



薄膜反應器在生化與食品程序上之應用

朱一民

前言

微過濾及超過濾是許多生化及食品程序中非常重要的步驟，例如在牛乳之滅菌、除脂、濃縮等處理程序，乳清及酒糟之分離純化，乃至於果汁之澄清、糖液或油脂之純化與廢水處理等，無不以微過濾及超過濾為最適合之手段。在無機薄膜技術尚未發展之前，有機膜由於不耐高溫滅菌之處理及生化及食品程序所要求的較嚴苛之清洗，使用於生化或食品工業有許多困難。因此不少上述程序不得不採取傳統過濾（濾餅過濾）或離心分離的方法，無法獲得薄膜微過濾及超過濾操作之簡便性及提高產品品質之好處。80年代以來，無機膜製造技術之革命開啓了無機膜產品及技術的商品化，使得許多新的應用得以蓬勃發展，技術日漸完美，應用的例子也迅速增加。精密陶瓷為尖端材料領域中崛起的新秀，也是上述生化食品程序中微過濾及超過濾膜製造之基礎技術。雖然目前精密陶瓷薄膜技術研發之焦點在氣體分離方面

，但以應用層面之寬廣而論，看似不其「高科技」的微過濾及超過濾膜，在生化食品程序上之廣泛應用，可能更為重要。

陶瓷材質自古以來，在食品工業中一直扮演重要的角色，甚至一些古老酒缸、醬缸往往被附上一些特殊的神秘色彩，認為對其產品的特殊風味有重大影響。姑不論這些傳統的想法有多少事實的根據，或者是否牽扯得上陶瓷過濾膜，它仍然具有某些效果，這當然也是陶瓷膜在食品生化產業接受度較有機膜為高的原因之一。但不可忽略以陶瓷材料做為過濾膜有其物性、化性上之優點，克服許多高分子膜所遇見之困難。以下擬先對陶瓷薄膜之製備、型式、特性及應用上的一般情形做一簡介，然後針對各別產業應用之問題加以討論。

無機薄膜之製備與常見的类型

無機膜之製備以鑄模及燒結（molding

and sintering) 為主要之手段。最重要的是使用適當大小與材質之細微粉末，先形成一定形狀（通常為擠壓成形之管柱形），經燒結後（ $>1000^{\circ}\text{C}$ ），再視需要以更細之粉末加工形成不對稱膜之形式，做為薄膜分離之主要層次。加工之手段見表1。陶瓷膜通常為管狀，較細密的層次在內壁。又分為單一管狀或多管狀（multichannel），後者之處理量較大，適合產業實施。以法國TechSep公司之多管狀Keracep產品為例，係以氧化鋁及氧化鈦（alumina and titania）為基材，氧化鈦或氧化鋯為薄膜，內管徑為4.5mm（7管），或2.5mm（19）管，外管徑20mm，長為856mm，總過濾面積 $0.08\sim 0.12\text{ m}^2$ 。數個多管濾器可安裝於一個單元組（housing）中，使每一組件具有8至 12 m^2 之過濾面積（見圖1、圖2）。膜之孔洞自 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ （微過濾）及15,000至300,000 MWCO（超過濾）。操作範圍15 bar， 150°C 。TechSep公司之單管狀（single channel）之Carbosep產品，則係以燒結碳與氧化鋯之複合膜為材質，內徑6mm，外徑10mm，（管中尚有一金屬棒以增加掃流速度），管長由0.2m（實驗室用）至1.2m（產業用）。多根濾管亦可安裝成管殼式之單元，一組之過濾面積為 0.023 m^2 至 5.73 m^2 。金屬（不鏽鋼、銀、陰極處理之鋁）與其它有機或無機材料之複合膜，甚至所謂之動態膜亦均有產品上市（Cheryan, 1998），在此不一一介紹。

表1 製備無機膜之方法

鑄形與燒結微細粉末
塗佈成膜
分相與溶出
陰極處理
薄膜沉積
蝕刻

無機膜具有耐酸鹼耐高溫及耐逆沖（見下節清洗的部分）等優良性質，因此適合許多不同之應用狀況，較有機膜有利甚多。值得注意的是在探討無機膜操作條件時，組裝之材料往往沒有膜本身的化學安定性強，以致成為操作之限制條件。無機膜應用上之一些缺點或限制當然也無可避免，茲分述於下，做為日後改進之參考。

