液濾速($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)；k 為隨著 n 改變而改變維度的常數(定義如表 3-3)

然而，定壓下，薄膜過濾時所形成的膜孔阻塞機制亦可由 Hermia model 表示(如圖 2-4)[20]，可分為[21]:

(1) 完全阻塞模式(Complete pore blocking, $n=2$)：

假設微粒之孔徑約等於薄膜之孔徑，以單層方式阻塞孔洞，且粒子間不會重疊堆積，因此滲透液量與孔洞減少數目成正比。

(2) 標準阻塞模式(Standard pore blocking, $n=3/2$)：

假設粒子小於薄膜之孔徑，因此粒子會進入孔道內，並附著於孔道壁上，使薄膜孔洞縮小，造成滲透液通量下降。

(3) 中等程度阻塞模式(Intermediate pore blocking, n=1)：

假設粒子粒徑與薄膜之孔徑相似，粒子除了會阻塞薄膜孔洞外，也沉積於其他粒子上，形成一薄粒子層，並以機率方式評估孔洞之阻塞量。

(4) 濾餅過濾模式(Cake filtration, n=0)：假設粒子大於薄膜孔徑，

因此粒子在膜面堆積，形成一厚粒子層，因粒子層之阻力而造成滲透液通量下降。



圖 2-4 薄膜孔阻塞機制[22]

而這四種模式的方程式，如表 2-2 所示[20]:

表 2-2 定壓下過濾阻抗模型

Model	Equation
Complete blocking filtration	$Q = Q_o - K_b V$
Intermediate blocking filtration	$\frac{1}{Q} = K_i t + \frac{1}{Q_o}$
Standard blocking filtration	$\sqrt{Q} = \sqrt{Q_o} - \left(K_s \sqrt{Q_o} \cdot \frac{V}{2} \right)$
Cake filtration	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_o} + K_c V$

其中，Q：permeate flow rate.

V：permeate volume.

t：time.

Q0：initial permeate flow rate.

kb、ks、ki、kc：the filtration constants for each model.

表 2-3 Hermia 模式之常數定義[21]

Law	k value	n
Cake filtration	$k_c = \frac{\alpha \gamma s}{AR_0 Q_0 (1 - ms)}$	0
Intermediate pore blocking	$k_i = \frac{\sigma}{A_0}$	1
Standard pore blocking	$k_s = \frac{2C}{LA_0} Q_0^{1/2}$	3/2
Complete pore blocking	$k_B = u_0 \sigma$	2

其中， α ：cake specific resistance(m/kg)

γ ：filtrate density(kg/m³).

s ：mass fraction of solids in slurry (dimensionless).

A ：filter membrane surface area (m²).

A_0 ：initial filter membrane surface area (m²).

R_0 ：initial filter resistance (m⁻¹).

Q_0 ：initial flow rate (m³/s).

m ：mass ratio of wet to dry cake (dimensionless).

σ ：blocked area per unit filtrate volume (m⁻¹).

C ：volume of solid particles retained per unit filtrate volume (dimensionless).

L ：membrane thickness (m).

u_0 ：initial filtration linear velocity (m/s).

2-4 實驗參數之探討

2-4-1 旋轉塗佈轉速

由 H.J.Levinson[23]等人發表的文獻中提到，膜厚與高分子濃度、黏度、塗佈轉速及塗佈時扭力皆有關，經推算可得公式，如公式 2-4 所示：

$$T = KS \left(\frac{\nu}{\omega^2 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-4)$$

T ：膜厚、 K ：常數、 S ：固態常數、 ν ：黏滯係數、 ω ：塗佈轉速、 R ：曲率半徑，由以上公式可知，由於固態常數、黏滯係數與曲率半徑皆為固定，所以膜厚與轉速平方根成反比，塗佈轉速越快，則形成的薄膜越薄；轉速越慢，則薄膜越厚，故可透過調整塗佈轉速調整薄膜厚度，以達到最適之膜厚參數。

2-4-2 旋轉塗佈層數(膜厚)

油水液體在膜孔道內的流動可以看做是在毛細管內的流動，根據 Hagen-Poisouille 流動方程式[24]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{1}{8\eta} \frac{|\Sigma p|}{l} (R^2 + 4\xi R) \quad (2-5)$$

l :毛細管長度、 p :總壓差(包括操作壓力和毛細管壓力)、 R :孔徑、 ξ :滑移係數、 η :黏度，方程式左邊為液體毛細流動的速率。

由上式可知， l 增大，也就是塗佈層數和膜厚越大，乳化液的流速必然要減小，長時間過濾後，膜通量亦隨之下降，故膜厚為影響膜通量之重要參數，然而，若在增加膜厚的同時，提高操作壓力，亦能維持一定的膜通量大小。但是提高操作壓力，能耗必然增加。因此，必須綜合考慮，選擇合適的操作壓力和膜厚。

2-4-3 跨膜壓

薄膜分離程序中，壓力為主要的過濾驅動力，又稱為跨膜壓(Transmembrane Pressure, TMP)，2-6 式為跨膜壓之算法:

$$TMP = (\text{進料端壓力} + \text{濃縮端壓力})/2 - \text{背景壓力} \quad (2-6)$$

而探討壓力與通量之關係，如圖 3-4 所示[25]，於壓力控制範圍也就是低壓時，可以看出壓力與通量呈正比，而達到一定壓力時則趨於平緩。D. Vasanth. et al 研究發現控制壓力在 69-345kpa 間，滲透通量隨壓力有穩定增加趨勢，然而，較大的壓力隨過濾時間的增加，因油層快速形成而造成積垢情形加劇[15]。

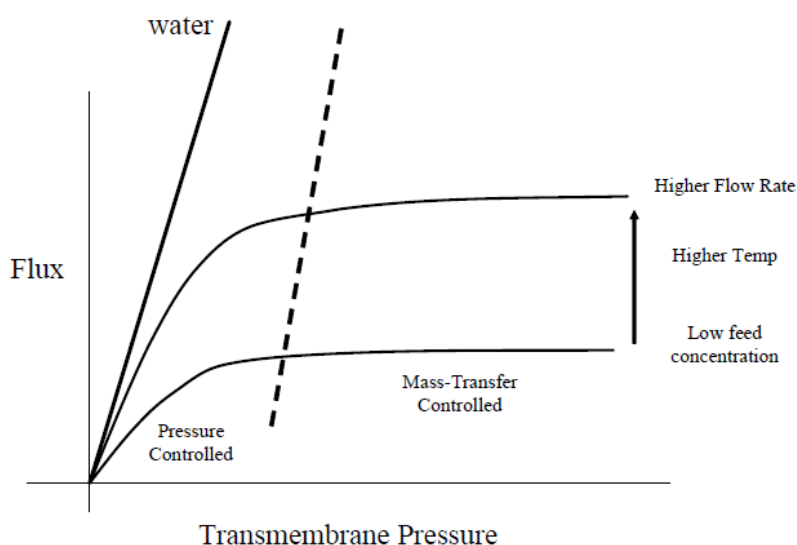


圖 2-5 參數變化與通量之關係[25]

