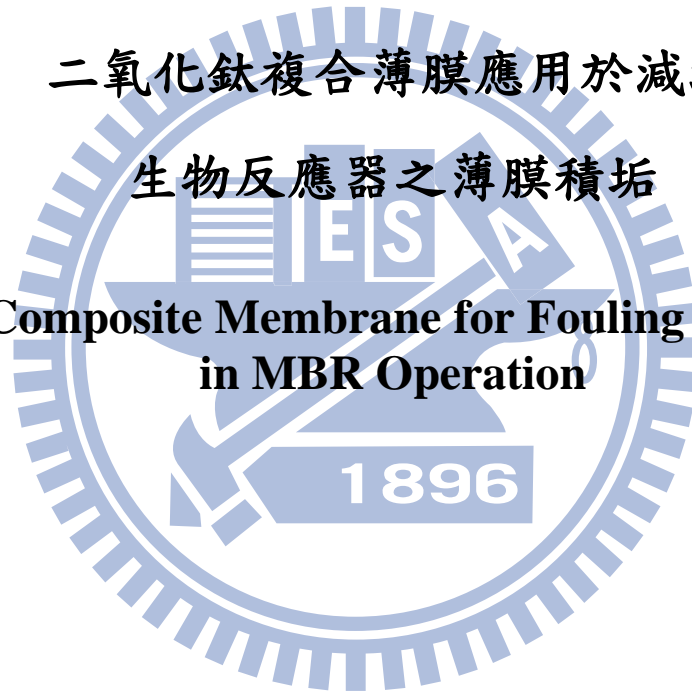


國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

二氧化鈦複合薄膜應用於減緩
生物反應器之薄膜積垢

**TiO₂ Composite Membrane for Fouling Mitigation
in MBR Operation**



研究生：朱敏嘉

指導教授：黃志彬、袁如馨 博士

中 華 民 國 九 十 九 年 九 月

二氧化鈦複合薄膜應用於減緩生物反應器之薄膜積垢

TiO₂ composite membrane for fouling mitigation in MBR operation

研究生：朱敏嘉

Student: Min-Chia Chu

指導教授：黃志彬、袁如馨

Advisors: Chihpin Huang

Jill Ruhsing Pan

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

September 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 九 年 九 月

二氧化鈦複合薄膜應用於減緩生物反應器之薄膜積垢

研究生：朱敏嘉

指導教授：黃志彬、袁如馨 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

生物薄膜反應器 (membrane bioreactor, MBR) 是利用薄膜過濾系統取代傳統活性污泥處理程序中之沉澱池單元，其優點為對於有機物具有較高處理效率，系統所需佔地面積小，而且廢棄污泥量也較少。但在 MBR 系統應用方面，最大之問題就是薄膜積垢 (membrane fouling)，當薄膜發生積垢時，會造成操作通量之下降或是透膜壓力 (trans-membrane pressure, TMP) 之上升，而使 MBR 操作之成本提高。

為了改善此問題，本研究針對薄膜表面改質之方向進行研究，將具有光觸媒效應與超親水性質之二氧化鈦凝膠 (titanium dioxide sol, TiO_2 -sol) 與商用薄膜結合，使用截流式 (dead-end) 系統來過濾污泥，用來比較改質前後之薄膜與有無照射可見光源之二氧化鈦薄膜，降低通量衰減與延緩薄膜積垢之能力；使用掃流式 (cross-flow) 過濾系統，對有無照光之二氧化鈦薄膜，模擬 MBR 系統之操作，目的在於當複合薄膜之滲透率 (permeability) 突降時，立即對薄膜表面進行染色，再利用共軛焦顯微鏡 (confocal laser scanning microscopy, CLSM) 觀察，分析積垢物成分與積垢機制之探討。

照射 UV 或可見光源後之 TiO_2 複合薄膜，薄膜表面之親水性質更加顯著，使得其清水通量增加。在短程之過濾試驗中，其結果以照光後再進行生物污泥過濾之 TiO_2 複合薄膜，其延緩通量衰減之能力最佳，過濾表現優於未經改質之薄膜。在長程之過濾試驗中，配合光照條件之 TiO_2 複合薄膜，其滲透率衰減的趨勢較原始薄膜和緩，而由 CLSM 之結果，發現經由物理清洗與照光之 TiO_2 複合薄膜，能有效減少活體細胞數、多醣類與蛋白質之含量。

關鍵字：薄膜積垢、薄膜改質、二氧化鈦、共軛焦雷射顯微鏡

TiO₂ Composite Membrane for Fouling Mitigation in MBR Operation

Student: Min-Chia Chu

Advisors: Chihpin Huang

Jill Ruhsing Pan

Institute of Environment Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Membrane bioreactor (MBR) has attracted much attention for its advantages over conventional activated sludge process, such as higher efficiency in degrading organic compounds of wastewater, smaller footprint, less sludge production and others. Despite the advantages described above, there are still drawbacks of this system, of which fouling phenomenon is the most critical. Fouling on the membrane surface causes decline in flux and/or rise of trans-membrane pressure (TMP), which essentially increases the operating cost of the system.

Membrane fouling can be mitigated by different approaches. This study focused on membrane modification. The commercially available membranes were coated with the ultra-hydrophilic photo-catalyst, TiO₂. The membrane filtrations were operated in both dead-end and cross-flow modes. The effect of TiO₂ coating on flux decline and fouling were compared. The effect of visible light illumination on membrane filtration was also verified. Finally, the component of the foulants and the fouling mechanism were detected by using the confocal laser scanning microscopy, CLSM.

The results showed that the TiO₂ coating and light illuminating both improved the filtration as indicated by the increase in pure water flux. In sludge filtration, the TiO₂ composited membrane with light illumination performed best in mitigating the flux decline. In the long-term operation, the TiO₂ composite membrane with light illumination also had higher permeability than the unmodified membrane. The results of CLSM showed that the TiO₂ composited membrane with light illumination and physical cleaning reduced cells and polysaccharides, and protein effectively.

Keywords: Membrane fouling; Surface modification; TiO₂; CLSM

誌 謝

在研究所求學階段，首先感謝 黃志彬教授的悉心指導，給予學生在研究上有極大的自主權，並且適時地提醒學生，指引學生研究之重點與方向，使學生受益良多。感謝 袁如馨教授指導學生寫作的邏輯概念，在每次報告前不厭其煩地修改學生的投影片，並教導學生於簡報方面許多實用的技巧，在生活上也給予學生滿滿的關懷，真的讓學生感到很溫暖，這份情誼使學生畢生難忘，感謝老師。在撰寫論文與口試之階段，承蒙 李篤中教授與 游勝傑教授的不吝指教，使得本論文更加完整。感謝暨南國際大學 蔡勇斌教授與 戴義欽教授，於學生的大學求學階段，勉勵學生努力向上，學生由衷感謝。

於交大這兩年多的日子中，謝謝我的直屬—NERD HARRY 育俊學長與貴氣宜瑩學姐，以及駐美大使 GOD BEN 文彬學長與玉惠學姐，你們把一個完全不懂 MBR 系統的野孩子，照顧到可以順利畢業。無論是做實驗、寫論文、吃喝玩樂、分享喜怒哀樂，很多很多事情與回憶都是與你們一起製造的！謝謝你們不計較地付出，感謝你們的帶領與陪伴，認識你們是我在交大最大的收穫，你們都要很幸福才行，☺。感謝世如學長在實驗模組與程式方面的幫忙，並教導我許多做人處事的道理。感謝同樣是 LOMO 愛好者的伶秀學姐，在實驗方面給予我指導，並且在撰寫論文期間，即使下了班仍然義不容辭地幫我校稿，謝謝妳，噢，交大的 Jessica Alba！

感謝信杰學長、嘉玲學姐以及玉富學弟，對於 MBR 寶寶的用心照料；靜芳、家馨、信元與耀賢，謝謝你們，一起熬夜趕報告與看日出唸書的日子，別忘記 OA 羽球的樂趣。謝謝雅茹學姐與思穎學姐對我的照顧。感謝淑如、文美、庭瑋、建文、易修以及碩一學弟妹於口試期間的熱心幫忙，也祝福你們研究順利。謝謝胥哥的大力幫忙，實驗才能完整；靖宜學姐、小雞、阿狗、大王、假腿 Joy 與其它女排成員，跟妳們在球場上鬼吼鬼叫真是太過癮了，謝謝妳們。也感謝我的好朋友佩均、媛翎、韻竹、延安、冠好、王寧、宜樺、斯嘉、宇軒、丁董、廖媽、以及北基團團員們於這段期間給予我的加油打氣。

最後，感謝一直以來默默支持我的家人們，無條件栽培我鼓勵我陪伴我的爸爸媽媽，還有像朋友一樣可以互相打氣的弟弟，謝謝你們，我愛你們。

朱敏嘉 謹誌於
國立交通大學環境工程所
中華民國九十九年九月

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的與內容.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 生物薄膜反應槽.....	4
2.1.1 生物薄膜反應槽之優缺點.....	4
2.1.2 MBR 系統積垢之機制.....	5
2.1.3 延緩薄膜積垢之方法.....	7
2.2 二氧化鈦光觸媒.....	8
2.2.1 二氧化鈦之反應機制.....	8
2.2.2 二氧化鈦塗覆之方法.....	10
2.3 二氧化鈦複合薄膜.....	12
第三章 實驗材料、設備與方法.....	16
3.1 實驗材料.....	17
3.1.1 實驗污泥.....	17
3.1.2 實驗薄膜.....	19
3.1.3 低溫 pH 中性奈米級二氧化鈦凝膠.....	19
3.2 實驗設備.....	21
3.2.1 截流式過濾系統.....	21
3.2.2 掃流式過濾系統.....	23
3.2.3 照光條件使用之燈管.....	24
3.3 實驗方法.....	25
3.3.1 污泥馴養.....	25
3.3.2 親疏水性之分析.....	27
3.3.3 SEM & EDX 之分析.....	28
3.3.4 ESCA 之分析.....	29
3.3.5 ICP-MS 之分析.....	29
3.3.6 薄膜阻抗分析.....	29
3.3.7 共軛焦螢光顯微鏡.....	31

第四章 結果與討論.....	33
4.1 複合材料之特性鑑定.....	33
4.1.1 二氧化鈦凝膠之特性鑑定.....	33
4.1.2 二氧化鈦複合薄膜之特性鑑定.....	38
4.2 二氧化鈦複合薄膜之過濾特性.....	41
4.2.1 清水通量.....	41
4.2.2 薄膜積垢之探討.....	43
4.2.3 薄膜阻抗分析.....	46
4.3 多次重複性過濾試驗.....	51
4.3.1 通量衰減之比較.....	52
4.3.2 複合薄膜之穩定性.....	60
4.4 長程之過濾試驗分析.....	61
4.4.1 滲透率之比較.....	62
4.4.2 長程過濾後之膜表面形態.....	64
4.4.3 薄膜積垢物之 CLSM 分析.....	67
第五章 結論與建議.....	72
5.1 結論.....	72
5.2 建議.....	73
參考文獻.....	74



表目錄

表 3-1 濃縮合成水樣之組成及濃度	18
表 3-2 實驗薄膜之基本特性	19
表 3-3 CCFL 與 LED 之基本規格.....	24
表 3-4 染劑之激發光源、收光範圍及染色對象	32
表 4-1 CA 薄膜之薄膜阻抗.....	47
表 4-2 MCE 薄膜之薄膜阻抗.....	47
表 4-3 出流水之鈦金屬濃度	60



圖目錄

圖 2-1 TiO ₂ 光觸媒效應機制圖	9
圖 2-2 二氧化鈦超親水性機制圖	10
圖 2-3 二氧化鈦複合薄膜示意圖	12
圖 3-1 研究架構.....	16
圖 3-2 MBR 系統之實際操作情況.....	17
圖 3-3 奈米級中性 TiO ₂ -sol 製備流程.....	20
圖 3-4 截流式過濾系統之示意圖	22
圖 3-5 截流式過濾系統.....	22
圖 3-6 掃流式過濾系統.....	24
圖 3-7 Phenol-sulfuric acid method	26
圖 3-8 Bradford method	26
圖 3-9 親疏水性之接觸角比較	27
圖 4-1 自行合成之二氧化鈦凝膠	33
圖 4-2 二氧化鈦凝膠之粒徑分布圖	34
圖 4-3 二氧化鈦凝膠之 XRD 繞射分析.....	36
圖 4-4 奈米級二氧化鈦凝膠之全反射光譜	37
圖 4-5 CA 薄膜之 FE-SEM 顯微圖像.....	39
圖 4-6 CA-TiO ₂ 複合薄膜之表面元素組成	39
圖 4-7 MCE 薄膜之 FE-SEM 顯微圖像	40
圖 4-8 MCE-TiO ₂ 複合薄膜之表面元素組成	40
圖 4-9 CA 薄膜與 MCE 薄膜之清水通量	42
圖 4-10 CA 薄膜之通量衰減曲線圖	44
圖 4-11 MCE 薄膜之通量衰減曲線圖	45
圖 4-12 CA 薄膜之薄膜阻抗圓餅圖.....	49
圖 4-13 MCE 薄膜之薄膜阻抗圓餅圖	50
圖 4-14 多次過濾試驗之示意圖	51
圖 4-15 CA 原始薄膜之通量衰減曲線圖	53
圖 4-16 CA-TiO ₂ 薄膜之通量衰減曲線圖 (未照射可見光)	53
圖 4-17 CA-TiO ₂ 之通量衰減曲線圖 (僅於第一次過濾前照可見光)	55
圖 4-18 CA-TiO ₂ 之通量衰減曲線圖 (每次過濾前皆照可見光)	55
圖 4-19 MCE 原始薄膜之通量衰減曲線圖	57
圖 4-20 MCE-TiO ₂ 薄膜之通量衰減曲線圖 (未照射可見光)	57
圖 4-21 MCE-TiO ₂ 之通量衰減曲線圖 (僅於第一次過濾前照可見光)	58
圖 4-22 MCE-TiO ₂ 之通量衰減曲線圖 (每次過濾前皆照可見光)	58
圖 4-23 CA 原始薄膜之滲透率曲線.....	63

圖 4-24 CA-TiO ₂ 薄膜之滲透率曲線	63
圖 4-25 長程過濾後之薄膜 FE-SEM 顯微圖像	65
圖 4-26 CA-TiO ₂ 薄膜之表面元素組成 (只經清洗未照可見光)	66
圖 4-27 CA-TiO ₂ 薄膜之 CLSM 影像 (未經物理清洗未照可見光)	69
圖 4-28 CA-TiO ₂ 薄膜之 CLSM 影像 (未經物理清洗只照可見光)	69
圖 4-29 CA-TiO ₂ 薄膜之 CLSM 影像 (經物理清洗又照可見光)	70
圖 4-30 CA-TiO ₂ 薄膜生物膜之縱深分佈圖	71



第一章 前言

1.1 研究緣起

由於日漸嚴格的放流水標準及薄膜科技的快速發展，薄膜技術已在近十幾年來廣泛地應用於廢水處理中。生物薄膜反應器 (membrane bioreactor, MBR)便是結合了生物處理及薄膜分離之新的處理技術，其在許多先進國家中已快速發展並取代傳統生物處理，如活性污泥法 (activated sludge process, ASP)等。MBR 之特點在於以薄膜單元取代傳統活性污泥法之沉澱池，進行有效之固液分離，使其操作上不為污泥沉降性所限制。對於解決傳統生物程序急待突破之項目，MBR 實為一最佳處理技術。

由於 MBR 具有良好的固液分離效果，故可有效提升出流水水質並增加污泥停留時間 (solid retention time, SRT)，如此可提高污泥濃度 (mixed liquor suspended solids, MLSS)，減少反應槽體積，增加水力負荷 (hydraulic loading)。SRT 的增加，不僅可減少污泥生成量 30 ~ 80%，降低後續處理費用，也使得一些生長較慢的自營菌，如：硝化菌得以培養出，大幅提升生物處理效能，使其處理水具有回收再利用的潛能。

MBR 雖然具有以上之優點，但目前操作上最為人詬病的便是薄膜積垢 (membrane fouling)問題。薄膜積垢的發生會使得薄膜通量衰減或透膜壓力 (trans-membrane pressure, TMP)增加，導致清洗薄膜的次數變多，進而縮短薄膜壽命，並且提高操作成本。薄膜積垢的發生是由於薄膜本身特性與污泥中不同成份反應所造成，其會隨著進流基質、微生物狀態與系統操作環境之改變而有所影響。薄膜積垢之特性和積垢之程度會受到薄膜性質、污泥特性及操作條件三種因素所影響^(Chang *et al.*, 2002)。針對 MBR 系統中薄膜積垢的問題，衍生出許多解決的辦法，包括常見的物理或化學清洗 (physical or

chemical cleaning)、薄膜特性最佳化 (optimization of membrane characteristics)之分析、系統操作條件最佳化 (optimization of operating conditions)之研究、或是針對污泥特性馴養之修正^(Le-Clech et al., 2006)。

在 MBR 系統中，因為為一生物反應系統，所以許多文獻特別針對胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 著墨許多。EPS 主要成分可為多醣類 (polysaccharide) 及蛋白質 (protein)，它們會在薄膜表面形成一層緻密且富有黏滯性之生物膜，增加過濾時之總阻抗 (R_t)，此生物膜因為具有黏滯性，所以一旦生成之後，就會加快積垢之速度，使得薄膜積垢越來越嚴重。

近年來，由於二氧化鈦 (titanium dioxide, TiO_2) 的化學穩定性佳，成本低廉，且具有光催化效果等優點，成為相當熱門的光觸媒材料。二氧化鈦本身就具有親水特性，若再經由 UV 光照射之後，親水性質則會更加顯著。若將二氧化鈦的超親水特性應用於薄膜表面改質，可增加薄膜表面之親水性，避免 MBR 系統中之積垢物質與薄膜發生疏水性作用，進而延緩積垢之速度，甚至能增加其通量。此外，提升薄膜表面之親水性，也可使已經積垢於膜表面的物質，藉由系統中水流所產生的剪力而被帶走，若再加上照光之條件，使二氧化鈦具有光催化效應，使未受水流剪力帶走之薄膜積垢，能藉由光催化反應進行降解，更進一步延緩積垢之嚴重程度。因此，本研究希望能利用上述之優點，合成一新穎之二氧化鈦複合薄膜，以期能延緩薄膜積垢之問題，提升 MBR 系統之操作效能。

1.2 研究目的與內容

針對減緩薄膜積垢之目標，本研究係以自行研發合成之中性奈米級二氧化鈦凝膠 ($\text{TiO}_2\text{-sol}$)，對薄膜表面進行改質，以不傷害薄膜原始結構為前提，將光觸媒材料與薄膜結合，合成一奈米級二氧化鈦複合薄膜，並加入照光條件，以期許此新穎光觸媒複合薄膜，能發揮二氧化鈦之特性與優點，以有效地減緩薄膜積垢。

本研究利用截流式過濾系統 (dead-end stirred cell filtration system)，配合取自本實驗室馴養之 MBR 系統污泥來進行過濾，對於改質後之複合薄膜加入了照光條件，以紫外光與可見光作為 TiO_2 之激發光源，來比較薄膜改質前後，以及照光與否之過濾特性。使用掃流式過濾系統 (cross-flow filtration system)，進行長時間 (long-term) 污泥過濾，對 TiO_2 複合薄膜表面之積垢物以生物染色後加以鑑定，探討薄膜表面經由改質後之積垢特性。

本研究內容包括：

1. 比較薄膜改質前後對延緩薄膜積垢之影響
2. 比較有無照射光源對 TiO_2 薄膜表面積垢之影響
3. 探討 TiO_2 複合薄膜之積垢特性

第二章 文獻回顧

2.1 生物薄膜反應槽

2.1.1 生物薄膜反應槽之優缺點

生物薄膜反應器 (membrane bioreactor, MBR)是結合了生物處理與薄膜分離之技術，其可取代膠凝池、沉澱池、過濾池與消毒池等傳統生物處理單元，並在許多先進國家中已有不少應用。

MBR 系統是將薄膜置於傳統活性污泥反應槽中，反應槽內的活性污泥可對廢汙水進行生物降解，再配合薄膜系統，以達到良好之固液分離效果，取代了傳統程序中沉澱池及砂濾池之功用，以減少土地面積的需求，並有效地解決水中膠羽沉降性不良導致出流水水質不佳等問題，使放流水水質符合水回收再利用的標準。

相對於傳統處理程序，MBR系統在操作上更為方便，但應用上仍會產生薄膜積垢的問題，進而造成操作及使用成本的提高，因此如何選擇適當的薄膜材料，並了解薄膜本身的性質與操作的特性，才能將MBR的效能提升。

MBR系統雖然俱備許多優點，但最為人所詬病的就是薄膜積垢 (membrane fouling)的問題。當薄膜積垢的現象產生時，會使得系統中薄膜產水通量 (membrane flux)衰減，或是透膜壓力 (trans-membrane pressure, TMP)增加，使得MBR系統在操作上清洗薄膜之次數增多，提高了操作及維護成本，並縮短薄膜之使用壽命，大幅降低MBR系統的經濟效益。

2.1.2 MBR系統積垢之機制

對於生物薄膜積垢作為主題之研究，其文獻數量相當多，但由於生物薄膜反應器中之活性污泥組成成份相當複雜，而且各個研究之進流水質並不相同；其次，建立之 MBR 系統的操作參數也不同，對於 MBR 系統的積垢原因，仍未有統一且完整的理論被建立出來 (Chang *et al.*, 2002)。

Chang *et al.*, (2002) 將影響薄膜積垢的速率與程度之因子，分為三大類：

1. 薄膜特性 (membrane characteristics)：包括薄膜製造材料、親疏水性 (hydrophilicity)、孔徑大小 (pore size) 與其孔洞分佈、模組結構與型態等。
2. 系統操作條件 (operating conditions)：包括水力停留時間 (hydraulic retention time, HRT)、污泥停留時間 (sludge retention time, SRT)、透膜壓力、薄膜表面之掃流速度 (cross-flow velocity, CFV) 等。
3. 反應槽中污泥特性 (biomass characteristics)：包括進流水的性質與濃度、反應槽中污泥濃度、膠羽結構與尺寸大小、胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 等。

目前，在討論薄膜積垢現象時，都將其歸咎於單純的膜孔徑堵塞問題，薄膜孔徑會因為積垢，導致其孔洞尺寸變小，造成過濾時的阻力增加，通量因此減少。MBR 系統通常會選擇在次臨界通量條件下操作，目的是要避免沉積物在薄膜表面上快速生成。但即使在次臨界通量 (sub-critical flux) 的條件下，經過一段時間操作後，TMP 仍會快速地增加。

Nagaoka *et al.*, (1996a) 指出：因為 EPS 在進流液中累積而導致黏滯性增加的結果。但此學者在後續的研究中指出，TMP 快速上升是由於 EPS 沉

積在薄膜上，且積垢物被壓縮所導致的結果^(Nagaoka et al., 1996b)。有研究也發現因為 EPS 在次臨界通量操作時會沉積在薄膜表面，造成一些薄膜孔洞被塞住或縮小，導致局部通量 (local flux) 大於整體的平均通量 (surface-average flux)，而產生類似 supra-critical flux 的 TMP 快速上升^(Cho and Fane, 2002)。

在 MBR 中，因為加入活性污泥當作系統的一部分，所以探討薄膜積垢的問題時，特別對於生物膜與生物積垢 (bio-fouling) 這個部分會深入研究。

生物膜可以由單一細菌組成，也可以由不同種細菌組成，其成份包含有蛋白質、脂質、醣類、核酸、死活菌體等，稱為胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS)。菌類在形成生物膜的過程中，可以分泌單一種 EPS，例如：extra-polysaccharide，或是多種 EPS 所形成的混合物。

胞外聚合物主要負責：

1. 增加細菌與固體表面的結合力；
2. 維持生物膜的完整性；
3. 保護細菌免受抑菌劑及抗生素的危害；
4. 感染持續性以及致病性。

學者們皆指出因為 EPS 提供了微生物包埋在高度含水的凝膠基質中，因此造成 MBR 滲液流動 (permeate flow) 一很大的阻礙。在沉浸式 MBR (submerged membrane bioreactor, SMBR) 操作中，發現薄膜通量的下降係因為薄膜表面形成一濃縮的生物膜，此生物膜主要由微生物細胞及微生物產生物質，如：代謝產物及 EPS 所組成^(Lim and Bai, 2003)。許多 MBR 的研究已確認，EPS 為主要造成薄膜積垢的主要生物因子。並指出薄膜的積垢和 EPS 含量有其線性的關係^(Chang and Lee, 1998)。

但在 EPS 的組成方面，由於不同研究使用的污泥來源不同，以及選擇的萃取方法不同，使得各研究結果之 EPS 組成比例有所差異。不過各個研究皆認為碳氫化合物為 EPS 的主要組成成份，特別是多醣類 (polysaccharide) 及蛋白質 (protein)，另外還有少部分的脂質 (lipid)、核酸 (nucleic acid)，以及腐植物質 (humic compound) 的存在^(Bura et al., 1996)；這些物質會在薄膜表面形成一層緻密且富有黏滯性之生物膜，並增加過濾時之總阻抗 (R_t)，此生物膜因具有黏滯性，所以會使積垢越來越嚴重，加快薄膜積垢的速度。Lee et al., (2003) 研究指出在沉浸式 MBR 系統的生物性阻塞中，污泥膠羽的疏水性 (hydrophobicity)、所帶表面電荷及微生物活性為評估生物性阻塞影響的三大因子，而其受 EPS 的組成及特性影響，即 protein/carbohydrate ratio (P/C) 較大。

