

科技部補助
大專學生研究計畫研究成果報告

計 畫 名 稱	： 熱處理生物纖維膜於超濾油水乳液之應用及其積垢模型 分析
------------	----------------------------------

執行計畫學生：羅迎禎

學生計畫編號：MOST 107-2813-C-040-024-E

研究期間：107年07月01日至108年02月28日止，計8個月

指導教授：盧啟元

處理方式：本計畫可公開查詢

執行單位：中山醫學大學公共衛生學系（所）

中華民國 108年03月31日

摘要

石油精煉、金屬表面處理、食品加工和製藥等工業生產過程中排出油類物質，形成含油廢水排放至環境中，將對生態與人體造成危害。由於含油廢水污染日益嚴重，處理污染廢水與油水分離技術成為全球重要之議題。

為使油水達到良好的分離效果，本研究選用親水疏油之生物纖維膜用於分離水包油乳化液。生物纖維膜因表面具有豐富的 OH 基結構，為高親水性，此外高孔隙度、高表面積與良好的滲透性，為適用於分離水包油的薄膜，但純生物纖維膜纖維單元間具氫鍵，使水分子被纖維吸附而無法通過薄膜，造成低通量之現象，故本篇研究將會利用不同濃度(3、5、7、10wt%)的鹼洗液與不同的鹼洗時間改善其薄膜性質，並利用場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)、多孔性材料孔洞分析儀(Capillary Flow Porometer)及接觸角量測儀(Contact angle instrument)分別觀察薄膜的表面型態、孔徑大小及親疏水性等性能，於油水分離試驗中，將探討不同跨膜壓與進料油濃度等操作參數對薄膜之影響，最終運用積垢模型來探討水包油乳化液對薄膜之影響。

於薄膜表面型態觀察到，運用 NaOH 鹼洗液改質之生物纖維膜，其纖維絲因鹼洗導致膨脹，進而使得膜表面孔產生收縮，達到縮孔之效果，此外鹼洗後的薄膜水接觸角為 35° ，仍具親水性。而在於純水過濾中達 45 LM-2H-1 之通量，於水包油過濾則為 11 LM-2H-1 通量，相較應用於油水分離的純生物纖維膜，可提高薄膜透水性，克服低通量的缺點。

關鍵字：水包油、油水分離、生物纖維膜、親水性

第一章 前言

1-1 研究緣起

隨著石化、冶金和運輸等行業的蓬勃發展，產生出大量的含油廢水，嚴重污染了飲用水與地下水資源，影響自然生態並且危害人體健

康。近年來隨著環保意識抬頭，各國對水體中的油脂含量有一定的限制，例如台灣依照水污染防治法，將事業放流水之油脂標準訂為 10 mg/L，因此如何經濟、有效地處理含油廢水成為全球重要的議題。

含油廢水的來源很廣，從石油開採、海上運輸、機械製造到生活中的食品、醫藥、居家排放等皆會產生，因此含油廢水的種類和性質非常複雜，含油廢水可以依照其性質分成水包油（O/W）和油包水（W/O）乳化液[1]。油滴懸浮在含水量大於 70% 的水相中形成 O/W 乳化液，而當水滴懸浮在含水量小於 30% 的連續油相，則形成 W/O 乳化液。此外，油相會依據油滴尺寸以浮油(free-floating oils)、分散油(dispersed oils)及乳化油(emulsified oils)的形式存在於含油廢水中[2]；浮油為漂浮在水相上大油滴(油滴尺寸 $>150\mu\text{m}$)，油滴會迅速的在水面上形成油層或油膜，分散油尺寸介於浮油和乳化油之間且隨機分佈在水中，經長時間會聚集成浮油，而乳化油則為油相分散在水相中，透過界面活性劑穩定，由於其粒徑小($<20\mu\text{m}$)且具高穩定性，因此將乳化油滴從溶液中分離相對困難。

1-2 研究動機

傳統分離含油廢水的方法有重力沉降法、離心分離法、浮選法、化學破乳法等，傳統分離技術雖然處理量大，但這些技術主要依賴油

水密度差的原理，僅適合應用於浮油和不穩定的分散油，而乳化油因具有小液滴尺寸、水相密度差小 ($<150 \text{ kg/m}^3$) 和高穩定性，因此無法有效分離。[2]

近年來，透過薄膜進行油水分離為新興且具良好效果的技術，具有成本較低、操作空間小、不需要化學添加劑且分離效果佳等優點。此外，薄膜分離技術利用篩分及膜破乳機制能有效的處理乳化油，破乳過程中，乳化液滴因薄膜表面濕潤作用聚集，在驅動力下進入膜孔發生變形，造成液滴表面張力不均，使乳化油擺脫束縛，而在薄膜的膜孔中破裂，達到油水分離的效果。

常見的薄膜可依材料分為生物膜、高分子膜、陶瓷膜等，其又可依材料特性分為親水膜及疏水膜，其中疏水膜與油滴間的疏水-疏水相互作用，使薄膜本身容易產生積垢[3]，而親水膜表面與水相親和力強，於薄膜表面形成水層，可以避免污染物進入膜孔，防汙性能較佳，此外膜表面的水層與油相形成濃度梯度，在透過壓力作用使水通過膜達到分離之效果[4]，為有利於分離水包油乳液之材料。

生物纖維膜是由細菌或微生物如木醋桿菌、根瘤菌、土壤桿菌、沙門氏菌或大腸桿菌等合成的天然聚合物，生物纖維膜具有許多獨特的膜性能，如高孔隙率、孔徑小($0.1-100 \mu\text{m}$)、高結晶度、優異的機

械強度、高表面積、高吸水能力和生物相容性[5]，此外生物纖維膜表面具有豐富的 OH 基結構，使薄膜具有親水性，因此具有應用為膜材料的潛力。

然生物纖維膜纖維間的強氫鍵會抓附水分子，其高吸水特性使生物纖維膜雖為親水性材料，但因進料液被薄膜吸附而無法通過薄膜，造成滲透通量低落的問題，因此尚未被廣泛地應用於油水分離領域。

生物纖維膜由纖維聚集成，纖維間的空隙使薄膜形成多孔的網狀結構，而生物纖維膜之孔徑受培養基碳源及培養天數影響[6]，多數生物纖維膜於乾燥情況下，孔徑分布界於 0.1-100 μm [7]，而在吸附水分後的薄膜會因纖維膨潤，纖維間的空隙受擠壓而使膜孔縮小接近無孔的狀況，吸水後的生物纖維膜，因孔徑過小將可能形成高阻絕率但低通量的狀況，未提高生物纖維膜的滲透通量，本篇研究嘗試以氫氧化鈉鹼處理生物纖維膜，透過鹼溶液破壞纖維間吸附水分的強氫鍵，降低其吸水性能，並進行油水混合系統之分離，期望提升油水之滲透通量，達到高通量、高阻絕效果之油水分離。

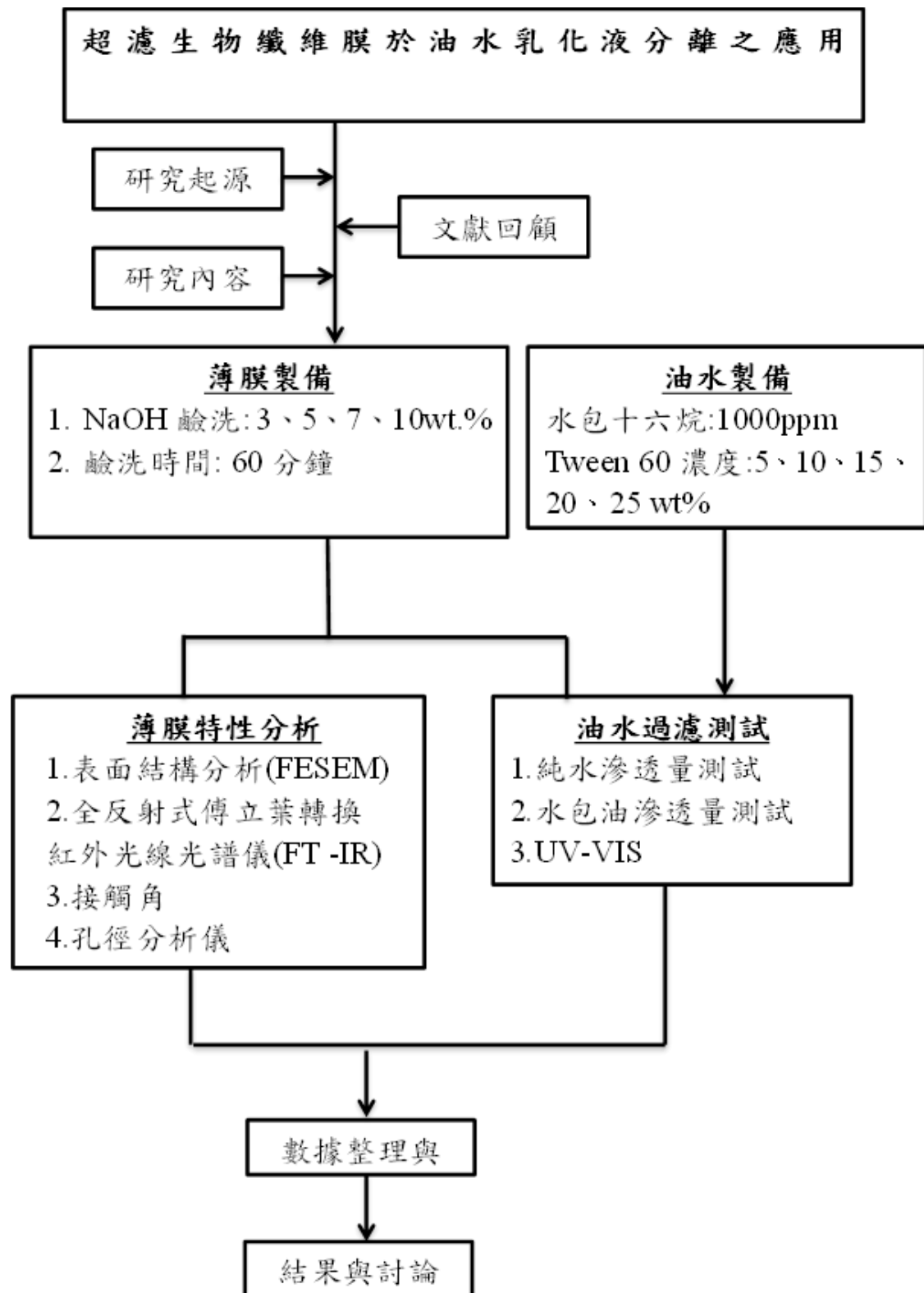
1-3 研究目的

生物纖維膜應用於油水分離時，其滲透通量主要受到薄膜纖維結構型態之膜孔徑大小、薄膜吸水性能、親疏水性質影響，為改善生物

纖維膜通量低落的問題，

此外，薄膜的抗積垢能力亦是決定薄膜長期操作穩定性及耐用性的重要因子。油水分離過程中，取決於油滴粒徑及操作條件，如跨膜壓及掃流速度，油滴可能因篩分而被阻絕，亦可能因破乳而滲透出薄膜；前者所形成的積垢為可逆的表面積垢，後者則可能形成不可逆的孔洞型阻塞，進而減少薄膜的通量。因此，本研究以氫氧化鈉鹼處理生物纖維膜，並透過改變鹼處理之氫氧化鈉濃度，及過濾時之(2) 跨膜壓、進料液之(3)界面活性劑濃度等參數，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)來觀察薄膜型態與親疏水性之變化，亦藉由全反射式傅立葉轉換紅外光線光譜儀(FT-IR)及X光繞射儀(XRD)討論薄膜於鹼處理後其結構與纖維結晶之變化，並進一步探討改進作法，以合成具有高分離效率且低積垢之油水分離膜。

1-4 研究架構



第二章 文獻回顧

2-1 水包油型之特性及分類

在油水混合液中，當含水率超過 70%時，水相主要以連續相形式存在，形成“水包油”型乳化液，油存在水中包含三種型式：浮油、分散油和乳化油。浮油為油滴在水中由於油和水之間的密度差異導致力不平衡，因此靜止狀態下迅速上升到水面形成浮油，液滴尺寸 $>150\text{ }\mu\text{m}$ 。而當油水藉由電荷或其他粒子間力量達到力平衡則會而形成穩定的分散油，其液滴大小約為 $20\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ 。如果水相中游離的油滴通過界面活性劑的化學作用達到穩定則會形成 o/w 型乳化懸浮液，成為乳化油，液滴尺寸 $<20\text{ }\mu\text{m}$ 。[8]水相中油滴的分散程度、粒徑大小和穩定性可做為選擇油水分離技術的依據。

