

電紡奈米纖維複合膜應用於直接接觸式薄膜蒸餾系統

黃盟舜，工研院材料與化工研究所資深研究員
林宏璋，臺灣科技大學材料科學與工程系研究生
胡發鈞，工研院材料與化工研究所研究員
何佳樺，工研院材料與化工研究所研究員
楊翠容，工研院材料與化工研究所研究助理
張詠瑄，工研院材料與化工研究所研究助理

摘要

本研究採用靜電紡絲(electrospun)技術，製備可應用於直接接觸薄膜蒸餾系統的奈米纖維複合膜，電紡液以聚二氟乙烯-六氟丙烯[poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP]為主要原料，並添加具有低熱傳導率的無機疏水性中孔洞二氧化矽粒子，製備高孔隙率、低孔徑、高疏水性的纖維複合膜，並採用直接接觸式薄膜蒸餾系統(direct contact membrane distillation, DCMD)，針對所配置的模擬海水進行脫鹽效能評估。本研究主要探討脫鹽效能及薄膜性能參數，如：產水導電度、滲透通量、溫度極化係數、熱傳導係數等，並於長時間操作下評估薄膜的滲透通量變化及結垢現象，進而與商品化薄膜進行比較。研究結果發現，薄膜蒸餾系統對於水質接受度高，且脫鹽率可達 99% 以上，同時具備設備簡單、操作容易、常壓操作、初設成本低、分離效率高及前處理需求低等優勢。

關鍵字：靜電紡絲、中孔洞二氧化矽，複合薄膜、直接接觸式薄膜蒸餾、脫鹽

一、前言

海水淡化技術是運用科技手段除去海水中大部分鹽類，使處理後的原水符合規定標準的淡化技術及過程，其原理是利用能源將鹽水分離成兩部分，一部分是含鹽量極少的淡水，另一部分則是含鹽量高的鹵水，而達成淡化之目的，其中淡化所用的原水主要是海水，此外還有廢水及鹹水等(喬世珊, 2007)(Charcosset et al., 2009)。海水淡化技術主要分為兩類，其一為相轉移(熱能)，包含多段閃沸法(multi-stage flash, MSF)、多效蒸餾法(multi-effect distillation, MED)、蒸氣壓縮法(vapor compression, VC)、冷凍法(Freezing)等，其二為薄膜分離過程，包含逆滲透法(reverse osmosis, RO)、電透析法(electrodialysis, ED)，其中較特殊的則為薄膜蒸餾法，此法是同時利用熱能與薄膜分離達到淡化的技術(Dow et al., 2008)。目前全球的飲用水大多以逆滲透處理，然而，逆滲透設備只能產出 70~75% 的淡水，並產出 25~30% 的高濃度鹽水，針對逆滲透的鹵水，必須找到處理的方法，增加逆滲透廢液的回收，並加強對於過濾廢液(高濃度鹵水)的回收機制，而薄膜蒸餾系統在此方面預期會有優異的處理效果(Qtaishat et al., 2009)。

利用靜電紡絲法製作出的奈米纖維薄膜，因薄膜呈現出獨特的三維立體網狀

結構，並且利用不織布結構與奈米纖維薄膜的高孔隙率、高比表面積、高疏水性與低孔徑的特性來增進過濾效能，達到符合高導電度廢水回收再利用的水質標準。本研究針對所開發的電紡奈米纖維複合膜應用於薄膜蒸餾系統進行評估，預期能提高模組過濾效能，期能成為高效能、低耗能及低成本的海水淡化技術。薄膜蒸餾具備多項優點，對於非揮發性溶液之過濾性高，比起其他蒸餾系統具有低的操作溫度，而驅動壓力也比其他的薄膜分離系統低(黃盟舜，2011)(施鈞瀚，2011)，儘管具備這些優點，薄膜蒸餾仍然未商業化，及具備大規模的產水設備，因為相對於已經產業化的逆滲透系統，其產水滲透通量仍低。換句話說，薄膜蒸餾系統的薄膜，必須具備低的熱傳性質，及高的質量傳輸與滲透通量(Zhang et al., 2010)。由前述中提到薄膜蒸餾用薄膜須具備低熱傳導性質，本研究將 PVDF-HFP 之電紡液中加入疏水性中孔洞二氧化矽粒子(hydrophobic mesoporous silica)，使電紡奈米複合膜的熱傳導性質降低，如圖 1 所示，隨著複合膜中孔洞二氧化矽粒子之含量越高，熱傳導係數隨之降低。

