

國家科學及技術委員會補助產學合作研究計畫成果精簡 報告

PVDF中空纖維膜應用於低壓淨水之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：MOST 111-2622-E-041-003-

執行期間：111年06月01日至112年05月31日

執行單位：嘉藥學校財團法人嘉南藥理大學職業安全衛生系(含產業安全衛生與防災碩士班)

計畫主持人：賴振立

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：葉孟樺

處理方式：

公開方式：立即公開

中 華 民 國 112 年 08 月 07 日

中文摘要：民生用自來水管線老舊，自來水管路中常有鐵鏽等重金屬、生物膜等菌類孳生，加上自來水中被發現有塑膠微粒，因此家用水的淨水過濾顯得更重要。一般家庭多使用軟水機或 RO 過濾，成本高且使用過程需要添加鹽類。本計畫將配合廠商需求，保佳利健康公司計畫於家用水龍頭中加裝中空纖維膜模組，以過濾自來水中懸浮微粒、細菌及塑膠微粒，因此將開發具大通量之中空纖維過濾膜模組。本計畫將利用添加界面活性劑與 PEG 於 PVDF 鑄膜液中，以增加孔隙度，並製備平均孔徑 $0.2\ \mu\text{m}$ 、外徑 $0.5\sim 0.8\text{mm}$ 之中空纖維膜。於封裝過程，增加單位管面積之膜面積來提高通量，減少阻力，達到節能效果。以無毒之 ABS 作為外殼，並使用食用級環氧樹脂或 PU 膠作為接合劑，並依據食品衛生管理法做食品器具容器包裝衛生標準做測試。最後測試通量以及過濾效果，取濾液進行大腸桿菌群、總菌落數及濁度之水質檢測。

中文關鍵詞：聚偏二氟乙烯，中空纖維膜，淨水過濾

英文摘要：Water pipes often have rust, heavy metals, biofilms and microplastics. Purification of household water is more important now. Pojiali Health Technology Co. planned to installed the hollow fiber membrane module in the faucet. Filter suspended particles, bacteria and microplastics from tap water. The high flux hollow fiber membrane's average pore size is $0.2\ \mu\text{m}$ and outer diameter about $0.5\sim 0.8\ \text{mm}$. Add surfactant and PEG in Casting solution for increase porosity and pore size. Increase the membrane area per unit tube area to increase the flux and decrease resistance. It will uses non-toxic ABS as the housing, and epoxy resin or PU glue as a adhesive. The food utensils container packaging hygiene standard is tested according to the Food Hygiene Management Law. At last, the flux and filtration effect will be tested. The permeate will be taken for water quality testing of E. coli population, total number of colonies and turbidity.

英文關鍵詞：PVDF, Hollow fiber membrane, Water filtration

科技部補助產學合作研究計畫成果報告

PVDF 中空纖維膜應用於低壓淨水之研究

計畫編號：MOST 111-2622-E-041-003

執行期間：2022/06/01 ~ 2023/05/31

執行單位：嘉南藥理大學職業安全衛生系

計畫主持人：賴振立

共同主持人：

計畫參與人員：

處理方式：

公開方式：

☒ 不予公開

公開（如有企業配合款，須與合作企業商議同意）：

☐ 立即公開

☐ 1 年後公開

☐ 2 年後公開

中 華 民 國 112 年 8 月 7 日

中文摘要

民生用自來水管線老舊，自來水管路中常有鐵鏽等重金屬、生物膜等菌類孳生，加上自來水中被發現有塑膠微粒，因此家用水的淨水過濾顯得更重要。一般家庭多使用軟水機或 RO 過濾，成本高且使用過程需要添加鹽類。本計畫將配合廠商需求，保佳利健康公司計畫於家用水龍頭中加裝中空纖維

膜模組，以過濾自來水中懸浮微粒、細菌及塑膠微粒，因此將開發具大通量之中空纖維過濾膜模組。本計畫將利用添加界面活性劑與 PEG 於 PVDF 鑄膜液中，以增加孔隙度，並製備平均孔徑 $0.2\ \mu\text{m}$ 、外徑 $0.5\sim 0.8\text{mm}$ 之中空纖維膜。於封裝過程，增加單位管面積之膜面積來提高通量，減少阻力，達到節能效果。以無毒之 ABS 作為外殼，並使用食用級環氧樹脂或 PU 膠作為接合劑，並依據食品衛生管理法做食品器具容器包裝衛生標準做測試。最後測試通量以及過濾效果，取濾液進行大腸桿菌群、總菌落數及濁度之水質檢測。

關鍵字：聚偏二氟乙烯，中空纖維膜，淨水過濾

英文摘要

Water pipes often have rust, heavy metals, biofilms and microplastics. Purification of household water is more important now.

