

公告本

申請日期	2002. 2. 8
案 號	91102358
類 別	B01D 69/02

514551

(以上各欄由本局填註)

TP15680

發明 專利 說明 書

一、發明 名稱	中 文	分離膜，分離膜元件，分離膜組件，下廢水處理裝置，及分離膜之製法
	英 文	SEPARATING MEMBRANE, SEPARATING MEMBRANE ELEMENT, SEPARATING MEMBRANE MODULE, WASTE-WATER TREATMENT DEVICE AND PROCESS FOR PREPARING SEPARATING MEMBRANE
二、發明 創作 人	姓 名	1. 森川博文 (Hirofumi MORIKAWA) 2. 古野修治 (Shuji FURUNO) 3. 邊見昌弘 (邊見昌弘) (Masahiro HENMI)
	國 籍	1. ~ 3. 日本
	住、居所	1. 日本國滋賀縣草津市野路町 759-1-102 2. 日本國京都府京都市山科區竹鼻地藏寺南町 16-B-36 3. 日本國滋賀縣大津市別保 2 丁目 4 番 20 號 306 號室
三、申請人	姓 名 (名稱)	東麗股份有限公司 (東レ株式会社) TORAY INDUSTRIES, INC.
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋室町 2 丁目 2 番 1 號
	代 表 人 姓 名	平井克彥 (Katsuhiko Hirai)

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係關於一種用在使污水(炊事、洗滌、洗澡、廁所、由其他生活環境所產生的生活排水)、或從生產工廠、旅館、水產加工廠、食品加工廠等所產生的廢水予以淨化上之分離膜及其製造方法、更且是關於一種具有分離膜之分離膜元件、分離膜組件、以及下廢水處理裝置。

背景技術

近年來，業已將分離膜使用在下水或廢水之淨化上了。這樣的分離膜中，雖然是有形形色色的種類、形態，但是較受到矚目的是一種將含有樹脂之溶液塗布在織布、或不織布這樣的多孔隙基材之表面上，使多孔隙基材含浸後，使樹脂凝固同時在多孔隙基材表面上形成多孔隙樹脂層，即所謂的稱為精密過濾膜之平膜。雖然多孔隙樹脂層係可當做分離機能層來使用，但是在此種平膜中，與其他種形態的分離膜(例如，中空絲膜)比起來，由於會難以有比較大之每單位體積之有效膜面積，因而要求過濾對象應保持細孔徑以使透水量變大。然而，高孔隙率時透水量大，當細孔徑過大，則時而流入表面上的裂縫中而使得截留率變低。一方面，細孔徑小時截留率會提高，此時透水量會變低。也就是說，截留率之增加與透水量之增加具有相反之關係，要同時具有兩者間之平衡關係是相當地困難。

此外，在下廢水用分離膜中，在使用期間內時而因為如砂那樣的無機物或污泥、其他的固形所引起碰撞，而藉由

五、發明說明（2）

曝氣向活性污泥供給氧氣、或防止阻塞，由於曝氣操作時之氣泡而引起膜面之碰撞，因而會要求備有完全耐此種碰撞之強度。雖然此種強度主要由多孔隙基材來承擔，但是在備有習用之分離膜的場合下，於過濾作業中、或曝氣操作中，多孔隙樹脂層多會從多孔隙基材剝離。

發明揭示

本發明之目的係在於：解決習用技術之上述問題點，並提供一種具有高透水性、又難以阻塞、而且能夠防止多孔隙樹脂層從多孔隙基材剝離之分離膜，以及提供一種簡單地製造此種分離膜之方法。

爲了達成上述之目的，本發明之分離膜，其係使多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層之分離膜，其滿足(1)、(2)中之任一項，(1) 多孔隙基材表面之平均孔徑係在 0.01~02 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下；(2) 在多孔隙樹脂層上存在有短徑爲 $0.05 \times A$ 以上之巨大孔隙(A 爲多孔隙基材之厚度)，而且平均粒徑爲 0.9 微米之微粒子的排除率係在不少於 90%以上；或同時滿足(1)、(2)之分離膜。

惟，平均孔徑及標準偏差：係利用倍率爲 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察，於 9.2 微米 X 10.4 微米之範圍內觀察細孔所測得的全部直徑之平均值及標準偏差。

又，本發明之製造上述之分離膜的方法，其特徵在於：

五、發明說明 (3)

係在密度為 0.7 克 / 立方公分以下的多孔隙基材之表面上，形成一含有樹脂、開孔劑和溶媒之原液的被覆層膜，同時使多孔隙基材含浸該原液；然後，將該含有非溶媒之多孔隙基材浸漬在凝固液中，使樹脂凝固同時在多孔隙基材之表面上形成多孔隙樹脂層。

