

科技部補助

大專學生研究計畫研究成果報告

* ***** ***** *
* 計 畫 *
* : 以高疏水性碳膜進行油包水混合系統分離 *
* 名 稱 *
* ***** ***** *

執行計畫學生： 賴烱燿
學生計畫編號： MOST 106-2813-C-040-001-E
研究期間： 106年07月01日至107年02月28日止，計8個月
指導教授： 曾惠馨

處理方式： 本計畫可公開查詢

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 107年03月23日

摘要

近年來，隨著科技日新月異，工業快速發展，油田的開採與煉製過程中，會產生許多油包水混合污染物，將造成環境嚴重的破壞與威脅人類健康。若這些污染物中具有高的含水率，將會提升污染處理的挑戰。為了要解決這些污染問題，希望能藉由油水分離技術來得到改善。

本研究將自製具疏水性(親油性)之碳膜應用於油包水(water in oil)混合系統之分離。碳膜係將鑄膜溶液以旋轉塗佈法(Spin coating)塗佈於多孔擔體石英纖維濾紙上，再利用高溫裂解程序，將其碳化製成碳膜。透過改變(1)塗佈時的塗佈次數、(2)高分子鑄膜液濃度、(3)進料液含水量、(4)操作時的跨膜壓，探討不同條件對不同含水量之油包水混合系統，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)來觀察薄膜特徵結構與表面親疏水性之變化。

實驗結果顯示，石英濾紙擔體經改質後形成的碳膜，不僅大幅提高其疏水性且同時具高親油性，且在膜結構上隨著塗佈次數增加，形成之薄膜表面越緻密，孔洞也相對減少，不論是純油或是油水混合液之滲透通量皆有下降趨勢；而隨著高分子鑄膜液濃度越高，其薄膜之疏水性、表面緻密程度亦隨之提升。因此，以碳膜進行油水混合系統之分離，其滲透通量將受到膜表面的緻密度與孔洞大小影響，可藉由調整塗佈次數及高分子鑄膜液濃度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不同水含量之進料液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，並且，於 5% 水含量之進料液其操作壓力在 0.137 bar 時，其滲透通量即達 4807 L/m²*hr，濾液含水量僅有 0.3%，低於商業用油品之含水量規範，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。

故可藉由調整塗佈次數、高分子鑄膜液的濃度來控制碳膜過濾情形，且藉由達西定律發展出的積垢模型將過濾結果進行分析，可發現進料液添加界面活性劑使油水均勻混合，造成過濾過程中薄膜形成表面及內部的積垢，可進一步透過清洗降低機構的情形，提高油水分離的效果。

關鍵字:油水分離、碳膜、垂直過濾、高疏水性

第一章 前言

1-1 研究緣起

隨著經濟快速發展，石油及其相關製品廣泛應用於人類日常用品中，近年來隨著環保意識抬頭，水資源日益缺乏，環境保護以及能源回收再利用已成為全球趨勢，如何透過日新月異的處理技術及設備，控制污染源、減少污染物的排放並推動廢汙水的回收再利用，達成永續經營已成為各企業發展之重要議題。其中，大量的液體污染物在許多工業過程中產生，例如石化煉製、鍋爐清洗、冶金行業、運輸工業等過程，而這些污染物常以水包油或油包水乳液混合界面活性劑存在[1]採用傳統油水分離方式將難以得到理想的分離效果。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”（water-in-oil, w/o）型乳化液；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乳化液，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”（oil-in-water, w/o）型乳化液[2]；然而，水包油型乳液因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，油包水乳液是非常穩定的，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，因此使油水分離的困難度大幅提升。

油水分離過程中，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。據統計，世界上每年至少有 500~1000 萬噸油類通過各種途徑進入水體，在造成油資源浪費的同時，油類污染物對環境生態和人體健康也有極大影響。因此，油水分離，除了水(或油)回收及對環境和人類健康的考量外，在各種行業中也非常重要，例如有機溶劑和植物油之溶劑的回收和油的純化，故如何有效去除及分離油水污染物，為當今污染防治相當重要的議題。

1-2 研究動機

傳統混合界面活性劑的油水分離方法有物理法、化學破乳法、重力沉降分離法、加熱法、離心分離法等，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，界面活性劑影響不同界面張力，可依其 HLB 值選擇，造成油水混合均勻，往往無法有效移除乳化和溶解的油水，需要二次純化且操作時間長、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，配合調整操作壓力，乳化液中的潤濕相透過驅動產生形變被擠入膜孔，促使界面活性劑剝離，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

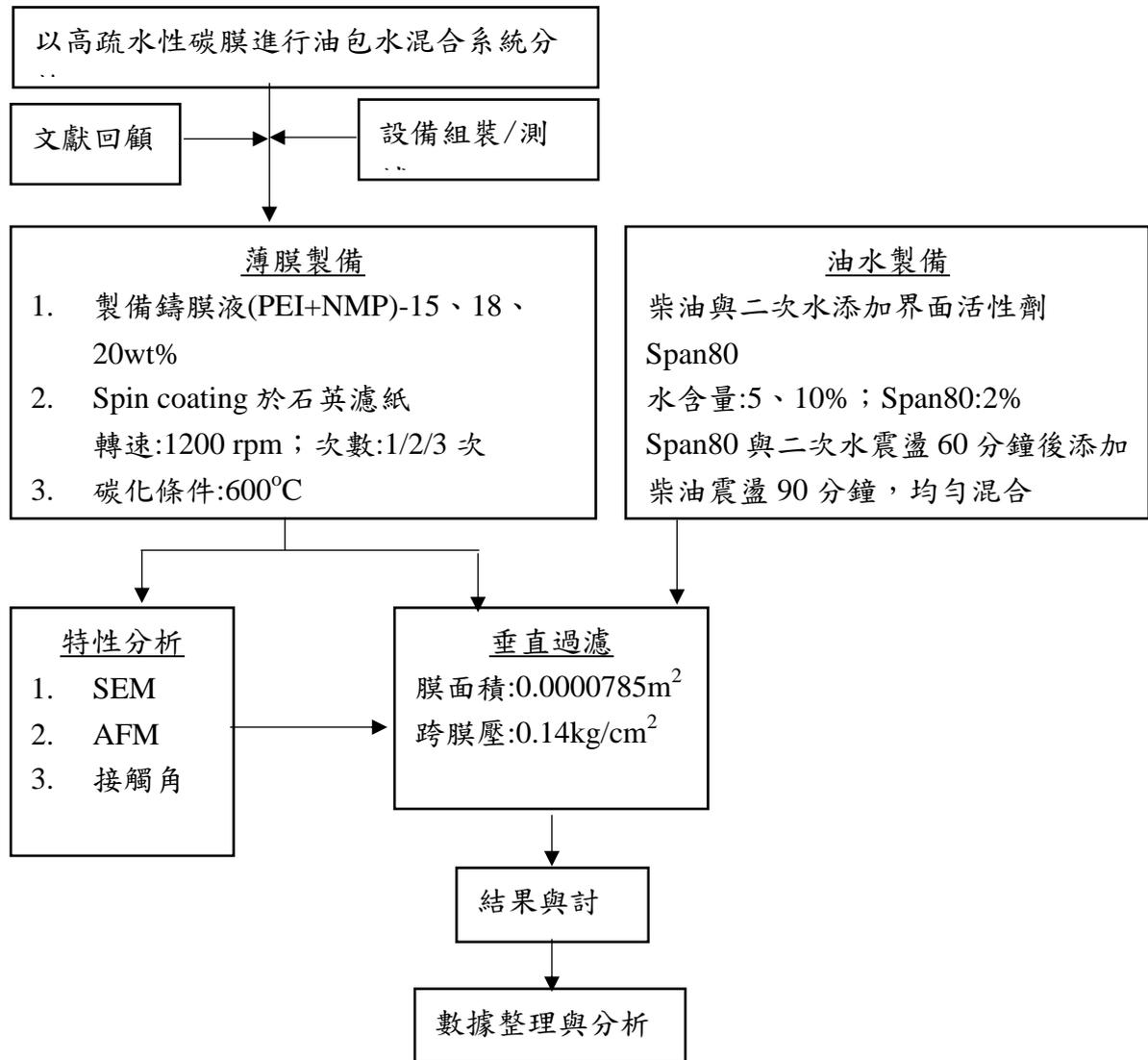
離方法。

常見的油水分離膜材料依材質的差異概分為有機膜、無機膜及複合膜，例如：PVDF 膜、陽極氧化鋁膜、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油水混合液的分離，但在油水乳化液首次接觸膜表面時，容易因膜表面的親水性質，而使油水乳化液滲透過程產生高度的阻抗，故在初始階段會產生滲透通量低估的情形；另外，使用親水膜進行分離時，亦需較高的操作壓力，才能使油水通過薄膜[3]，相較之下，疏水膜則能克服上述問題，利用膜表面疏水特性，使油滴於膜表面聚結 (coalescence)，經過激烈的碰撞、摩擦剪切、促使油滴與界面活性劑剝離，達到破乳而形成較良好的分離效果；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。而在疏水膜中，碳膜同時具有疏水及親油特性，且化學穩定性佳，使用壽命長並可再生，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，加上目前較少應用於油水分離領域，故本篇研究嘗試以旋轉塗佈法合成碳膜進行油水混合系統之分離，以達到高通量、高純度之油水分離。

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薄膜結構型態之膜孔徑大小、表面緻密度、親疏水性質影響，而薄膜製備條件即為主要之控制因素，因此，本研究以碳膜作為分離材料，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) 塗佈次數(2)高分子鑄膜液濃度，及過濾時之(3) 跨膜壓、進料液之(4)水含量等參數，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 Darcy 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



第二章 文獻回顧

2-1 油包水型之特性及分類

在油水混合液中，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”型乳化液，水存在油中包含三種型式：自由水、乳化水和溶解水。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。[4] 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、乳化水和自由水是隨著油液中水分含量的增大而逐次出現的。

2-2 乳化劑種類及其選擇依據

本研究設定為實廠發生油包水污染之狀態，透過添加界面活性劑 Span 80 製作油水混合系統，用以模擬實際污染狀態 w/o 型乳化懸浮液，為使混合更加均勻，[5] 因此加入界面活性劑，藉以觀察碳膜於混合均勻之油包水乳化液的分離效果。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 0~20，將疏水性完全飽和烷烴基組成的石蠟 HLB 值定為 0，將親水性氧乙烯基組成的聚氧乙烯 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。[6, 7]

表面活性劑親水或親油能力大小的值，由 Griffin 的非離子表面活性劑 HLB 值計算方法，如方程式(1)所示，其中 M_h 為親水基部分的分子量， M 為總分子量。此外，非離子表面活性劑的 HLB 值還可利用一些經驗公式計算得出，如方程式(2)所示。

$$HLB = \frac{20 \times M_h}{M} \quad (1)$$

$$HLB = 7 + 11.7 \log \frac{M_w}{M_o} \quad (2)$$

式中 M_w 、 M_o 分別為表面活性劑分子中親水基團和親油基團的分子量。根據 HLB 系統，欲配製水/油 (w/o) 微乳液，可使用 HLB 值為 3-8 之表面活性劑，而油/水 (o/w) 微乳液則可使用 HLB 值為 9-12 的表面活性劑。表 1 所示，為文獻中常使用之表面活性劑及其 HLB 值，其中 Span80 (失水山梨醇單

油酸酯)為 HLB 值 4 ± 1 的非離子油溶性表面活性劑,傾向於形成 w/o 微乳液。
[8]

表 1 各乳化劑及其 HLB 值

| | |
|--------|--|
| 表面活性劑 | 陽離子型：羧酸鹽、磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽 |
| | 非離子型：Span 80 (HLB 值= 4.3)、Tween 80 (HLB 值=15)、 聚醚型、聚酯型、混合型 |
| 高分子化合物 | 合成高分子:PEG-20 (HLB 值= 15.5) |
| | 天然高分子 |

2-3 傳統油水分離方法

油水分離方法可依不同含水率進行分類，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，以下是油包水型傳統油水分離方法:[2]

1. 化學法

化學法是指在油乳化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。 [9]

破乳劑分為油包水型和水包油型原油破乳劑[10]，過去對油包水型破乳劑研究較多，已非離子型聚醚為主，分為聚氧丙烯、聚氧乙烯醚、聚酯類、磺酸鹽及其醚磺酸鹽、環烷酸鈉等。近年來，為了保證油井正常生產和提高原油採收率，往往採用三元複合驅油、泡沫驅油、聚合物驅油等界面活性劑，造成油田產出液中含有較高水分，且有一定含量化學藥劑，在界面活性劑、聚合物的相互作用下，使原油液由油包水型向水包油型轉變，破乳劑的研製也從油包水型破乳劑轉為水包油型原油破乳劑。

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上，降低界面的表面張力破乳，然後液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。

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，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[11]。

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。

由於乳化液裡液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，最終導致液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. 磁處理法

磁處理法主要利用磁場對分子間色散力作用，因為原油中蠟晶分子是非極性分子，在外加磁場下，蠟晶分子瞬間偶極矩能夠精準的同相位，從而分子間色散作用較強，蠟晶聚結，並釋放出吸附的液態烴馏分油，使原油中石蠟顆粒減少，液態烴馏分增加，原油黏度下降，從而有利於原油破乳。

7. 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[10]，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

薄膜的分類可基於孔徑、驅動壓力分類成微濾膜(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), 在工業上又以前四者, 係以壓力驅動的薄膜程序 (pressure-driven membrane process) 較為廣泛地被應用, 下表 2 為其適用的壓力、平均孔徑與主要去除的污染物。[12]

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 (MF) | Ultra Filtration (UF) | Nano Filtration (NF) | Reverse Osmosis (RO) |
|------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 驅動力 | 壓力 | 壓力 | 壓力 | 壓力 |
| 操作壓力 (kPa) | 35~207 | 70~345 | 345~1034 | 2068~4134 |
| 平均孔徑 (μm) | 0.1~5 | 0.002~0.05 | <0.002 | <0.001 |
| 去除污染物種 | 懸浮微粒、大直徑菌體、病原體 | 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, 其分離機制是利用膜孔大小來篩選可通過的粒子與分子, 比薄膜粒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。

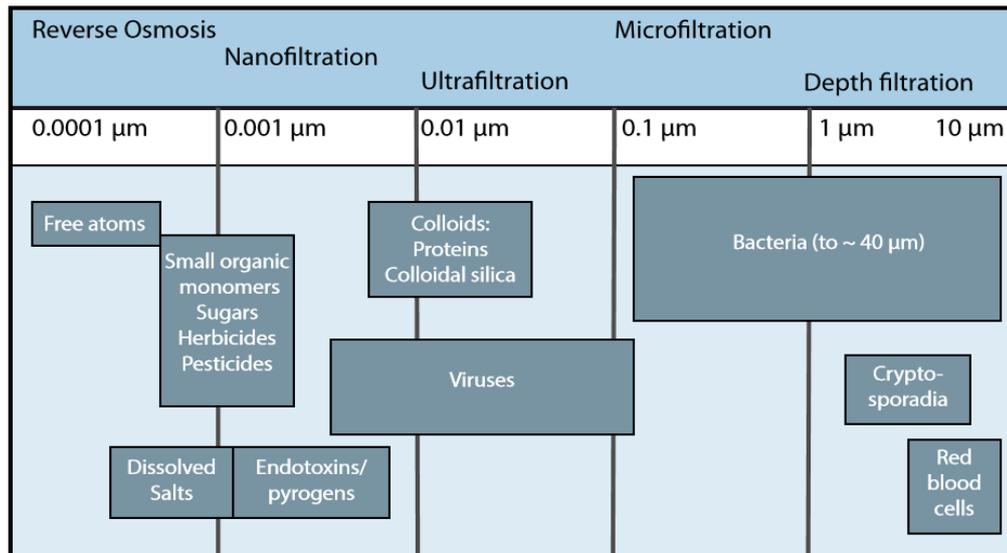


圖 1 不同薄膜過濾使用之膜孔径及過濾物質[13]

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 Zhengping Zhou.et al 透過靜電紡絲法，將 PVDF/DMF 的混合溶液，製造成超疏水超親油纖維膜。經由量測纖維狀 PVDF 的接觸角得知，電紡 PVDF 纖維的表面形態和纖維直徑大小之調節對於超薄纖維膜的超疏水性能具有重要的影響。並進一步將此 PVDF 膜應用於油包水乳液系統之分離，討論 PVDF 膜之超疏水性、表面型態、纖維直徑對於油水分離效能影響。

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[14]。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

| | 優點 | 缺點 |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 有機膜(高分子膜): PVDF 膜[4] | 材料種類較多、製備簡單且價格便宜，廣泛運用 | 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 |
| 無機膜: 玻璃纖維 陶瓷膜、 炭膜[15] | 耐化學腐蝕、去除率高、熱穩定性佳、化學穩定性佳、使用壽命長並可再生 | 脆性較大、彈性小、易碎、製備成本較高 |

