

最小心眼的薄膜— 逆滲透膜與奈米濾膜

■童國倫 阮若屈

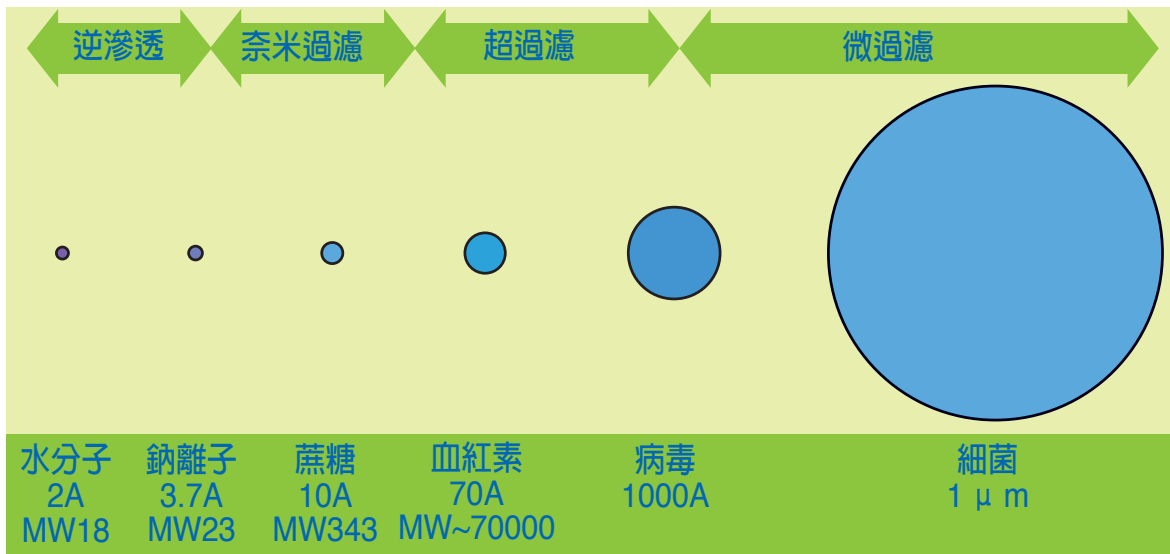
對逆滲透膜而言，
只有大小2～3Å的水分子能穿透。
而對奈米濾膜而言，
也只允許尺寸小於10Å的水分子、
一價水合離子和微小分子通過。
這兩類半透膜是多孔性薄膜中孔洞最小的，
可說是最小心眼的薄膜了。

在諸多薄膜分離程序中，膜過濾技術主要是以壓力差為驅動力。依操作壓力的增加或膜孔徑的減小，可依序分為微過濾（microfiltration，MF），超過濾（ultrafiltration，UF），奈米過濾（nanofiltration，NF），和逆滲透（reverse osmosis，RO；或稱為hyperfiltration，HF）。

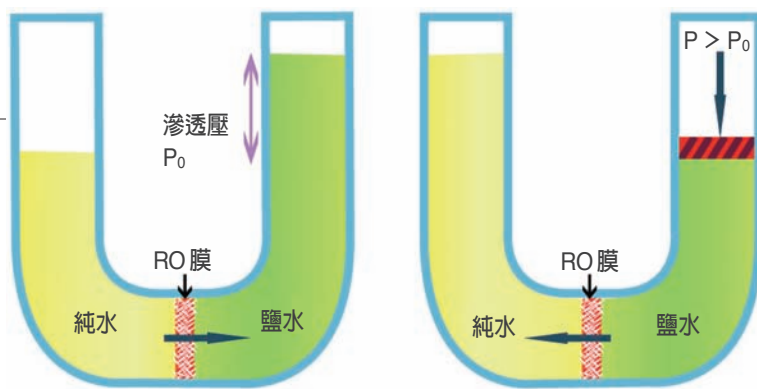
逆滲透膜和奈米濾膜是上述4種主要膜過濾程序中孔洞最小的兩類薄膜，孔洞大小分別為4～10Å和8～20Å。對逆滲透膜而言，只有大小2～3Å的水分子能穿透。而對奈米濾膜而言，也只允許尺寸小於10Å的水分子、一價水合離子和微小分子通過。這兩類半透膜是多孔性薄膜中孔洞最小的，可說是最小心眼的薄膜了。

