

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

功能性高分子應用技術開發一子計畫十四：

高分子薄膜之形態對精密過濾效率的影響及其應用

中華民國 89 年 01 月

功能性高分子應用技術開發一子計畫十四：  
高分子薄膜之形態對精密過濾效率的影響及其應用

期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：88-CPC-E-032-013

執行期間：88年4月1日至88年12月31日

計畫主持人：黃國楨

共同主持人：

執行單位：淡大化學工程學系

## 中文摘要

為了將高分子薄膜有效率地應用於精密化工程序中，本研究針對高分子薄膜之形態進行解析，探討薄膜之形態及操作條件粒子結垢(fouling)機構的影響，由其微粒子之阻截效率與固液分離效率歸納出各種高分子薄膜之適用時機。本研究採用三種不同表面形態之高分子薄膜，MF薄膜、Durapore薄膜及Isopore薄膜，進行實驗，探討掃流速度、過濾壓差、粒子大小及薄膜形態對於濾速的影響。在固定掃流速度之下，當過濾壓差遞增時，三種高分子薄膜之濾速雖然也同時增加，但是三種薄膜相對的濾速差距會加大，其原因與薄膜表面形態有極大的關係。MF薄膜因其有較多、較深且較為開放之表面孔洞，因此粒子較容易受到壓力的作用而附著及阻塞於表面孔洞之中，甚至會阻塞於更深入之孔洞結構之中，當壓力大到某一範圍時，濾速反而會因為粒子嚴重阻塞薄膜孔道而降低；而Durapore薄膜因其表面有一表皮層，粒子只能阻塞於表面之表皮層，無法阻塞於更內部之孔道；至於Isopore薄膜表面孔隙較少，其形態為一圓孔，粒子不易在表面直接阻塞孔隙，因此其濾速為三種薄膜中最高，也是因其之孔隙較少被粒子阻塞，濾液較有機會通過，至於所生成的濾餅性質方面，因為過濾壓差增加，濾餅會滾落至最穩定的位置，造成濾餅之孔隙度變小。在固定過濾壓差之下，當掃流速度遞增時，因為粒子較易受到流體拖曳而帶離薄膜表面，對於掃流速度之影響，掃流速度越高（雷諾數為325~1079皆為層流範圍內）可以得到越高的濾速，這是因為掃流速度越高，掃流剪切力增加，使得濾餅不易生成，濾速自然也會較高，這也證明了掃流過濾能抑制濾餅生長的優點。此外，由實驗之SEM圖，可以得到較為清楚的粒子阻塞及堆積情形，並清楚的看出粒子在高分子薄膜表面附著，不同表面形態高分子薄膜對於粒子附著的影響十分明顯。由本實驗的結果，可提供過濾薄膜選擇的參考。

## ABSTRACT

Cross-flow microfiltration is an economic mode of solid-liquid separation. This unit operation has been widely used for separation of fine particles or colloids in various fine chemical processes. Its high filtration efficiency is mainly determined by the good use of filter membrane and the optimum operating conditions; therefore, how to select a suitable filter membrane is the main course of this field. In this study, the effects of membrane morphology and operating conditions on the efficiency of microfiltration are discussed. Three kinds of membranes, MF, Durapore and Isopore membrane, are selected for filtration experiments. The filtration rate increases with increasing filtration pressure for three kinds of membranes. Particles can easily deposit on or block in a MF membrane due to more open pores existed on the membrane; therefore, the filtration rate will decrease for a high filtration pressure. The blocking of a Durepore membrane occurs only on its skin layer. The efficiency of a Durepore membrane depends on its nominal porosity and pore structure. A Isopore will result in a highest filtration rate among the selected sample membranes because rare blocking occurs in its straight circular pores. On the other hand, the filtration rate increases with increasing cross-flow velocity due to the tangential shear acting on the membrane surface. Some suggestions for the membrane selection are proposed from the microscopic view points of particle retention and separation efficiency.

# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	6
2-1 掃流微過濾之特性	6
2-2 掃流微過濾之理論模式	9
2-3 薄膜表面形態之研究	21
第三章 理論	24
3-1 粒子附著之臨界摩擦角度	24
3-2 粒子之黏著機構	30
3-3 粒子之結垢模式	31
第四章 研究方法	37
第五章 實驗內容	41
5-1 實驗裝置	41
5-2 實驗步驟	43
第六章 實驗結果	48

6-1 操作條件與薄膜種類對於濾速的影響	49
6-2 薄膜阻力的分析	55
第七章 結論	70
第八章 建議	73
致謝	75
符號說明	76
參考文獻	78
附錄	88