由於有機薄膜具有上述之缺點，故我們選用無機薄膜中之碳膜做為本研究過濾油水乳化液之分離膜材料。相較於陶瓷膜或玻璃纖維膜，碳膜具有優良的耐熱性，化學穩定性，和較高之機械強度，且能夠對其表面和孔結構進行修飾和改進等優點，此外，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。

2-4-2 碳膜優勢

無機膜具有耐高溫、耐化學腐蝕且去除率高等特點，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[14]，故進一步對兩者進行探討。表 3 為碳膜及陶瓷膜之優缺點比較[16]，目前以陶瓷膜的使用較為廣泛，Vasanth. 等人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，並發現掃流速度與跨膜壓影響薄膜過濾過程中的積垢現象。由實驗結果可得知，平板膜的操作過程，增加掃流速度造成薄膜表面剪切效應增加進而提升滲透通量；波狀膜表面的角度與波形對於通量的影響較為顯著，當角度由 45° 提升至 90° 造成 8% 能量耗損。[10]，Acharya 和 Foley 以不銹鋼為支撐材，於其表面用噴塗聚糠醇的方法生成膜並加以碳化，製備了奈濾炭膜，並提出奈濾炭膜再生問題的解決方法[17]。Tai 等人，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[11]。而 Fuertes 和 Centeno 以不同聚合物之前驅物製備平板支撐分子篩炭膜的方法，並採用酚醛樹脂、聚酰胺酸、聚酰亞胺酯作為前驅物，並以旋轉塗膜技術塗佈於碳支撐才，於真空中以不同溫度碳化，製備成的分子篩炭膜，研究不同聚合物前驅物、鑄膜液濃度和製備條件，獲得不同結構碳膜的過濾情形與機制。[18]

表 3 陶瓷膜與碳膜之優缺點比較[15, 16]

| | 陶瓷膜 | 碳膜 |
|----|--|--|
| 優點 | A. 化學穩定性好 B. 可耐高溫 C. 耐微生物侵蝕 D. 不易老化 | A. 可製備出不同分離性能的膜 B. 熱穩定性好 C. 化學穩定性好 D. 使用壽命長並可再生 |
| 缺點 | 易脆裂、膜材成本高、製備程序繁瑣、維護費用高 | 脆性較大、彈性小、易碎 製備成本較高 |

而在性能方面，碳膜具有以下優點：

1. 相同原材料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，且孔徑可通過熱化學法加以調控，以達到最佳分離效果。

2. 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，在無氧的情況下可經受在 800°C 以上的高溫。

3. 化學穩定性好

碳膜可在有機蒸氣或溶劑、非氧化酸或鹼存在的環境下應用，且表現出良好的穩定性。

4. 使用壽命長並可再生

碳膜滲透性能不受應用時間的影響，並可透過沖洗、蒸氣消毒或高壓處理而再生。

此外，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，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，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。

2-5 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 2 所示。

垂直式過濾為過濾之進流水流方向與薄膜垂直，施加壓力於進料後，流體及伴隨粒子的運動方向與膜面垂直，被阻擋的粒子滯留於膜面，其餘通過濾膜成為濾液。隨著膜面粒子附著層的成长，流體流動阻力增加會導致固定壓力下操作流速明顯下降。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。

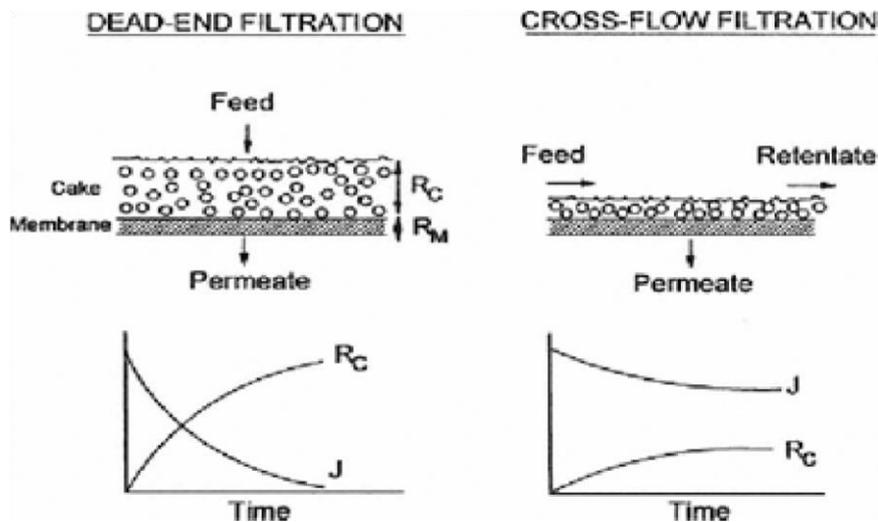
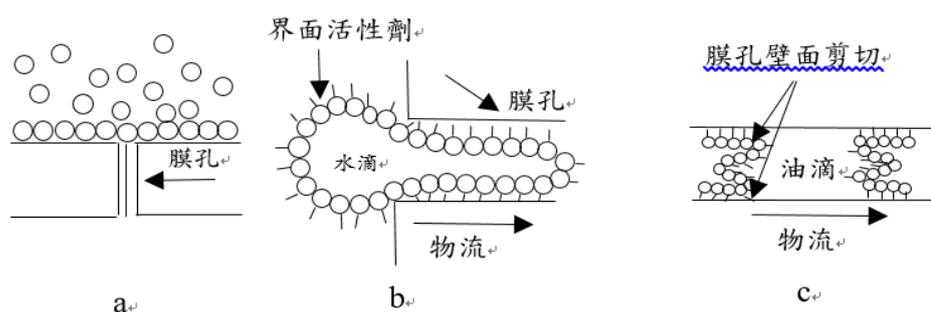


圖 2 薄膜過濾方式 (a)垂直過濾 (b)掃流過濾

2-6 疏水膜之分離原理

對於油水乳化液，特別是含有強界面活性劑的油水體系，會大幅降低油水兩相間的界面張力，此種乳化液比較穩定。如圖 3a 所示為油包水體系，以疏水膜為例：被界面活性劑包裹的液滴(水滴)穩定存在，並在膜面聚結，由於界面活性劑的存在，當與其他油包水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，沿著流動方向油包水液滴

發生形變被擠入狹窄的膜孔中。如圖 3b 所示：油包水液滴之間及油包水液滴與膜孔壁面發生激烈的擠壓、碰撞、和摩擦，從而促進了油滴外層界面活性劑剝離，於是油、水相皆被釋放，油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，內部的油相逐漸在孔壁上被吸收和聚結，變成更大的油滴，在跨膜壓的推動下流出膜孔；而水相則因為薄膜的疏水性能被截流，達到破乳效應並實現油水分離，如圖 3c 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油滴破裂。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。[19]



a-油滴在膜表面聚結分相；b-油滴初擠入膜孔；c-界面活性劑於膜孔被剝離。

圖 3 疏水膜添加界面活性劑分離原理示意圖

2-7 薄膜操作限制、影響因子

薄膜程序雖然在工業廢水處理及飲用水淨水處理上有其較低的土地需求及良好的處理效果，但其操作效率極易因諸多限制及控制因子之影響而導致滲透通量下降、分析效率不佳、操作費用增加及薄膜使用壽命下降等情形發生。當這些膜通量下降，主要受到濃度極化（concentration polarization）及薄膜積垢（membrane fouling）（污染物質的吸收、孔洞阻塞、濾餅層形成）而改變其通量 [20]。

2-7-1 濃度極化

膜分離裝置中，由於壓力作用，迫使溶液中的溶質及溶劑都趨向穿過膜。其中溶劑基本上是暢通無阻，可以全部穿過。但是對溶質來說，由於膜的障壁作用，會在薄膜表面生成一層濃度邊界層（concentration boundary layer），在邊界層上的流

速接近零，使其絕大部分無法透過而被截留在膜的高壓側表面上累積，造成由膜表面到主體流溶液之間的濃度梯度，此時傳輸機制只剩擴散作用，這種現象就叫做「濃度極化」，如圖 3 所示

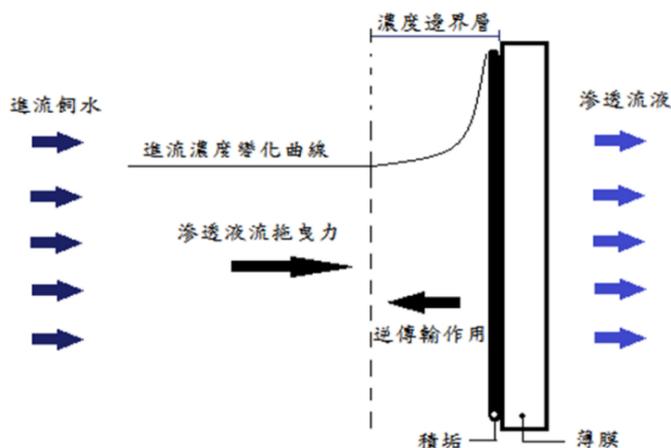


圖 4 膜面濃度極化機制示意圖

2-7-2 影響薄膜處理效率的因子

薄膜之處理效率，可直接由滲透液通量及其水質來加以判定，而影響其處理效率之因子可概分為薄膜特性、飼水特性及操作條件[21]，如表 4 所示，其為影響薄膜程序操作效率之因子。

表 4 影響薄膜程序操作效率之因子

| | |
|---------|---|
| 1. 薄膜特性 | 孔徑大小與分佈 (pore size and distribution) 表面粗糙度 (surface roughness) 親疏水性 (hydrophilic/hydrophobic) |
| 2. 飼水特性 | 液滴尺寸與穩定度 (size and stability) 親疏水性 (hydrophilic/hydrophobic) 濃度 (水含量、界面活性劑含量)、溫度 |
| 3. 操作條件 | 跨膜壓力 (applied pressure) 掃流速度 (cross flow velocity) |

2-8 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[22]。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(Pa·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_{irrev} 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[11]。薄膜積垢機制可被歸類為四種不同過程，如圖 5 [13]

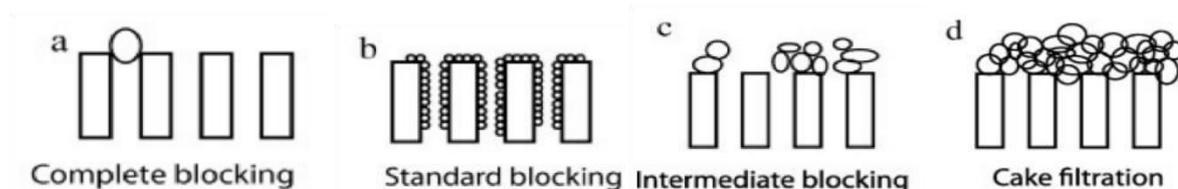


圖 5 薄膜孔阻塞機制

(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)

$$\frac{1}{Q} = K_4 V + \frac{1}{Q_0} \quad (8)$$

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 廢柴油水含量標準

廢棄柴油回收處理過程中，若燃油的含水量增加使黏度下降，降低機械潤滑性能，造成機械元件的磨損，降低機械使用壽命；此外，含水量將導致油箱內細菌大量繁殖，加上我國目前市場上柴油的含硫量較高，水含量提升將產生較多酸性物質，破壞燃油酸鹼平衡，增加零件的腐蝕程度。因此將廢柴油回收再利用之水含量標準為 0.4%，本研究將透過薄膜處理廢柴油過程將水分截流，使過濾後柴油商業再利用。

2-10 實驗參數之探討

2-10-1 高分子鑄膜液濃度

分離實驗中油水的分離由破乳過程與分離過程完成。假設疏水膜表面由規則的圓柱形孔道排列而成由 Young 方程和 Wenzel 方程聯合可得表面粗糙度為 1.68 μm 左右，由毛細現象知[23]

$$\Delta p = 2\delta_{lv} \frac{\cos \theta'}{R}$$

將 Wenzel 方程式帶入可得

$$\Delta p = \frac{2}{R} \cdot R_a \cdot (\delta_{sv} - \delta_{sl})$$

式中： δ_{lv} 、 δ_{sv} 、 δ_{sl} 分別為液汽、固汽、固液界面張力；R 為孔道半徑； R_a 為表面粗糙度

由上式可知，孔徑與接觸角大小影響毛細壓力差，透過增加高分子鑄膜液濃度，使薄膜呈現更加疏水及緻密的特性，隨著接觸角的增加，孔徑的減少，毛細壓力差值會增加，能夠使油水混合液滴越容易破乳，故高分子鑄膜液濃度為影響油水分離效果之重要參數。

2-10-2 旋轉塗佈次數

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]:

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

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， R 減少，也就是當塗佈次數增加，石英纖維濾紙基材的孔洞被鑄膜液填補得更加完整，薄膜表面的緻密度增加，膜孔徑縮小，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，故旋轉塗佈次數為影響膜通量之重要參數，若在孔徑縮小的同時，提高操作壓力，亦能維持一定的膜通量大小，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)，2-9 式為跨膜壓之算法:

$$\text{TMP} = (\text{進料端壓力} + \text{濃縮端壓力}) / 2 - \text{背景壓力} \quad (2-9)$$

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塗佈次數。

第三章實驗設備與方法

3-1 疏水性探膜製備方法

本研究之高分子膜的製備是利用聚醚醯亞胺 (Polyetherimid, PEI) ($(C_{39}H_{30}N_2O_6)_n$) 作為前驅物，溶解於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶劑中，放置於加熱攪拌器以 $85^{\circ}C$ 、轉速 60rpm，進行加熱攪拌 24hr，形成實驗參數設定濃度 15、18、20 wt% 之鑄膜液，再將鑄膜液以旋轉塗佈法塗佈於石英纖維濾紙上 (如圖 6)，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 (1200 rpm)。實驗參數設定分別以三種不同塗佈次數 (1-3 次)，觀察塗佈次數對薄膜型態及油水分離效果之影響。塗佈完成後將高分子膜置於乾燥盒中使其充分乾燥後，於真空高溫 ($600^{\circ}C$) 環境下進行碳化程序 (先由室溫提升到 $240^{\circ}C$ ，持溫 6 小時，再升溫至 $600^{\circ}C$ ，持溫 2 小時)，再將所製備成的碳膜保存於防潮箱中。

樣品命名以 C-Px-Ty 表示，其中 x 表示鑄膜液濃度，y 表示塗佈次數；如 C-P15-T1 即表示該碳膜以高分子鑄膜液濃度 15 wt%，共塗佈 1 次，以下所有樣品皆以此方式命名 (如表 3-1)。

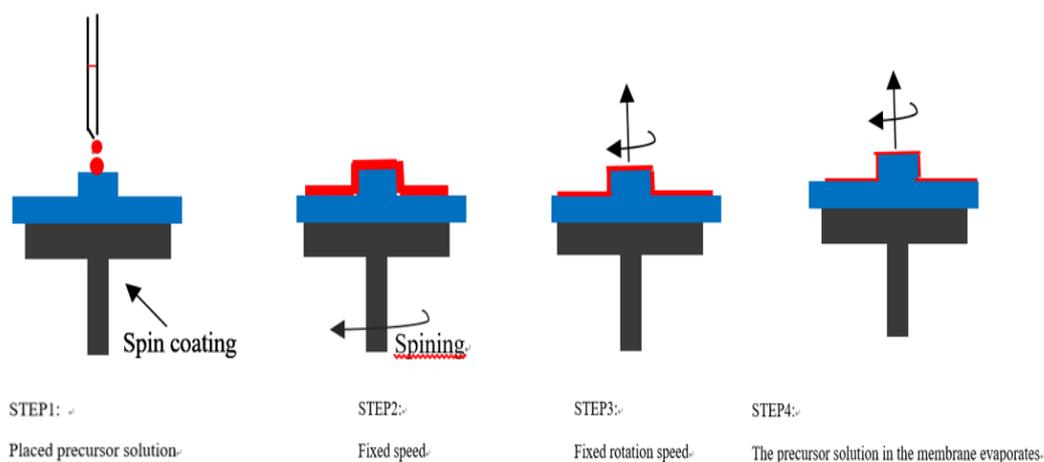


圖 6 旋轉塗佈示意圖

表 3-1 不同製膜條件及其樣品代號

| 製膜條件 | | 樣品代號 |
|------------|------|----------|
| 高分子濃度(wt%) | 塗佈次數 | |
| 15 | 1 | C-P15-T1 |
| 15 | 2 | C-P15-T2 |
| 15 | 3 | C-P15-T3 |
| 18 | 1 | C-P18-T1 |
| 18 | 2 | C-P18-T2 |
| 18 | 3 | C-P18-T3 |
| 20 | 1 | C-P20-T1 |
| 20 | 2 | C-P20-T2 |
| 20 | 3 | C-P20-T3 |

