201720516

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201720516 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：105135143 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl.： *B01F3/04 (2006.01)* *B01F5/00 (2006.01)*
*B01F15/00 (2006.01)* *B01D19/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/10/29 日本 2015-212836

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本
IDEC 股份有限公司 (日本) IDEC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：永岡直樹 NAGAOKA, NAOKI (JP) ；土井孝夫 DOI, TAKAO (JP) ；小原知海 OHARA, TOMOMI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 42 頁

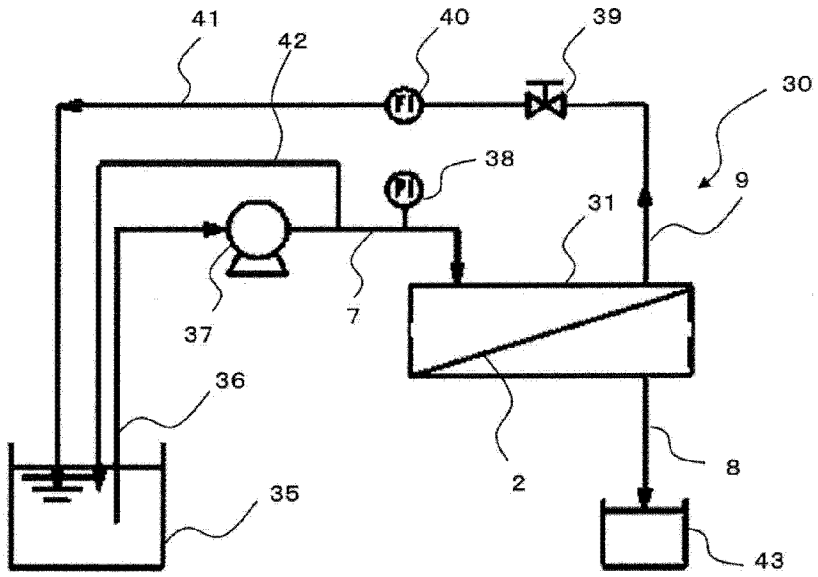
(54)名稱

氣泡液濃縮裝置、氣泡液濃縮方法及高密度微細氣泡液生成裝置

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種能夠獲得高濃度之氣泡含有液之氣泡液濃縮裝置、氣泡液濃縮方法及使用其之高密度微細氣泡液生成裝置以及高密度微細氣泡液生成方法。本發明之氣泡液濃縮裝置係藉由分離膜 2 而將存在於供給液 7 中之氣泡濃縮者，其特徵在於：具有一面使上述供給液 7 沿著上述分離膜 2 之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜 2 之另一膜面側的結構；較佳為於對存在於供給液 7 中之直徑未達 1 μm 之氣泡液進行濃縮時使用。

指定代表圖：




【圖5】

符號簡單說明：

2・・・分離膜

7・・・供給液

8・・・透過液

9・・・濃縮液

30・・・膜組件

31・・・容器

35・・・供給液槽

37・・・泵

38・・・壓力計

39・・・閥

40・・・流量計

41・・・配管

42・・・配管

43・・・透過液槽

201720516
專利案號：105135143
201720516
申請日：105/10/28
IPC分類：B01F 3/04 (2006.01)
B01F 5/00 (2006.01)
B01F 15/00 (2006.01)
B01D 19/00 (2006.01)

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】

氣泡液濃縮裝置、氣泡液濃縮方法及高密度微細氣泡液生成裝置

【中文】

本發明之目的在於提供一種能夠獲得高濃度之氣泡含有液之氣泡液濃縮裝置、氣泡液濃縮方法及使用其之高密度微細氣泡液生成裝置以及高密度微細氣泡液生成方法。本發明之氣泡液濃縮裝置係藉由分離膜2而將存在於供給液7中之氣泡濃縮者，其特徵在於：具有一面使上述供給液7沿著上述分離膜2之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜2之另一膜面側的結構；較佳為於對存在於供給液7中之直徑未達1 μm之氣泡液進行濃縮時使用。

【指定代表圖】

圖5

【代表圖之符號簡單說明】

| | |
|---|---|
| 2 | 分離膜 |
| 7 | 供給液 |
| 8 | 透過液 |
| 9 | 濃縮液 |
| 30 | 膜組件 |
| 31 | 容器 |
| 35 | 供給液槽 |
| 37 | 泵 |
| 38 | 壓力計 |

| | |
|---|---|
| 39 | 閥 |
| 40 | 流量計 |
| 41 | 配管 |
| 42 | 配管 |
| 43 | 透過液槽 |

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】

氣泡液濃縮裝置、氣泡液濃縮方法及高密度微細氣泡液生成裝置

【技術領域】

本發明係關於一種藉由分離膜而將存在於供給液中之氣泡濃縮之氣泡液濃縮裝置、氣泡液濃縮方法及使用其之高密度微細氣泡液生成裝置以及高密度微細氣泡液生成方法，尤其是作為將存在於液體中之直徑未達1μm之氣泡(超微細氣泡、UFB)濃縮之技術較為有用。

【先前技術】

近年來，長期盛行研究生成包含穩定之超微細氣泡之水的技術。例如，於非專利文獻1中揭示有生成大量超微細氣泡之裝置。又，於非專利文獻2中，針對於超微細氣泡穩定地存在於水中之方面進行了報告。

又，作為生成超微細氣泡之方法，亦存在各種方法，例如於專利文獻1之微細氣泡產生裝置中，於流體迴旋室內使混合有氣體與液體之混合流體高速迴旋，藉由迴旋流所產生之剪切力而使氣泡微細化。

但是，包含超微細氣泡之水係藉由將水與空氣機械地混合而生成，故而微細氣泡之生成量為0.1億個/mL～10億個/mL左右，為了研究包含微細氣泡之液體的用途、實現包含微細氣泡之液體之操作的效率化，重要的是微細氣泡之高密度化。

因此，於專利文獻2中，為了容易地生成微細氣泡之密度較高之液體，揭示有如下高密度微細氣泡液生成方法，其係使包含微細氣泡之液體的一部分透過於不使直徑大於200 nm之微細氣泡通過之阻擋濾片，獲得作為其液體之剩餘部分的高密度微細氣泡液。其中，於專利文獻2中，採

用包含微細氣泡之液體在垂直於膜面之方向上流動之過濾方式，且未揭示阻擋濾片之材質等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利第4129290號公報

[專利文獻2]日本專利特開2014-155920號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻1]「FZ1N-02形奈米氣泡產生裝置」目錄、[online]、2011年5月23日、IDEC股份有限公司、[2011年12月20日檢索]、網際網路 ＜URL：http://www.idec.com/jpja/products/dldata/pdf_b/P1383-0.pdf ＞

[非專利文獻2]寺阪宏一等5人、「藉由氣液混合剪切法生成之奈米氣泡之分析方法之研究」、日本混相流學會年會講演會2011講演論文集、日本混相流學會年會講演會2011(京都)執行委員會、2011年8月、P424-425

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，如專利文獻2之高密度微細氣泡液生成方法般，包含微細氣泡之液體在垂直於膜面之方向上流動之過濾方式由於氣泡因氣泡液之濃縮時與膜之接觸而容易消失，故而明確相對於供給之溶液中之氣泡總量，濃縮後之氣泡總量大幅減少。又，明確於使用通常用作分離膜之阻擋濾片之情形時，該現象變得顯著。

因此，本發明之目的在於提供一種能夠獲得高濃度之氣泡含有液之氣泡液濃縮裝置、氣泡液濃縮方法及使用其之高密度微細氣泡液生成裝置

以及高密度微細氣泡液生成方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人對進行氣泡液之濃縮時之過濾方式或膜面之供給液之線速度進行了潛心研究，結果發現，藉由採用供給液之膜面之線速度變大之掃流方式，能夠達成上述目的，從而完成了本發明。

即，本發明之氣泡液濃縮裝置係藉由分離膜而將含有氣泡之供給液濃縮者，其特徵在於：具有一面使上述供給液沿著上述分離膜之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜之另一膜面側的結構。

根據本發明之氣泡液濃縮裝置，藉由採用可進行上述掃流方式之結構，能夠增大供給液之膜面的線速度，故而氣泡變得難以附著於膜面，能夠抑制氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失，可獲得高濃度之氣泡含有液。

尤其是本發明較佳為於上述供給液中包含直徑未達1 μm之氣泡。藉由採用如上所述之掃流方式，即便相對於直徑未達1 μm之微細氣泡，亦可使氣泡難以附著於膜面，能夠將氣泡高效地分離而濃縮。

於上述內容中，較佳為根據上述供給液之流量與流路截面面積而算出之線速度為5 cm/秒以上。若為上述線速度，則能夠更確實地抑制氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失。

又，上述分離膜較佳為針對於上述供給液流動之側之表面，水中氣泡之切線方向與分離膜之表面所成的接觸角(以下，稱為氣泡接觸角)為140°以上。若用於濃縮之分離膜表面之氣泡接觸角為140°以上，則於濃縮時氣泡變得難以附著於膜面。即，如圖1所示，可認為於水中之氣泡接觸角為104°(圖1a)之情形及氣泡接觸角為167°(圖1c)之情形時，氣泡之附著

狀態有較大不同，後者氣泡變得難以附著於膜面，藉此能夠抑制氣泡消失。

另一方面，本發明之高密度微細氣泡液生成裝置之特徵在於具備如上述任一項所記載之氣泡液濃縮裝置、及對該氣泡液濃縮裝置供給包含直徑未達1 μm之氣泡的供給液之氣泡生成裝置。根據本發明之高密度微細氣泡液生成裝置，具備一面使上述供給液沿著上述分離膜之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜之另一膜面側的結構，故而根據上述理由，能夠抑制氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失，能夠獲得高濃度之氣泡含有液。

另一方面，本發明之氣泡液濃縮方法係藉由分離膜而將含有氣泡之供給液濃縮者，其特徵在於：一面使上述供給液沿著上述分離膜之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜之另一膜面側。