Pojiali Health Technology Co. planned to installed the hollow fiber membrane module in the faucet. Filter suspended particles, bacteria and microplastics from tap water. The high flux hollow fiber membrane's average pore size is $0.2\ \mu\text{m}$ and outer diameter about $0.5\sim 0.8\ \text{mm}$. Add surfactant and PEG in Casting solution for increase porosity and pore size.

Increase the membrane area per unit tube area to increase the flux and decrease resistance. It will uses non-toxic ABS as the housing, and epoxy resin or PU glue as a adhesive. The food utensils container packaging hygiene standard is tested according to the Food Hygiene Management Law. At last

, the flux and filtration effect will be tested. The permeate will be taken for water quality testing of E. coli population, total number of colonies and turbidity.

Keyword：PVDF, Hollow fiber membrane, Water filtration

一、前言

因人口成長與經濟發展的需求，依經濟部水利署統計，109 年每人每日平均生活用水量為 289 公升(108 年 284 公升)，台灣地區的供水量已少於需水量(213 億立方公尺)，未來半導體擴廠、台商回流等現象將呈現更嚴重的缺水情形，水資源回收將更為重要。水回收技術與應用淡化技術來開發輔助水源為目前各先進國家最常採用的方法。所產製的淡化水不僅用來供應民生用水、公共給水及灌溉用水等，也供應一般工業用水，同時，由於淡化水的水質較好，也可提供作為高科技半導體廠超純水的原水。

使用寶特瓶等塑膠製品，以及清洗含有塑膠成分的合成衣服時，微小的超細纖維會脫落，再隨著管線流入汙水。依據美國國家海洋暨大氣總署(National Oceanic and Atmospheric Administration)之定義，塑膠微粒(microplastics)為直徑或長度少於 5mm 的塊狀、細絲或球體的塑膠碎片，一般大於 0.5 μm 。《美國國家科學院院刊》(PNAS)研究報告指出，目前有 1100 噸的塑膠微粒漂浮在美國(USA)西部上方，這些塑膠微粒會隨著雨水落下，成了「塑膠雨」，汙染北美飲用水源。台灣環保署環境檢驗檢於 2017 至 2018 年檢測全台各地的自來水源，包含本島、離島 100 處淨水場的 123 件樣品，平均檢測值為清水每公升 0.74 根塑膠微粒(纖維)、原水每公升 2.09 根。《環境科學與技術》(Environmental Science & Technology)研究更證實，塑膠不僅僅只留在大自然中殘害野生動物，它也無形中不斷被人類吃下肚——成年人每年至少吃下 5 萬個塑膠微粒[1]。因此，針對過濾家庭生活用水中的塑膠微粒極為重要。

民生用自來水管線老舊，自來水管路中常有鐵鏽等重金屬、生物膜等菌類孳生，一般民眾用水產生疑慮，也擔心健康受影響，另外也需要每年清洗水塔或水管，因此許多家庭會加裝全戶式濾水設備，但市面上的過濾設備大多使用 RO 逆滲透、離子交換(吸附)樹脂、配合強氧化劑殺菌，但 RO 應用於飲用水尚屬合理，若生活用水使用 RO 則過於耗能耗水。離子交換樹脂吸附飽和之後須要使用酸鹼液體反洗，或用高濃度鹽水反洗，都會造成二次汙染，另強氧化劑也會腐蝕金屬管線。

水回收及家中生活用水的薄膜過濾技術屬於既節能、有效且有未來商業性之方法，欲發展中空纖維膜過濾技術則需從膜材開發及模組設計改良著手；然而欲利用商業化結晶型高分子薄膜從事薄膜過濾之應用研究，則會面臨兩個問題：

(1) 商業化薄膜之孔洞、孔隙結構、厚度等表面性質無從選擇，未能適切滿足薄膜過濾所需之特性；
(2) 價格高昂，平均來說一平方呎(100 μm 厚)要價約數千元甚至數萬元不等。(3)通量過低，因此需要加壓，造成耗電，且為了耐高壓，薄膜的機械強度必須增加，孔隙度必須犧牲的難題。因此從實用或經濟效益來看，都值得去開發具備高孔隙度、且高透過率之結構，輔以表面改質技術，用於發展高效率且節能之中空纖維膜過濾技術技術。

中空纖維膜過濾具有以下優點：(1) 中空纖維膜具有高機械強度，可耐高壓(2)撓曲度高(3)可設計支撐層較薄，使通量提高(4)封裝容易等。因此本計畫將製備疏水性 PVDF 中空纖維膜，應用於中空纖維膜過濾技術，期望對水回收及水處理應用方面提供新穎節能的處理方式。