2.1.3 延緩薄膜積垢之方法

為了延緩 MBR 系統中薄膜積垢的問題，許多文獻嘗試了不同的方法，包括常見的物理或化學清洗 (physical or chemical cleaning)、薄膜特性最佳化 (optimization of membrane characteristics) 之分析、系統操作條件最佳化 (optimization of operating conditions) 之研究、或是針對污泥特性馴養之修正 (Le-Clech et al., 2006)。

針對薄膜積垢之處理，許多研究提出以不同清洗方法，例如：曝氣量條件改變、低通量操作、薄膜物理清洗與薄膜化學藥洗等，其中物理清洗包括薄膜間歇抽水 (membrane relaxation) 與薄膜反沖洗 (membrane backwashing) 兩種。目前所使用的清洗方式皆有不同，但主要仍將操作通量達到原初的設定值，因此積垢按照清洗的方式所去除的物質分成：(1) 可逆積垢 (reversible fouling) 與 (2) 不可逆積垢 (irreversible fouling)。

可逆積垢是表示薄膜表面累積之濾餅層，可藉由物理清洗的方式去除，其去除之物質包括無機物質、有機物質，以及微生物，如：胞外聚合物。而胞外聚合物在過濾時造成薄膜累積的阻抗值增加，主要以蛋白質與多醣類所佔的比例最高^(Lee et al., 2003)。同樣有文獻提出以不同清洗方法的應用，Metzger et al., (2007)首先以清水沖洗 (rinse)方式，先去除黏附於薄膜表面並且結構較為鬆散等物質，再以反沖洗方式將剩餘的物質與薄膜孔洞間之物質顆粒進行清除，最後將薄膜浸泡在化學清洗的藥劑中，目的是要脫附殘留在薄膜內部之積垢。

2.2 二氧化鈦光觸媒

二氧化鈦 (titanium dioxide, TiO_2)成為近年來頗為熱門的光催化材料，因為其具有極高之親水特性、穩定之化學特性、對於環境及生物較無毒性、成本低廉及在紫外光的激發下得以產生氫氧自由基，可以對於有機物進行光催化反應^(Fujishima et al., 1972)。

2.2.1 二氧化鈦之反應機制

二氧化鈦 (titanium dioxide, TiO_2)屬於半導體材料，於常態下，電子鍵結於結構中，不具半導體特性，但當給予依足夠能量 ($h\nu$)時，如：經由紫外光照射，則會結構中之電子克服其束縛能，由能量較低之價帶 (valence band, VB)，躍遷至能量較高之傳導帶 (conduction band, CB)，而產生一電子電洞對 (electron-hole pair)，如圖2-1。位於價帶上所產生之電洞扮演氧化劑的角色，水中有機污染物能直接和電洞進行氧化反應，或藉由電洞與水產生之超氧自由基或雙氧水達到氧化污染物之效果；此外，還原反應同時能

發生在傳導帶上之電子，氧分子經電子接受者結合進行還原反應。

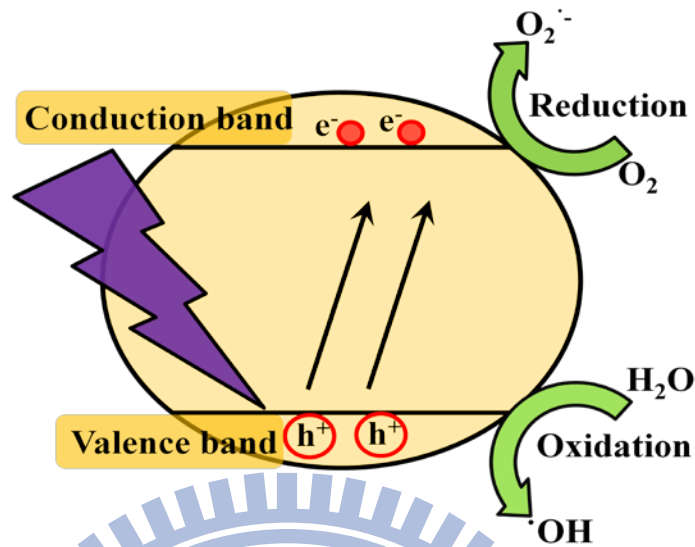
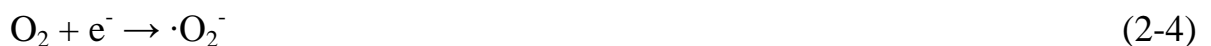
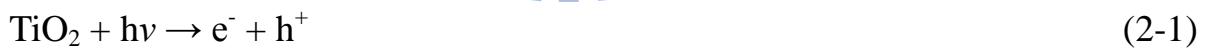


圖 2-1 TiO₂ 光觸媒效應機制圖 (依 Rahimpour *et al.*, 2008 改繪)

二氧化鈦光觸媒之反應機制，可由式(2-1)至式(2-5)所描述。二氧化鈦經過照光 ($h\nu$) 之後，會產生電子電洞對 (electron-hole pairs)：電洞 (hole, h^+) 會與水分子進行氧化反應，而形成氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，其為氧化性很強且反應活性相當良好的氧化劑，能夠直接將有機物礦化，此反應最終產物為二氧化碳與水；而電子 (electron, e^-) 會與水中的氧氣 (oxygen, O_2) 進行還原反應，而形成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$) (Fujishima *et al.*, 2006; Langlet *et al.*, 2006)。



二氧化鈦 (titanium dioxide, TiO_2) 在得到一能量後，所產生的電子電洞對 (electron-hole pair)，除了發生光觸媒效應 (photocatalytic effect) 之外，還能

選擇產生另一個機制，即為超親水性。其反應式由式(2-6)至式(2-7)所述。

照光後所形成之電子(e⁻)，會使四價鈦 Ti(IV)還原成三價鈦 Ti(III)；而電洞(h⁺)會使 2O₂²⁻變成氧氣(O₂)而逸失，由圖 2-2 可知，在氧氣逸失後會形成氧空缺 (oxygen vacancy)，若環境中有水分子的存在，則水分子中所代的氧，會來彌補這個空缺，間接使得二氧化鈦之表面更親水。(Wang *et al.*, 2004; Meilert *et al.*, 2005; Fujishima *et al.*, 2006; Madaeni *et al.*, 2007)

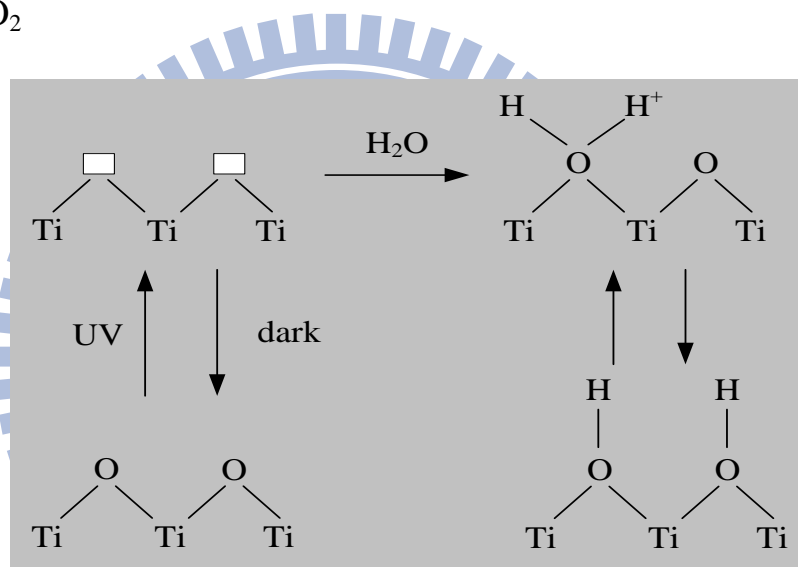


圖2-2 二氧化鈦超親水性機制圖 (依Rahimpour *et al.*, 2008改繪)

2.2.2 二氧化鈦塗覆之方法

目前將二氧化鈦固定於基材上有以下幾種方式：(1)吸附於基材之官能基之表面 (self-assembly monolayer adsorption on functionalized surfaces)，(2)溶膠-凝膠法 (sol-gel synthesis)，(3)真空蒸發 (vacuum vaporization)，(4)濺鍍 (sputtering)，(5)有機金屬化學氣相沈積 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)，(6)化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD)，

(7) LB吸附法 (langmuir-blodgett method)。

上述方式中第二點的溶膠-凝膠法 (sol-gel synthesis)經水解-縮合而得到之固體材料，具有以下之優點，亦為本研究選擇此方式合成二氧化鈦之原因。其優點如下：

1. 化學起始物使用前可經純化處理，可確保樣品純度。
2. 反應物溶解於溶劑中，可以提高組成成份之均勻性。
3. 於室溫下即可進行合成。
4. 可製作大面積且厚度均勻之薄膜。
5. 製得之薄膜純度高且均質性佳。

而對於薄膜表面進行改質的方法，像是臭氧誘導移植技術 (Ozone-induced grafting)^(Wang et al., 2000)，電漿改質^(Yu et al., 2005; Yu et al., 2008)，高分子官能基之表面修飾^(Yu et al., 2007)，以及利用光觸媒材料改質^(Bae & Tak, 2005a; Bae & Tak, 2005b; Bae et al., 2006)，這些改質方法都能有效地改變薄膜表面之親疏水性質。其中，又以利用光觸媒材料進行改質的製備方法越來越受到重視，這種將無機材料添加至有機或無機複合薄膜材料中的方法，因為製備程序簡單，而且合成條件較為穩定，所以應用相當廣泛^(Yang et al., 2007)。對於無機材料之選擇，由於二氧化鈦之化學穩定性良好，材料成本低廉，加上本身的光催化效應與超親水特性，使得諸多研究都選擇二氧化鈦奈米顆粒進行實驗。

2.3 二氧化鈦複合薄膜

二氧化鈦複合薄膜之設計概念，如圖 2-3 所示。藉著二氧化鈦照光後所產生之超親水性與光觸媒效應，應用於延緩 MBR 系統中的薄膜積垢問題。

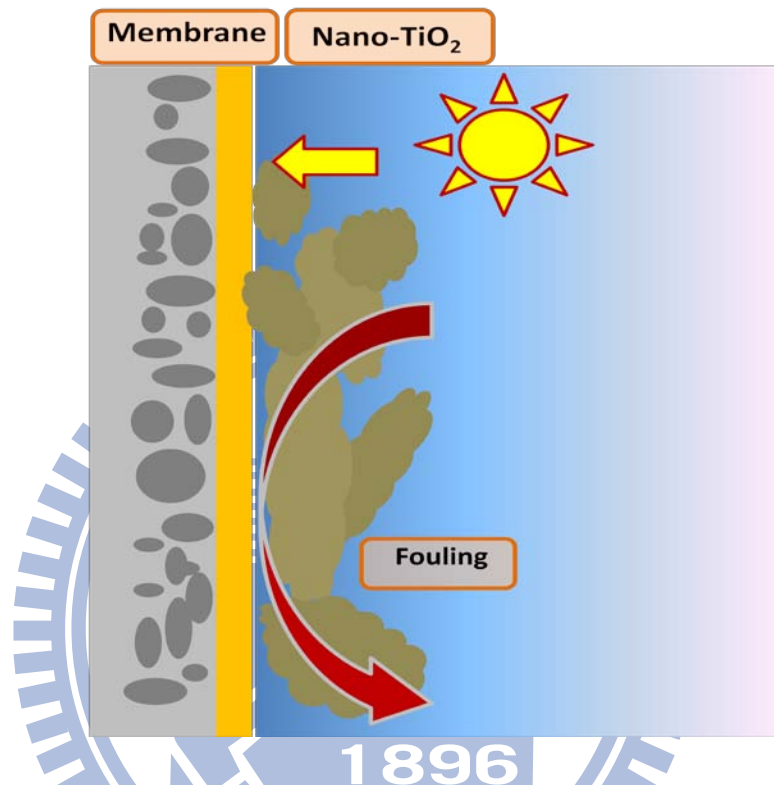


圖 2-3 二氧化鈦複合薄膜示意圖

首先將二氧化鈦與薄膜表面做為結合，並應用於薄膜過濾處理的是 Kwak 與其研究團隊 (Kwak *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2003)。他們將二氧化鈦奈米顆粒 (TiO₂ nanoparticles) 塗覆於 thin-film-composite (TFC) RO 膜上，結果顯示在 UV 照射及 TiO₂ 的作用下，四小時內薄膜表面大腸桿菌 (*E. coli.*) 之生長可完全的被抑制。Kim *et al.*, (2003) 以相同的實驗方式，發現塗覆 TiO₂ 之薄膜不僅可在四小時內完全抑制大腸桿菌的生長，而且塗覆 TiO₂ 之薄膜之滲透性 (permeability) 損失，更小於控制組的一半。之後 Luo *et al.*, (2005) 利用超音波及沉浸的方式，將二氧化鈦奈米顆粒 (TiO₂ nanoparticles) 應用於 PES(UF) 薄膜上，以 200 mg/L PEG-500 標準品進行薄膜之效能評估，結果

顯示複合薄膜的通量在過濾試驗中其通量始終高於控制組之薄膜，發現了此種複合薄膜，不但有良好的抗積垢特性，對於 PEG 溶液的過濾，也有不錯的表現。

在 MBR 系統中，Bae 及其研究團隊，針對兩種不同合成型式的薄膜，TiO₂-entrapped 和 TiO₂-deposited，進行了一系列的實驗，藉以比較兩者延緩薄膜積垢的優劣^(Bae & Tak, 2005a; Bae & Tak, 2005b; Bae *et al.*, 2006)。這一系列的研究中，他們使用了兩種方式來製作二氧化鈦複合薄膜，一為 TiO₂-entrapped 薄膜，另一為 TiO₂-deposited 薄膜。利用相轉換法 (phase inversion)，將商業用的 TiO₂ (P25, Degussa) 加入鑄液 (casting solution) 中，使二氧化鈦與高分子聚合物一起形成薄膜，製成 TiO₂-entrapped 薄膜；另外，直接將薄膜沉浸於 1% TiO₂ 溶液中，並在 400 kPa 的條件下加壓兩小時，製成 TiO₂-deposited 薄膜。最後比較以不同合成方式製成之二氧化鈦複合薄膜的抗積垢效能。結果顯示，這兩種不同合成方法的薄膜，在批次掃流式過濾活性污泥中，與未經改質的薄膜相比，皆有良好的抗垢特性，但又以 TiO₂-deposited 薄膜之效果較顯著，這是由於位在薄膜表面之 TiO₂，對於積垢之減緩有較直接的幫助，TiO₂-deposited 的方式，係將二氧化鈦奈米顆粒 (TiO₂ nanoparticles) 沉積於薄膜表面，而使薄膜表面有較多二氧化鈦奈米顆粒，所以具有較佳的親水特性，以延緩薄膜積垢。

Bae (2005c) 在研究中討論，其使用兩種方式將 TiO₂ 與薄膜結合，其一為利用相轉換 (phase inversion) 方式，於高分子單體之鑄液中添加商用二氧化鈦顆粒，研究結果發現效能較差，主要原因為 TiO₂ 主要部份皆在薄膜纖維內部，使得二氧化鈦不易受紫外光激發，無法產生親水之 OH 官能基；而另一方式為將商用二氧化鈦顆粒 (P25, Degussa) 置於水中，形成懸浮溶液，並以加壓方式使 TiO₂ 覆於薄膜表面，此方式所合成之二氧化鈦複合薄膜，抗垢成效比相轉換方式佳，但 TiO₂ 與薄膜表面並無強化學性鍵結，只有物

理性沉積，若在 MBR 系統高水流剪力操作下，可能會使得薄膜表面 TiO_2 嚴重剝落，使得延緩積垢效果下降。

近年來之研究，除了以相似的方法，利用二氧化鈦奈米顆粒 (TiO_2 nanoparticles)來進行薄膜改質之外，並加入 UV 光照射的條件(Choi *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2007)。

Madaeni & Ghaemi, (2007)使用了在鑄液中加入不同濃度之 TiO_2 ，並且添加其它之光觸媒材料 (SiO_2)與薄膜結合；設計不同 UV 照射時間長短，對延緩薄膜積垢之影響，試圖找出最適合二氧化鈦複合薄膜的操作條件。其研究結果指出，經過 UV 照射之條件之光觸媒複合薄膜，對於延緩薄膜積垢確實有不錯之表現。

Rahimpour *et al.*, (2008)對於二氧化鈦複合薄膜，進行了許多實驗參數的分析。根據研究的結果顯示，利用相轉換法 (phase inversion)所合成之 TiO_2 -entrapped 薄膜中加入的 TiO_2 濃度，並非越高越好，因為過多的 TiO_2 會阻塞薄膜的孔洞，使得薄膜本身阻抗 (R_m)之值較原始薄膜高出許多；而利用沉積方式所合成的 TiO_2 -deposited 薄膜，浸泡於 TiO_2 懸浮溶液的時間，也並非越長越好，過長的浸泡時間雖然使薄膜具有較優秀的光觸媒效應及超親水性，但由於沉積於膜表面的 TiO_2 顆粒太多，導致通量過低，不符合經濟效益；此研究也進行了照光條件之試驗，在每片薄膜對脫脂牛奶 (non-skim milk)進行過濾試驗之前，在固定時間內，照射不同瓦數之 UV 燈管，或是固定其 UV 燈管瓦數，調整不同照射時間，實驗結果皆指出，二氧化鈦複合薄膜經過 UV 光照射之後，延緩積垢的能力都明顯提升。

Li *et al.*, (2009)將疏水性之 PVDF 薄膜與一具有親水關能基之高分子化合物 (styrene-alt-maleicanhydride, SMA)，並加入在酸性條件 (pH 1.5)所合成之 TiO_2 顆粒，進行相轉換法，其製成之複合薄膜再經商用蛋白質標準品

(bovine serum albumin, BSA)進行過濾試驗，實驗結果也展現了良好的延緩積垢之特性，並且將此二氧化鈦複合薄膜置於 30°C 的超音波震盪器中三十天後，量測其接觸角，發現角度沒有太大之變化，顯示出二氧化鈦複合薄膜良好的穩定性。

近年來之研究，多半是依照上述幾篇文獻之型式，將薄膜表面利用接枝 (grafting) 的方法，將膜表面活化後，接上具有親水官能基之高分子化合物，再與二氧化鈦奈米顆粒進行結合，來過濾不同的物質，如：活性汙泥 (activated sludge)、商用蛋白質標準品 (bovine serum albumin, BSA)、乳清 (whey) 或脫脂牛奶 (non-skim milk)，皆展現奈米級二氧化鈦複合薄膜絕佳的減緩積垢之特性。(Paulose *et al.*, 2008; Choo *et al.*, 2008; Soroko *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2009)

然而以上所提及的研究內容中，在合成奈米級二氧化鈦複合薄膜的過程，必須將薄膜浸置於酸性條件 (pH 1.5) 的二氧化鈦奈米顆粒 (TiO_2 nanoparticles) 溶液中。這種方法雖然能使二氧化鈦奈米顆粒與薄膜相結合。但在酸性條件下合成，可能會破壞薄膜本身的結構，進而縮短了薄膜的使用壽命。

所以本研究針對文獻回顧中各研究之不足處，使用低溫溶膠法所製備之中性奈米級二氧化鈦凝膠，將二氧化鈦塗覆於薄膜表面，使 TiO_2 產生之水解與縮合作用，並與薄膜表面官能基產生化學鍵結，減少物理性沉積之 TiO_2 於操作過程中剝落，並鑑定複合薄膜之特性；再利用自行馴養之生物汙泥，模擬 MBR 系統，進行過濾試驗，比較薄膜改質前後延緩積垢之優劣。

第三章 實驗材料、設備與方法

本研究之目的主要分為兩部份：第一部份為低溫 pH 中性奈米級二氧化鈦凝膠之製備，並將此光觸媒材料與商用薄膜結合，再針對此複合薄膜進行特性分析與鑑定。

另一部份是利用兩種過濾系統，利用 MBR 之污泥，進行一連串過濾試驗，目的是希望能模擬 MBR 系統中積垢行為，從觀察改質前與改質後之薄膜的通量之變化，最後再針對延緩積垢的能力進行深入的比較。本實驗研究架構如圖 3-1 所示。主要實驗材料、設備與方法詳述於後。

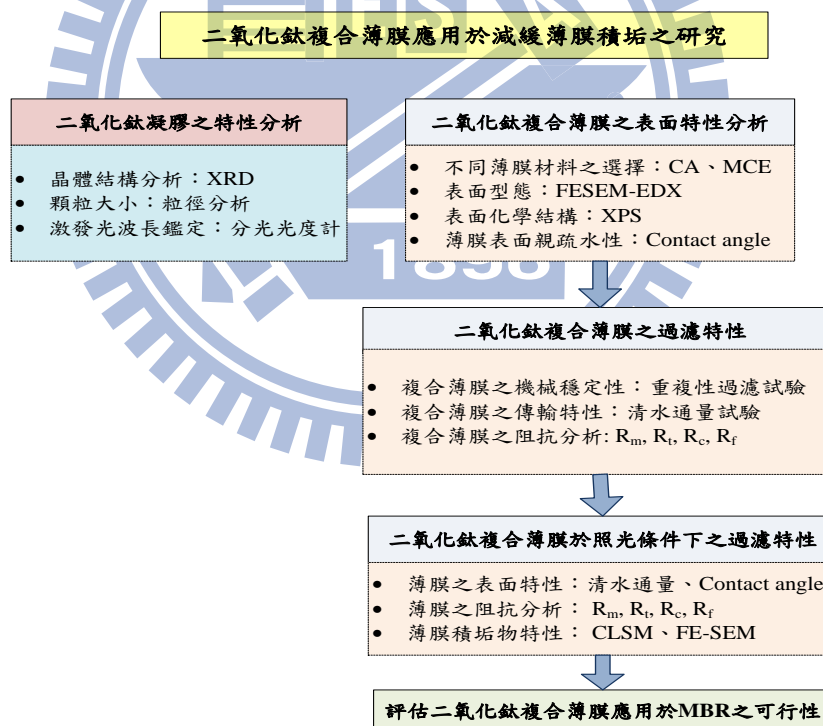


圖 3-1 研究架構

3.1 實驗材料

3.1.1 實驗污泥

研究中所使用之污泥，取自本實驗室自行架設 MBR 系統之馴養污泥，其 SRT 為十天，實際模組如圖 3-2 所示。此 MBR 系統所使用之進流水，為一人工合成之廢水，以提供系統中為生物所需要之碳、氮、磷等營養鹽成份。預先配製一濃縮水樣 (concentrated feed)，此濃縮水樣在進入 MBR 系統前，會以自來水稀釋至 60 L，並置放於 4 °C 冰箱中。此進流水之 COD 值約為 400 ± 10 mg/L。濃縮水樣之成份如表 3-1 所示。



圖 3-2 MBR 系統之實際操作情況

表 3-1 濃縮合成水樣之組成及濃度^(Ng & Hermanowicz, 2005)

Compound	Concentration (g/60L)
Sodium acetate	303.24
Starch	18
Beef extract	30
NH ₄ Cl	80.4
KH ₂ PO ₄	18.48
MgSO ₄ • 7H ₂ O	42.6
CaCl ₂	8.76
FeSO ₄ • 7H ₂ O	10.44
CuCl ₂ • 2H ₂ O	2.1
MnCl ₂ • 4H ₂ O	3.78
ZnSO ₄ • 7H ₂ O	3.96
CoCl ₂ • 6H ₂ O	0.9
Na ₂ MoO ₄ • 2H ₂ O	0.0096
H ₃ BO ₃	0.75
KI	0.0198

3.1.2 實驗薄膜

在本研究中，所選用的薄膜為常見之醋酸纖維膜 (cellulose acetate, CA) 與混合纖維過濾膜 (mixed cellulose ester, MCE)。兩者皆為平板膜，薄膜組成單元為醋酸纖維，實驗薄膜之基本特性如表 3-2 所列。

在進行過濾實驗之前，會將薄膜以圓規刀裁剪成適當大小，並浸泡於去離水中一小時後再進行實驗。本研究使用兩種過濾系統，由於模組不同，所以使用之薄膜有效面積也不同：在截流式過濾系統中，薄膜之有效過濾面積為 0.002642 m^2 ；而在掃流式過濾系統中，其有效過濾面積為 0.0064 m^2 。

表 3-2 實驗薄膜之基本特性

Brand	Class	Polymer	Porosity	Rej-Size
ADVANTEC	MF	cellulose acetate, CA	NA	$0.45 \mu\text{m}$
ADVANTEC	MF	mixed cellulose ester, MCE	NA	$0.45 \mu\text{m}$

3.1.3 低溫 pH 中性奈米級二氧化鈦凝膠

本研究以低溫 90°C 至 120°C 中性共沉澱凝膠法 (chemical co-precipitation peptization) 之方式合成二氧化鈦。不同於傳統合成二氧化鈦之方法，由於傳統的合成方法必須要在低 pH 條件與高溫鍛燒的情形下進行，但若要將二氧化鈦凝膠與商用薄膜結合，則必須考慮到薄膜本身能忍受之 pH 與溫度的條件範圍，所以本實驗室自行研究適合薄膜使用之二氧化鈦合成方法。利用低溫 90°C 至 120°C 中性共沉澱凝膠法所合成的二氧化鈦