3-2 油水混合液製備

本次實驗對象主要為探討疏水膜對於油包水混合液之分離效果，並進行不同含水量的進料液操作條件的改變，實驗參數設定進料液含水量約為 5、10%。配製方式為購買台灣中油股份有限公司之柴油與界面活性劑 Span 80 (2%)經超音波水浴震盪 60 分鐘後添加二次水(實驗參數設定含水量 5、10%)持續震盪 90 分鐘後，形成均勻混合之乳化液後，先以卡爾費雪微量水份分析儀進行含水率測定，確認乳化液的含水量後再進行過濾，並且於過濾實驗進行中持續震盪，使其均勻混合，達到油包水均勻混合之系統。

表 3-2 本研究用油包水乳化液組成

| 進料液含水量 (wt.%) | 進料液組成 (wt.%) | | |
|---------------|--------------|----|---------|
| | 柴油 | 水 | Span 80 |
| 5 | 93 | 5 | 2 |
| 10 | 88 | 10 | 2 |

3-3 薄膜過濾設備

本研究之垂直過濾設備如圖 7 所示，進料液由中流量蠕動泵幫浦 BT100-02 (調速型)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秤重，並連接電腦進行記錄。

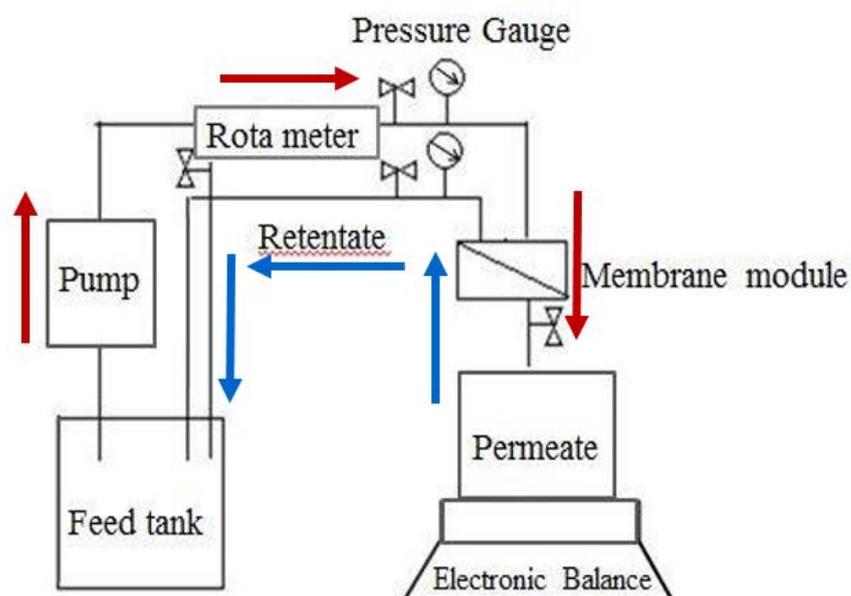
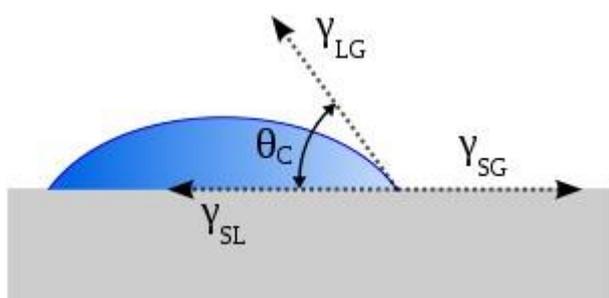


圖 7 薄膜過濾設備示意圖
(紅色箭頭為進料路徑，藍色箭頭為回流路徑)

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, 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. 原子力顯微鏡(AFM): 以AFM觀察薄膜表面結構及表面粗糙度
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[13]



4. 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。使用泡點法測量薄膜之最大孔徑 (bubble point) 及平均孔徑 (mean point)。透過對比多孔材料在乾燥及濕潤狀態下壓力與氣體流量之間的關係曲線, 進而獲得薄膜的孔徑分佈。
5. 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, 檢測物質所含微量水分, 利用碘、二氧化硫與水進行氧化還原反應, 並透過電極測量, 帶入滴定終點曲線來偵測水的含量。

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含水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，並輔以碳膜結構分析-SEM、AFM、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。

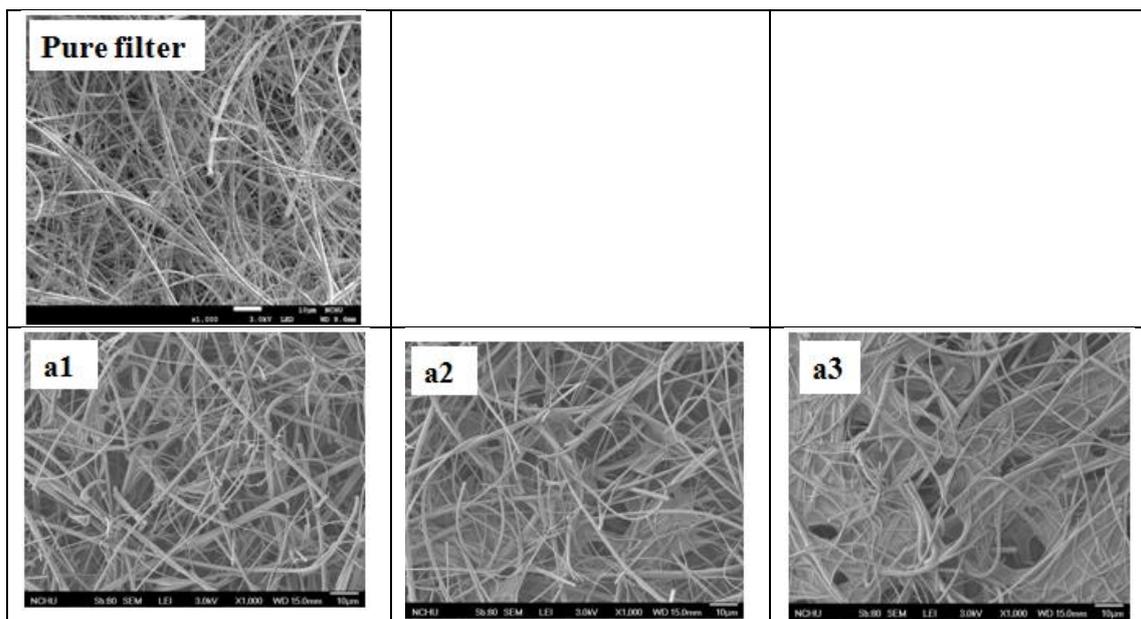
4-1 高分子濃度差異

本實驗分別以 15wt%、18 wt%、20wt% 不同高分子鑄膜液製備薄膜，並將其進行特性分析以及滲透試驗。

本研究欲透過鑄膜液濃度的提升，使薄膜的性能呈現更加緻密以及疏水的特性，並透過接觸角與 SEM 的量測，以及滲透實驗過程了解提高鑄膜液濃度對薄膜性能之影響。

4-2 碳膜結構分析-SEM

為了解在不同製備條件下所製成碳膜的結構變化，本研究將製備好之碳膜以倍率 1,000 進行表面及斷面的 FESEM 分析。如圖 4-1 所示，可以發現相較於純的石英纖維擔體，碳膜經鍛燒後沉積於石英纖維表面，並有部分滲入至內部，而形成碳膜結構。此外，隨著塗佈的次數越多，膜表面孔洞明顯下降，從其斷面型態(圖 4-2)亦可以發現塗佈次數增加，內部滲入情形較佳，可形成較緻密的碳膜。



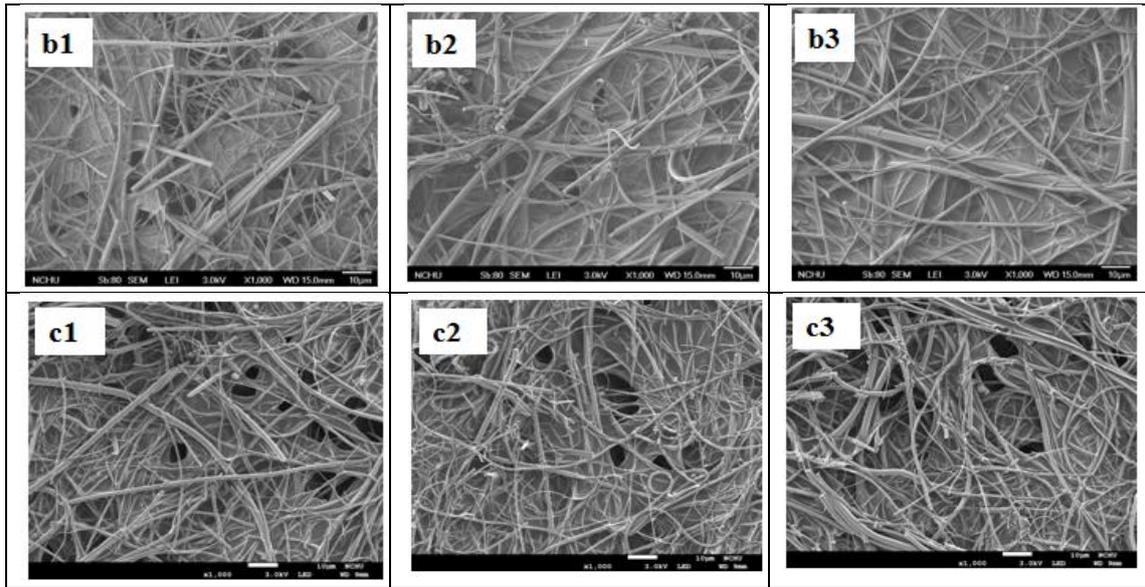
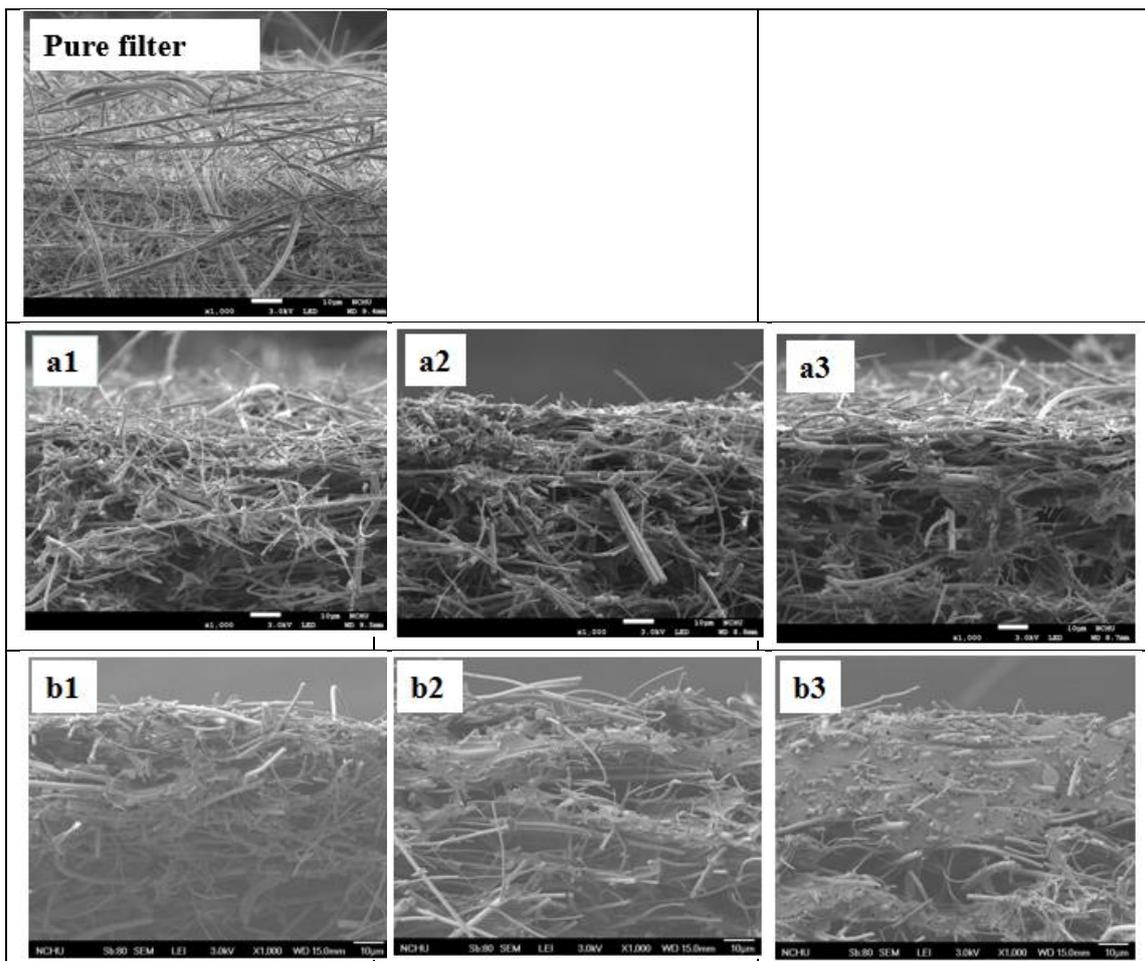


圖 4-1 純石英纖維擔體與不同條件所製備之碳膜的 FE-SEM 圖：(a) 15 wt%、(b) 18 wt%、(c) 20 wt% 之前驅液濃度，與塗佈(1)1 次、(2)2 次與(3)3 次。



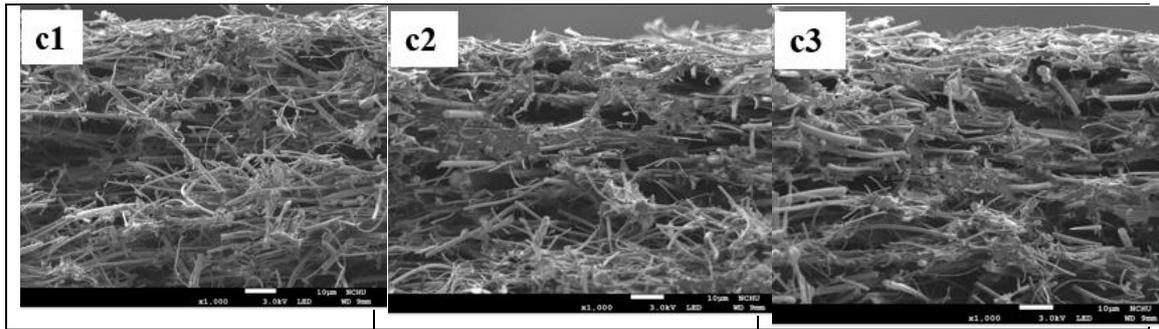


圖 4-2 純石英纖維擔體與不同條件所製備之碳膜的斷面 FE-SEM 圖：(a) 15 wt%、(b) 18 wt%、(c) 20 wt% 之前驅液濃度，與塗佈(1)1 次、(2)2 次與(3)3 次。

4-3 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。圖 4-3 為本研究製成之碳膜的接觸角量測結果，純石英纖維擔體的接觸角為 0° ，是高親水性材料，如圖 3 所示，當塗佈次數為一次，高分子濃度為 15wt%、18 wt%、20 wt% 之接觸角分別為 135.7° 、 142° 及 142.79° ，可看出石英纖維擔體經塗佈高分子並透過碳化的過程進行熱裂解，能有效的形成疏水性碳膜，並且隨著高分子鑄膜液的濃度越高，其疏水性質也越明顯。另外，塗佈次數上升主要是使鑄膜液塗佈於擔體上更佳均勻，使孔洞更加緻密，故對於疏水性之提昇沒有顯著的影響。此外，同時觀察柴油之動態接觸角如圖 4，可以發現當柴油滴一接觸碳膜時在 0.01 秒內就立刻被碳膜所吸收，由此可知，經改質後所形成的碳膜不僅大幅提高其疏水性，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。

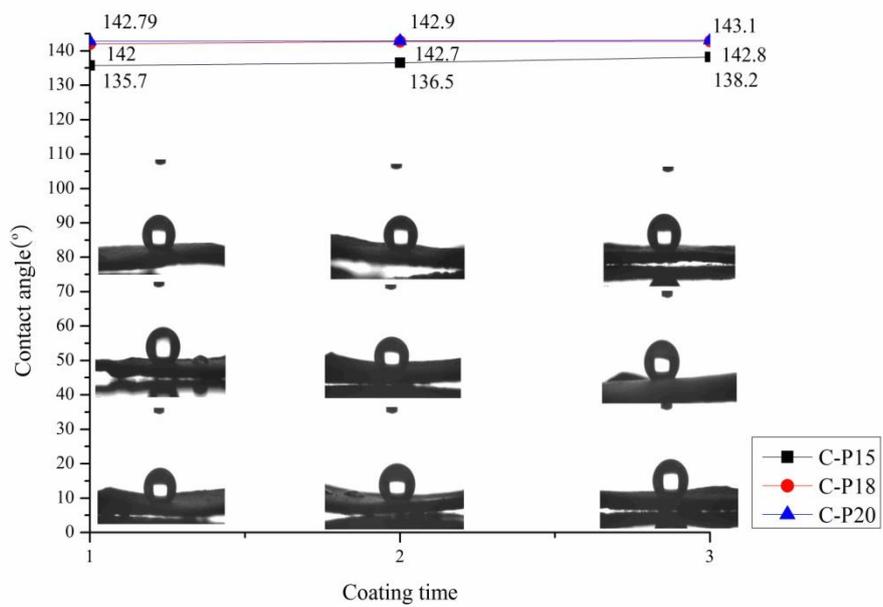


圖 4-3 高分子前驅液濃度及塗佈次數對碳膜接觸角之影響不同高分子濃度塗佈不同次數之碳膜所測得之接觸角(S1200rpm)