更且，本發明提供一種使用上述分離膜之分離膜元件、以及一種分離膜組件、以及一種下廢水處理裝置。

圖示之簡單說明

第 1 圖係為在實施例 1 中本發明之分離膜表面的掃描式電子顯微鏡照片。

第 2 圖係為在實施例 1 中本發明之分離膜橫斷面的掃描式電子顯微鏡照片。

第 3 圖係為在比較例 1 中分離膜表面的掃描式電子顯微鏡照片。

第 4 圖係為在比較例 1 中分離膜橫斷面的掃描式電子顯微鏡照片。

第 5 圖係為實施例 2 之分離膜表面的掃描式電子顯微鏡照片。

第 6 圖係為實施例 2 之分離膜橫斷面的掃描式電子顯微鏡照片。

第 7 圖、第 8 圖係為使用本發明相關連之分離膜之元件例子之一的分解斜視圖。

第 9 圖為如第 8 圖所示元件之部分斷面圖。

五、發明說明（4）

第 10 圖為如第 8 圖所示元件之 Y-Y 斷面圖。

第 11 圖係為在殼室內收納有複數個使用本發明相關連之分離膜之元件的組件例子之一的分解斜視圖。

第 12 圖係為使用本發明相關連之分離膜來製水的概略流程圖。

第 13 圖係為使用本發明相關連之分離膜之不同元件例子之一的分解斜視圖。

符號 1 係為支撐板，符號 2 係為流路材料，符號 3 係為分離膜，符號 4 係為突出部，符號 5 係為凹陷部，符號 6 係為框體，符號 7 係為過濾水取出口，符號 8 係為集水部，符號 9 係為元件，符號 10 係為分離膜組件，符號 11 係為被處理水槽，符號 12 係為散氣裝置，符號 13 係為鼓風機，符號 14 係為泵，符號 15 係為元件，符號 16 係為中央管路，符號 17 係為流路材料，符號 18 係為分離膜，符號 19 係為篩孔調距器，符號 20 係為盲封，符號 21 係為被處理水入口，符號 22 係為被處理水排出口，符號 23 係為過濾水，符號 24 係為供給水，符號 25 係為透過水，符號 26 係為濃縮水。

實施發明之最佳具體實施例

本發明之分離膜，其係使多孔隙基材表面上具有供做分離機能層用之多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層。又，在本發明中，所謂的多孔隙樹脂層，係指除了複合層

五、發明說明（5）

以外的部分而言。

多孔隙基材係指可支撐多孔隙樹脂層並賦予分離膜強度之物件而言。其材質可以是有機材料、無機材料等，並沒有特別地限定為某種物質；但依照易使輕量化之觀點來看，較宜是有機纖維。更宜是由纖維素纖維、纖維素三乙酸酯纖維、聚酯纖維、聚丙烯纖維、聚乙烯纖維等有機纖維所構成之織布或不織布那樣的物品。彼等之中，以比較容易控制密度、製造也容易、便宜之不織布較佳。

由於多孔隙基材之厚度太薄時，將難以保有做為分離膜之強度，又極端厚的時候透水量會變低，因而較宜是在 50 微米~1 毫米之範圍；最好是在 70~500 微米之範圍。

多孔隙樹脂層係為可用來做為上述那樣的分離機能層用之物件。可用來做為材料，係有聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚氟化亞乙烯樹脂、聚磺酸樹脂、聚醚磺酸樹脂、聚亞醯胺樹脂、聚醚亞醯胺樹脂等。以此等樹脂為主要成分之樹脂也可以。做為主要成分時，宜是含有 50 重量%以上；更宜是含有 60 重量%以上。此等之中，容易以溶液來製膜、物理的耐久性、耐藥品性方面也優良的聚氯乙烯樹脂、聚氟化亞乙烯樹脂、聚磺酸樹脂、聚醚磺酸樹脂較佳。最好是以聚氟化亞乙烯樹脂、或以其為主要成分之物品。

多孔隙樹脂層之厚度通常較佳是從 1~500 微米之範圍中選定；而更宜是從 5~200 微米之範圍中選定。多孔隙樹脂

五、發明說明（6）

層太薄時多孔隙基材會露出來，使得污水成分會附著在多孔隙基材上，以致過濾壓力因而上昇，致使洗淨、過濾性能會有難以完全回復的情況。又，多孔隙樹脂層太厚時，透水量也會變低。

形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分，係至少埋入多孔隙基材之表層區，與在該至少表層區上多孔隙基材形成複合層。由於樹脂係埋入多孔隙基材中，因而具有所謂的錨定效果，以致多孔隙樹脂層乃堅固地定著在多孔隙基材上；這樣就可以防止多孔隙樹脂層從多孔隙基材剝離。該多孔隙樹脂層，相對於多孔隙基材而言，僅存在於單面上也沒有關係；又，存在兩面上也沒有關係。當多孔隙樹脂層僅存在於單面上時，其透水量高、製造容易。一方面，當多孔隙樹脂層存在於兩面上時，分離膜長期使用將使得性能劣化，而難以稱為具有優點。又，對多孔隙基材而言，具有對稱構造、或具有非對稱構造都沒有關係。又，當多孔隙樹脂層存在於多孔隙基材之相對的兩面上之情況下，兩面之多孔隙樹脂層、介於多孔隙基材和多孔隙樹脂層間之複合層係連續的也沒有關係，不連續也沒有關係。

另外，本發明之分離膜之特徵係在於：多孔隙樹脂層表面之平均孔徑係在 0.01~02 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下。在此範圍內之分離膜，菌體或污泥等不會漏出，因而高排除率、高透水性兩者可兼備；更且，可發現其係難以阻塞、而可以長時間地保存。由於

五、發明說明（7）

平均孔徑太小時，透水量會變低，因而通常在 0.02 微米以上較佳；更宜是在 0.4 微米以上。當多孔隙樹脂層係存在於多孔隙基材之面上的情況下，則以至少有一面之多孔隙樹脂層滿足此種條件者較佳。

在此之平均孔徑及標準偏差，係可以藉由利用倍率為 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察，於 9.2 微米 X 10.4 微米之範圍內，觀察細孔所測得的全部直徑之平均值及標準偏差。

孔徑分布以在上述範圍者較佳之理由，雖然不全然明白，但可藉由以下來推測之。也就是說，當孔徑之標準偏差係超過 0.1 微米以上時，多孔隙樹脂層表面之細孔，將持有廣大的孔徑分布。由於孔徑大的孔水通過容易，因而將造成分離膜初期之透水率值向上增加。但是，因為水優先通過大的孔，當連續處理下廢水時，因而異物將會先從大的孔開始阻塞，結果使得分離膜之透水率急速地下降。若是孔徑的標準偏差係在上述之範圍內，預料得到就難以引起此種不合適了。