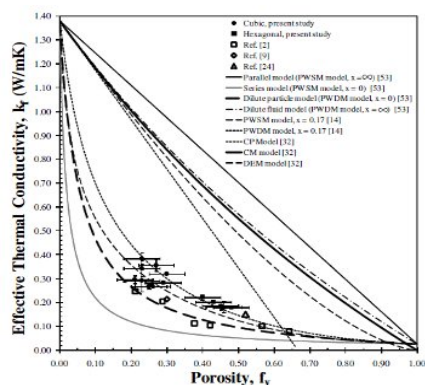


圖 1、二氧化矽的孔隙率與熱傳導率之比較圖

薄膜蒸餾系統所適用的薄膜材料一般為疏水性的高分子聚合體薄膜，最常使用的高分子材料為聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE)、聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚丙烯(polypropylene, PP)及聚乙烯 (polyethylene, PE)。共聚合物高分子常見的有聚二氟乙烯-六氟丙烯poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF-HFP)及聚二氟乙烯-四氟乙烯[poly(vinylidene fluoride-co-tetra- fluoroethylene)]。相較之下，共聚合物高分子具更好的疏水性，更符合薄膜蒸餾用之薄膜需求(Zhang et al., 2010)，如表1所示，其中以PTFE的耐氧化性及化學穩定性最佳，疏水性最好，且容易以拉伸法製備中高孔隙度又具機械性質的微孔膜，平均孔徑大小約為0.2~1 μm ，然而PTFE成本高，且受限於薄膜製備的方式，目前尚無法製備出PTFE的中空纖維膜，所以膜組的處理面積小，總處理量少，因此較少人將PTFE薄膜應用在薄膜蒸餾上。PVDF是在常溫下可以用溶劑溶解的高分子，可以藉由相分離法控制薄膜結構、孔隙度及孔徑，因此在薄膜製備上較PTFE容易，除了平板及管狀膜的形式，亦可製備成中空纖維膜的形式，且PVDF本身也有極佳的耐熱性跟疏水性質，因此為近幾年來學者積極開發的薄

膜蒸餾材料。目前用來控制PVDF結構的方法，有在聚合物溶液裡面添加親水性高分子PVP或LiCl等鹽類來控制孔洞大小(Elashmawi et al., 2008) (Simone et al., 2010)，利用溶劑與非溶劑的組成來控制孔洞結構及孔隙度，利用高溫退火的方式增加機械強度，近年來也有人利用聚合物溶液的溶解溫度來控制PVDF薄膜結構與結晶形態(唐娜，2003)，使其有極高的機械性質及孔隙度，然而PVDF膜應用在薄膜蒸餾仍處於研究階段，尚無法商業化應用。相較於PTFE及PVDF兩氟系高分子材料，PP膜的疏水性質及耐化性中等，但熱穩定性較差，由於成本低廉，較具備市場競爭力，且PP膜可以利用熱誘導式相分離的方法製備，因此亦可控制孔徑、孔隙度、結構及孔徑分佈，也可製備成具機械強度的中空纖維膜的形式，目前市面上已有許多適合用在薄膜蒸餾的PP平板膜及中空纖維膜模組(唐娜，2003) (Khayet et al., 2011)。

表 1、薄膜蒸餾膜常見高分子之特性

特性	PTFE	PVDF	PP
表面張力(N/m)	25~33×10 ₋₃	23~34×10 ₋₃	40×10 ₋₃
耐化性	最佳	可	次佳
熱穩定性	最佳	次佳	可
結構控制	難	易	可
熱傳導(W/mK)	0.24~0.45	0.21~0.36	0.16~0.25
製備方式	燒結法、拉伸法	相分離法	拉伸法、熔融紡絲法、 熱誘導式相分離法
價格	貴	次貴	可
膜組形式	平板膜	中空纖維 平板膜	平板膜、中空纖維膜
常見的製造商	Gelman, Osmonics, Millipore, Sartorius, Gore, Teknokra	Millipore	Sartorius, Osmonics, Gelman, Membrana, HoechstCleanese, 3M, AkzoNobel, Enk Microdyn, Enka A.G.