濃度範圍為 1-5% ，其合成之流程圖如圖 3-3 所示。

先將 1 M 濃度之四氯化鈦 (titanium tetrachloride, TiCl_4) 加入 4°C 去離子水快速攪拌，再將 NH_4OH 以 10 mL/min 的速度滴入，以形成白色顆粒狀之 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ，此步驟必須利用低溫循環水槽保持 4°C 之環境，並且配合攪拌一個小時，目的是為了維持顆粒大小之品質與其生成量。上述步驟完成之後，加入過氧化氫 (H_2O_2)，並再持續攪拌兩個小時；最後以 80°C 至 100°C 結膠迴流法，此步驟反應時間為一天，並且仔細調控反應中的 pH 值。最後即可得到濃度為 1% 之中性膠體狀二氧化鈦凝膠。

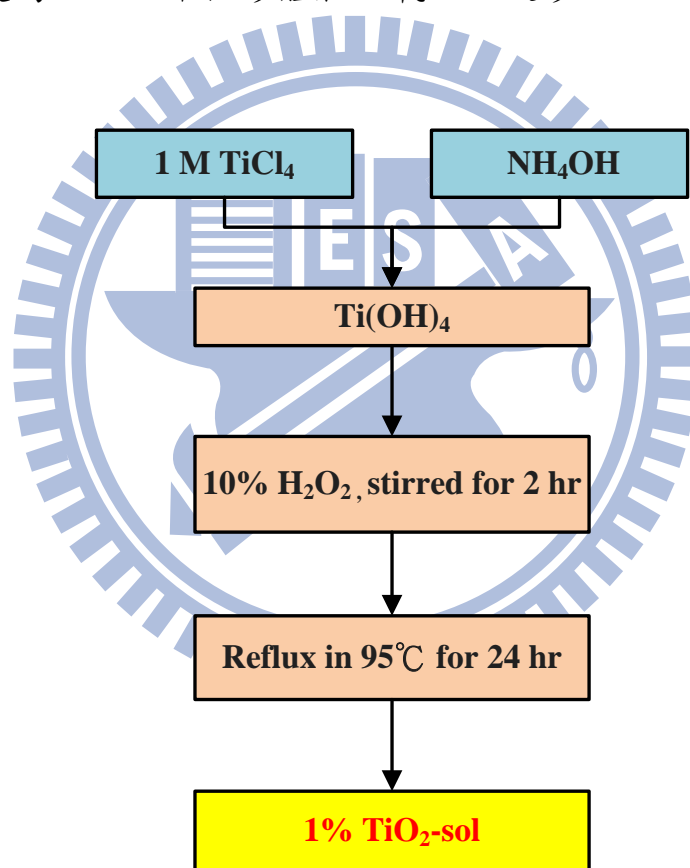


圖 3-3 奈米級中性 TiO_2 -sol 製備流程

3.2 實驗設備

3.2.1 截流式過濾系統

實驗所使用的截流式過濾系統，如圖3-4與圖3-5所示。此系統之主要特色在於操作上方便簡易、過濾快速省時，而且可針對不同性質之薄膜來做測試，同時此系統薄膜易於後續的清洗及表面分析，因此本研究利用此系統來進行一系列過濾試驗，目的是為了探討薄膜改質前後，對於通量衰減與延緩薄膜積垢之比較。

截流式過濾系統中是利用氮氣加壓，將進流液受到一正向壓力而通過底部之薄膜，濾液通量以電子天平連結電腦做連續地監測(auto-reading program)。為了模擬 MBR 中薄膜過濾之情況，此系統於薄膜上方 3 mm 處設有一磁石，其可藉由調整磁性底座之轉速來提供水流剪力，降低積垢情形的發生。

此系統所使用之薄膜有效過濾面積為 0.002642 m^2 ，實際操作污泥體積為 150 mL，並以氮氣鋼瓶來提供過濾所需之壓力。固定此系統之透膜壓力 (TMP) 為 0.3 bar，當通量衰減至一定程度時，顯示薄膜表面之積垢達到一動態平衡狀態此時即可進行薄膜阻抗之分析。

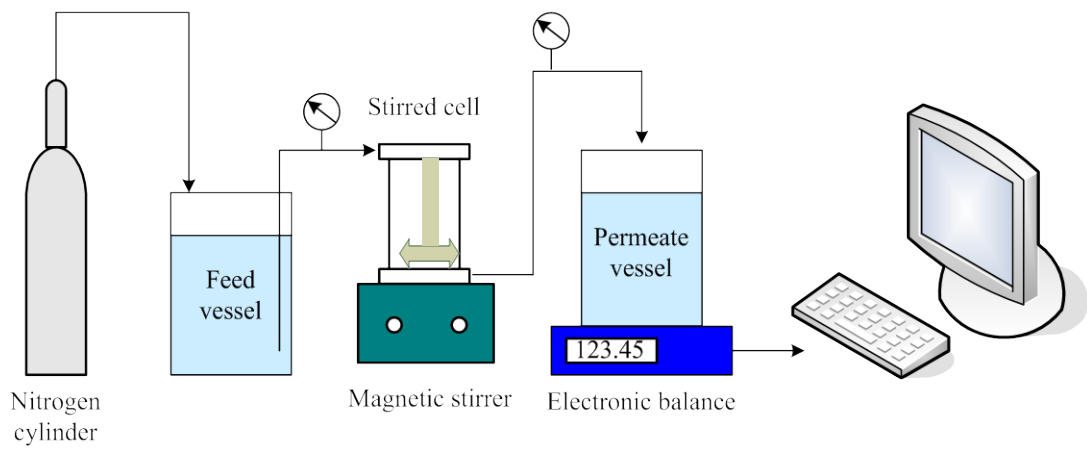


圖 3-4 截流式過濾系統之示意圖



圖 3-5 截流式過濾系統

3.2.2 掃流式過濾系統

由於 MBR 之馴養污泥在截流式系統中的停留時間並不長，若要針對薄膜表面之積垢物進行更深入的探討，就必須使用一連續進出流之模組，將薄膜過濾的時間拉長，使得積垢物有時間在薄膜表面附著生長，以利進行薄膜表面生物膜之分析。

本研究架設之簡易掃流式過濾系統，如圖 3-6。利用一小型曝氣槽，加上一台蠕動馬達 (pump)，藉由運轉馬達所產生之負壓，可抽得乾淨之出流水。當系統運轉時間達 24 小時時，就將薄膜取出，以去離子水清洗薄膜表面後，靜置於 4L 之去離子水中 10 分鐘後，利用馬達以 20mL/min 之轉速測其出流水體積，並記錄其透膜壓力。每日所記錄之數值，可經換算成滲透率 (permeability, $L/m^2 \text{ hr kPa}$)，當滲透率突然下降時，表示薄膜阻塞之程度嚴重，即可將薄膜取出並裁剪成適當大小進行生物染色，樣品再經由共軛焦螢光顯微 (confocal laser scanning microscope, CLSM) 進行分析。

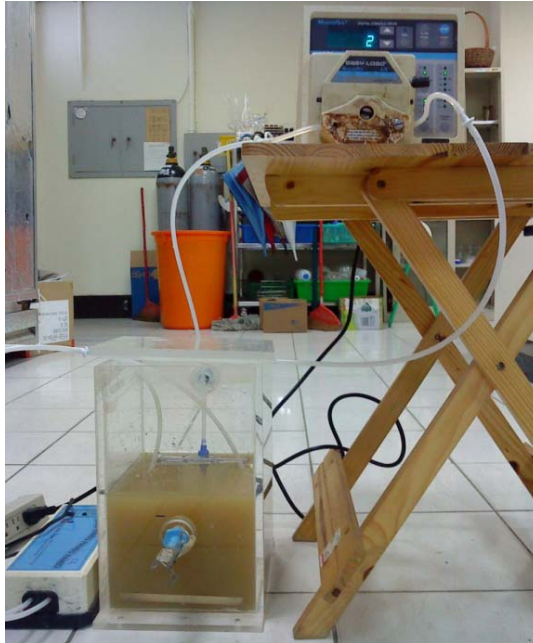


圖 3-6 掃流式過濾系統

3.2.3 照光條件使用之燈管

實驗之設計與規劃中，針對二氧化鈦複合薄膜進行過濾試驗時，有加入照光條件。當複合薄膜進行過濾污泥實驗之前，在距離薄膜表面 3 cm 處，以表 3-3 所列之 UV 與可見光源照射 10 分鐘後，再進行過濾試驗。

表 3-3 CCFL 與 LED 之基本規格

	管徑 (mm)	長度 (mm)	激發光波長 (nm)	強度 (mW/cm ²)
冷陰極管	4.1	350	368	1.8 ~ 1.9
發光二極體	10	300	470	1.3 ~ 1.6

3.3 實驗方法

3.3.1 污泥馴養

為了瞭解馴養污泥之物化特性，於馴養過程中必須分析之項目包括：TOC、MLSS、MLVSS、SVI、PSD、EPS、Hydrophobicity。總有機碳 (total organic carbon, TOC) 以 TOC 分析儀 (Shimadzu, TOC-5000A) 進行分析；MLSS 及 MLVSS 分析採用過濾性餘留物法；PSD 採用雷射粒徑分析儀量測 (Malvern, Mastersizer 2000)；而胞外聚合物 (EPS) 是以 Phenol-sulfuric acid method 及 Bradford method 兩種方法，分別針對多醣類與蛋白質進行吸光值分析 (HITACHI, U-3010)。

多醣類之分析是參照 Phenol-sulfuric acid method，其是利用葡萄糖做為標準品，配置所需濃度範圍之檢量線，方法如圖 3-7 所示^(Gerhardt and Murray, 1981)。而蛋白質之分析則是參照 Bradford method，其是以 Bovine serum albumin (BSA) 做為標準品，方法如圖 3-8 所示。

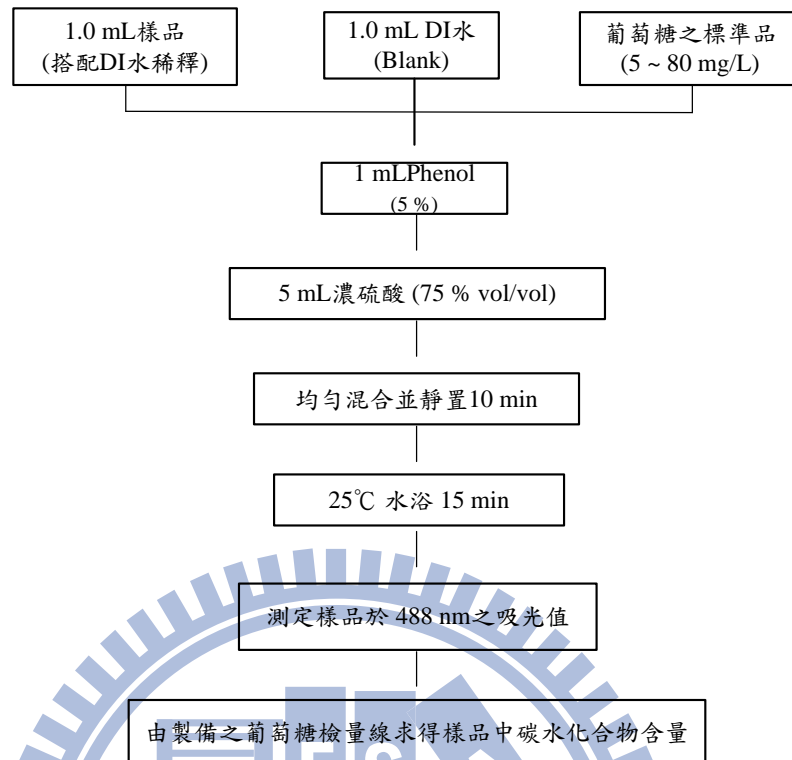


圖 3-7 Phenol-sulfuric acid method

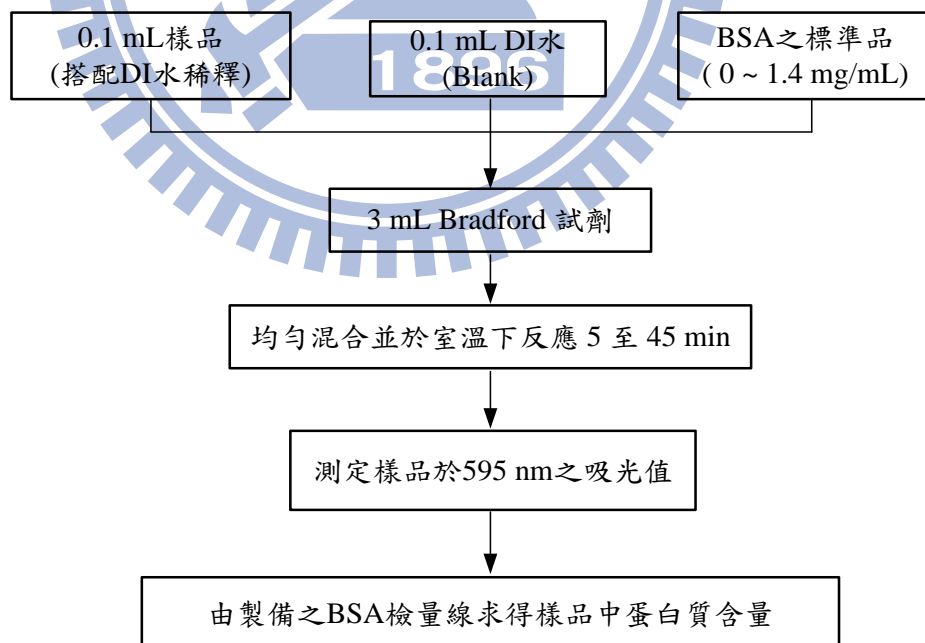


圖 3-8 Bradford method

3.3.2 親疏水性之分析

為了解薄膜表面改質前後之親疏水性程度，可利用接觸角分析儀測定。接觸角之定義為：液滴接觸點切線與表面之夾角。一般而言，接觸角為黏著力 (adhesive, liquid-to-solid) 與內聚力 (cohesive, liquid-to-liquid) 之間的關係，角度範圍為 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ 。當 θ 越大時，表示材料疏水特性較顯著；相反地， θ 越小時，此材料親水性質較明顯，如圖3-9 所示。

研究中所測試的薄膜，將其裁成適當大小，平坦地以雙面膠貼附於載玻片上，再將其置放於影像攝影機前之平台，以注射器控制蒸餾水量為 $1 \mu\text{L}$ 滴在試樣上，接著以電腦量測其接觸角大小，每一樣品需取三處進行量測，最後將三處之接觸角數值計算，求得平均值。

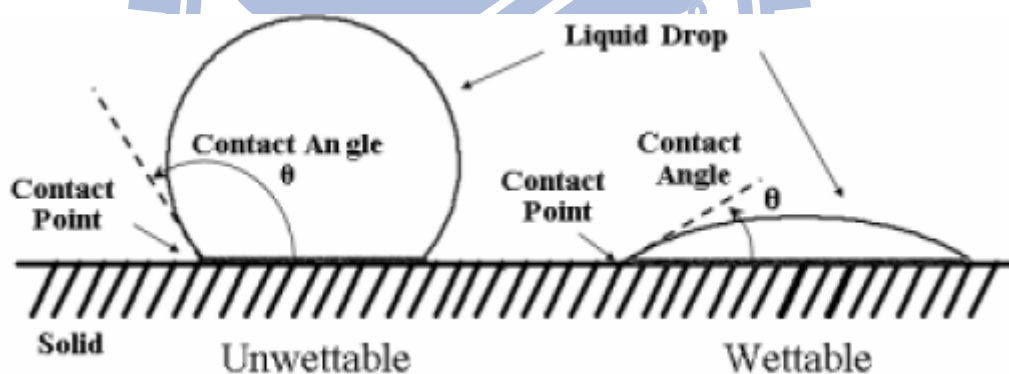


圖 3-9 親疏水性之接觸角比較^(陳, 2003)

3.3.3 SEM & EDX 之分析

在本研究中，利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electronic microscope, SEM) 來觀察空白薄膜與複合薄膜之表面型態，並且同步使用 X 射線能量散佈光譜儀 (energy dispersive x-ray spectrometer, EDX) 之分析，針對二氧化鈦複合薄膜之表面進行鑑定。

SEM 之分析原理係將電子束集中在樣品的某一小塊面積上，然後利用一組偏向線圈，使電子束的集中點緩慢移動而打在樣品上。成像原理即是利用一束具有 0.5 ~ 30 KV 之電子束掃描試片的表面，並將表面產生的訊號 (包括二次電子、背向反射電子、吸收電子、X 射線等) 加以收集經放大處理後，輸入到同步掃描之陰極射線管，顯現試片圖形之影像。

EDX 是利用 SEM 觀測技術時所打出的 X-光射線電子束來撞擊薄膜樣品，使各不同原子層的光電子被激發出來，再根據被激發出來的電子強度高低，顯現出一能量散佈圖譜。定性分析元素乃尋求波峰所對應的元素，以軟體搜尋比較，必須完全符合元素所該存有的峰值。EDX 技術除了定性外，亦能做到半定量的技術。

3.3.4 ESCA之分析

本研究也利用化學分析電子能譜儀 (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)來分析二氧化鈦複合薄膜之表面，測量表面或界面的電子結構，以瞭解原子的鍵結狀態。將二氧化鈦複合薄膜之樣品抽真空以保持乾燥後，試片以碳膠黏附於載台上，進入化學分析電子能譜儀中進行分析，其廠牌與型號為 ESCA PHI 1600。

3.3.5 ICP-MS之分析

對於二氧化鈦薄膜之穩定性，會利用感應耦合電漿質譜分析儀 (inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS)，針對出流水水質中的鈦金屬進行定量分析，廠牌與型號為美國Perkin Elmer SCIEX ELAN 5000，其儀器偵測極限可至 0.01 ppb。

3.3.6 薄膜阻抗分析

探討薄膜積垢程度最簡單的方法便是採用 “Resistance-in-series model”。本研究是利用截流式過濾系統搭配 “Resistance-in-series model”，以 3-step 過濾實驗模擬出薄膜改質前後與加入照光條件下，各個薄膜過濾阻抗之來源。

我們將過濾系統之水力阻抗分為三部份，第一為薄膜本身具有之阻抗 (R_m)，第二為薄膜表面濾餅形成之阻抗 (R_c)，此阻抗是可藉由物理清洗方式移除的，因此也稱為可回復性之積垢，第三則為溶解性或微小顆粒物質吸附於薄膜表面及孔洞中所造成的阻抗 (R_f)，此阻抗僅可藉由化學清洗方式

所移除，因此也稱為不可回復性之積垢。

本研究欲藉由改質前後之商用薄膜，並加入光照條件，來了解 R_m 、 R_c 及 R_f 之相對重要性及其變化。薄膜阻抗分析之實驗步驟方法：

$$R_t = \frac{\Delta P_T}{\mu J} \quad (3-1)$$

$$R_m = \frac{\Delta P_T}{\mu J_{iw}} \quad (3-2)$$

$$R_f = \frac{\Delta P_T}{\mu J_{fw}} - R_m \quad (3-3)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad (3-4)$$

J 為薄膜通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{sec}$)； ΔP_T 為 TMP (Pa)； μ 為過濾液黏度 (viscosity, Pa s)； R_t 為過濾總阻抗 (m^{-1})； R_m 為薄膜本身的阻抗 (m^{-1})； R_c 為濾餅造成的阻抗 (m^{-1})； R_f 為溶解性或微小顆粒物質吸附於薄膜表面及孔洞中所造成的阻抗 (m^{-1})； J_{iw} 為乾淨薄膜以 DI 水過濾所得到的穩定通量； J_{fw} 為去除濾餅後薄膜以 DI 水過濾所得到的穩定通量。

步驟一： 首先將乾淨薄膜置於過濾系統中，以 DI 水過濾，利用式(3-2)求得薄膜本身阻抗。

步驟二： 求得 R_m 後，將定量之活性污泥注入系統中過濾，等通量穩定後，以式(3-1)求得 R_t 。

步驟三： 將薄膜從系統中取出並以物理方式清洗，在移除表面濾餅後放回系統中，再注入 DI 水過濾，以式(3-3)求得 R_f 。

最後將所求得之 R_m 、 R_t 、 R_f 等值代入式(3-4)中，即可得知 R_c 之值。

3.3.7 共軛焦螢光顯微鏡

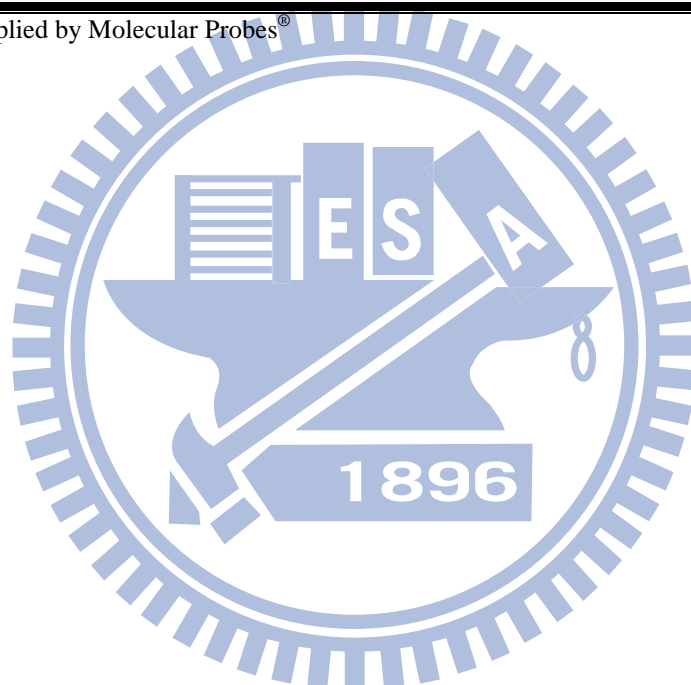
共軛焦顯微鏡 (confocal laser scanning microscopy, CLSM) 是利用通過光學針孔光圈 (pinhole) 蒐集來自樣品聚焦面的光，將非同一聚焦面的光排除於光學針孔光圈外，所形成的影像我們簡單的稱為共軛焦點影像。共軛焦顯微鏡內建的掃描器可將影像由很多點組成線，很多線組成面。由點厚度所組成的單一平面影像稱為光切片 (optical sections)。光切片配合電腦輔助運算處理，可呈現出兼具高解析度和低背景雜訊的二維空間相片；或將多張同平面不同螢光探針的相片重疊，可研究其相對部位的關係；或由一系列不同平面的相片，可組合成三維空間的立體影像；再加入時間因子，可創造出動態的4D影像。

在進行 CLSM 試驗之前，樣品需要先經過染色才能觀察。本研究所使用之染劑，如表 3-4。全部均購買自 Molecular Probes[®]，染劑與其目標物之間具有專一性。SYTO 63 的目標物為核酸 (nucleic acid)；而 Con-A 則是針對多醣類中的 α -多醣 (α -glucopyranosyl) 成份染色；Calcofour white 是對多醣類中的 β -多醣 (β -glucopyranosyl) 成份染色；FITC 螢光物用於標記蛋白質 (protein)。所使用的激發波長和收光範圍如表 3-4 所示，使用之觀測物鏡為 40X 油鏡。

表 3-4 染劑之激發光源、收光範圍及染色對象

Dye	Excitation/emission (nm)	Targets
SYTO 63	633/650-700	Nucleic acids
Con A (Concanavalin A) -TRITC	543/550-600	α -mannopyranosyl, α -glucopyranosyl sugars
Calcofour white	400/410-480	β -1,4 polysaccharides, β -1,3 polysaccharides
FITC	488/500-550	Proteins, amine-containing compound

*All probes are supplied by Molecular Probes®



第四章 結果與討論

4.1 複合材料之特性鑑定

為了增進薄膜表面之親水性質，以減緩 MBR 薄膜積垢之問題，本研究將自行研發之二氧化鈦凝膠與商用薄膜進行結合。首先將 MF (microfiltration)等級，孔徑大小為 0.45 μm 的醋酸纖維膜 (cellulose acetate, CA)與混合纖維過濾膜 (mixed cellulose ester, MCE)，以圓規刀裁製成所需大小，再將切割後的薄膜浸於濃度為 1% 的二氧化鈦凝膠中，時間為一分鐘，爾後再將薄膜取出，並移置 50°C 烘箱靜置一天，即完成複合薄膜之製備。

4.1.1 二氧化鈦凝膠之特性鑑定

本研究使用溶膠-凝膠法 (sol-gel synthesis)所合成之二氧化鈦凝膠，如圖 4-1，利用凝膠之包覆性使二氧化鈦能均勻附於薄膜結構上。以下先對此材料進行粒徑分析、晶相分析與吸收光光譜鑑定。



圖 4-1 自行合成之二氧化鈦凝膠

首先針對此合成之二氧化鈦凝膠進行粒徑分析：利用滴管取適當體積之二氧化鈦凝膠樣品於試管中，再進行三次重複量測後，其粒徑大小分佈結果由圖 4-2 (a) (b) 所表示。本研究所合成之二氧化鈦凝膠之粒徑大小分布於 1 ~ 10 nm 與 10 ~ 100 nm 兩個區間，其平均粒徑為 32.58 nm，表示此凝膠材料為奈米等級，若與本實驗所選用之孔徑大小為 0.45 μm 之薄膜進行複合，不會因為凝膠顆粒過大，而直接堵塞薄膜孔洞。