滲透現象和逆滲透原理

1748年，法國物理學家Jean-Antoine Nollet（1700—1770）發現水透過豬膀胱的速度大於酒類，包覆在豬膀胱裡的水會自行擴散到膀胱外側的酒類液體中，首度發現了「滲透」現象。這現象也逐漸受到動植物學家的注意，他們嘗試應用動物和植物膜在生物研究和醫藥製備程序中。1827年，法國生理學家Henri Dutrochet（1776—1847）提出滲透（osmosis）一詞，以說明並定義Nollet發現的現象，但滲透現象的理論研



各種膜過濾技術適用的尺寸範圍



滲透 / 逆滲透現象

兩端平衡時，高濃度端所增加的液壓差稱為滲透壓。反之，如果反向在高濃度端加壓，使施加壓力大過滲透壓，則高濃度端的溶劑反而會往低濃度端流動，這種強迫反向的滲透程序就稱為逆滲透，逆滲透水的製作就是利用這樣的原理。

究則遲至 1850 年代之後才開始發展。

1854 年，英國科學家 Thomas Graham (1805 - 1869) 在實驗中發現溶質擴散通過半透膜的速率比膠體粒子快，並提出了透析 (dialysis) 的概念和基礎理論。德國生理學家 Adolf Fick (1829 - 1901) 為研究分子擴散現象，於 1865 年製備出人類史上第 1 張硝化纖維素有機膜。隨後，德國生化學家 Moritz Traube (1826 - 1894) 也在 1867 年製造出人類史上第 1 張人造無機膜—亞鐵氰化銅薄膜以探討滲透現象。

完整的滲透壓理論是荷蘭物理化學家 Van't Hoff (1852 - 1911) 在 1887 年建立的，是以壓力差為驅動力的薄膜過濾程序的理論基礎，尤其是奈米過濾和逆滲透程序。

當一張半透膜隔開稀薄溶液和濃溶液時，由於兩端溶液濃度的差異，稀薄溶液端的溶劑會通過半透膜擴散至高濃度端，這一現象稱為滲透。當溶劑擴散達

樣的原理。

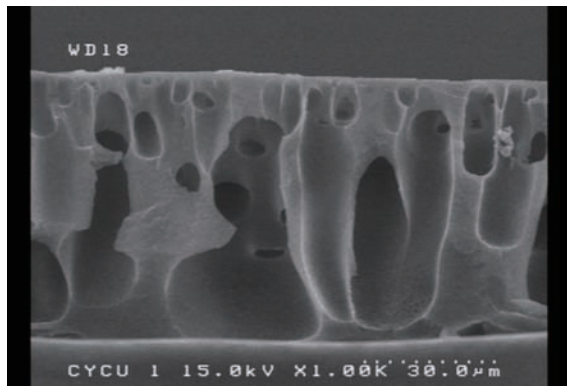
逆滲透膜的開發

由於分離水分子和離子的半透膜孔洞相當小，要找到高透流率的半透膜相當不容易，再加上以逆滲透方式操作時要施加相當高的壓力，要製備出同時具有高機械強度的材料也相當困難。

在工業革命之前，人類未警覺到水資源可能有匱乏之虞，高透水性半透膜的開發也就遲遲未展開。一直到 Nollet 首度觀察到豬膀胱膜的半透特性的兩個世紀後，才因為積極尋求可用的水資源，而著手開發高性能的人造半透膜。

在 1940 年代，科學家就開始研究在鹽水中取得純水，而 1960 年代美國甘迺迪總統宣示「Go to the moon and make the desert bloom」(登陸月球，綠化沙漠) 的國家政策方向，更掀起了 20 世紀水處理用逆滲透膜研發

當一張半透膜隔開稀薄溶液和濃溶液時，如果反向在高濃度端加壓，使施加壓力大過滲透壓，則高濃度端的溶劑會往低濃度端流動，逆滲透水的製作就是利用這樣的原理。



非對稱膜的橫截面，一面緻密，一面疏鬆。

的新頁。美國加州大學洛杉磯分校最早從事這方面的研究，自1949年就積極由兩個獨立的研究團隊各自展開，分別是著重在海水脫鹽研究的Gerald Hassler教授，以及著力於苦鹹水脫礦鹽研究的Charles Reid教授。