1. 脆是無機膜之最大缺點（金屬膜例外），非常不耐衝擊，因此流體之壓力波（cavitation或water hammer）要避免。
2. 應用上以微過濾較適合，超過濾方面，孔洞目前限於較大的範圍。奈米過濾（nanofiltration）膜多使用有機複合或半動態膜之型式，尚無法完全使用無機膜來達成。
3. 由於內徑一般均較有機膜大許多，因此欲達到一定之掃流速度，通常須要較大之泵浦容量（100多噸每小時操作一 9 m^2 之模組）。

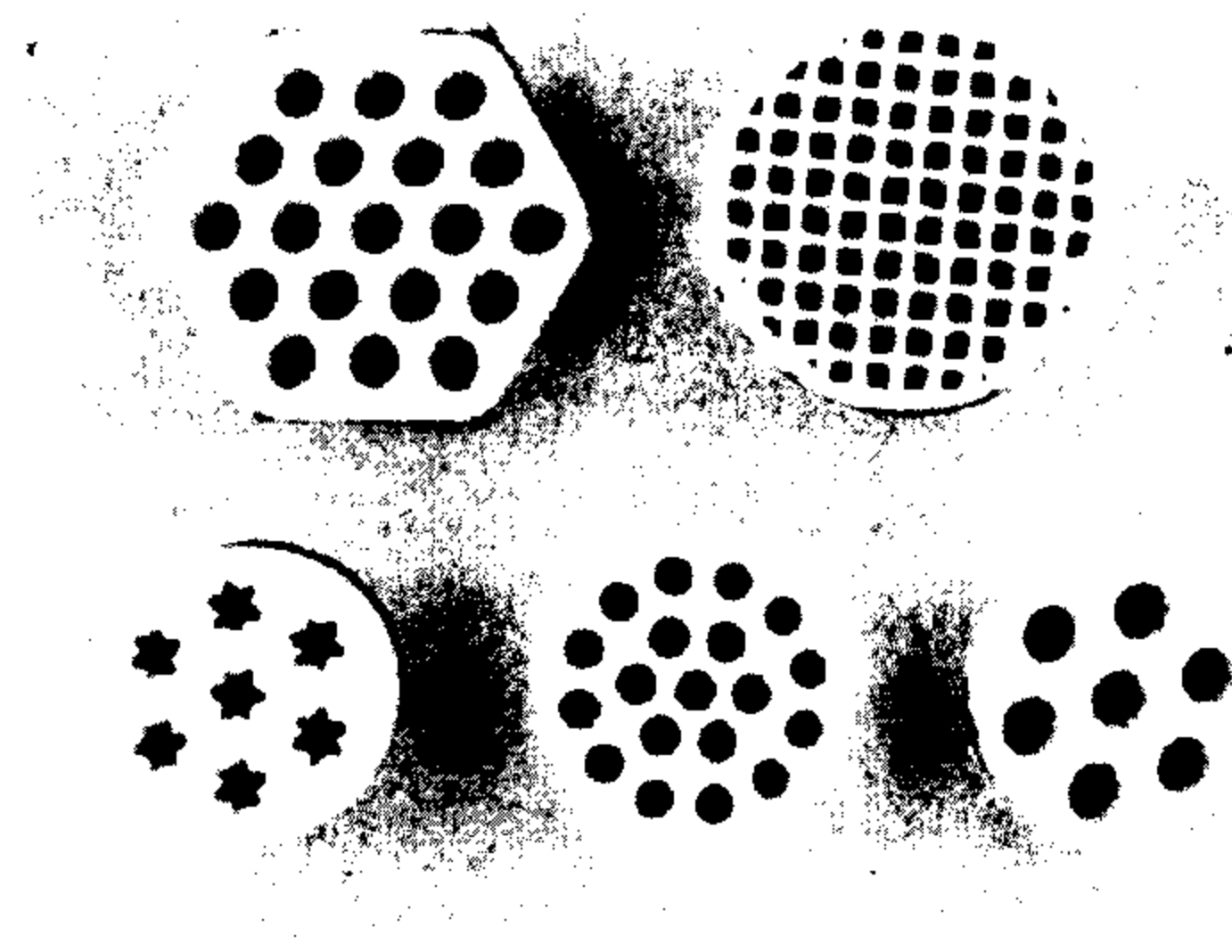


圖1 各廠牌之多管狀陶瓷膜之截面。上排（由左至右）：Membralox (USFilter)，CeraMem；下排（由左至右）：Tecramics (Fairey Industrial Ceramics, UK), Ceraflo (Norton), Keracep (TechSep, France)