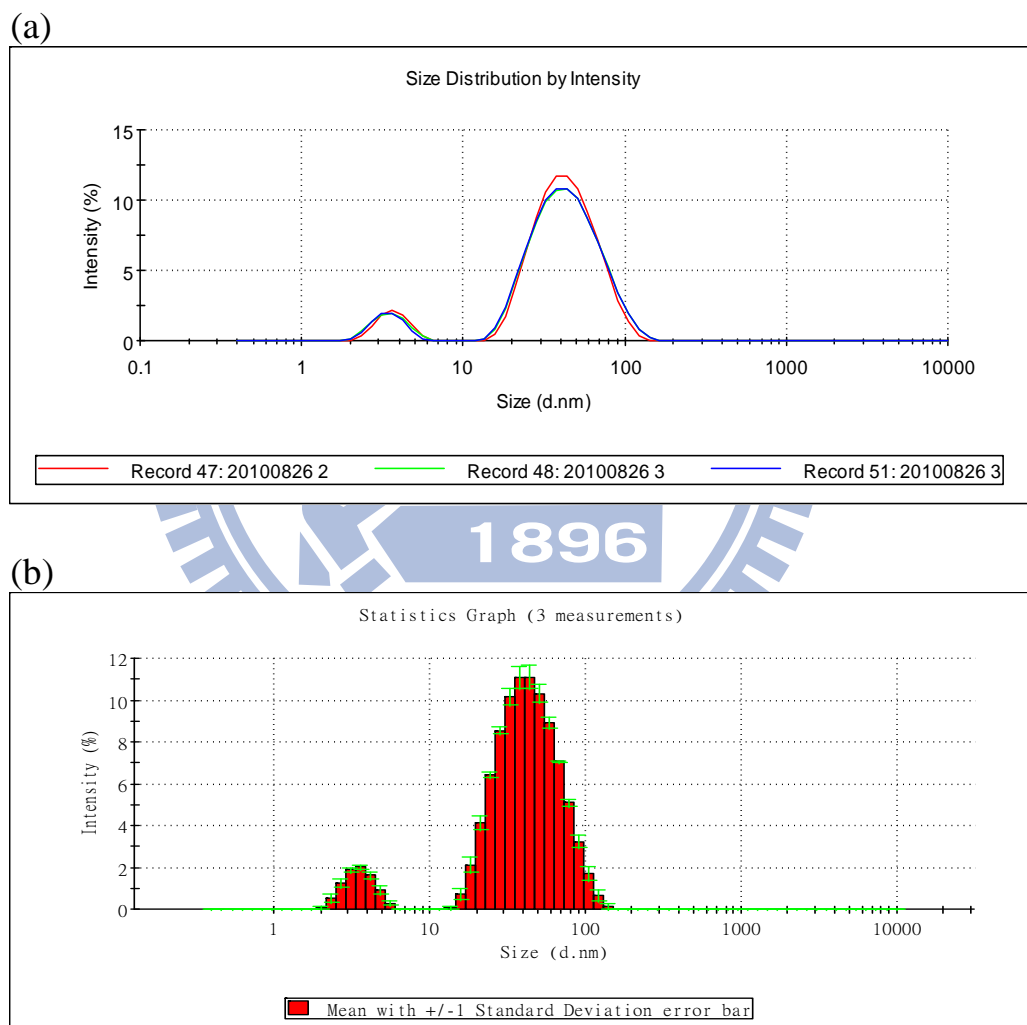


圖 4-2 二氧化鈦凝膠之粒徑分布圖
(a) 以曲線表示之、(b) 以長條圖表示之

接著對二氧化鈦材料進行晶相分析，取定量之二氧化鈦凝膠，於不同的溫度條件下：50°C、100°C、200°C、300°C 烘乾之後，將樣品以研鉢磨碎後，利用 X 光粉末繞射儀 (x-ray powder diffraction, XRPD) 進行晶體結構之鑑定。分析結果如圖 4-3 所示，橫軸為晶體結構於各個晶面所產生之繞射光角度(2 theta, 2θ)，縱軸為訊號強度；由圖可以知道即使在不同溫度條件下，其二氧化鈦粉末經過 XRD 分析後，皆有訊號產生，表示本研究所製備之二氧化鈦凝膠具有結晶性。

而不同繞射角度所代表的意義為不同晶體結構之二氧化鈦，二氧化鈦是由 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 八面體為單元所組成，但由於組成的結構不同，所以使得二氧化鈦具有三種晶體結構：金紅石 (rutile)、板鈦礦 (brookite) 以及銳鈦礦 (anatase)。金紅石為 TiO_2 的高溫相，是三種結構中最穩定的一種；而板鈦礦與銳鈦礦為 TiO_2 的低溫相，其中，因為板鈦礦結構為一種亞隱相結構，相當不穩定，所以極少被使用；而銳鈦礦的結構因為不如金紅石穩定，所以使其具有良好的光催化活性，當顆粒尺寸下降至奈米級，其性質會更加顯著。根據文獻指出，將二氧化鈦進行 XRD 試驗時，若為銳鈦礦結構，則在晶面為 (101) 時， 2θ 會在 25.24° 處，出現訊號。(Kim *et al.*, 2003)

而對照圖 4-3 之 XRD 圖譜可看到，標註 A 是表示其繞射角度為銳鈦礦之晶面。使用本研究方法所合成的奈米級二氧化鈦凝膠，其晶型構造為銳鈦礦，與其它晶型結構相比，更具有光催化的效果。而隨著溫度條件的升高，二氧化鈦之銳鈦礦結晶特性會更加明顯。

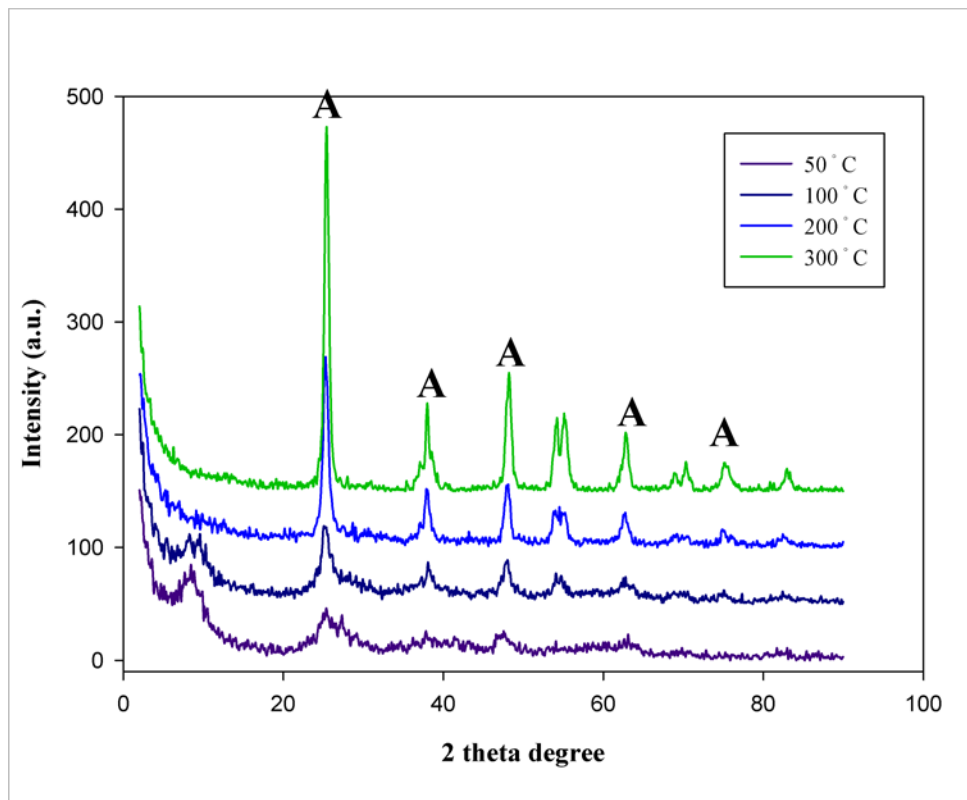


圖 4-3 二氧化鈦凝膠之 XRD 繞射分析



圖 4-4 為奈米級二氧化鈦凝膠進行分光光度計 (UV-Visible spectrophotometer)所得之全反射光譜。結果顯示二氧化鈦之吸收波之波長約為 478 nm，表示本研究所合成之二氧化鈦凝膠，能在可見光範圍 (400 nm ~ 700 nm)下被激發，使二氧化鈦產生光催化效應以及超親水特性。Madaeni *et al.*, (2007) 與其研究團隊，在文獻中使用波長為 365 nm 的紫外光，當作激發二氧化鈦之光源，但由於紫外光能量大，不免有破壞薄膜表面結構的疑慮，相對於照射紫外光之缺點，本研究之二氧化鈦可於可見光下被激發，不但免去光源傷害薄膜的問題，加上可見光之取得也相當方便，無需額外設置高能光源，使薄膜系統於操作上更具經濟效應。

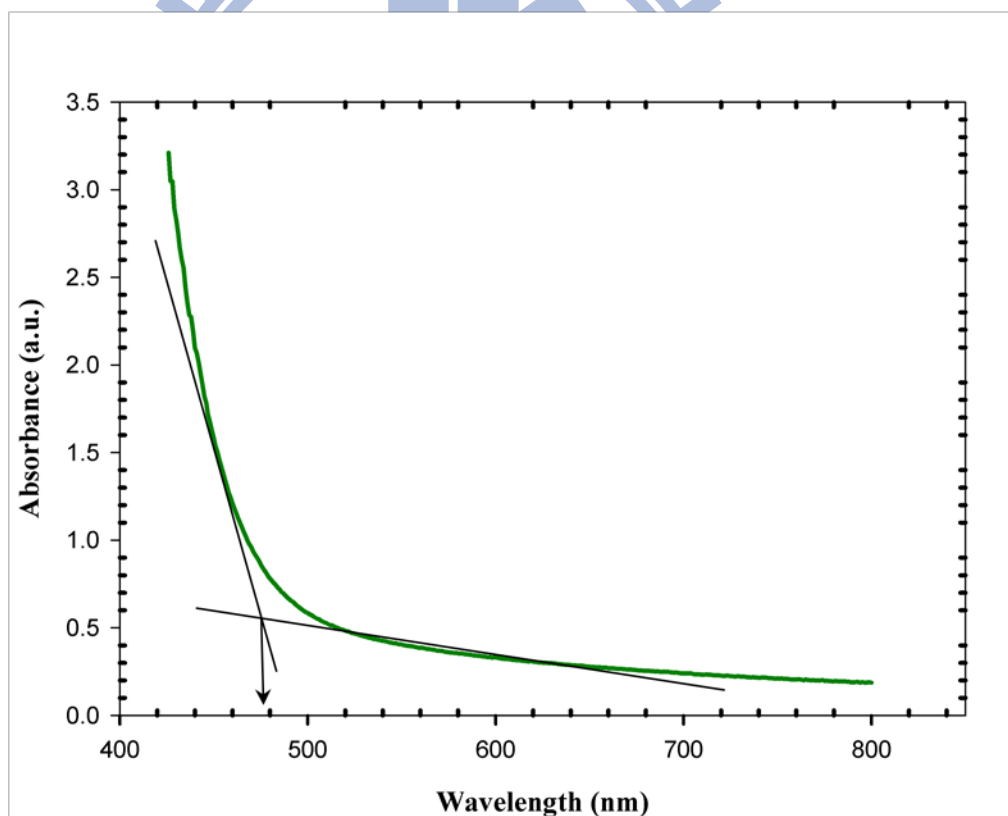


圖 4-4 奈米級二氧化鈦凝膠之全反射光譜

4.1.2 二氧化鈦複合薄膜之特性鑑定

圖 4-5 與圖 4-7 分別為 CA 膜與 MCE 膜改質前後之場發射電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 顯微圖像。

由圖 4-5 (a) (b) 與圖 4-7 (a) (b) 來觀察，CA 膜與 MCE 膜在孔洞構造上有著不同結構，雖然兩者皆是利用醋酸纖維當作單體 (monomer) 所組成，但由於製造之操作條件不一樣，所以有著截然不同的孔洞結構。圖 4-5 (a) (b) 可看到 CA 膜的孔洞較明顯，孔隙率 (porosity) 也較 MCE 膜高，而由圖 4-7 (a) (b) 得知，MCE 膜的醋酸纖維相互交雜，使得結構較複雜。

經過改質之後的 CA 膜，稱為 CA-TiO₂ 複合薄膜。其 FE-SEM 顯微圖像如圖 4-5 (c) (d) 所示：我們可清楚看到二氧化鈦的奈米顆粒，而且奈米顆粒是均勻分布於 CA 薄膜表面，跟 Madaeni *et al.*, (2007) 文獻中的結果作比較，本研究使用溶膠-凝膠法所合成之二氧化鈦，對於薄膜的附著能力，優於加入二氧化鈦顆粒至鑄液 (casting solution) 的方法，可以使二氧化鈦奈米顆粒均勻沉積於薄膜表面，而且不會阻塞薄膜孔洞，使薄膜保有原本之結構。圖 4-7 (c) (d) 為 MCE-TiO₂ 複合薄膜之微顯圖像：在原始薄膜的單元組織上，因為附著一些二氧化鈦奈米顆粒，所以使得單元組織變粗了許多，但不至於影響 MCE 薄膜原來的孔洞結構。

為了確認薄膜表面有二氧化鈦之存在，於是對此兩種複合薄膜進行了化學元素定性 (EDX) 之鑑定，如圖 4-6 與圖 4-8 所示。經由 EDX 的圖譜結果顯示在複合薄膜的表面，皆測得鈦金屬之訊號，此訊號是來自於二氧化鈦凝膠，表示二氧化鈦與商用薄膜有良好之結合。而圖譜中的金 (Au) 金屬訊號，是由於薄膜材料本身並非導體，所以進行 FE-SEM 與 EDX 鑑定時必須鍍金，以減少試片表面的電荷累積。

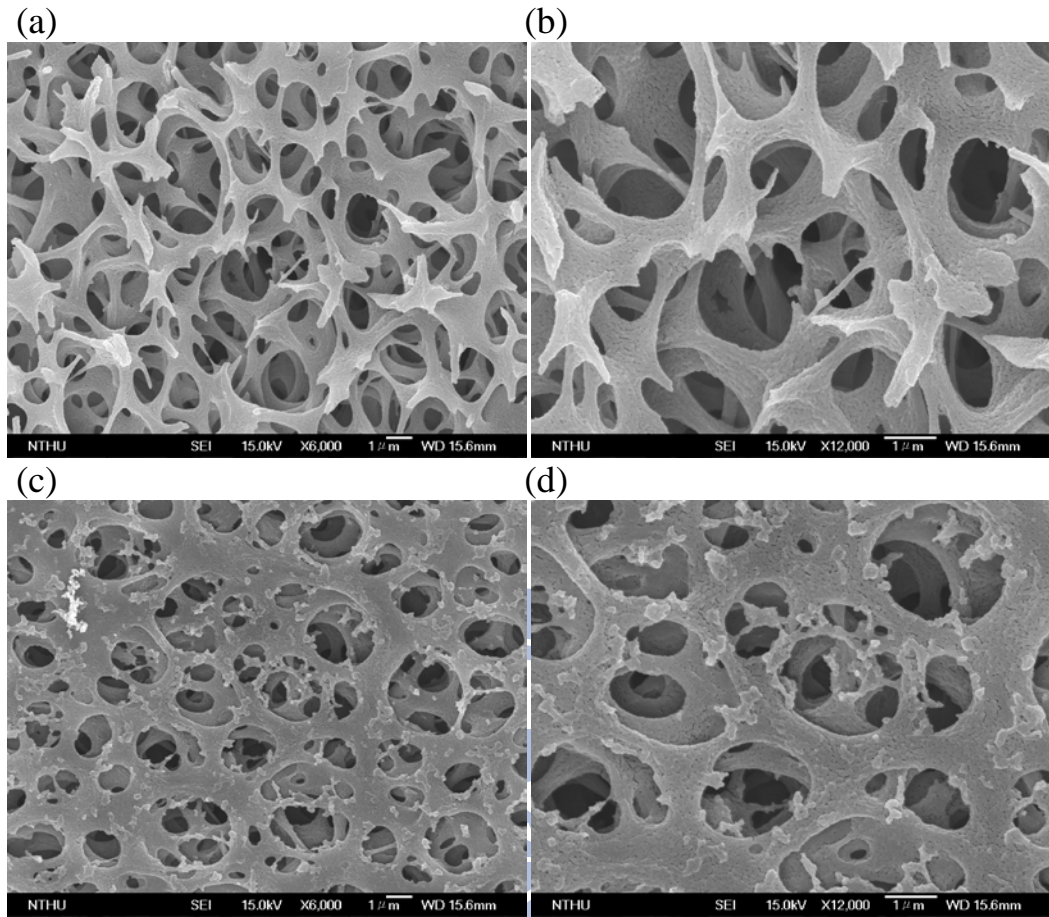


圖 4-5 CA 薄膜之 FE-SEM 顯微圖像：(a) CA 空白薄膜 (×6,000)、(b) CA 空白薄膜 (×12,000)、(c) CA-TiO₂ 複合薄膜 (×6,000)、(d) CA-TiO₂ 複合薄膜 (×12,000)

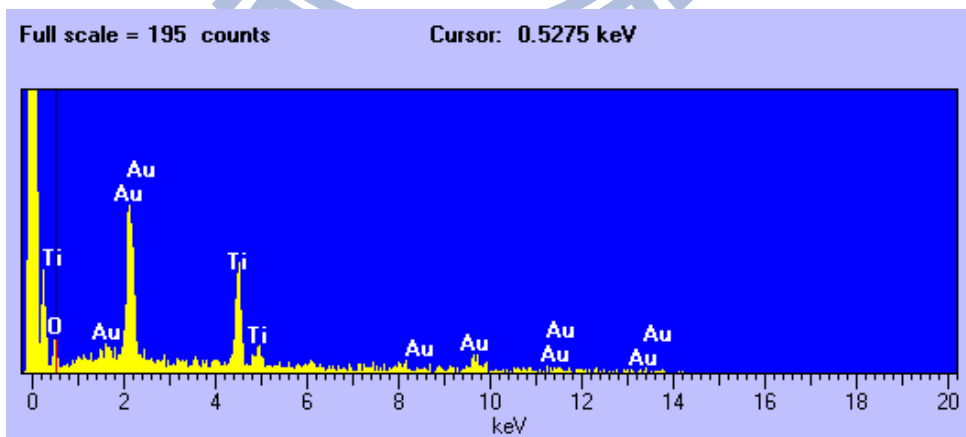


圖 4-6 CA-TiO₂ 複合薄膜之表面元素組成

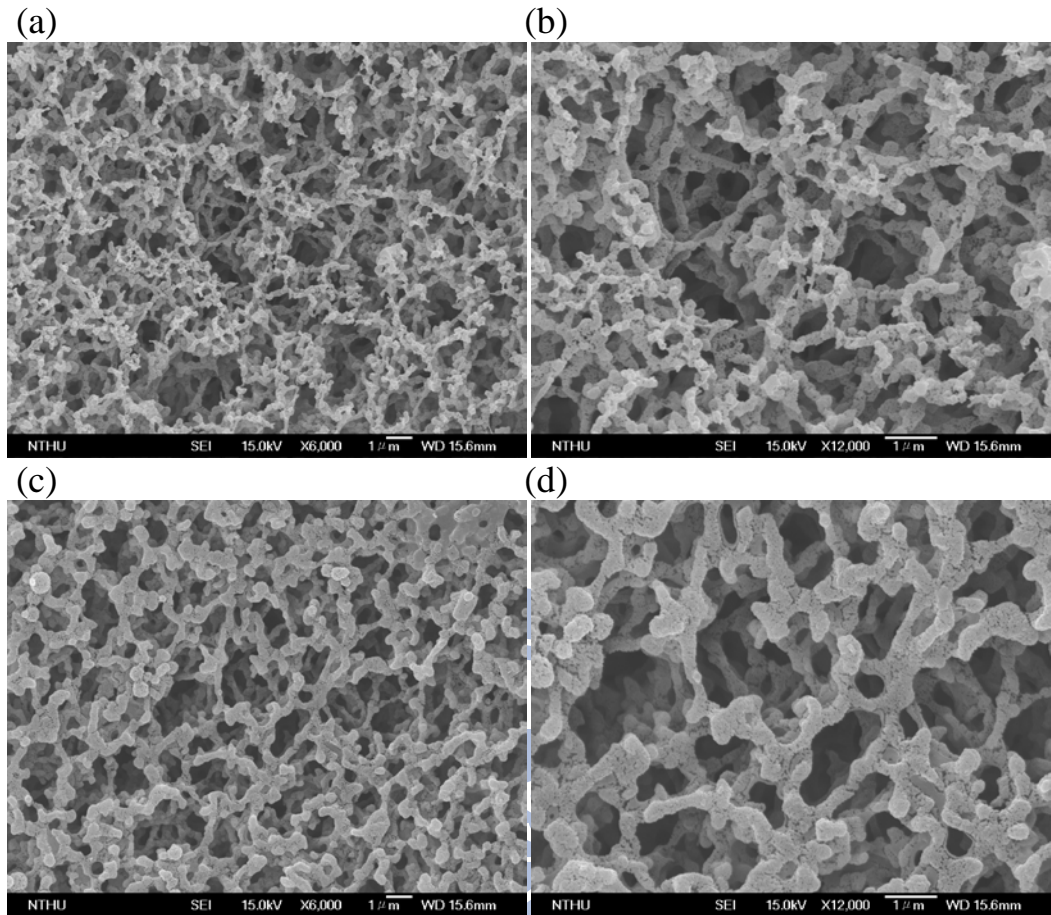


圖 4-7 MCE 薄膜之 FE-SEM 顯微圖像：(a) MCE 空白薄膜 (×6,000)、(b) MCE 空白薄膜 (×12,000)、(c) MCE-TiO₂ 複合薄膜 (×6,000)、(d) MCE-TiO₂ 複合薄膜 (×12,000)

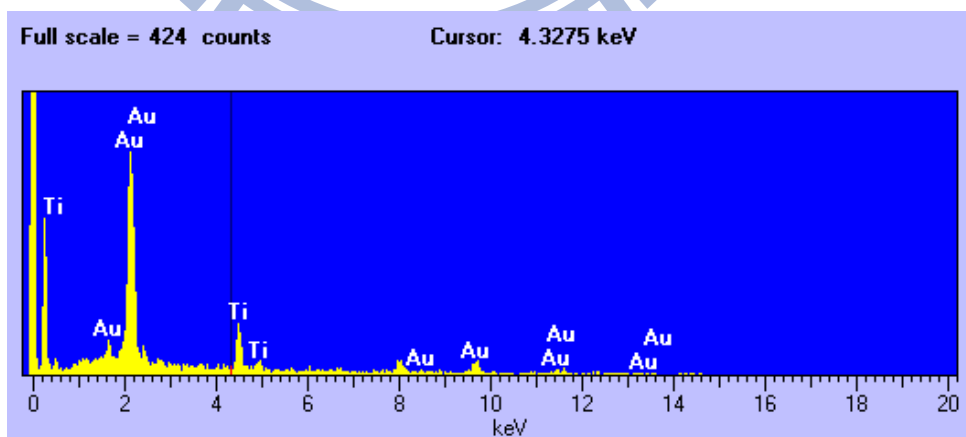


圖 4-8 MCE-TiO₂ 複合薄膜之表面元素組成

4.2 二氧化鈦複合薄膜之過濾特性

本研究使用截流式過濾系統進行過濾試驗，其試驗目的為比較薄膜改質前後與加入照光條件下，各薄膜通量衰減的嚴重度；此試驗模組係利用通入氮氣，以維持系統為一定壓狀態，每次過濾試驗所使用之污泥體積為 150 mL，並於底部加裝磁石來提供一固定剪力，使污泥能於系統中均勻攪拌，不會直接沉積於薄膜表面。並將天秤銜接電腦作為數據之輸出，每隔 10 sec 即記錄出流水之重量。

由於本實驗設計將透膜壓力 (trans-membrane pressure, TMP) 固定，則可藉由所記錄之數值，經過繪製後，得到通量衰減之曲線，以進行薄膜改質前後通量衰減之比較與積垢性質之探討。

4.2.1 清水通量

在進行污泥過濾試驗之前，本研究會先試驗改質前後薄膜，在有無照光條件下時的清水通量。照光條件是指二氧化鈦複合薄膜在進行過濾之前，先分別以波長為 368 nm 之 UV 光源，或波長為 470 nm 之可見光光源照射之，每次照射時間皆為 10 分鐘。照光完畢後，再放置於系統中，進行過濾程序。

由圖 4-9 分別為 CA 薄膜與 MCE 薄膜經過二氧化鈦改質前後，與改質後照射不同照光光源之清水通量。圖 4-9 之縱軸表示的數值為各種條件下薄膜之清水通量 (pure water flux, $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ hr}$)。無論 CA 薄膜或是 MCE 薄膜，經過改質後之二氧化鈦複合薄膜，其清水通量皆低於原始薄膜，其推測原因乃是因為二氧化鈦奈米顆粒會附著於薄膜表面，或是沉積於薄膜孔洞當中，而使孔洞截面積減少，導致改質後之清水通量會略低於原始薄膜。

但經過光源照射之後，可使 TiO_2 複合薄膜之清水通量回復至改質前之通量，這表示雖然改質後之複合薄膜會降低原始之清水通量，但藉由 UV 光源或是可見光光源照射，則可以使附著於薄膜表面之二氧化鈦奈米顆粒產生超親水特性，清水通量亦可以回復於原始狀態。