(李佳玲，2012)

針對薄膜材料適用性主要評估如下：

- (1) 孔隙率(porosity) (Alklaibi et al., 2004)：薄膜的孔隙率與滲透通量成正比，這是因為孔隙率高的薄膜能提供氣體分子更大的蒸發空間。孔隙率之定義為薄膜孔洞的體積除以所有體積，通常以 ϵ 表示。當 ϵ 值愈大，表示薄膜有效之蒸發表面積愈大，將直接影響到滲透量的大小，通常 ϵ 在 65%~85%之間。
- (2) 薄膜孔徑大小(pore size) (Khayet et al., 2011)：薄膜孔徑大小會影響滲透量的大小，孔徑大小範圍一般在 0.1~1 μ m 之間，會隨製作方法的不同，而有不同範圍的孔徑大小。
- (3) 薄膜厚度(membrane thickness) (Alklaibi et al., 2004)：薄膜一般用單層薄膜，薄膜厚度與質傳、熱量傳輸速度成反比，薄膜厚度將影響到蒸氣擴散之長度，相對影響到滲透量，一般薄膜厚度在 0.05~0.25 mm 之間。另外薄膜厚度也影響薄膜的強度，故薄膜的製程中，厚度的控制為重要的因素。另外多層薄膜

則是具有高質量傳輸的優點，但易損失熱量，必須以疏水性層再加上親水層薄膜來改善。

- (4) 熱傳導性(thermal conductivity) (Khayet et al., 2011)：薄膜要求熱傳導性要低，大多數的疏水性高分子都具有類似的熱傳係數。而目前商業化薄膜的熱傳係數則介於 0.04~0.06 W/mk 之間。

在本研究中利用靜電紡絲技術，並添加疏水性中孔洞二氧化矽粒子，製備奈米纖維膜，達到高孔隙率、低孔徑、高疏水性、低熱導係數的纖維複合薄膜，並應用於直接接觸薄膜蒸餾系統，與目前商品薄膜進行比較，期望達到更佳之表現。

二、實驗材料與流程

2-1 實驗材料

本研究使用的材料包括：聚二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)、二甲基甲醯胺 (DMF)、丙酮 (Acetone)、三乙基苄基氯化銨 (TEBAC)、疏水性中孔洞二氧化矽粒子 (particle size: 90~148 nm)、商品化過濾膜 (PTFE, Millipore)。分析儀器則有掃描式電子顯微鏡 (SEM, SEM S360, Cambridge)、精密天秤 (Prceisa 205A)、接觸角測定儀(mode GH-100)、孔徑分析儀 (CFP-1200AE, PMI)、真實密度測試儀 (Micromeritics, AccuPyc 1330)、熱傳導分析儀 (Hot Disk TPS 2500)。

2-2 實驗流程

將聚二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)溶解分散於二甲基甲醯胺 (DMF)中，並加熱至 80 以磁石攪拌均勻後，待至冷卻後加入丙酮與疏水性中孔洞二氧化矽粒子以磁石攪拌均勻，並倒入收集瓶中靜放 24 小時至紡絲液中之氣泡消除，即完成紡絲溶液之製備。將製備完之紡絲溶液倒入注射針筒中，裝上不同號數的紡絲針頭 (直徑 0.6 mm~0.16 mm)，並設定供應電壓為 30 千伏特(kV)，紡絲擠出流速為 1 mL/hr，噴絲距離為 15~25cm，溫濕度控制在 25 /40%。薄膜蒸餾測試模組如圖 2 所示，薄膜實際有效面積為 37 cm²，流道體積為 740 cm³，分別使用加熱器與冷凝機進行溫度控制，溫度差維持 40 (高溫側 70 /低溫側 30)，進而探討其導電度、通滲透量、產水量、溫度極化係數及熱傳導係數等。