二、研究目的

本計畫將配合廠商需求，以濕式相轉化法製備高通量 PVDF 中空纖維膜，並封裝成模組應用於民生家庭之水龍頭中，目的為過濾水中鐵屑、泥沙、細菌(0.3~10 μm)、塑膠微粒等物質。期望製備出具有以下特性的中空纖維膜組

1. 低壓下仍具高通量，本計畫的中空纖維膜組，截面積為 20 cm^2 ，期望在一般自來水壓力下(1 kg/cm^2)，通量可達到 3000 $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ ；沒有壓力的自然流體，仍具有 10 L/h 以上的通量。
2. 細菌多為 0.3~10 μm ，因此本計畫目的為過濾水中細菌，因此計畫利用添加界面活性劑，使孔隙度增加，製備平均孔洞為 0.2 μm 之中空纖維膜。
3. 配合廠商的淨水設備，在截面積為 20 cm^2 的空間中，盡可能封裝數量最多之中空纖維膜，因此中空纖維膜外徑需縮小，目標小於 0.8mm。
4. 封裝測試：本系統將封裝成外壓型中空纖維膜模組，由於廠商淨水設備將應用於家庭民生用，因此需要使用無毒之 ABS 材質作為外殼，並比較以環氧樹脂膠與熱固性聚氨酯(thermosetting PU)的封裝效果、爬膠高度與速度、及使用壽命等。
5. 測試過濾效果：測試通量、過濾前後，大腸桿菌及總菌落數、濁度以及塑膠微粒濃度等。
6. 長時間測試，以自來水與模擬汙水測試長時間使用之流量變化，模擬一家四口一天用水量 1000L，連續操作 60 天(60000L)之過濾效果與通量變化。

三、文獻探討

薄膜分離概述

近年來，以薄膜技術應用於化學工業、生物技術及製藥業，因具有高選擇性、高效率且節省能源等優點，而被視為是最快速且有效程序。如表一薄膜常以孔徑大小作為分離的依據，例如：微濾(microfiltration, MF, 孔徑 0.1 μm)、超濾(Ultrafiltration, UF, 孔徑 0.01 μm)、奈濾(Nanofiltration, NF, 孔徑 0.001 μm)、逆滲透(Reverse Osmosis, RO, 孔徑 0.0001 μm)等技術[2]。

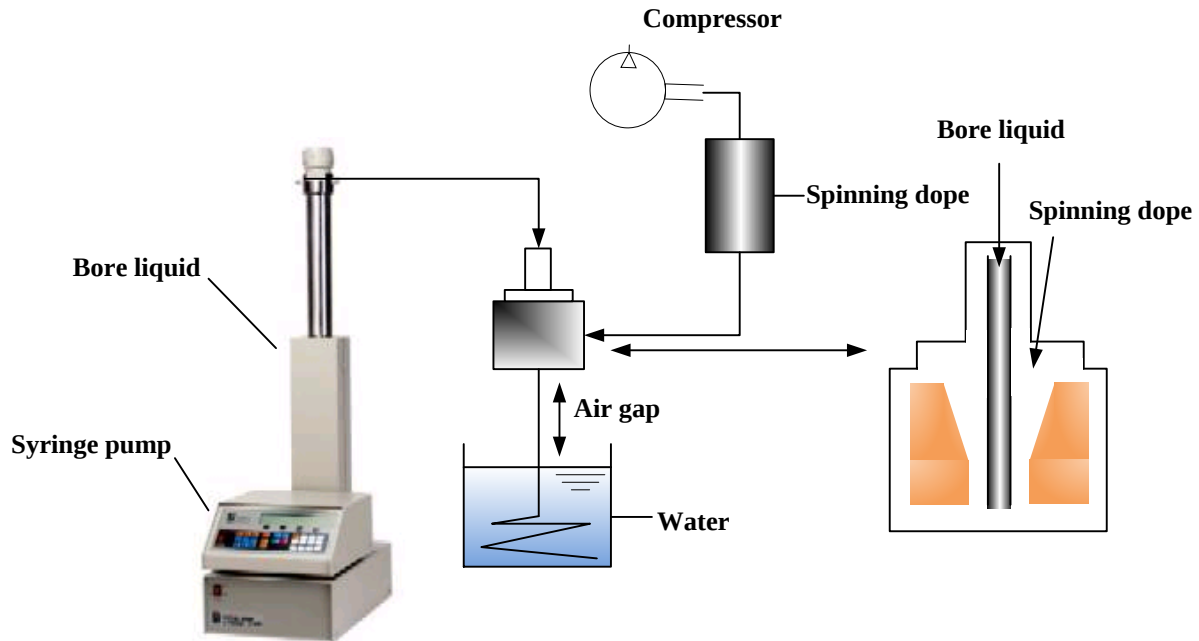
表一 薄膜種類[3]