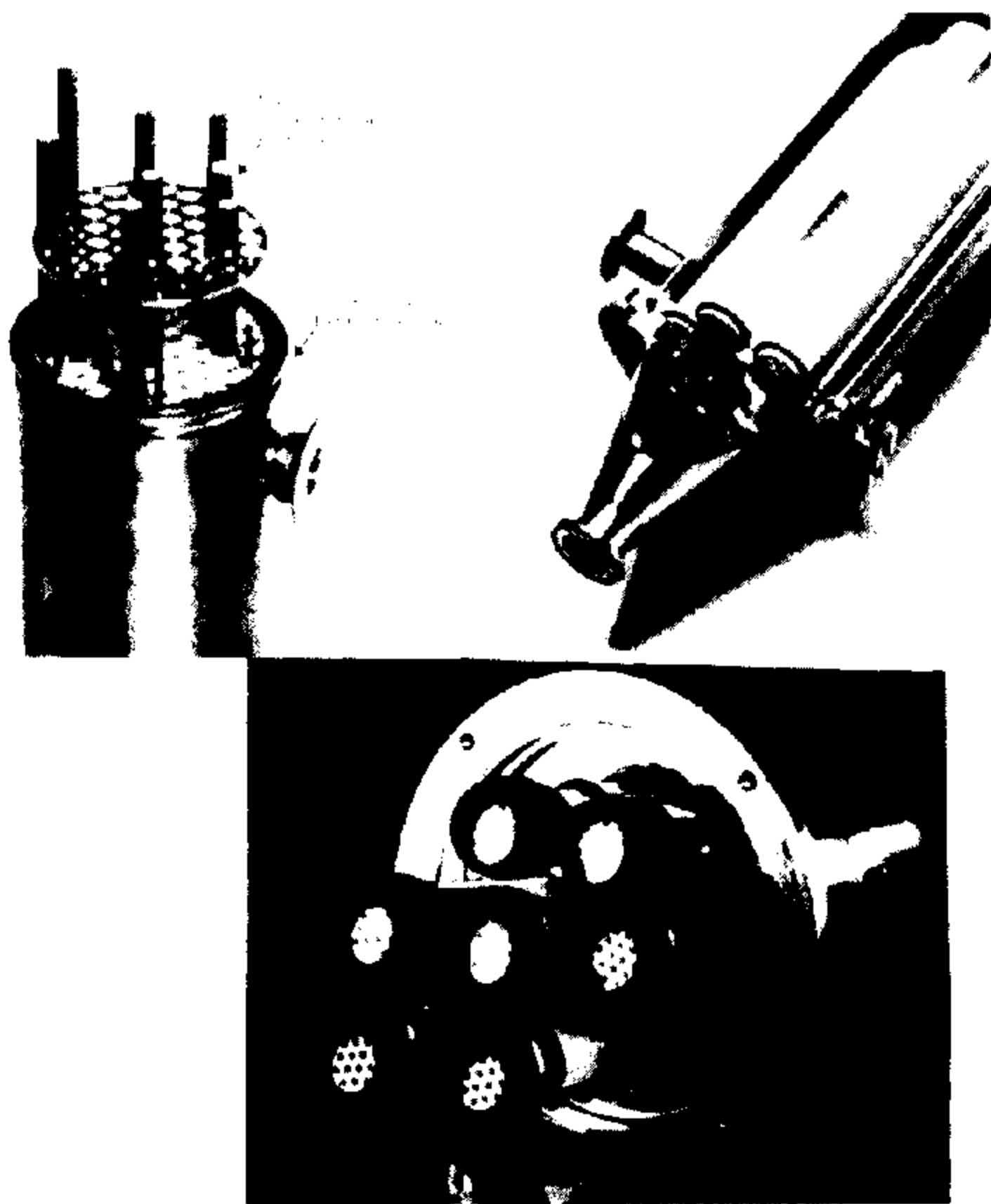


圖2 各廠牌過濾器之組裝產品：左上：Tech-Sep的單管狀CarboSep膜組；右上：NGK的Celfilt module；下：USFilter的Membralox。