雖然這兩個研究團隊未能成功開發出理想的逆滲透膜，但累積了近10年的經驗，確立了多層膜的研發方向。爾後，由該校Samuel Yuster教授帶領的另一研究團隊的Sidney Loeb和Srinivasa Sourirajan兩位博士，於1960年成功開發出第1張高性能的非對稱型醋酸纖維素逆滲透膜。由於這項研發成果促使逆滲透膜商業化的夢想實現，開啓了薄膜分離科學和工程研究的新紀元，美國化學學會特地在1980年的年會大會中，頒獎表揚Loeb和Sourirajan兩位研究者對人類生活深具影響的偉大貢獻。

近幾十年來由於高分子科學的進步，不論在材料分子設計和薄膜製備程序上，都有長足的進步和發展。因此，造就了多種高性能的逆滲透膜問世，其中以及在超過濾膜上進行聚醯胺類界面聚合所形成的複合型薄膜，是目前最普遍的逆滲透膜。

在水處理上的應用

逆滲透膜在水處理上的應用可分為：飲用水的淨化、水回收再利用、電子級

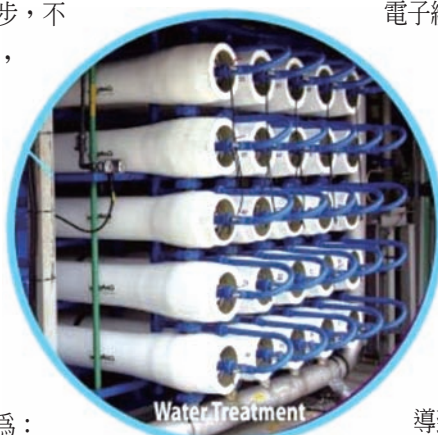
超純水的製備，以及苦鹹水 / 海水脫鹽4大應用方向，主要的差異在於鹽類阻絕率、操作壓力和透水率的不同。

近年來台灣許多食品大廠紛紛生產包裝飲用水，機關學校和餐館普遍裝設飲水或淨水機，部分家庭也在自來水的進口處加裝多道濾水設備，這些過濾設備的最後一道都裝置含泵的逆滲透膜組。飲用水所使用的逆滲透膜組，和其他工業用及海水淡化用逆滲透膜組的要求不同，離子阻絕率不可過高，以免飲水中離子濃度過低，影響人體的電解質平衡。因此，飲用水淨化所採用的逆滲透膜膜孔最大，所需的操作壓力也不須太高，以方便一般家庭使用。

由於政府的大力宣傳和輔導，台灣工業界在工業用水處理的觀念方面，已由以往但求達到排放污水的標準，進步到積極回收再利用。例如台灣引以為傲的TFT-LCD面板產業，已經達到全廠70%用水回收的高目標。這些工業用水回收再利用的程序，都必須經過逆滲透的淨化處理。不同於飲用水的是，水中離子濃度要求是越低越好，因此採用的膜孔比較小，幸而水中離子濃度並不高，滲透壓不大，所需的操作壓力一般在15~30倍的大氣壓力左右。

在高科技產業所需超純水製備的應用方面，由於水中離子濃度的要求嚴格，通常還必須結合離子交換樹脂塔或離子交換膜，才能完全去除水中離子，達到電子級的標準。

苦鹹水 / 海水脫鹽的應用則是逆滲透程序最早的應用領域，逆滲透膜必須能阻絕大部分如 Na^+ 、 Cl^- 等的1價離子，因此膜孔徑都相當小。再加上海水的鹽濃度高達3.5%，而苦鹹水中的濃度也將近0.5~1%左右，這些高鹽濃度的進水都會導致高滲透壓，因此所需的逆滲透程序操作壓力也相對較高。



現代逆滲透膜水處理設備

利用奈米過濾，除去河水、井水及雨水中的鎂、鈣重金屬離子和有機分子，使它直接成為飲用水，已成為全世界全力推動的工作項目。

以鹽濃度約3.5%的海水為例，在常溫下，滲透壓約為21.5大氣壓。以逆滲透程序進行海水淡化，必須先克服這21.5倍的大氣壓力後，系統才會開始產水。因此，以逆滲透程序進行海水淡化所需的操作壓力，通常大於50倍的大氣壓力。