第三章 實驗設備與方法

3-1 薄膜製備

本研究之高分子膜的製備是利用聚乙烯亞胺 (Polyethyleneimine, PEI) 作為前驅物，溶解於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶劑中，在溫度 85°C、轉速 60rpm 下進行加熱攪拌 24 小時，形成濃度 15wt% 之鑄膜液，再將鑄膜液以旋轉塗佈法塗佈於石英纖維濾紙擔體上 (如圖 3-1 所示)；旋轉塗佈過程分為兩階段，第一階段旋轉秒數 10 秒，第二階段旋轉秒數 6 秒，兩階段轉速皆相同。實驗參數係設定兩種不同轉速(1) 1200 rpm 及(2) 2400 rpm，及三種不同塗佈層數(1-3 層)，藉此觀察薄膜型態對於油水分離效果之影響。塗佈完成後放入透明乾燥盒中使殘餘溶劑蒸發 overnight 後，將高分子膜於真空高溫 (600°C) 環境下進行碳化，升溫程式為：在室溫下，以每分鐘 5°C 之升溫速率升溫至 240°C 後，持溫 6 小時，再以相同升溫速率升溫至 600°C 後，持溫 2 小時，最後將製備而成的碳膜保存於乾燥箱中。樣品命名以 C-Sx-Ty 表示，如表 3-1 所示，其中 x 表示塗佈轉速，y 表示塗佈層數；如 C-S1200-T2 即表示該碳膜以轉速 1200 rpm 塗佈，共塗佈兩層，以下所有樣品皆以此方式命名。

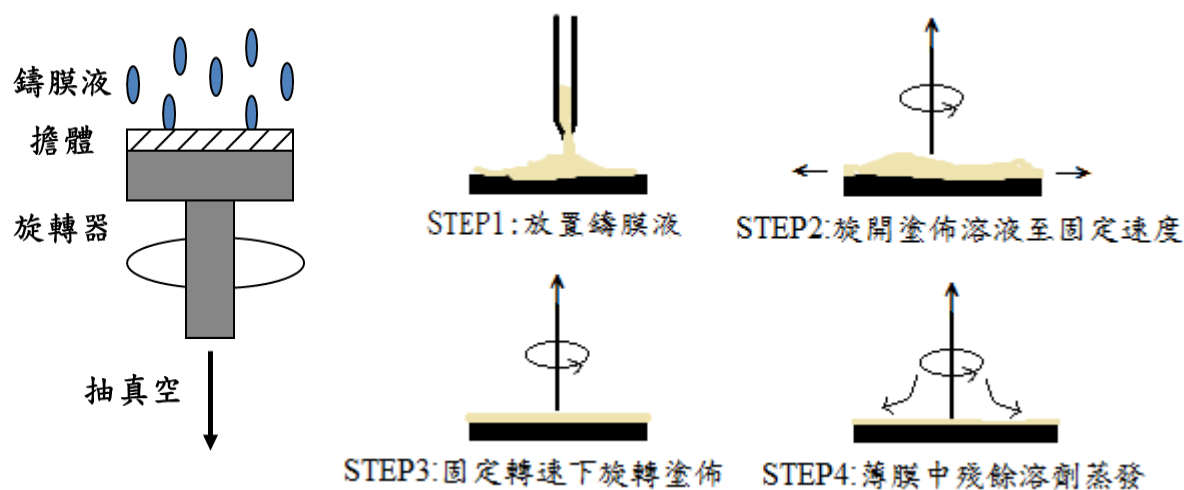


圖 3-1 旋轉塗佈過程示意圖

表 3-1 不同製膜條件及其樣品代號

製膜條件		樣品代號
塗佈轉速(rpm)	塗佈層數	
1200	1	C-S1200-T1
1200	2	C-S1200-T2
1200	3	C-S1200-T3
2400	1	C-S2400-T1
2400	2	C-S2400-T2
2400	3	C-S2400-T3

3-2 油水混合液製備

將柴油（購買於台灣中油股份有限公司）與去離子水以體積比 4:1 經超音波水浴震盪 15 分鐘，並且於過濾實驗進行中持續震盪，使其均勻混合，但因未添加介面活性劑，油水混合液分為上下兩層，上層以 water-in-oil 型態為主，下層則是 oil-in-water，本次實驗對象主要為探討疏水膜於 water-in-oil 中的分離效果，因此實驗時抽取上層進行過濾，其含水量約為 0.1%。

3-3 薄膜過濾設備

本研究之過濾設備如圖 3-2 所示，進料液由蠕動 pump 經流量計進入膜組，施加壓力於進料後，油水混合液的運動方向與膜面垂直，被阻擋的水分滯留於膜面(濾膜面積為 0.0000785m^2)，部分通過濾膜成為濾液，其餘則回流至進料中，而濾液經燒杯收集後以電子天秤稱重，並連接電腦進行記錄。

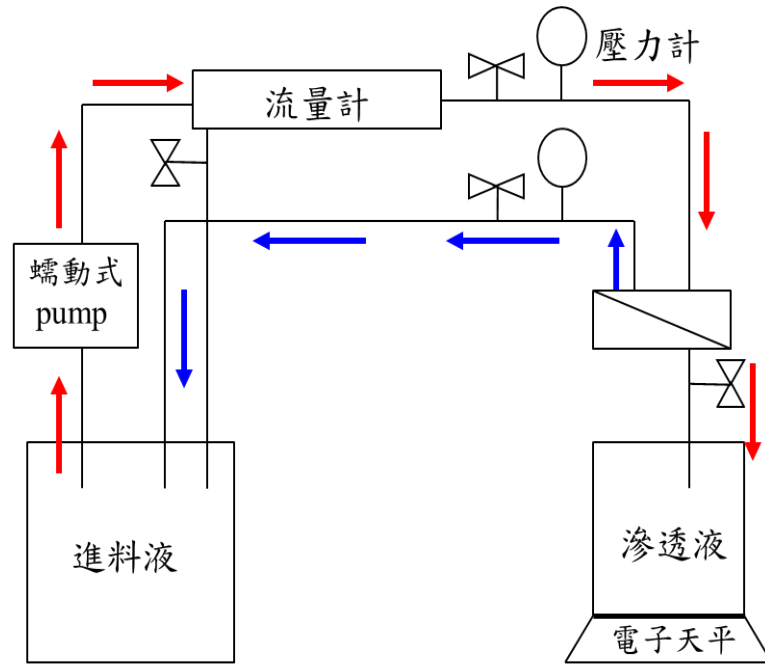


圖 3-2 薄膜過濾設備示意圖
(紅色箭頭為進料路徑，藍色箭頭為回流路徑)