薄膜技術	孔徑	驅動力	傳輸機制	應用
微過濾(MF)	0.05~10 μm	1~2 bar	過濾	淨水、去除細菌、濃縮
超過濾(UF)	0.001~0.05 μm	2~5 bar	過濾	分離高分子混合物
奈米過濾(NF)	<2.0 nm	5~15 bar	選擇性吸附	軟化、脫色、濃縮
逆滲透(RO)	<1.0 nm	15~100 bar	溶液和擴散	海水淡化

四、研究方法

(1) PVDF 中空纖維膜之製備

本計畫PVDF 中空纖維膜係以濕式紡絲法進行紡絲(如圖二所示)，將PVDF+介面活性劑 (18~20 wt.%) /NMP紡絲液(dope solution)和 NMP/Water(80/20~0/100)之芯液(Bore liquid)經不同內外徑之紡嘴(Spinneret OD/ID:0.83/0.25)擠押出後，以不同氣距(Air gap)高度(0~10 cm)進入凝聚槽水中固化成膜。並將紡製好的中空纖維膜靜置於水中48 hr，再浸於甲醇溶液2 hr以去除殘留溶劑，隨後真空乾燥24 hr。

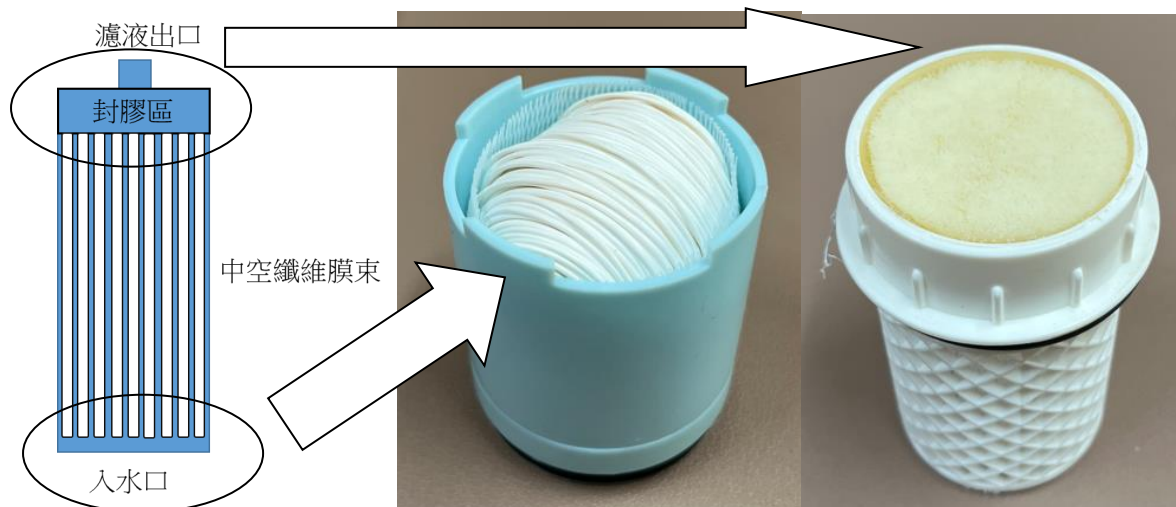


圖二 Hollow fiber spinning apparatus.

表 2 紡絲條件

(2) 中空纖維膜模組之封裝與測試

試驗模組是將100根以上之中空纖維膜裝入內徑42 mm之ABS管內，以環氧樹脂(Epoxy adhesives)彌封防止洩漏，並裝置DCMD系統如圖三，冷熱端進料以同向流的方式，從下方流進垂直置放在機台上的管狀模組，目的是為了讓溶液能注滿模組及管膜，在冷熱端進流處加裝溫度及壓力感測器，藉以觀察溫度差異較大的管測流體其進出口溫度變化，並記錄觀察滲透之通量及電導度。



圖三. 中空纖維膜模組封裝示意圖

過濾水質測試:

(3)水中大腸桿菌群檢測方法—濾膜法 (環境檢驗所-NIEA E202.55B):

用濾膜檢測水中好氧或兼性厭氧、革蘭氏染色陰性、不產芽孢之大腸桿菌群 (Coliform group) 細菌。該菌群細菌在含有乳糖的 LES Endo agar 或含有乳糖的 m-Endo broth 培養基吸收襯墊上，於 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 培養 24 ± 2 小時會產生具金屬光澤菌落，以計算水中大腸桿菌群濃度。

(4) 水中總菌落數檢測方法—濾膜法(環境檢驗所-NIEA E205.57B):