做壞了更有用的膜

我們常開玩笑地說：「奈米過濾膜就是做壞了的逆滲透膜！」也就是說，奈米過濾膜把逆滲透膜的膜孔做大了，使得它的膜孔範圍介於超過濾膜和逆滲透濾膜之間，因此可以用來阻擋分子量小於20,000，甚至小到100的分子。奈米過濾膜的開發是這十幾年的事，但它的應用範圍延伸得很快很廣，常見的應用有硬水軟化、廢水回收、染料脫鹽、果汁和酒類濾清、乳清蛋白回收、藥品濃縮等，許多新的應用在近幾年也不斷開發出來。以下就簡單介紹一些奈米過濾膜的重要應用。

水處理 除了用膜孔大小挑選可通過的分子外，奈米過濾膜也用膜上所帶的電荷來提高選擇性，因此對於分子量小於100的鹼土族離子，也有很高的阻絕率。利用奈米過濾，除去河水、井水及雨水中的鎂、鈣重金屬離子和有機分子，使它直接成為飲用水，已成為全世界全力推動的工作項目。工廠裡頭的冷卻水，在使用過程會受到鐵銹、灰塵的污染而造成管線結垢阻塞，經過奈米過濾除去金屬離子及污染物，可輕易回收使用。

另外，海底油井內的原油，須用打入海水的方式取出，海水中的鈣、鎂離子遇上原油中的硫化物，很容易造成管線結垢阻塞，因此須把這些離子用奈米過濾方式從海水中濾除。當由油砂或油頁岩以熱水萃取輕油時，會同時把砂石中的鎂、鈣離子萃出，這樣的水也會造成管線結垢，因此也可用奈米過濾方式使水軟化後重複使用。

軟化硬水使用的奈米過濾膜，為了阻絕二價離

子，一般須使用孔洞較小的膜，這類膜的孔洞多半只有0.4奈米左右，算是奈米過濾膜中孔洞最小的。但它的孔洞仍比逆滲透膜大，因此操作壓力可由逆滲透操作

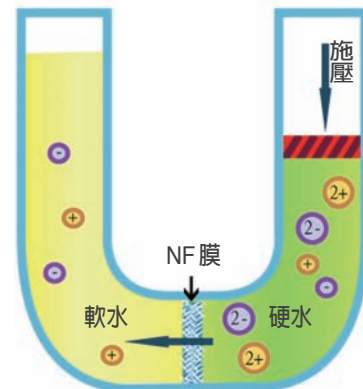
的30大氣壓降到10大氣壓以下，大大降低了能源損耗，也被稱為低壓操作的逆滲透膜。

染料和乳清脫鹽 染料工業也常用到奈米過濾膜。染料合成後，染液中常含些許有機雜質和鹽類，便可以用奈米過濾膜去除，同時濃縮染料。進行的方式通常是先把染液濃縮兩倍，在染料中加入清水以降低進料鹽濃度，然後繼續進行脫鹽和濃縮，直到染料濃度達20%左右。這樣的方式可以反覆進行，直到鹽類幾近完全脫光。

要選擇適當的脫鹽濾膜，就要檢視染料的分子大小、帶電性、電荷數目，以及所含鹽類的種類。對於分子量小，負電荷而挾帶氯化鈉的染料，可能需用到膜孔小到0.4奈米的負電性膜。而對於分子量較大，帶正電荷而挾帶硫酸鹽的染料，就可能要用膜孔大到0.8奈米的正電荷奈米過濾膜。

在製造乳酪過程的最後階段，常需要加熱並擠壓熟成的乳酪，使乳酪脫水成塊。為了縮短這個過程，在加熱擠壓之前會加入鹽類以幫助乳酪脫水成型。經擠壓脫除的水分中，富含乳清蛋白和脂肪，其實是可以回收利用的，但以往都直接排放棄棄，不僅浪費資源，也造成環境的污染。現在則可使用奈米過濾膜濃縮乳清蛋白，並移除乳糖和鹽類。