因此使用時應儘可能選用小口徑之濾管，雖然小口徑之膜管及其組件會比較貴。

4. 成本較高（見表2）。無機膜本身之成本較有機膜高出許多，而其組裝之設備也較為昂貴，因此初期投資要比有機膜高出數倍。但較長之使用壽命及較好之操作結果，可以補償一部分之較高的初期投資。長期而言，無機膜仍然具有競爭力。

無機薄膜在微過濾與超過濾操作之特性

（一）濾通量

濾通量隨穿膜壓差（transmembrane pressure difference）及掃流速度（cross-

flow velocity）增加而加大，但又受到結垢（fouling）及濃度極化（concentration polarization）現象而減少，後二現象往往隨穿膜壓差變大而嚴重，因此穿膜壓差有一最適範圍。圖3顯示以Carbosep M20 0.2 μ m膜過濾含大腸菌液之濾通量隨穿膜壓差及掃流速度之變化。大致可以用下列方程式表示（Li，等人，1996）：

$$J = \frac{\text{TMP}}{0.53 + (0.04 \times \text{TMP}^2 + 0.61 \times \text{TMP} + 0.54) \times V^{-0.44}} \quad (1)$$

其中J（ml/min）為濾通量，TMP（psi）為穿膜壓差，V（m/min）為掃流速度。菌體濃度之影響則不顯著，此係由於菌體濃度增加所產生之兩種效應相互抵消之故：菌體濃度增加造成黏度及極化現象的升高，導致濾速下降；菌體顆粒有冲刷濾膜之作用，減少膜面之堆積，增加濾速。超過濾則基本上以濃度極化模式描述，亦即（Shuler，等人，1992）

$$J = KV^{0.5} \ln \frac{C_g}{C} \quad (2)$$

其中K為常數，是被過濾之大分子性質及濾液性質之函數，亦受到濾器幾何條件之影響，C_g是一與大分子及濾膜材質有關之常數，C是大分子之濃度。陶瓷膜進行超過濾通常牽涉到動態膜（次級膜）之形成，機制上較為複雜。與濾液中之各種成分、溫度、pH等均有關聯。穿膜壓差在超過濾中，似與濾通量無關（見式2），但選擇適當之壓差，避免嚴重的濃度極化及膜阻塞，仍是相當重要的事。陶瓷材質之親疏水性中等，不致像疏水有機膜吸附蛋白質，但也不像親水有機膜一般易受離子強度影響，而改變通透度（rejection），因此這一

表2 各類過濾膜裝置之成本比較(Cheryan, 1998)

型 式	整套成本 (美金 /m ²)	膜置換成本 (美金 /m ²)	能量消耗 (W/m ²)	其它考量
捲筒式	300	40~100	40~130	須要前過濾
中空纖維	1000	600	80~700	不耐高壓
管狀膜 (0.5 in) (高分子)	1300~2000	300~500	700~2000	須要高泵浦輸出且佔空間
無機 (陶瓷) 膜	2200~6000	500~3000	400~2000	壽命長，須要高泵浦輸出