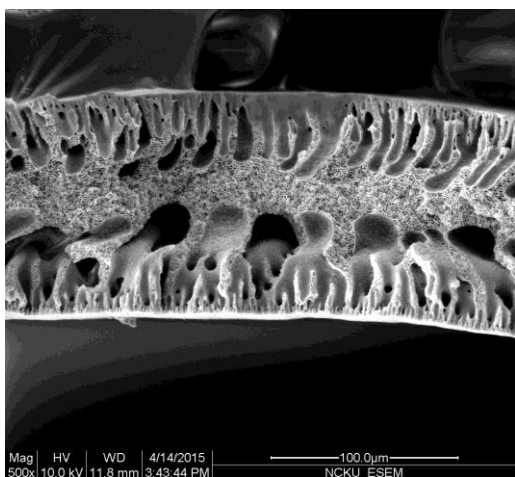
本方法係使用濾膜過濾水樣，於 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 以 m-HPC 培養基培養 48 ± 3 小時後，計數水中好氧及兼性厭氧異營菌。

(5) 水中塑膠微粒檢測: 【尼羅紅染色法】尼羅紅有親油性，可以溶於乙醇，於 75°C 下避光染色 30 分鐘上色將塑膠微粒染色，且在綠光波長下(495–570nm) 能被激發至特定光波段。使用物鏡 10X、曝光 300ms、NIS-Elements AR 程式進行設定，在顯微鏡下以用綠光照射並拍攝，利用拍攝結果計算塑膠微粒數量與濃度。

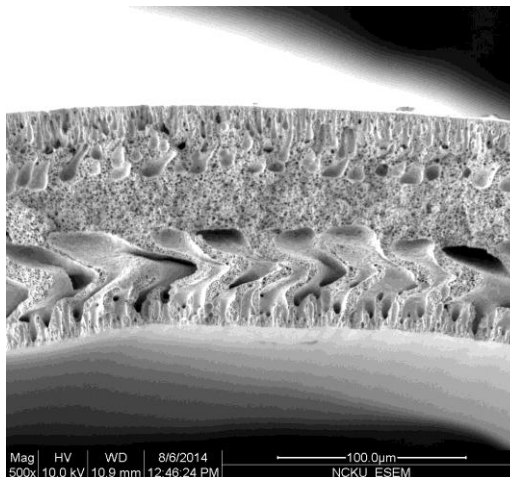
五、結果與討論

1. 鑄膜壓力結構變化

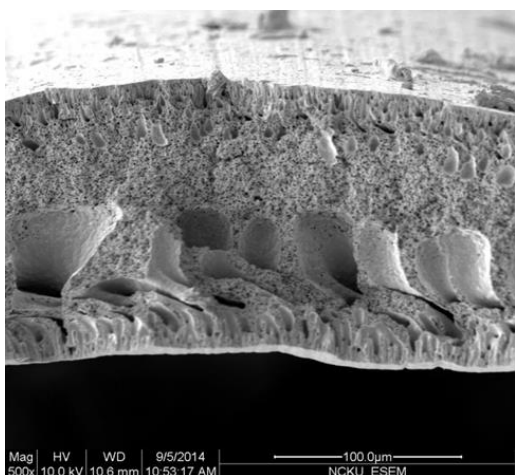
鑄膜液中 PVDF 薄膜結構壓力變化如圖 2 之側視SEM照片所示，鑄膜壓力對於膜壁影響並無明顯的變化，其結構在 3.5 psi 壓力以上時支撐層孔洞由指狀結構轉變為巨孔結構，支撐層為海綿狀結構，支撐層的厚度隨鑄膜液壓力增加而變厚。