根據本發明之氣泡液濃縮方法，藉由採用上述掃流方式，能夠使供給液之膜面之線速度變大，故而氣泡變得難以附著於膜面，能夠抑制氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失，能夠獲得高濃度之氣泡含有液。

尤其是本發明較佳為於上述供給液中包含直徑未達1 μm之氣泡。藉由採用如上所述之掃流方式，即便相對於直徑未達1 μm之微細氣泡，亦能夠使氣泡難以附著於膜面，能夠將氣泡高效地分離而濃縮。

於上述內容中，較佳為根據上述供給液之流量與流路截面面積而算出之線速度為5 cm/秒以上。若為上述線速度，則能夠更確實地抑制氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失。

又，上述分離膜較佳為上述供給液流動之側之表面於水中之氣泡接觸角為140°以上。

另一方面，本發明之高密度微細氣泡液生成方法係利用如上述任一者所記載之氣泡液濃縮方法者，並且包括生成包含直徑未達1 μm之氣泡的液體作為上述供給液之氣泡生成步驟。根據本發明之高密度微細氣泡液生成方法，一面使上述供給液沿著上述分離膜之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜之另一膜面側，故而根據上述理由，能夠抑制氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失，能夠獲得高濃度之氣泡含有液。

再者，於氣泡生成裝置中所生成之供給液中，不僅包含直徑未達1 μm之氣泡，亦包含直徑為1 μm以上至500 nm以下之氣泡。因此，於藉由本發明之氣泡液濃縮裝置所獲得之氣泡含有液中，亦可包含直徑1 μm以上之氣泡。

【圖式簡單說明】

圖1係用於對水中之氣泡接觸角進行說明之照片，(a)表示氣泡接觸角為104°之情形，(b)表示氣泡接觸角為135°之情形，(c)表示氣泡接觸角為167°之情形。

圖2係表示本發明中之膜元件之一例之分解立體圖。

圖3係表示本發明中之膜組件之一例之縱剖視圖。

圖4係表示本發明中之膜組件之另一例之縱剖視圖。

圖5係表示本發明之氣泡液濃縮裝置之一例之概略構成圖。

圖6係表示本發明之氣泡液濃縮裝置之另一例之概略構成圖。

圖7係表示本發明之高密度微細氣泡液生成裝置之一例之概略構成圖。

圖8係表示本發明之高密度微細氣泡液生成裝置之氣泡生成裝置之例之縱剖視圖。

圖9係表示實施例等中之氣泡液濃縮前後之UFB之濃縮倍率之圖表。

【實施方式】

(氣泡液濃縮裝置之概要)

本發明之氣泡液濃縮裝置係藉由分離膜而將含有氣泡之供給液濃縮者，其特徵在於：具有一面使上述供給液沿著上述分離膜之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜之另一膜面側的結構。即，本發明之氣泡液濃縮裝置例如圖5所示般具備氣泡液濃縮用之分離膜2，例如圖2所示般具備膜元件1，該膜元件1具有一面使供給液7沿著分離膜2之一膜面流動一面使透過液8透過至分離膜2之另一膜面側的結構。又，較佳為例如圖3所示般具備膜組件30，該膜組件30包含具有分離膜2之膜元件1及收容該膜元件1而形成濃縮側流路與透過側流路之容器31。

本發明中之氣泡液濃縮裝置係於將含有例如直徑100 μm以下之氣泡之溶液(氣泡液)濃縮而使所含有之氣泡高濃度化時使用者，尤佳為於對含有存在於液體中之直徑未達1 μm之氣泡的氣泡液進行濃縮時使用。

存在於液體中之直徑未達1 μm之氣泡被稱為超微細氣泡(UFB)，與直徑更大之微細氣泡相比，具有於液體中長期穩定且液體透明之性質。

又，UFB具有富含氣體、界面活性、抗壓、帶電、比表面積增加等特性，能夠實現單片剝離、乳化、香氣封入、鮮度保持等。因此，除用於半導體裝置、平板顯示器、電子機器、太陽電池、二次電池等用途以外，UFB亦能夠用於食品、飲料、化妝品、藥品、醫療、植物栽培、新功能材料、放射性物質去除等各種用途。

UFB可藉由各種方法而生成，例如可列舉：使混合有氣體及液體之混合流體於流體迴旋室內高速迴旋，藉由迴旋流所產生之剪切力而使氣泡

微細化的方法。

作為含有氣泡之液體，可列舉：水、醇水溶液、臭氧水、酸性水溶液、鹼性水溶液、界面活性劑水溶液等。

作為UFB之平均直徑，就表現如上所述之功能之觀點而言，通常未達1 μm，較佳為0.01～0.5 μm。又，關於濃縮前之液體中之數密度，就提高濃縮後之數密度之觀點而言，較佳為至少0.3億個/mL以上，更佳為1億個/mL～10億個/mL。

(氣泡液濃縮用之分離膜)

作為氣泡液濃縮用之分離膜，能夠使用親水性分離膜或疏水性分離膜，針對於至少一表面，較佳為水中之氣泡接觸角為140°以上，亦可兩表面之氣泡接觸角為140°以上。於僅一表面之氣泡接觸角均為140°以上之情形時，使該表面配置於供給液側(濃縮前之原液)，自另一面配置於透過液側。

水中之氣泡接觸角較佳為140°以上且未達180°，就更確實地抑制於氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失之觀點而言，較佳為145°以上，更佳為150°以上，最佳為160以上。又，關於水中之氣泡接觸角，就分離膜容易製造等觀點而言，較佳為178°以下，更佳為175°以下，最佳為170°以下。

具有上述氣泡接觸角之分離膜能夠藉由對疏水性聚合物多孔質層之至少表面進行親水化處理之方法、或利用親水性聚合物製造分離膜之方法而獲得。

於如後者般利用親水性聚合物製造分離膜之情形時，例如藉由使用纖維素系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚乙烯醇系樹脂、環氧樹脂之方法、或進

一步導入交聯結構之方法可獲得具有上述氣泡接觸角之分離膜。作為此種分離膜，就分離膜之耐久性、耐壓性、透過流量等觀點而言，較佳為於不織布層之單面形成有親水性聚合物多孔質層者。又，於本發明中，並不限定於平板膜，亦可使用中空纖維膜、管狀膜。

其中，就分離膜之耐久性、製造性等觀點而言，較佳為對疏水性聚合物多孔質層之表面進行親水化處理之方法。尤佳為藉由親水性物質之塗佈或親水性聚合物之接枝而進行親水化處理。

作為用於親水化處理之分離膜，可列舉具有疏水性聚合物多孔質層者，就分離膜之耐久性、耐壓性、透過流量等觀點而言，較佳為於不織布層之單面形成有聚合物多孔質層者。又，於本發明中，並不限於平板膜，亦可使用中空纖維膜、管狀膜。

作為疏水性聚合物，例如可列舉由聚碸、聚醚碸所例示之聚芳醚碸、聚醯亞胺、聚偏二氟乙烯、環氧樹脂、聚乙烯、聚丙烯、氟樹脂等各種聚合物。尤其是就化學、機械、熱穩定性之方面而言，較佳為聚碸、聚芳醚碸。

作為用於親水化處理之分離膜，可為於膜之兩面平均孔徑不同之非對稱膜，亦可為對稱膜，但就濃縮時之處理效率之觀點而言，較佳為非對稱膜。

關於分離膜之平均孔徑(孔徑較小側之表面之平均孔徑)，就親水化處理後之孔徑、親水化處理之容易度等觀點而言，較佳為0.001～2 μm，更佳為0.05～1 μm，進而較佳為0.01～0.4 μm。

分離膜或聚合物多孔質層之厚度較佳為10～300 μm，更佳為50～200 μm。不織布層之厚度較佳為30～200 μm，更佳為50～150 μm。

作為不織布層，只要為保持上述分離膜之分離性能及透過性能並且賦予適度之機械強度者，則並無特別限定，可使用市售之不織布。作為該材料，例如使用包含聚烯烴、聚酯、纖維素等者，亦可使用混合有複數種素材者。尤其是就成形性之方面而言，較佳為使用聚酯。又，可適當使用長纖維不織布或短纖維不織布，但就成為針孔缺陷之原因的微細之起毛或膜面之均勻性之方面而言，可較佳地使用長纖維不織布。又，作為此時之上述不織布層單體之通氣度，並不限定於此，可使用0.5～10 $cm^3/cm^2 \cdot s$左右者，可較佳地使用1～5 $cm^3/cm^2 \cdot s$左右者。

如上所述之分離膜有各種市售者，親水性聚合物之分離膜可直接使用。又，疏水性聚合物之分離膜亦可用於親水化處理。又，亦可藉由公知之方法製造分離膜。

對上述聚合物多孔質層之聚合物為聚碸之情形時之製造方法進行例示。聚合物分離膜通常可藉由被稱為濕式法或乾濕式法之方法而製造。首先，經由將聚碸、溶劑及各種添加劑溶解之溶液準備步驟、以上述溶液被覆於不織布上之被覆步驟、使該溶液中之溶劑蒸發而產生微相分離之乾燥步驟、及藉由浸漬於水浴等凝固浴中而固定化之固定化步驟，能夠形成不織布上之聚合物多孔質層。上述聚合物多孔質層之厚度可藉由如下方式進行設定：在計算不織布層中所含浸之比率之基礎上，調整上述溶液濃度及被覆量。

繼而，對親水化處理進行說明。親水化處理較佳為藉由親水性物質之塗佈或親水性聚合物之接枝而進行，此外，亦可藉由利用親水性基導入之表面處理、電漿處理、準分子雷射照射、電暈放電處理等之表面處理等而進行親水化處理。

關於親水性物質之塗佈，存在作為親水性物質使用低分子之方法及使用高分子之方法，亦能夠使用低分子進行聚合反應而高分子化。

作為使用高分子之方法，可列舉如下方法：使用聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯啶酮、聚丙烯酸、羥丙基纖維素等聚合物，溶解於溶劑中並使該溶液塗佈或含浸於分離膜中後，進行乾燥。此時，亦可使用交聯劑等於聚合物彼此或與分離膜之間進行交聯反應。