2-2 乳化劑種類及其選擇依據

本研究設定為環境中受水包油污染之狀態，透過添加界面活性劑 Tween 60 製作油水混合系統，用以模擬實際污染狀態 o/w 型乳化懸浮液，以觀察生物纖維膜於混合均勻之水包油乳化液的分離效果。乳化劑的選擇是以親水親油平衡值(HLB 值，hydrophilic-lipophilic balance)為依據，該值是用來表示表面活性劑親水或親油能力大小的值。1949 年 Griffin 提出了 HLB 值的概念。將非離子表面活性劑的 HLB 值的範圍定為 $0\sim 20$ ，將疏水性完全飽和烷烴基組成的石蠟 HLB 值定為 0 ，將親水性氧乙基組成的聚氧乙烯 HLB 值定為

20，其他的表面活性劑的 HLB 值則介於 0 ~ 20 之間。HLB 值越大其親水性越強，HLB 值越小其親油性越強，其中 Tween 60 為 HLB 值 14.9 的非離子水溶性表面活性劑，傾向於形成 o/w 微乳液。
[9]

2-3 油水分離方法

傳統的水包油型分離有以下幾種方法：

1. 重力分離法[10]

重力分離法主要是指依多相介質間所受的重力不同，而實現多相分離過程的方法，當多相介質進入重力式分離器後，由於密度不同因此產生重力差，進而使密度較重者在重力作用下發生沉降，密度較輕者則析出，從而完成多相分離任務。

根據 Stoke's 定律，油滴的上升速率可以通過改變油密度、水黏度、水密度或油滴尺寸來改變。Stoke's 定律如下公式所示：

$$V = \frac{g(d_w - d_o)D^2}{18\mu}$$

其中 V = 油滴上升率，g = 重力加速度， d_w = 水密度， d_o = 油密度，D = 油滴直徑， μ = 水粘度。

2. 離心分離法

離心分離法已廣泛應用於含油廢水處理，利用高速旋轉設備產生離心力，可以在短時間內分離出不同密度的組成（如油、污水或固體）。為了提高離心性能和降低能耗，需要通過預處理降低含油污水的粘度，如添加有機溶劑、破乳劑或直接加熱。離心是一種相對乾淨、技術成熟、分離效果良好的處理技術，然而離心處理過程需要高能量消耗以產生足夠的離心力將油水分離，成本較高，此外用於預處理的破乳劑和有機溶劑等化學品不僅增加成本，還可能造成二次污染。

3. 電化學法[10][11][12]

電化學分離法為透過施加電流於含油廢水中使廢油中的油乳液不穩定。電浮選和電脫法是常用於含油廢水的兩種電化學方法。

電浮選的原理為將水離解產生 H 和 O₂，O₂ 小氣泡具有小粒徑，範圍為 20-50 微米之間。這些微型泡沫可快速吸收乳化油滴和其他懸浮廢物，形成漂浮在水面上的較大塊狀物。O₂ 小氣泡具強大的吸附能力和氣泡的浮動負荷能力可迅速浮選分離和有效除油。

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，極化後的液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

以如下公式表示：

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

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

液滴運動阻力 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； $|u - v|$ 為液滴與周圍流場的相對速度； A_p 為液滴的有效橫截面積。當 $F > f$ ，液滴會相向移動；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。液滴相向運動並以一定的速度碰撞，如果動能足以破壞液滴表面的界面膜，兩者便會聚並形成大液滴，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。

電化學方法效果取決於電極材料的性質，不同類型的導電材料如鐵和摻雜鋁和硼的金剛石已被廣泛用作電極材料，然電極的成本高、維護不易、此外電化學法產量低、以及所產生的大量污泥需二次處理等缺點成為電化學法發展的阻礙。

4. 超聲波法 [13]

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，使油品介質和液滴一起振動的過程中，液滴相互碰撞、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。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。

5. 吸附法[14]

吸附法利用親油材料，吸附廢水中的溶解油及其他溶解性有機物，如活性炭、膨潤土、沙、煤、玻璃纖維、有機黏土、共聚物、沸石和樹脂等，可吸附廢水中的分散油、乳化油和溶解油。

吸附劑的吸附量可由吸附等溫線求得，當油水系統達到平衡時，油滴從液相吸附到吸附劑表面使該物質兩相之間的熱力學達到平衡；也就是說，溶質吸附在吸附劑表面上的速率與從吸附劑表面解吸的速率相同。

Langmuir 等溫線描述在恆定溫度下固相和液相之間溶質的平衡分佈，並解釋吸附過程。

Langmuir 等溫線如下公式所示：

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + bC_e}$$

其中 q_e 為每單位重量吸附劑的吸附量 (mg / g)， C_e 是吸附完成後溶液中吸附劑濃度 (mg / L)， K_L 是吸附的溶質量/ 在表面上形成單層吸附劑的單位重量 (mg / g)， b 是能量或淨吸附焓相關的常數。

最常用的吸油材料為活性碳，由於活性碳的吸附量有限 (約 30 ~ 80 mg/L)，一般只作為含油廢水的最後一級處理，可將油含量降至 0.1 ~ 0.2 mg/L，但該方法成本高，無法再利用等缺點，使其在使用上受到限制，應用於大規模處理含油廢水仍有難度。

6. 溶氣浮選法[15][16]

溶氣浮選法是利用水在不同壓力下溶解度不同的特性，對水加壓加氣，增加水的空氣溶解量，並以氣浮機產生大量微小氣泡，利用吸附作用使氣泡與污水中的細小油粒結合而形成絮狀物，造成密度小於水的狀態並依浮力作用使絮狀物浮出水面，達到分離目的。

7. 生物法[10]

生物處理是利用微生物代謝，使膠體、有機污染物轉化為無害物質是穩定的，生物法是利用微生物消耗界面活性劑，從而破壞油水界面膜或者是培養某種可分泌界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分離機制相當依賴油滴尺寸、黏度及油水與界面活性劑間的界面張力差異，往往無法有效移除乳化和溶解的油水，需要二次純化[17]，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。

2-4 薄膜分離技術在油水系統的應用

2-4-1 薄膜種類

薄膜的分類可依據孔徑、操作壓力分類成微濾膜(Microfiltration，簡稱 MF)、超濾膜(ultrafiltration，簡稱 UF)、奈濾膜(Nanofiltration，簡稱 NF)及逆滲透膜(Reverse Osmosis，簡稱 RO)，上述四者在工業上較為廣泛地被應用，除去顆粒的機制則取決於過濾的類型與待過濾顆粒的相互作用。下表 2 為其適用的壓力、平均孔徑與主要去除的污染物。[18]

表 2 薄膜種類之適用的壓力、平均孔徑與主要去除的污染物

薄膜程序	Micro Filtration	Ultra Filtration	Nano Filtration	Reverse Osmosis
------	------------------	------------------	-----------------	-----------------

	(MF)	(UF)	(NF)	(RO)
操作壓力 (kPa)	50~200	200~700	600~1000	1400~4200
平均孔徑 (μm)	0.1~10	0.001~0.05	<0.002	<0.001
去除污染物種	細菌、酵母 細胞、膠體 和懸浮顆粒	大分子物 質、病毒、 膠體和蛋白 質	色度、溶解 性有機物、 農藥和金屬 離子	可溶性固 體、硝酸根 和放射性核 素

微過濾 (microfiltration, 簡稱 MF) 與超過濾 (ultrafiltration, 簡稱 UF) 是薄膜處理中運用最廣的技術, 其分離機制是尺寸排除原理, 利用膜孔大小來篩選可通過的粒子與分子, 比薄膜孔徑大的顆粒便會被阻擋於膜面。依照孔徑大小, 微過濾可阻擋 0.05~10 微米的粒子; 超過濾的膜孔大約在 5~100 奈米, 其操作壓力在 0.5~2 大氣壓就可獲得有效濾速, 對大直徑的菌體, 懸浮固體進行分離, 微過濾是最早出現在德國應用在除去水中的細菌, UF 膜則用來分離粒徑較小的巨分子或所謂的膠體 (colloids), 其膜孔徑較為濾膜緊緻, 故可以生產更高品質的滲透物。

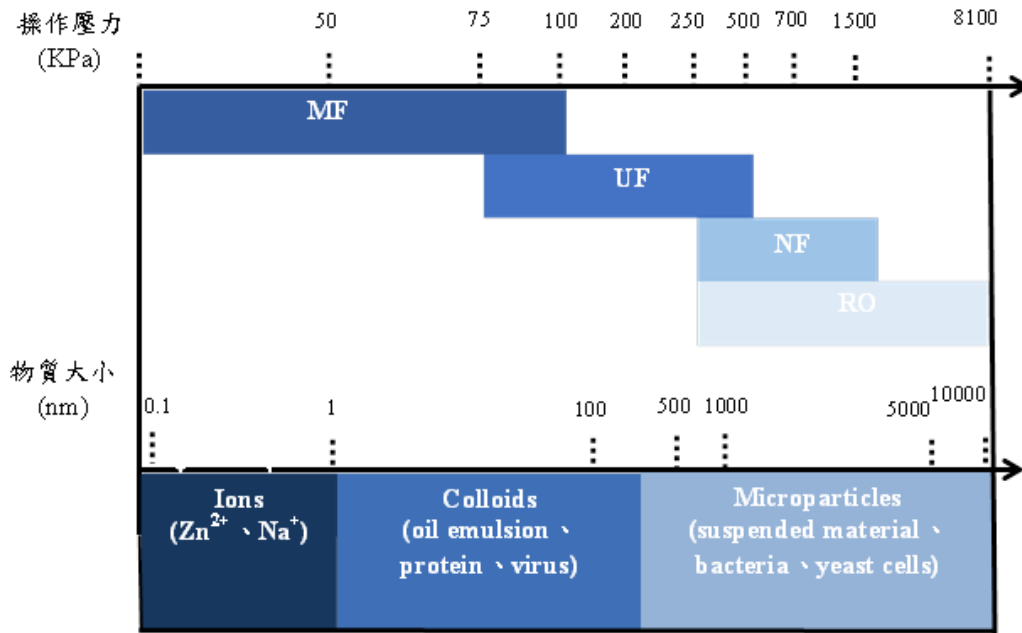


圖 1 不同薄膜過濾使用之操作壓力及過濾物質[19]

此外，又可依材質的差異概分為有機膜、無機膜及生物膜，有機膜(即高分子聚合膜)，有機聚合膜已經開發數十年，且已商業化生產，常用於MF和UF的商業聚合物為聚醚砜(PES)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚偏二氟乙烯(PVDF)。而在常用的有機膜中，除PES外，上述所提的聚合物都是非常疏水的。疏水性為造成容易積垢的原因之一，積垢使薄膜的分離效率下降，此外不同的積垢型式也使薄膜清洗效果不佳，難以再利用，為目前疏水膜最大的挑戰。疏水膜為了防止積垢，常在製膜前添加親水溶劑改質聚合膜，或是在膜表面上嫁接或塗覆親水聚合物，儘管積垢可以減少，但是效果仍然有限[20]。此外PE、PP和PTFE在室溫下不溶於有機溶

劑，製造程序較繁雜。

雖然有機膜已穩定發展，但具有優異化學和物理性質和可重複使用性的無機膜也開始受到關注，常見的無機膜有陶瓷膜和碳膜，而氧化鋁，二氧化矽，二氧化鈦等的混合物也常作為無機膜商業化的材料[21]。與有機膜相比，無機膜如陶瓷膜，具有相對小的孔徑和較高的孔隙率，導致良好的分離特性和滲透通量，此外具有良好的化學穩定性也使薄膜壽命較有機膜長，此外高的親水性的無機膜也較疏水的有機膜更不易形成積垢[22]。縱然無機膜有許多的優點，但無機膜價格而貴、易脆且無法被生物分解等缺點，使無機膜的應用受到限制。表 3 為有機、無機膜差異分析表。

表 3.有機膜、無機膜優缺點分析

	種類	優點	缺點
有機膜	PVDF 膜 PTFE 膜	容易取得、製備簡單且 價格便宜，廣泛運用	不耐高溫、滲透率低， 膜性能會隨使用時間 的增加而降低
無機膜	陶瓷膜 玻璃纖維膜	耐化學腐蝕、去除率 高、熱穩定性佳、化學 穩定性佳、使用壽命長	脆性較大、彈性小、易 碎、製備成本較高