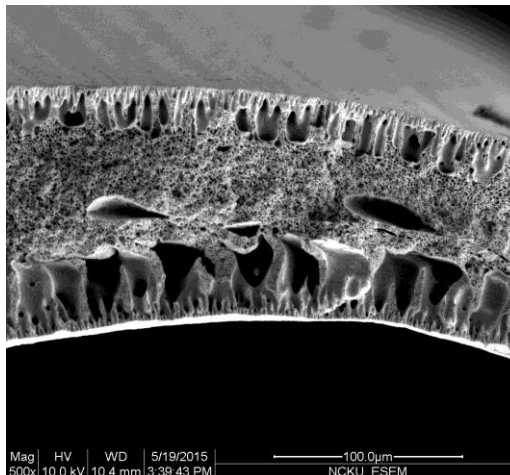
鑄膜壓力2.5 psi



鑄膜壓力3 psi



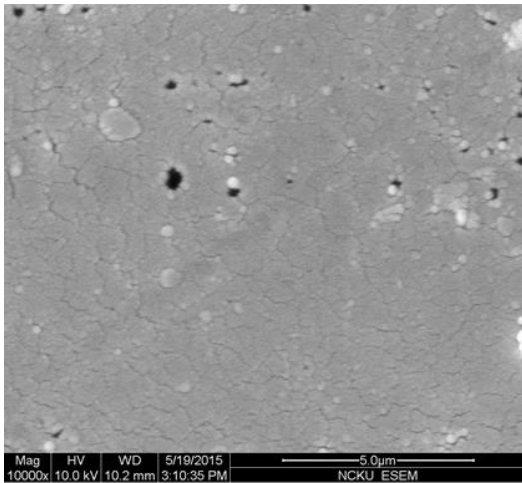
鑄膜壓力3.5 psi



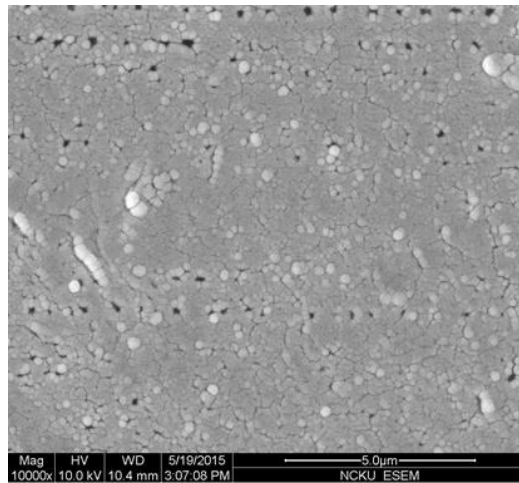
鑄膜壓力4 psi

2、鑄模壓力表面變化

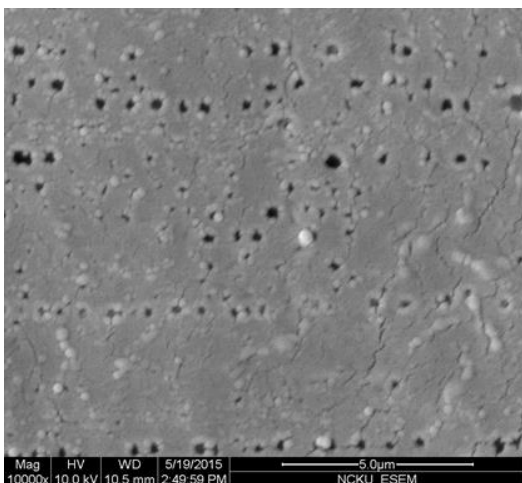
表面結果如圖3所示，鑄膜壓力2.5psi時薄膜表面平滑並無明顯孔洞產生，而在3.5psi時隨著壓力增加，表面逐漸產生孔洞之跡象，表面孔洞大小約在 $0.172\sim 0.258\ \mu\text{m}$ 之間。