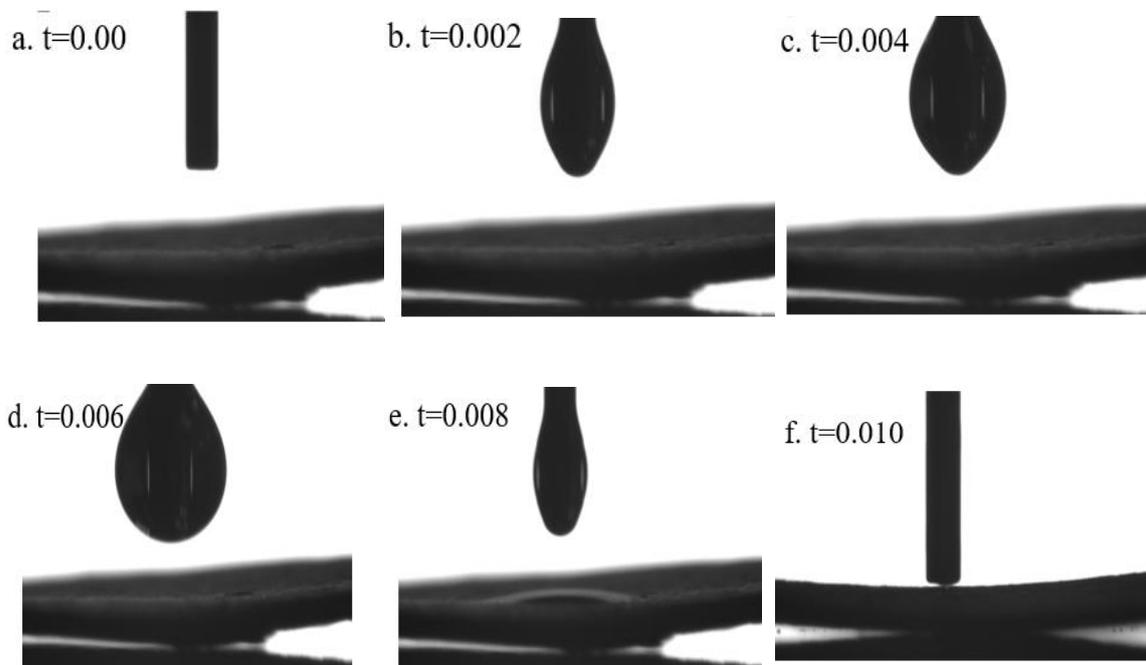


圖 4-4 碳膜之油動態接觸角

4-4 碳膜孔徑分析

本研究使用泡點法對薄膜孔徑進行分析，分析原理為先將潤濕劑(Galwick)滴入多孔材料樣品中，潤濕劑透過毛細作用進入樣品孔道，當孔道被潤濕劑填滿後，吹送氣體及施加壓力使孔道暢通至乾燥，孔徑越小所對應的開孔壓力越大，隨著氣體壓力的增加，最先開孔的稱為泡點(bubble point)即為最大孔徑。因孔徑與開孔壓力為相對應，故透過分析多孔材料在乾燥與濕潤狀態下壓力與氣體流量之間的關係曲線，進而獲得薄膜的孔徑分布。

本研究所採用測試之方式如圖 4-5 所示，先將碳膜黏貼於於模具背面再放入 Inter，避免因為碳膜四周捲翹而被壓裂之情形發生。



圖 4-5 碳膜放入孔徑分析儀之放置方式

由表 4-1 可知，隨著塗佈次數增加及高分子鑄膜液濃度的提升，平均孔徑大致呈逐漸減少的趨勢，而圖 4-6、4-7、4-8 分別為在鑄膜液濃度 15、18、20wt % 下不同塗佈次數之碳膜孔徑分布圖，由圖 4-9 可以發現隨著塗佈次數增加，其孔徑分佈越窄，則所形成的微孔的數目較多，並由圖 4-10 將不同製備條件下伯膜孔徑進行平均後可發現，隨著塗佈次數以及鑄膜液濃度的提升薄膜之平均孔徑可以由 1.8 μm 縮小至 0.4 μm 達到微濾的狀態。

表 4-1 高分子鑄膜液濃度與塗佈次數對碳膜之平均孔徑及泡點孔徑之影響

| Membrane | Mean Flow Pore Diameter(μm) | Bubble Point Pore Diameter(μm) |
|----------|--|---|
| C-P15-T1 | 1.801 | 15.466 |
| C-P15-T2 | 1.514 | 19.313 |
| C-P15-T3 | 1.281 | 15.773 |
| C-P18-T1 | 1.311 | 18.675 |
| C-P18-T2 | 1.069 | 5.603 |
| C-P18-T3 | 0.799 | 12.346 |
| C-P20-T1 | 1.081 | 11.645 |
| C-P20-T2 | 0.521 | 5.632 |
| C-P20-T3 | 0.411 | 8.607 |

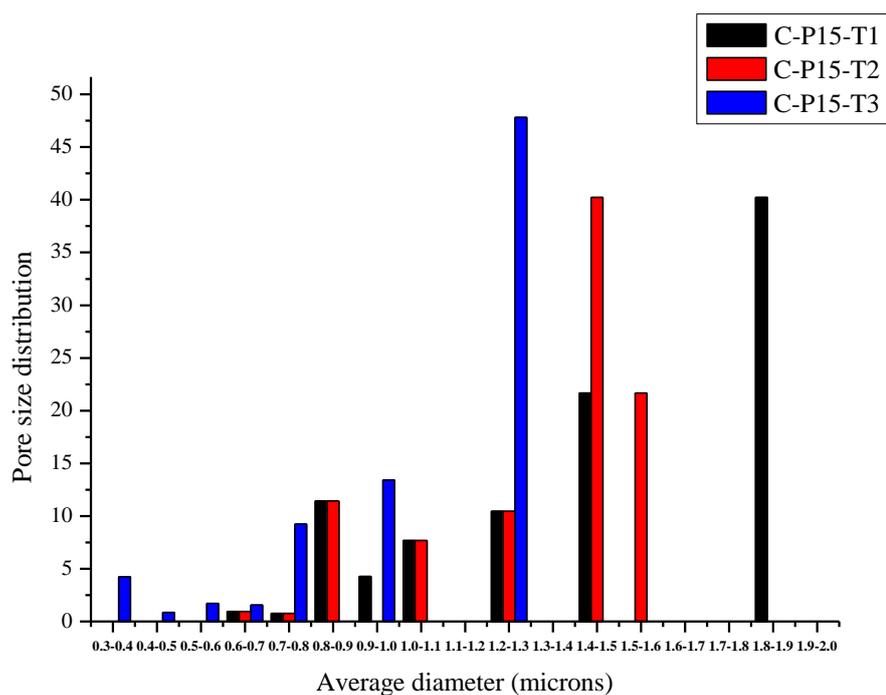


圖 4-6 C-P15 不同塗佈層數(T1、T2、T3)碳膜之孔徑分布圖

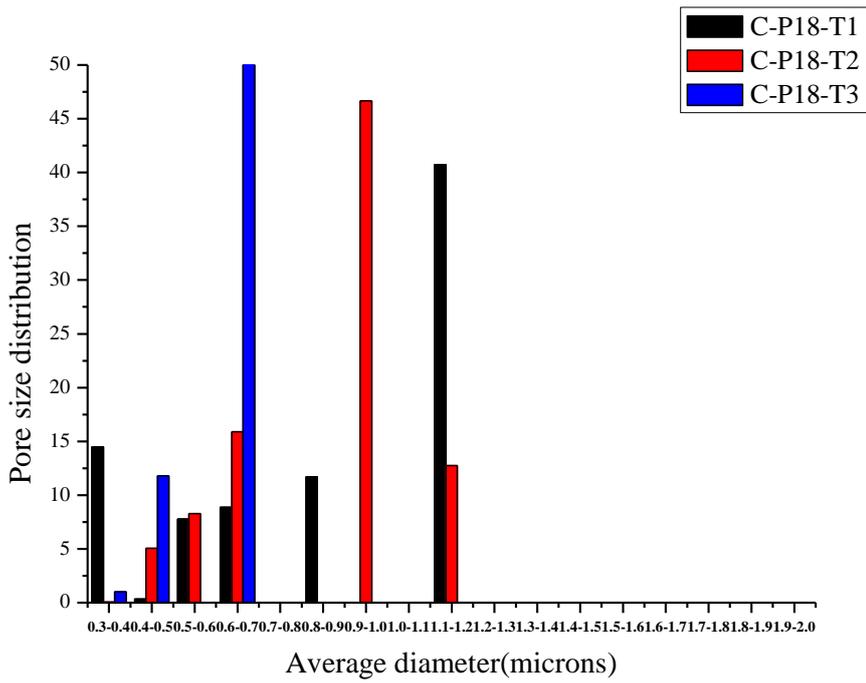


圖 4-7 C-P18 不同塗佈層數(T1、T2、T3)碳膜之孔徑分布圖

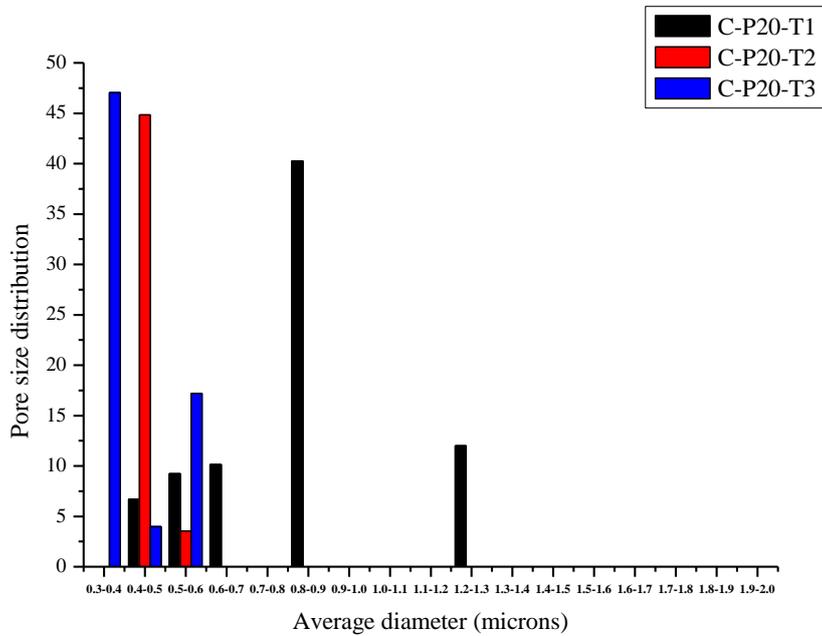


圖 4-8 C-P20 不同塗佈層數(T1、T2、T3)碳膜之孔徑分布圖

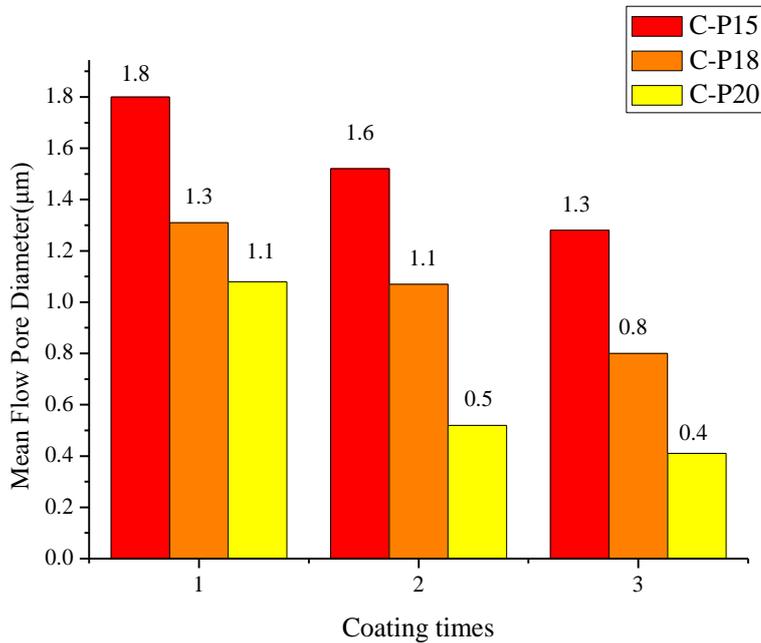


圖 4-9 不同製備條件下碳膜之平均孔徑分布圖

4-5 孔隙率

本研究透過將薄膜浸泡於煤油中 48 小時並測試旗桿、濕膜重量，並以下方程式進行計算得知不同製備條件下薄膜的孔隙率大小。[25]

$$\varepsilon = \frac{(m_w - m_d)/\rho_w}{(m_w - m_d)/\rho_w + m_d/\rho_p} \times 100\%$$

方程式中 m_w 為濕膜重量， m_d 為乾膜重量， ρ_p 是高分子材料 PEI 密度(1.28 g/cm³)， ρ_w 則是煤油的密度(0.8 g/cm³)。

由表 4-2 可得知鑄膜液塗佈次數增加會使薄膜的孔隙率下降，可能是因為塗佈次數增加可以使鑄膜塗佈於擔體液的均勻度增加，使薄膜表面更加緻密；提高鑄膜液濃度也對薄膜表面造成孔隙減少，孔隙率下降的趨勢。

表 4-2 高分子鑄膜液濃度與塗佈次數對碳膜之孔隙率影響

| 薄膜編號 | 乾膜重量(g) | 濕膜重量(g) | 孔隙率(%) |
|----------|---------|---------|--------|
| C-P15-T1 | 0.0093 | 0.0548 | 88.7 |
| C-P15-T2 | 0.0097 | 0.0745 | 91.4 |
| C-P15-T3 | 0.0100 | 0.0698 | 90.5 |
| C-P18-T1 | 0.0099 | 0.0754 | 91.4 |
| C-P18-T2 | 0.0100 | 0.0668 | 90.1 |
| C-P18-T3 | 0.0095 | 0.0533 | 88.1 |
| C-P20-T1 | 0.0085 | 0.0412 | 86.0 |
| C-P20-T2 | 0.0112 | 0.0551 | 86.2 |
| C-P20-T3 | 0.0111 | 0.0513 | 85.3 |

4-6 油水滲透實驗

4-6-1 不同塗佈次數的影響

本研究中選用將三種不同塗佈次數之碳膜分別進行純油及油水混合液之滲透實驗，探討不同塗佈次數對於油水分離之效能影響。由圖 4-10 可發現當塗佈次數增加，純油的滲透通量明顯下降，主要係因塗佈次數增加，薄膜表面越緻密，因此當塗佈次數增加至 3 次，滲透通量則明顯較塗佈一次之薄膜降低 2-3 倍。同樣在油水溶液之分離結果也有隨著塗佈次數增加，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皆有下降之趨勢。