3-4 特性分析

1. 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)：本研究使用的是日本 JEOL JSM-7800F Prime Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope，利用電子束撞擊試片，激發出各種電子訊號，以分析材料表面之影像及組成，放大倍率可從10倍至10萬倍，解析能力在最佳條件下約可達3nm。
2. 接觸角分析(Contact angle)：本研究以KRUSS Contact Angle接觸角測量儀器 DSA100進行接觸角分析，其量測角度即為薄膜表面和液體間所形成的夾角，透過接觸角的量測可鑑定薄膜表面的親水性及親油性。
3. 多孔性材料孔洞分析儀(Capillary Flow Porometer, CFP)：本研究使用 CFP-1500A型，進行薄膜內部孔徑測量及了解薄膜孔洞大小分布情形。
4. 卡爾費雪滴定儀(Karl Fischer Titration)：本研究使用Mettler-Toledo容積式KF水分儀基本型V10S，是檢測物質所含微量水分的方法，利用碘、二氧化硫與水進行氧化還原反應來偵測水的含量。

第四章 結果與討論

4-1 碳膜結構分析-SEM

為了了解在不同條件下製成碳膜的結構變化，本研究將製備好之碳膜以倍率 1,000 進行表面及斷面分析，可以發現相較於純的石英纖維擔體（圖 4-1(a)），經鍛燒後的碳膜沉積於石英纖維表面，部分滲入至內部，形成所期望之碳膜結構。圖 4-1 為不同塗佈層數之碳膜 SEM 圖，隨著塗佈的層數越多，膜表面孔洞明顯下降，從其斷面型態亦可以發現塗佈層數增加，內部滲入情形較佳，所形成的碳膜越緻密。此外，由圖 4-2 可得知，當塗佈轉速由 1200 rpm 增加至 2400 rpm 時，碳膜反而越薄，表面孔洞顯著且沉積情形較差，此結果與 H.J.Levinson[24] 等人發表的文獻相互吻合，膜厚與塗佈轉速平方根成反比，塗佈轉速越快，則形成的薄膜越薄；轉速越慢，則膜厚越厚，故可藉由調整塗佈層數及轉速以改變碳膜的結構型態。

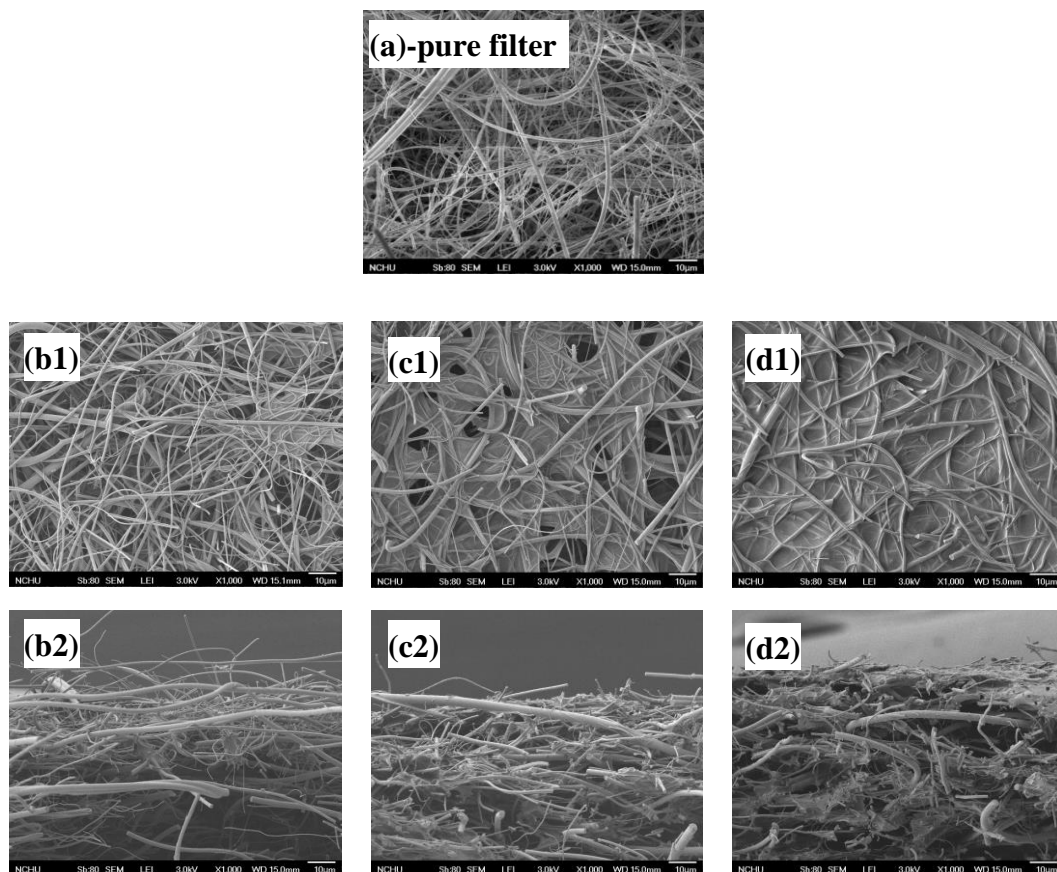


圖 4-1 不同塗佈層數之碳膜(1)表面(2)斷面型態 SEM 圖，分別為(a)純石英纖維擔體、(b) C-S2400-T1、(c) C-S2400-T2、(d)C-S2400-T3。

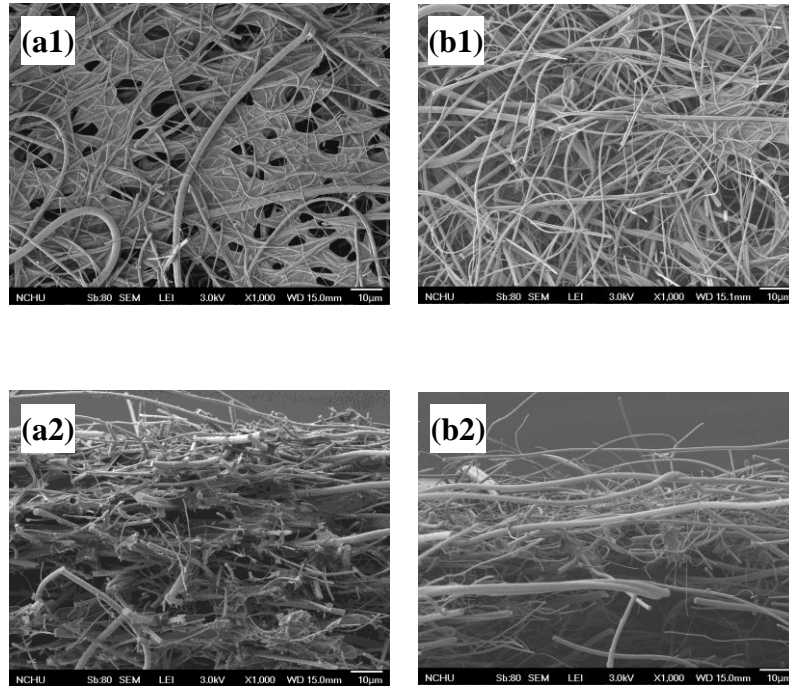





圖 4-2 不同塗佈轉速之碳膜(1)表面(2)斷面型態 SEM 圖，分別為(a) C-S1200-T1 (b) C-S2400-T1

4-2 接觸角分析

透過接觸角的量測，評估薄膜表面之親疏水性，一般而言，當水滴與薄膜接觸角大於 90° 時，可稱之為疏水表面，而接觸角越大，則其表面傾向疏水特性，反之則傾向親水特性。表 4-1 為純石英纖維擔體及本研究製成之碳膜接觸角量測結果，原純的石英纖維擔體的接觸角 0° ，為高親水性材料，碳膜之水接觸角為 134.58° ，並同時觀察柴油之接觸角，可以發現當柴油滴一接觸碳膜時就鋪展開來，由此可知，經改質後形成的碳膜大幅提高其疏水性，並同時展現高度親油性，為具高親油性及高疏水性之材料，利於應用於油包水混合系統分離。