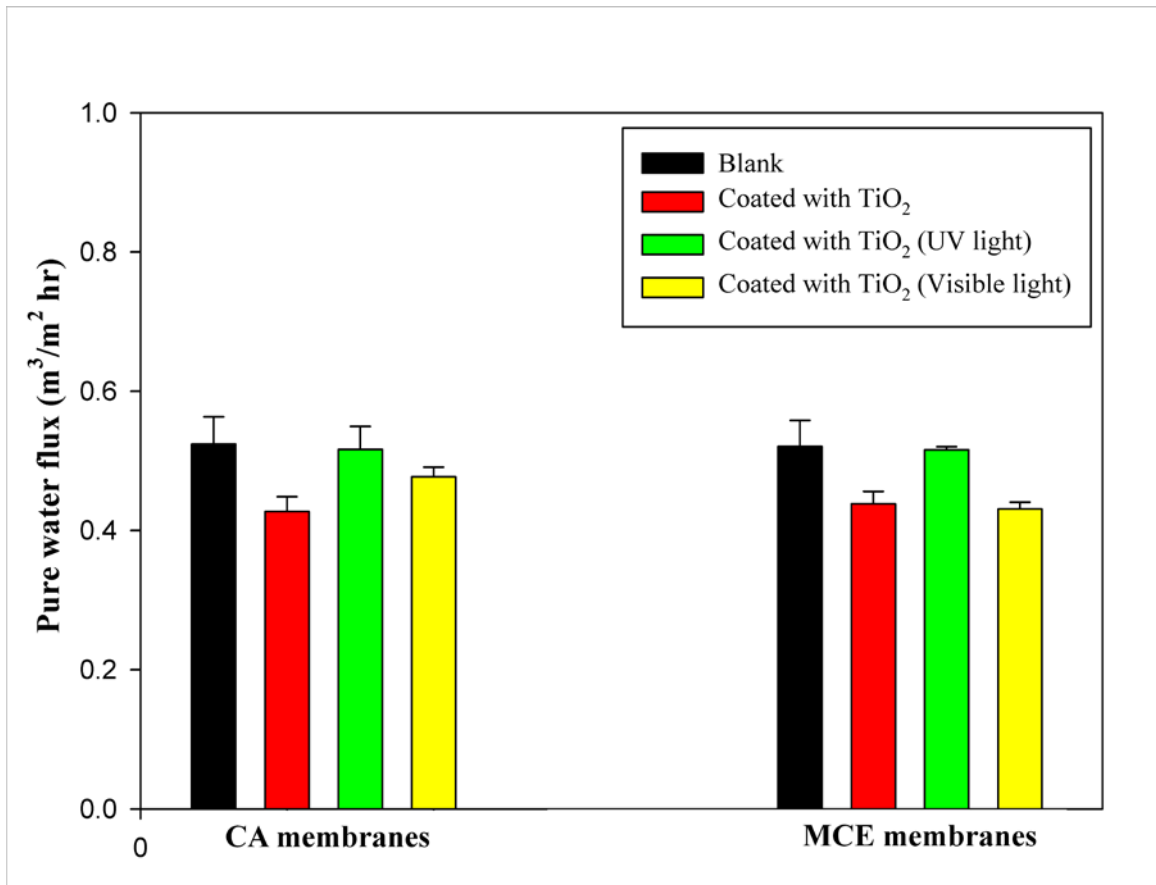


圖 4-9 CA 薄膜與 MCE 薄膜之清水通量

4.2.2 薄膜積垢之探討

為了針對改質前後與有無照光之薄膜進行延緩通量衰減之比較，於是取用自行馴養之 MBR 污泥 150 mL 於截流式過濾系統中，進行過濾試驗。

圖 4-10 與圖 4-11 分別是 CA 薄膜與 MCE 薄膜之通量衰減曲線圖，橫軸為經薄膜過濾之出流水體積 (mL)，縱軸為各個時間點之通量與薄膜初始通量 (initial flux) 之比值 (J/J_i)。

由圖 4-10 可觀察到 CA 原始薄膜經過一段時間之污泥過濾後，通量衰減最為嚴重，其最終穩定通量只剩初始通量 (J_i) 的 31%；而經過二氧化鈦改質後之 CA-TiO₂ 薄膜，無論是否加入照光條件，其延緩通量衰減之趨勢都較原始薄膜優秀，最終穩定之通量也有初始通量的 41%。

對照 Madaeni *et al.*, (2007) 與 Rahimpour *et al.*, (2008) 之研究，二氧化鈦複合薄膜經過 UV 光照射 15 分鐘之後，展現出延緩薄膜積垢之特性。而本研究加入照光 10 分鐘之步驟，使得 CA-TiO₂ 薄膜上的二氧化鈦奈米顆粒發揮光觸媒效應與超親水特性，通量衰減之趨勢較原始薄膜來得和緩。照射可見光後之 CA-TiO₂ 薄膜，經過污泥過濾後，最終穩定之通量為初始通量之 53%，而使用 UV 光照射之 CA-TiO₂ 薄膜最終穩定之通量為初始通量之 60% (如圖 4-10 所示)；表示本研究所合成之二氧化鈦薄膜，除了照射高能之 UV 光源外，經過可見光源照射後進行污泥過濾，在延緩薄膜積垢也有良好之表現。

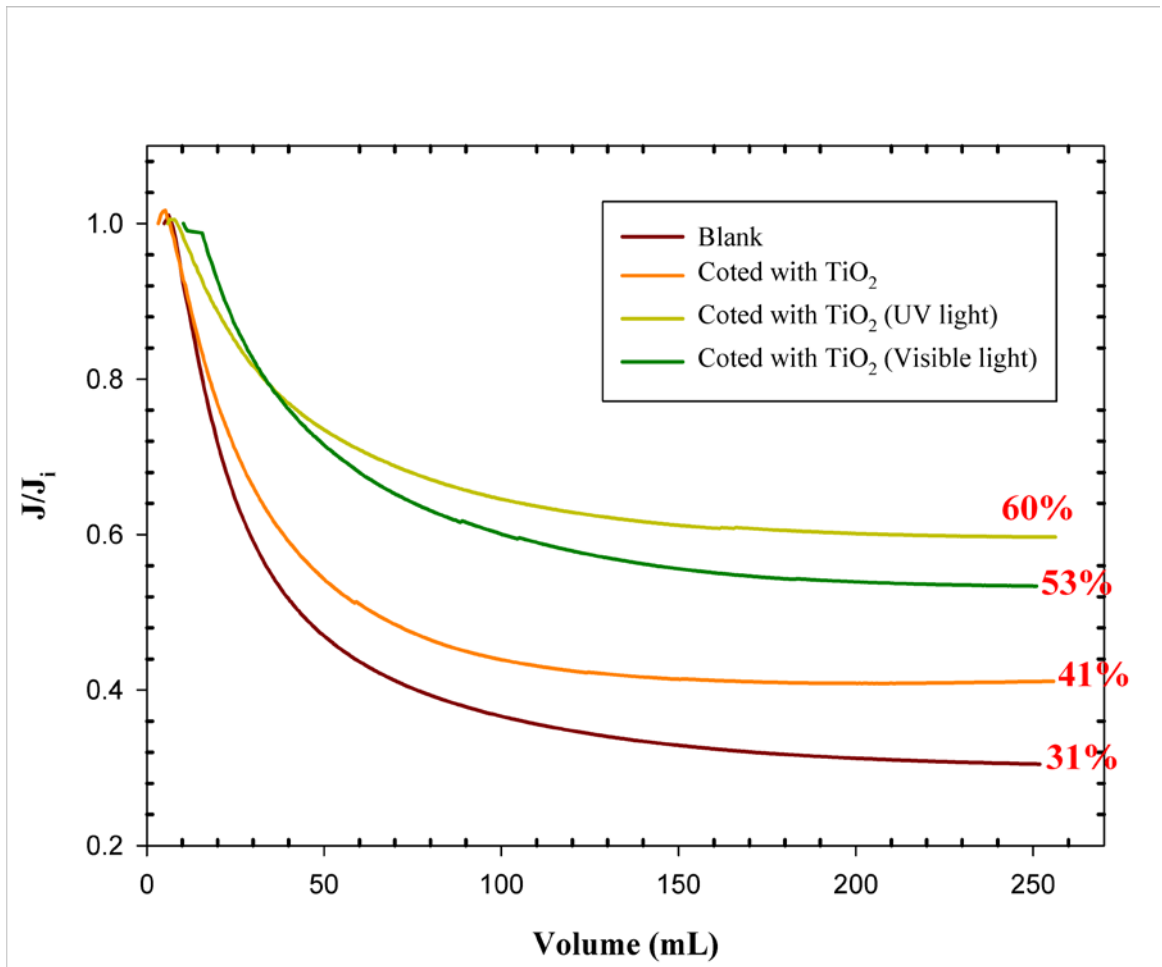


圖 4-10 CA 薄膜之通量衰減曲線圖

圖 4-11 為 MCE 薄膜之通量衰減圖。由實驗之結果可以觀察到 MCE 原始薄膜與改質後之 MCE-TiO₂ 薄膜，兩者通量衰減之趨勢大致相同，經過一段污泥過濾時間之後，其穩定之通量分別為初始通量的 16% 與 19%。由 MCE-TiO₂ 薄膜先前之 FE-SEM 結果顯示，因為 MCE 薄膜本身的結構較為複雜，使得二氧化鈦奈米顆粒容易阻塞於薄膜組織中，所以在進行污泥過濾時，超親水特性較不明顯，使得延緩積垢之特性無法有效地表現出來 (Madaeni *et al.*, 2007)。但若加入照光條件後，其通量衰減之趨勢就能提升，能維持初始通量之 49% (可見光條件下)與 55% (UV 光條件下)。

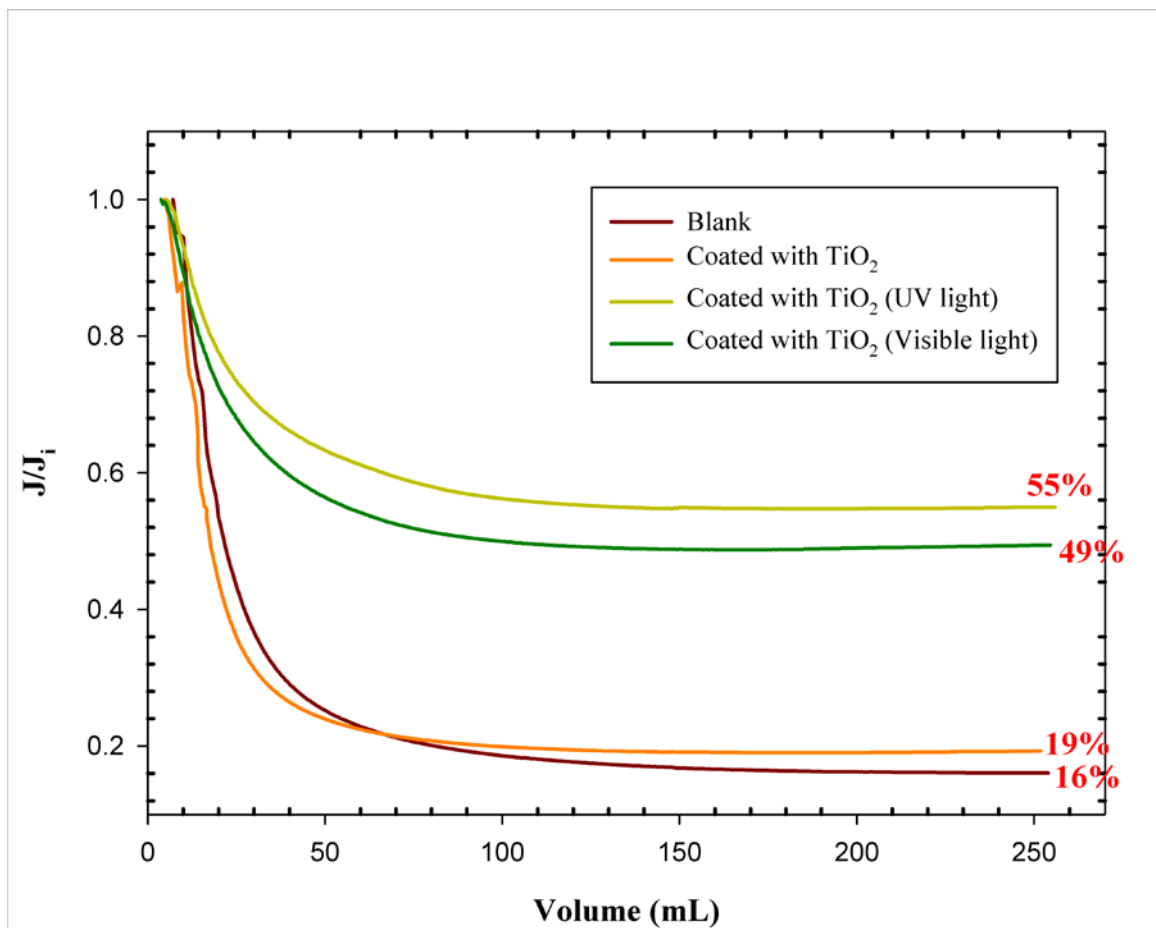


圖 4-11 MCE 薄膜之通量衰減曲線圖

4.2.3 薄膜阻抗分析

經由第三章所敘述之計算公式：式(3-1)至式(3-4)，即可以求得薄膜之阻抗。表 4-1 與表 4-2 分別為 CA 膜與 MCE 膜之薄膜阻抗：綜觀來看，無論是哪種條件之薄膜，其阻抗都以濾餅所造成之可逆阻抗 (resistance of cake, R_c) 為主，此結果也與先前其它學者之研究相符^(Bae et al., 2005; Bae et al., 2006; Rahimpour et al., 2008)。

表 4-1 指出在 CA 薄膜阻抗分析的部分，改質過後之 CA-TiO₂ 複合薄膜在膜本身阻抗(R_m)方面，其值高於原始薄膜之 R_m 值，這是因為二氧化鈦奈米顆粒沉積於薄膜表面，亦或是附著於薄膜孔洞中，所以使得經過改質後之 CA-TiO₂ 的 R_m 值會大於原始薄膜之 R_m 值，但經過可見光源照射之後，CA-TiO₂ 之 R_m 值與原始薄膜差不多，係因為二氧化鈦奈米顆粒經過照光後，本身發生了特有的超親水性質，二氧化鈦照光之後，如果此光源提供之能量足夠使二氧化鈦克服能障，就會產生電子電洞對，電洞會氧化氧離子造成氧空缺，而在有水的狀態下，會讓水分子中的氧來替補空缺，使表面更加親水^(Rahimpour et al., 2008)。所以與未照光之 CA-TiO₂ 薄膜相比，照光後之 CA-TiO₂ 複合薄膜有較低之 R_m 值。在不可回復之阻抗部分 (resistance of foulant, R_f)，改質過後的 CA-TiO₂ 薄膜之 R_f 值皆高於原始薄膜，是因為加入二氧化鈦奈米顆粒後，使 CA 薄膜表面或是孔洞的結構變得較有起伏，所以積垢物卡在薄膜結構當中，不易經由物理沖洗 (physical cleaning) 方法除去之。由圖 4-12 可以進一步地了解各種阻抗對總阻抗所佔之比例，可知道在短程之截流式過濾系統中，以濾餅阻抗佔最大部分。

表 4-1 CA 薄膜之薄膜阻抗

Membranes	R_m ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)	R_f ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)	R_c ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)	R_t ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)
CA	20.8	1.32	211	233
CA-TiO ₂ ^a	21.9	4.19	198	224
CA-TiO ₂ ^b	20.7	4.57	187	232

^a: without visible light

^b: under visible light

由表 4-2 來看，經過改質後之 MCE 膜的 R_m 之值皆高於原始薄膜，薄膜本身之阻抗 (R_m) 這部份是來自於二氧化鈦奈米顆粒之貢獻，因為二氧化鈦奈米顆粒會附著於薄膜孔洞中，而提高了薄膜本身之阻抗值；而在不可逆阻抗的部分，照射可見光之後的 MCE-TiO₂ 薄膜之 R_f 值遠低於其它兩種條件之薄膜，表示 MCE-TiO₂ 薄膜經過光照後，二氧化鈦產生光催化效應，附著於薄膜結構上的 TiO₂ 顆粒能降解薄膜孔洞中的積垢物，降低了未改質與未照光之 MCE 薄膜的不可逆阻抗之值。

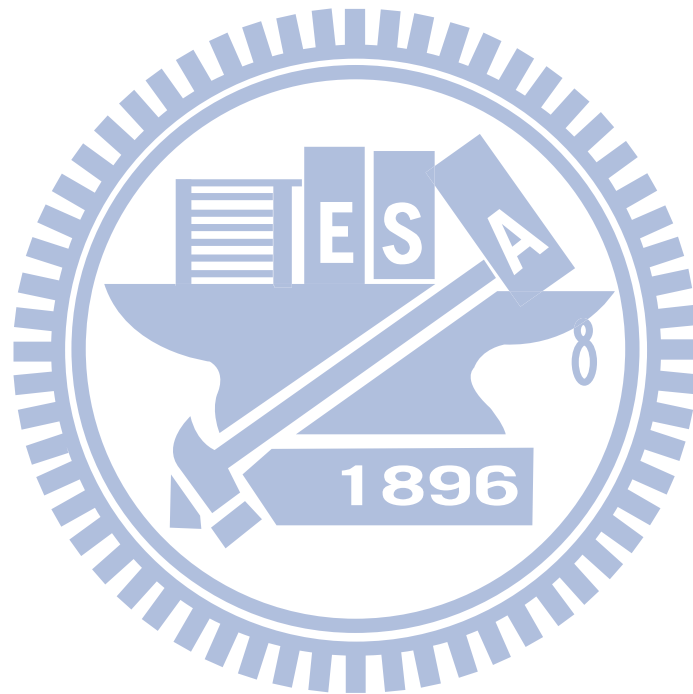
表 4-2 MCE 薄膜之薄膜阻抗

Membranes	R_m ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)	R_f ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)	R_c ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)	R_t ($\times 10^{10} \text{ m}^{-1}$)
MCE	21.5	17.9	254	293
MCE-TiO ₂ ^a	22.6	20.2	357	399
MCE-TiO ₂ ^b	23.1	4.09	257	284

^a: without visible light

^b: under visible light

圖 4-13 可清楚了解各種阻抗對於 MCE 薄膜總阻抗之貢獻，也是以可逆之濾餅阻抗為主，但由於 MCE 薄膜本身結構與 CA 膜不相同，MCE 薄膜之組織結構較為複雜，所以儘管利用相同之二氧化鈦凝膠進行複合，但複合之後的 TiO_2 薄膜在 R_m 與 R_t 的比例卻有很大之不同。本研究為了能更進一步地分析積垢物性質，後續章節 4.4 會進行過濾時間約為兩星期之長程過濾試驗。



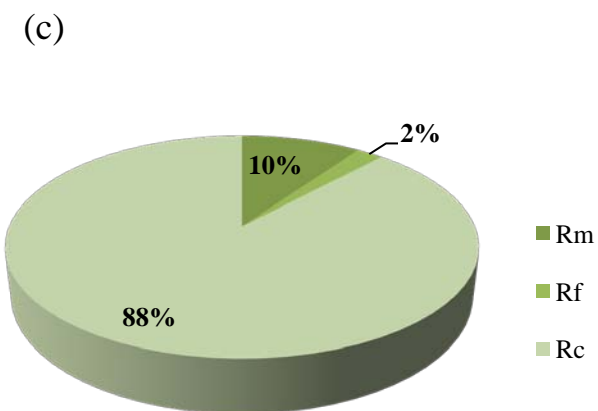
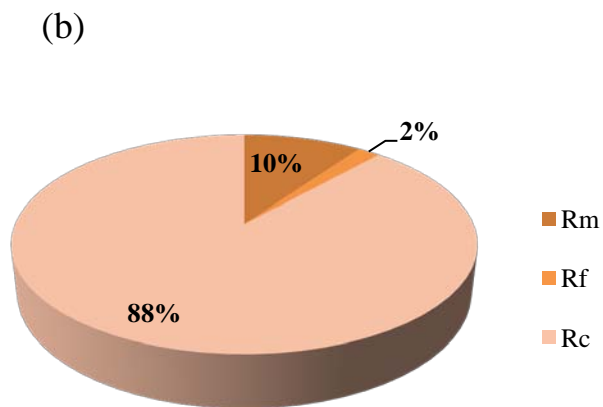
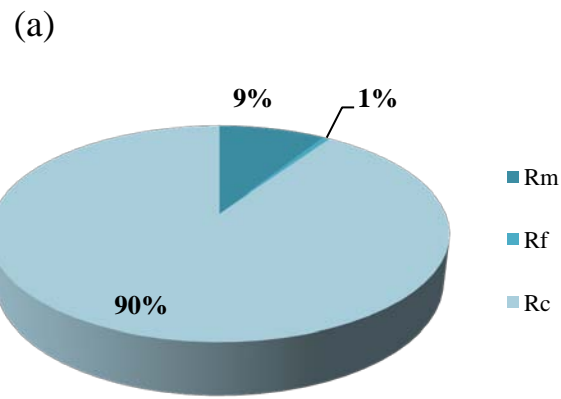


圖 4-12 CA 薄膜之薄膜阻抗圓餅圖：
 (a)空白薄膜、(b) CA-TiO₂ 薄膜、(c) CA-TiO₂ 薄膜 (經可見光照射)

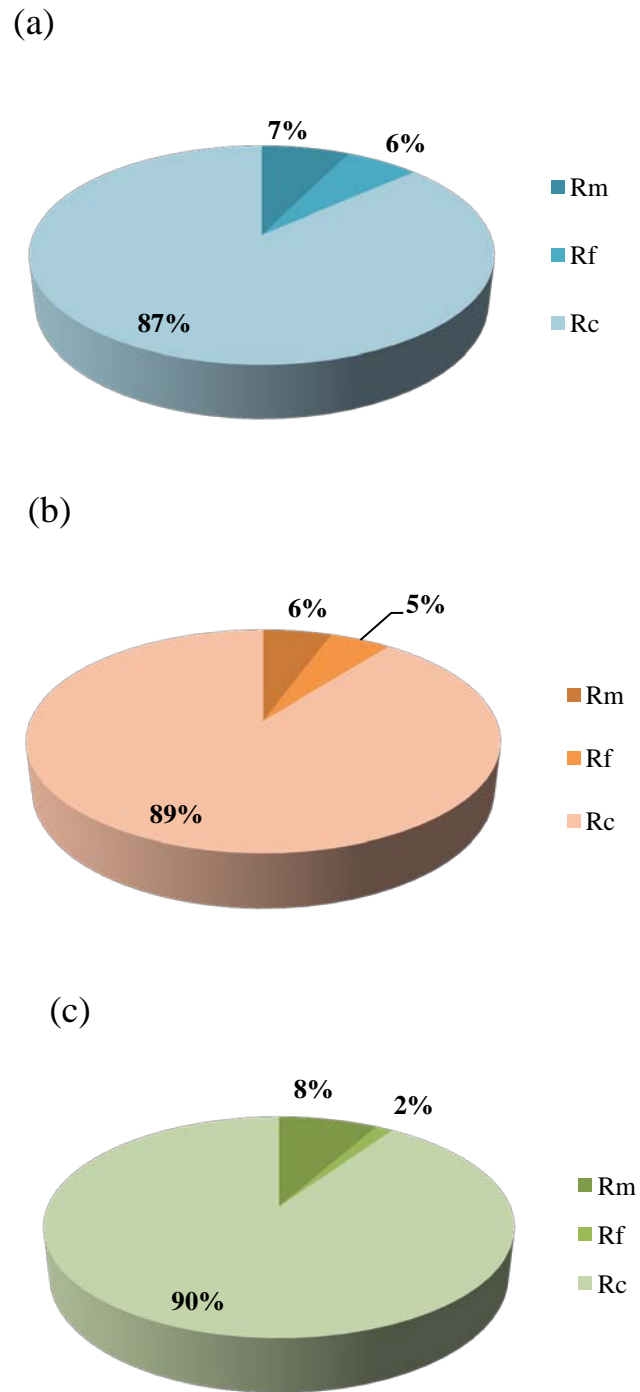


圖 4-13 MCE 薄膜之薄膜阻抗圓餅圖：
 (a) 空白薄膜、(b) MCE-TiO₂ 薄膜、(c) MCE-TiO₂ 薄膜 (經可見光照射)

4.3 多次重複性過濾試驗

為了測試二氧化鈦複合薄膜之穩定度，所以本研究設計了多次重複性過濾試驗，其流程如圖 4-14 所示意。利用截流式過濾系統，將薄膜過濾次數為重複五次，並將五次過濾所得之通量衰減曲線加以繪製，以進行比較；另一方面，分別將清水過濾、第一次污泥過濾與第五次污泥過濾後之出流水 (permeate)加以蒐集，利用 ICP-MS 檢測出流水水質中有無複合薄膜上之鈦金屬。