當多孔隙基材之厚度為 A、多孔隙樹脂層之厚度為 B、複合層之厚度為 C 時，本發明之分離膜較宜是滿足不等式：

$$B \geq 0.2 \times A$$

$$C/B \geq 0.1$$

當多孔隙樹脂層之厚度 B 係比 $0.2 \times A$ 薄時，則做為分離機能層之強度會不足夠；又當 C/B 小於 0.1 時，則多孔

五、發明說明 (8)

隙樹脂層係會變成容易地從多孔隙基材剝離那樣。一方面，由於當 C/B 係極端大時透水性會降低，因而通常較宜是在 $0.1 \leq C/B \leq 100$ 之範圍；更宜是在 $0.2 \leq C/B \leq 50$ 之範圍。

在多孔隙樹脂層上較宜是存在有特定的巨大孔隙。所謂的巨大孔隙，係指存在於多孔隙樹脂層中，比表面之孔徑的直徑大的孔隙而言。該巨大孔隙，係可保持多孔隙樹脂層之強度、而且同時透水性提高。該巨大孔隙之大小，較宜是其短徑至少為 $0.05 \times A$ 。比該值小的時候，多孔隙樹脂層之強度會增加，但透水量會變得極端地低。一方面，巨大孔隙變得極大時，則多孔隙樹脂層之強度會變得太低；因而巨大孔隙之大小較宜是在 $1 \times A$ 以下。

因此，多孔隙樹脂層之厚度、或複合層之厚度，存在多孔隙樹脂層上之巨大孔隙的大小，均是藉由掃描式電子顯微鏡來觀察垂直於多孔隙之表面的斷面方向而求得。

在多孔隙樹脂層致存在於多孔隙基材之兩面上的情況下，一面之多孔隙樹脂層的平均孔徑為 d_A ，另一面之多孔隙樹脂層的平均孔徑為 d_B 、分離膜厚度方向中央部分之斷面上之平均孔徑為 d_C 時，係滿足不等式：

$$2 d_A \geq d_C$$

$$2 d_B \geq d_C$$

無法足上述範圍時，因透過阻力會增加，以致透水量會變低。

五、發明說明（9）

本發明之分離膜對平均粒徑為 0.9 微米之微粒子的排除率係至少在 90%以上。當此種排除率無法達到 90%時，菌體或污泥等會漏出，一方面因菌體或污泥而引起阻塞；一方面也引起過濾壓差上昇，使得壽命變得極端的短。在此，將平均粒徑 0.9 微米之聚苯乙烯乳膠微粒（公稱粒徑為 940 微米，標準偏差為 0.0796 微米）分散在藉逆滲透膜之精製水中，使成為 10ppm 濃度之原液，一邊攪拌原液，一邊在 25℃、水頭高為 1 公尺之條件下，使之透過分離膜，以波長為 240 奈米之紫外線分別求得原液和透過液之吸光度，藉由下式來求得排除率。

排除率 = $\left[\frac{\text{原液之吸光度} - \text{透過液之吸光度}}{\text{原液之吸光度}} \right] \times 100$

本發明之分離膜係可藉由與支撐體組合成分離膜元件。

使用支撐板來做為支撐體；在該支撐板之至少單面上配置有本發明之分離膜的分離膜元件，其係為本發明分離膜元件之較佳的具體實施例之一。此種態樣的元件也是相當適合地在後述的下廢水處理用途上來使用。由於此種態樣之膜面積係難以變大，為了使透水量變大，則較宜是在支撐板的兩面上配置分離膜。

元件之態樣並沒有特別地限定，但較佳的態樣之例子係藉用圖式來說明，詳如下述。

元件係如第 7 圖至第 10 圖所示，具有剛性的支撐板 1 之兩面上，依序配置流路材料 2、前述之分離膜 3。支撐板 1 之兩面上係為突出部 4、及凹陷部 5。分離膜 3 係會過濾液

五、發明說明 (10)

體中之不純物。流路材料 2 係一種爲了能夠更有效率地使分離膜 3 過濾之過濾水流穿支撐板 1 之物。流穿支撐板之過濾水係通到支撐板 1 之凹陷部而在外部被取出來。

支撐板 1 係在板狀體的兩面上具有複數個凹凸的構造，但並沒有特別地限定，藉由使到過濾水取出口之距離、流路阻力均一化，而使得被處理水均等地流過膜面，在凹陷部較宜是設計成以一定的間隔、並列地配置複數個溝而形成。此時，在保持高過濾水量、嚴苛的曝氣條件下，爲了防止流路材料 2、分離膜 3 落入凹陷部，則各凹陷部 5 之寬度宜是在 1~20 毫米之範圍內，更且以在 1.5~5 毫米之範圍內者較佳。爲了控制元件之厚度、並確保過濾水流路，則凹陷部之深度宜自 1~10 毫米之範圍內選取。更且，爲了保持支撐板之強度、並完全地確保過濾水流路、及控制過濾水流動時之流動阻力，則支撐板的空隙率較宜是佔凹陷部之 15~85%之範圍內。在此，因爲藉以表示因凹陷部所形成的容積比率，則中空立方體之支撐板爲 100%時；當空隙率在 15%之下時，則流動阻力變大因而無法更有效率地取集過濾水；當在 85%以上時，則支撐板的強度會顯著地降低。

又，可做爲搔撐板 1 之材質，較宜是具有依照 ASTM 試驗法之 D368 所測得的張力強度在 15Mpa 程度以上之剛性材質。不銹鋼等之金屬類、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS 樹脂)、聚乙烯、聚丙烯、氯化乙烯等之樹脂，纖維強化樹脂 (FRP) 等之複合材料；使用其他適當的材質也可以。