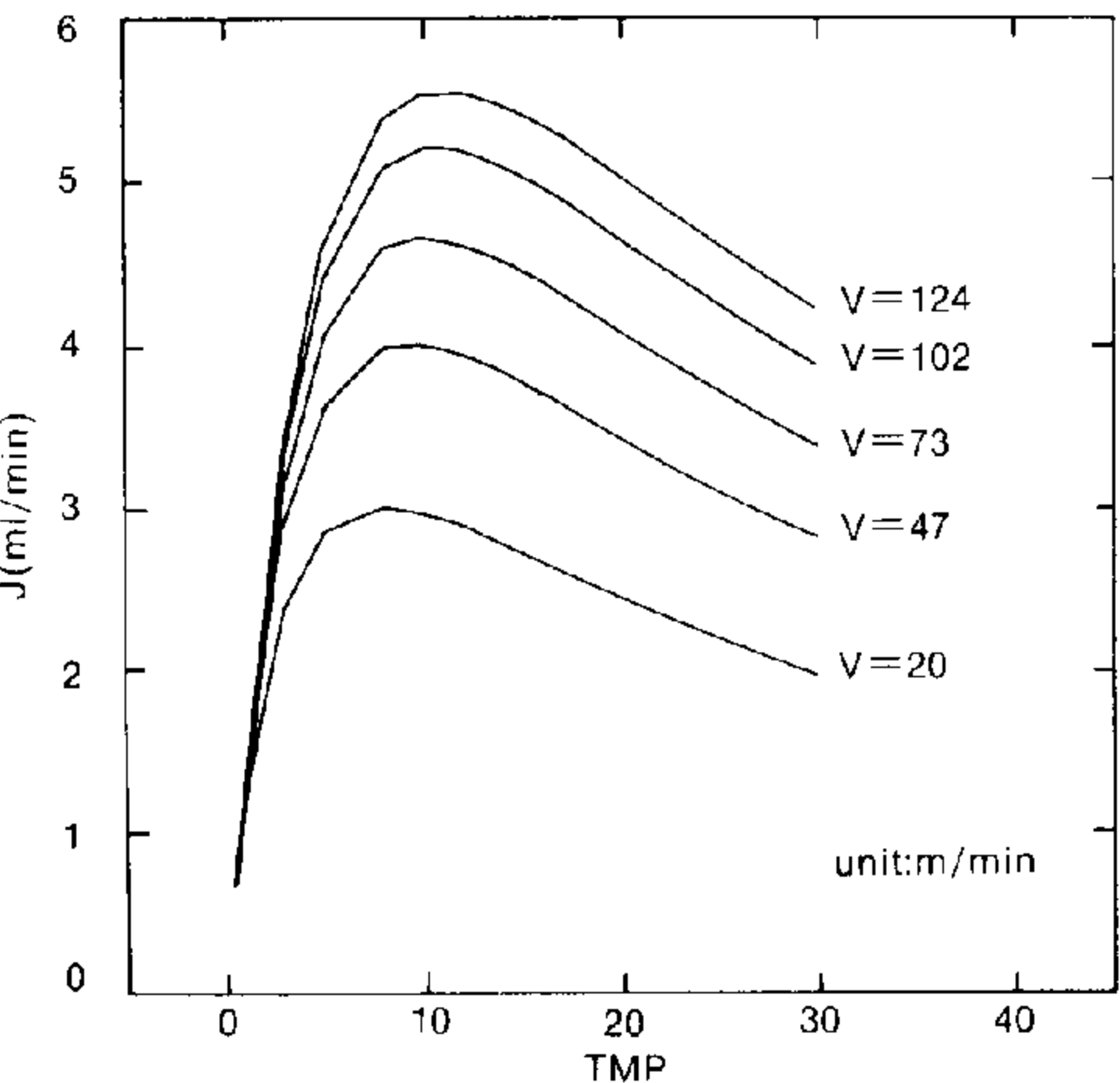


圖3 Carbosep M20 0.2µm陶瓷膜對大腸菌液微過濾之濾速與操作條件之關係。符號定義請見內文。

領域相當值得學術界探討。

(二)清洗

濾通量隨著操作時間的加長而遞減，是一普遍的現象。雖然使用前面曾述及的一些方法可以遲延通量衰退的程度，但經濟上的考慮使我們在通量低到一設定值時，就得要離線（off line），停止過濾操作，來進行膜之清洗再生。自膜上移去附著或侵入孔洞內之外來物質，以回復濾通量至一般操作之水準（回復到新的膜之初始通量較不可能），便是清洗的目的。瞭解外來物質如何與膜作用，造成結垢

以及如何移除結垢是問題之核心。在生化食品程序中，由於對產品清潔程度有較嚴格的規範，因此清洗步驟及清洗頻率均有其特殊之考量，而防止微生物在膜上之滋長也成為重要之課題。無機膜之清洗方法與其它材質膜大同小異，但由於其特殊之性質，使得許多較嚴苛的清洗方法得以運用，而不致造成薄膜使用壽命的縮短。觀察顯示，膜的使用壽命與清洗之次數之相關性大於與實際過濾時間之相關性，可見清洗確為薄膜耗舊之主因。以下僅就無機膜較特殊之處提出說明分析。清洗結垢通常包括直接水洗，加酸、鹼或其它清潔劑浸泡及沖洗、逆洗以及最後之沖洗（加溫亦為常見之手段）。有三種主要作用，促使結垢被清除：