## 第一章、緒論

由於科技的突飛猛進，使得產業的各結構改變，從過去的石油工業、食品工業，而至今日的精密陶瓷與材料工業，電子業的製程，及環保的污染防治，以致於未來頗被看好的生化及生醫科技，都需要分離技術的應用。在這些精密分離程序中，所遭遇的粒子經常是微粒子 (fine particles)、膠體 (colloids)、或巨分子 (macro molecules) 等難過濾的物質。薄膜過濾漸廣泛的在實驗室及工業界使用，這些由纖維酯或高分子合成的膜，其優點除了成本較低廉外，更重要的是它可針對過濾的對象做膜孔洞的選擇，因此像較難過濾的如螺旋體，原生病菌、微細膠體粒子及小至巨型蛋白質等等都能有效的阻擋下來。

在生物技術中，回收發酵槽產品的純化操作成本，常花費大量的生產成本。目前所使用之方法以掃流過濾 (cross-flow filtration) 及超高速離心為主，而掃流過濾有低操作成本、低剪力、程序控制簡單等優點。

過濾的方法可分成許多種類，若以流體流動方向與濾面之間的關係則可分成濾餅過濾（cake filtration）及掃流過濾（cross-flow filtration）兩種。濾餅過濾是以壓力差為驅動力，將懸浮液直接壓向濾面，通過濾材而得到澄清液。這種過濾方式，隨著過濾的進行，被阻擋的粒子累積在濾面上形成阻力，導致濾速降低而使過濾無法持續進行。而離心過濾亦是用相似的原理，只是用離心力替代壓力差作為驅動力，其優點是驅動力大、效率高；但若泥漿或懸浮液含次微米級粒子時，則易產生阻塞（fouling），使分離效果不佳；另外，若再考慮產品為對剪力較敏感的生化產品時，其高剪力容易破壞粒子，不僅影響產品品質，亦會增加過濾比阻。

另一種以流體流動方向平行流過濾面，而濾液則垂直通過濾膜，並且以壓力作為驅動力的便是掃流過濾。其特性利用即是利用流體掃過濾面的剪應力量抑制濾餅的持續成長，也因此掃流過濾得以連續長時間的操作，大大的改善了濾餅過濾的不便。根據所欲分離粒子的尺寸與操作條件，掃流過濾可區分成微過濾



(Microfiltration) ，超過濾 (Ultrafiltration) 以及逆滲透 (Reverse Osmosis) 等新分離技術領域。

將掃流過濾與傳統之濾餅過濾來加以比較，有以下優點：

- (1) 因濾餅成長受到掃流速度限制，因此有較高的過濾速度，也可長時間連續操作。
- (2) 懸浮液的流向垂直於濾液的流動方向，因此細微的粒子被帶到濾面的機率較低，所以可得澄清度較高的濾液。
- (3) 不必添加助濾劑，絮凝劑等物質，可避免不必要的夾雜物並維持產品的品質。

薄膜種類與操作條件的選擇是決定過濾效率的重大因素。然而，大部分研究者的眼光都放在操作條件上，在薄膜選擇的研究上卻仍相當缺乏。隨著高分子特用化學品的研究日殷，可作為過濾介質的多孔性高分子薄膜之種類亦日益繁多。然而，舉凡高分子的材質、形態/結構、空隙之孔徑等，皆可能對微粒子之分離效率有決定性的影響。故絕非像過去僅以膜之表面

孔徑 (nominal diameter)、分子量截取 (molecular weight cutoff) 或其親疏水性即可成功選取適當之過濾薄膜。

為了將高分子薄膜有效率地應用於精密化工程序中，本研究對次微米粒子之過濾分離的微觀分析專長與研究成果，針對高分子薄膜之形態進行解析，探討薄膜之形態對懸浮液流態以及粒子結垢 (fouling) 機構的影響，配合理論模式的分析，由其微粒子之阻截效率與固液分離效率歸納出各種高分子薄膜之適用時機，將研究成果應用於各項精密化工程序。

研究項目包含：

1. 以流體力學探討濾膜形態對懸浮液流態的影響。
2. 探討微粒子及膠體粒子在掃流微過濾器中之運動與輸送。
3. 探討粒子及膠體在濾膜表面上之附著機構及其過濾阻力。
4. 探討粒子及膠體在濾膜孔道中之附著或結垢機構。

5. 探討濾膜形態對微粒子及膠體掃流微過濾的影響。

## 第二章、文獻回顧

### 2-1 掃流微過濾之特性

對於掃流過濾的研究，針對實驗過程中之濾速衰減現象，多以實驗的方式研究操作變數（如壓力、掃流速度、濃度、粒徑、薄膜孔徑等）對過濾特性之影響，針對過去相關的研究分別整理如下：

Baker 等人（1985）發現在過濾過程中，若進料泥漿含高比例之微細粒子時，形成濾餅中微細粒子所佔比例會隨著過濾時間的增加而增加，因此過濾阻力也增加。

Fischer 與 Raasch（1985）以碳酸鈣泥漿進行掃流過濾實驗，其研究發現當懸浮液於不同粒徑分佈下，掃流對在濾面上附著之粒子具有篩選的作用，所以掃流速度增加，濾餅量會隨之減少，相對地過濾比阻增加而造成濾速的降低。