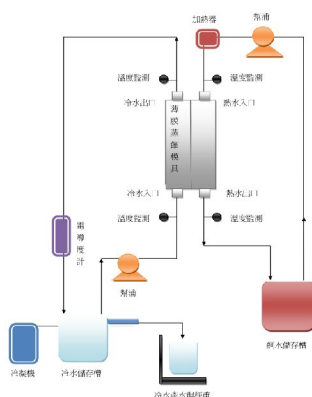


圖 2、薄膜蒸餾模組示意圖

三、結果與討論

3-1 靜電紡絲參數設定

首先調整 PVDF-HFP 紡絲溶液濃度 15~20 wt.%，隨著濃度增加，纖維直徑逐漸上升，珠狀物也隨著纖維的成型而隨之減少，最佳條件之濃度為 17 wt.%。歷年文獻中提及以混合溶劑 DMF 及丙酮可對於珠狀物的消除有大幅度的幫助，因此將 DMF 及丙酮調整為比例 8:2 wt% 的混合溶劑進行實驗，由於丙酮具有良好的揮發性可增加紡絲溶液的揮發性，使得纖維成形性提高，同時使得珠狀物完全消失。再則，因為 PVDF-HFP 材料本身黏度高，容易導致流動性不佳，造成紡絲時易紡性下降，而添加丙酮之後，可使紡絲溶液的黏度大幅度下降，對於成紡性有一定程度上的幫助，如圖 3 所示，為有無添加丙酮的 SEM 比較圖。

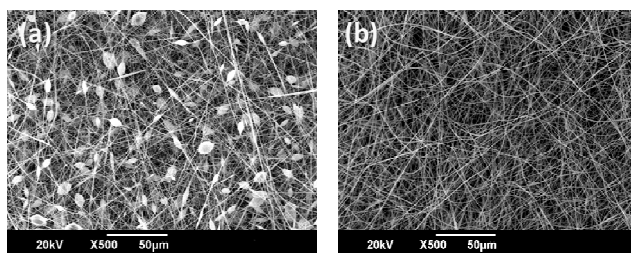


圖 3、紡絲溶液中(a)無添加與(b)有添加丙酮之成紡性比較圖

3-2 工作距離探討

靜電紡絲設備之工作距離是指針頭與收集器之間的距離，本研究固定紡絲溶液濃度 17 wt.%、供應電壓 30 千伏特(kV)、紡絲擠出流速 1 mL/hr、收集器轉速 1,000rpm、溫濕度控制在 25 /40%，再調控距離為 15、20、25 cm，探討對於纖維形態之影響。結果顯示，隨著工作距離愈長，纖維直徑愈小，但收集距離過長，易造成纖維收集不易，工作距離從 15 cm 增加到 25 cm，平均纖維直徑僅下降 42 nm，顯現出距離對纖維直徑影響不大，故收集距離便以 15 cm 為最佳參數條件。

3-3 有機鹽類添加

於紡絲溶液中添加有機鹽類 (benzyl triethyl ammonium chloride, TEBAC)，其目的是為了讓纖維細度下降，纖維更均勻化，並增加紡絲溶液導電性，使得收集面積增加。於 3-2 的參數條件控制下，經添加鹽類後發現，纖維直徑由 364nm 降至 250nm，如圖 4 所示，纖維直徑均勻度上升，而收集面積之寬度也增加 3cm。

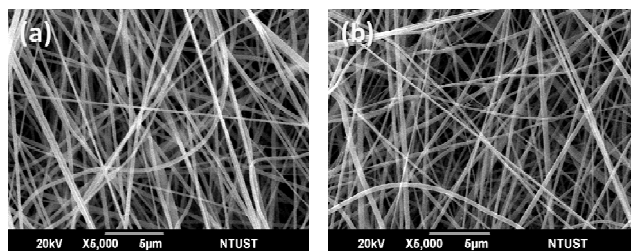


圖 4、紡絲溶液中(a)無添加與(b)有添加有機鹽類(1 wt.%)之成紡性比較圖

3-4 疏水性中孔洞二氧化矽粒子添加

固定前述之實驗最佳條件濃度 17 wt.%、電壓 30kV、幫浦流速 1 mL/hr、溶劑(DMF:Acetone= 8:2)、有機鹽類 TEBAC 1 wt.%、收集轉速 1,000 rpm，並固定紡絲液量，分別添加 0 wt.%、10 wt.%、20 wt.% 疏水性中孔洞二氧化矽粒子，完成的電紡奈米纖維複合膜進行接觸角分析，結果顯示，出隨著添加量增加，薄膜表面接觸角越大。如圖 5 所示，為其中孔洞二氧化矽粒子與複合膜型態圖。