1.化學作用

酸、鹼或其它清潔劑可以溶解污垢，再藉沖洗移除。高分子膜承受酸鹼或氯之能力不大，特別是一般常見的纖維素類的材質，即使是較強的醋酸纖維素（cellulose acetate）亦僅能忍受短時間的接觸。複合膜常用之聚醯胺（polyamide）對氯敏感，因此有機膜使用化學藥劑清洗有其限度。陶瓷膜可承受pH 1.5至12之酸鹼度、許多清潔劑以及在高溫下與高氯濃度下的環境。又清洗程序中使用之水質，特別是生化食品程序中，最好以逆滲透水做最後之沖洗，防制微生物。最後之沖洗水液之pH會影響濾通量，對二氧化鋁陶瓷膜而言，微酸性的洗液可增加通量，且此一增加之通量可以維持較長時間只要過濾之溶液亦為微酸性（例如

乳清之過濾)。

2. 熱作用

清洗之化學作用隨溫度升高而加速，因此加熱可以縮短清洗的時間。一般而言，使用55~60℃溫度。此溫度範圍對陶瓷膜並無困難，只要注意到熱震的問題就可。

3. 機械力（流力）作用

高掃流速度及低穿膜壓差是清洗時之要求（亦是一般過濾時常見的要求），如此才能將污垢沖離膜面而又不致於再附著上去。放入大顆粒（球刷）做更進一步之刷洗，在無機膜的應用較少見，端視薄膜之耐磨性而定。此外逆沖（back flushing）亦為一種有效之清洗方式，只能用在自我支撐（self-supporting）的薄膜上，例如中空纖維或陶瓷膜上，否則會使膜與支撐層剝離，這也是陶瓷膜較一般高分子膜優越處之一。以上所謂之逆沖與過濾時間歇性的逆洗（back washing）以增加濾通量的作法是兩回事，請勿混為一談。雖說如此，某些陶瓷膜（如燒結碳與氧化鋁）之緻密層與支撐層間，若結合之強度不夠，逆沖時仍有被破壞之可能，值得注意。

無機薄膜在各種程序中之應用

（一）乳產品製程中之應用

乳製品之微過濾在無機、陶瓷膜發展成功後，成為一種常用的單元操作。雖然陶瓷膜依然會遭遇一般處理乳製品常見的結垢問題，但仍然被成功的用來分離牛奶中各種有用之成分。微過濾主要分離工作有三大類：脂肪、細菌及酪蛋白（caseinate concentration）。酪蛋白微胞（micelles）較脂肪及細菌小，因此第一步先採用1.4μm之膜除去脂肪與菌體，再

使用0.1~0.2μm微過濾取得酪蛋白微胞，之後再以超過濾得到各種蛋白質濃縮產品。高分子膜因為極化粒子的堆積，易形成動態膜，使得酪蛋白之通透性不佳，而亦被排斥。以1.4μm陶瓷膜並採取一致穿膜壓差（uniform transmembrane pressure, UTP）之操作方式，可以成功的完成除脂及除菌之工作（Cheryan and Alvarez, 1995）。UTP之操作見圖4，其要點在保持極低之穿膜壓差及高之掃流速度。藉著進料側與濾液側同向的雙迴路，使得在過濾器進出口間原有的壓差（維持高掃流速度），不會造成高的穿膜壓差。

這樣的微過濾成功去除了脂肪與細菌，而未減少牛奶中其它成分（即成為無菌之脫脂乳）。此一應用無機膜之程序稱為bactocatch，是1989年後製備較優質的冷藏乳之方法。特別是對於熱帶或亞熱帶國家提高牛乳品質，減少細菌具有很好的效果。0.1~0.2μm陶瓷膜微過濾可得到酪蛋白之濃縮液，濾速稍低，在90（l/m²-hr）左右（Le Berre，等人，1996），而在濾液側得到乳清蛋白液（乳清蛋白液亦可由乳酪製造之廢液得到，但蛋白質含量不同