Rushton 和 Zhang（1988）則利用環狀旋轉式濾材過濾碳酸鈣和矽酸鈣泥漿。在高掃流速度下，也發現附著之平均粒徑遠小於進料泥漿之平均粒徑。

Reismers 等人 (1989) 實驗研究中以平板和管式二種模組過濾 *E. Coli* 和 *S. cerevisiae* 泥漿，並配合不同之濾材分別探討粒徑之特性。其結果顯示：增加過濾壓力及泥漿濃度會使得濾餅量增加，因過濾阻力增加而濾速衰減。另外，在低過濾壓力下，大粒子很容易被掃走，濾餅由微小粒子緊密堆積生成，而使得掃流微過濾所形成之濾餅比阻較傳統垂直過濾來得大。

Wakeman 與 Tarleton (1993) 則探討在掃流微過濾實驗中，粒徑及薄膜孔徑對濾速衰減的影響。他們就粒徑而言，微粒子過濾時濾速衰減相當快迅速，過濾特性和薄膜孔徑有相互關聯。

Wakeman 與 Tarleton (1994) 則更進一步研究探討在不同之操作參數（如過濾壓力、掃流速度、泥漿濃度、粒子表面性質）對濾速衰減之影響以及粒徑、粒徑分佈和粒子形狀與各操作條件之相互關係，可得下列幾項結論：

1. 增加過濾壓力可提昇濾速，但也會加速薄膜結垢使得微粒阻塞孔道，造成濾速衰減。

2. 高掃流速度下，大的粒子會被流體帶走而泥漿流體只剩微細會附著於薄膜上或形成一濃度層，而造成過濾阻力增加而降低濾速。在低濾速下，由於掃流之流體無法克服剪切力而使得粒子附著於薄膜上。
3. 一般而言，增加泥漿濃度會降低濾速，對微小粒子在過濾初期濾速衰減相當快速，並也影響粒子之排列或堆積。當進料之泥漿濃度很高，過濾時會發生粒子會在薄膜表面形成架橋堆積，而不是阻塞。若低泥漿濃度時，粒子會在孔道中阻塞。所以過濾初期，因濾餅形成或薄膜孔道阻塞而使得過濾阻力增加濾速衰減迅速。
4. 粒子表面性質之影響，由於粒子之界達電位具有分散之效果。若存在於長距離之排斥力時，所形成高孔隙度之濾餅層。粒子之表面性質接近於等電位點時，受短距離之吸引力之支配而使得粒子堆積密度明顯提高。

Shrman 與 Mackley(1992)利用聚苯乙烯懸浮溶液分別探討靜態過濾和動態過濾條件下濾餅解析，他們推測於靜態過濾時過濾體積、濾餅厚度與時間之開方

根 ( $t^{0.5}$ ) 有關，並發現濾餅阻力與壓力無關。然而，在動態過濾時，掃流會抑制濾餅成長，同時也會降低濾速，並利用光學儀器來觀測粒子在濾面上粒子附著情形，也印證粒子附著模式與實驗數據完全吻合。

Jiao與Sharma (1994) 研究膠體懸浮粒子在泥漿運動中粒子受力的影響，並利用冪次模式來探討濾餅的成長機構。其結果發現，濾面上之濾餅厚度為時間的函數，隨著時間的增長而濾餅量會逐漸減少。在過濾初期，粒子受較大之流體拉曳力而使得粒子未經篩選完全的附著於濾面上，而呈非均勻性堆積成長。而後，附著粒子會愈來愈小而濾餅量會逐漸降低，直至連穩定濾速時，濾餅將會停止成長。

## 2-2 掃流微過濾之理論模式

對於掃流過濾的研究，早期多以巨觀性質來探討實驗中各種操作變數對過濾特性的影響。在操作過程中，造成濾速衰減之原因與許多因素有關，例如操作條件、粒子性質、泥漿性質、濾材特性等，相當複雜。但從過去之研究中仍有不少是以微觀的觀點來探討掃流過濾

器內的過濾機構，並且配合理論模式分析實驗數據。

所以有關於掃流微過濾之理論模式大致可分於下列三種模式：

### I. 濃度極化模式

掃流微過濾 (CFMF) 與超過濾 (UF) 有許多相似的地方，所以 UF 中的濃度極化模式最早被延用於預測 CFMF 的濾速。在過濾過程中，粒子會逐漸累積在濾材上，而形成一高濃度的粒子邊界層，當子濃度繼續增加，則所形成的濃度梯度，會使得粒子逆擴散回到主流中，根據這個模式，在穩定狀態下，垂直濾面方向由過濾壓差引起的粒子拉曳力會相等於此方向的布朗擴散，而形成一動態平衡。延用這個模式，大部分的研究都配合薄膜理論，但是也都存在著三個重要的假設：

- (1) 濾材表面的濃度固定。
- (2) 剪應力與泥漿濃度不隨著過濾長度而變。
- (3) 擴散係數為常數。

早期的研究其擴散係數採用布朗擴散係數，而所