五、發明說明（11）

爲了確保流路而使得元件之厚度變薄，則流路材料之厚度較宜是在 0.1~5 毫米之範圍內。又，爲了減低壓損，則較宜是使用塑膠網等之高孔隙率的素材。孔隙率在 40~96% 之範圍的流路材料係特別地適合。

又，在本發明之元件中，較宜是在支撐板 1 的周邊上設置框體 6。在此情況下，分離膜 3 係可以嵌插在支撐板 1 和框體 6 之間；又，接著到框體之外部表面上也可以。在此所謂的「接著」係指在使接觸之狀態下著附而言。另外用樹脂使接著也可以。在押出成形等便宜的製法所製得之支撐板 1 的周邊上，嵌入以射出成形、押出成形等所製得之框體 6 時，係可以減低成本。爲使支撐板容易嵌入，則框體 6 較宜是形成如 C 形狀之斷面。

在如上述構成的元件中，以分離膜 3 過濾之過濾水，係向流路材料 2、支撐板 1 之凹陷部流動，最後從過濾水取出口 7 開始向元件之外部排出。

更且，本發明之分離膜係相當適合地使用在下廢水處理裝置中。使用的方法雖然並沒有特別地限定，但是較適當的使用方法乃爲如下之說明。

如第 11 圖那樣的分離膜組件 10 之構，其係使複數枚前述之元件 9 大略地相互平行、而且收納在如分離膜 3 膜面間之空間的殼室內。該分離膜組件 10，其係浸漬在貯存在被處理水槽 11 中對有機性廢水等之被處理水內例如第 12 圖所示這樣來使用。在分離膜組件 10 之內部中，例如係設

五、發明說明（12）

置有裝填在垂直方向上的複數枚元件 9、以及在其下方之將來自鼓風機 13 之氣體供給到分離膜之膜面上的散氣裝置；又且，在靠近分離膜組件 10 下游側上設置有吸引過濾水之泵 14。

在此種構成之下廢水處理裝置中，廢水等之複處理水係藉由泵 14 之吸引力而通過分離膜 3。此時，被處理水中所含的微生物粒子、無機物粒子等懸濁物質將會被過濾。於是，通過分離膜 3 之水會經過因流路材料 2 所形成的過濾水流路，自支撐板 1 之凹陷部 5 起而通過在框體 6 內所形成的集水區 8；並通過過濾水取出口 7 而在被取出至被處理水槽 11 之外部。一方面，過濾時，平行之散氣裝置 12 係會產生氣泡，藉由該氣泡所生成之氣昇作用，使得在略於元件 9 之膜面上的平行上昇流，將會使得堆積在膜面上的過濾物脫離。

捲成螺旋的本發明分離膜以收容在容器內的分離膜組件，係為本發明之分離膜元件之另外的適用態樣之一。利用第 13 圖來加以說明此種態樣之元件。

分離膜元件 15 係為設置有：形成內包流路材料 17 之袋狀之分離膜 18，透過篩孔調距器 19，而在中央管路 16 之周邊上捲成螺旋狀，其一端上為盲封之構造。從而，元件 15 係從盲封 20 側、經由篩孔調距器將供給預定壓力的供給導入分離膜 18，經由上述之中央管路 16 來取出該透過分離膜 18 之透過水。

五、發明說明 (13)

此種形態之元件，與前述使用支撐板的元件比較起來，係可以使膜面積變大，故透水量大而較佳。一方面，也適於來處理水的污濁度變較弱之海水、水、河川水等。在使用來處理下廢水之場合下，較宜是預先以公知活性污泥之處理水的方法，意即以凝集、沉澱、砂過濾、精密過濾膜、超過濾膜等進行一次處理後再使用之。一次處理係可以單獨使用，使用複數組合也可以。

上述之本發明之分離膜，典型的例子，係藉由如下所說明的方法製造而得。

也就是說，首先在前述多孔隙基材之表面上，形成一含有樹脂、開孔劑和溶媒之原液的被覆層膜，同時使多孔隙基材含浸該原液；然後，將該含有非溶媒之多孔隙基材浸漬在凝固液中，使樹脂凝固同時在多孔隙基材之表面上形成多孔隙樹脂層。在原液中，較宜是進一步含有非溶媒。原液之溫度依照製膜性之觀點來看，通常較宜是在 15~120℃ 之範圍內來選取。

多孔隙基材之密度較宜是 0.7 克/立方公分以下，而更宜是在 0.6 克/立方公分以下。若是多孔隙基材之密度是在該範圍內，則可適合地使接受形成多孔隙樹脂層之樹脂的多孔隙基材、與樹脂間形成適當的複合層。然而，由於極端低密度的分離膜其強度會降低，因而較宜是在 0.3 克/立方公分以上。在此所謂的密度係為視密度，並可藉由多孔隙基材之面積、厚度、與重量而求得。

五、發明說明 (14)

開孔劑係為對浸漬在凝固浴中之際，被抽取出來的樹脂層，持有使成為多孔質之作用。開孔劑較宜是對凝固浴之溶解性高之物質。又，使用氯化鈣、碳酸鈣等無機鹽類也可以。又，可以使用聚乙二醇、聚丙二醇等之聚氧烯類；或聚乙烯醇、聚乙烯丁縮醛、聚丙烯酸等水溶性高分子；或甘油等。開孔劑雖然可以依照樹脂而任意地選擇，但是，例如在使用聚氟化亞乙烯為主成分的樹脂之場合下，較宜是使用以聚乙二醇為主成分的聚合物；其中雖然是有使用重量平均分子量在 10,000 以上之聚乙二醇為主成分之聚合物，但特佳是使用表面之孔徑、孔徑分布、及透水性間取得平衡者。