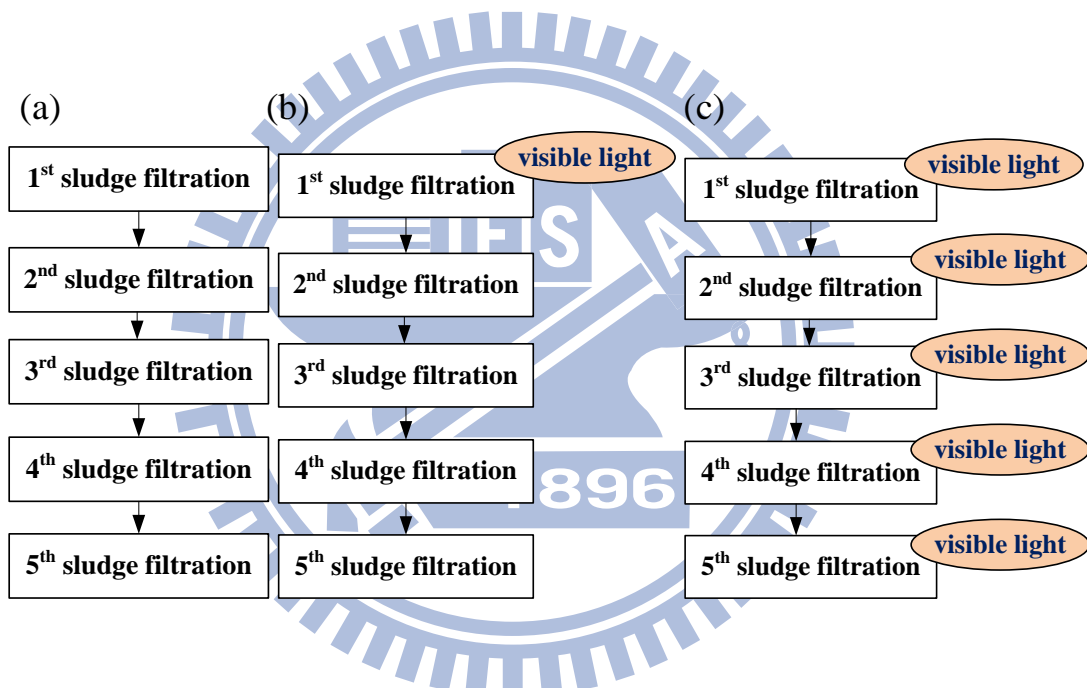


圖 4-14 多次過濾試驗之示意圖：

(a) 未照可見光、(b)僅於第一次過濾前照可見光、(c)每次過濾前皆照可見光

4.3.1 通量衰減之比較

圖 4-15 至圖 4-22 為 CA 薄膜與 MCE 薄膜經二氧化鈦改質前後與有無照射可見光之多次過濾通量衰減曲線圖。縱軸表示各個時間點之通量與第一次過濾時的初始通量之比值 (J/J_i)，而橫軸為出流水之過濾體積 (mL)。

圖 4-15 與圖 4-16 為 CA 薄膜經過二氧化鈦改質前後之多次過濾通量衰減曲線圖。由圖 4-15 與圖 4-16 觀察所得，不管有無經過二氧化鈦改質，其通量衰減之趨勢皆大致相同。CA 原始薄膜與 CA-TiO₂ 複合薄膜，在經過第一次之污泥過濾後，其通量分別衰減至原初始通量之 20% (圖 4-15) 與 28% (圖 4-16)；而第二次過濾所得之通量衰減曲線與接續之批次過濾的結果皆差異甚少。CA 原始薄膜經由多次過濾試驗後，第五次過濾之最終穩定通量僅剩初始通量之 9%，而 CA-TiO₂ 薄膜表現較好，最終穩定之通量還保有初始通量之 12%。由上述之結果可知 CA-TiO₂ 複合薄膜在多次過濾試驗中，延緩通量下降之能力仍是優於未經改質之 CA 原始薄膜，但薄膜經過多次過濾後，若只用物理清洗的步驟，通量僅能維持原初始通量的十分之一左右。

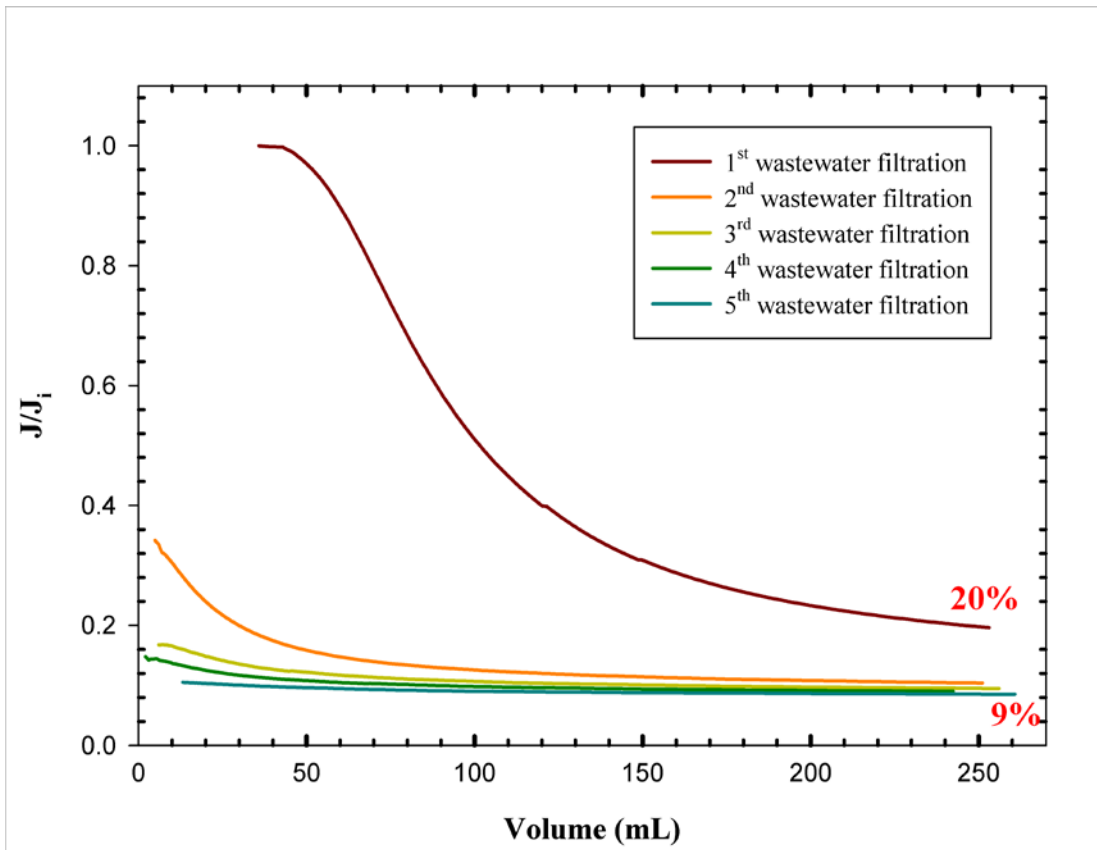


圖 4-15 CA 原始薄膜之通量衰減曲線圖

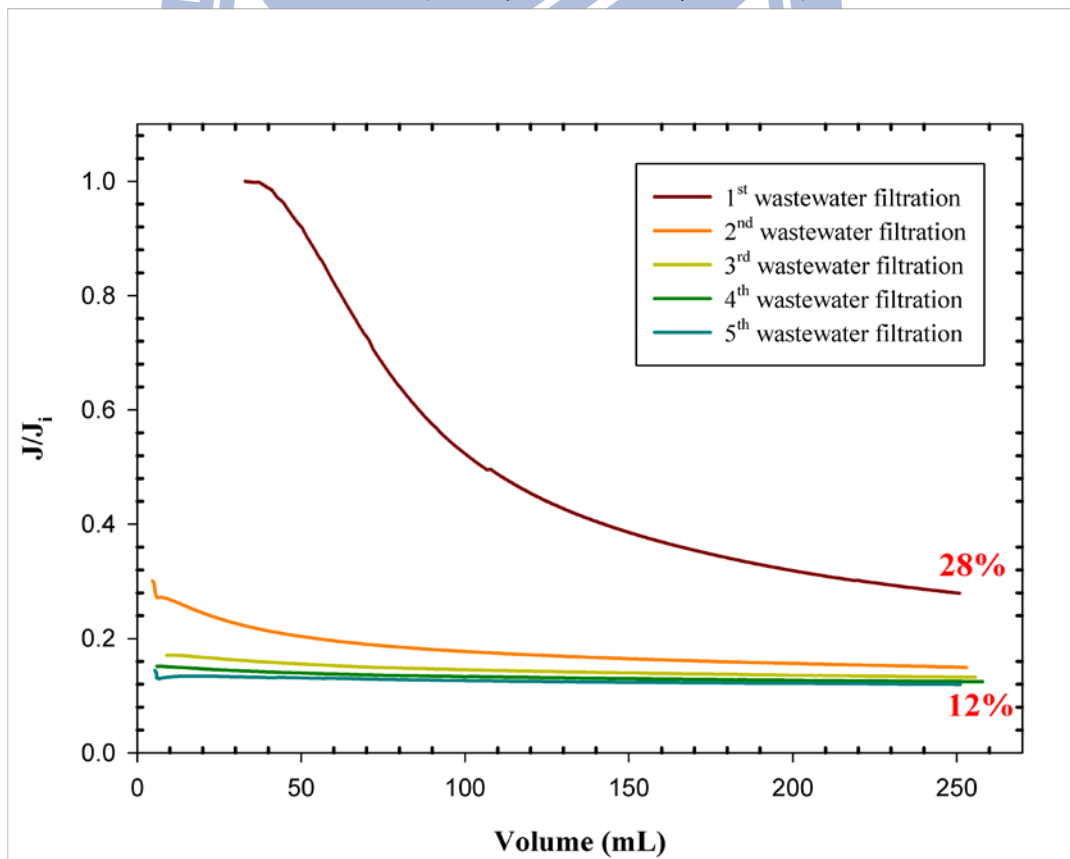


圖 4-16 CA-TiO₂ 薄膜之通量衰減曲線圖 (未照射可見光)

圖 4-17 與圖 4-18 是 CA-TiO₂ 複合薄膜，但在不同照光條件下，經過多次過濾後之通量衰減曲線圖。可以看到一旦加入了光照條件，就使得圖 4-17 和圖 4-18 的通量衰減之趨勢與圖 4-16 完全不同。圖 4-17 之結果是只在第一次過濾前，於可見光源下照射之 CA-TiO₂ 複合薄膜，經過第一次之污泥過濾後，其通量保有初始通量之 48%，與未加入照光條件的 CA-TiO₂ 複合薄膜之結果(28%，圖 4-16)相比，更具有延緩通量衰減之能力，這都是因為二氧化鈦奈米顆粒經過光照後，發揮了光觸媒效應與超親水特性所致；儘管只在第一次過濾前照光 10 分鐘，但再經過多次過濾試驗之後，其最終穩定通量仍然維持為原初始通量之 39%，這表示二氧化鈦因照光而產生的超親水特性與光催化效應，可維持一段時間，不會因為未持續提供光源而消失。而圖 4-17 中第二次過濾之通量衰減曲線 (橘線所示)，在過濾初期的通量整個提高為初始通量之 1.5 倍，爾後又迅速下降，對於此部分，本研究視其為實驗誤差，因為在進行物理清洗步驟時，必須將模組拆卸，可能再度組裝後進行過濾時，薄膜還未穩定，導致此結果產生。

圖 4-18 為每次過濾前皆照射可見光源之 CA-TiO₂ 薄膜之通量衰減曲線圖，在最終穩定通量之部分，即使在過濾第五次後，其穩定通量仍維持為初始通量之 43%，回顧圖 4-16 之未經照光的 CA-TiO₂ 通量衰減曲線圖，兩者於實驗上只是差了一個照射可見光源 10 分鐘的步驟，卻使兩者最終穩定之通量衰減量差距為 3.6 倍，所以經過二氧化鈦改質過後之 CA 薄膜，可利用照光條件當作一種清洗手段 (treatment)，照光後可使二氧化鈦發揮親水特性，使薄膜上之積垢能更容易經由物理清洗所移除。

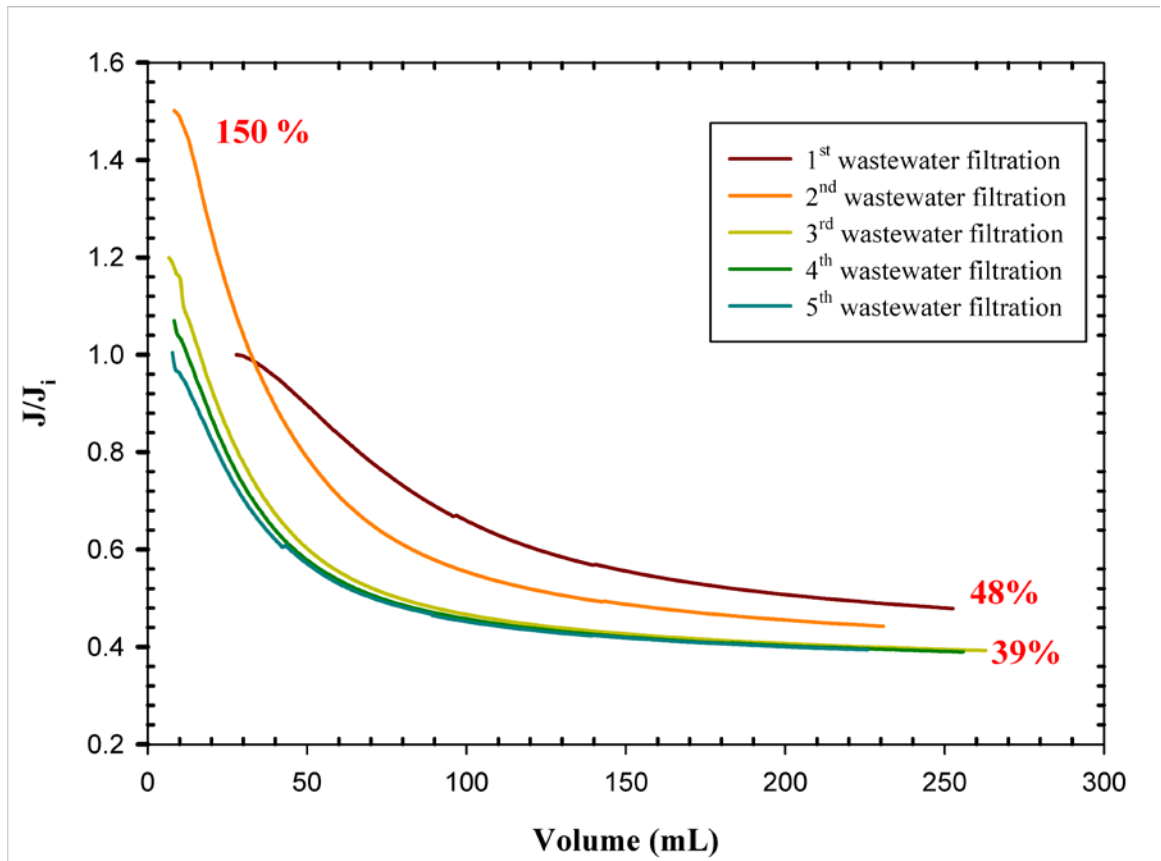


圖 4-17 CA-TiO₂ 之通量衰減曲線圖 (僅於第一次過濾前照可見光)

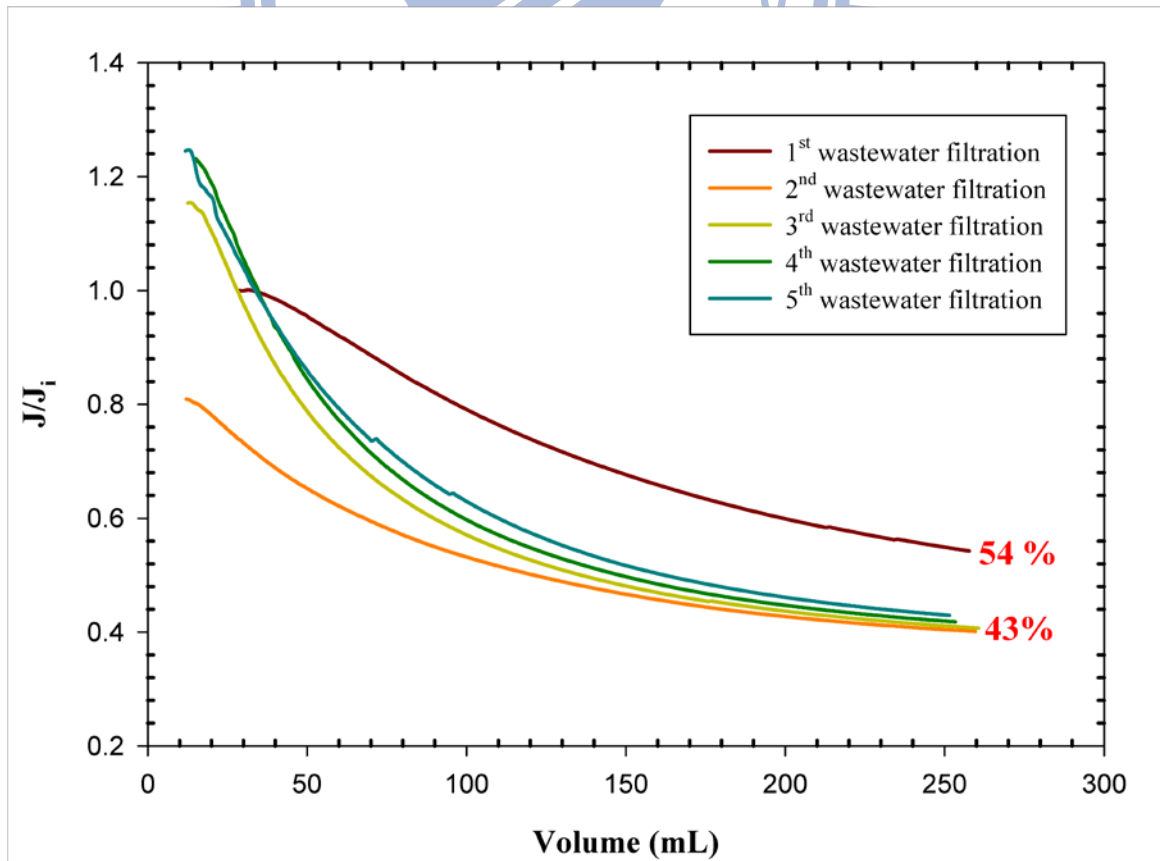


圖 4-18 CA-TiO₂ 之通量衰減曲線圖 (每次過濾前皆照可見光)

圖 4-19 至圖 4-22 為 MCE 薄膜在不同條件下，進行多次過濾試驗之通量衰減曲線圖。由圖 4-19 與圖 4-20 分別是未加入光照條件，MCE 原始薄膜與 MCE-TiO₂ 複合薄膜之結果，兩者之通量衰減趨勢相同，通量皆會在進行第一次過濾時就迅速衰減，儘管進行後續過濾程序前，薄膜會經過物理清洗的步驟，但其通量衰減的情況並未得到改善，與各自之初始通量相比，最終穩定之通量衰減為原初始通量之 9% (MCE 原始薄膜) 與 12% (MCE-TiO₂ 薄膜)，MCE-TiO₂ 複合薄膜之過濾表現，僅略優於未經二氧化鈦修飾之原始薄膜。

但將 MCE-TiO₂ 複合薄膜於可見光源下照射 10 鐘後，由圖 4-21 與圖 4-22 之結果觀察，對於 MCE-TiO₂ 複合薄膜加入了照光條件後，在最終穩定通量保有原始通量之 31% 以上，尤其以每次過濾前皆照光的效果最為顯著，除了在進行第二次過濾時 (橘線所示)，可能因為人為操作的問題，在過濾初期有出現通量較初始通量高的現象發生 (J/J_1 之值為 2.13)，但經由過濾程序後所得之通量衰減曲線，皆有相當良好的延緩通量衰減之表現。

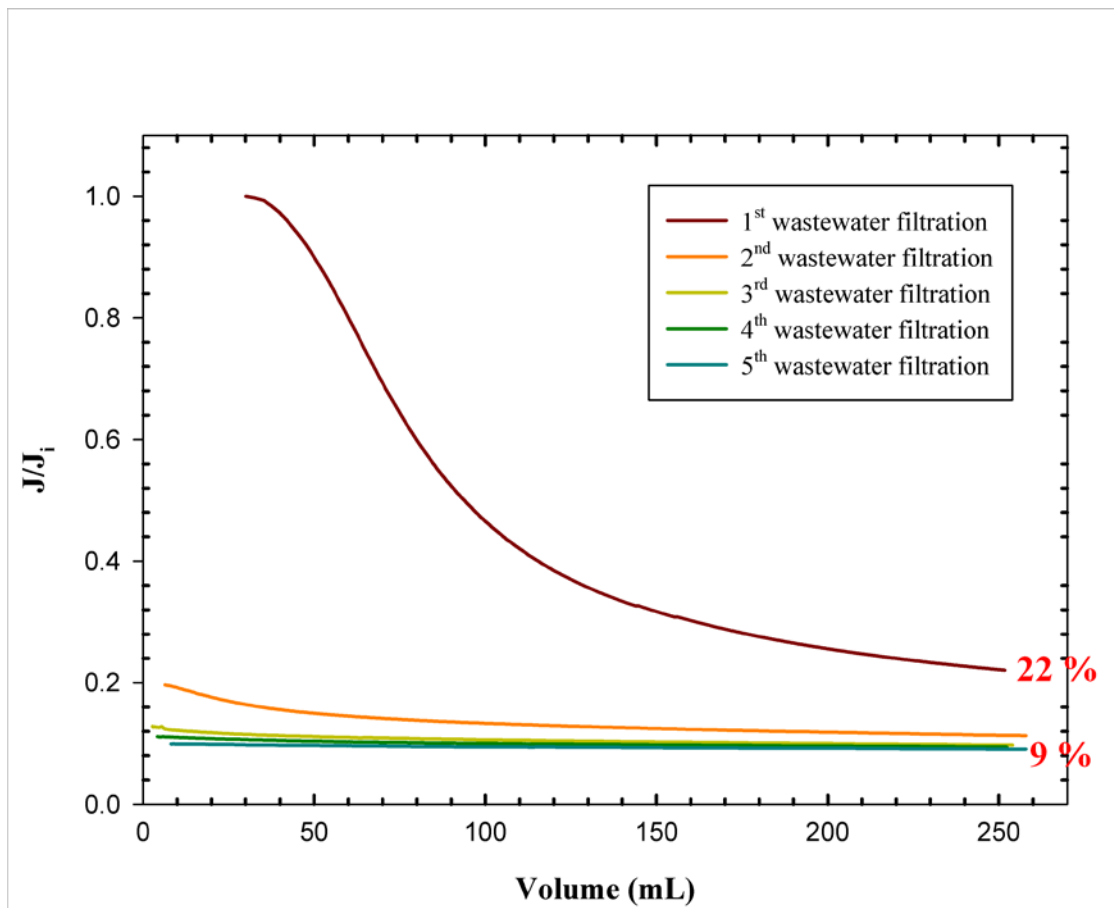


圖 4-19 MCE 原始薄膜之通量衰減曲線圖

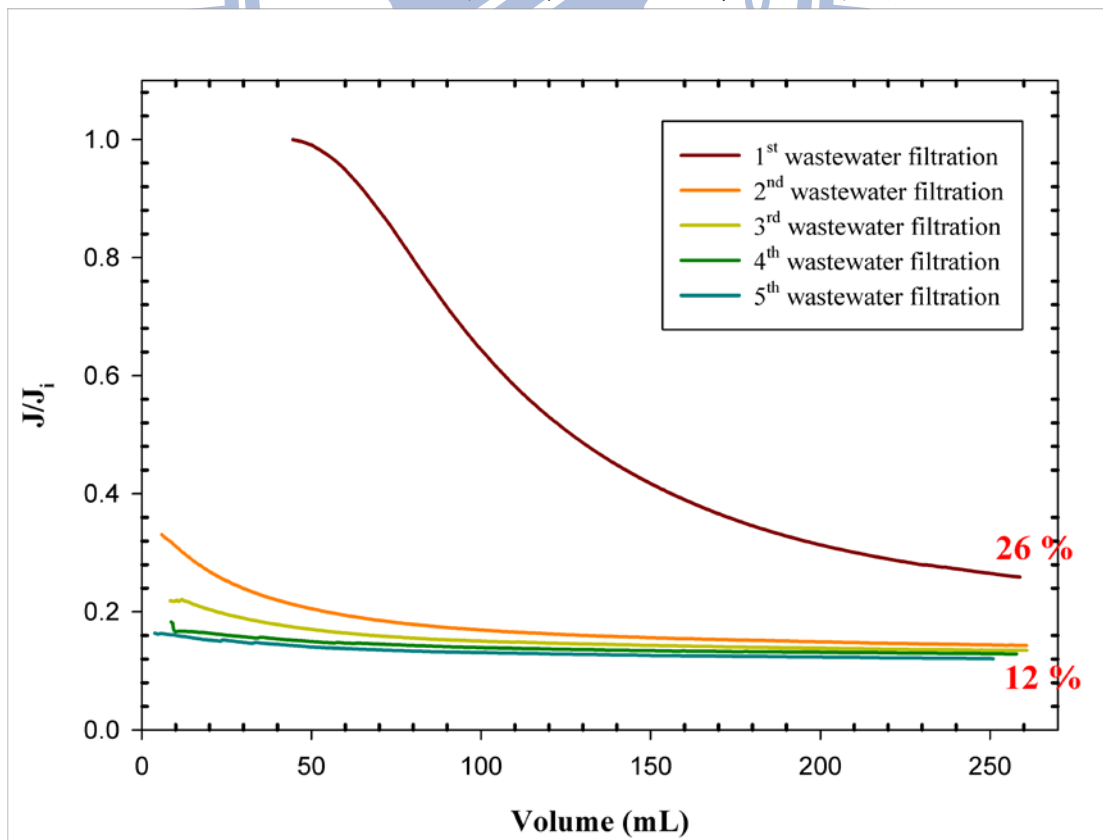


圖 4-20 MCE-TiO₂ 薄膜之通量衰減曲線圖 (未照射可見光)