又，於使用低分子作為親水性物質之方法中，亦可列舉如下方法：使用蔗糖脂肪酸酯、山梨醇、甘油等多元醇、或十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基硫酸鈉及月桂基硫酸鈉等界面活性劑、乳酸鈉、甘油等，溶解於溶劑中並使該溶液塗佈或含浸於分離膜中後，進行乾燥。

又，亦可使用含有與分離膜具有反應性之官能基之親水性物質，於分離膜之間進行反應。

於使親水性聚合物接枝之情形時，例如使用乙烯基型親水性單體。作為乙烯基型親水性單體，可使用丙烯酸、甲基丙烯酸、羥基甲基甲基丙烯酸、磺乙基甲基丙烯酸、苯乙烯磺酸或該等之鹼金屬鹽等。

於進行接枝時，較佳為對分離膜進行電子束照射、使用起始劑之化學接枝聚合、光起始接枝聚合等。又，聚合結束後，去除多餘之單體。

作為藉由使用低分子進行聚合反應而進行塗佈之方法，可列舉：使用接枝所使用之乙烯基型親水性單體、聚合起始劑、視需要之交聯劑等進行聚合反應之方法、或者使用如下所述之界面聚合之方法等。

於使用界面聚合之方法中，例如形成聚醯胺系塗層，獲得不存在通常可視認之孔之均質膜。作為聚醯胺系塗層，例如熟知有使多官能胺成分與多官能醯鹵成分於多孔性支持膜上進行界面聚合而成之聚醯胺系分離功

能層。已知此種聚醯胺系分離功能層具有褶皺狀微細結構，該層之厚度並無特別限定，為0.05～2 μm左右，較佳為0.1～1 μm。已知若該層過薄，則容易產生膜面缺陷，若過厚，則透過性能惡化。

於上述聚合物多孔質層之表面形成上述聚醯胺系分離功能層之方法可無特別限定地使用所有公知之方法。例如可列舉：界面聚合法、相分離法、薄膜塗佈法等方法，本發明可尤佳地使用界面聚合法。界面聚合法例如為如下方法：藉由以含多官能胺成分之胺水溶液被覆於上述聚合物多孔質層上後，使含有多官能醯鹵成分之有機溶液接觸於該胺水溶液被覆面，從而產生界面聚合而形成表層。於該方法中，較佳為塗佈胺水溶液及有機溶液後，適當去除多餘部分而進行，作為該情形時之去除方法，可較佳地使用使對象膜傾斜而流動之方法、吹送氣體而飛散之方法、使橡膠等之刮刀接觸而刮落之方法等。

又，於上述步驟中，在上述胺水溶液與上述有機溶液接觸之前經過之時間取決於胺水溶液之組成、黏度及多孔性支持膜之表面之孔徑，為1～120秒左右，較佳為2～40秒左右。於上述間隔過長之情形時，存在胺水溶液深入地滲透、擴散至孔性支持膜之內部，未反應多官能胺成分大量殘留於多孔性支持膜中，而產生不良情況之情形。於上述溶液之塗佈間隔過短之情形時，多餘之胺水溶液過度殘留，故而有膜性能下降之傾向。

該胺水溶液與有機溶液之接觸後，較佳為於70℃以上之溫度下進行加熱乾燥而形成表層。藉此，能夠提高膜之機械強度或耐熱性等。加熱溫度更佳為70～200℃，尤佳為80～130℃。加熱時間較佳為30秒～10分鐘左右，進而較佳為40秒～7分鐘左右。

上述胺水溶液中所含之多官能胺成分係具有2個以上之反應性胺基之

多官能胺，可列舉芳香族、脂肪族及脂環式之多官能胺。作為上述芳香族多官能胺，例如可列舉：間苯二胺、對苯二胺、鄰苯二胺、1,3,5-三胺基苯、1,2,4-三胺基苯、3,5-二胺基苯甲酸、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、N,N'-二甲基間苯二胺、2,4-二胺基苯甲醚、阿米酚、苯二甲胺等。作為上述脂肪族多官能胺，例如可列舉：乙二胺、丙二胺、三(2-胺基乙基)胺、正苯基乙二胺等。作為上述脂環式多官能胺，例如可列舉：1,3-二胺基環己烷、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、哌𠯿、2,5-二甲基哌𠯿、4-胺基甲基哌𠯿等。該等多官能胺可使用1種，亦可併用2種以上。尤其是本發明較佳為以可獲得緻密性較高之分離功能層之間苯二胺作為主成分。

上述有機溶液中所含之多官能醯鹵成分係具有2個以上反應性羰基之多官能醯鹵，可列舉：芳香族、脂肪族及脂環式之多官能醯鹵。作為上述芳香族多官能醯鹵，例如可列舉：均苯三甲醯氯、對苯二甲醯氯、間苯二甲醯氯、聯苯二醯氯、萘二醯氯、苯三磺醯氯、苯二磺醯氯、氯磺醯基苯二羧醯氯等。作為上述脂肪族多官能醯鹵，例如可列舉：丙二醯氯、丁二醯氯、戊二醯氯、丙三醯氯、丁三醯氯、戊三醯氯、戊二醯鹵、己二醯鹵等。作為上述脂環式多官能醯鹵，例如可列舉：環丙三醯氯、環丁四醯氯、環戊三醯氯、環戊四醯氯、環己三醯氯、四氫呋喃四醯氯、環戊二醯氯、環丁二醯氯、環己二醯氯、四氫呋喃二醯氯等。該等多官能醯鹵可使用1種，亦可併用2種以上。其中，較佳為使用獲得緻密性較高之分離功能層之芳香族多官能醯鹵。又，較佳為於多官能醯鹵成分之至少一部分使用3價以上之多官能醯鹵而形成交聯結構。

於上述界面聚合法中，胺水溶液中之多官能胺成分之濃度並無特別

限定，較佳為0.1～7重量%，進而較佳為1～5重量%。若多官能胺成分之濃度過低，則有容易於表層產生缺陷，鹽阻擋性能下降之傾向。另一方面，於多官能胺成分之濃度過高之情形時，有變得過厚而透過通量下降之傾向。

上述有機溶液中之多官能醯鹵成分之濃度並無特別限定，較佳為0.01～5重量%，進而較佳為0.05～3重量%。若多官能醯鹵成分之濃度過低，則未反應多官能胺成分增加，故而變得容易於表層產生缺陷。另一方面，若多官能醯鹵成分之濃度過高，則未反應多官能醯鹵成分增加，故而有表層過厚而透過通量下降之傾向。

作為含有上述多官能醯鹵之有機溶劑，只要為對於水之溶解度較低，不使多孔性支持膜劣化，且溶解多官能醯鹵成分者，則並無特別限定，例如可列舉：環己烷、庚烷、辛烷及壬烷等飽和烴、1,1,2-三氯三氟乙烷等經鹵素取代之烴等。較佳為沸點為300℃以下、進而較佳為沸點為200℃以下之飽和烴。

於上述胺水溶液或有機溶液中，亦可添加用於提昇各種性能或操作性之添加劑。作為上述添加劑，例如可列舉：聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啶酮、聚丙烯酸等聚合物、山梨醇、甘油等多元醇、十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基硫酸鈉及月桂基硫酸鈉等界面活性劑、去除因聚合而生成之鹵化氫之氫氧化鈉、磷酸三鈉及三乙基胺等鹼性化合物、醯化觸媒及日本專利特開平8-224452號公報中所記載之溶解度參數為8～14$(cal/cm^3)^{1/2}$之化合物等。

於上述聚醯胺系分離功能層之露出表面，亦可進而設置包含各種聚合物成分之塗佈層。上述聚合物成分只要為使分離功能層及多孔性支持膜

不溶解且於水處理操作時不溶出之聚合物，則並無特別限定，例如可列舉：聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啶酮、羥丙基纖維素、聚乙二醇及皂化聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。該等之中，較佳為使用聚乙烯醇，尤佳為使用皂化度為99%以上之聚乙烯醇、或藉由使皂化度90%以上之聚乙烯醇與上述表層之聚醯胺系樹脂交聯而設為難以於水處理時溶出之構成。

於本發明中，親水性聚合物之分離膜或親水化處理後之分離膜之至少一表面為平均孔徑1,000 nm以下之多孔質結構或非多孔質結構，就提高透過流量而提高濃縮之處理效率之觀點而言，較佳為平均孔徑1～500 nm之多孔質結構。

(膜元件)

本發明中之膜元件具備如上述般之氣泡液濃縮用分離膜。作為此種膜元件之形態，並無特別限定，可列舉：板框型等平板膜型、螺旋型、褶裙型等。又，於氣泡液濃縮用分離膜為中空纖維膜之情形時，使用將複數片中空纖維膜捆束並以樹脂等密封一側或兩側之端部而成之中空纖維膜元件。該等膜元件中，通常就壓力與流動效率之關係而言，較佳為螺旋型膜元件。

螺旋型膜元件例如圖2所示般具備包含分離膜2、供給側流路材6及透過側流路材3之積層體、捲繞該積層體之有孔之中心管5、及防止供給側流路與透過側流路的混合之密封部21。於本實施形態中，示出包含分離膜2、供給側流路材6及透過側流路材3之複數個分離膜單元捲附於中心管5之周圍的捲繞體R之情形之例。

關於用於防止供給側流路與透過側流路之混合之密封部21，例如於使分離膜2重疊於透過側流路材3之兩面而將3邊接著，藉此形成信封狀膜

4(袋狀膜)之情形時，於外周側端邊之密封部21與上游側端邊及下游側端邊形成密封部21。又，較佳為於上游側端邊及下游側端邊之內周側端部與中心管5之間亦設置密封部21。