溶媒係指溶解樹脂之物而言。溶媒係具有促進樹脂及開孔劑之作用、並可促進多孔隙樹脂層之形成。可用來做為溶媒者，例如是 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲替乙醯胺 (DMAc)、N,N-二甲替甲醯胺 (DMF)、二甲替硫氧化物 (DMSO)、丙酮、甲乙酮等。其中，較宜是能使用高樹脂溶解性之 NMP、DMAc、DMF、DMSO。

非溶媒係指不會溶解樹脂之液體而言。非溶媒係具有控制樹脂凝固速度之作用，以及具有控制細孔或巨大孔隙大小之作用。可使用來做為非溶媒者，係有水、或甲醇、乙醇等之醇類。其中，依照廢水處理容易、及價格等觀點來看，較宜是使用水或甲醇。含有此等之混合物也可以。

在原液中，較佳是含有 5~30 重量%範圍內之樹脂、

五、發明說明 (15)

0.1~15 重量%範圍內之開孔劑、及 40~94.9 重量%範圍內之溶媒、0~20 重量%範圍內之非溶媒。樹脂極端的少時則多孔隙樹脂層之強度會變低；過多時則透水性會變差。原液中樹脂之含量，比較好是在 8~20 重量%之範圍內。又，開孔劑太少時透水性會變低，過多時多孔隙樹脂層之強度則會變差。又，極端多的時候，殘留在多孔隙樹脂層中者於使用期間將會溶出，不僅使透過水之水質惡化，而且會使得透水性變動。原液中開孔劑之含量，較佳者是 0.5~10 重量%。更且，溶媒太少時，原液會容易變成皂化，太多時多孔隙樹脂層之強度則會變低。原液中溶媒之含量，較宜是在 60~90 重量%之範圍內。

在原液中添加非溶媒時，會使得多孔隙樹脂層之細孔大小容易均一化，因而較佳。又，巨大孔隙大小之控制，也會變得容易控制了。惟，太多時容易引起原液之皂化。以溶媒為 40~94.8 重量%，而非溶媒係在 0.1~20 重量%之範圍內者較佳。更宜是溶媒為 40~94.4 重量%，而非溶媒係在 0.5~15 重量%之範圍內。

凝固浴係可以使用非溶媒、或者是含非溶媒和溶媒之混合液。在凝固浴中，該非溶媒係使用在原液中之溶媒的情況下，則較宜是至少為 80 重量%。過少時，樹脂的凝固速度會變慢，則不僅細孔徑會變大，而且巨大孔隙會變得難以生成。較宜是在 85~100 重量%之溶媒為 40~494.8 重量%，而非溶媒係在 0.1~20 重量%之範圍。一方面，在不是使

五、發明說明 (16)

用原液中之非溶媒的情況下，與使用原液中之非溶媒的情況比起來，在凝固液中非溶媒之含量少時較佳，較宜是至少為 60 重量%。非溶媒多時，樹脂的凝固速度不夠快速，則多孔隙樹脂層表面變得致密，內部中雖然生成巨大孔隙，但在多孔隙樹脂層表面上卻會產生龜裂。比較好之範圍是 60~99 重量%。藉由調整凝固浴中溶媒之含量，可以控制多孔隙樹脂層表面之孔徑、及巨大孔隙之大小。另外，凝固浴之溫度，不太高時凝固速度會變得過於快速；相反的，不太低時則凝固速度會變得過慢；因此通常是以在 15~80℃ 之範圍內選取者較佳。更適宜的溫度範圍是 20~60℃。

在多孔隙基材形成原液之被覆層膜之方法。係可以藉由將原液塗布在多孔隙基材上，又藉由將多孔隙基材浸漬在原液中。在塗布原液的情形下，塗布多孔隙基材之單面上也沒有關係，塗布兩面也沒有關係。關於原液之組成，使用密度在 0.7 克/立方公分以下之多孔隙基材，較宜是對多孔隙基材進行含浸，使適度的含浸原液。

實施例

實施例 1

分別使用聚氟化亞乙烯 (PVDF) 樹脂來做為樹脂，及以分子量為約 20,000 之聚乙二醇 (PEG) 來做為開孔劑，以 N,N-二甲替乙醯胺 (DMAc) 來當做溶媒、以純水來做為非溶媒；在 90℃ 之溫度下使充分地攪拌，而得到具有如下組成的原液。

五、發明說明 (17)

PVDF : 13.0 重量 %

PEG : 5.5 重量 %

DMAc : 78.0 重量 %

純水 : 3.5 重量 %

接著，使上述之原液冷卻至 25°C 之後，以 0.48 克 / 立方公分之密度、220 微米之厚度塗布在聚酯纖維製之不織布上。塗食之後，直接浸漬在 25°C 之純水中歷 5 分鐘；進而在 80°C 之熱水中浸漬 3 次以洗出 DMAc 及 PEG，而得到如第 1 圖、第 2 圖所示之分離膜。利用倍率為 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察此種分離膜之多孔隙樹脂層及複合層，於多孔隙樹脂層表面上之 9.2 微米 X 10.4 微米之範圍內，觀察細孔所測得的全部直徑之平均值為 0.067 微米，而其標準偏差為 0.033 微米。又，以掃描式電子顯微鏡來觀察垂直於此分離膜表面方向之斷面，則多孔隙樹脂層及複合層上係分布有短徑為約 30 微米 (約 $0.14 \times A > 0.05 \times A$) 的巨大孔隙。更且，多孔隙樹脂層之厚度 (B) 為約 110 微米；複合層之厚度 (C) 係大略的等於多孔隙基材厚度，其為約 220 微米。然而，B 為 $0.5 \times A \geq 0.2 \times A$ ；C/B 為約 $2 \geq 0.1$ 。