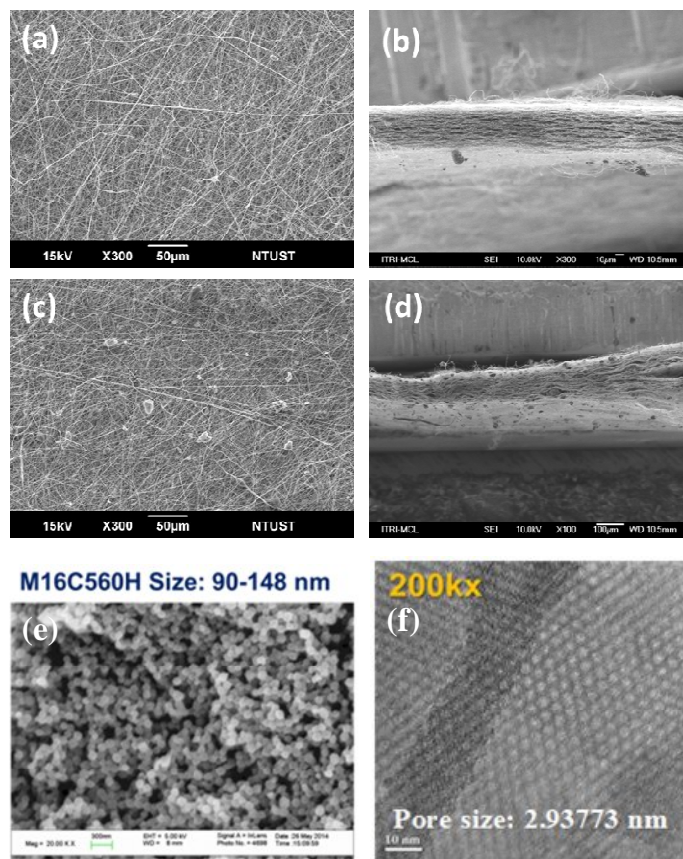


圖 5 (a)與(b)無添加之 PVDF-HFP 纖維表面與側面結構圖，(c)與(d)添加 20 wt.% 疏水性中孔洞二氧化矽粒子之 PVDF-HFP 纖維表面與側面結構圖，(e)與(f)為無機疏水性中孔洞二氧化矽粒子表面與側面結構圖

3-5 奈米纖維薄膜孔徑分析

由於本實驗選用之中孔洞二氧化矽粒子會造成團聚現象導致平均粒徑大於纖維直徑，藉由表 2 得知未添加中孔洞二氧化矽粒子的電紡奈米纖維膜平均孔徑為 $0.37 \mu\text{m}$ ，隨著中孔洞二氧化矽粒子添加量增加至 $0.64 \mu\text{m}$ ，本研究為了要符合薄膜孔徑條件，把電紡纖維薄膜製作成三明治結構的型態，把有添加中孔洞二氧化矽粒子的電紡纖維膜夾附於內層，形成 SES 結構電紡纖維膜，再將其與相同基重未添加矽粒子電紡膜在相同的參數條件下，進行薄膜蒸餾系統之探討。

表 2、改變中孔洞二氧化矽粒子於 PVDF- HFP 之添加量下的平均孔徑變化

薄膜種類 測定項目	PVDF-HFP 0 wt% Silica 纖維膜	PVDF-HFP 10 wt% Silica 纖維膜	PVDF-HFP 20 wt% Silica 纖維膜	SES Silica 纖維膜
平均薄膜孔徑 (μm)	0.37	0.41	0.64	0.34

3-6 奈米纖維複合膜於薄膜蒸餾系統之應用

將本研究所開發的奈米纖維複合膜(PVDF-HFP, pore size: 0.37~0.64 μm)與商品化薄膜(PTFE, pore size: 0.22 μm)應用於薄膜蒸餾系統,配置導電度 5 mS/cm 的食鹽水為模擬海水,實驗時間為 20 小時,設定溫差 40°C,蠕動幫浦流速 140 mL/min。飼水端加熱器固定 70°C,並固定補水 70°C 使食鹽水濃度固定,而飼水出水之濃鹵水則由量筒收集,每 30 分鐘測定導電度。冷水端則使用去離子水,初始冷水電導度為 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$,冷水冷凝裝置固定 30°C,每 30 分鐘量測導電度,初始體積為 600 mL。圖 6 為 SES 結構電紡纖維膜、相同基重未添加中孔洞二氧化矽粒子電紡纖維膜與商品化 PTFE 薄膜產水量比較,由圖中得知,SES 型態結構的電紡奈米纖維膜滲透通量沒有預期提升的效果,初步判斷可能是因為 SES 結構電紡纖維膜與未添加中孔洞二氧化矽粒子電紡纖維膜的蒸氣通過路徑較為複雜,同時電紡纖維膜的厚度(195~211 μm)相較於商品膜的厚度(40~50 μm)高。