信封狀膜4係將其開口部安裝於中心管5，並與網狀供給側流路材6一起呈螺旋狀捲繞於中心管5之外周面，藉此形成捲繞體R。於該捲繞體R之上游側例如設置密封載體等上游側端構件10，於下游側視需要設置防伸縮材等下游側端構件20。

於此種螺旋型膜元件上，通常信封狀膜4能夠捲繞20～40組之信封狀膜4。

於使用上述膜元件1時，供給液7(濃縮前之原液)係自膜元件1之一端面側供給。所供給之供給液7係沿著供給側流路材6而在平行於中心管5之軸芯方向A1之方向上流動，自膜元件1之另一端面側以濃縮液9之形式排出。又，於供給液7沿著供給側流路材6流動之過程中透過分離膜2之透過液8係沿著如圖中虛線箭頭所示之透過側流路材3，自開孔5a流入至中心管5之內部，並自該中心管5之端部排出。即，該膜元件1具有一面使供給液沿著分離膜2之一膜面流動一面使透過液透過至分離膜2之另一膜面側的結構。

再者，流路材通常具有確保用以將流體供給成遍佈整個膜面之間隙之作用。此種流路材例如能夠使用網狀物、編織物、凹凸加工片材等，且視需要可適當使用最大厚度為0.1～3 mm左右者。於此種流路材中，較佳為壓力損失較低，進而較佳為產生適度之亂流效果者。又，流路材設置於分離膜之兩面，但通常於供給液側作為供給側流路材使用，於透過液側作為透過側流路材使用，而使用不同之流路材。供給側流路材係使用孔較大

且較厚之網狀流路材，另一方面，透過側流路材係使用孔目較小之織物或編織物之流路材。

上述供給側流路材例如設置於上述對折之分離膜之內表面側。供給側流路材之結構通常可較佳地使用將線狀物呈格子狀排列之網狀結構者。作為構成材料，並無特別限定，可使用聚乙烯或聚丙烯等。該供給側流路材之厚度通常為0.2～2.0 mm，較佳為0.5～1.2 mm。

上述透過側流路材例如設置於上述對折之分離膜之外表面側。對於該透過側流路材，要求自膜背面支持施加於膜上之壓力並且確保透過液之流路。通常使用由聚乙烯或聚丙烯所構成之網狀物或翠可特編織物。尤其是可尤佳地使用包含聚對苯二甲酸乙二酯之翠可特編織物。

作為上述中心管，只要為於管(中空管)之壁面具有複數個小孔之有孔中空管，則並無特別限定。於氣泡液濃縮時，經由分離膜之透過水自壁面之孔浸入至中空管中而形成透過水流路。通常中心管之長度長於元件之軸方向長度，亦可使用分割成複數個等之連結結構之中心管。作為構成中心管之材料，並無特別限定，可使用熱硬化性樹脂或熱塑性樹脂。

(膜組件)

本發明中之膜組件具備如上所述之膜元件、及收容該膜元件而形成濃縮側流路與透過側流路之容器。

本實施形態中所示之膜組件30例如圖3所示般具備螺旋型膜元件1、收容該膜元件1且具有供給供給液7之供給部32、排出濃縮液9之濃縮液排出部33及排出透過液8之透過液排出部34的容器31。

於圖示之例中，上游側端構件10保持密封材11，密封材11壓接於容器31之內壁，藉此成為將供給液7導入至膜元件1之捲繞體R內部之結構。

自捲繞體R內部流出之濃縮液9經由容器31之內部空間而向濃縮液排出部33流動。又，中心管5之一端(圖3中，為左端)被封閉，另一端(圖3中，為右端)連結於容器31之透過液排出部34。於容器31內收容有複數個膜元件1之情形時，鄰接之膜元件1之中心管5彼此經由連結構件(省略圖示)等而連結。根據上述結構，容器31形成濃縮側流路與透過側流路。

於本發明中，在對濃縮側流路加壓之狀態下，自供給部32供給含有直徑未達1 μm之氣泡之液體作為供給液7，藉此能夠將氣泡液經氣泡液濃縮用分離膜濃縮之濃縮液9自濃縮液排出部33排出。又，可將透過氣泡液濃縮用分離膜之透過液8自透過液排出部34排出。

再者，排出之透過液8更佳為不含氣泡(僅將絕大部分液體分離)，根據分離膜之性質、透過流量、濃縮之處理效率等，於透過液8中亦可含有少量氣泡。

(氣泡液濃縮裝置及氣泡液濃縮方法)

本發明之氣泡液濃縮裝置及氣泡液濃縮方法係例如圖5所示，藉由分離膜2而將含有氣泡之供給液濃縮者，於對膜組件30之供給側流路(濃縮側流路)進行加壓之狀態下進行氣泡液之濃縮。並且，其特徵在於，例如圖2所示般具有一面使供給液7沿著分離膜2之一膜面流動一面使透過液8透過至分離膜2之另一膜面側的結構。

為了設為對濃縮側流路加壓之狀態，例如圖5所示，於利用泵37將供給液7自供給液槽35加壓供給至容器31時，藉由配管42使供給液7之一部分循環，且藉由配管41使濃縮液9經由閥39而循環，並且利用閥39調整流量，藉此能夠調整濃縮側流路之壓力。此時，根據壓力計38與流量計40，可分別測定壓力與流量。透過液8被排出至透過液槽43。

為了容易地調整壓力，於配管42上較佳為設置調整流量之閥。又，於能夠藉由泵37與閥39而適當設定壓力與流量之情形時，亦能夠省略配管42。即，於本發明中，具有對於膜組件30調整壓力及流量之壓力流量調整手段。

於藉由本發明之氣泡液濃縮裝置進行氣泡液之濃縮之情形時，就抑制氣泡消失之觀點而言，根據供給液之流量與流路截面面積而算出之線速度較佳為5 cm/秒以上，更佳為7～50 cm/秒，進而較佳為8～30 cm/秒。若供給液之線速度過低，則氣泡消失抑制效果變得不充分，若過高，則流路之壓損增大、能量之消耗，故而欠佳。

線速度之計算係採用流入部向分離膜之流量作為供給液之流量，流路截面面積係採用根據流路寬度之平均值與流路高度之平均值而算出之值。例如於為螺旋型膜元件之情形時，信封形狀之分離膜於捲繞方向之長度之平均值相當於流路寬度，介隔網狀物等流路材之分離膜彼此之間隔之平均值相當於流路高度，以信封形狀之分離膜之數除膜元件之總流量之值相當於流入部向分離膜之流量。於為中空纖維膜之情形時，可計算中空部之截面面積之總和或中空纖維膜所未佔有之流路之面積作為流路截面面積。

能夠根據以上述掃流方式進行濃縮時之流路截面面積而進行調整，能夠直接根據供給液之流量而進行調整。供給液之流量能夠根據泵37之能力或控制而進行調整，除此以外，亦能夠藉由設置於配管41上之閥39或設置於配管42上之閥而進行調整。

又，氣泡液濃縮時之濃縮側流路之壓力係根據分離膜之透過通量而決定，例如可列舉0.05～6 MPa，就濃縮速度與能量之消耗量之觀點而

言，較佳為0.05～2 MPa。

(氣泡液濃縮裝置及氣泡液濃縮方法之其他實施形態)

(1)於上述實施形態中，示出使用具有平板膜之螺旋型膜元件之氣泡液濃縮裝置之例，但於本發明中，亦可構成具有中空纖維膜之膜元件或使用其之膜組件。

例如圖4所示，可使用如下中空纖維膜元件，該中空纖維膜元件係將作為分離膜2之複數片中空纖維膜捆束，並以利用樹脂等封閉構件15將一端部(圖4中，為左端)封閉之方式進行密封，利用樹脂等密封構件16以開口之方式將另一端部(圖4中，為右端)密封。於密封構件16之外周與容器31之內表面介置密封材17。藉此，形成濃縮側流路，自供給部32供給供給液7，藉此可將氣泡液經氣泡液濃縮用分離膜濃縮之濃縮液9自濃縮液排出部33排出。又，可將透過氣泡液濃縮用分離膜之透過液8自透過液排出部34排出。

於圖示之例中，亦可設為如下中空纖維膜元件，該中空纖維膜元件係以利用樹脂等封閉構件15將一端部(圖4中，為左端)封閉之方式進行密封，將複數片中空纖維膜配置成U字型，並利用樹脂等密封構件16以開口之方式密封兩端部。

又，亦可設為利用樹脂等密封構件16以開口之方式密封中空纖維膜之兩端部的中空纖維膜元件，於該情形時，在兩側之密封構件16之外周與容器31之內表面介置密封材17，藉此可於容器31內形成濃縮側流路與透過側流路。於此種結構之膜組件中，不僅中空纖維膜之外部而且於內部均可供給用以氣泡液濃縮之液體。

(2)於上述實施形態中，示出一面使液體循環一面進行氣泡液濃縮之

方式的氣泡液濃縮裝置之例，但本發明之氣泡液濃縮裝置亦可為以1條路徑進行氣泡液濃縮之方式。

例如圖6所示，於藉由泵37將供給液7自供給液槽35加壓供給至容器31時，藉由配管41使濃縮液9經由閥39而排出，並且利用閥39調整流量，藉此能夠調整濃縮側流路之壓力。藉此，可一面將氣泡液濃縮一面排出透過液8。

(3)於上述實施形態中，示出使具有氣泡之供給液積存於供給液槽中後供給至膜組件之氣泡液濃縮裝置之例，亦可自生成具有直徑未達1 μm之氣泡的液體之裝置直接對膜組件供給液體。

(高密度微細氣泡液生成裝置及方法)

例如圖7所示，本發明之高密度微細氣泡液生成裝置之特徵在於具備如上本發明之氣泡液濃縮裝置、及對該氣泡液濃縮裝置供給包含直徑未達1 μm之氣泡的供給液之氣泡生成裝置50。又，本發明之高密度微細氣泡液生成方法係利用本發明之氣泡液濃縮方法者，並且包括生成包含直徑未達1 μm之氣泡之液體作為上述供給液之氣泡生成步驟。