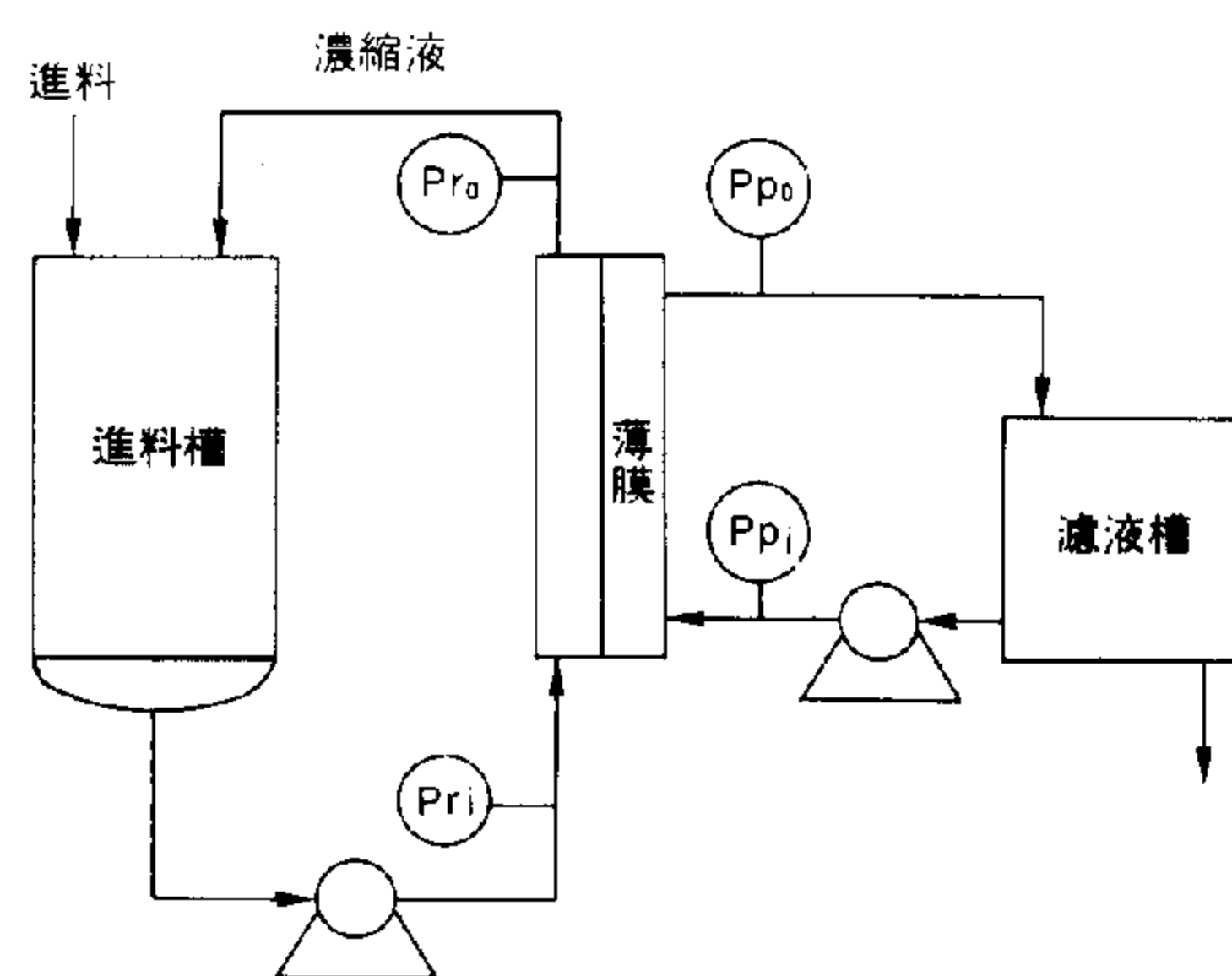


圖4 UTP操作示意圖。膜兩側之壓力各處維持一樣。

)。此外若將溫度降至5℃，牛乳中之 β 酪蛋白會離開酪蛋白微胞，而自濾液中回收。 β 酪蛋白是具有治療效果的高價產品(Maubois, 1991)。以超過濾回收乳清中之蛋白質，除了可得到有價值的產品，亦是廢水處理的一種方式。此一程序之結垢問題相當嚴重，陶瓷膜或有一席之地，但由於陶瓷膜在超過濾上較少有報導，在此並無實例可茲介紹。不過此程序應該很值得陶瓷膜做應用開發。

(二)酒類製程中之應用

陶瓷膜以微過濾之方式，應用於酒糟(stillage)之處理、酵母菌或濁狀蛋白質之去除上，均有極佳的評價，正在迅速發展中。以酵母菌生產食用酒精為例，此一產業之產品提供各種酒製品調配之基本原料，相當重要。醱酵液中10%之酒精可用蒸餾方式加以回收，而剩下之90%高溫廢液不但產量驚人(一中型工廠一天即有上百噸)而且為高需氧量之廢水，處理成本高。此類廢水含固量高，結垢嚴重，但使用陶磁膜以UTP方式微過濾處理，濾速可達200 l/m²-hr(Cheryan and Bogush, 1995)。提供乾淨的水(澄清)可回收使用，減少用水量。而含固量高之濃縮液可乾燥以酵母、蛋白飼料出售或做其它處理。