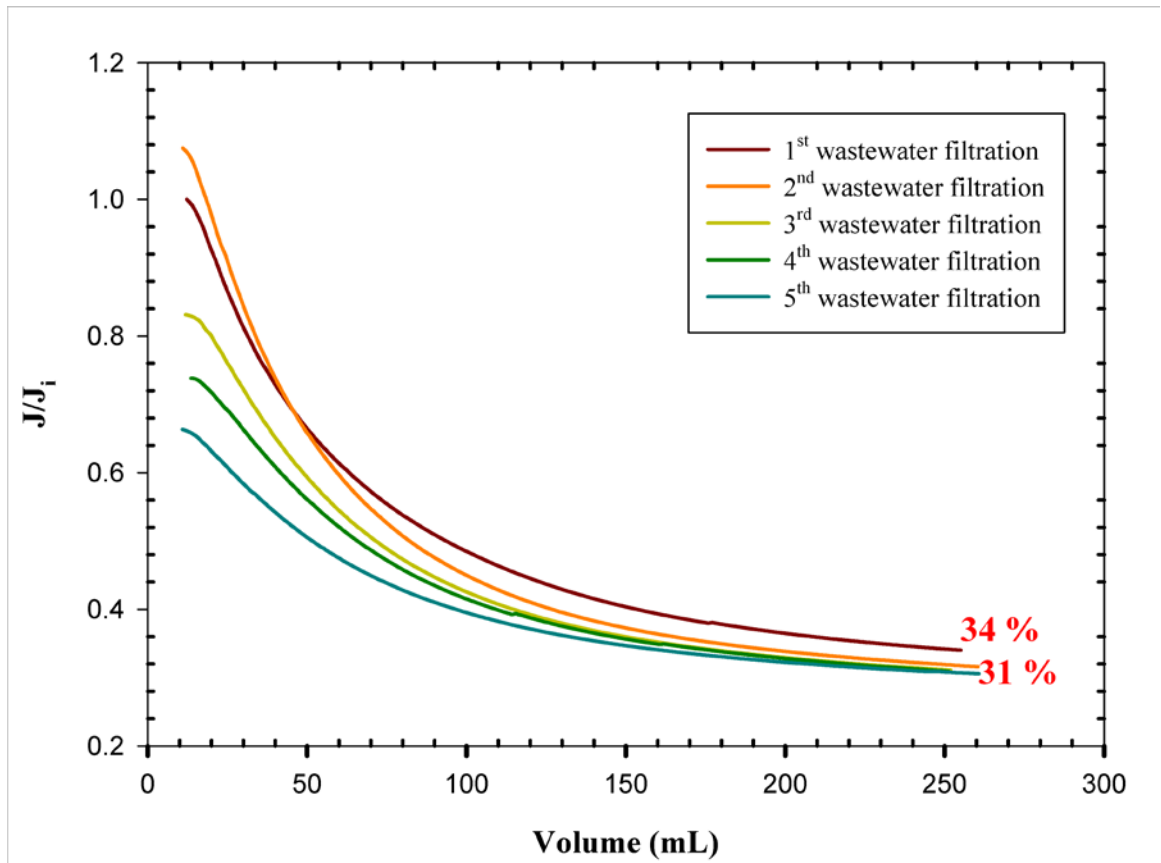


圖 4-21 MCE-TiO₂ 之通量衰減曲線圖 (僅於第一次過濾前照可見光)

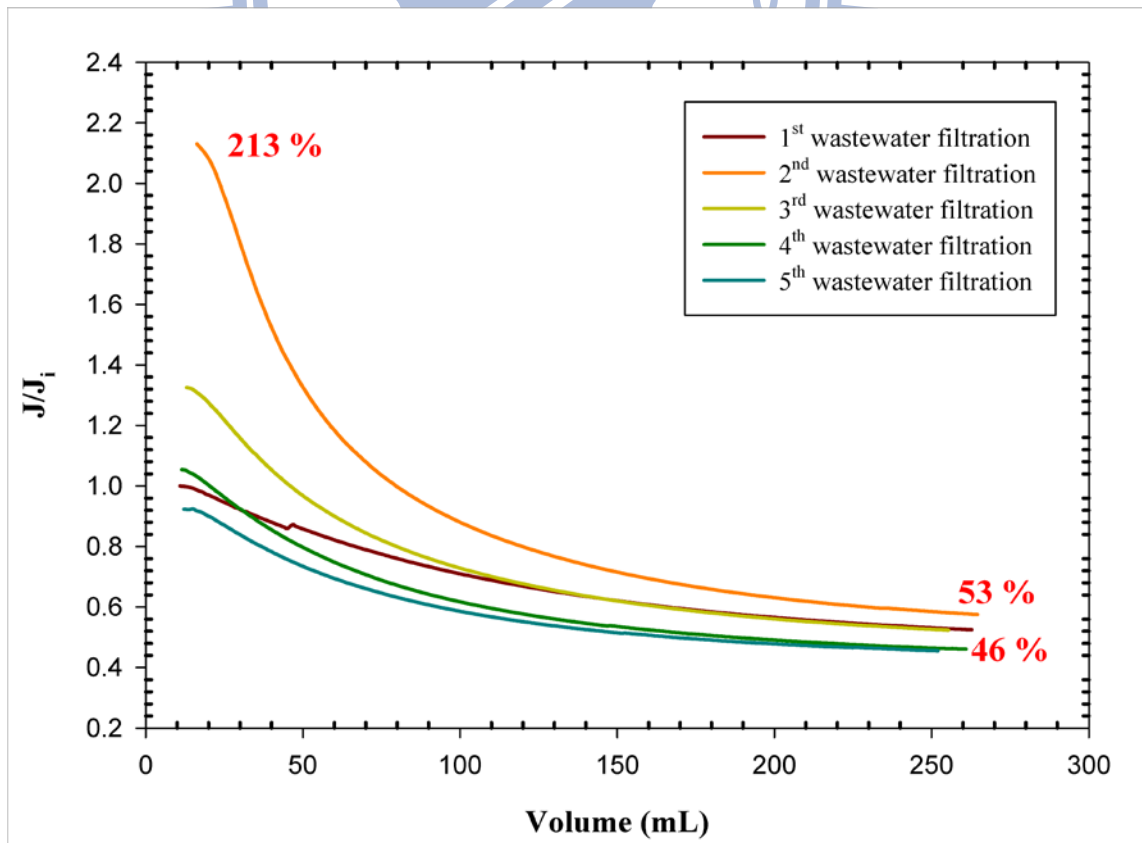
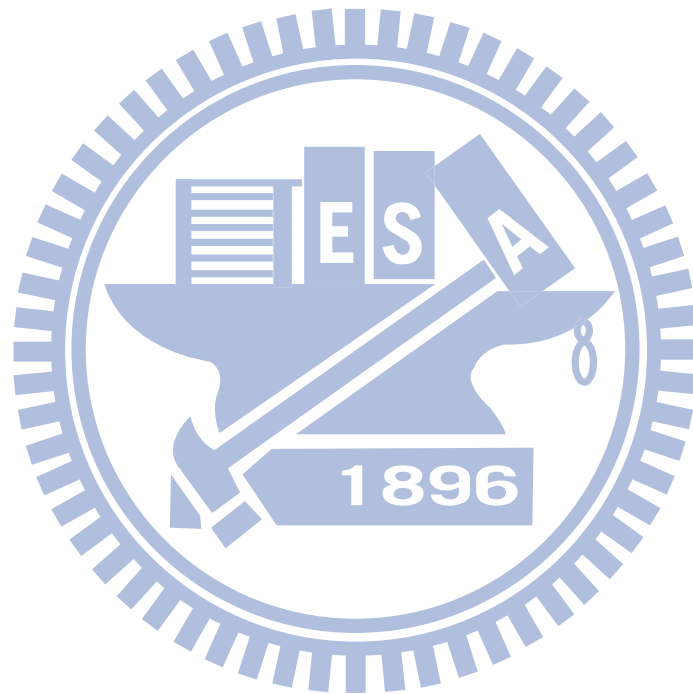


圖 4-22 MCE-TiO₂ 之通量衰減曲線圖 (每次過濾前皆照可見光)

藉由自行設計之多次過濾試驗的結果來看，未經二氧化鈦改質的 CA 與 MCE 原始薄膜，在多次過濾之後，其通量僅能維持原始通量之 9% 左右，而經過二氧化鈦改質後之 CA-TiO₂ 與 MCE-TiO₂ 複合薄膜，能使最終穩定通量維持原有之 12%；而進一步加入光照條件，於進行過濾試驗前，讓二氧化鈦複合薄膜照射可見光光源 10 分鐘，經過光照之後，複合薄膜在緩和通量衰減的表現非常優秀，僅透過光照的手法，就能使最終穩定通量提升為其初始通量之一半左右，證明了二氧化鈦複合薄膜可以延緩通量衰減，並且具有實用性質。



4.3.2 複合薄膜之穩定性

由 4.3.1 節之結果可以知道 TiO₂ 複合薄膜在經過多次過濾試驗之後，仍然發揮了相當良好之抗積垢 (fouling) 特性，但為了瞭解二氧化鈦奈米顆粒與薄膜結合之穩定性，本研究分別於多次試驗中之清水過濾階段、第一次污泥過濾階段、與第五次污泥過濾階段，將其出流水加以蒐集，並進行 ICP-MS 之鑑定。表 4-3 即為各樣品之出流水中鈦金屬濃度，其定量之單位皆為 ppb 等級，表示鈦金屬逸失至出流水中之濃度是非常微量的。在 CA-TiO₂ 複合薄膜方面，逸散之出流中的鈦金屬濃度較 MCE-TiO₂ 複合薄膜來得低，這也可以間接說明二氧化鈦凝膠與 CA 薄膜有較好之結合；而 MCE-TiO₂ 複合薄膜方面，在清水過濾階段，出流水鈦金屬濃度較其它樣品來得高，這是由於 MCE 薄膜本身之結構較為扭曲，可由 4.1.2 節之 FE-SEM 結果來輔助說明，因此在進行清水過濾時，會先帶走於 MCE-TiO₂ 複合薄膜不穩定鍵結之二氧化鈦，而使得在清水過濾階段之出流水鈦金屬濃度較高。但是逸失之鈦金屬濃度皆相當微量，不至於造成環境之負荷以及對生物體之產生危害。

表 4-3 出流水之鈦金屬濃度

Membranes	Titanium Concentration (ppb)		
	Pure water	1 st permeate	5 th permeate
CA-TiO ₂	0.423	0.970	1.302
MCE-TiO ₂	4.234	1.071	1.157

4.4 長程之過濾試驗分析

在 4.2 與 4.3 之章節中，實驗所使用的模組為截流式過濾系統 (dead-end filtration system)，其優點是能在較短程之過濾時間中，針對改質前後與有無照光之薄膜，進行通量衰減之比較與延緩薄膜積垢之評估。經由上述章節所得到之結果，若要進一步薄膜表面積垢物之分析，則截流式過濾系統就不適用。所以本研究參考 4.2 與 4.3 之章節中所得之實驗結果，CA 薄膜較 MCE 薄膜表現為佳，於是選擇使用 CA 薄膜，以進行長程之掃流式過濾系統試驗 (cross-flow filtration test)。

掃流式過濾系統試驗 (cross-flow filtration test) 係利用一蠕動馬達以 20mL/min 之轉速抽取出流水，採循環式迴流至反應槽中，反應槽中污泥體積為 4L，而薄膜有效過濾面積為 0.0064 m²。此系統操作時間達 24 小時時，將薄膜模組取出，經物理清洗之後，外接一壓力計，並靜置於 4L 之去離子水中 10 分鐘後，先記錄當時之壓力 (P_1 , kPa)，再啟動馬達以 20mL/min 之轉速抽取出流水，量測在 1 分鐘內之出流水體積，並記錄其壓力 (P_2 , kPa)，完成上述步驟後，再將薄膜模組放回反應槽中反覆試驗，並於每天記錄所需之數值。待其每日量測之出流水體積出現驟降時，則可終止試驗，並針對此階段之薄膜，進行薄膜表面之 FE-SEM 實驗與生物膜之 CLSM 分析。

4.4.1 滲透率之比較

將每日所記錄之壓力與出流水體積，經由單位換算與簡單之計算，可求得薄膜每日之滲透率 (permeability)，再將其繪製成圖表，如圖 4-23 與圖 4-24 所示。圖 4-23 為 CA 原始薄膜之滲透率曲線，由圖中可觀察到未經過二氧化鈦改質之 CA 原始薄膜，在操作 48 小時之後，其滲透率就突然降低，在實驗過程中薄膜會經過物理清洗，這表示 CA 原始薄膜已經產生積垢，且此積垢無法以物理清洗方式將其去除之。

相較於 CA 原始薄膜之狀況，圖 4-24 中 CA-TiO₂ 薄膜之滲透率曲線的趨勢就平緩許多，而在 CA-TiO₂ 複合薄膜進行長程過濾試驗時，每日將薄膜模組經過物理清洗之後，會再加入可見光光源照射 10 分鐘之條件，爾後再接著後續之實驗步驟。由圖 4-24 可觀察到 CA 薄膜經過二氧化鈦之改質後，配合照光之程序，能使薄膜之滲透率不會隨著過濾時間之增長，而發生驟降之情形，儘管在實驗後期，CA-TiO₂ 複合薄膜仍然維持與第一日試驗差不多之滲透率。這表示本研究複合之 CA-TiO₂ 薄膜搭配照光條件，應用於長時間操作下之掃流式過濾系統中，也有相當優秀之表現。

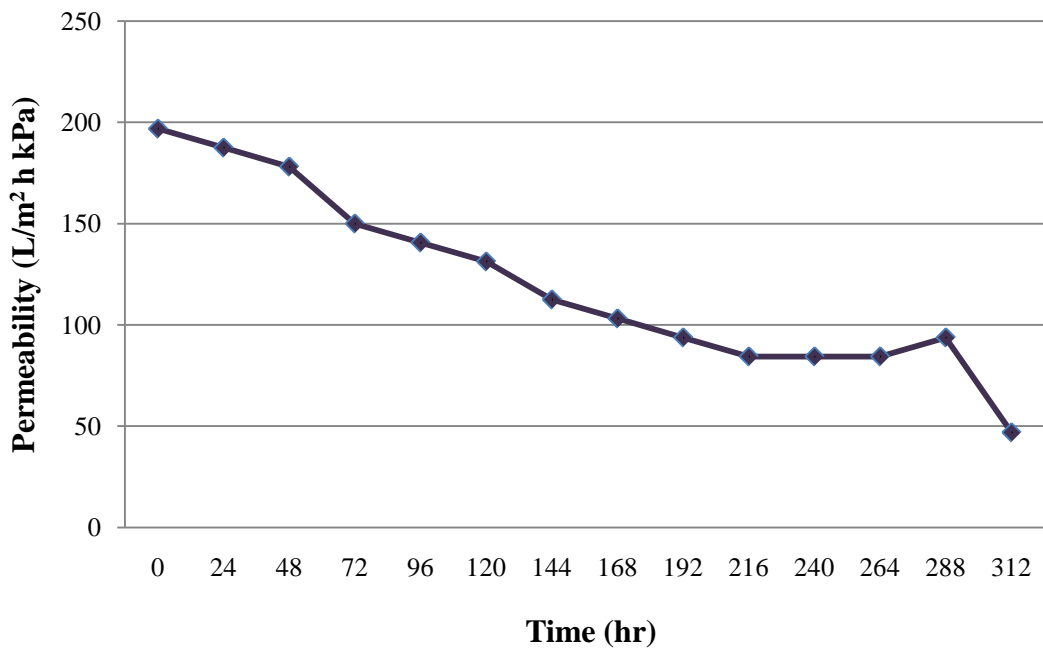


圖 4-23 CA 原始薄膜之滲透率曲線

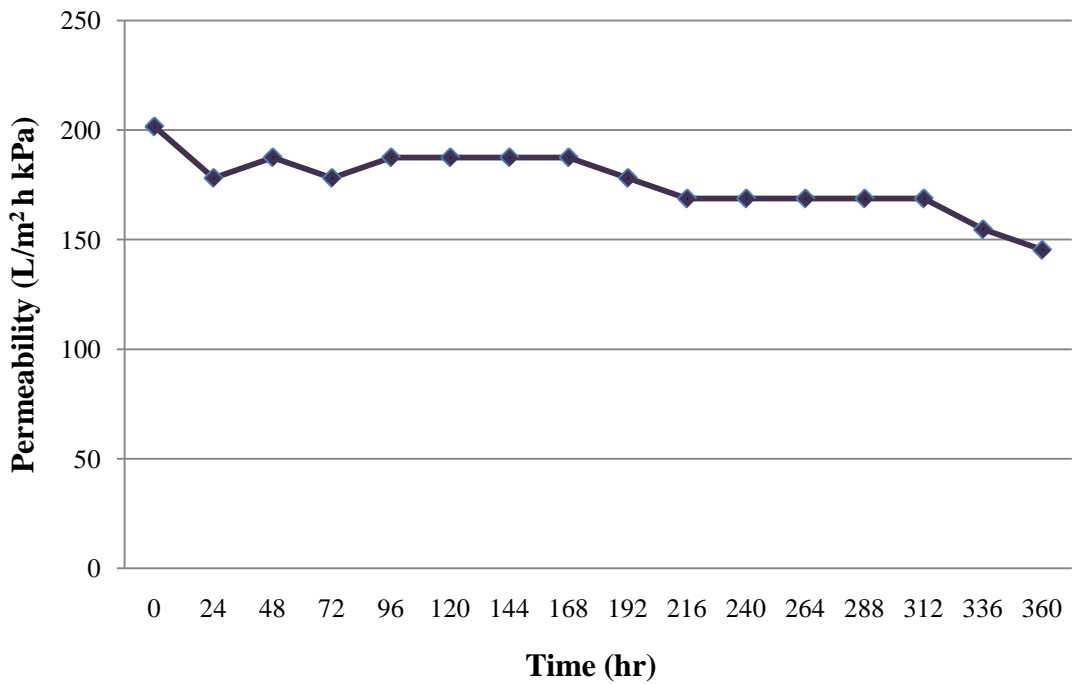


圖 4-24 CA-TiO₂ 薄膜之滲透率曲線

4.4.2 長程過濾後之膜表面形態

當 4.4.1 節之滲透率實驗中，薄膜之滲透率突然下降時，就會停止長程過濾試驗。此時，將薄膜從模組中取出，並裁剪適當大小，進行 FE-SEM 電子顯微圖像之觀察。圖 4-25 就是各個薄膜之 FE-SEM 顯微圖像：(a)與(b)為未經物理清洗之 CA 原始薄膜，(c)為經過物理清洗後之 CA 原始薄膜，(d)為未經物理清洗之 CA-TiO₂ 複合薄膜，(e)為只經物理清洗 CA-TiO₂ 複合薄膜，(f)為未經物理清洗但只經照光之 CA-TiO₂ 複合薄膜。

由圖 4-25 (a)、(b)與(c)這三張圖來觀察，過濾生物汙泥之薄膜積垢為結餅狀，由於生物膜的黏滯性大，所以(a)與(b)圖中可看到 CA 原始薄膜積垢之嚴重；而 CA 原始薄膜經過物理清洗後，可以移除大部分之積垢，但仍有一些積垢物無法靠物理清洗帶走，因而堵塞薄膜孔洞，造成薄膜之滲透率下降。而圖 4-25 (d)、(e)與(f)為 CA-TiO₂ 複合薄膜在不同清洗條件下之 FE-SEM 顯微圖像：圖(d)與(f)皆為未經物理清洗，其不同之處是後者有照射可見光光源，但由 FE-SEM 之結果發現，未經物理清洗就直接就照光之條件，對於去除薄膜積垢沒有實質之幫助，積垢結餅之狀況並未因為照光而受到改善，表示原本複合於薄膜上之二氧化鈦奈米顆粒，由於積垢物太過厚實，導致可見光光源無法穿透此積垢層，二氧化鈦無法利用光源產生光催化效應與超親水特性；但圖 4-25 (c)與圖 4-26 的結果表示：經由物理清洗後的 CA-TiO₂ 複合薄膜，表面仍存有二氧化鈦奈米顆粒，利用 EDX 進行表面元素組成分析，也有出現金屬鈦之訊號。統整上述結果，在長程過濾試驗後將薄膜進行簡單物理清洗，可以除去大部分積垢物，但因為有些積垢物無法完全除去，所以使得薄膜滲透率下降；而經過二氧化鈦改質之 CA 薄膜，在經過長程過濾後，二氧化鈦奈米顆粒不會因此脫落，再經過可見光源照射後，能使薄膜滲透率維持一定的水準。

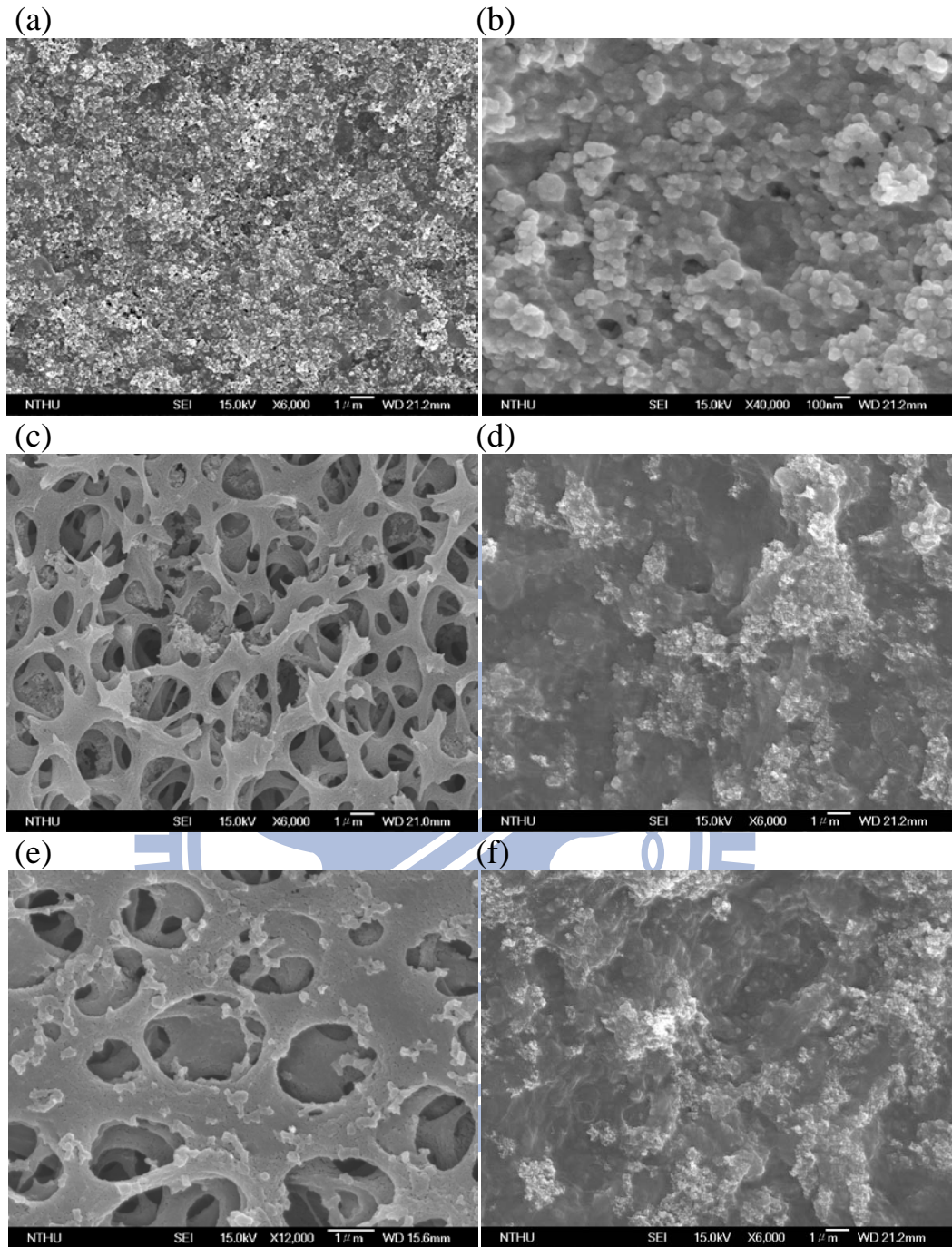


圖 4-25 長程過濾後之薄膜 FE-SEM 顯微圖像：(a) CA 原始薄膜 (未經物理清洗) (x6,000)、(b) CA 原始薄膜 (未經物理清洗) (x40,000)、(c) CA 原始薄膜 (經物理清洗)、(d) CA-TiO₂ 複合薄膜 (未經清洗未照可見光)、(e) CA-TiO₂ 複合薄膜 (只經清洗未照可見光)、(f) CA-TiO₂ 複合薄膜 (未經清洗只照可見光)