於本發明中，亦可自氣泡生成裝置50直接對氣泡液濃縮裝置供給供給液，亦可積存於供給液槽後進行供給。作為氣泡生成裝置50，例如亦可採用如日本專利特開2014-155920號公報中所詳細敘述者。

圖8中，表示氣泡生成裝置50之一例之縱剖視圖。氣泡生成裝置50係將氣體與液體混合而生成包含該氣體之微細氣泡之液體。於本實施形態中，使用水作為混合前之對象液51。作為與水混合之氣體，使用空氣。氣泡生成裝置50具備微細氣泡生成噴嘴52、加壓液生成部53、送出配管54a、輔助配管54b、返回配管54c、泵54d及液貯存部55。於液貯存部55

貯存有對象液51。藉由使氣泡生成裝置50運轉，對象液51成為供給液。

送出配管54a連接加壓液生成部53與微細氣泡生成噴嘴52。加壓液生成部53生成加壓溶解有氣體之加壓液56，經由送出配管54a供給至微細氣泡生成噴嘴52。微細氣泡生成噴嘴52之噴出口位於液貯存部55內，送出配管54a實質上連接加壓液生成部53與液貯存部55。

藉由將加壓液56自微細氣泡生成噴嘴52噴出至對象液51中，而於對象液51中生成微細氣泡。本實施形態係於對象液51中生成空氣之微細氣泡。

輔助配管54b係與送出配管54a同樣，連接加壓液生成部53與液貯存部55。輔助配管54b係於由加壓液生成部53將剩餘之氣體分離時，將此時與剩餘之氣體一起排出之液體向液貯存部55導入。於返回配管54c設置有泵54d，藉由泵54d經由返回配管54c而使對象液51自液貯存部55返回至加壓液生成部53。

加壓液生成部53具備混合噴嘴57及加壓液生成容器58。自混合噴嘴57之氣體流入口，經由調節器或流量計等而流入空氣。於混合噴嘴57中，藉由混合噴嘴57而將經泵54d壓送之液體與空氣混合，向加壓液生成容器58內噴出。

於加壓液生成容器58內，藉由下述微細氣泡生成噴嘴52之形狀及使加壓液56通過微細氣泡生成噴嘴52而進行加壓，成為壓力高於大氣壓之狀態(以下稱為「加壓環境」)。自混合噴嘴57噴出之混合有液體與氣體之流體(以下稱為「混合流體59」)係於加壓環境下在加壓液生成容器58內流動期間，成為氣體加壓溶解於液體中之加壓液56。

混合噴嘴57具備經上述泵54d壓送之液體流入之液體流入口、氣體流

入之氣體流入口、及噴出混合流體59之混合流體噴出口。混合流體59係藉由將自液體流入口流入之液體及自氣體流入口流入之氣體混合而生成。液體流入口、氣體流入口及混合流體噴出口分別為大致圓形。自液體流入口朝向混合流體噴出口之噴嘴流路之流路剖面、及自氣體流入口朝向噴嘴流路之氣體流路之流路剖面亦為大致圓形。所謂流路剖面，係指垂直於噴嘴流路或氣體流路等流路之中心軸之剖面、即與流路中流動之流體之流向垂直的剖面。又，於以下之說明中，將流路剖面之面積稱為「流路面積」。噴嘴流路係流路面積於流路之中間部逐漸變小之文氏管狀。

混合噴嘴57具備自液體流入口向混合流體噴出口依序連接而配置之導入部、第1錐形部、喉部、氣體混合部、第2錐形部及導出部。又，混合噴嘴57具備於內部設置有氣體流路之氣體供給部。

於混合噴嘴57中，對自液體流入口流入至噴嘴流路之液體由喉部進行加速而靜壓下降，於喉部及氣體混合部，噴嘴流路內之壓力變得低於大氣壓。藉此，氣體自氣體流入口被吸引，通過氣體流路而流入至氣體混合部，與液體混合而生成混合流體59。混合流體59係於第2錐形部及導出部被減速而靜壓增大，經由混合流體噴出口而噴出至加壓液生成容器58內。

如圖8所示，加壓液生成容器58具備積層於上下方向之第1流路58a、第2流路58b、第3流路58c、第4流路58d及第5流路58e。流路58a～58e係於水平方向上延伸之管路，垂直於流路58a～58e之長度方向之剖面為大致矩形。於本實施形態中，流路58a～58e之寬度約為40 mm。

於第1流路58a之上游側之端部(即，圖8中之左側之端部)安裝有混合噴嘴57，自混合噴嘴57噴出後之混合流體59係於加壓環境下向圖8中之右側流動。於本實施形態中，在較第1流路58a內之混合流體59之液面更上

方自混合噴嘴57噴出混合流體59，剛噴出後之混合流體59係在碰撞於第1流路58a之下游側之壁面(即，圖8中之右側之壁面)前，直接碰撞於上述液面。為了使自混合噴嘴57噴出之混合流體59直接碰撞於液面，較佳為使第1流路58a之長度大於混合噴嘴57之混合流體噴出口57b之中心與第1流路58a之下表面之間的上下方向之距離之7.5倍。

於加壓液生成部53，亦可使混合噴嘴57之混合流體噴出口57b之一部分或整體位於較第1流路58a內之混合流體59之液面更下側。藉此，與上述同樣，於第1流路58a內，剛自混合噴嘴57噴出後之混合流體59直接碰撞於在第1流路58a內流動之混合流體59。

於第1流路58a之下游側之端部之下表面設置有大致圓形之開口58o，於第1流路58a內流動之混合流體59係經由開口58o向位於下方之第2流路58b下落。如此，向第1流路58a、第2流路58b、第3流路58c、第4流路58d下落。於第1流路58a～第4流路58d，混合流體59被分割為包含氣泡之液體層與位於其上方之氣體層。

於第4流路58d，經由設置於下游側之端部之下表面的大致圓形之開口58o向位於下方之第5流路58e流入(即，下落)。第5流路58e與第1流路58a～第4流路58d不同，不存在氣體層，在充滿第5流路58e內之液體內，成為氣泡少量存在於第5流路58e之上表面附近之狀態。

於加壓液生成部53，一面使加壓液生成容器58之流路58a～58e階段性地反覆緩急一面自上而下流下(即，一面使朝水平方向之流向與朝下方向之流向反覆交替一面流動)的混合流體59中，氣體緩緩地加壓溶解於液體中。於第5流路58e中，溶解於液體中之氣體濃度大致等於加壓環境下之該氣體之(飽和)溶解度的60%～90%。並且，未溶解於液體中之剩餘氣體

於第5流路58e內，以可視認之大小之氣泡形式存在。

加壓液生成容器58進而具備自第5流路58e之下游側之上表面向上方延伸之剩餘氣體分離部58f，於剩餘氣體分離部58f充滿混合流體59。垂直於剩餘氣體分離部58f之上下方向之剖面為大致矩形，剩餘氣體分離部58f之上端部經由壓力調整用節流部58g而連接於輔助配管54b。於第5流路58e內流動之混合流體59之氣泡係於剩餘氣體分離部58f內上升而與混合流體59之一部分一起流入至輔助配管54b。

如此將混合流體59之剩餘氣體與混合流體59之一部分一起分離，藉此生成實質上不含至少可容易視認之大小之氣泡的加壓液56，並向第5流路58e之下游側之端部所連接的送出配管54a送出。於本實施形態中，於加壓液56中溶解有大氣壓下之氣體之(飽和)溶解度之約2倍以上之氣體。於加壓液生成容器58中，在流路58a～58e內流動之混合流體59之液體亦可獲取生成途中之加壓液56。流入至輔助配管54b之混合流體59被導入至液貯存部55內之對象液51。輔助配管54b係作為用於防止長時間運轉泵54d之情形時之對象液51的減少之輔助流路而發揮功能。

於第1流路58a之上方亦設置有排氣閥61。排氣閥61係於泵54d停止時開放，防止混合流體59向混合噴嘴57逆流。

微細氣泡生成噴嘴52具備自加壓液流入口向加壓液噴出口依序連接而配置之導入部、錐形部及喉部。於導入部，流路面積於噴嘴流路0之中心軸方向之各位置處大致固定。於錐形部，流路面積向加壓液56之流動方向(即，向下游側)逐漸減少。錐形部之內表面係以噴嘴流路之中心軸作為中心之大致圓錐面之一部分。於包含該中心軸之剖面，錐形部內表面所成之角度較佳為10°以上且90°以下。

喉部連接錐形部與加壓液噴出口。喉部之內表面為大致圓筒面，於喉部，流路面積大致固定。喉部之流路剖面之直徑於噴嘴流路中最小，喉部之流路面積於噴嘴流路中最小。藉由使加壓液56通過喉部而加壓液生成部53之內部成為加壓環境，但藉由將通過喉部之加壓液56急速減壓，從而以氣泡形式生成溶解於加壓液56內之氣體，並且藉由減壓時之剪切力而使氣泡微細化。

氣泡生成裝置50之結構亦可進行各種變更，進而亦可使用不同結構者。例如微細氣泡生成噴嘴52亦可具備複數個加壓液噴出口。於微細氣泡生成噴嘴52與加壓液生成部53之間設置有壓力調整閥，亦可使施加於微細氣泡生成噴嘴52之壓力以高精度維持固定。加壓液生成容器58之流路之剖面形狀亦可為圓形。於氣體與液體之混合時，亦可利用機械攪拌等其他手段。

(4)於上述實施形態中，示出於進行氣泡液濃縮時使液體循環之方式之氣泡液濃縮裝置之例，但並不限定於此，亦可為使濃縮側流路於氣泡生成裝置50內循環，反覆進行氣泡液之生成與濃縮之方式的高密度微細氣泡液生成裝置。