(三)生技製程中之應用

以超過濾或微過濾膜做為阻隔，而利用酵素或細胞(亦稱做生物觸媒)進行生物轉化之反應器，是生物技術中常見的應用。此時酵素或細胞被濾膜阻擋而留在反應器內，而反應基質可不斷加入，反應之產物可不斷移走。類似的設計亦可應用在厭氧廢水處理或其它細胞迴流式的醱酵系統(Li, 等人, 1996; Yen, 等人, 1997)。此種程序的優點是可以使用高濃度之細胞或酵素進行反應，而不虞被反應基質

稀釋或帶走。而且許多時候，隨著反應的進行，一些抑制反應或傷害觸媒的物質會累積，必需隨時移除以維持較佳之反應條件。使用陶瓷膜的好處主要在其化學安定性，可行蒸汽滅菌以及穩定之表現。

(四)其它

以陶瓷微過濾膜處理果汁、葡萄酒以除去菌及沉澱物是近年來的一種新發展。可以避免高溫殺菌對產品品質之破壞或重要成分的損失。相似的，植物油可先降溫，讓蠟質(waxes)成分析出，再以微過濾去除。生化之廢水，如製做酒、醱酵食品、乳酪、製糖等之廢水，因富含有機物質，若直接排放，均會產生高污染。其中之微生物含量亦高，可能造成氣味。這些廢水若固含量高，從前可能以離心方式處理，不但成本高，水質差而且固體部分須人工自機器內移出。改用微過濾可大幅改進程序，得到之濃縮液經乾燥後可做為飼料或更精製成其它高價產品，這也是傳統上以矽藻土過濾所無法做到的。而陶瓷膜因為壽命長，穩定性佳，成為此類程序最好的選擇。某些生化產品，如蔗糖之脫色程序，以活性碳進行有許多缺點，亦可由陶瓷膜微過濾操作取代。

未來發展與結論

自1980年以來，無機膜不斷有所突破，而一直都有許多研究發展投入這個領域，不斷在材質與加工程序上尋求進步。一種輕薄又堅固耐用的薄膜，始終是追求的目標。無機膜由於耐高溫滅菌，耐清洗，使用壽命長且在食品生化程序上之接受度較高，因此應用日趨多元。生化食品產業之操作溫度並不算高，因此有機膜或有機材質也不是不能使用，無機膜結合耐100~200℃之有機材質是此一領域未來發展的

方向。此外擴大市場規模降低成本，配合生化食品產業之消費者對無機材質的偏好，未來的

發展是相當看好的。



參考資料

Cheryan, M., Alvarez, J., 1995, In "membrane Separations. Technology, Principles and Applications", Noble, R.D., Stern, S.A. (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp.415.

Cheryan, M., Bogush, G.H., 1995, In: Proceedings, 3rd International Conference on Inorganic Membranes, Ma, Y., (ed.), Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA. pp. 147.

Cheryan, M., 1998, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania, USA.

Li, S.L., Chou, K.S., Lin, C.Y., Yen, H.W., Chu, I.M., 1996, "Study on the Microfiltration of Escherichia coli-Containing

Fermentation Broth by a Ceramic Membrane", *J. Membrane Sci.*, 110, 203-210.

Le Berre, O., Daufin, G., 1996, *J. Membrane Sci.*, 117, 261.-270.

Maubois, J.L., 1991, *Australian J. Dairy Technol.*, 46, 91.-95.

Shuler, M., Kargi, F., 1992, *Bioprocess Engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp.338-347.

Yen, H. W., Chu, I. M., 1997, "Performance of Cell-Recycle Bioreactor Using a Ceramic Membrane Filter", *J. Chin. I. Chem. Eng.*, 28, 147-150.

作者簡介：

朱一民先生，國立臺灣大學化工系學士；美國Rice大學化工系博士。曾任國立清華大學化工系副教授，現任職於清華大學化工系教授。專長為生化工程、藥物製放、動物細胞培養。

責任編輯 王心彥