表 4-1 純石英纖維擔體及碳膜之接觸角分析結果

	Pure filter	C-S2400-T1	C-S2400-T2
Contact angle($^\circ$)	0	134.58	140.38
			

4-3 碳膜孔徑分析

由表 4-2 可知，隨著塗佈層數增加，平均孔徑大致呈逐漸減少的趨勢，然而，當塗佈層數增加至三層時，其泡點孔徑也就是薄膜之最大孔徑皆高達 $10\ \mu\text{m}$ 以上，這可能使得水分通過薄膜而無法有效進行油水分離，而圖 4-3、4-4 分別為在轉速 1200rpm 及 2400rpm 下不同塗佈層數之碳膜孔徑分布圖，由圖可以發現隨著塗佈層數增加，其孔徑分佈越窄，則所形成的微孔的數目較多。

表 4-2 不同層數碳膜之平均孔徑及泡點孔徑

Membrane	Mean Flow Pore Diameter(μm)	Bubble Point Pore Diameter(μm)
C-S1200-T1	1.8028	5.5605
C-S1200-T2	1.7145	4.5612
C-S1200-T3	1.5811	10.5859
C-S2400-T1	1.8866	5.4759
C-S2400-T2	1.8697	5.7967
C-S2400-T3	1.9985	11.7134

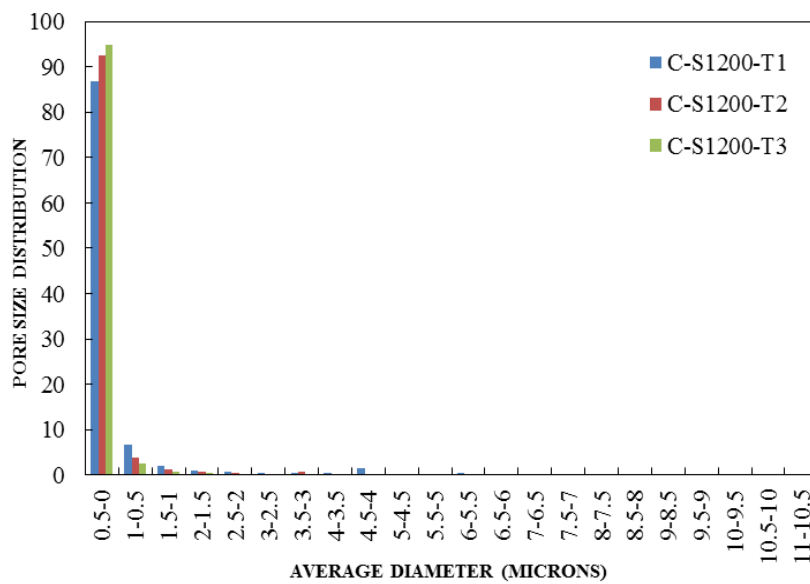


圖 4-3 C-S1200 不同塗佈層數(T1、T2、T3)碳膜之孔徑分布圖

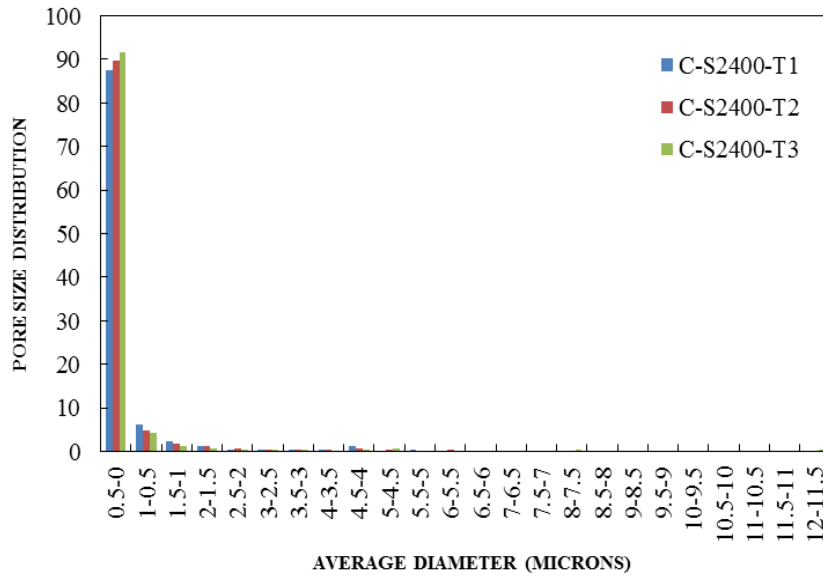


圖 4-4 C-S2400 不同塗佈層數(T1、T2、T3)碳膜之孔徑分布圖

4-3 油水滲透實驗

4-3-1 不同塗佈層數的影響

本研究中選用三種不同塗佈層數之碳膜，分別進行純油及油水混合液之滲透實驗，探討不同塗佈層數對於油水分離之效能影響。由圖 4-5 可發現，當塗佈層數增加，滲透通量明顯下降，以塗佈 1 層與 3 層之油水過濾初始通量相比，甚至相差約 3-4 倍，此結果可能是因隨著塗佈層數增加，薄膜表面越緻密，孔洞相對減少，導致不論是純油或是油水混合液之滲透通量下降。

同時，對照圖 4-5(a)(b)後，可以觀察到過濾純油時通量明顯高於過濾油水之通量，尤其在 3 層時相差最顯著，這可能是因純油僅需利用碳膜本身為親油-疏水性質，即能快速且穩定滲透，故經長時間過濾後，仍保持高滲透通量，相反地，油水混合液須利用兩液相的親疏水性的不同，將油相優先吸附在膜表面，形成純的液相層，並由跨膜壓差的作用，使油相優先通過薄膜，才能進一步使兩相分離，故用於油水分離後通量皆有下降情形。