由於有機膜與無機膜具有上述之缺點，故我們選用近年來新興的生物纖維膜做為本研究過濾油水乳化液之分離膜材料。相較於其他材料，生物纖維膜具有優良的化學穩定性、高機械強度、生物可分解性等優點，此外，利用生物纖維膜特殊的三維結構及親水、疏油的特性，配合壓力的調控，能有效將油水進行分離。

2-4-2 生物纖維膜的結構及特性

多年來，纖維素已被用作製備薄膜的原料，纖維素是最豐富的自然原料之一，其成本低廉且容易獲得的碳水化合物聚合物，傳統多從植物或其生成的廢物中提取，目前被應用於不同的領域中。但植物纖維通常含有半纖維素及木質素，必須經過化學處理才能獲得純化的纖維[23]。1988年 Brown[24]發表了生物纖維素，其具有與植物纖維素同化學結構，但生物纖維結構僅由葡萄糖單體所組成如圖 2 所示，不須繁複的化學處理純化纖維，此外生物纖維具有許多優異的性質，如獨特的 3D 納米結構、高吸水能力、高機械強度、高結晶度(高於 90°)[25]和可生物降解等[26]。過去生物纖維因具有高吸水性及高保水能力，因此多應用於生物醫學領域如傷口的修復或血管再生等，鮮少應用於其他領域。近年來由於生物纖維獨特的三維結構和優異的性能，開始應用於分離氣體，2014年 Yanin Hosakun 等人[27]，將 *Acetobacter*

xylinum 細菌製備的薄膜，探討 CO₂ 和 CH₄ 的分離性能。而生物纖維膜除了上述優點外，其還具有多孔、具網狀結構和小孔徑，此外生物纖維膜表面的羥基使其成為高度親水的材料[28]，因此被認為適合作為過濾材[29]，然而，使用生物纖維作為超濾膜尚未廣泛研究，發表的研究相對較少，因此本篇利用生物纖維膜的親水及疏油、孔徑小等特性，配合壓力的調控，能有效將油水進行分離，再透過鹼處理(於 2-4-4 節說明)調整生物纖維膜的吸水性能，期望提升薄膜的滲透通量。

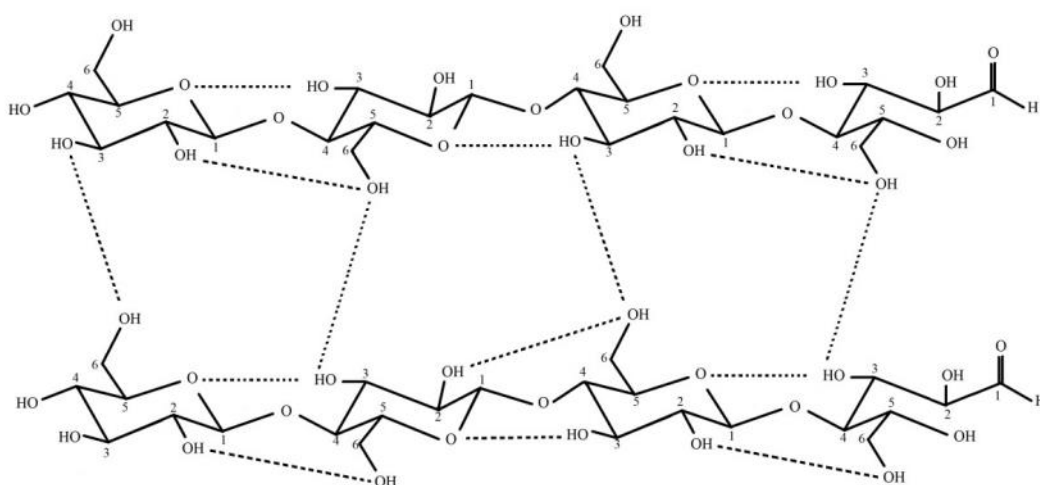


圖 2 生物纖維膜化學結構[30]

2-4-3 生物纖維膜之合成方法[25]

最常用於生產生物纖維研究的細菌為 *Acetobacter* (現改稱為 *Gluconoacetobacter*) *xylinum*，因為此種能夠從碳/氮源生產出纖維素。

微生物透過酶、催化複合物和調節蛋白的多步驟反應合成纖維

素，當使用葡萄糖作為合成所需之碳源時，其合成過程如圖 3 所示。首先由葡萄糖激酶磷酸化葡萄糖，在由磷酸葡萄糖苷酶將葡萄糖-6-磷酸 (Glc-6-P) 異構化為葡萄糖-1-磷酸 (Glc-1-P)，後在透過 UDPG-焦磷酸化酶 (UGPase) 合成 UDP 葡萄糖 (UDPGlc)，最後與纖維素合成酶反應。UDPGlc 是許多生物中常見的物質，可做為纖維素前體，而 UGPase 為在纖維素合成中重要的角色，它在可生產纖維素的細菌與微生物中的活性比非生產纖維素的細菌高約 100 倍。UDP 葡萄糖 (UDPGlc) 與纖維素合成酶反應，形成 1,4-素合葡聚糖鏈。1,4- β -葡聚糖鏈於微生物或細菌的細胞外膜和細胞質間聚合和結晶成纖維素分子。纖維素分子在細菌內合成後，透過旋轉輸出纖維素至細胞外以形成原纖維，其直徑約為 2-4nm，並這些原纖維組裝成約 80nm 的帶狀纖維，大量的纖維於細胞外形成如網狀的生物纖維薄膜。

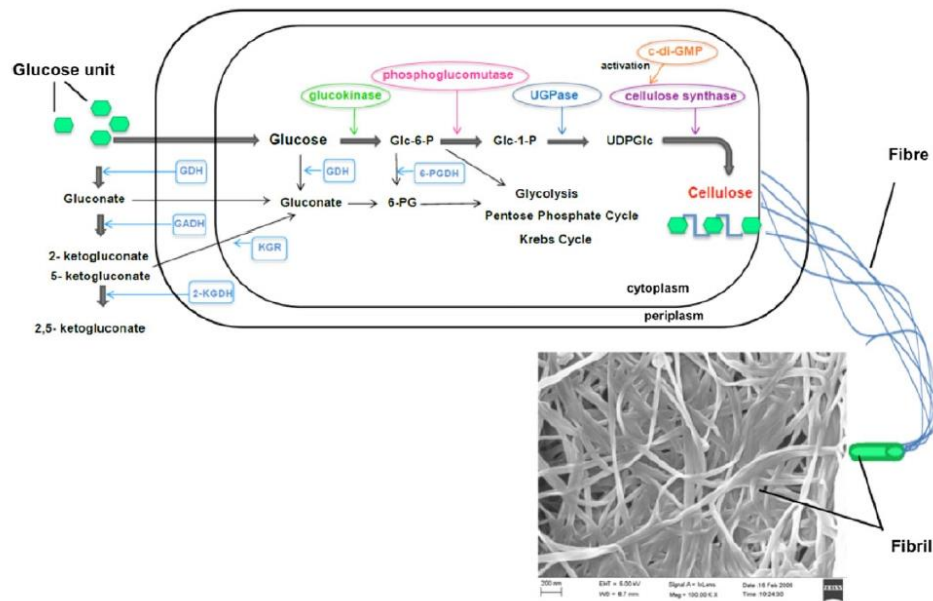


圖 3 A. xylinum 的代謝途徑和纖維素分子生成示意圖

2-4-4 生物纖維膜之鹼處理機制[31]

過去針對鹼處理對於纖維的影響已有許多研究，近年來已證實鹼處理可以改變生物纖維的結構，因此利用鹼處理來調整生物纖維的機械性能，可使其應用更為廣泛。

將生物纖維置於常溫的 NaOH 溶液中，纖維間的強氫鍵受到破壞並形成 Na-纖維素(如圖 4 所示)，此外纖維素微晶也會隨之膨脹，這是因為濃縮的 NaOH 溶液滲透入天然晶體中的增加了平行纖維素鏈之間的橫向間隔(如圖 5 所示)，並導致微纖維的膨脹和鈉原子取代原先的氫鍵的位置。形成的鹼纖維素的型態 (Na-纖維素 I 或 Na-纖維素 II) 將取決於鹼濃度、溫度和處理時間。

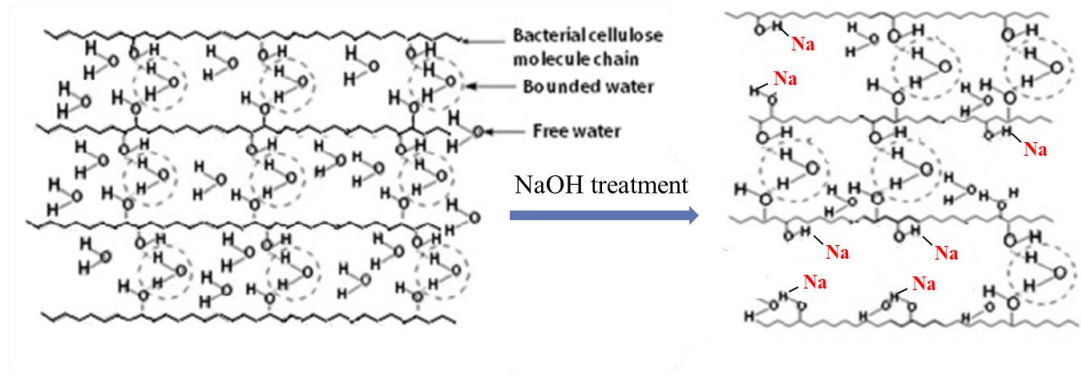


圖 5 Na-纖維素生成之示意圖

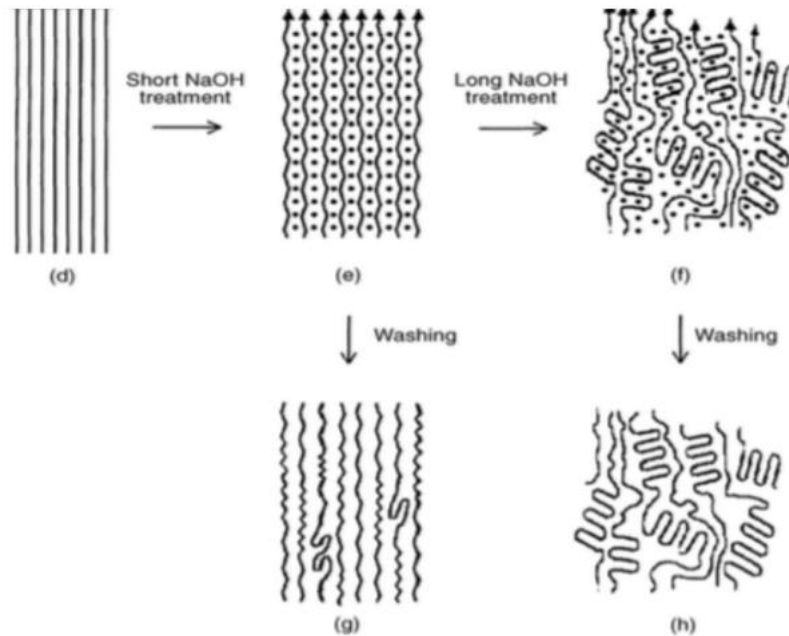


圖 6 鹼洗機制示意圖[31]

2-5 薄膜過濾方式

薄膜程序依過濾之進料流方向可分為垂直式過濾 (Dead-End filtration) 與掃流式過濾(Cross-Flow filtration)。如下圖 4 所示。

垂直式過濾為過濾之進流方向與薄膜垂直，施加壓力於進料後，流體的運動方向與膜面垂直，粒徑大於膜孔徑的粒子滯留於膜面，其

餘受跨膜壓，迫使流體通過膜的孔隙，從而產生澄清的滲透物。在垂直過濾過程中，顆粒隨過濾過程而積聚，並且形成溶質層(濾餅層)，流體流動阻力增加，滲透物通量便急劇減少。

掃流過濾進料流動方向平行於膜面，部分通過濾膜成為濾液，另一部分則流出膜組而使濃度提高，因此稱為濃縮液。利用掃流所產生的濾面剪切應力會掃除部分膜面的粒子，可抑制濾餅生長、減緩濃度極化現象，因此當濾餅層成長至一定厚度時，就停止再成長，濾速也就不再明顯降低，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，目前因受限於實驗室的設備，仍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，因此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。