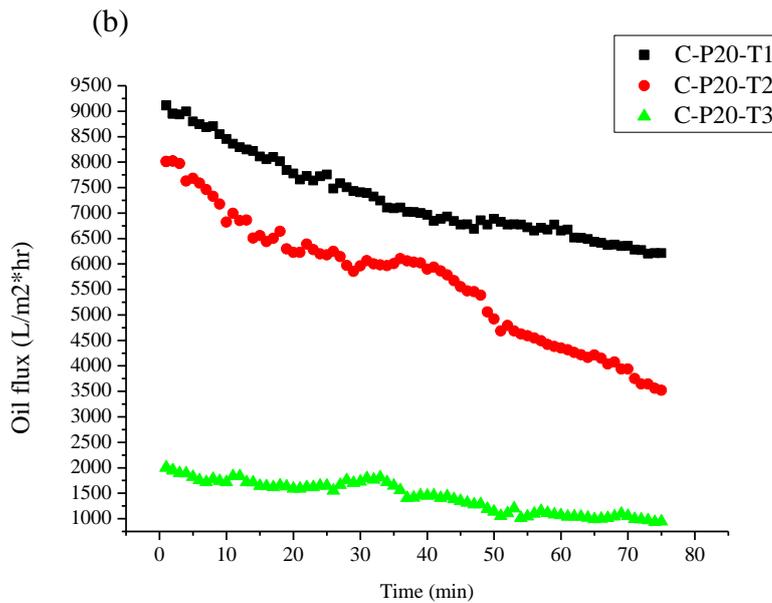
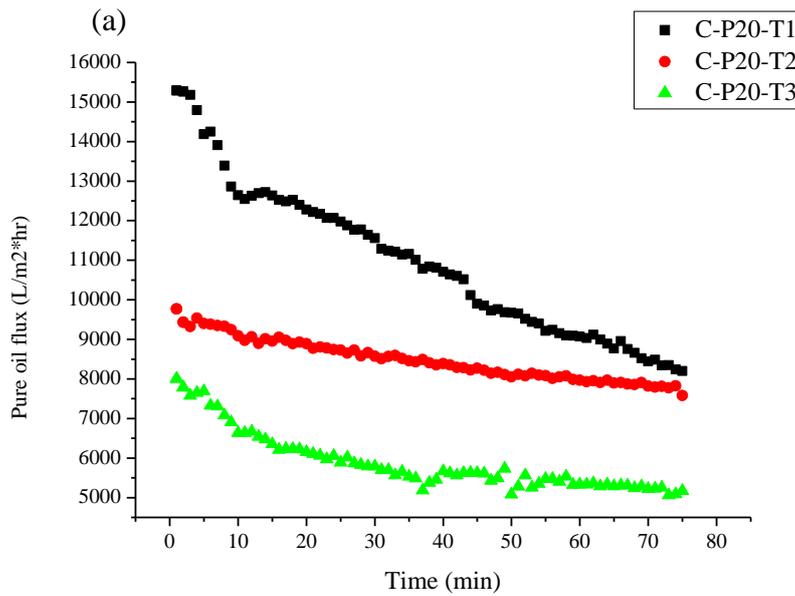


圖 4-10 塗佈次數對滲透通量之影響(a)純油通量(b)油水通量(操作壓力 0.137 bar, 進料液濃度 5%)

同時，對照圖 4-10 (a)(b)後，可以觀察到過濾純油時通量遠高於過濾油水之通量，這可能是因純油僅需利用碳膜本身為親油-疏水性質，故能快速且穩定滲透，因此經過長時間過濾後，仍能保持高滲透通量，相反地，油水混合液需要利用跨膜壓差及孔徑大小驅動，將油相優先吸附在膜表面，使界面活性劑藉由擠壓、

形變，進而破乳使兩相分離，故油水分離後通量皆有下降情形。此外本研究亦將濾液進行收集並以照片呈現，由圖 4-11 可看出塗佈濃度 20wt% 塗佈 3 次之碳膜，其濾液清澈程度十分相似於純油添加界面活性劑的狀態，由肉眼可觀察出透過此碳膜進行油包水混合系統分離之有效性。

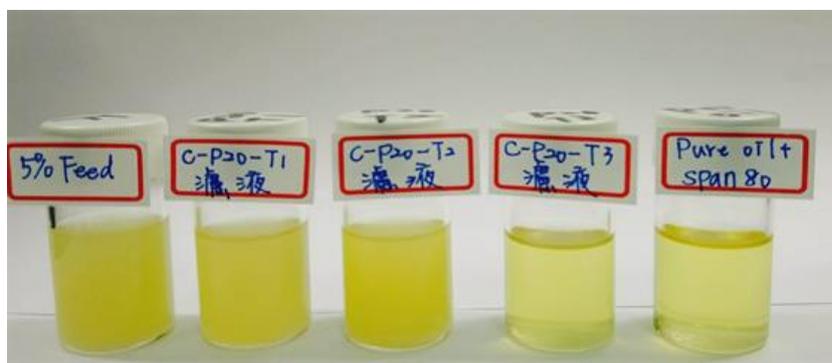


圖 4-11 不同塗佈次數於 20wt% 之碳膜與其進料液及純油照片示意圖

(操作壓力 0.137 bar，進料液濃度 5%)

4-6-2 不同高分子鑄膜液濃度的影響

本研究中亦針對三種不同高分子鑄膜液濃度之碳膜，分別進行純油及油水混合液之滲透實驗，探討不同高分子鑄膜液濃度對於油水分離之效能影響。由圖 4-4 可發現隨著鑄膜液濃度提高，純油及油水的滲透通量明顯下降，主要因為當高分子濃度越高，薄膜液形成越緻密之結構，使分子不易通過而使通量降低。

由表 4-3 可得知，在阻絕率方面隨著塗佈高分子鑄膜液濃度增加、塗佈次數增加，20wt% 塗佈 3 次時能夠達到 93% 以上之阻絕效果，顯示提高鑄膜液濃度及塗佈次數能夠形成較緻密的結構，使界面活性劑有效剝離，油相被釋放與膜孔壁相互作用，油相逐漸在孔壁吸收和聚結形成大油滴達成破乳效應實現油水分離。綜合上述，最佳的製膜條件應為鑄膜液濃度 20 wt% 及塗佈次數 3 次時，可達到較理想之油水分離效果。

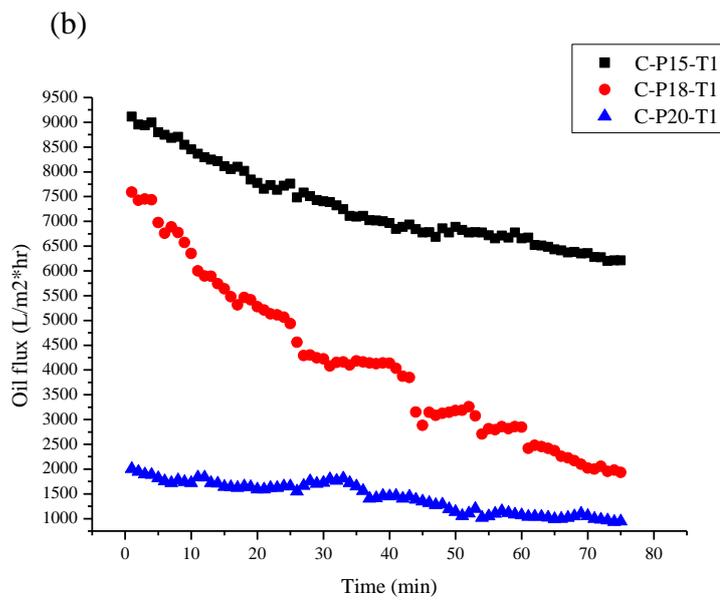
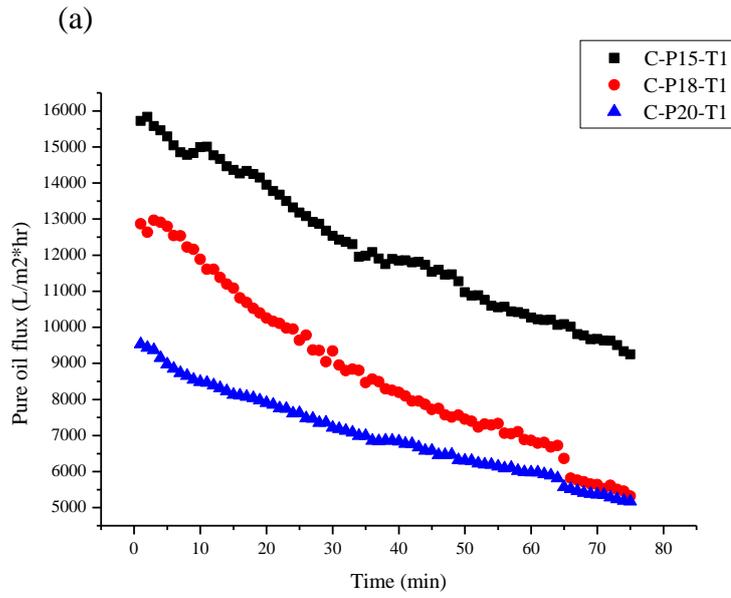


圖 4-12 不同高分子鑄膜液濃度對滲透通量之影響(a)純油通量(b)油水通量
 (操作壓力 0.137 bar，進料液濃度 5%)

表 4-3 不同製備條件碳膜之純油通量、油通量、阻絕率分析

| 薄膜編號 | Pure oil flux (L/m ² hr) | Oil flux (L/m ² hr) | Rejection rate (%) |
|----------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| C-P15-T1 | 11308 | 11148 | 47 |
| C-P15-T2 | 9436 | 3693 | 56 |
| C-P15-T3 | 4413 | 3508 | 67 |
| C-P18-T1 | 10160 | 6953 | 73 |
| C-P18-T2 | 5581 | 4023 | 84 |
| C-P18-T3 | 3051 | 2548 | 91 |
| C-P20-T1 | 10098 | 6894 | 75 |
| C-P20-T2 | 4410 | 3185 | 88 |
| C-P20-T3 | 2982 | 2015 | 93 |

由圖 4-13 水分分析結果可以發現，隨著塗佈次數的增加，薄膜的阻絕率有上升之趨勢，並且當鑄膜液濃度增加時，其阻絕率由 47% 增加到 93%，因為當塗佈次數增加時，形成的碳膜表面孔洞越緻密，能將液滴截留以有效將油水分離。

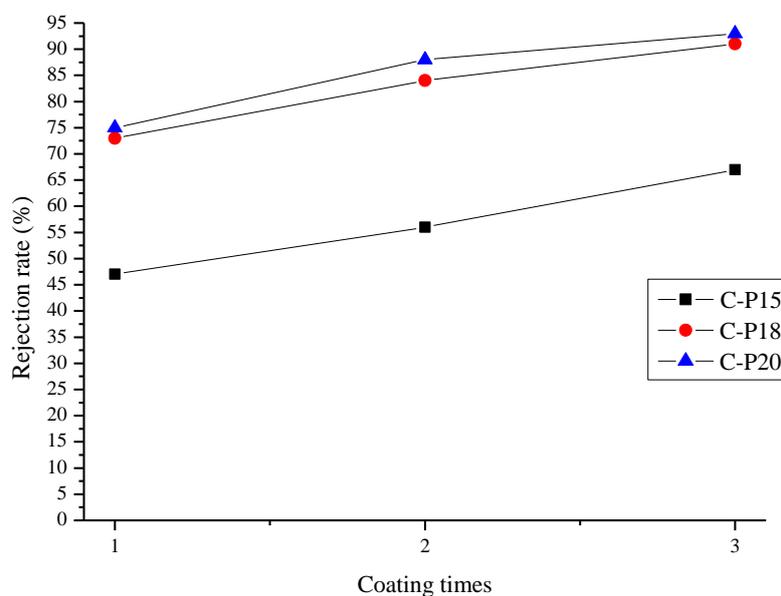
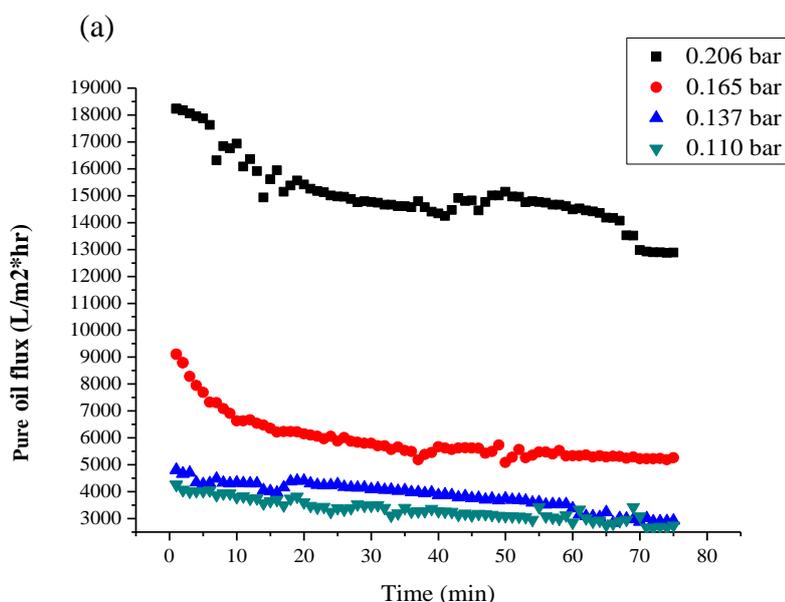


圖 4-13 薄膜之阻絕率與高分子鑄膜液濃度及塗佈次數之關係圖

(操作壓力 0.137 bar，進料液濃度 5%)

4-6-3 不同跨膜壓的影響

圖 4-14 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，使用 20wt% 塗佈 3 次之薄膜進行討論，進料液含水量為 5 wt%，由圖中可以觀察到在純油、油水滲透通量上，隨壓力增大則滲透通量明顯上升，其中，當壓力為 0.206 bar 時，其滲透通量顯著高於其他操作壓力，這可能是因施加的壓力大於乳化油滴之突破壓力，因此使得通量大幅增加，故難以達到有效之油水分離。而此結果亦反應在滲透端之含水量上，由圖 4-15 可知，隨著壓力提高，滲透端的含水量亦隨之上升，0.206 bar 操作壓力下含水量為 0.63%，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 0.2%，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，此外也可以由不同跨膜壓下濾液收集照片示意圖中觀察，顯著發現以較高壓力操作下的濾液會與進料液乳化狀態相似；而較低操作壓力下的濾液則與純油添加界面活性劑狀態相似。



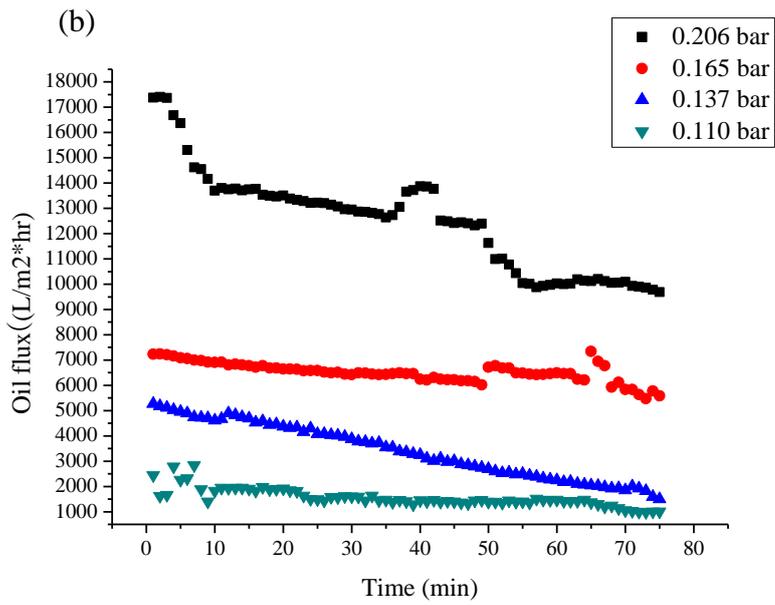
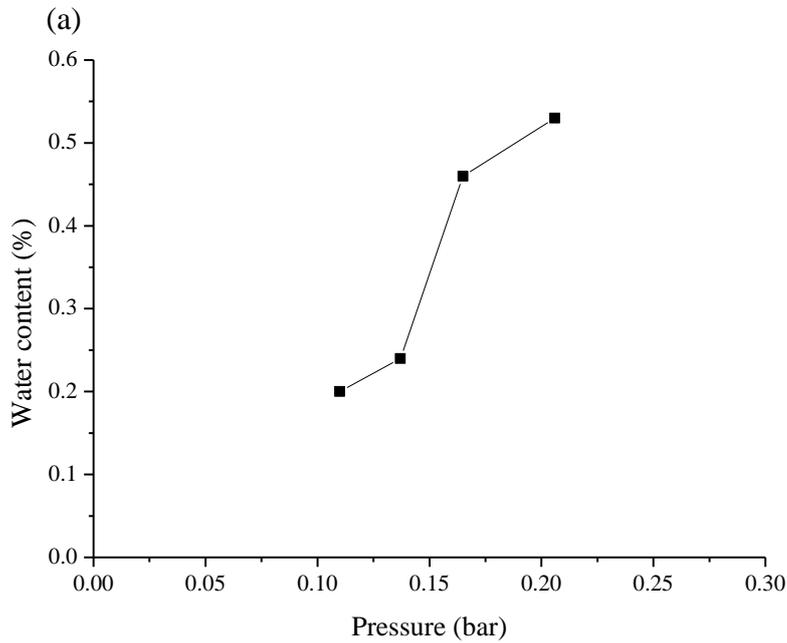


圖 4-14 C-P20-T3 在不同跨膜壓下對滲透通量之影響(a)純油通量(b)油水通量
(進料液濃度 5%)



(b)