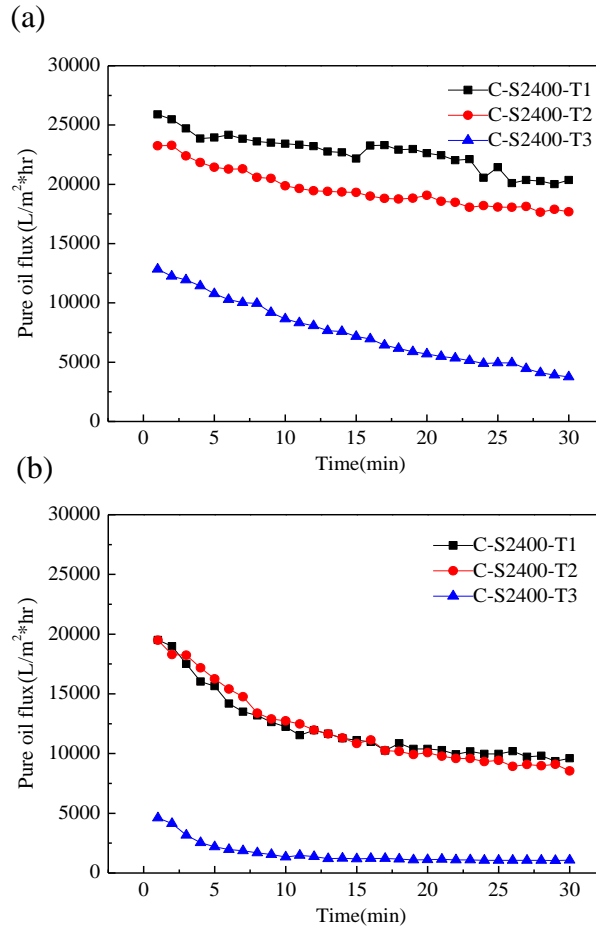


圖 4-5 膜厚對滲透通量之影響(a)純油通量(b)油水通量；操作壓力 0.137 bar

4-3-2 不同塗佈轉速的影響

本研究中亦針對兩種不同塗佈轉速之碳膜，分別進行純油及油水混合液之滲透實驗，探討不同塗佈轉速對於油水分離之效能影響。圖 4-6 顯示當塗佈轉速增加時，其滲透通量亦有上升的趨勢，此結果符合 H.J.Levinson[24]等人發表的文獻，塗佈轉速越快，則形成的薄膜越薄，然而，根據 Hagen-Poiseuille 流動方程式[25]，將油水液體在膜孔道內的流動看做是在毛細管內的流動，當膜厚越薄，油水液體的流速必然增加，故長時間過濾後，膜通量亦隨之上升，此外，亦可由碳膜之表面特性分析發現，當塗佈轉速增加，薄膜表面孔洞較為明顯，相對不緻密，因此，純油及油水混合液之滲透通量都有上升趨勢。

由圖 4-7 水分分析結果可以發現，隨著塗佈層數增加滲透液含水量有增加的趨勢，這可能是因層數增加，由孔徑分布圖可知，產生較多的微孔且有非預期的巨孔產生，使得水分通過薄膜，而油水分離效果較差；而轉速由 1200 rpm 增加至 2400 rpm 時，含水量由 0.03% 增加到 0.045%，因為當轉速增加時，形成的碳膜越薄且表面孔洞顯著，無法將水滴截留以有效將油水分離，綜合上述，最佳的製膜條件應為轉速 1200 rpm 及塗佈層數一層時，可達到較理想之油水分離效果。

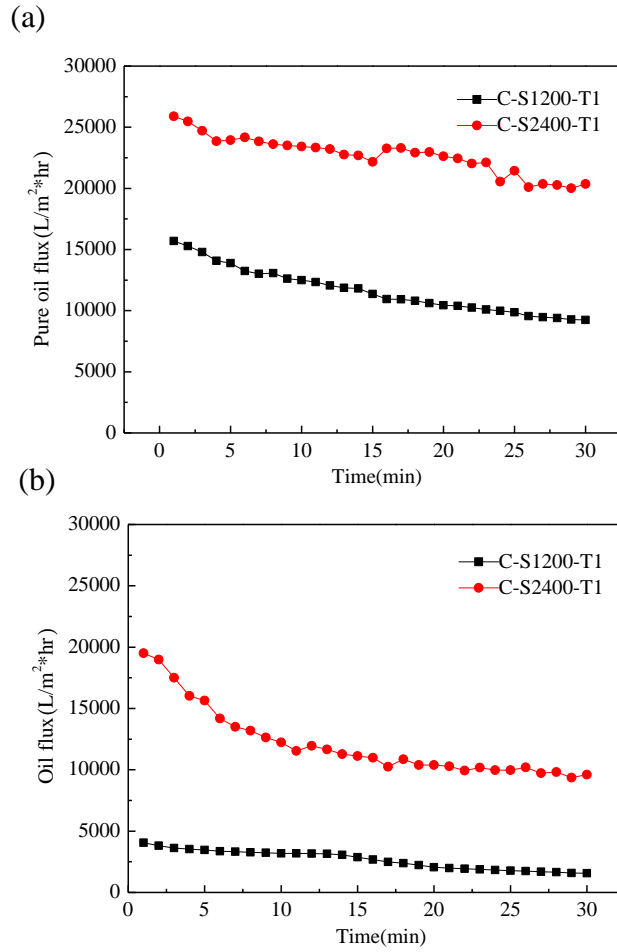


圖 4-6 轉速對滲透通量之影響(a)純油通量(b)油水通量；操作壓力 0.137 bar

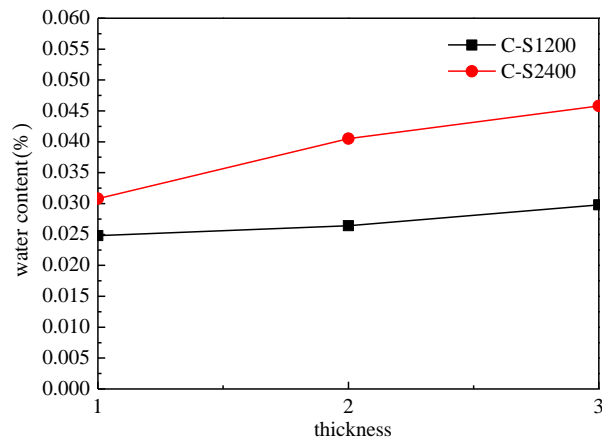


圖 4-7 滲透液之含水量與塗佈轉速及層數之關係圖

4-3-3 不同跨膜壓的影響

圖 4-8 為不同操作壓力下之滲透通量圖，分別為 0.110、0.137、0.165、0.206 bar，由圖中可以觀察到在純油滲透通量上較無明顯變化，然而，在油水之滲透通量上，隨壓力增大則滲透通量明顯上升，其中值得注意的是，當壓力為 0.206 bar 時，經 20 分鐘過濾後，滲透通量有大幅上升的趨勢，最後通量達到 4347 L/m²*hr，這可能是因施加的壓力大於油中水分之突破壓力，造成非預期的水分滲透，因此使得通量大幅增加，而此結果亦反應在滲透液之含水量上，由圖 4-9 可知，隨著壓力提高，滲透液所含水量亦隨之上升，0.206 bar 操作壓力下含水量為 0.07%，相較之下，在低壓情況時，不僅可以維持穩定的高通量且分離後之含水量僅有 0.03%，故若欲達到良好之油水分離效果，須將操作壓力維持於 0.137 bar 以下，而在此條件下同時也是柴油之突破壓力。