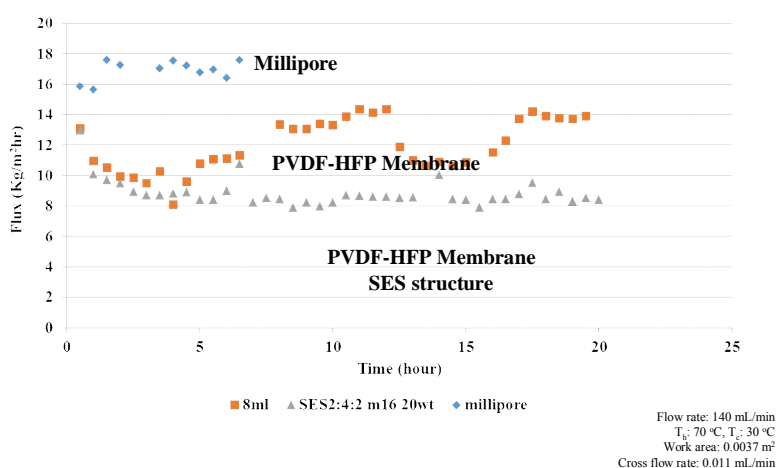


圖 6、SES 結構電紡纖維膜、相同基重未添加中孔洞二氧化矽粒子電紡纖維膜與商品化 PTFE 薄膜產水量比較

3-7 奈米纖維複合膜之溫度極化係數探討

藉由薄膜蒸餾模組系統設計,在進水端與出水端兩側加上溫度感測器,便可經由進水溫度與出水溫度之變化進行計算,可得知溫度極化係數之值。圖 7 為 SES 結構電紡纖維膜、相同基重未添加中孔洞二氧化矽粒子電紡纖維膜與商品化 PTFE 薄膜,經每小時兩側溫度變化計算值之圖,圖中得知相同基重未添加中孔洞二氧化矽粒子電紡纖維膜比 SES 結構電紡纖維膜溫度極化係數較低。

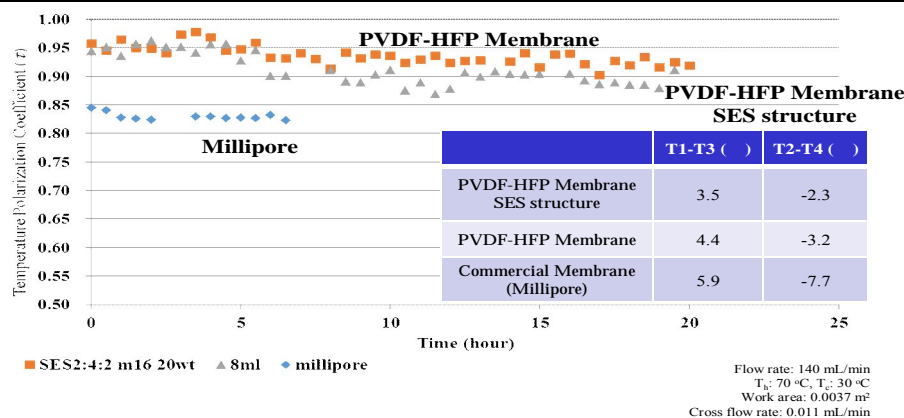


圖 7、SES 結構電紡纖維膜、相同基重未添加中孔洞二氧化矽粒子電紡纖維膜與商品化 PTFE 薄膜溫度極化係數比較

3-8 奈米纖維複合膜之熱導係數探討

薄膜蒸餾是以薄膜兩側溫度的蒸氣壓差做為驅動力，使蒸汽透過薄膜產水，為減少能源的消耗，如何保持兩側之溫度差是近年來非常重要的研究議題，而在本研究中，本團隊利用中孔洞二氧化矽粒子的導入，達到薄膜具備熱傳導係數的特性。如下表 3 所示，目前商品膜之熱傳導係數介於 0.04~0.06 W/m · K 之間，而本團隊藉由中孔洞二氧化矽粒子的導入電紡液，成功製備熱傳導係數為 0.029 W/m · K 的膜材，於薄膜蒸餾的應用上，比商品膜有著更具有保溫性質，熱水端與冷水端較不會因為直接接觸而產生溫度平衡，可達到更佳的能源利用效率。