例如亦可使圖7之配管41連接於圖8中之氣泡生成裝置50之返回配管54c，而向混合噴嘴57再次供給濃縮液9。

又，亦可使配管41於氣泡生成裝置50之液貯存部55內循環。於該情形時，利用對加壓狀態之濃縮側流路進行減壓之手段，於配管41之液貯存部55側設置微細氣泡生成噴嘴(未圖示)而進行減壓，亦可藉由剪切力而使濃縮液9內之氣泡進一步微細化，亦可配置微細氣泡生成噴嘴代替將濃縮側流路設為加壓狀態之閥39。

[實施例]

以下，列舉實施例及比較例對本發明詳細地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

(分離膜之製作例)

於聚酯製不織布(阿波製紙股份有限公司製造，70 g/m$^2$、厚度90 μm)上塗佈聚碸(Solvay Advanced Polymers公司製造，P-3500)18.3重量%與二甲基甲醯胺81.7重量%之混合液。其後，將塗佈有該混合液之聚酯製不織布浸漬於20℃之純水中，進而浸漬於45℃之純水中。以此種方式獲得厚度約130 μm之聚碸製多孔質膜。

此處之分離膜為於膜之兩面平均孔徑不同之非對稱膜，孔徑較小之表面之平均孔徑為20 nm。再者，平均孔徑係藉由根據SEM之表面觀察進行讀取而測定。

將間苯二胺3.0 g、月桂基硫酸鈉0.15 g、苯磺酸6.0 g、三乙基胺3.0 g及水87.85 g混合而製備水溶液(A)。將水溶液(A)塗佈於上述中所獲得之聚碸製多孔質膜上，去除多餘之胺水溶液。繼而，進一步塗佈包含均苯三酸氯化物0.2重量%之異辛烷溶液。其後，去除多餘之異辛烷溶液而於100℃之乾燥器內保持2分鐘，藉此於分離膜上形成包含聚醯胺之表層(厚度約200 nm、非多孔質結構)而獲得氣泡液濃縮用分離膜。

(水中之氣泡接觸角之測定)

將製作之氣泡液濃縮用分離膜於25℃之純水中浸漬10分鐘後，使用自動接觸角測定裝置(共和界面科學股份有限公司製造之商品名「DM-300」)測定附著於氣泡液濃縮用分離膜上之空氣(氣泡)之接觸角。測定係以氣泡直徑為400～500 μm者作為對象，以N＝5次進行。此時一面利用

注射器針供給氣泡一面進行測定。其結果，水中之氣泡接觸角為150°。

＜實施例1＞

使用所製作之氣泡液濃縮用分離膜、供給側流路材(聚丙烯製網狀物、厚度0.38 mm、纖維直徑190 μm、網狀物交差角90°)、透過側流路材(聚對苯二甲酸乙二酯製特里科編織物、厚度0.6 mm)製作螺旋型膜元件(1.5英吋管、長度200 mm)。該螺旋型膜元件之供給側流路之流路寬度為122.7 cm，流路高度為0.038 cm。

將該螺旋型膜元件1條收容於逆滲透過濾用壓力容器內，使用圖5所示之氣泡液濃縮裝置，以自壓力(差壓)0.2 MPa、供給液之流量及流路截面面積算出之線速度成為6.7 cm/秒之方式，供給超微細氣泡原水而進行氣泡液濃縮。此時，準備加入有利用超微細氣泡產生裝置(IDEC股份有限公司製造，FZ1N-02形)所生成之超微細氣泡水(氣泡之最頻直徑為0.1 μm，數密度為1億個/mL)12 L之槽，一面使超微細氣泡原水循環一面進行過濾直至原水槽成為1.2 L為止，獲得10倍濃縮液。

並且，利用奈米粒子解析裝置(Nanosite公司製造，NS500)分別測定超微細氣泡原水與10倍濃縮液中所含之超微細氣泡之數密度，算出超微細氣泡之個數保持率及濃縮倍率。

＜實施例2＞

於實施例1中，以成為壓力(差壓)0.1 MPa、線速度7.8 cm/秒之方式供給超微細氣泡原水，除此以外，於與實施例1相同之條件下進行氣泡液濃縮。

＜實施例3＞

於實施例1中，代替製作螺旋型膜元件，而使用平板膜評價用單元，

以成為壓力(差壓)0.6 MPa、線速度22.5 cm/秒之方式自4 L之原水槽(濃縮倍率10倍)供給超微細氣泡原水，除此以外，於與實施例1相同之條件下進行氣泡液濃縮。

具體而言，將氣泡液濃縮用分離膜切割成特定之形狀、尺寸，設置於平板膜評價用單元(日東電工股份有限公司製造，C10-T)上。繼而，準備裝有由超微細氣泡產生裝置(IDEC股份有限公司製造，FZ1N-02形)所生成之超微細氣泡水(氣泡之最頻直徑為0.1 μm，數密度為1億個/mL)4 L之槽，於氣泡液濃縮用分離膜之孔徑較小之側(分離面側)以0.6 MPa之壓力供給超微細氣泡原水。藉由該操作，一面使超微細氣泡原水循環一面進行過濾直至原水槽成為0.4 L為止，而獲得10倍濃縮液。

＜參考例1＞

於實施例1中，以線速度成為0.3 cm/秒之方式供給超微細氣泡原水，除此以外，於與實施例1相同之條件下進行氣泡液濃縮。

＜參考例2＞

於實施例1中，以線速度成為3.3 cm/秒之方式供給超微細氣泡原水，除此以外，於與實施例1相同之條件下進行氣泡液濃縮。

＜參考例3＞

於實施例1中，以成為壓力(差壓)0.6 MPa、線速度3.7cm/秒之方式供給超微細氣泡原水，除此以外，於與實施例1相同之條件下進行氣泡液濃縮。

於實施例1～3及參考例1～3之氣泡液濃縮方法之測定結果中，將超微細氣泡之個數保持率與濃縮條件一起示於表1，將超微細氣泡之濃縮倍率示於圖9。

[表1]

| | 膜 | 壓力 (MPa) | 流路寬度 (cm) | 流路高度 (cm) | | 線速度 (cm/s) | 濃縮後之UFB個數保持率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | |
| 實施例1 | 親水性 | 0.2 | 122.7 | 0.038 | | 6.7 | 51 |
| 實施例2 | 親水性 | 0.1 | 122.7 | 0.038 | | 7.8 | 86 |
| 實施例3 | 親水性 | 0.6 | 3.45 | 0.086 | | 22.5 | 81 |
| | | | | | | | |
| 參考例1 | 親水性 | 0.2 | 122.7 | 0.038 | | 0.3 | 23 |
| 參考例2 | 親水性 | 0.2 | 122.7 | 0.038 | | 3.3 | 26 |
| 參考例3 | 親水性 | 0.6 | 122.7 | 0.038 | | 3.7 | 24 |

如表1及圖9之結果所示，於如實施例1～3般在掃流方式中線速度為5 cm/秒以上之情形時，能夠抑制氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失，獲得高濃度之氣泡含有液。再者，於掃流方式中線速度未達5 cm/秒之情形(參考例1～3)時，超微細氣泡之個數保持率下降，該情況係指除掃流方式以外之方式、例如一面使供給液自垂直於分離膜之膜面之方向流動一面使透過液透過另一膜面側而排出供給液的一部分之過濾方式等無法於分離膜之表面附近提高線流速，故而氣泡液濃縮時氣泡因與膜之接觸而消失，無法獲得高濃度之氣泡含有液。

＜參考例4＞

於實施例3中，將分離膜之製作例中所獲得之聚碸製多孔質膜(水中之氣泡接觸角136°)直接用作氣泡液濃縮用分離膜，除此以外，於與實施例3相同之條件下進行氣泡液濃縮。同樣地進行濃縮前後之UFB數密度之測定，結果10倍濃縮時之UFB數密度之增加率為實施例3之一半以下。

【符號說明】

1　膜元件

2　分離膜

| | |
|---|---|
| 3 | 透過側流路材 |
| 4 | 信封狀膜 |
| 5 | 中心管 |
| 5a | 開孔 |
| 6 | 供給側流路材 |
| 7 | 供給液 |
| 8 | 透過液 |
| 9 | 濃縮液 |
| 10 | 上游側端構件 |
| 11 | 密封材 |
| 15 | 封閉構件 |
| 16 | 密封構件 |
| 17 | 密封材 |
| 20 | 下游側端構件 |
| 21 | 密封部 |
| 30 | 膜組件 |
| 31 | 容器 |
| 32 | 供給部 |
| 33 | 濃縮液排出部 |
| 34 | 透過液排出部 |
| 35 | 供給液槽 |
| 37 | 泵 |
| 38 | 壓力計 |

| | |
|---|---|
| 39 | 閥 |
| 40 | 流量計 |
| 41 | 配管 |
| 42 | 配管 |
| 43 | 透過液槽 |
| 50 | 氣泡生成裝置 |
| 51 | 對象液 |
| 52 | 微細氣泡生成噴嘴 |
| 53 | 加壓液生成部 |
| 54a | 送出配管 |
| 54b | 輔助配管 |
| 54c | 返回配管 |
| 54d | 泵 |
| 55 | 液貯存部 |
| 56 | 加壓液 |
| 57 | 混合噴嘴 |
| 58 | 加壓液生成容器 |
| 58a | 第1流路 |
| 58b | 第2流路 |
| 58c | 第3流路 |
| 58d | 第4流路 |
| 58e | 第5流路 |
| 58f | 剩餘氣體分離部 |

| | |
|---|---|
| 58g | 壓力調整用節流部 |
| 58o | 開口 |
| 59 | 混合流體 |
| 61 | 排氣閥 |
| A1 | 軸芯方向 |
| R | 捲繞體 |