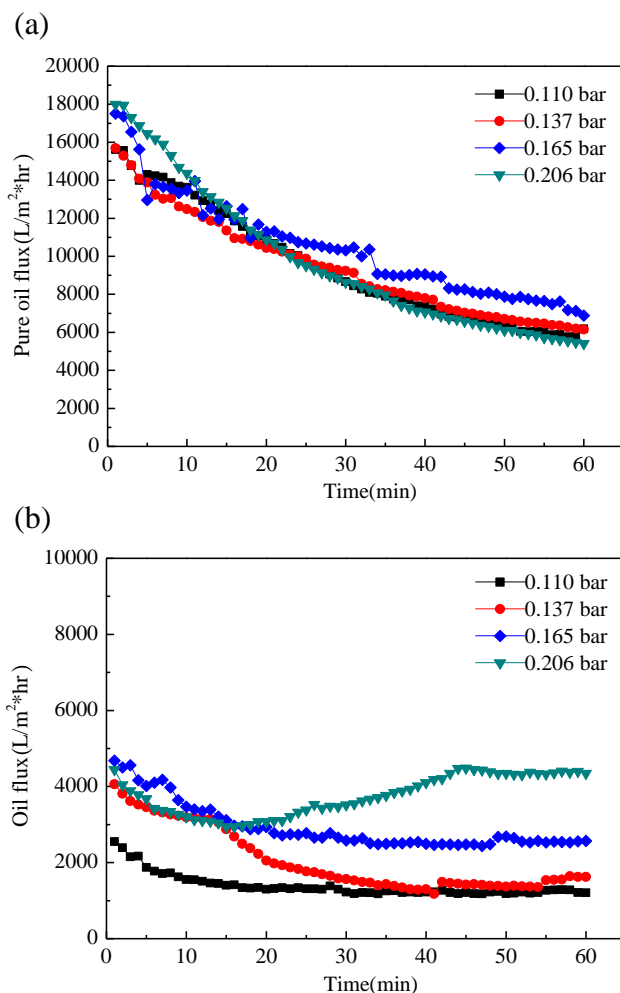


圖 4-8 C-S1200-T1 在不同跨膜壓下對滲透通量之影響(a)純油通量(b)油水通量

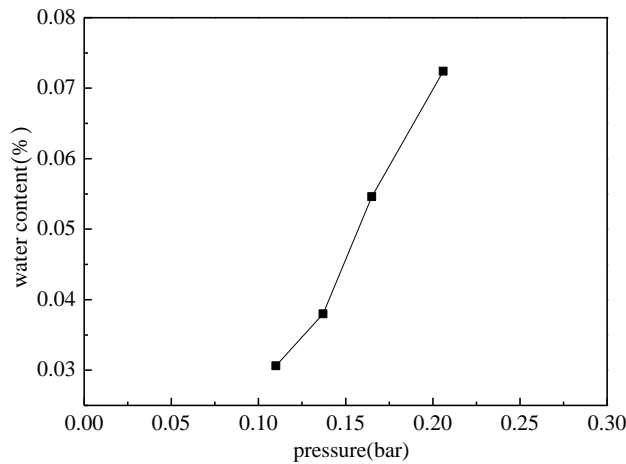


圖 4-9 滲透液之含水量與操作壓力之關係圖

4-4 薄膜積垢特性分析

為了鑑別內部及外部積垢模型，使用由達西定律發展出的模型[1]，首先將過濾結果進行總阻抗分析，對於內部積垢而言，阻抗曲線隨時間變化而斜率增加，曲線呈上凹圖形，外部積垢則是隨時間變化而斜率減少，呈現下凹曲線。圖為在不同操作壓力下的總阻抗曲線，在 0.110 bar 時，總阻抗曲線增加而斜率逐漸減少，整體呈現下凹形狀，因此，在壓力條件下主要為外部積垢形式，然而，當壓力增加到 0.137 bar 時，總阻抗曲線則有所改變，初始階段總阻抗及斜率皆逐漸增加(下凹曲線)，一段時間後，斜率逐漸隨時間而減少，這顯示在 0.137 bar 時，積垢形式為內部積垢轉為外部積垢，推論是因在初始階段時，水滴沉積在膜孔內，但未滲透過薄膜，導致孔體積減少，總阻抗快速累積，而當大部分孔洞阻塞時，水滴開始在膜表面聚集成更大的液滴，而在膜表面成層，因此，轉為外部積垢形式。在 0.165 bar 時，可以發現相較之下總阻抗大幅下降，而積垢型態為外部積垢形式，可能是因所施加的壓力大於水的突破壓力，使得水滴滲透過薄膜，而不會沉積在膜孔中，最後壓力增加至 0.206 bar 時，一開始因壓力造成的濃度極化現象使得總阻抗劇增，而到達 15 分鐘左右時，水滴突破透過薄膜而使阻抗又迅速下降，部分液滴沉積在膜孔上而形成內部積垢。

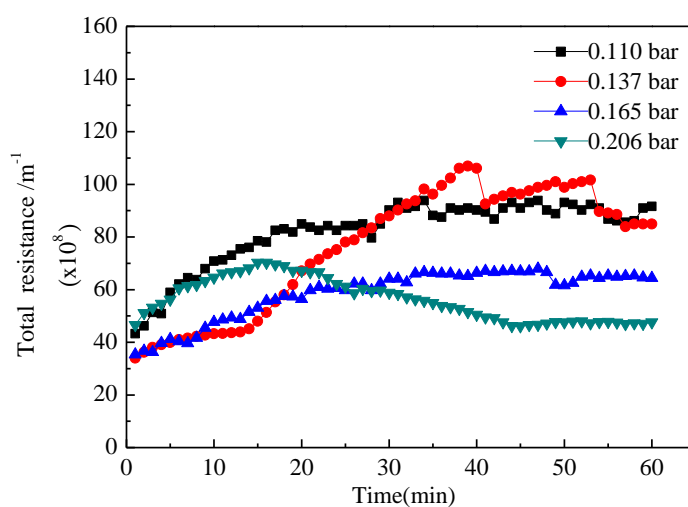


圖 5-1 在不同操作壓力下總阻抗與時間之關係圖

4-5 積垢模式分析

為了決定模式的參數，將實驗數據代入上述分析之積垢模式中，內部積垢同時代入完全阻抗及標準阻抗模式，外部積垢則是代入濾餅阻抗模式，表 4-3 為以各個模式回歸後所得之斜率與截距，決定模式之常數及初始滲透量，圖 5-2~5-4 為在不同的模式下的回歸圖形。由表格可知，在不同壓力下套用濾餅過濾模型，其 R^2 皆高於 90%，然而，在 0.137 bar 時，計算而得之初始滲透通量並未與實驗值相符，這是因為在 0.137 bar 時積垢型態為先內部再外部積垢，因此，濾餅過濾模式是應用在過濾後期而非初始階段。而因內部積垢同時套用至完全阻塞模式及標準阻塞模式，比較兩者後可以發現，在 0.137 bar 時其內部積垢主要為標準阻塞模式，而在 0.206 bar 時其內部積垢主要為完全阻塞模式，因為其擁有較高的迴歸係數 ($R^2 > 90\%$)，在 0.137 bar 時，由於壓力較小不足以使水滴通過，假設水滴之孔徑約等於膜孔徑，以單層方式阻塞孔洞，且水滴間不重疊堆積，因此通量隨孔洞減少數目增加而降低，在 0.206 bar 時，因操作壓力大於水的突破壓力，假設水滴小於膜孔徑而進入孔道內，部分附著於孔壁上，部分則通過薄膜，造成通量及濾液含水量同時上升，使得油水分離效果下降。