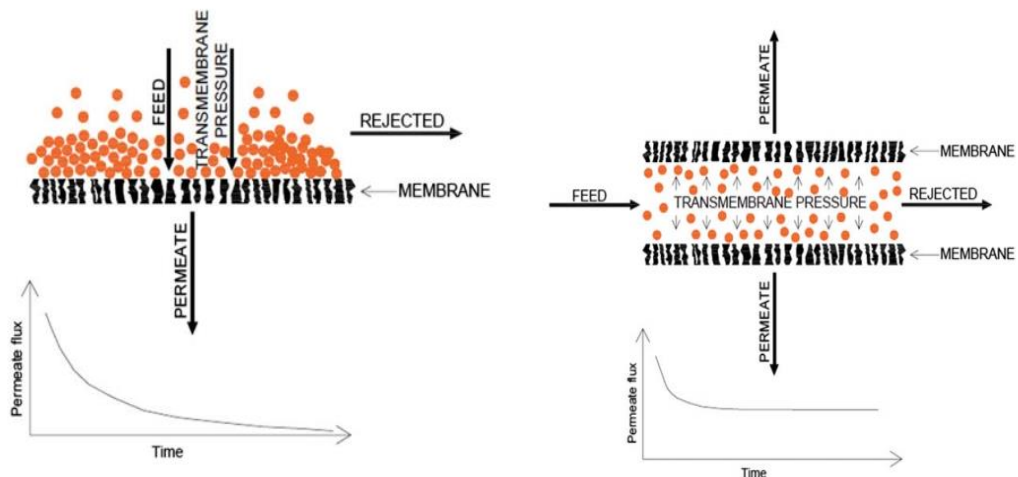


圖 7 薄膜過濾方式 (a)垂直過濾 (b)掃流過濾[19]

2-6 親水膜之分離原理

含有強界面活性劑的油水乳化液體系中，界面活性劑會大幅降低油水兩相間的界面張力，使乳化液穩定。如圖 8a 所示為水包油體系，以親水膜為例：被界面活性劑包裹的液滴(油滴)穩定存在，並在膜面聚結，由於界面活性劑的存在，當與其他液滴碰撞時也不會聚結在一起，油滴粒徑遠大於膜孔徑，伴隨進料液的高速流流動，在跨膜壓差的驅動下，沿著流動方向水包油液滴發生形變被擠入狹窄的膜孔中。如圖 8b 所示：水包油液滴與膜孔壁面發生激烈的擠壓、碰撞、和摩擦，從而促進了界面活性劑剝離，於是油、水相皆被釋放，水相與膜孔壁面發生直接接觸，根據流動的乳液經過微孔膜與孔壁的相互作用原理，水相逐漸在孔壁上被吸收和聚結，變成更大的油滴，在跨膜壓差的推動下流出膜孔；而油相則因為薄膜的親水性能被截流，達到破乳效應並實現油水分離，如圖 8c 所示。膜材料和跨膜壓差促進油包水液滴的變形並最終導致乳液液滴破裂。在這個過程中油水兩項的潤濕性差異和速度梯度是影響破乳效應的兩個重要影響因素。[17]

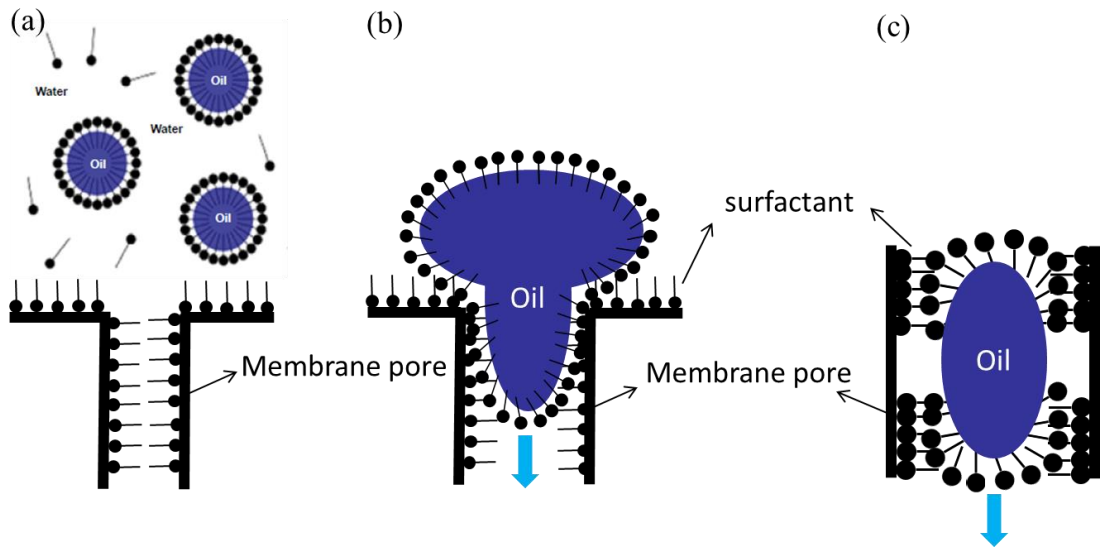


圖 8 親水膜分離水包油乳液原理示意圖:(a) 含界面活性劑的乳液液滴於膜表面(b) 乳液受壓力擠壓進入膜孔(c) 界面活性劑於膜孔中被剝離

2-7 薄膜積垢機制與模型

薄膜過濾技術所遇最大的使用限制就是膜積垢問題，當積垢到達一定程度時，會造成濾膜阻塞之問題，不僅會減少滲透通量，同時也會縮短薄膜壽命以及增加操作成本[32]。為了定義積垢機制，阻抗模型由達西定律中描述，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(3)

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_0(R_t)} = \frac{\Delta P}{\mu_0(R_m + R_c)} \quad (3)$$

式中 J 為滲透液通量($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)； ΔP 為跨膜壓差(Pa)； μ_0 為進料溶液的黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)； R_t 為薄膜之總阻抗(m^{-1})可描述如(4)式

$$R_t = R_m + R_{rev} + R_{irrev} \quad (4)$$

式中 R_m 為薄膜本身阻抗，可由純水通量數據獲得； R_{rev} 為可逆

積垢，薄膜的外部阻抗，包括濃度極化、濾餅層和膠體、大分子沉積在膜表面上，其積垢可透過反洗回復通量；而 R_{ireev} 為不可逆積垢，是薄膜內部阻抗，因薄膜孔洞內部積垢所產生的阻抗[33]。

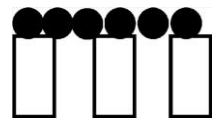

透過 Hermia 模式如(5)式，可以描述滲透液通量隨時間的變化的關係：

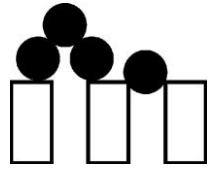
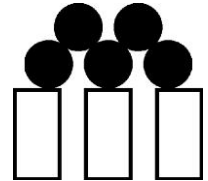
$$\frac{d^2t}{dV^2} = K\left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (5)$$

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

而在定壓下，薄膜過濾時所形成的膜孔阻塞機制亦可由 Hermia model 表示，如表 4 [34]:

表 4 薄膜孔阻塞機制

阻塞模式	阻塞參數 n	線性方程	物理意義	圖示
完全阻塞 (Complete blocking)	2	$\frac{dV}{dt} = Q = f(V)$	單層孔阻塞	
標準阻塞 (Standard blocking)	1.5	$\left(\frac{dV}{dt}\right)^{\frac{1}{2}} = Q^{\frac{1}{2}} = f(V)$	孔收縮	

中等程度阻塞 (Intermediate blocking)	1	$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{Q} = f(t)$	孔阻塞& 表面沉積	
濾餅過濾 (Cake filtration)	0	$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{Q} = f(V)$	表面沉積	

(1) 完全阻塞模式(Complete pore blocking)：

完全膜孔阻塞中，孔洞被大顆粒以單層方式阻塞孔洞，顆粒大小可假設約等於薄膜之孔徑，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。假設膜孔直徑為定值，阻塞的孔洞數量與滲透體積成正比，而完全阻塞模式可描述如方程式(5)

$$Q = Q_0 - K_1 V \quad (5)$$

式中 Q 為滲透通率； K_1 為完全膜孔阻塞係數； Q_0 為初始滲透通率； V 為滲透體積。

(2) 標準阻塞模式(Standard pore blocking)：

標準膜孔阻塞中，小顆粒會進入孔道內，並附著於孔道壁上，假設粒子小於薄膜之孔徑，因此粒子使薄膜孔洞縮小，造成滲透液通量下降，而標準阻塞模式可描述如方程式(6)

$$\frac{1}{Q} = K_2 + \frac{1}{Q_0} \quad (6)$$

式中 K_2 為標準膜孔阻塞係數

(3) 中等程度阻塞模式(Intermediate pore blocking)：

中等膜孔阻塞中，假設粒子孔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，形成一個粒子層，並以機率方式評估孔洞之阻塞量，中等程度阻塞模式可描述如方程式(7)

$$\sqrt{Q} = \sqrt{Q_0} - \frac{VK_3\sqrt{Q_0}}{2} \quad (7)$$

式中 K_3 為中等程度膜孔阻塞係數； V 為滲透體積

(4) 濾餅過濾模式(Cake filtration)：

濾餅過濾模式中，假設粒子大於薄膜孔徑，因此粒子在膜面堆積，形成一個厚粒子層，因粒子層之阻力而造成滲透通量下降，濾餅過濾模式可描述如方程式(8)

$$\frac{1}{Q} = K_4V + \frac{1}{Q_0} \quad (8)$$

式中 K_4 為濾餅過濾阻塞係數； V 為滲透體積

其中，完全阻塞模式與標準阻塞模式為內部積垢，其阻抗隨時間遞增，而濾餅過濾模式為外部積垢。

2-9 實驗參數之探討

2-9-1 鹼洗生物纖維膜濃度

生物纖維膜主要是由葡萄糖單體以大量的氫鍵鍵結而成的聚合物，鍊間與鍊間由氫鍵束縛水分子，使生物纖維膜具有高吸水性能。當生物纖維膜應用於油水分離實驗中時，吸附大量水分的生物纖維使乳液無法經過薄膜達到破乳效果，而導致滲透通量低落，分離效率不佳，為提高薄膜滲透通量，則須降低生物纖維膜的吸水性能。

於 1900 年，研究纖維溶解的學者發現，鹼溶液可以破壞纖維內部的氫鍵，而在 2010 年 Zhang 等人[35]研究不同濃度的鹼溶液對纖維的影響，發現過高及過低濃度的鹼溶液，對於氫鍵的破壞效果並不顯著。

因此本研究透過 NaOH 鹼處理生物纖維膜，以破壞纖維間的氫鍵，降低生物纖維膜的吸水性能，並且調整鹼溶液的濃度，進而達到通量提升的效果。

2-9-2 進料之界面活性劑濃度

在油水分離試驗中，薄膜分離效率與膜孔徑大小及乳液液滴大小息息相關。研究發現，油濃度和界面活性劑/油比例均對納米乳液中油滴的大小及分散性有一定的影響[36]。當界面活性劑濃度過低時，乳液乳化效果不佳，使進料中仍存在為乳化的大，而當界面活性劑濃度過高時，乳化完全後剩餘過量的界面活性劑聚集成大粒子，兩者皆

會造成薄膜孔阻塞，進而影響薄膜分離效率。因此製備各種界面活性劑/油比例的水包油乳液作為膜分離的進料溶液，並透過動態光散射儀 (DLS)，探討乳液液滴大小對於薄膜分離效率的影響。

第三章 實驗設備與方法

3-1 鹼處理生物纖維膜製備方法

本研究使用由多醣組成的生物纖維膜 $((C_6H_{10}O_5)_n)$ (逢甲大學化工系吳石乙教授提供)，將其浸泡於含有氫氧化鈉水溶液的血清瓶中，濃度分別為 3 wt.%、5 wt.%、7 wt.%、10 wt.%，在溫度 100 °C 下蒸煮一小時進行鹼洗，鹼洗後將生物纖維膜以大量清水清洗至 pH 值呈中性，並於室溫下乾燥一小時。

樣品命名以 BC-x 表示，其中 x 表示鹼洗濃度，；如 BC-10 即表示該生物纖維膜以氫氧化鈉水溶液濃度 10 wt%，鹼洗時間皆為 60 分鐘，以下所有樣品皆以此方式命名。