接著，以上述之分離膜來測定，所得到的對平均粒徑為 0.9 微米的微粒子之排除率為 98%。又，透水量為 37×10^{-9} 立方公尺 / 平方公尺 · 秒 · 巴。該透水量之測定係使用逆滲透膜，以 25°C 之精製水在水頭高為 1 公尺下進行。

其次，使用上述之分離膜，依照第 8 圖 ~ 第 10 圖所示，

五、發明說明 (18)

在上部具有過濾水取出口 7 之縱長為 32 毫米、橫寬為 220 毫米、厚度為 5 毫米之支撐框的兩面上，隔著塑膠網 2 來貼附分離膜 3 而得到元件。使用該元件做成如第 11 圖所示之組件，將之收容於如第 12 圖所示之縱長為 500 毫米、橫寬為 150 毫米、高度為 700 毫米、且在底部上置有空氣噴嘴 12 之槽體中。將濃度為 3,000 毫克/升之活性污泥投入槽體中，並且從空氣噴嘴來供給 20 升/分鐘之空氣，以 0.4 公尺/日之過濾線速度來進行過濾試驗。換算成在 25°C 時之過濾壓差，初值為 0.5kPa，經過 1,000 小時後則降低達 0.8kPa。又，經過 1,000 小時後，可確認多孔隙樹脂層並沒有損傷，亦沒有剝離發生。

比較例 1

除了使用具有如下所示組成的原液以外，均與實施例 1 同樣地做法，而得到如第 3 圖、第 4 圖所示之分離膜。

PVDF：13.0 重量%

PEG：5.5 重量%

DMAc：81.5 重量%

利用倍率為 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察此種分離膜之多孔隙樹脂層及複合層，於多孔隙樹脂層表面上之 9.2 微米 X 10.4 微米之範圍內，觀察細孔所測得的全部直徑之平均值為 0.15 微米，而其標準偏差為 0.12 微米，然而在該處發生有寬為 1~2 微米左右之微細的龜裂。又，以掃描式電子顯微鏡來觀察垂直於此分離膜表面方向之斷面，

五、發明說明 (19)

則多孔隙樹脂層及複合層上係分布有短徑為約 30 微米(約 $0.14 \times A > 0.05 \times A$)的巨大孔隙。更且，複合層之厚度(C)係大略的等於多孔隙基材厚度，其為約 220 微米。

其次，以上述之分離膜來測定，所得到的對平均粒徑為 0.9 微米的微粒子之排除率為 60%。又，實施與實施例 1 同樣之測定，其透水量為 39×10^{-9} 立方公尺 / 平方公尺 · 秒 · 巴。

接著，進行與實施例 1 同樣之透過試驗，換算成在 25°C 時之過濾壓差，初值為 0.5kPa，經過 1,000 小時後則上昇至 6kPa。又，經過 1,000 小時後，可確認多孔隙樹脂層並未發生剝離。

比較例 2

除了使用密度為 0.90 克 / 立方公分、厚度(A)為 101 微米之聚酯纖維製之不織布來做為多孔隙基材以外，均與實施例 1 同樣地做法，而得到如第 5 圖、第 6 圖所示之分離膜。

利用倍率為 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察此種分離膜之多孔隙樹脂層及複合層，於多孔隙樹脂層表面上之 9.2 微米 X 10.4 微米之範圍內，觀察細孔所測得的全部直徑之平均值為 0.067 微米，而其標準偏差為 0.033 微米。又，以掃描式電子顯微鏡來觀察垂直於此分離膜表面方向之斷面，則在多孔隙樹脂層上並沒有發現巨大孔隙。更且，多孔隙樹脂層之厚度(B)係為約 30 微米；而不存在複合層

五、發明說明 (20)

(C)的基材上成膜之構造。然而，B 係為 $0.14XA > 0.05XA$ ，而 C/B 為 $0 < 0.1$ 。

其次，以上述之分離膜來測定，所得到的對平均粒徑為 0.9 微米的微粒子之排除率為 98%。又，實施與實施例 1 同樣之測定，其透水量為 10×10^{-9} 立方公尺 / 平方公尺 · 秒 · 巴。

接著，進行與實施例 1 同樣之透過試驗，換算成在 25°C 時之過濾壓差，初值為 0.8kPa，經過 96 小時後孔隙樹脂層開始剝離。

比較例 3

在塗布原液之後，除了以 25°C、60 重量%之 DMAc 水溶液來代替純水、並浸漬 5 分鐘以外，均與實施例 1 同樣地做法，而得到分離膜。利用倍率為 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察此種分離膜之多孔隙樹脂層，於距離多孔隙基材中心處的遠方表面上之 9.2 微米 \times 10.4 微米之範圍內，觀察細孔所測得的直徑之平均值為 0.4 微米，而其標準偏差為 0.1 微米。

其次，以上述之分離膜來測定，所得到的對平均粒徑為 0.9 微米的微粒子之排除率為 80%。又，實施與實施例 1 同樣之測定，其透水量為 40×10^{-9} 立方公尺 / 平方公尺 · 秒 · 巴。

實施例 2

與實施例 1 同樣地將原液冷卻至 25°C 後，與實施例 1 同

五、發明說明 (21)

樣地塗布在聚酯纖維製不織布之兩面上，直接浸漬在 25°C 之純水中歷 5 分鐘；更且以 80°C 之熱水浸漬 3 次以洗出 DMAc 及 PEG，而得到分離膜。

利用掃描式電子顯微鏡來觀察垂直於此分離膜表面方向之斷面，則多孔隙基材之厚度(A)係為約 220 微米，而從多孔隙基材中心處到多孔隙樹脂層之表面的距離，分別為 150 微米及 130 微米。也就是說，多孔隙樹脂層之厚度(B)：較厚側為約 40 微米、較薄側為約 20 微米，合計為 60 微米；而複合層之厚度(C)係大略地等於多孔隙基材之厚度，其為約 220 微米。然而，B 係為 $0.27XA > 0.05XA$ ，而 C/B 為 $3.7 \geq 0.1$ 。