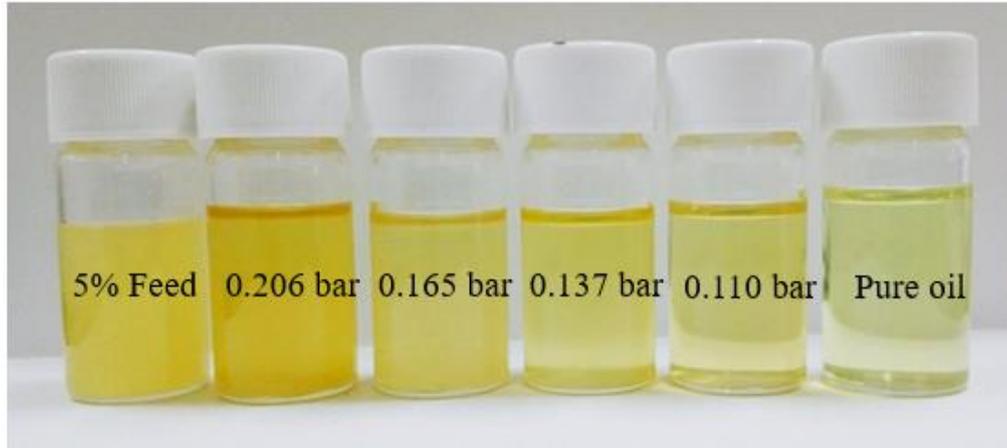


圖 4-15 滲透液之含水量與操作壓力之(a)分析圖(b)照片示意圖(進料液 5 wt%)

4-6-3 不同進料含水量於不同跨膜壓下的影響

本研究中亦針對不同含水量進料液，進行不同跨膜壓的滲透試驗，探討不同含水量對於薄膜油水分離效能之影響。由於實場油包水混合污染物常以較高含水量呈現，而提升污染處理的難度，故本研究將進料液含水量設定為 5 與 10 wt%。結果如圖 4-16 所示，可觀察到在當進料液含水量為 10 wt% 時，其純油或油水之滲透液的通量，皆較進料含水量為 5wt% (圖 4-15) 時低，這可能是因為水含量增加，使油包水乳化液滴較難實現破乳效應。液滴的破乳仰賴跨膜壓及膜孔大小的驅動，因此在較低壓力下，阻絕率雖然較為良好，但通量僅有 $805 \text{ L/m}^2\text{hr}$ ，故若要達到高通量高效率油水分離應該選用操作壓力為 0.137 bar 之跨膜壓，在此跨膜壓下濾液之水含量可在商業用油之水含量規範 0.4% 以下，如圖 4-16，且由圖 4-15 可觀察到在此操作壓力下之通量呈現穩定的高通量，且含水量為 0.3%，可達到較高效率油水分離。

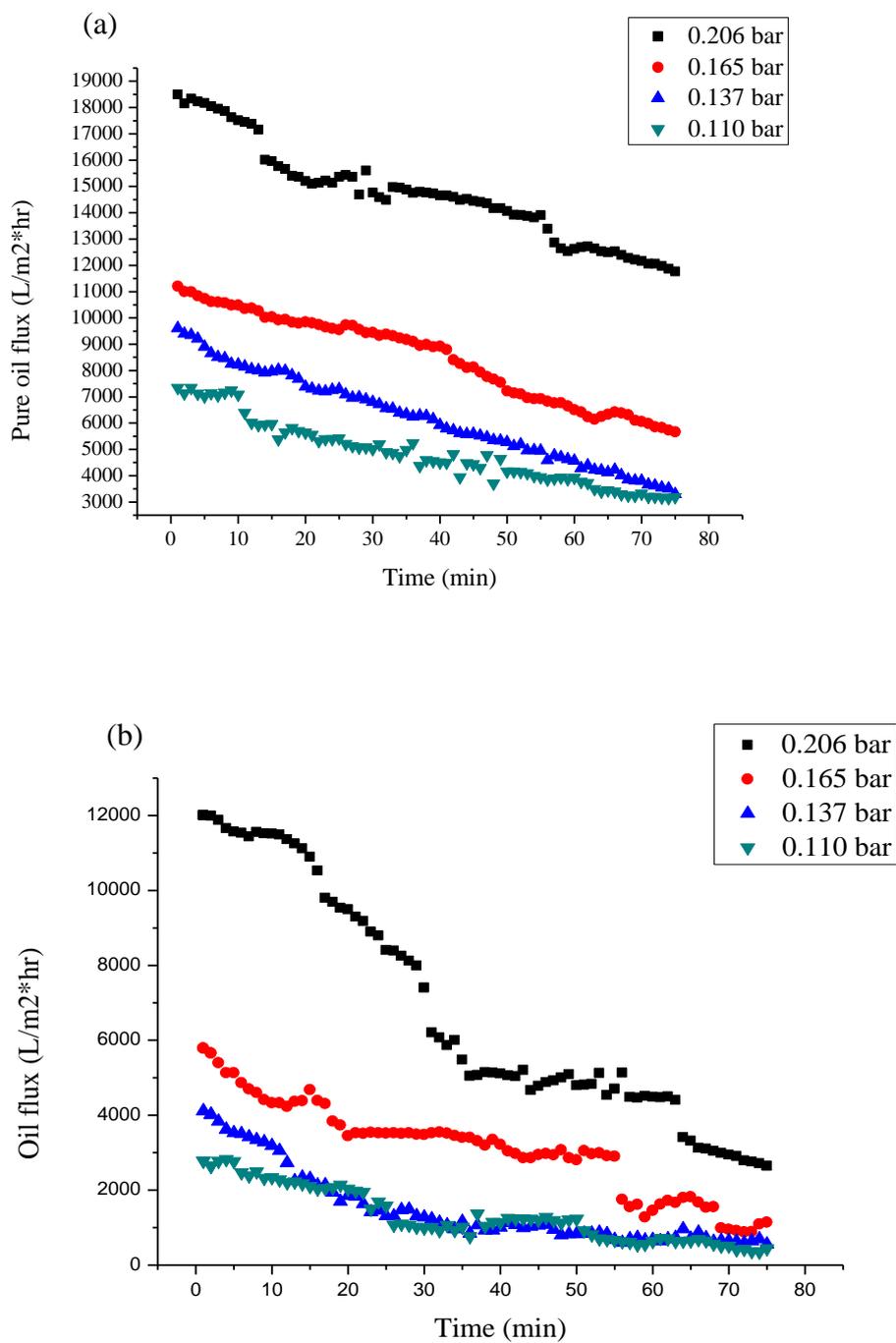


圖 4-16 C-P20-T3 在含水量 10% 進料液於不同跨膜壓下對滲透通量之影響

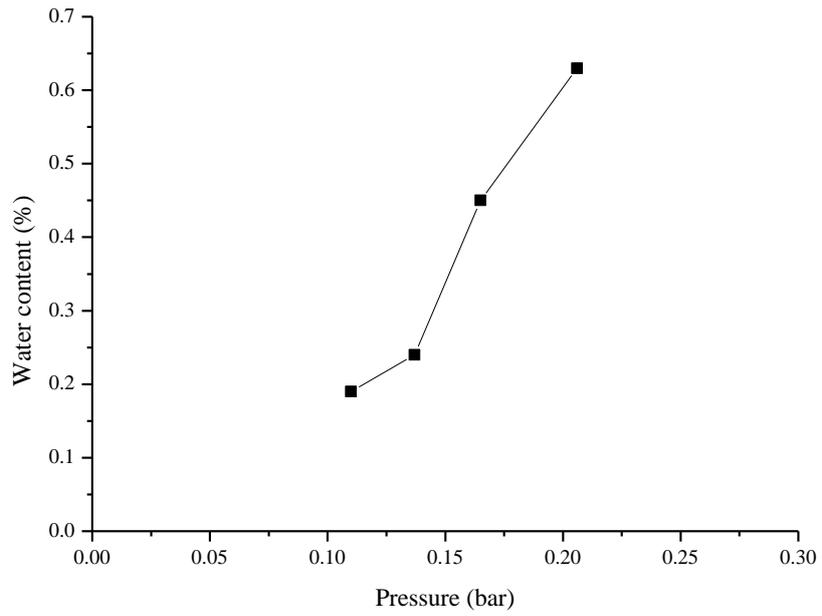


圖 4-17 滲透液之含水量與操作壓力之關係圖(進料液 10 wt%)

表 4-4 不同含水量進料液在不同跨膜壓下之純油通量、油通量、阻絕率
(C-P20-T3)

| 進料液濃度 (%) | 跨膜壓 (bar) | Pure oil flux (L/m ² hr) | Oil flux (L/m ² hr) | Rejection rate (%) |
|-----------|-----------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 5 | 0.206 | 12362 | 11072 | 81 |
| | 0.165 | 5492 | 4813 | 85 |
| | 0.137 | 3758 | 1947 | 93 |
| | 0.110 | 3188 | 917 | 94 |
| 10 | 0.206 | 13248 | 6083 | 78 |
| | 0.165 | 6084 | 3792 | 82 |
| | 0.137 | 4228 | 1042 | 84 |
| | 0.110 | 3370 | 805 | 89 |

4-7 薄膜積垢特性分析

將過濾結果進行總阻抗分析後，使用達西定律發展出的積垢模型，鑑別內部及外部積垢模式。對於內部積垢而言，阻抗曲線隨時間變化而斜率增加，曲線呈現上凹圖形；外部積垢則是隨時間變化而斜率減少，呈現下凹曲線。

圖 4-18、4-19 分別為在不同進料液含水量下(5、10 wt%)，以不同操作壓力進行油水混合液分離過濾試驗所得之總阻抗曲線圖。當進料含水量為 5 wt% 時，0.110 bar 總阻抗曲線呈現先是上凹再下凹形狀，可以得知在低壓條件下，初始積垢形式為內部積垢，過濾約 60 分鐘後逐漸轉為外部積垢。推論是因在初始階段時，由於進料液為添加界面活性劑油包水混合乳液，因此油水乳液首先沉積在膜孔內，界面活性劑與膜壁產生摩擦，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，液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。當壓力增加到 0.137 bar 時，總阻抗曲線則有所改變。相較於 0.110 bar 時，初始總阻抗由 $65 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ 減少至 $25 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ ，且隨著過濾持續進行，總阻抗緩慢增加，而呈現上凹曲線型，這顯示在 0.137 bar 時，積垢形式主要為內部積垢，跨膜壓的增加，有助於破乳效應的形成，並減少內部積垢的產生。當跨膜壓進一步提高至 0.165 bar 以及 0.206 bar 時，其初始總阻抗又分別減少為 $22 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ 及 $12 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ ，且總阻抗值隨操作時間增加，僅微幅增加，但未呈現出上凹或下凹之圖形。故在操作時間內，尚未明顯展現出內部或外部積垢行為。

而進料含水量為 10 wt.% 時，0.110 bar 總阻抗曲線亦呈現先是上凹再下凹形狀，可以得知提高進料含水量後，在低壓條件下，積垢形式由內部積垢轉為外部積垢，推論是因在初始階段時，由於進料液含水量增加使液滴聚結，總阻抗亦增加，添加界面活性劑油包水混合乳液首先沉積在膜孔內，界面活性劑與膜壁產生摩擦，由於含水量的增加，液滴尺寸增加，導致孔體積大幅減少，總阻抗快速累積，當大部分孔洞阻塞時，液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。當壓力增加到 0.137 bar 時，總阻抗曲線則呈現三個階段的上凹曲線，推測可能由於進料含水量提升，液滴沉積在膜孔內形成內部積垢後，隨著破乳效應實現，液滴滲透通過薄膜，使阻抗下降，再經過過濾試驗的持續進行使膜孔洞阻塞再進行破乳，因此內部阻抗呈現三個階段的阻抗形式。在 0.165 bar 以及 0.206 bar 時，相較之下總阻抗大幅下降，而積垢型態為外部加上內部積垢形式，可能是當所施加的壓力大於水的突破壓力，總阻抗增加使得液滴滲透過薄膜，經過一段時間後，液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。

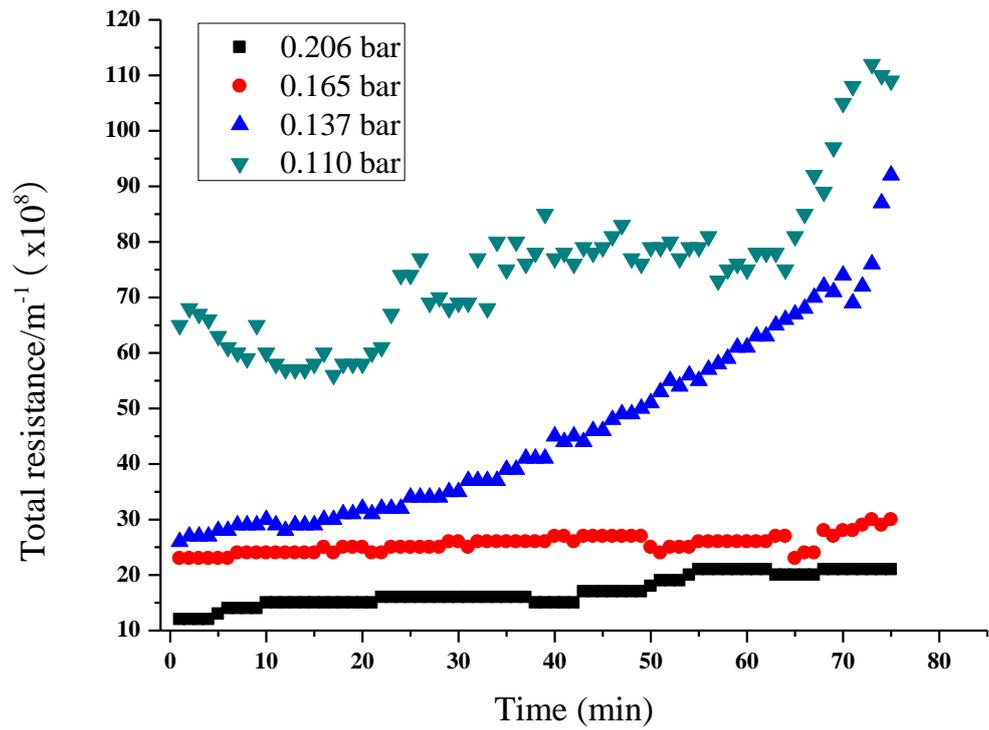


圖 4-18 不同操作壓力下之總阻抗與時間之關係圖(Feed 5 %)

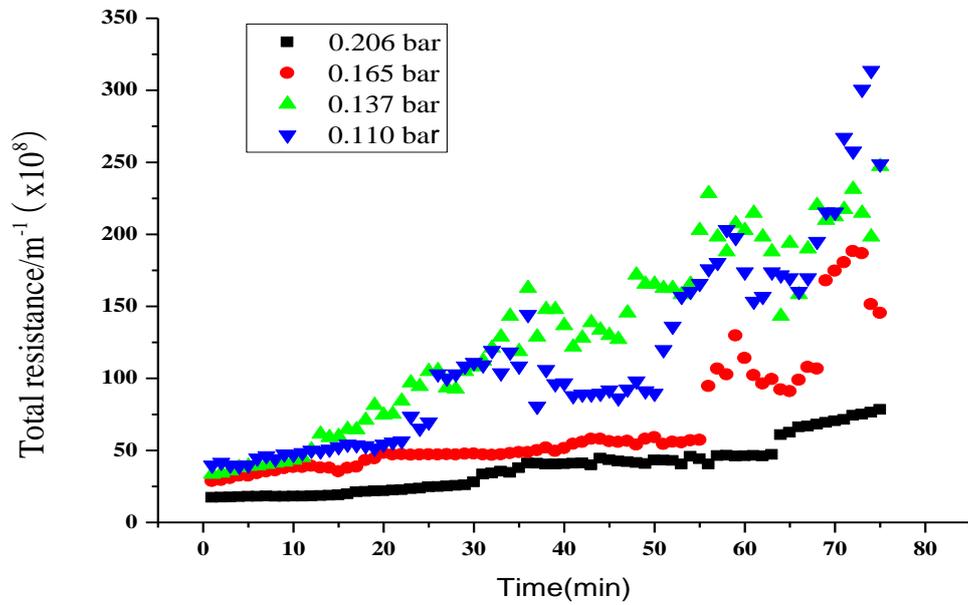


圖 4-19 不同操作壓力下之總阻抗與時間之關係圖(Feed 10 %)

4-8 積垢模式分析

將實驗數據代入 2-8 節的方程式(5~8)進行積垢模式分析、以決定模式的參數。此分析方法係透過總阻抗與時間關係圖中之阻抗曲線之上凹或下凹判斷要帶入內部或外部積垢模式之方程式中，並將內部積垢同時代入完全阻抗及標準阻抗模式，而外部積垢則是代入濾餅阻抗模式，表 4-5 為進料液 5% 的實驗結果，經各個模式回歸分析後所得之斜率與截距，其代表模式之常數及初始滲透量值，圖 4-20、4-21、4-22 為在不同的模式下的回歸圖形。如表 4-4 可知，在不同壓力下套用標準阻塞模型，其 R^2 皆高於 0.9，可以得知本研究以油包水混合系統添加界面活性劑之過濾情形，液滴被擠入膜孔進行破乳效應，因此造成不同壓力下皆有內部積垢。在 0.137 bar 時，積垢型態為先內部再外部積垢，濾餅過濾模式應用在過濾後期而非初始階段，而內部積垢模式則是應用於初始階段。由表 4-4 中可以觀察到，內部積垢同時套用到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、0.165 bar 時其內部積垢主要為標準阻塞模式，而在 0.206 bar 時其內部積垢則是完全阻塞模式加上標準阻塞模式，在 0.137 bar 時，由於壓力較小不足以使液滴通過，假設液滴之孔徑約等於膜孔徑，以單層方式阻塞孔洞，且液滴間不重疊堆積，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，使液滴被擠入膜孔徑而進入孔道內，部分附著於孔壁上，部分則以單層方式阻塞孔洞。