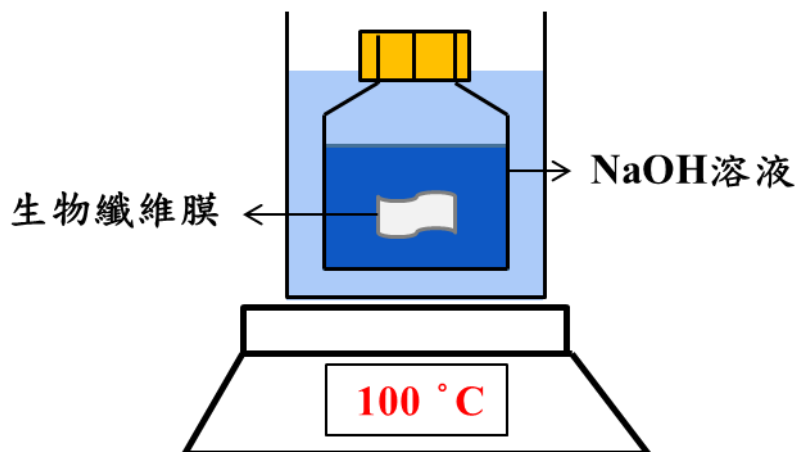


圖 9 鹼洗示意圖

3-2 油水混合液製備

本次實驗對象主要為探討親水膜對於水包油混合液之分離效果，並進行不同界面活性劑量的進料液操作條件的改變，實驗參數設定進料液含油量約為 0.1 wt.%，界面活性劑含量為油含量的 5、10、15、20、25 wt.%。配製方式為將正十六烷(n-Hexadecane，貨號為 544-76-3 從 Alfa Aesar 公司購得) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)與界面活性劑 Tween 60(Polyoxyethylene Sorbitan Monostearate，貨號為 9005-67-8 從 Sigma-Aldrich 公司購得)($\text{C}_{64}\text{H}_{126}\text{O}_{26}$)經超音波水浴震盪 60 分鐘後添加二次水持續震盪 3 小時後，形成均勻混合之乳化液。

表 3-2 本研究用水包油乳化液組成

進料液含油量 (wt%)	進料液組成 (wt.%)		
	水	正十六烷	Tween 60
0.1	99.885	0.1	0.015
	99.875	0.1	0.025

3-3 薄膜過濾設備

本研究之垂直過濾設備如圖 7 所示，進料液由中流量隔膜泵幫浦

TYP-2500 經浮子流量計(300cc/min)進入膜組，以壓力錶施加壓力於進料後，油水混合液的運動方向與膜面垂直，進行垂直過濾，被阻擋的油分滯留於膜面(濾膜面積為 0.00125 m^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秤重，並連接電腦進行記錄。

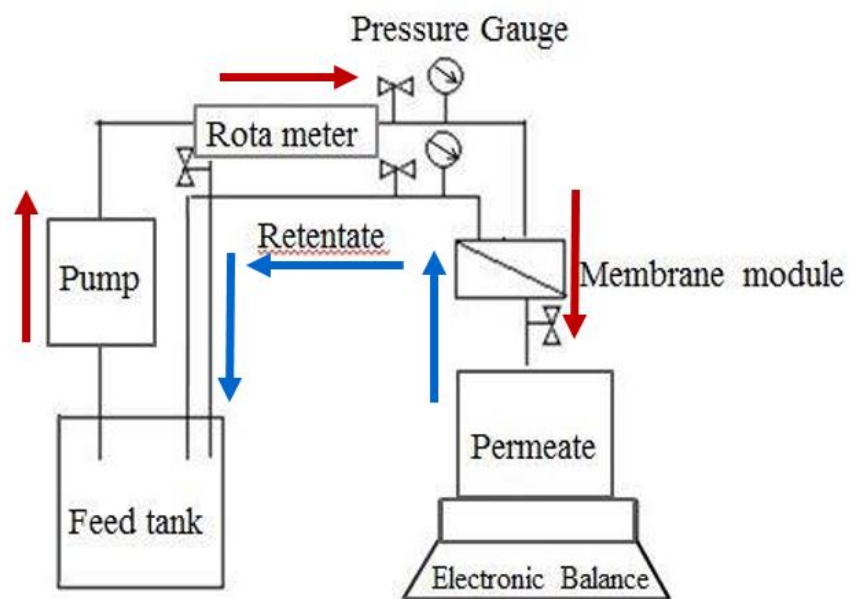


圖 10 薄膜過濾設備示意圖

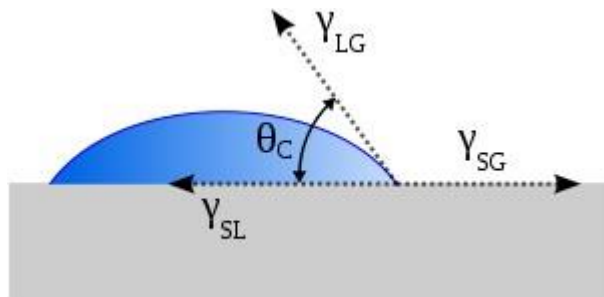
(紅色箭頭為進料路徑，藍色箭頭為回流路徑)

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)：本研究利用科技部貴重儀器中心預約國立中興大學之FE-SEM(型號:JEOL JSM-6700F)，利用電子束撞擊試片，激發出電子訊號，以分析材料表面之影像及組成，

進行觀測薄膜的表面型態及孔洞結構。

2. 全反射式傅立葉轉換紅外光譜儀(FT-IR):以FT-IR觀察薄膜官能基結構的變化。
3. 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，接觸角的量測可用以鑑定薄膜表面的親水性。其量測角度 (θ) 即為薄膜表面和液體表面張力向量間所形成的夾角，當接觸角度愈大，就表示其性質是愈疏水的。如圖所示[37]



4. 紫外光/可見光光譜儀(UV-vis spectrophotometer):測量濾液中正十六烷濃度，用以計算薄膜阻絕效率。

第四章 結果與討論

本研究將探討薄膜製備參數對薄膜通透量之影響以求得最佳製備條件。此外，本實驗也將討論不同界面活性劑含量的進料液對於薄膜分離油水效能的影響，並配合跨膜壓的調整，求得最佳的操作條件，並輔以生物纖維膜結構分析-SEM、接觸角、膜孔徑等特性分析評估

薄膜之過濾成效與積垢膜型。

4-1 鹼洗濃度差異

本實驗分別以 3 wt%、5 wt%、7 wt%、10 wt% 不同氫氧化鈉鹼處理生物纖維膜，並將其進行特性分析以及滲透試驗。

本研究欲透過鹼溶液濃度的提升，使薄膜的孔徑縮小以及降低生物纖維的吸水性能，並透過接觸角與 SEM 的量測，以及滲透實驗過程了解鹼溶液濃度對薄膜性能之影響。

4-2 生物纖維膜結構分析-SEM

為了解在不同鹼處理條件下生物纖維膜的結構變化，本研究將生物纖維膜以倍率 10,000 進行表面的 FESEM 分析。如圖 4-1 所示，由於鹼溶液會使纖維收縮，可以發現相較於未鹼洗的生物纖維膜，薄膜會隨著鹼洗濃度的提升，膜表面孔徑逐漸的縮小。此外，如圖 4-2 所示，可以發現鹼洗時間也會影響薄膜的表面特性，隨鹼洗時間增加，薄膜表面孔洞亦會逐漸縮小，而在鹼洗時間為 75 分鐘時，薄膜則會收縮至接近無孔的狀態。為使薄膜具有高阻絕效果且仍保留孔洞，因此本研究皆以鹼洗 60 分鐘進行不同濃度鹼洗生物纖維膜之滲透試驗。

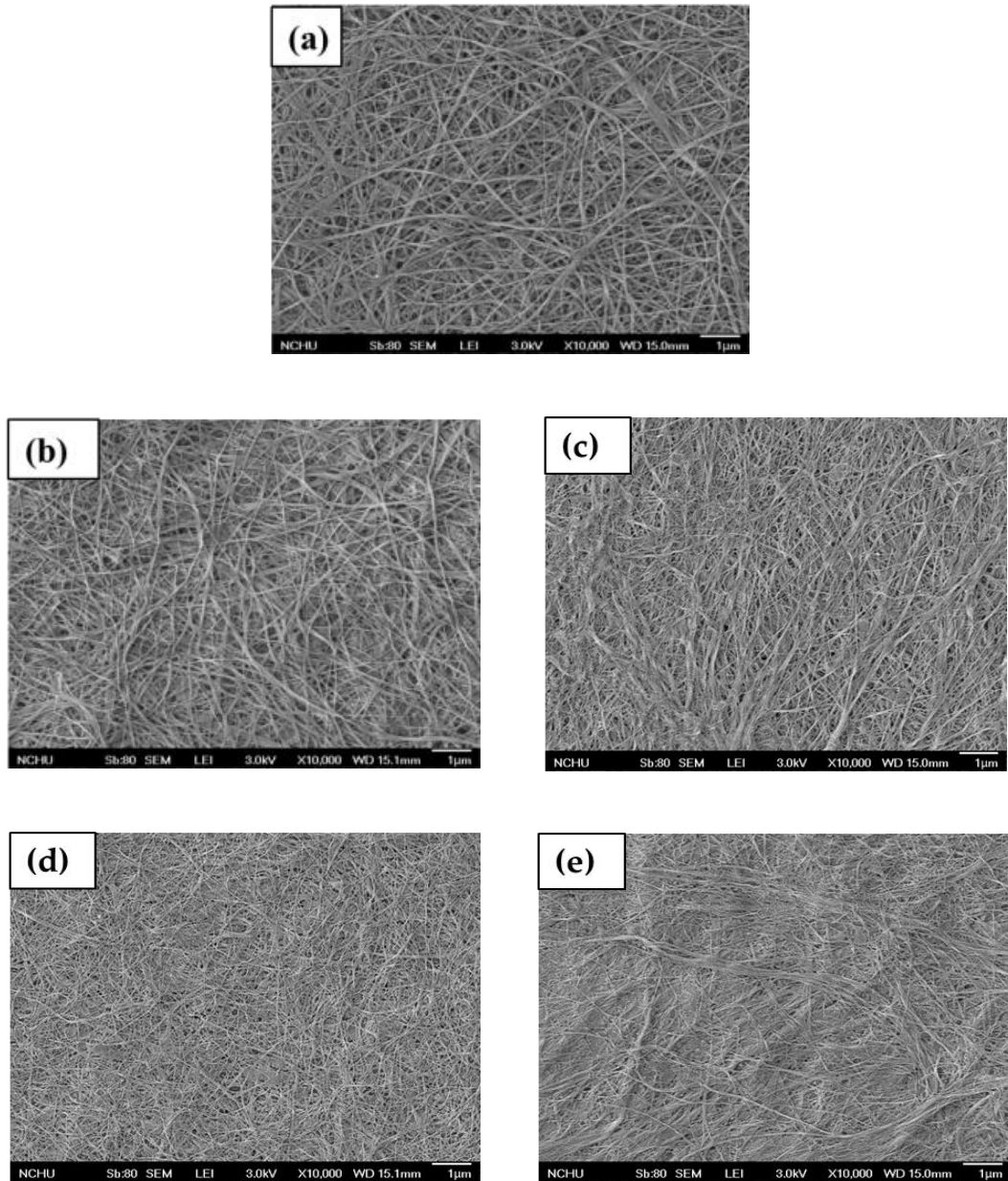


圖 4-1 鹼洗濃度對生物纖維膜表面 FE-SEM 形態之影響：(a)未鹼洗、(b)3 wt%、(c)7 wt%、(d)10 wt%之鹼洗液濃度。(鹼洗時間皆為：60 分鐘)