又，在該斷面中，孔隙樹脂層中央的平均孔徑(d_c)為 0.4 微米，其標準偏差為 0.1 微米；距多孔隙樹脂層中心較遠表面之平均孔徑為(d_A)為 0.07 微米，其標準偏差為 0.03 微米；而較近處之多孔隙樹脂層表面之平均孔徑(d_B)為 0.07 微米，其標準偏差為 0.03 微米。然而，該平均孔徑及標準偏差係利用倍率為 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察，觀察 9.2 微米 X 10.4 微米之範圍內細孔所測得的全部直徑之平均值及其標準偏差。從而， $2 d_A = 0.14 < d_c$ 、 $2 d_B = 0.14 < d_c$ 。

其次，以上述之分離膜來測定，所得到的對平均粒徑為 0.9 微米的微粒子之排除率為 99%。又，實施與實施例 1 同樣之測定，其透水量為 30×10^{-9} 立方公尺 / 平方公尺 · 秒。

五、發明說明 (22)

巴。

接著，進行與實施例 1 同樣之透過試驗，換算成在 25°C 時之過濾壓差，初值為 0.6kPa，經過 1,000 小時後為 1.0kPa。經過 1,000 小時後也可確定孔隙樹脂層發生剝離。

比較例 2

與實施例 1 同樣地將原液冷卻至 25°C 後，與實施例 1 同樣地塗布在聚酯纖維製不織布之兩面上，直接浸漬在 25°C、60 重量%之 DMAc 水溶液中歷 5 分鐘；更且以 80°C 之熱水浸漬 3 次以洗出 DMAc 及 PEG，而得到分離膜。

利用掃描式電子顯微鏡來觀察垂直於此分離膜表面方向之斷面，則多孔隙基材之厚度(A)係為約 220 微米，而從多孔隙基材中心處到多孔隙樹脂層之表面的距離，分別為 150 微米及 130 微米。也就是說，多孔隙樹脂層之厚度(B)：較厚側為約 40 微米、較薄側為約 20 微米，合計為 60 微米；而複合層之厚度(C)係大略地等於多孔隙基材之厚度，其為約 220 微米。然而，B 係為 $0.27XA > 0.05XA$ ，而 C/B 為 $3.7 \geq 0.1$ 。

又，在該斷面中，孔隙樹脂層中央的平均孔徑(d_c)為 0.6 微米；距多孔隙樹脂層中心較遠表面之平均孔徑為(d_A)為 0.4 微米；而較近處之多孔隙樹脂層表面之平均孔徑(d_B)為 0.4 微米。然而，該平均孔徑係利用倍率為 10,000 倍之掃描式電子顯微鏡來觀察，觀察 9.2 微米 X 10.4 微米之範圍

五、發明說明 (23)

內細孔所測得的全部直徑之平均值。從而， $2 d_A = 0.8 > d_c$
、 $2 d_B = 0.0.8 > d_c$ 。

其次，以上述之分離膜來測定，所得到的對平均粒徑為
0.9 微米的微粒子之排除率為 80%。又，實施與實施例 1 同
樣之測定，其透水量為 40×10^{-9} 立方公尺 / 平方公尺 · 秒 ·
巴。

產業上利用之可能性

本發明之分離膜係具有高的排除率、與透水性，而且難
以阻塞。

又且，依照本發明分離膜之製造方法，係可簡單地製造
本發明之分離膜。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 分離膜，分離膜元件，分離膜組件，
下廢水處理裝置，及分離膜之製法

本發明提供一種下排水用之分離膜，其係具有高透水性、難以阻塞，並且係由多孔隙基材所形成的不會剝離之多孔隙樹脂層。

一種分離膜，其係使多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層，其特徵在於：其係滿足下式(1)及/或(2)：

- (1) 多孔隙樹脂層表面之平均孔徑係在 0.01~0.2 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下；
- (2) 在多孔隙樹脂層上存在有短徑為 $0.05 \times A$ 以上之大孔隙（A 為多孔隙基材之厚度），而且平均粒徑為 0.89 微米之微粒子的排除率係在不少於 90% 以上。

英文發明摘要（發明之名稱：
Separating membrane, separating membrane element, separating membrane module, waste-water treatment device and process for preparing separating membrane

The invention provides a separating membrane using for waste water, in which not only the separating membrane has high permeability and are hardly stopped, but also the porous resin layer does not release from the porous substrate.

The separating membrane is made from a porous substrate of which having a porous resin layer on the surface, which is characterized in that said separating membrane is formed from a composite layers by embedding a part of a resin for forming a porous resin layer into a porous substrate and a porous substrate, and is satisfied with (1) and / or (2) as below:

- (1) a porous resin layer having an average diameter in the range of $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$, and a standard deviation of pore being less than $0.1 \mu\text{m}$.
- (2) presenting a macro-void of having a short diameter being more than $0.05 \times A$ on a porous resin layer, in which A is the thickness of porous substrate; and the discharging ratio for an average diameter of $0.9 \mu\text{m}$ being at least more than 90%.