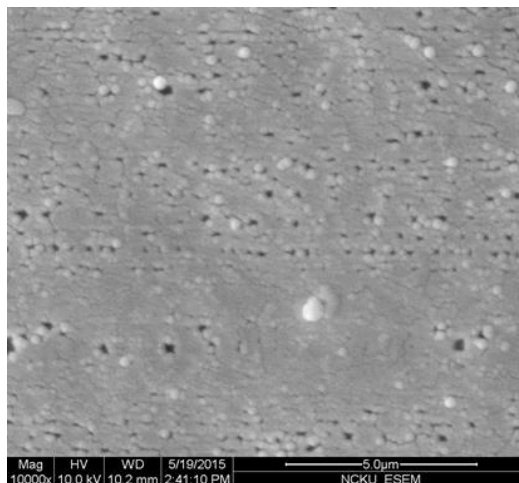
鑄膜壓力2.5 psi



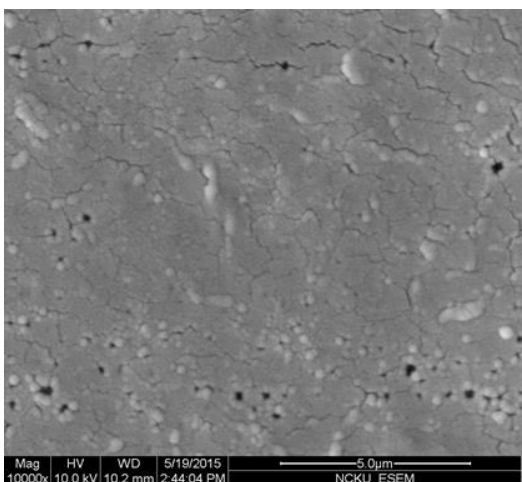
鑄膜壓力3 psi



鑄膜壓力3.5 psi



鑄膜壓力4 psi



鑄膜壓力4.5 psi

圖3 鑄膜壓力變化之膜表面SEM照片

3. 無壓膜過濾效果測試

首先將PVDF中空纖維膜封裝為無壓膜組，取水樣進行過濾效果測試，汗水水樣以學校辦公室地面拖地後清洗拖把後之水體，汗水水樣及過濾後水樣之濁度、總菌落數、及大腸桿菌群結果如表3，地面拖地後之水樣，濁度為4.48及8.61 NTU，總菌落數為 2.4×10^3 及 6.7×10^3 CFU/100 ml，大腸桿菌群濃度為 1以及12 CFU/100 ml。經過無壓膜組只靠重力的過濾後，濾液的水質外觀清澈透明，濁度分別為0.01及0.02 NTU，總菌落數皆小於5 CFU/100 ml，大腸桿菌群濃度皆小於 1 CFU/100 ml，可見過濾效果顯著，PVDF中空纖維UF膜的膜孔洞約為0.1~0.2 μm ，皆小於總菌落及大腸桿菌，因此可以有效過濾去除水中總菌及大腸桿菌。UF膜對於水中的懸浮微粒也具有良好的去除效果，因此水中濁度可以有效降低。

(1) 汗水水樣過濾效果測試：

表 3 無壓膜過濾結果

	檢測項目	單位	水樣 1	水樣 2
汗水水樣	濁度,	NTU	4.48	8.61
	總菌落數	CFU/100 ml	2.4×10^3	6.7×10^3
	大腸桿菌	CFU/100 ml	<1	1.2 x10
過濾後水樣	濁度,	NTU	0.01	0.02
	總菌落數	CFU/100 ml	<5	<5
	大腸桿菌	CFU/100 ml	<1	<1

(2) 連續過濾 20 次效果測試：

接下來測試長時間及多次數的無壓膜過濾，首先取得汗水水樣，同樣以辦公室及教室的地板拖地後清洗水體，該水體的平均水質狀況如表 4 所示。

表4 無壓膜連續過濾20次結果

	檢測項目	單位	水樣 1	水樣 2
汗水水樣	濁度,	NTU	21.7	38.2
	總菌落數	CFU/100 ml	3.1×10^4	7.2×10^4
	大腸桿菌群	CFU/100 ml	1.5 x10	6.3 x10
過濾後水樣	濁度,	NTU	0.02	0.07
	總菌落數	CFU/100 ml	<5	<5
	大腸桿菌群	CFU/100 ml	<1	<1

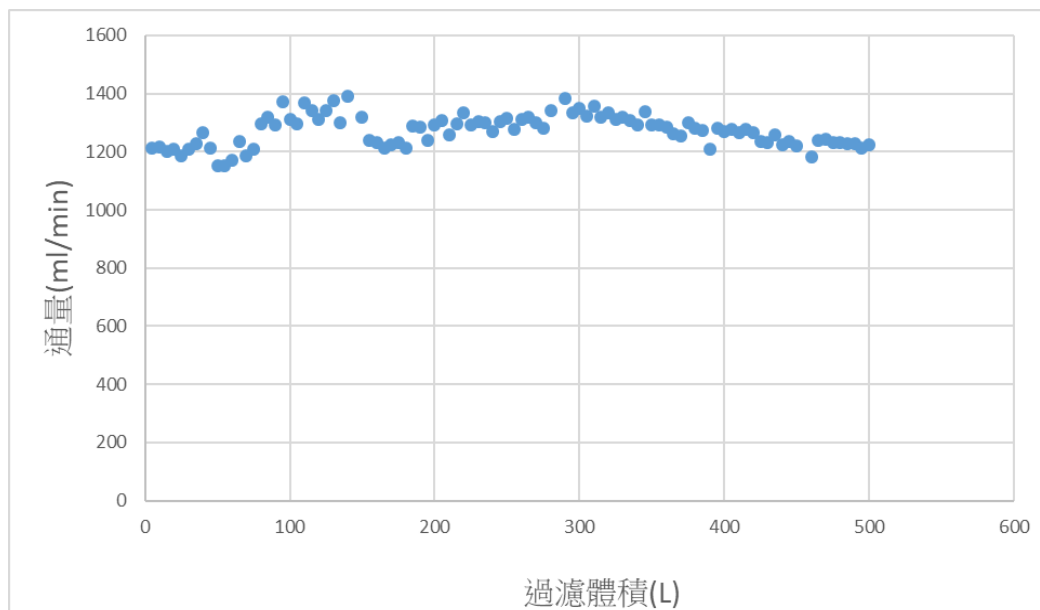
經過 20 次的操作過濾，經過無壓膜組只靠重力的過濾後，原水樣的濁度為 21.7 及 38.2 NTU，總菌落數為 3.14×10^3 及 7.2×10^3 CFU/100 ml，大腸桿菌群濃度為 15 以及 63 CFU/100 ml。多次過濾後的水樣濁度為 0.02 及 0.07 NTU，總菌落數皆小於 5 CFU/100 ml，大腸桿菌群濃度皆小於 1