表 4-3 過濾數據線性回歸內部及外部積垢模型常數

Pressure (bar)	Initial permeate flux, J_0 ($L/m^2 \cdot h$)	Complete blocking model			Standard blocking model			Cake filtration model		
		J_0	K_1 (L^{-1})	R^2	J_0	K_2 (min^{-1})	R^2	J_0	K_3 (min/L^2)	R^2
0.110	2551	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	2241.57	4.8	0.9
0.137	4060.5	3893	1.15	0.88	3881.4	4.04	0.91	-7464.9	5691.3	0.99
0.165	4681.5	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	4643.6	1073.6	0.96
0.206	4442.7	2138.9	-0.85	0.98	2744.5	-2.03	0.88	4336.6	1250.9	0.96

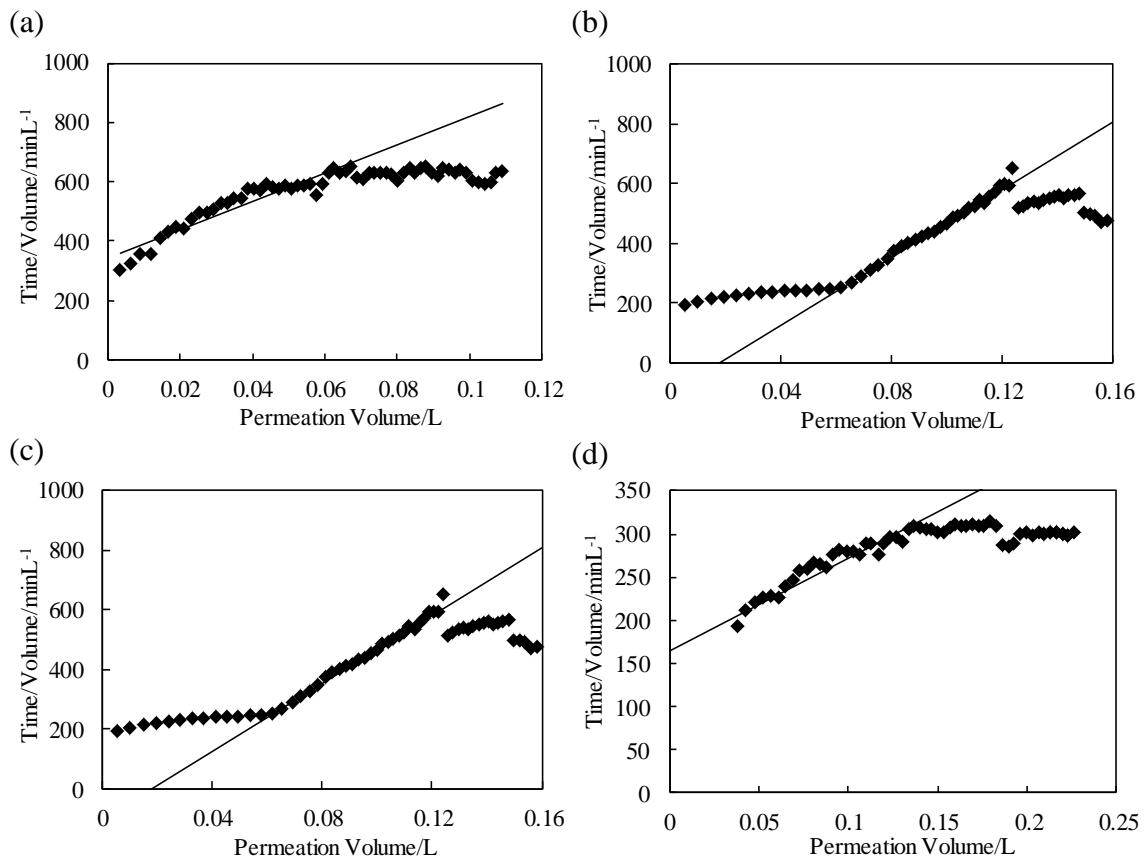


圖 5-2 濾餅過濾模式，操作壓力(a)0.110 bar (b)0.137 bar (c)0.165 bar (d)0.206 bar

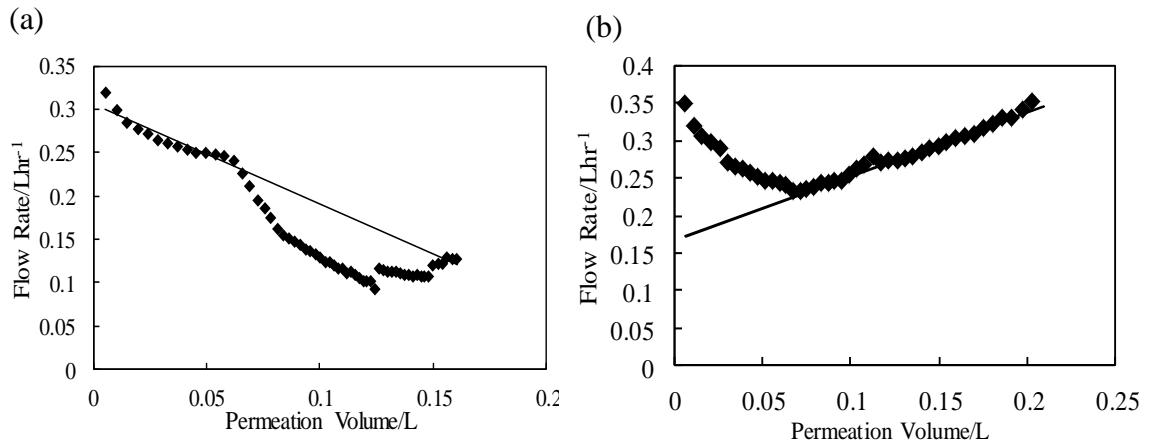


圖 5-3 完全阻抗模式，操作壓力(a)0.137 bar (b)0.206 bar

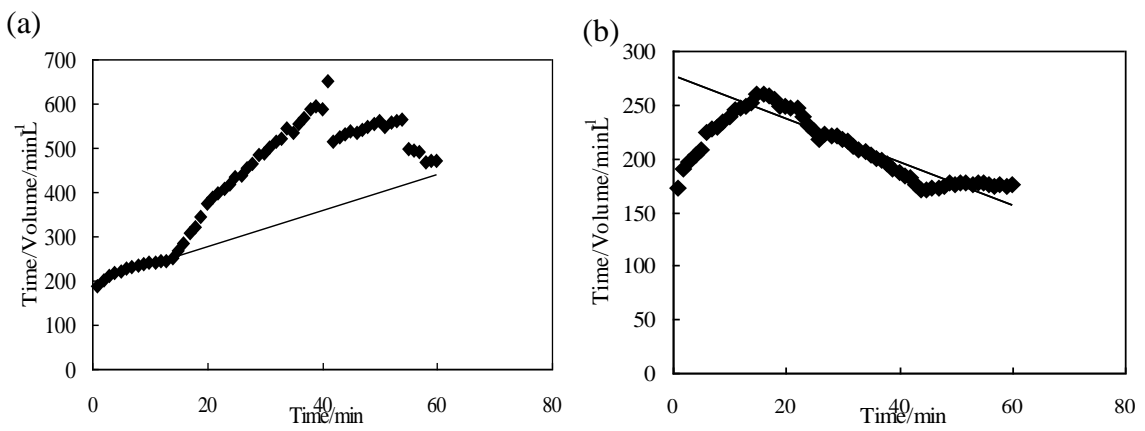


圖 5-4 標準阻抗模式，操作壓力(a) 0.137 bar (b)0.206 bar

第五章 結論

本研究探討不同條件：(1)塗佈層數(2)塗佈轉數(3)跨膜壓，對於油水液體的過濾分離效能影響。研究結果歸納如下：

1. 不同塗佈層數碳膜之影響：

當使用不同塗佈層數之碳膜時，其滲透通量將受到其膜表面的緻密度與膜厚影響。由過濾實驗中可以發現，塗佈層數由 1 層增加至 3 層時，滲透通量明顯下降，甚至相差約 3~4 倍，此結果可能是因隨著塗佈層數增加，薄膜表面越緻密，孔洞相對減少，因此，不論是純油或是油水混合液之滲透通量皆有下降趨勢；而滲透液含水量的增加則可能是因層數增加，由孔徑分布圖可知，產生較多的微孔且有非預期的巨孔產生，使得水分通過薄膜，而油水分離效果較差。

2. 不同塗佈轉速碳膜之影響：

本研究亦透過不同塗佈轉速製成兩種不同條件之碳膜，過濾結果顯示，當塗佈轉速增加，其滲透通量上升，符合 H.J.Levinson[24] 等人發表的文獻，塗佈轉速越快，形成的薄膜越薄，而根據 Hagen-Poiseuille 流動方程式[8]，當膜厚越薄，液體流速增加，故長時間過濾後，膜通量亦隨之上升。此外，可從碳膜的 SEM 圖中發現，增加塗佈轉速至 2400 rpm 時，表面孔洞較為明顯，相對不緻密，因此，滲透通量上升而滲透液之含水量也增加。

3. 不同跨膜壓之影響：

隨著壓力提高，滲透通量及滲透液所含水量亦隨之上升，0.206 bar 操作壓力下含水量為 0.07%，相較之下，在低壓情況時，不僅可以維持穩定的高通量且分離後之含水量僅有 0.03%，故若欲達到良好之油水分離效果，須將操作壓力維持於 0.137 bar 以下，而在此條件下同時也是柴油之突破壓力。

4. 由積垢分析中可以發現，在不同操作壓力下，其所相對應的積垢情形亦有所不同，本次實驗最佳操作條件 0.07bar 下為外部積垢為主，而外部積垢可經由清洗去除，為可逆的積垢，因此，建議未來可進一步進行清洗，以降低積垢的情形，提高油水分離之效果。

綜合上述之結果可知，可藉由調整塗佈層數及轉速以改變碳膜的結構型態，進一步影響其油水分離性能，且在低操作壓力下(0.07 bar)即可展現高通量及高油水分離效果。

第六章 參考文獻

1. Tai, M.H., et al., *Carbon–silica composite nanofiber membrane for high flux separation of water-in-oil emulsion – Performance study and fouling mechanism*. Separation and Purification Technology, 2015. **156**: p. 952-960.
2. Kocherginsky, N.M., C.L. Tan, and W.F. Lu, *Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane*. Journal of Membrane Science, 2003. **220**(1-2): p. 117-128.
3. 吳應湘, 許., *油水分离技术*. 力学进展, 2015 年.
4. Cormack, D., *Response to marine oil pollution – review and assessment*. Dordrecht. the Netherlands, 1999.