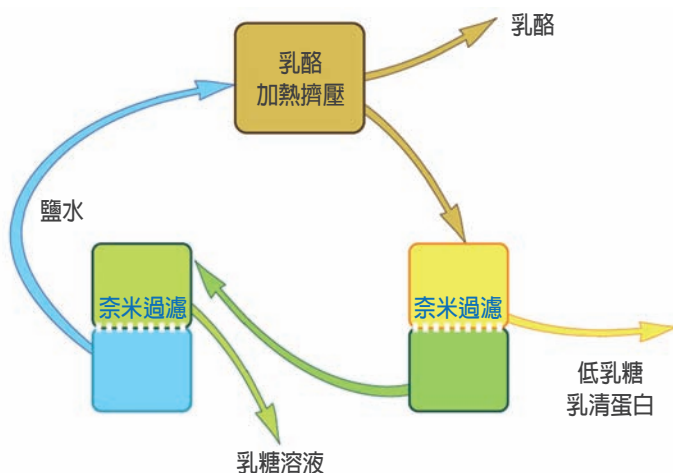
濃縮的乳清蛋白可重新製成乳酪，或可直接乾燥



利用奈米過濾膜軟化硬水的示意圖



在乳酪製程中，奈米過濾膜已廣為應用在乳清脫鹽上。

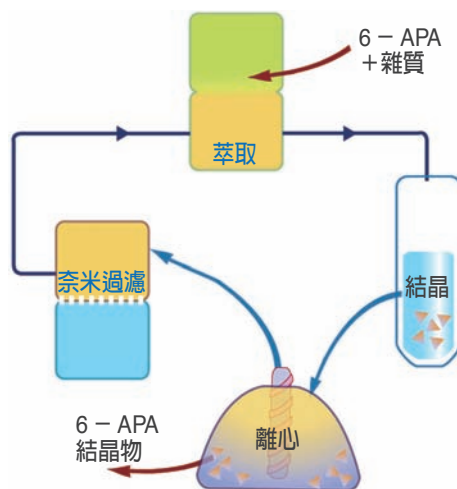


在製造乳酪的過程中，經擠壓脫除的水分富含乳清蛋白和脂肪，可使用奈米過濾濃縮乳清蛋白，並移除乳糖和鹽類。

製成營養補充劑。透過奈米過濾膜的乳糖和鹽類溶液，也可再經奈米過濾分離乳糖和鹽類，製成乳糖結晶。濃縮乳清蛋白使用的奈米過濾膜，膜孔約在0.5奈米左右，而分離乳糖和鹽類所使用的，膜孔須小於0.4奈米。

藥物濃縮和溶劑回收
在抗生素的生產製程中也逐漸加入奈米過濾的操作。盤尼西林系列抗生素的前導物是發酵生產的盤尼西林-G。盤尼西林-G經酵素水解後會產生6-APA及分解副產物，6-APA就是盤尼西林系列抗生素的主要原料。

分解盤尼西林-G後的溶液，通常會以溶劑萃取6-APA，然後以揮發溶劑的程序使6-APA結晶出來。6-APA的結晶以離心方式取出，其上清液則通常含有0.4%的6-APA、殘餘溶劑和鹽類。以往這上清液部分會被丟棄，現在大部分的製程會把上清液以奈米過濾方式回收6-APA，讓抗生素不會在製造過程洩漏到



分解盤尼西林-G後的溶液，通常會以溶劑萃取6-APA，然後以揮發溶劑的程序使6-APA結晶出來。6-APA的結晶以離心方式取出，其上清液則通常含有0.4%的6-APA、殘餘溶劑和鹽類。以往這上清液部分會被丟棄，現在大部分的製程會把上清液以奈米過濾方式回收6-APA，讓抗生素不會在製造過程洩漏到環境中。

環境中。類似的方式也應用在另一種類似的系列抗生素cephalosporins的製程中。

在許多藥物純化的製程中，會使用管柱層析的方法。大部分的管柱層析的操作方式，是先讓產品吸附在管柱內的吸附材上，然後用部分含水的溶劑把產物沖提出來，最後再用純溶劑清洗管柱，重複使用。沖提出來的藥品，純度高但濃度通常很低，因此可用奈米過濾方式濃縮產物。而清洗管柱的溶劑，也可用奈米過濾的方式去除雜質，然後回收使用。

以上所述的奈米過濾程序，過濾的溶液都含有濃度不一的有機溶劑，因此選擇薄膜時，除了適當的膜孔大小外，還須注意薄膜的材質。因為大部分的奈米過濾膜是高分子材質，而大部分的高分子膜會被溶劑破壞，因此在處理含有機溶劑的溶液時，必須注意高分子膜的溶劑耐受度。 □

童國倫

中原大學化工系 / 中原大學薄膜技術研究發展中心

阮若屈

中央大學化材系 / 中原大學薄膜技術研究發展中心