表 4-5 不同壓力下不同阻塞模型分析數據

| 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 | 2438.2 | 1913698.5 | -2.13 | 0.88 | -32803.9 | 21.382 | 0.92 | -441.6 | 16530 | 0.91 |
| 0.137 | 5266.4 | 5345.2 | -1 | 0.98 | 16568.4 | 4.9181 | 0.99 | -13672 | 1257.6 | 0.98 |
| 0.165 | 7230.6 | 4012.6 | 3.5244 | 0.90 | 1343760.9 | -0.5209 | 0.98 | 3898.9 | 792.63 | 0.87 |
| 0.206 | 17373.25 | 2393021.9 | -0.329 | 0.96 | 4230.5 | 1.34 | 0.96 | 4191.8 | 425.32 | 0.85 |

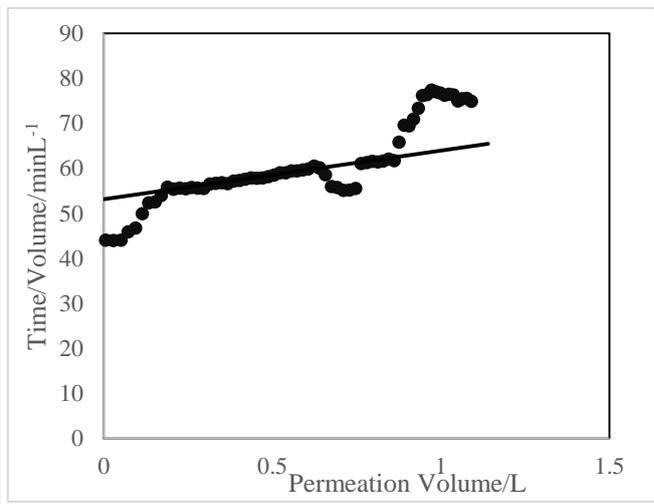
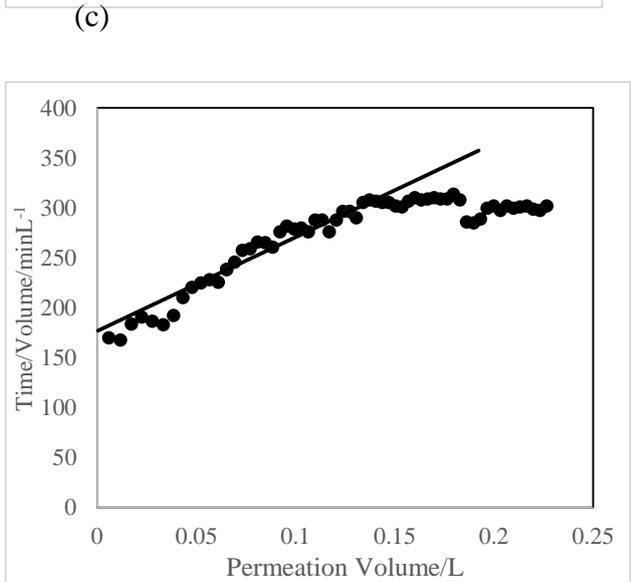
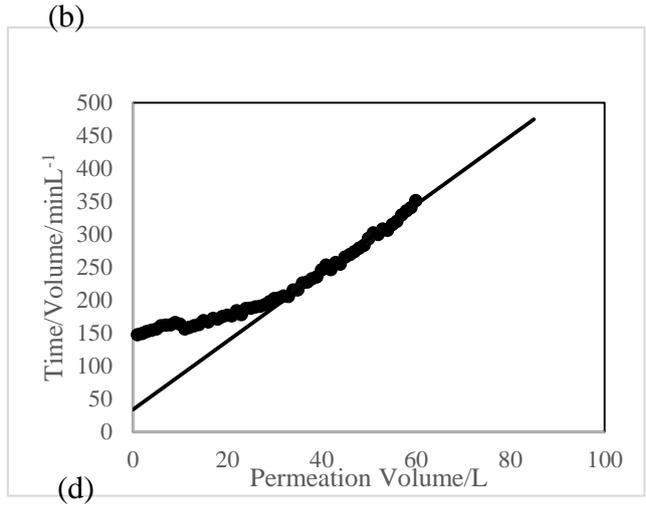
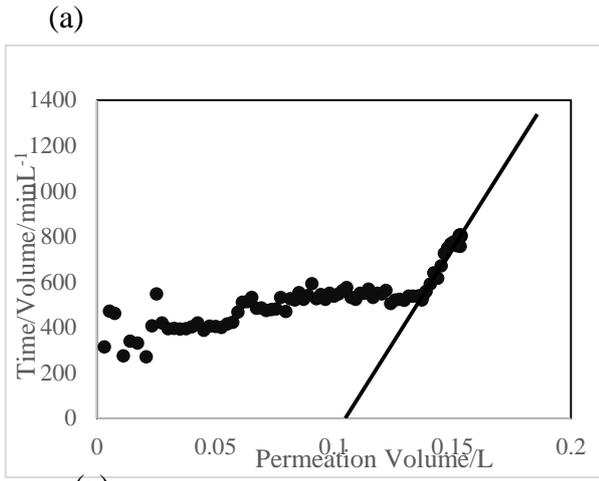


圖 4-20 進料液含水率 5 wt%於不同跨膜壓下之濾餅過濾模式分析結果：(a) 0.110 bar、(b) 0.137 bar、(c) 0.165 bar 與(d) 0.206 bar。

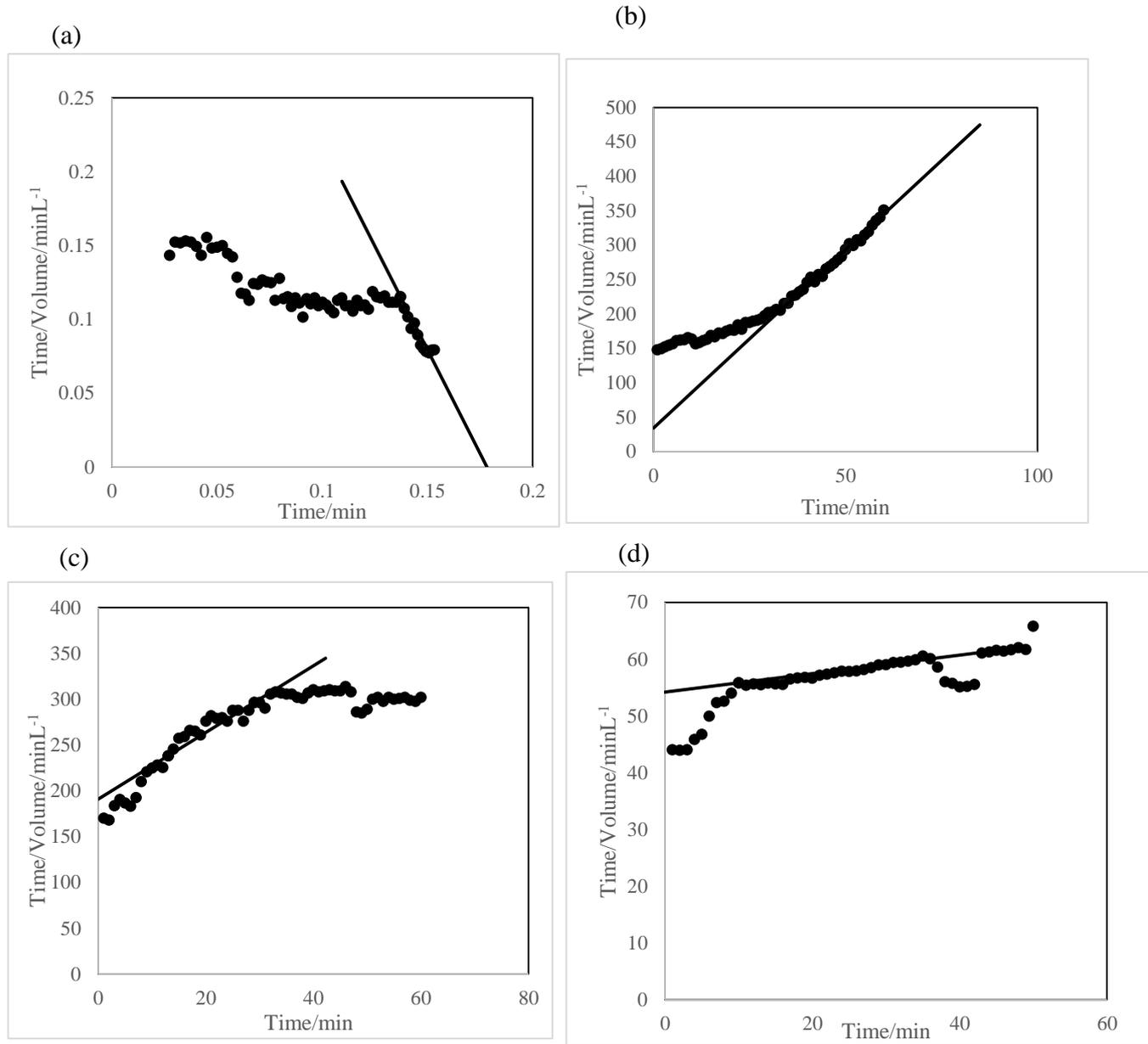


圖 4-21 進料液含水率 5 wt% 於不同跨膜壓下之標準阻塞模式分析結果：(a) 0.110 bar、(b) 0.137 bar、(c) 0.165 bar 與 (d) 0.206 bar。

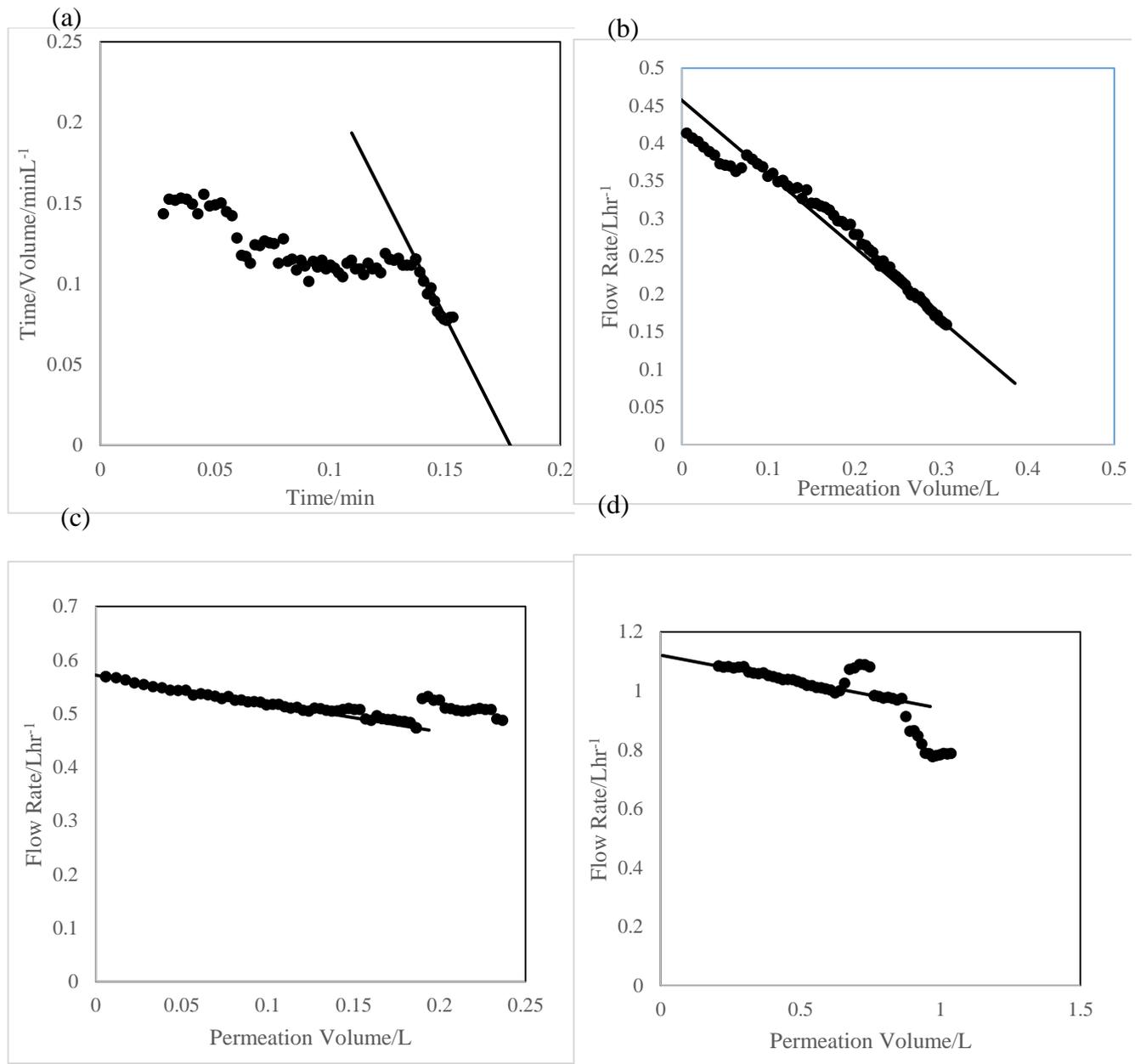


圖 4-22 進料液含水率 5 wt%於不同跨膜壓下之完全阻塞模式分析結果：(a) 0.110 bar、(b) 0.137 bar、(c) 0.165 bar 與(d) 0.206 bar。

表 4-6 則是以進料液 10%之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 4-23、4-24、4-25 為在不同的模式下的回歸圖形。由表 4-5 可知，在不同壓力下套用三種阻塞模型，其 R^2 皆高於 0.90，可以得知進料液含水量增加對於薄膜內部及外部的積垢現象都有明顯增加的趨勢。在 0.110 bar 時，積垢型態為先外部再內部積垢，濾餅過濾模式應用在過濾初始

階段，而標準阻塞模式則是應用於後期階段，由於進料液含水量增加使液滴尺寸變大，因此在較低操作壓力下，液滴大於膜孔，初始造成膜面堆積，形成一個厚粒子層，因粒子層之阻力而造成滲透通量下降。內部積垢同時套用至完全阻塞模式及標準阻塞模式，在 0.137、0.165 bar 時其內部積垢為標準阻塞加上完全阻塞模式，可能是因為液滴尺寸較大故將膜孔同時以單層重複堆積，部分則是附著於孔壁上使膜孔體積減少。而在 0.206 bar 時其內部積垢則是完全阻塞模式加上標準阻塞模式，因操作壓力大於水的突破壓力，使液滴被擠入膜孔徑而進入孔道內，部分附著於孔壁上，部分則以單層方式阻塞孔洞，液滴滲透通過薄膜後以液滴層形成濾餅阻塞薄膜。

表 4-6 不同壓力下不同阻塞模型分析數據

| 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 | 2780.1 | 1696628.6 | -3.49 | 0.92 | 21963.5 | 0.0132 | 0.97 | 2851.6 | 1948.8 | 0.94 |
| 0.137 | 4112.1 | 2331699.8 | -1.725 | 0.97 | 5347.9 | 11.495 | 0.99 | 4264.1 | 1326.9 | 0.98 |
| 0.165 | 5785.9 | 1683548.9 | -1.0383 | 0.92 | 6275.8 | 6.9176 | 0.99 | 5787.3 | 755.81 | 0.98 |
| 0.206 | 12002.7 | 724896.8 | -1.1263 | 0.98 | 13056.7 | 0.7448 | 0.94 | 18096.2 | 139.3 | 0.96 |