5. Hu, B. and K. Scott, *Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism*. Chemical Engineering Journal, 2008. **136**(2-3): p. 210-220.
6. 曾惠馨, *利用廢輪胎製造綠色薄膜之研究*. 行政院環境保護署 104 年度補助應回收廢棄物回收處理創新及研究發展計畫, 2015.
7. GAN De-gang, Q.C.-w., LIU Fan(甘德剛, 青晨唯, 劉凡), *High Voltage Apparatus(高壓電器)*. 2012: p. 48(1):48.
8. Itahashi S, M.H., Sato T, et al, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,. 1995: p. 2(8):1117.
9. 陈彬, 武宏阳, 韩超, 颜欢, *基于中红外光谱分析的微水对绝缘油电气性能影响研究*. 光谱学与光谱分析, 2015: p. 第 35 卷, 第 10 期.
10. Lalia, B.S., et al, *A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship*. Desalination, 2013: p. 326: p. 77-95.
11. Zhu, X., et al., *Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties*. Journal of Membrane Science, 2014: p. 466: p. 36-44.
12. 李中光, 何鴻哲, 劉新校, 邱惠敏, *淺談含油廢水處理技術*. 環保簡訊第 23 期.
13. 邵牧民, *以大氣電漿熔射製備微過濾陶瓷膜及其蛋白質分離之應用*. 化學工程研究所 中原大學, 2010: p. p. 1-97.
14. 朱桂茹, 王., 李家刚, 韩威, 蔡天锡, *炭膜研究的新进展*. CARBON TECHNIQUES, 2002.
15. Vasanth, D., G. Pugazhenth, and R. Uppaluri, *Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes*. Desalination, 2013: p. 320: p. 86-95.
16. Chang, Q., et al, *Application of ceramic microfiltration membrane modified by*

- nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion*. Journal of Membrane Science, 2014: p. 456: p. 128-133.
17. Lee, C. and S. Baik, *Vertically-aligned carbon nano-tube membrane filters with superhydrophobicity and superoleophilicity*. Carbon, 2010. **48**(8): p. 2192-2197.
 18. 李亮, 王., 杨丽利, 宋志英, *超疏水膜用于含油废水处理过程机理及研究进展*. 环境工程.
 19. A, O.F.M.F.M., *Prediction of predominant mechanisms in the separation of secondary dispersions in a fibrous bed*. Dispersion Science and Technology, 1998.
 20. T. Mohammadi*, M.K., M. Saadabadi *Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions*. Desalination, 2003: p. 157 p. 369-375.
 21. 黃啟彰, 曾迪華, *薄膜組合程序處理淨水場濾池反洗廢水之研究*. 國立中央大學 環境工程研究所碩士論文, 2010.
 22. Konieczny, K., *Modelling of membrane filtration of natural water for potable purposes Desalination*. Desalination, 2002: p. 143: p. 123-139.
 23. H.J. Levinson, *Principle of lithography*, Spie Press. Washington U.S.A., 2001.
 24. GAO Shi-qiao (高世桥), L.H.-p. 刘., *Capillary Science (毛细力学)* Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2010.
 25. 呂維明, 呂., *過濾技術*. 高立圖書有限公司, 1994.