# 【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種氣泡液濃縮裝置，其係藉由分離膜而將含有氣泡之供給液濃縮者，其特徵在於：

具有一面使上述供給液沿著上述分離膜之一膜面流動一面使透過液透過至上述分離膜之另一膜面側的結構。

【第2項】

如請求項1之氣泡液濃縮裝置，其中於上述供給液中包含直徑未達1 μm之氣泡。

【第3項】

如請求項1或2之氣泡液濃縮裝置，其中自上述供給液之流量與流路截面面積算出之線速度為5 cm/秒以上。

【第4項】

如請求項1或2之氣泡液濃縮裝置，其中上述分離膜係上述供給液流動之側之表面於水中之氣泡接觸角為140°以上。

【第5項】

一種高密度微細氣泡液生成裝置，其具備如請求項1至4中任一項之氣泡液濃縮裝置、及對該氣泡液濃縮裝置供給包含直徑未達1 μm之氣泡的供給液之氣泡生成裝置。

【第6項】

一種氣泡液濃縮方法，其係藉由分離膜而將含有氣泡之供給液濃縮者，並特徵在於：

一面使上述供給液沿著上述分離膜之一膜面流動一面使透過液透過

至上述分離膜之另一膜面側。

【第7項】

如請求項6之氣泡液濃縮方法，其中於上述供給液中包含直徑未達1 μm之氣泡。

【第8項】

如請求項6或7之氣泡液濃縮方法，其中自上述供給液之流量與流路截面面積算出之線速度為5 cm/秒以上。

【第9項】

如請求項6或7之氣泡液濃縮方法，其中上述分離膜係上述供給液流動之側之表面於水中之氣泡接觸角為140°以上。

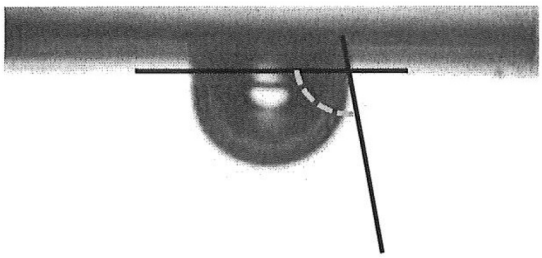
【第10項】

一種高密度微細氣泡液生成方法，其係利用如請求項6至9中任一項之氣泡液濃縮方法者，並且

包括生成包含直徑未達1 μm之氣泡之液體作為上述供給液的氣泡生成步驟。

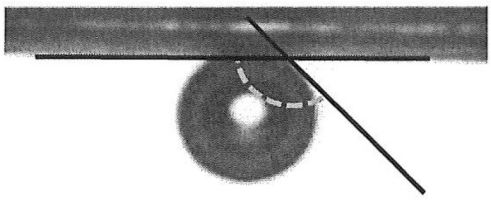
# 【發明圖式】

(a)



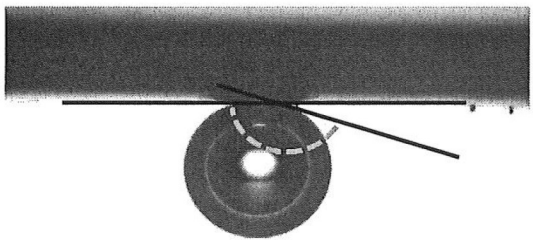
水中之氣泡接觸角104°

(b)



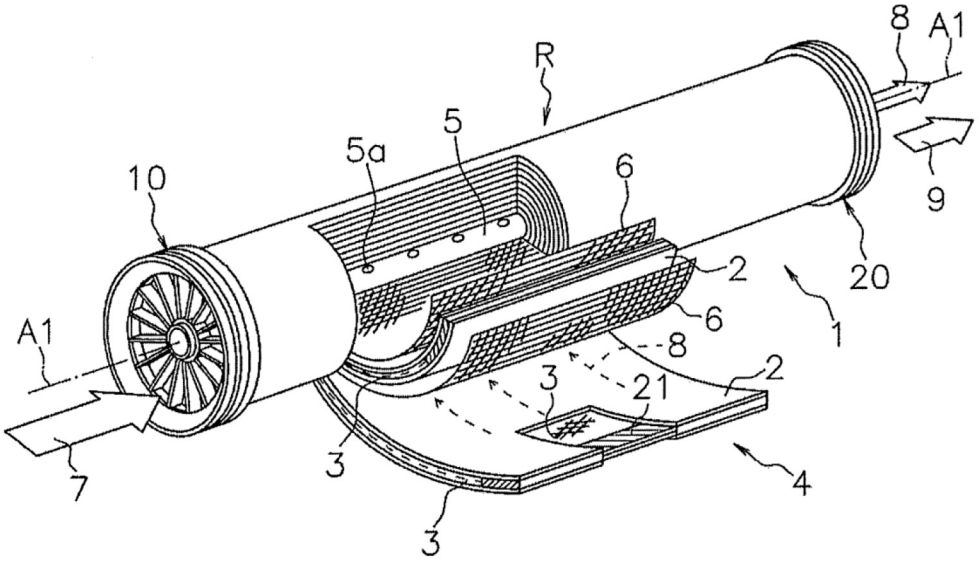
水中之氣泡接觸角135°

(c)