CFU/100 ml。可見本無壓膜可以連續多次的操作。

5. 耐久性測試：

(1) 苛刻試驗：

接下來是耐久性測試的部分，取水樣後每次過濾 2 公升汙水水樣，共 250 次，總共過濾 500L，過濾通量變化如下



圖四、250 次過濾之通量變化

每次過濾 2L 的過程中量測通量並記錄，250 次的操作中最高通量為 1390 ml/min，穩定後最低通量為 1183 ml/min，為最高通量之 85%。最後一次過濾後之水質如下表所示，總菌落數皆小於 5 CFU/100 ml，大腸桿菌群濃度小於 1。由此可知無壓膜可以多次並連續操作過濾，依然可以得到低濁度及除菌的優良效果。

檢測項目	單位	過濾後
濁度,	NTU	0.01
總菌落數	CFU/100 ml	<5
大腸桿菌群	CFU/100 ml	<1

(2) 逆洗濾心測試：

清洗後 PVDF 中空纖維膜濾心之通量: 1319 ml/min
與過濾後水質

檢測項目	單位	過濾後
濁度,	NTU	0.01
總菌落數	CFU/100 ml	<5
大腸桿菌群	CFU/100 ml	<1

計畫產出成果簡述：請以文字敘述計畫非量化產出之技術應用具體效益。 (限 600 字以內)	自行製備 PVDF 中空纖維膜，以添加 PEG，控制鑄模壓力、芯液流速，製成高通量中空纖維膜，並組裝成測試膜組。經測試後，能有效過濾水中總菌落數、大腸桿菌群濃度、濁度、塑膠微粒，並維持高通量。本計畫將與廠商合作應用實拖把水之過濾設備，將來可應用於全戶式過濾設備及野外淨水設備。
請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估	☒達成目標 ☐未達成目標（請說明，以 100 字為限） ☐實驗失敗 ☐因故實驗中斷 ☐其他原因 說明：
本研究具有政策應用參考價值	☒否 ☐是，建議提供機關 (勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關)
本研究具影響公共利益之重大發現	☒否 ☐是 說明：(以 150 字為限)

111年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：賴振立			計畫編號：111-2622-E-041-003-		
計畫名稱：PVDF中空纖維膜應用於低壓淨水之研究					
成果項目			量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)
國內	學術性論文	期刊論文	0	篇	
		研討會論文	0		
		專書	0	本	
		專書論文	0	章	
		技術報告	0	篇	
		其他	0	篇	
國外	學術性論文	期刊論文	0	篇	
		研討會論文	0		
		專書	0	本	
		專書論文	0	章	
		技術報告	0	篇	
		其他	0	篇	
參與計畫人力	本國籍	大專生	0	人次	
		碩士生	2		嘉南藥理大學環工系詹適宏、謝嘉旂
		博士生	0		
		博士級研究人員	0		
		專任人員	0		
	非本國籍	大專生	0		
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士級研究人員	0		
		專任人員	0		
其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)					

本產學合作計畫研發成果及績效達成情形自評表

成果項目		本產學合作計畫預估研究成果及績效指標 (作為本計畫後續管考之參據)	計畫達成情形
技術移轉		預計技轉授權 1 項	完成技轉授權 1 項
專利	國內	預估 0 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
	國外	預估 0 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
人才培育		博士 0 人，畢業任職於業界 0 人	博士 0 人，畢業任職於業界 0 人
		碩士 2 人，畢業任職於業界 0 人	碩士 2 人，畢業任職於業界 0 人
		其他 0 人，畢業任職於業界 0 人	其他 0 人，畢業任職於業界 0 人
論文著作	國內	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		研討會論文 0 件	發表研討會論文 0 件
		SCI論文 0 件	發表SCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 0 件
	國外	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		學術論文 0 件	發表學術論文 0 件
		研討會論文 0 件	發表研討會論文 0 件
		SCI/SSCI論文 0 件	發表SCI/SSCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 0 件
其他協助產業發展之具體績效		新公司或衍生公司 0 家	設立新公司或衍生公司(名稱):
計畫產出成果簡述： 請以文字敘述計畫非量化產出之技術應用具體效益。 (限600字以內)		自行製備PVDF中空纖維膜，以添加PEG，控制鑄模壓力、芯液流速，製成高通量中空纖維膜，並組裝成測試膜組。經測試後，能有效過濾水中總菌落數、大腸桿菌群濃度、濁度、塑膠微粒，並維持高通量。本計畫將與廠商合作應用實拖把水之過濾設備，將來可應用於全戶式過濾設備及野外淨水設備。	
請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估		☒ 達成目標 ☐ 未達成目標 (請說明，以100字為限) ☐ 實驗失敗 ☐ 因故實驗中斷 ☐ 其他原因 說明：	
本研究具有政策應用參考價值		☒ 否 ☐ 是，建議提供機關	

	(勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關)
本研究具影響公共利益之重大發現	☐ 否 ☐ 是 說明：(以150字為限)