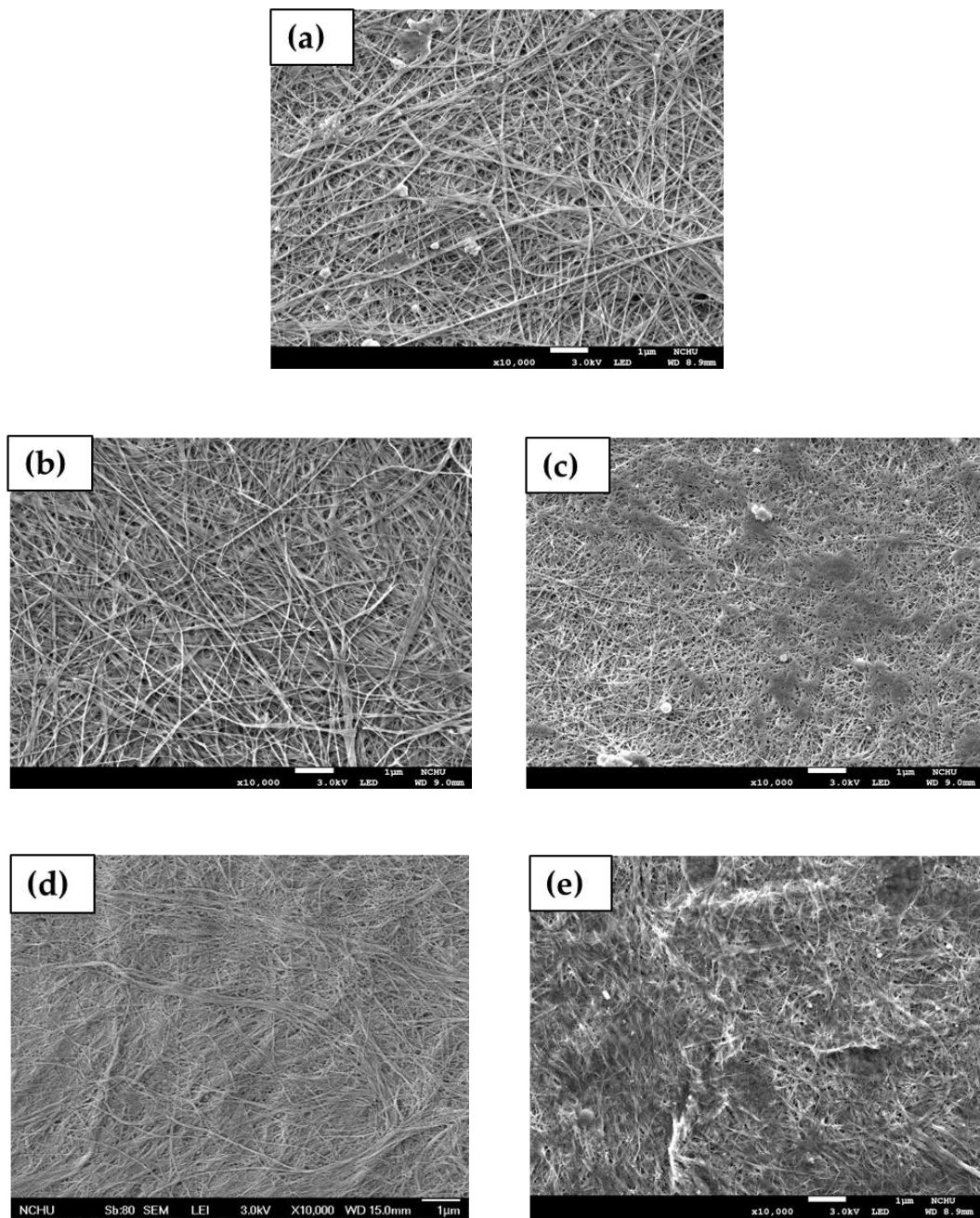


圖 4-2 鹼洗時間對生物纖維膜表面 FE-SEM 形態之影響：(a)15 分鐘、(b)30 分鐘、(c)45 分鐘、(d)60 分鐘、(e)75 分鐘之鹼洗液濃度。(鹼洗濃度皆為：10 wt%)

4-3 生物纖維膜結構分析-FTIR

為了瞭解生物纖維膜的表面官能基，本研究使用傅立葉轉換紅外

線光譜進行分析，如圖 4-3 光譜所示，於約 1430 cm^{-1} 處的吸收帶為 CH_2 的對稱彎曲， 1060 cm^{-1} 處的波峰是由 C-O 對稱拉伸造成， 1163 cm^{-1} 和 2919 cm^{-1} 處的波峰則為 C-O-C 不對稱拉伸和 C-H 拉伸，而位於 3346 cm^{-1} 的峰值為影響纖維吸水及親水性能的 O-H 基團拉伸頻率。

由圖 4-3 光譜所示，當鹼洗濃度增加，生物纖維膜於 3346 cm^{-1} 的吸收強度逐漸降低，證實了纖維素分子之間的氫鍵會被鹼溶液破壞，氫鍵的弱化使纖維間因氫鍵而吸附的自由水脫離，降低薄膜的吸水性能。

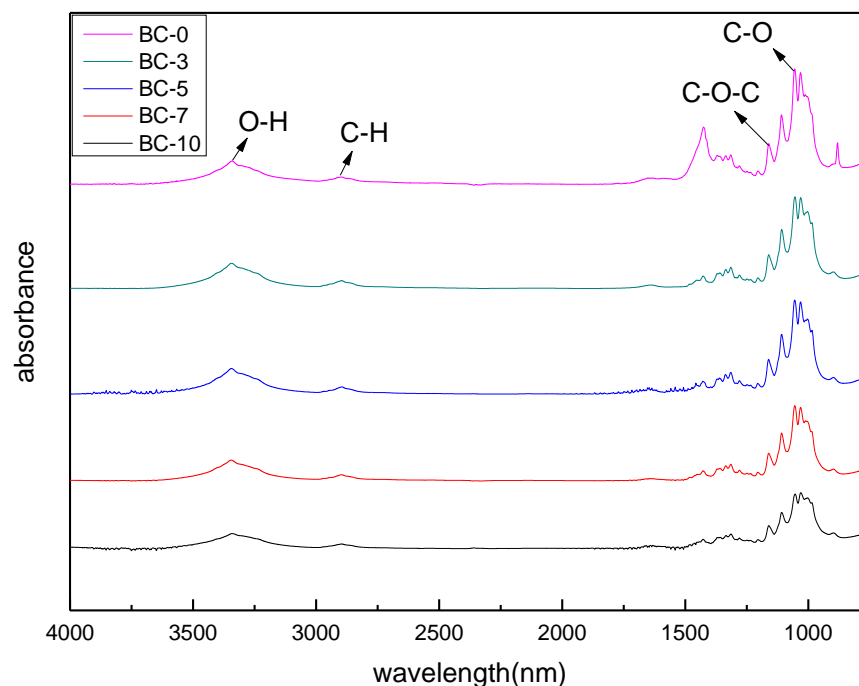


圖 4-3 生物纖維膜經不同鹼洗濃度後之 FTIR 圖譜

4-4 接觸角分析

透過接觸角的量測，可以分析薄膜表面之親疏水性質，一般而言，當液滴與薄膜的接觸角小於 90° 時，可稱之為親水表面，而接觸角越小，則其表面傾向親水特性，反之則傾向疏水特性。圖 4-4 為鹼洗前後生物纖維膜的接觸角量測結果，未經鹼處理的生物纖維膜水接觸角為 24.75° ，是高親水性材料，而當鹼洗濃度增加，薄膜由於表面親水的 OH 基團被移除使其接觸角有略微上升的現象，鹼洗濃度為 3wt%、5 wt%、7 wt%、10 wt% 之接觸角分別為 26.06° 、 29.92° 、 34.39° 及 35.58° ，接觸角仍然低於 90° ，生物纖維膜依然為極親水的膜材料，仍適用於水包油乳液的分離試驗。

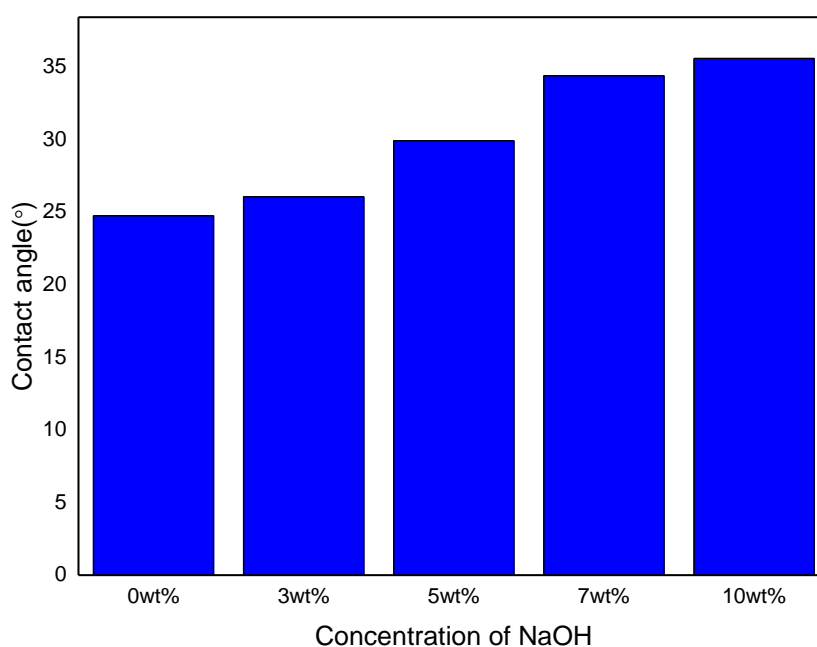
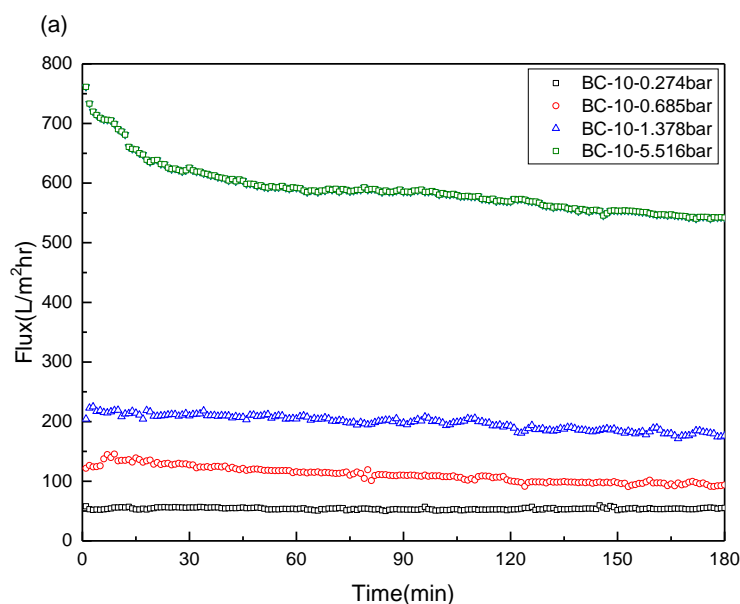


圖 4-4 生物纖維膜經不同鹼洗濃度後之水接觸角。

4-5 油水滲透實驗

4-5-1 不同跨膜壓的影響

圖 4-5 為不同操作壓力下之滲透通量圖，分別為 0.274、0.685、1.378、5.515 bar，使用鹼洗濃度為 10wt% 之生物纖維膜進行討論，由圖中可以觀察到純水滲透通量會隨壓力增大而明顯的上升，而在油水過濾試驗中，亦會隨壓力增大則滲透通量明顯上升，其滲透通量由 8 L/m²hr 提升至 18 L/m²hr，這是由於施加的壓力增加，進料液會更快速地進入膜孔且更容易使乳液的界面活性層剝離，達到更好的破乳效果。



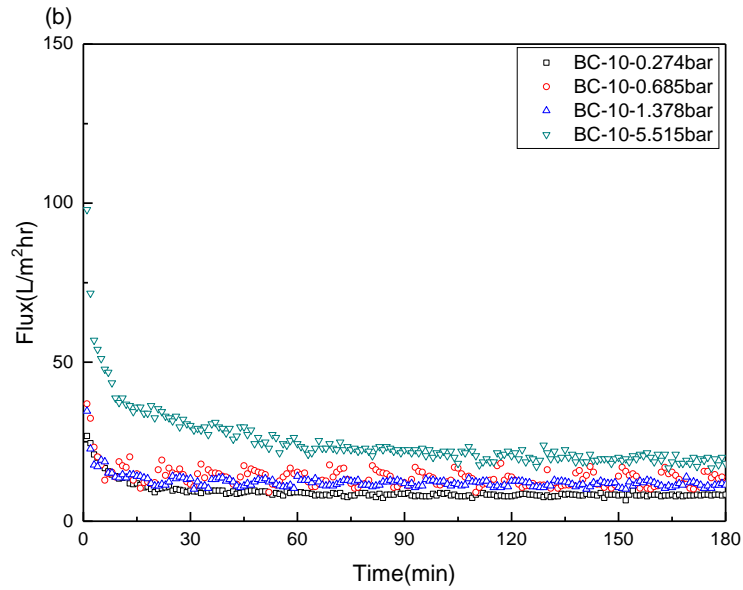


圖 4-5 跨膜壓對滲透通量之影響(a)純油通量(b)油水通量(鹼洗濃度 10wt%，界面活性劑/油 比例為 0.15)