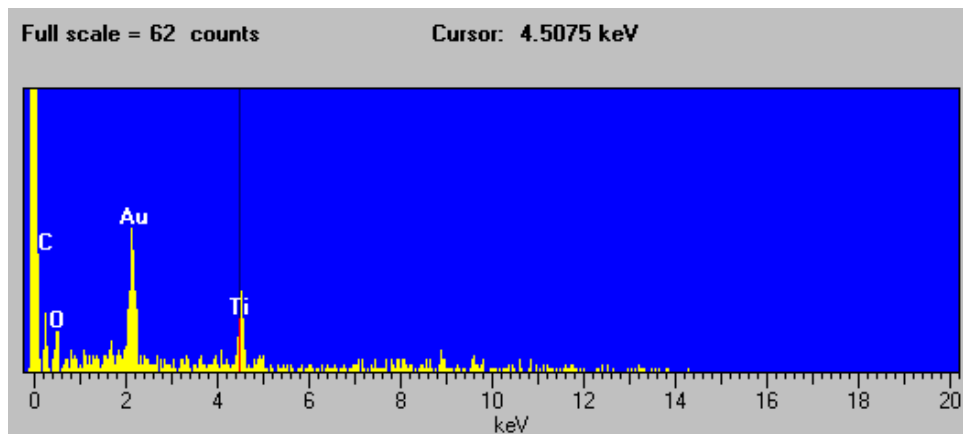
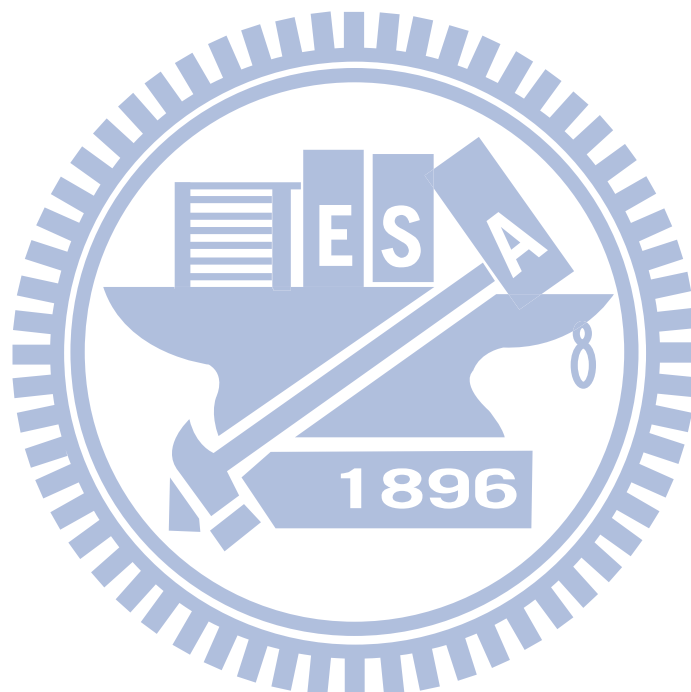


圖 4-26 CA-TiO₂ 薄膜之表面元素組成 (只經清洗未照可見光)



4.4.3 薄膜積垢物之 CLSM 分析

經過長程過濾試驗後之 CA-TiO₂ 複合薄膜，經由 3.3.7 節中表 3-4 所列之染劑進行染色，其染色流程如下：將樣品置於濃度為 20 μM SYTO 63 核酸染劑中，並於震盪機中進行染色 30 分鐘，再以 0.1M PBS buffer 清洗樣品；接著加入 0.1M Sodium bicarbonate 於樣品後，再加入 10 mg/L FITC 染色約 1 小時，再以 0.1M PBS buffer 清洗；再以 250 μg/mL Con A 染色 30 分鐘後用 PBS buffer 清洗樣品；最後用 300 mg/L Calcofour white 染色 30 分鐘後，再以 PBS buffer 清洗樣品，即完成所有染色程序。最後利用共軛焦螢光顯微鏡 (Leica TCS SP2 confocal spectral microscope imaging system) 觀察薄膜表面生物膜的生長情形，其 CA-TiO₂ 複合薄膜表面生物膜之 CLSM 影像如圖 4-27 至圖 4-29 所示：依序為未經物理清洗未照光、未經物理清洗只照光、經清洗又照光之條件，成像顏色綠色為蛋白質；紅色為總細胞(核酸)；藍色為 β-polysaccharides；靛青色為 α-polysaccharides。而圖 4-30 為圖 4-27 至圖 4-29 之影像進行縱深分析 (depth profile) 所得之各成份於單位面積內之相對強度，可間接用來相對定量各成份間之濃度關係。

圖 4-27 為未經物理清洗未照光薄膜之 CLSM 影像，可以看到各種成份之顯影，其中又以 α-polysaccharides 和蛋白質之訊號最明顯，但配合圖 4-30(a) 之生物膜縱深分佈圖來看，在單位面積中以 β-polysaccharides 與蛋白質的訊號強度為主，這是因為圖 4-27 所得之 CLSM 影像在拍攝之前，會藉由一 blank 試片調整其訊號強度，所以在圖 4-27(a) 之 β-polysaccharides 成像較不明顯。

在圖 4-28 是積垢薄膜未經物理清洗只照光之 CLSM 影像，圖 4-28(e) 最大訊號之疊影圖，呈現出薄膜表面積垢物之訊號皆強烈，所以使整個畫面相當亮，參照圖 4-30 (b) 之生物膜縱深分佈圖，也是 β-polysaccharides 與蛋

白質的信號強度為主，但是經由加入照光條件後，與圖 4-30 (a)相比，總細胞(核酸)之相對強度就少了許多，這表示薄膜上之二氧化鈦奈米顆粒經由照光後，產生光觸媒效應，而先使附著於薄膜上之活細胞體失去活性，導致其訊號強度降低許多。

最後為圖 4-29 薄膜經過物理清洗並加入光照之 CLSM 影像，由圖 4-29 (a) (b)與圖 4-27、圖 4-28 之(a) (b)相比，其訊號亮度就暗許多，由圖 4-30 (c)之生物膜縱深分佈圖來加以說明：經過物理清洗與光照條件之複合薄膜，在 β -polysaccharides 之訊號強度減少最多，表示經過物理清洗之步驟，可將薄膜積垢中屬於親水性之物質所移除；而屬於疏水性之物質，如：蛋白質，配合照光與物理清洗之後，其訊號強度也降至 20 (Intensity/Area)。



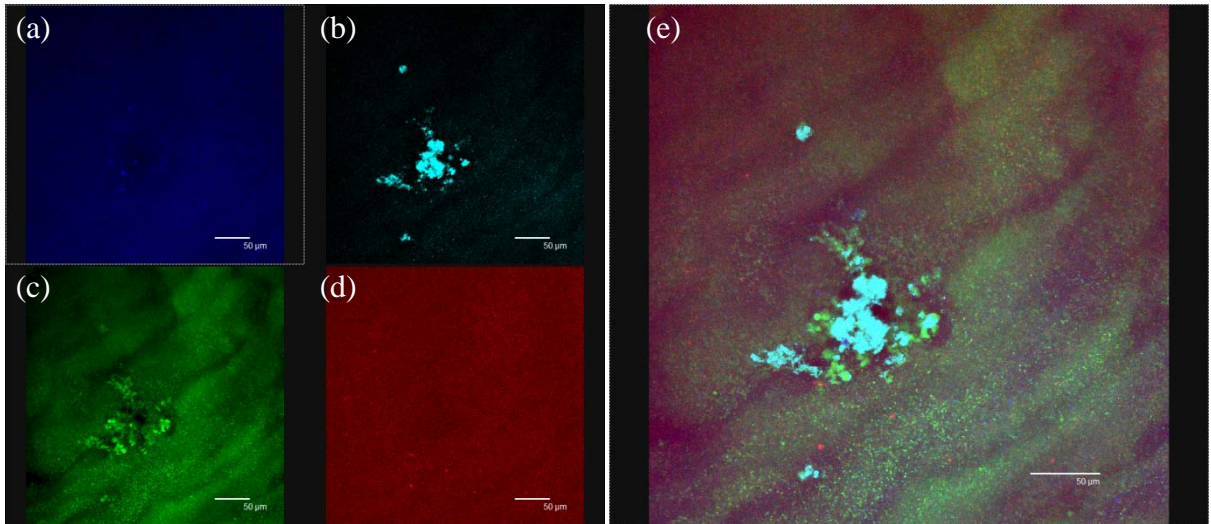


圖 4-27 CA-TiO₂ 薄膜之 CLSM 影像 (未經物理清洗未照可見光) :

(a) β -polysaccharides、(b) α -polysaccharides、(c) Protein、
(d) Total cells、(e)最大強度訊號疊影圖

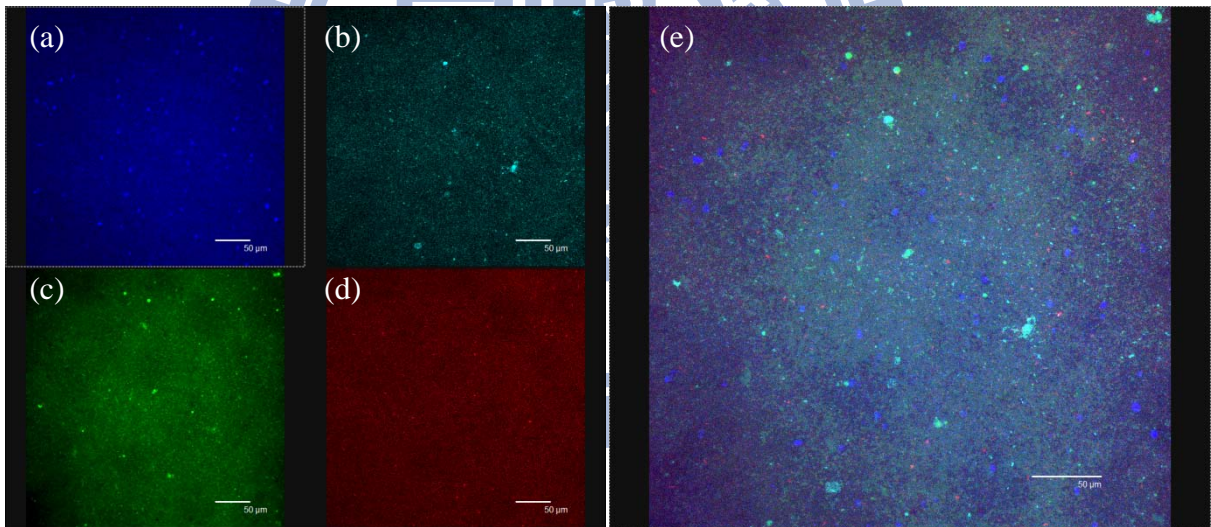


圖 4-28 CA-TiO₂ 薄膜之 CLSM 影像 (未經物理清洗只照可見光) :

(a) β -polysaccharides、(b) α -polysaccharides、(c) Protein、
(d) Total cells、(e)最大強度訊號疊影圖

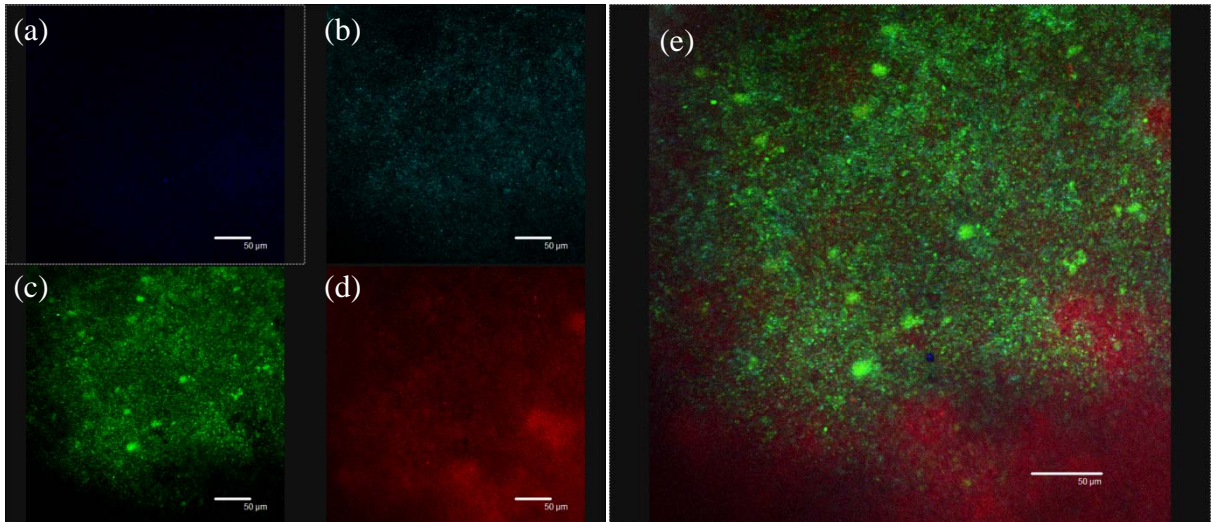
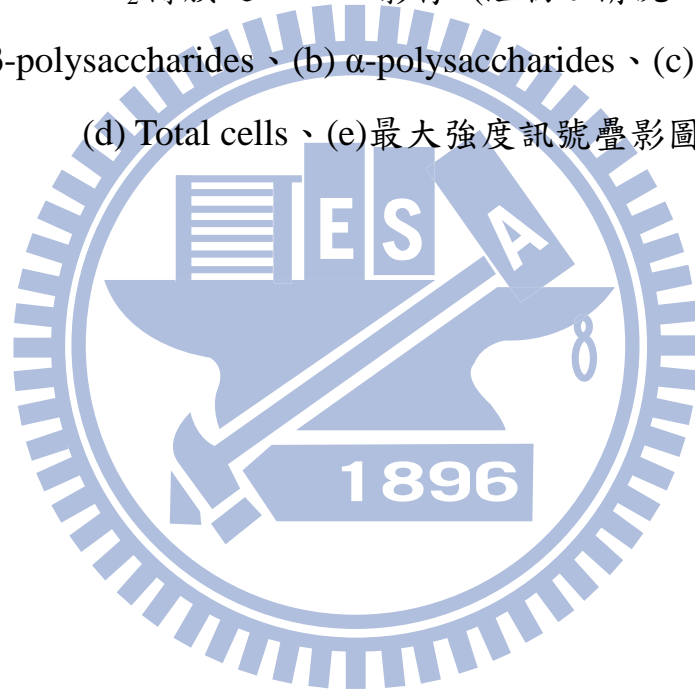


圖 4-29 CA-TiO₂ 薄膜之 CLSM 影像 (經物理清洗又照可見光)：

(a) β -polysaccharides、(b) α -polysaccharides、(c) Protein、

(d) Total cells、(e)最大強度訊號疊影圖



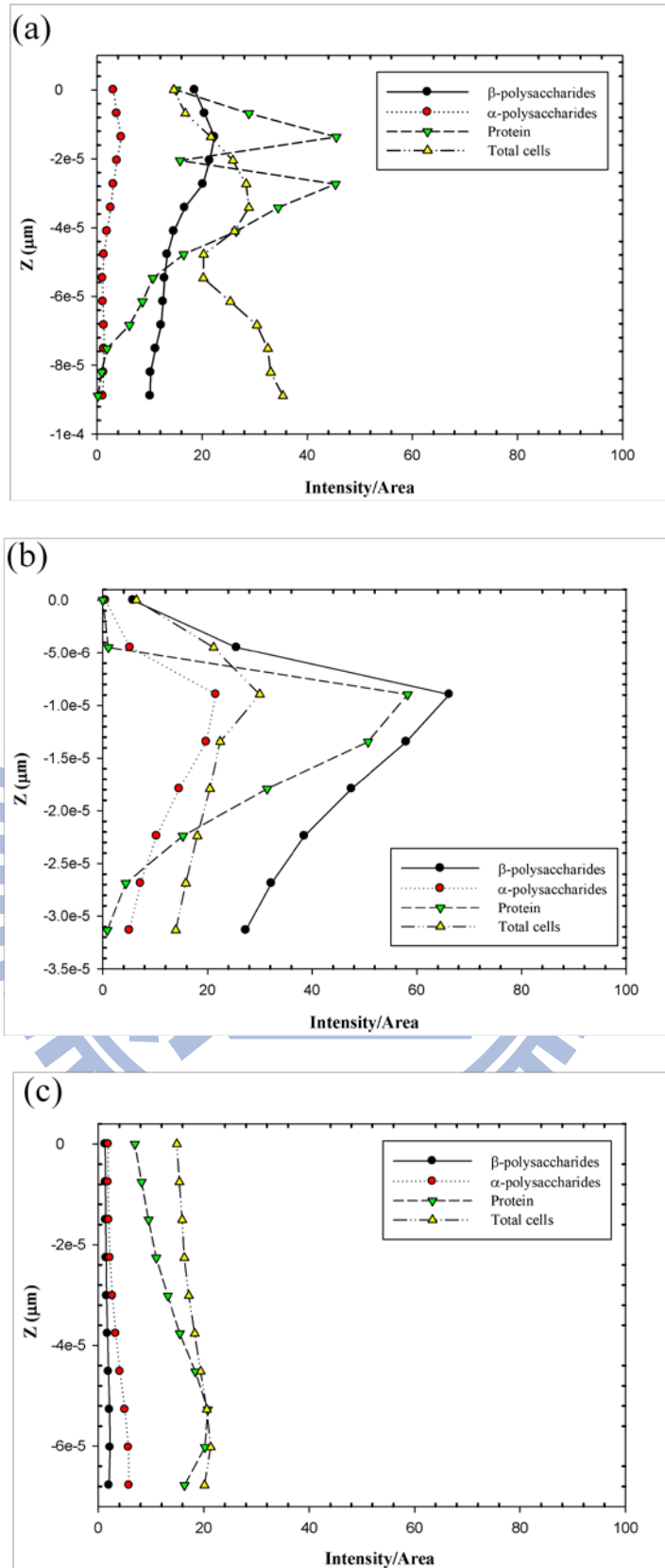


圖 4-30 CA-TiO₂ 薄膜生物膜之縱深分佈圖：(a)未經物理清洗未照可見光、(b)未經物理清洗只照可見光、(c)經物理清洗又照可見光

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究之重點為將自行合成之二氧化鈦凝膠與商用薄膜複合，並且加入照光條件，利用生物污泥與模組系統進行過濾實驗，進而比較改質前後之薄膜延緩通量衰減之能力，以及加入光照能否增進複合薄膜抗垢之探討，最後再觀察改質後之薄膜，其表面積垢物之特性分析。以下是本研究所得之結論：

1. 改質後之 TiO_2 複合薄膜之清水通量會略低於原始薄膜，但加入光照條件後，薄膜之親水性質更顯著，因而使 TiO_2 複合薄膜之清水通量增加。
2. 搭配照光條件之 TiO_2 複合薄膜，其延緩通量衰減之能力優於未照光之 TiO_2 複合薄膜，亦優於未經 TiO_2 改質之原始薄膜。
3. 於多次重複試驗中，每次過濾皆照光之 TiO_2 複合薄膜，具有最佳延緩通量衰減之能力。
4. 在長時間之過濾試驗中，配合光照條件的 TiO_2 複合薄膜，其滲透率比原始薄膜之值高，而且通量衰減之趨勢也較緩慢。
5. 由 CLSM 之結果得知，加入照光條件之後，有效地使膜表面之活體細胞失去活性；而改質後之薄膜搭配照光條件後，可增加物理清洗之效果。

5.2 建議

本研究所選擇使用之薄膜皆為親水性薄膜，對於常用之疏水性薄膜，如：PVDF 薄膜、PS 薄膜等，尚未進行試驗，其原因是由於二氧化鈦凝膠為液體狀態，其複合之方式為將薄膜直接浸泡於凝膠中，若對象為疏水性薄膜，則必須考慮使用不同之合成方法。所以這個部分是很值得繼續研究下去；此外，在生物膜之成份鑑定與積垢物之探討，由於時間之限制，未能更深入更周延地討論其現象，希望後續之研究能補強這一方面之不足。



參考文獻

- Bura, R., Cheung, M., Liao, B., Finlayson, J., Lee, B. C., Droppo, I. G., Leppard, G. G. and Liss, S. N. (1998) "Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix." *Water Science Technology* 37, 325-333.
- Bae, T. H. and Tak, T. M. (2005a) "Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor" *Journal of Membrane Science* 264, 151-160.
- Bae, T. H. and Tak, T. M. (2005b) "Effect of nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration" *Journal of Membrane Science* 249, 1-8.
- Bae, T. H. and Tak, T. M. (2005c) "Preparation of TiO₂ self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system" *Journal of Membrane Science* 266, 1-5.
- Bae, T. H., Kim, I. C., and Tak, T. M. (2006) "Preparation and characterization of fouling-resistant TiO₂ self-assembled nanocomposite membranes" *Journal of Membrane Science* 275, 1-5.
- Chang, I. S. and Lee, C. H. (1998) "Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system: the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling" *Desalination* 120, 221-233.
- Chang, I. S., Le-Clech, P., Jefferson, B., and Judd, S. (2002) "Membrane fouling in MBRs for wastewater treatment" *Journal of Environmental Engineering* 128(11), 1018-1029.
- Cho, B. D. and Fane, A. G. (2002) "Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor" *Journal of Membrane Science* 209, 391-403.
- Choi, H., Stathatos, E., and Dionysiou, D. D. (2007) "Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems" *Desalination* 202, 199-206.
- Choo, K. H., Tao, R., Kim, M. J. (2008) "Use of a photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water: Effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption" *Journal of Membrane Science* 322, 368-374.
- Fujishima A., Honda K, (1972) "Electrochemical Photolysis of water at semiconductor electrode nature." *Nature* 238, 37-38.
- Fujishima, A. and Zhang, X., (2006) "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *C. R. Chimie* 9, 750-760.
- Kwak, S. Y., Kim, S. H., and Kim, S. S. (2001) "Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bacterial anti-fouling: 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane" *Environmental Science & Technology* 35 (11), 2388-2394.

- Kim, S. H., Kwak, S. Y., Sohn, B. H., and Park, T. H. (2003) "Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem" *Journal of Membrane Science* 211, 157-165.
- Lee, W., Kang, S., and Shin, H. (2003) "Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors" *Journal of Membrane Science* 216, 217-227.
- Lim, A.L. and Bai, R. (2003) "Membrane fouling and cleaning in MF of activated sludge wastewater." *Journal of Membrane Science* 216, 279-290.
- Le-Clech, P., Chen, V., and Fane, T. A. G. (2006) "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment" *Journal of Membrane Science* 284, 17-53.
- Luo, M. L., Zhao, J. Q., Tang, W., and Pu, C. S. (2005) "Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles" *Applied Surface Science* 249, 76-84.
- Langlet M., Permpoon S., Riassetto D., Berthomé G., Pernot E. and Joud J.C. (2006) "Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181, 203-214.
- Li, J. H., Xu, Y.Y., Zhu, L. P., Wang, J. H., Du, C. H. (2009) "Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance" *Journal of Membrane Science* 326, 659-666.
- Meilert, K.T., Laub, D., Kiwi, J. (2005) "Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 237, 101-108.
- Madaeni, S. S. and Ghaemi, N. (2007) "Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO₂ particles under UV irradiation" *Journal of Membrane Science* 303, 221-233.
- Nagaoka, H., Ueda, S., and Miya, A. (1996a) "Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process" *Water Science and Technology* 34(9), 165-172.
- Nagaoka, H., Yamanishi, S., and Miya, A. (1996b) "Modeling of biofouling by extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system" *Water Science and Technology* 38(4-5), 497-504.
- Ng, H. Y. and Hermanowicz, S.W. (2005) "Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristics" *Water Research* 39 981-992.
- Oh, S. J., Kim, N., Lee, Y. T. (2009) "Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement" *Journal of Membrane Science* 345, 13-20.
- Paulose M., Peng L., Popat K. C., Varghese O. K., LaTempa T. J., Bao N. Z., Desai T. A., Grimes C. A. (2008) "Fabrication of mechanically robust, large area, polycrystalline nanotubular/porous TiO₂ membranes" *Journal of Membrane Science* 319, 199-205.
- Rahimpour, A., Madaeni, S. S., Taheri, A. H., and Mansourpanah, Y. (2008) "Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes" *Journal of Membrane Science* 313, 158-169.

Soroko, I., Livingston, A., (2009) "Impact of TiO₂ nanoparticles on morphology and performance of crosslinked polyimide organic solvent nanofiltration (OSN) membranes" *Journal of Membrane Science* 343, 189-198.

Wang, Y., Kim, J. H., Choo, K. H., Lee, Y. S., and Lee, C. H. (2000) "Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization" *Journal of Membrane Science* 169, 269-275.

Wang, K., Zhang, J. Y., Lou, L. P., Yang S. Y., Chen, Y. X. (2004) "UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165, 201-207.

Yu, H. Y., Hu, M. X., Xu, Z. K., Wang, J. L., and Wang, S. Y. (2005) "Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment" *Separation and Purification Technology* 45, 8-15.

Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., and Li, J. (2007) "The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane" *Journal of Membrane Science* 288, 231-238.

Yu, H. Y., He, J. M., Liu, L. Q., He, X. C., Gu, J. S., and Wei, X. W. (2007) "Photoinduced graft polymerization to improve antifouling characteristics of an SMBR" *Journal of Membrane Science* 302, 235-242.

Yu, H. Y., Tang, Z. Q., Huang, L., Cheng, G., Li W., Zgou, J., Yan, M. G., Gu, J. S., and Wei, X. W. (2008) "Surface modification of polypropylene macroporous membrane to improve its antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor: H₂O plasma treatment" *Water Research* 42, 4341-4347.

陳君豪(2003) "射頻電漿與聚合物表面之作用", 國立清華大學物理學系碩士論文