表 3、PVDF-HFP 纖維膜與商品膜之熱傳導係數量測結果

項目	商品膜 Millipore PTFE 薄膜	PVDF-HFP 0 wt% Silica 纖維膜	PVDF-HFP 20 wt% Silica 纖維膜
熱傳導係數 (W/m · K)	0.055	0.035	0.029

四、結論

本團隊利用靜電紡絲程序製備具有多孔性及疏水性質的 PVDF-HFP 電紡奈米纖維複合膜，在電紡程序中藉由紡針工作距離、溶劑配方、紡液中鹽類的添加，獲得最佳的比例配方，達到產業化應用的需求。除此之外，本研究更進一步的利用中孔洞二氧化矽粒子的導入電紡溶液中進行成膜，使其未來應用於薄膜蒸餾系統時，能具備低熱傳導的特性，進而減少能源方面的消耗。由實驗結果顯示，與目前市售的商品化薄膜相較，本團隊所製備之 PVDF-HFP 電紡奈米纖維複合膜，雖然滲透通量沒有出現預期提升的效果，但在脫鹽率方面可達 99 % 以上，且由熱傳導係數之量測結果顯示，藉由中孔洞二氧化矽粒子的導入電紡液，成功製備熱傳導係數為 0.029 W/m · K 的膜材，於薄膜蒸餾的應用上，比商品膜有著更具有保溫性質。總觀本研究結果，奈米纖維複合膜在薄膜蒸餾系統的應用上，未來可若調整複合膜的厚度，藉以提昇通量，有機會比商品膜更具備產業化效益。

【參考文獻】

1. 喬世珊、田玉龍、史曉明、金春華、邵奎興，“海水淡化技術及應用”，中國水利水電出版社，第 7 頁 (2007)。
2. Charcosset C., “A review of membrane processes and renewable energies for desalination”, *Desalination*, 245, pp. 214-231 (2009).
3. Dow N., J. Zhang, M. Duke, J. Li, and SR Gray, “Ostarcevic Membrane Distillation of Brine Wastes”, *Research Report*, pp. 63 (2008).
4. Qtaishat M., D. Rana, M. Khayet, and T. Matsuura, “Preparation and characterization of novel hydrophobic/hydrophilic polyetherimide composite membranes for desalination by direct contact membrane distillation”, *Journal of Membrane Science*, 327, pp. 264-273 (2009).
5. 黃盟舜、鐘琍菁、劉柏逸，“薄膜蒸餾技術於水處理中的應用”，自來水會刊第 30 卷，第 4 期，第 63-71 頁 (2011)。
6. 施鈞瀚，“奈米纖維複合膜應用於海水淡化技術中薄膜蒸餾法的研究”，碩士論文，台灣科技大學材料科學與工程研究所，台北市 (2011)。
7. Zhang J., N. Dow, M. Duke, E. Ostarcevic, J. Li, and S. Gray, “Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination”, *Journal of Membrane Science*, 349, pp. 295-303 (2010)
8. Alklaibi A. M., and N. Lior, “Membrane-distillation desalination: status and potential”, *Desalination*, 171, pp. 111-131 (2004)
9. Khayet M., “Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 164, pp. 56-88 (2011)
10. Elashmawi I. S., “Preparation of hollow fibre membranes from PVDF and PVP blends and their application in VMD”, *Materials Chemistry and Physics*, 107, 96-100 (2008)
11. Simone S., A. Figoli, A. Criscuoli, M. C. Carnevale, A. Rosselli, E. Drioli, “Effect of LiCl filler on the structure and morphology of PVDF films”, *Journal of Membrane Science*, 364, 219- 232 (2010)
12. 唐娜等，“用於膜蒸餾的膜材料的現況”，*化工進展*，第 22 卷，第 8 期，2003
13. 李佳玲，“薄膜蒸餾之技術現況與應用發展”，*蒸餾技術*，2012