圖 4-6 為滲透端的油阻絕率，在高跨膜壓下其油阻絕率仍然達 99.99%以上，為達到高通量高阻絕之效果故後續探討不同鹼洗濃度及不同界面活性劑濃度之滲透試驗皆選擇跨膜壓為 5.515 bar 進行操作。

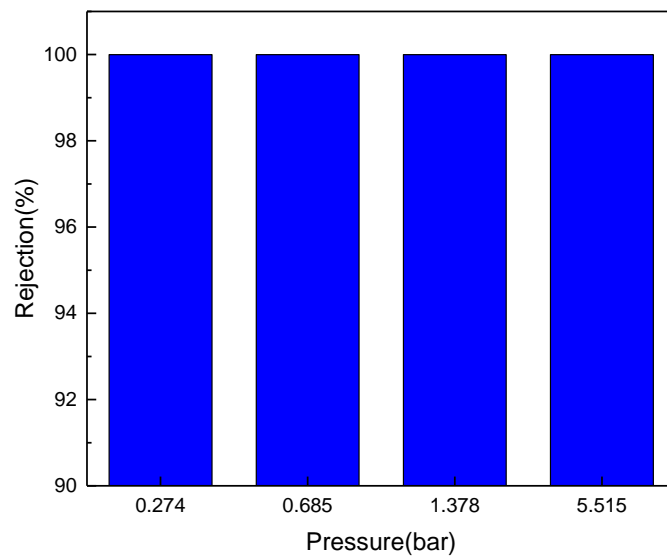


圖 4-6 滲透液之油阻絕率與操作壓力之關係圖

4-5-2 不同鹼洗濃度的影響

本研究中亦針對不同鹼洗濃度之生物纖維膜，分別進行純水及油水混合液之滲透實驗，探討不同鹼洗濃度對於油水分離之效能影響。

圖 4-7 可發現隨著鹼洗濃度提高，純水的滲透通量明顯上升，主要因為當鹼洗濃度越高，高濃度鹼溶液會破壞纖維間吸附水的氫鍵，使水分子更易通過而使通量提升。

油水的滲透通量如圖 4-8 所示，可發現相較於未鹼洗膜，鹼洗濃度為 3 wt% 時，其油水通量會由 21 L/m²hr 提升至 36 L/m²hr，而當鹼洗濃度提高至 5 wt%-10 wt% 時，油水的滲透通量則會隨鹼洗濃度增加而降下，此現象可由 SEM 解釋(圖 4-1)，鹼溶液會使薄膜收縮，使膜表面孔徑縮小，油水乳液便可能於膜表面或膜孔中形成積垢，造成油水滲透通量下降。

由圖 4-8 可得知，在阻絕率方面，鹼洗濃度的增加，並不會影響生物纖維膜的阻絕效果，其阻絕率仍保持在 99.99% 以上。綜合上述，最佳的鹼洗條件應為鹼洗濃度 3 wt%，可達到提升油水通量且高阻絕之效果。

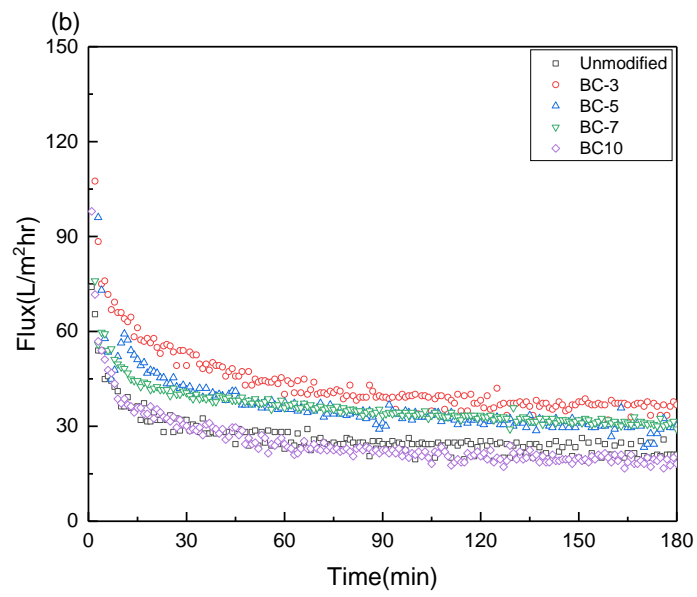
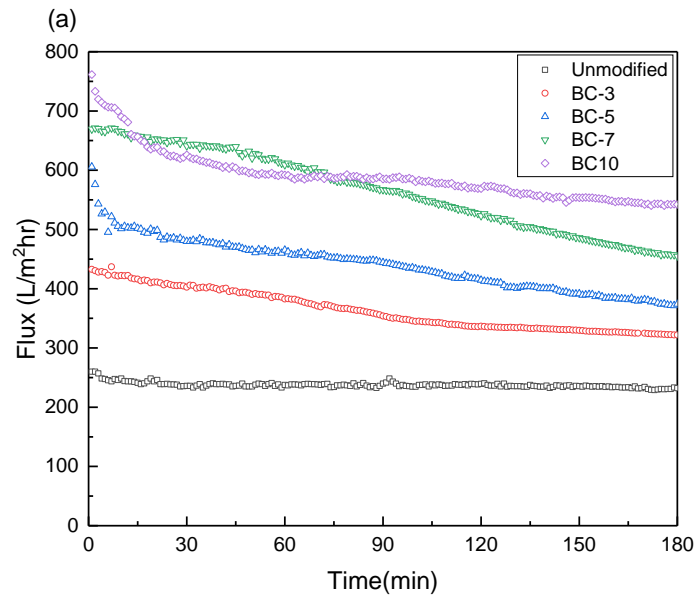


圖 4-7 不同鹼洗濃度對滲透通量之影響(a)純水通量(b)油水通量 (操作壓力 5.515 bar，界面活性劑/油比例為 0.15)

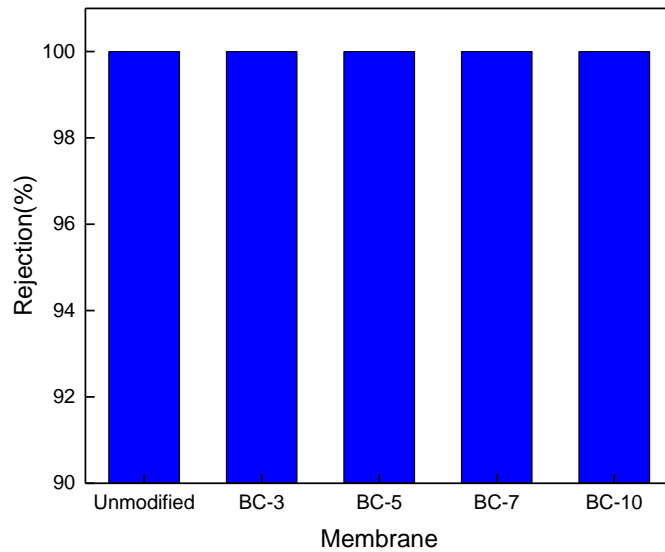


圖 4-8 薄膜之阻絕率與鹼洗濃度之關係圖(操作壓力 5.515 bar，界面活性劑/油比例為 0.15)

4-5-3 界面活性劑/油比例的影響

圖 4-9 為不同界面活性劑/油比例之滲透通量圖，分別為 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25，使用鹼洗濃度 3 wt%之薄膜進行討論，跨膜壓為 5.515 bar，由圖中可以觀察到，由於鹼洗濃度皆為 3 wt%，故純水的滲透通量相近，而油水滲透通量則會受到界面活性劑/油比例的影響，當界面活性劑/油比例為 0.10 時，其滲透通量為 51.59 L/m²hr，顯著高於其他操作壓力，這可能是因為界面活性劑與油乳化完全，形成顆粒較小的乳液，較小的乳液較不容易於膜表面形成積垢，因此使得通量大幅增加。而在界面活性劑/油比例為 0.25 時，其油水滲透通量大幅下降至 8.12 L/m²hr，此結果可能是因為過量的界面活性劑會聚

集成大顆粒的界面活性劑分子，並通過表面進入薄膜，內部的纖維吸附界面活性劑分子形成內部積垢，或是部分界面活性劑分子於薄膜表面形成孔阻塞。

圖 4-10 為不同界面活性劑/油比例之阻絕率，可得知調整進料的界面活性劑含量，並不會影響生物纖維膜的阻絕效果，其阻絕率仍皆達 99.99% 以上。

為了解界面活性劑與油之乳化效果及乳液的粒徑分佈，本研究進行 DLS 測試，如圖 4-11 所示，當界面活性劑/油比例為 0.10 時，界面活性劑與油乳化完全，其乳液的平均粒徑越小，且無大顆粒存在，當界面活性劑/油比例小於 0.10 時，界面活性劑含量不足時，油滴無法乳化完全，小油滴聚集成大油滴，使乳液之平均粒徑較界面活性劑/油比例為 0.10 時來的更大，而當界面活性劑/油比例大於 0.10 時，界面活性劑開始過量，聚集的界面活性劑分子使平均粒徑增加，且有大顆粒分佈於乳液中。

綜合上述，當界面活性劑/油比例為 0.10 時，可達到最佳之油水滲透通量且效果仍可達到 99.99 %。

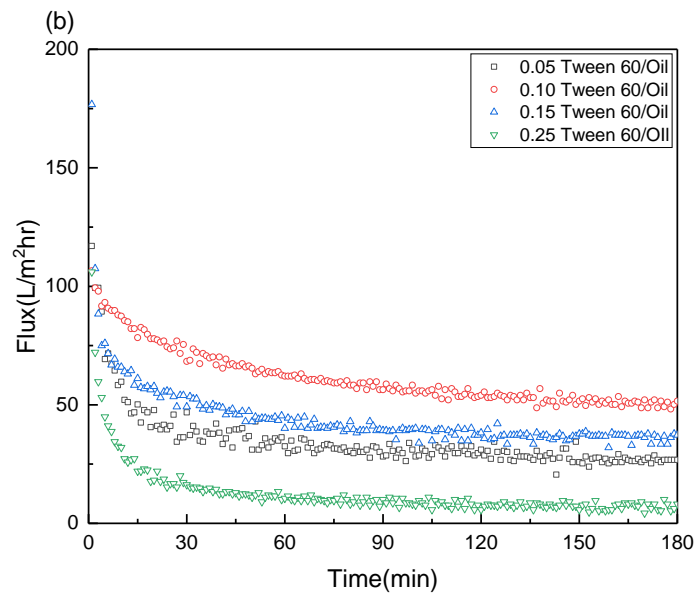
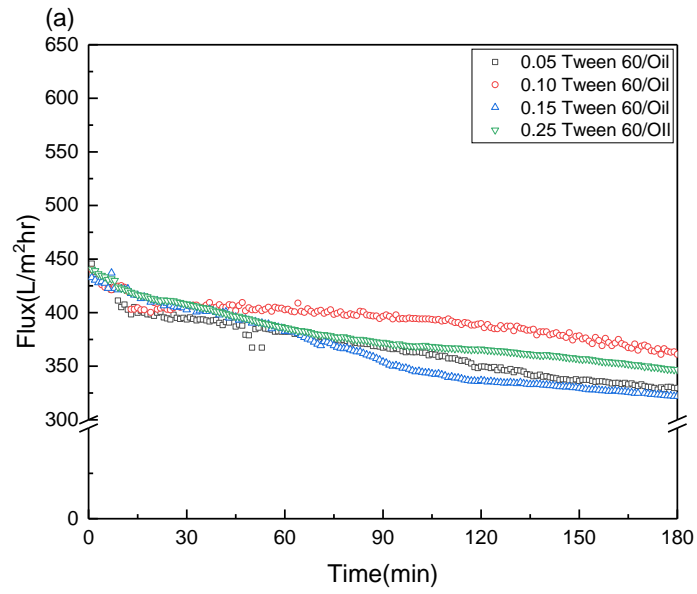


圖 4-9 界面活性劑/油比例對滲透通量之影響(a)純水通量(b)油水通量(操作壓力 5.515 bar，鹼洗濃度為 3 wt%)