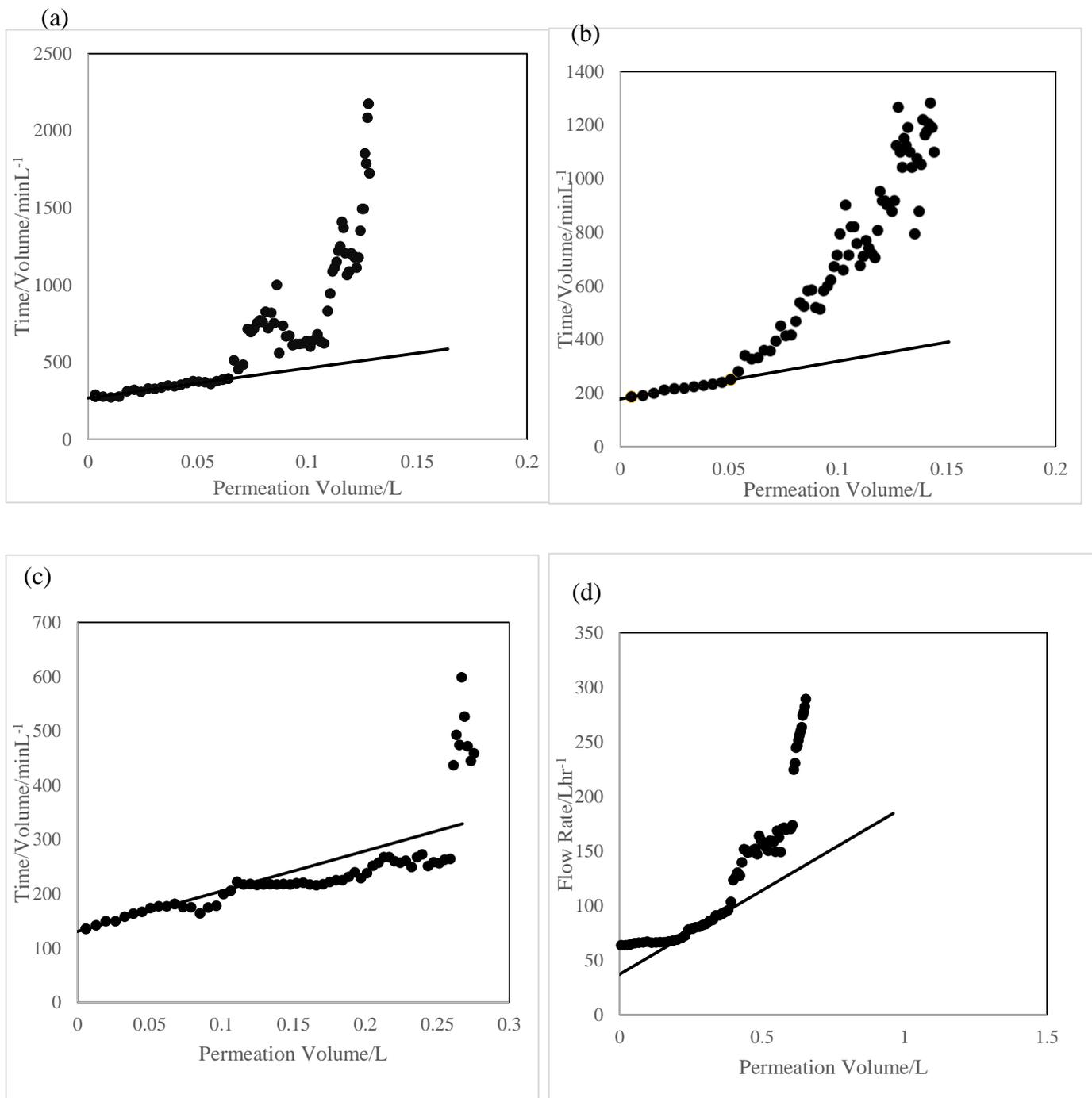


圖 4-23 進料液含水率 10 wt% 於不同跨膜壓下之濾餅過濾模式分析結果：(a) 0.110 bar、(b) 0.137 bar、(c) 0.165 bar 與 (d) 0.206 bar。

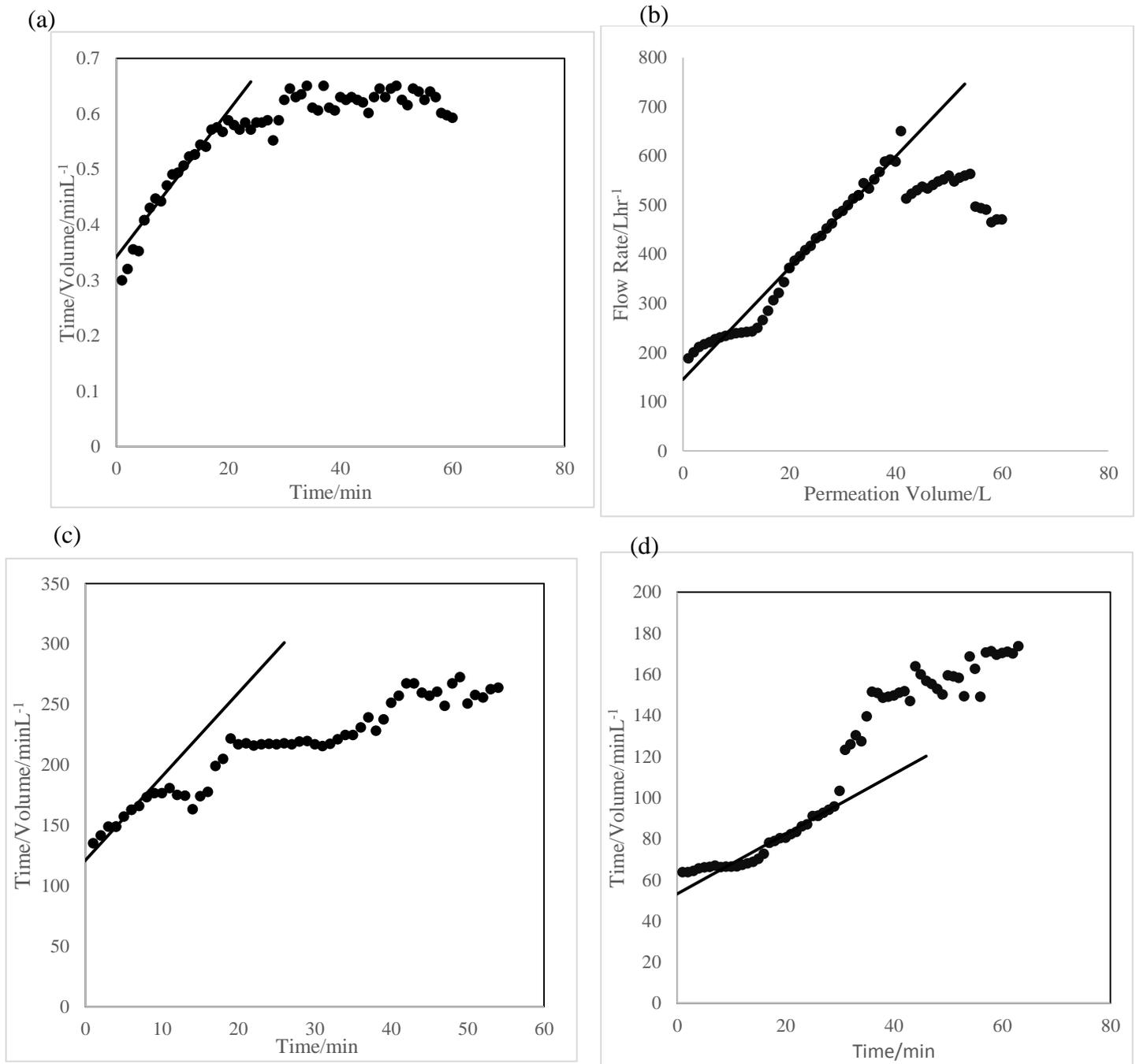


圖 4-24 進料液含水率 10 wt% 於不同跨膜壓下之標準阻塞模式分析結果：(a) 0.110 bar、(b) 0.137 bar、(c) 0.165 bar 與 (d) 0.206 bar。

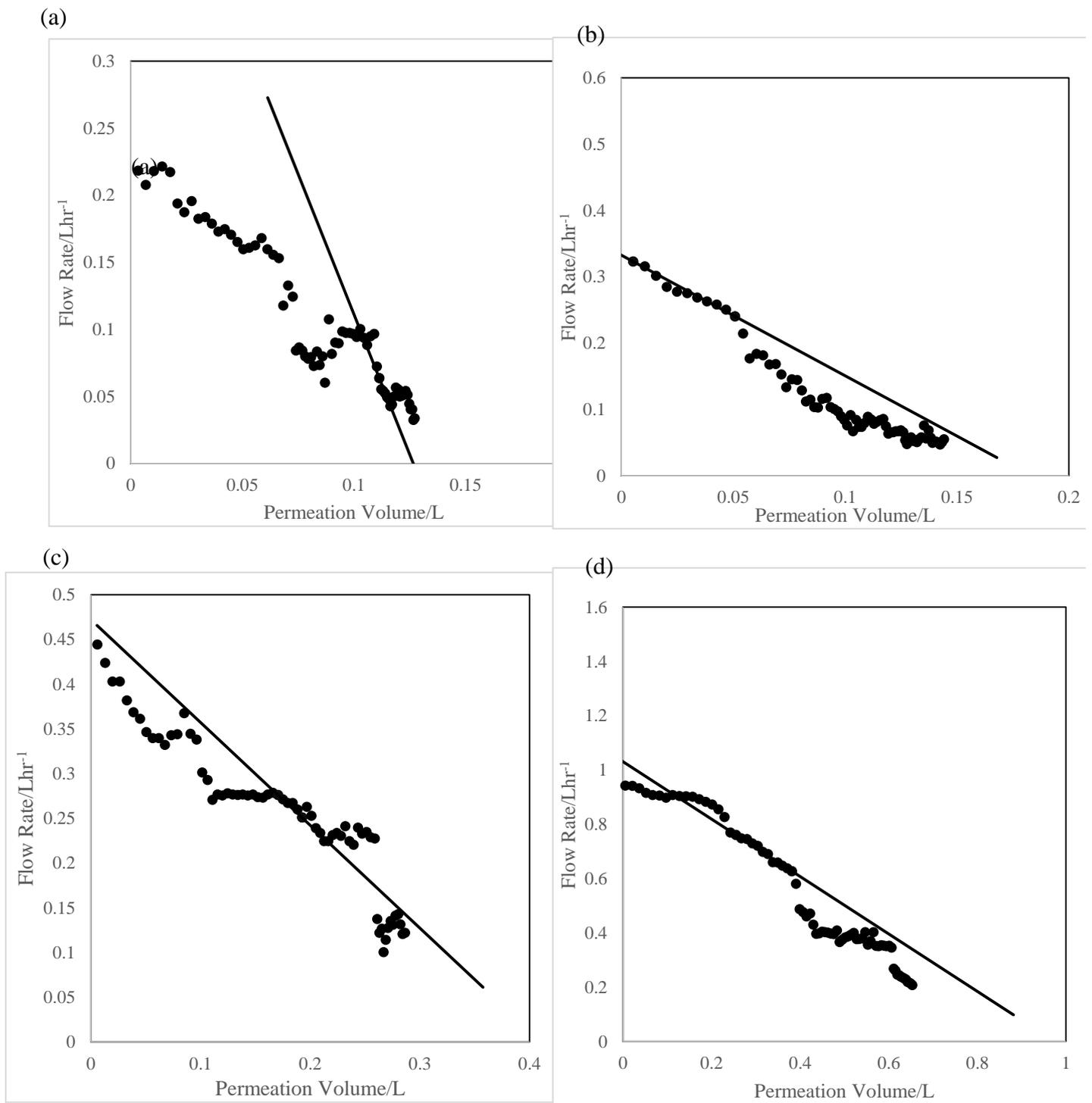


圖 4-25 進料液含水率 10 wt% 於不同跨膜壓下之完全阻塞模式分析結果：(a) 0.110 bar、(b) 0.137 bar、(c) 0.165 bar 與 (d) 0.206 bar。

第五章 結論

本研究探討不同條件：(1)塗佈時的塗佈次數、(2)高分子鑄膜液濃度、(3)進料液含水量、(4)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. 不同塗佈次數碳膜之影響：

滲透通量將受到其薄膜表面的孔隙率影響。由過濾實驗中可以發現，塗佈次數由 1 次增加至 3 次時，滲透通量明顯下降，結果可能是因隨著塗佈次數增加，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；滲透液含水量則可因為塗佈次數增加使薄膜緻密度增加，分離油水的效果亦上升，由孔徑分布圖可知，提高塗佈次數能將孔徑縮小，分離實驗中油水的分離由破乳過程與分離過程完成，根據 Young 方程和 Wenzel 方程式中，孔徑減少膜孔的毛細壓力上升，使液滴破乳效應實施較容易，能夠有效分離油水。

2. 不同鑄膜液濃度之影響

本研究亦透過不同鑄膜液濃度製成三種不同條件之碳膜，過濾結果顯示，當鑄膜液濃度增加，石英纖維濾紙基材的孔洞被鑄膜液填補得更加完整，薄膜表面的孔隙率增加，膜孔徑縮小，乳化液的流速必然要減小，其滲透通量下降。此外，可從接觸角分析中發現，增加鑄膜液濃度，薄膜之接觸角亦提升，使薄膜呈現更加疏水的性質。觀察 SEM 圖也可以發現，提高鑄膜液濃度後，同樣塗佈 3 次 15wt%、20wt% 的薄膜表面孔洞有相對減少，相對較緻密，因此，濾液的含水量下降薄膜阻絕濾上升。

3. 不同進料液含水量之影響

研究中為模擬實廠油水混合介面活性劑污染物常以較高含水量呈現，因此將進料液以 5%、10% 進行實驗。過濾實驗中可觀察到提高進料液含水量，液滴尺寸變大，使薄膜表面及內部積垢情形增加，滲透通量下降。然而，可以由濾液含水量分析中看出在操作壓力 0.137 bar 下，濾液含水量亦可在規範之 0.4% 下，因此可看出碳膜在高含水量之進料液皆可進行高效率油水分離。

4. 不同跨膜壓之影響

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。因此，以碳膜進行油水分離隨著壓力提高，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 0.7%，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 0.3%，而商業用純由含水量之規範範圍為 0.4%，故若欲達到良好之油水分離效果，並使其進行純化再使用，須將操

作壓力維持於 0.137 bar 以下。

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 0.137bar 下為內部加外部積垢，而積垢可經由反洗去除，因此，建議未來可進一步透過反洗，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，可藉由調整塗佈次數及鑄膜液濃度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(0.137bar)即可展現高通量及高油水分離效果。

六、參考文獻

Uncategorized References

1. Xie Lei, H.Y., Zhong Haitao, Oil-bearing wastewater treatment processes and progress 2003.
2. WU Yingxiang , X.J., Current situation and development tendency of oil-water separation technology. 2015.
3. 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.
4. 李海波, 胡., 罗 茜, 含油废水的膜处理技术. 2000.
5. Kojima, Y., H. Imazu, and K. Nishida, Physical and chemical characteristics of ultrasonically-prepared water-in-diesel fuel: effects of ultrasonic horn position and water content. Ultrason Sonochem, 2014. 21(2): p. 722-8.
6. 輝, 张.郭.何.燕.宋., 表面活性剂在润滑油中的应用 2017.
7. Park, S., et al., The characteristic of spray using diesel water emulsified fuel in a diesel engine. Applied Energy, 2016. 176: p. 209-220.
8. Wang, X.-l., et al., Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfactant. Fuel Processing Technology, 2014. 118: p. 141-147.
9. 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.
10. K. Scott , R.J.J., D. Hall, Crossflow microfiltration of water-in-oil emulsions using. 2001.
11. 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.
12. Renbi Bai , H.F.L., Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of. 2002.
 13. Dickhout, J.M., et al., Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017. 487: p. 523-534.
 14. , 何鴻哲, 劉新校, 邱惠敏, 李., 23 期-5. 淺談含油廢水處理技術.
 15. 晏丽红 , 胡., 炭分子筛膜研究的新进展.pdf. 2002.
 16. 朱桂茹, 王., 李家刚, 韩威, 蔡天锡, 炭膜研究的新进展. *CARBON TECHNIQUES*, 2002.
 17. Madhav Acharya, H.C.F., Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation. 1999.
 18. Wei, W., et al., Preparation of supported carbon molecular sieve membrane from novolac phenol–formaldehyde resin. *Journal of Membrane Science*, 2007. 303(1-2): p. 80-85.
 19. 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. 2014.
 20. Marselina, Y., et al., Characterisation of membrane fouling deposition and removal by direct observation technique. *Journal of Membrane Science*, 2009. 341(1-2): p. 163-171.
 21. Wang Xue, X.J., Jiang Yuye, Gao Congjie Application of UF in treating Oil/Water Emulsion Wastewater. 2009
 22. Marselina, Y., et al., Detailed characterisation of fouling deposition and removal on a hollow fibre membrane by direct observation technique. *Desalination*, 2008. 231(1-3): p. 3-11.
 23. 于志家, 赵.小.航., 于得旭, 王松, 姜营营油水乳化液在复合疏水网膜上破乳与分离实验研究 2015.
 24. SUN Xiao-zhe, Y.Z.-j., XU Peng, DONG Zhi-jian, ZHAO Xiao-hang Experimental Research of the Demulsification of Oil-in-Water Emulsions by a Composite Coating Membrane 2013.
 25. Z. Cui et al, Tailoring novel fibrillar morphologies in poly(vinylidene fluoride) membranes using a low toxic triethylene glycol diacetate (TEGDA) diluent. *Journal of Membrane Science* 473 .2015. 128–136