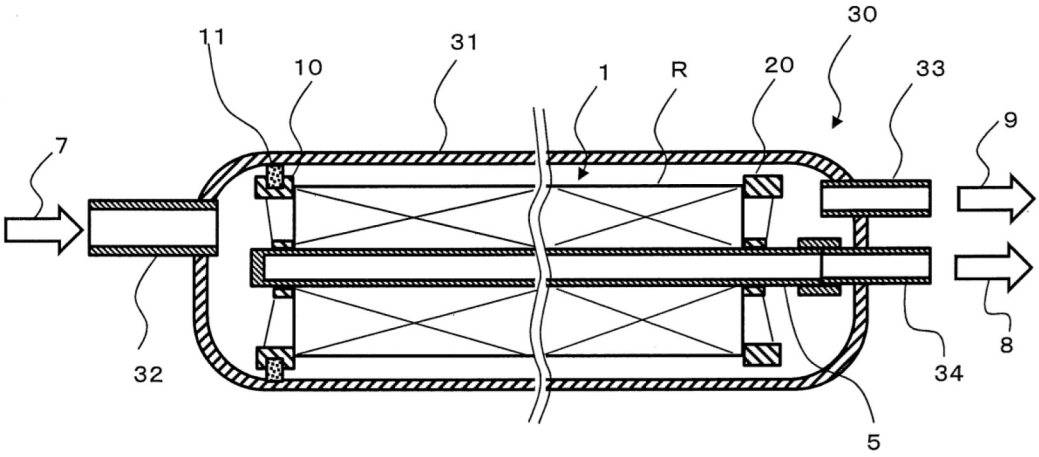


水中之氣泡接觸角167°

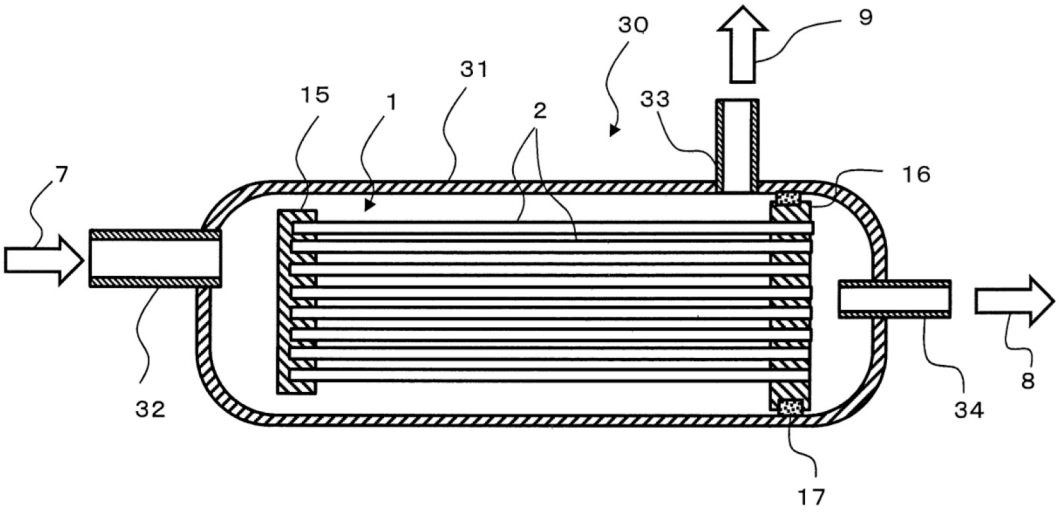
【圖1】



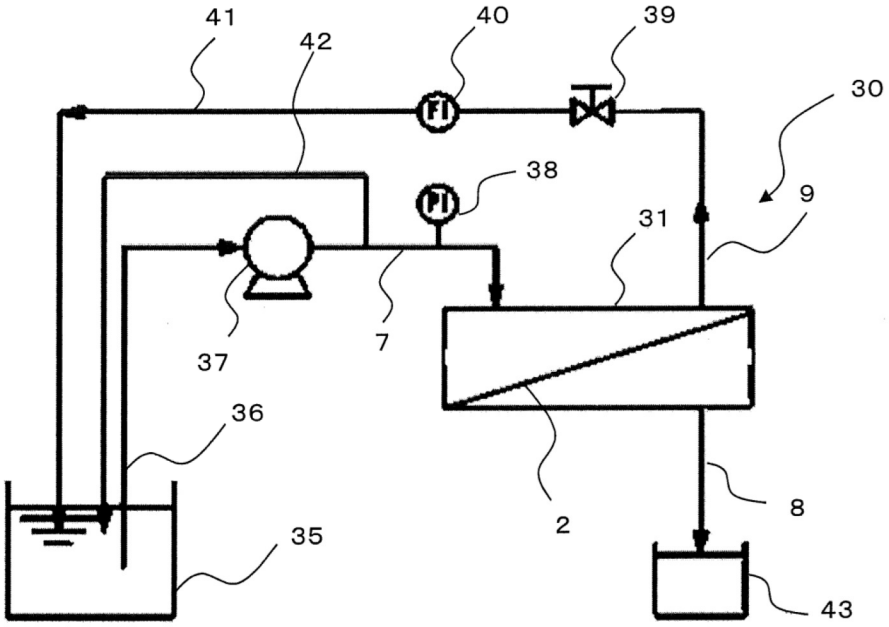

【圖2】



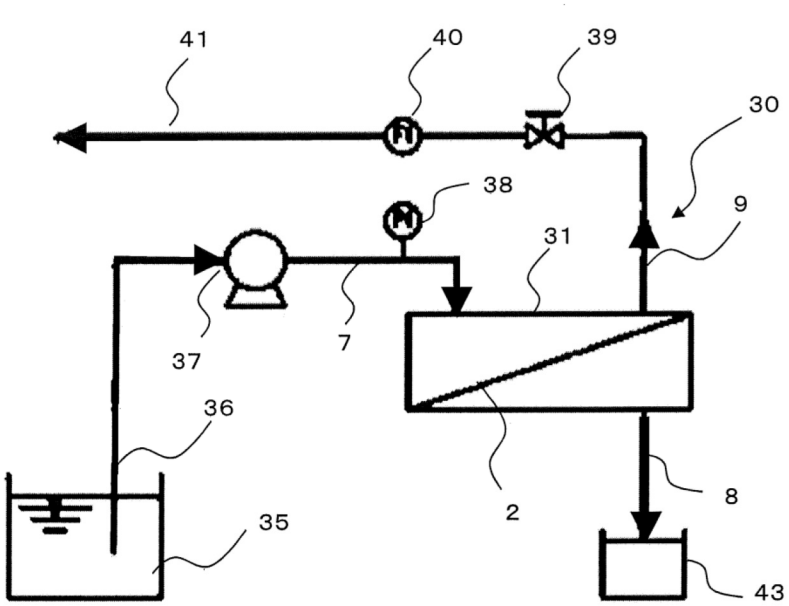

【圖3】


30
9
31
15
1
2
33
7
16
32
34
8
17

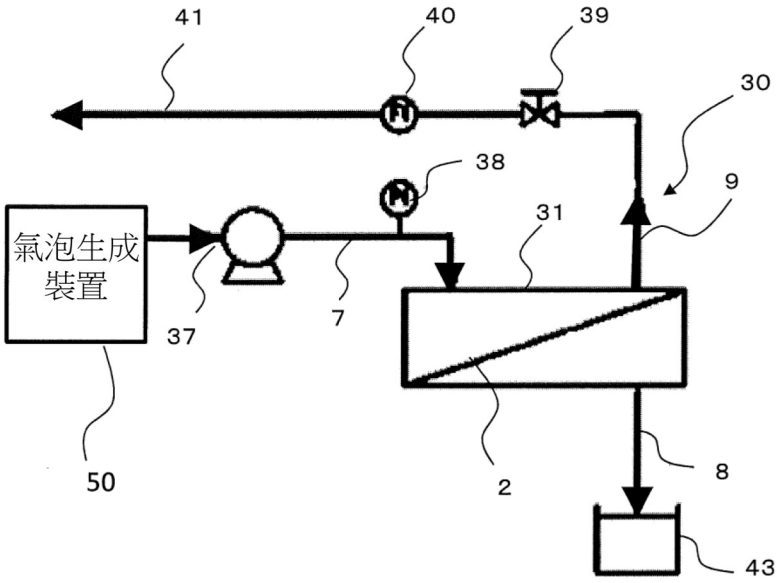
【圖4】


41
42
40
39
30
FI
38
PI
9
31
37
7
36
2
8
35
43

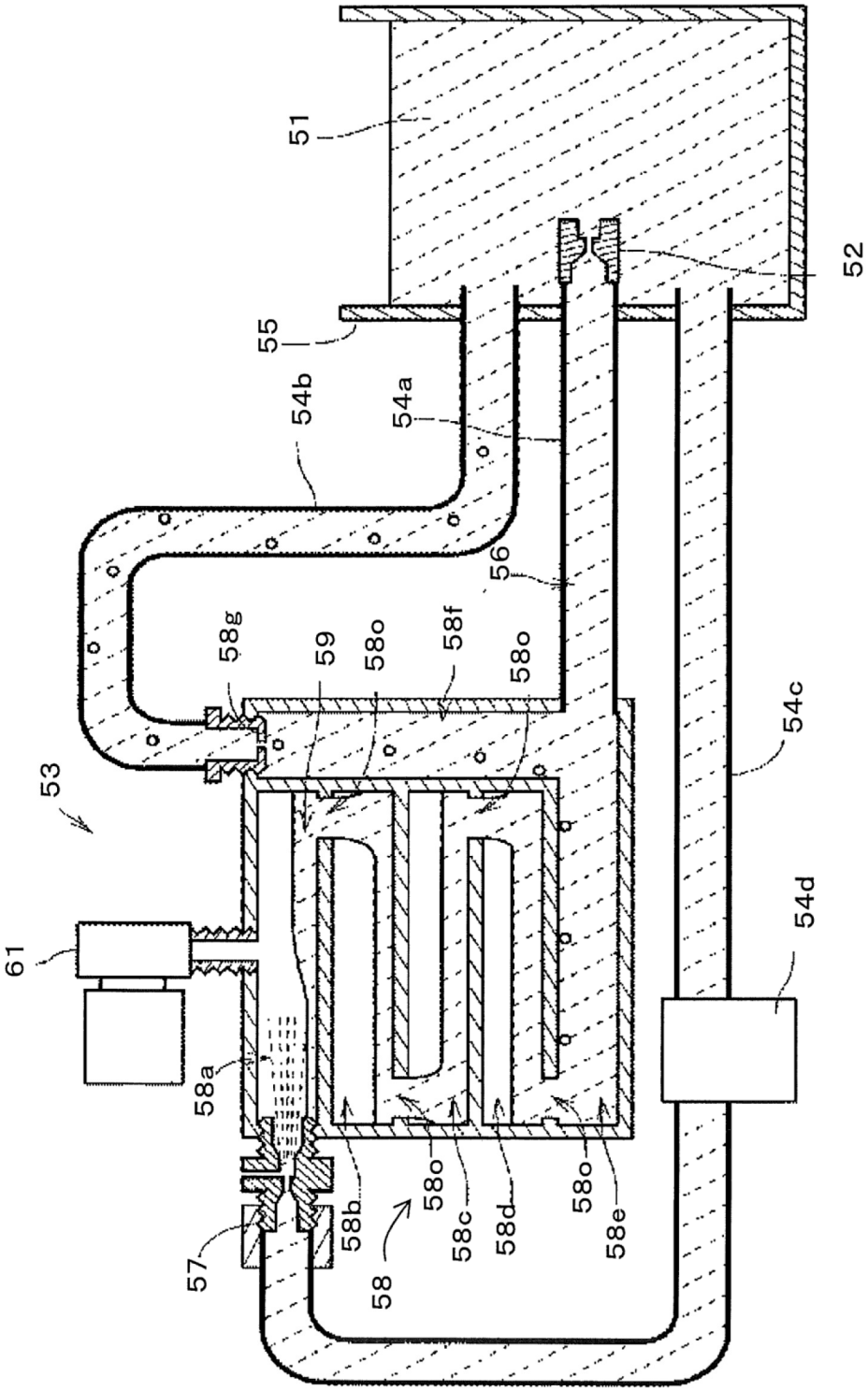
【圖5】


41
40
39
30
38
9
31
37
7
36
2
8
35
43

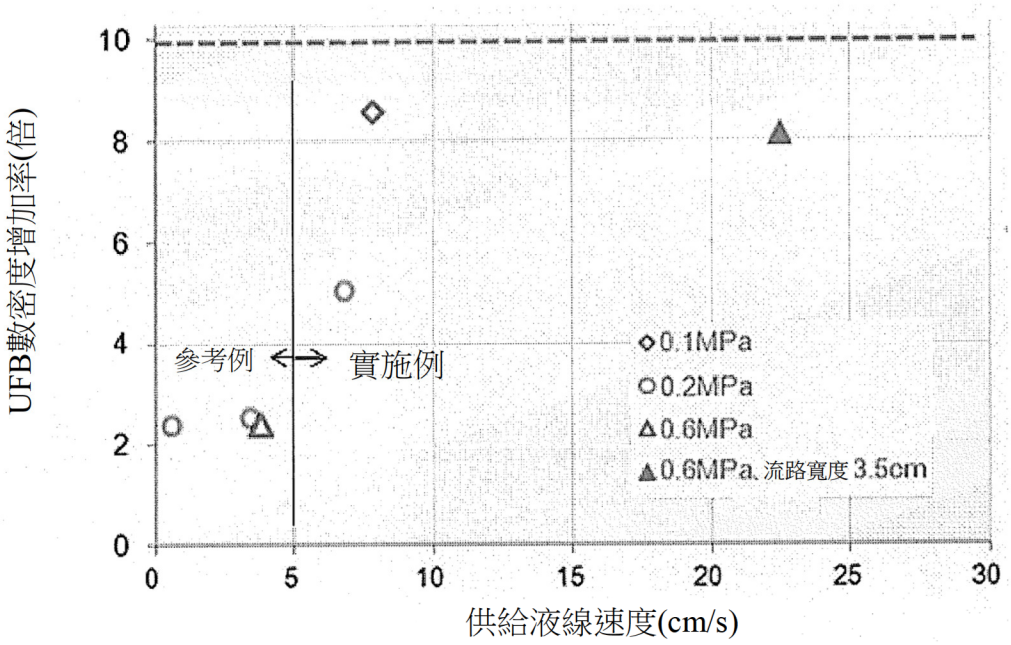
【圖6】


41
40
39
30
38
9
氣泡生成
裝置
31
37
7
50
2
8
43

【圖7】


51
52
55
54b
54a
56
58g
59
58o
58f
58o
53
54c
54d
61
58a
58b
58o
58c
58d
58o
58e
57
58

【圖8】


UFB數密度增加率(倍)
10
8
6
4
2
0
0
5
10
15
20
25
30
供給液線速度(cm/s)
參考例
實施例
◇0.1MPa
○0.2MPa
△0.6MPa
▲0.6MPa、流路寬度3.5cm

【圖9】