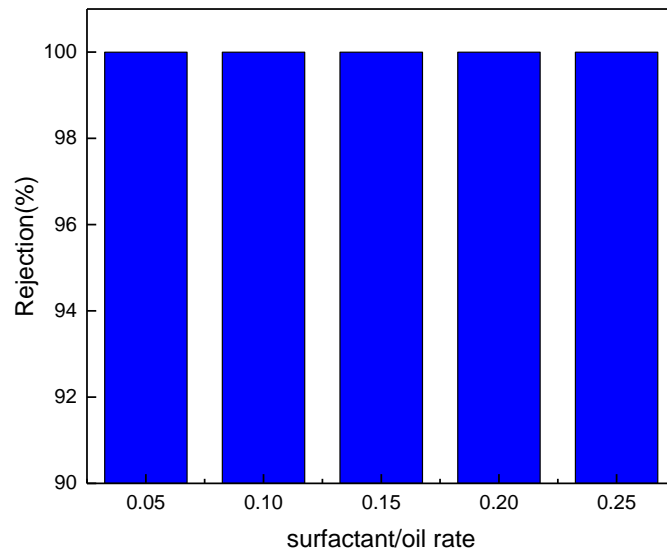


圖 4-10 薄膜之阻絕率與界面活性劑/油比例之關係圖(操作壓力 5.515 bar，鹼洗濃度為 3 wt%)

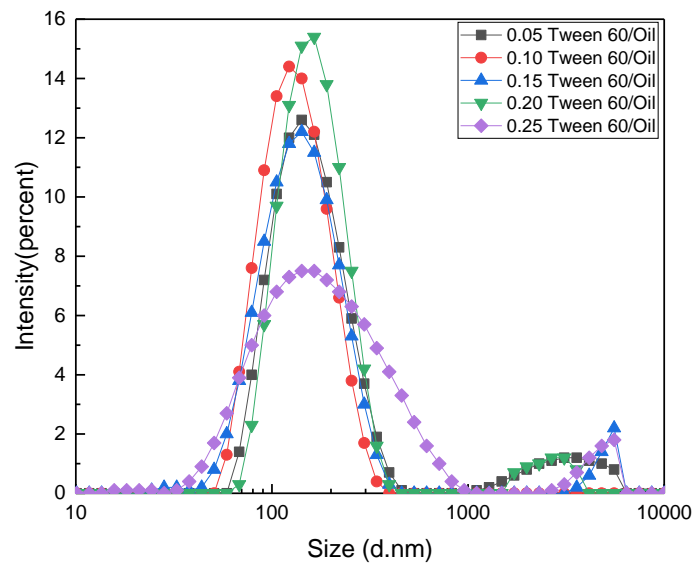


圖 4-11 不同界面活性劑/油比例之 DLS 分佈圖

4-6 薄膜反洗效果

為了解生物纖維膜其積垢與其再利用性，本研究將過濾後的薄膜

以二次水加壓反洗(壓力設定為 5.515bar)，並重複過濾純水及油水乳液各一小時，觀察其通量回復率，由圖 4-12 可見，經過兩次的反洗，生物纖維膜的純水及油水通量進略為下降，兩次純水回復率皆可達 99%，而油水回復率亦達 96%，由此可判斷生物纖維膜所產生之積垢多為外部積垢，可以純水簡單的去除並且再利用。

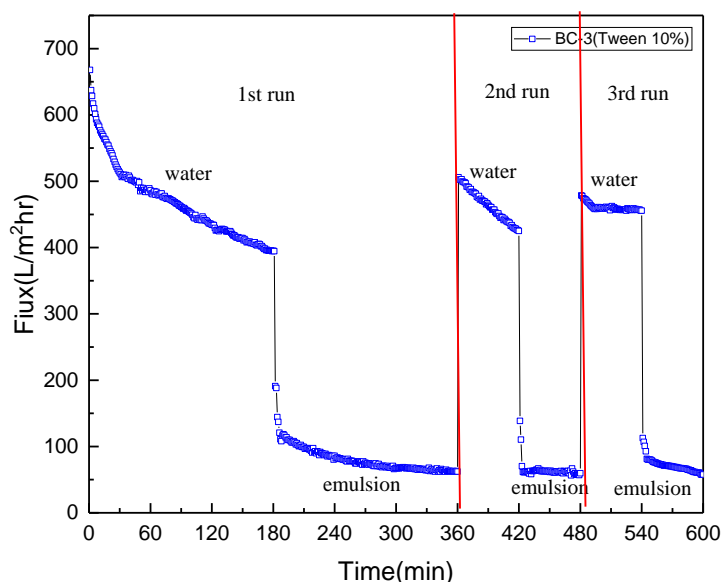


圖 4-12 生物纖維膜於反洗兩次後的滲透通量 (80 psi)

第五章 結論

本研究探討不同條件：(1)鹼洗的濃度、(2)進料液之界面活性劑含量、(3)操作時的跨膜壓，對於油水液體的過濾分離效能影響。研究結果歸納如下：

1. 不同跨膜壓之影響

當壓力提高時，施加於乳液的高壓，使界面活性劑更容易剝離，通量便會有所提升。而生物纖維膜為高親水性之材料，在油水分離的過程中，由於薄膜表面會形成水層，故提升壓力時，破乳後的油滴不會受壓力擠壓進入滲透端中，仍可達到高阻絕的效果。當壓力由 0.274 bar 提升至 5.515 bar，其純水及油水的滲透通量皆有大幅的提升，且仍具有高阻絕的效果。

2. 不同鹼洗濃度生物纖維膜之影響

本研究亦透過不同鹼洗濃度製備不同條件之生物纖維膜，透過 SEM 分析結果顯示，當鹼洗濃度增加，高濃度的鹼溶液會使薄膜收縮，生物纖維膜表面的孔徑縮小。而透過吸水性測試，可以發現，當鹼洗濃度提升，纖維間的氫鍵被破壞，薄膜的吸水性能隨之下降。

透過過濾結果顯示，鹼洗濃度為 3 wt% 之生物纖維膜大幅提升油水的滲透通量，而當濃度高於 3 wt% 時，雖然吸水性能會更下降，但由於膜表面孔徑縮小，使薄膜表面更容易產生積垢，因此其油水的滲透通量便會開始下降。

3. 進料液中界面活性劑含量之影響

透過 DLS 分析結果顯示，界面活性劑含量會影響油水乳化程

度及粒徑的分佈，當界面活性劑含量不足，導致乳化不完全，形成大油滴，而當界面活性劑過量時，多餘的界面活性劑團聚亦會產生大顆粒。透過過濾結果顯示，選擇界面活性劑/油比例為 0.10 時，由於其乳化最為完全，乳液之平均粒徑最小，其最不容易於膜表面形成積垢，故可得到高通量之效果。

綜合上述之結果可知，可藉由調整鹼洗濃度及進料液的界面活性劑含量，且在高操作壓力下(5.515 bar)即可展現高通量及高油水分離之效果，此外生物纖維膜產生的積垢多為外部積垢，可經由純水去除，多次重複使用後仍抱持良好的膜性能，可以重複再利用。

六、參考文獻

1. Partha Kundua , Indra M. Mishra, Treatment and reclamation of hydrocarbon-bearing oily wastewater as a hazardous pollutant by different processes and technologies: a state-of-the-art review. 2018.
2. Shilin Huang, Robin H.A. Ras, Xuelin Tian, Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 36:p. 90-109. 2018.
3. J.M. Dickhout, et al., Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487:p. 523-534. 2017.
4. 郭大光, 新型膜分離過程-膜分相技術及應用. 1995.
5. Wei Shao, et al., Novel bioactive surface functionalization of bacterial cellulose membrane. *Carbohydrate Polymers*, 178:p. 270-276. 2017.
6. M.L. Forestia, A. Vázquez, B. Boury, Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and composites with metal oxide,

- metal sulfide and metal nanoparticles: A review of recent advances. *Carbohydrate Polymers*, 157:p. 447–467. 2017.
7. Pikul Wanichapichart¹, et al., Characterization of cellulose membranes produced by *Acetobacter xylinum*. 2003.
 8. Ariana M.A. Pintor, et al., Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 297: p. 229-255. 2016.
 9. Xue-li Wang, et al., Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfactant. *Fuel Processing Technology*, 118:p. 141-147. 2014.
 10. 吳應湘, 許晶禹, 油水分離技術現狀及發展趨勢. 2015
 11. P.S. Goh, et al., Applications of Emerging Nanomaterials for Oily Wastewater Treatment. *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*. 2019.
 12. Partha Kundua , Indra M. Mishra, Treatment and reclamation of hydrocarbon-bearing oily wastewater as a hazardous pollutant by different processes and technologies: a state-of-the-art review. 2018.
 13. Renbi Bai, H.F. Leow, Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters. *Separation and Purification Technology*, 29:p. 189–198. 2002.
 14. Khaled Okiel, Mona El-Sayed, Mohamed Y. El-Kady, Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20:p. 9–15. 2011.
 15. David Julian McClements, Seid Mahdi Jafari, Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 251: p. 55-79. 2018.
 16. Ayhan Demirbas, et al., Treatment of contaminated wastewater. *Petroleum Science and Technology*, 35: p.883-889. 2017.
 17. N.M. Kocherginsky, Chin Lee Tan, and Wen Feng Lu, Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane. *Journal of Membrane Science*, 220(1-2): p. 117-128. 2003.
 18. Renbi Bai , H.F. Leow, Microfiltration of activated sludge wastewater —the effect of system operation parameters. *Separation and Purification Technology*, 29: p.189-198. 2002.

19. D. da Silva Biron et al., Ceramic Membranes Applied in Separation Processes, Metallurgy and Materials Engineering, 2018.
20. Ngoc Lieu Le, Suzana P. Nunes, Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. Sustainable Materials and Technologies, 7: p. 1-28. 2016.
21. P.S. Goh, A.F. Ismail, A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. Desalination, 434: p. 60-80. 2018.
22. Bas Hofs, et al., Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. Separation and Purification Technology, 79: p.365-374. 2011.
23. F.G. Torres, J.J. Arroyo, O.P. Troncoso, Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. Materials Science & Engineering, 98: p. 1277–1293. 2019.
24. Kuga, S., Brown, R.M. , Silver labeling of the reducing ends of bacterial cellulose. Carbohydr, 180(2) : p. 345-350. 1988.
25. Koon-Yang Lee, et al., More Than Meets the Eye in Bacterial Cellulose: Biosynthesis, Bioprocessing, and Applications in Advanced Fiber Composites. Macromol. Biosci, 14 : p. 10–32. 2014.
26. Nipaporn Sriplai, et al., Magnetically responsive and flexible bacterial cellulose membranes. Carbohydrate Polymers, 192: p. 251–262. 2018.
27. Yanin Hosakun, Sujitra Wongkasemjit, Thanyalak Chaisuwan, Preparation of Bacterial Cellulose Membranes from Nata de Coco for CO₂/CH₄ Separation. International Journal of Chemical and Molecular Engineering, 8. 2014.
28. Kristina Gelin, et al., Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy. Polymer, 48: p. 7623-7631. 2007.
29. Enas Hassan, et al., Use of Bacterial Cellulose and Crosslinked Cellulose Nanofibers Membranes for Removal of Oil from Oil-in-Water Emulsions. polymers. 2017.
30. Faezah Esa, et al., Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. International Conference on Agricultural and Food Engineering, 2: p. 113-119. 2014.
31. Dr. Ozan Akkus, Control Of The Mechanical Behavior Of Bacterial Cellulose By Mercerization. 2018.
32. Y. Marselina, P. Le-Clech, R. Stuetz, V. Chen, Detailed

- characterisation of fouling deposition and removal on a hollow fibre membrane by direct observation technique. *Desalination*, 231: p. 3-11. 2008.
33. Ming Hang Tai, 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*, 156: p. 952-960. 2015.
 34. Alexia Grenier, Martine Meireles, Pierre Aimar, Philippe Carvin, Analysing flux decline in dead-end filtration. *Chemical Engineering Research and Design*, 86: p.1281-1293. 2008.
 35. Henriikka Yliannala, Solubility of enzyme-treated cellulose in aqueous alkaline solvent.
 36. Detao Qin, et al., A new nano-engineered hierarchical membrane for concurrent removal of surfactant and oil from oil-in-water nanoemulsion. *Scientific Reports*, 2016.
 37. 于志家,趙小航,于得旭,王松,姜營營,油水乳化液在複合疏水網膜上破乳與分離實驗研究,2015.