六、申請專利範圍

1. 一種分離膜，其係使多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層，其特徵在於：其係滿足下式(1)及/或(2)：

(1) 多孔隙樹脂層表面之平均孔徑係在 0.01~02 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下；

(2) 在多孔隙樹脂層上存在有短徑為 $0.05 \times A$ 以上之巨大孔隙(A 為多孔隙基材之厚度)，而且平均粒徑為 0.9 微米之微粒子的排除率係在不少於 90% 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之分離膜，其中多孔隙基材之厚度為 A、多孔隙樹脂層之厚度為 B、複合層之厚度為 C 時，係滿足不等式：

$$B \geq 0.2$$

$$C/B \geq 0.1$$

3. 如申請專利範圍第 1 項之分離膜，其中多孔隙基材之密度係在 0.7 克/立方公分以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之分離膜，其中多孔隙基材係由有機纖維所構成。

5. 一種分離膜，其係使由有機纖維所構成、而且密度係在 0.7 克/立方公分以下之多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層；當多孔隙基材之厚度為 A、多孔隙樹脂層之厚度為 B、複合層之厚度為 C 時

六、申請專利範圍

，係滿足不等式：

$$B \geq 0.2 \times A$$

$$C/B \geq 0.1$$

同時在多孔隙樹脂層上存在有短徑為 $0.05 \times A$ 以上之巨大孔隙，而且平均粒徑為 0.9 微米之微粒子的排除率係在不少於 90% 以上。

6. 一種分離膜，其係使多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層；當多孔隙基材之厚度為 A 、多孔隙樹脂層之厚度為 B 、複合層之厚度為 C 時，係滿足不等式：

$$B \geq 0.2 \times A$$

$$C/B \geq 0.1$$

該多孔隙樹脂層表面之平均孔徑係在 $0.01 \sim 0.2$ 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項之分離膜，其係使多孔隙基材之兩面上具有多孔隙樹脂層，一面之多孔隙樹脂層的平均孔徑為 d_A ，另一面之多孔隙樹脂層的平均孔徑為 d_B 、分離膜厚度方向中央部分之斷面上之平均孔徑為 d_C 時，係滿足不等式：

$$2 d_A \geq d_C$$

$$2 d_B \geq d_C$$

8. 一種分離膜元件，其係在支撐板的至少一單面上配置如

六、申請專利範圍

申請專利範圍第 1 項之分離膜。

9. 如申請專利範圍第 8 項之分離膜元件，其係供下廢水分離用。
10. 一種分離膜元件，其係使多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層；該多孔隙樹脂層表面之平均孔徑係在 0.01~0.2 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下。
11. 如申請專利範圍第 10 項之分離膜元件，其係供下廢水分離用。
12. 一種分離膜組件，其係使複數枚之如申請專利範圍第 8 項之分離膜元件大略地相互平行，而且收納在產生分離膜面間的空間之殼室內。
13. 一種分離膜組件，其係使複數枚之分離膜元件收納在殼室內，該分離膜元件係在多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層，該多孔隙樹脂層表面之平均孔徑係在 0.01~0.2 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下。
14. 一種下廢水處理裝置，其係用被處理水來浸漬如申請專利範圍第 12 項之分離膜組件。
15. 一種下廢水處理裝置，其係用被處理水來浸漬將複數枚之分離膜元件收納在殼室內之下廢水分離膜組件，該分

六、申請專利範圍

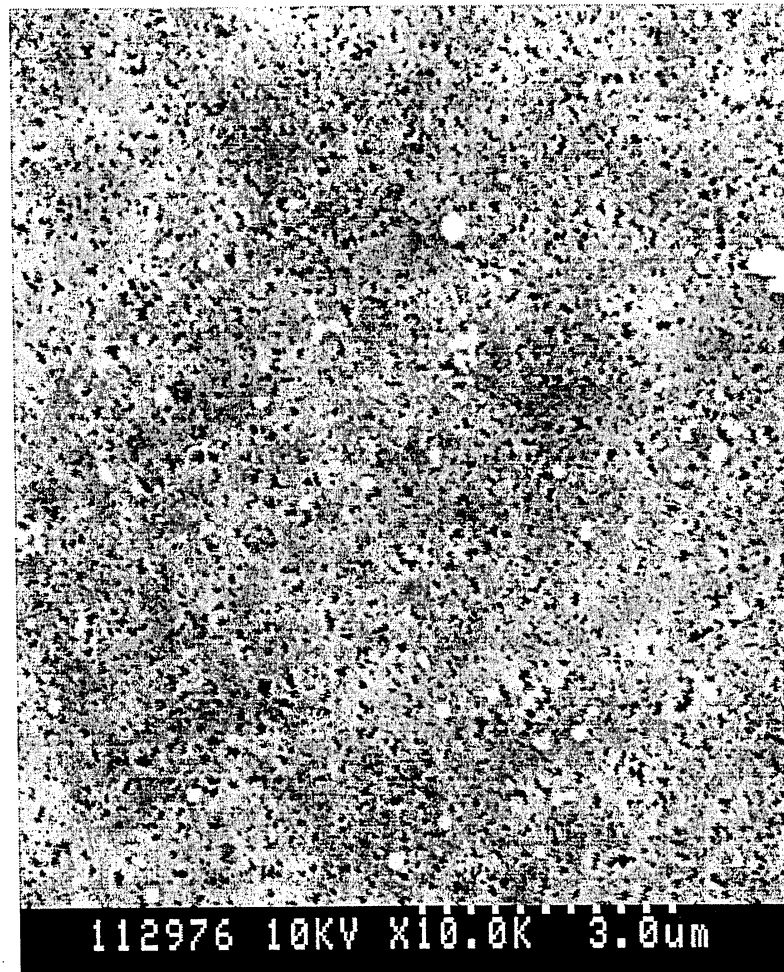
離膜元件係在多孔隙基材表面上具有多孔隙樹脂層，形成多孔隙樹脂層的樹脂之一部分係埋入多孔隙基材中、與多孔隙基材形成複合層，該多孔隙樹脂層表面之平均孔徑係在 0.01~0.2 微米之範圍內；而且孔徑之標準偏差係在 0.1 微米以下。

16. 一種下廢水處理方法，其使用如申請專利範圍第 1 項之分離膜來過濾下廢水。
17. 一種分離膜之製造方法，其係在密度為 0.7 克/立方公分以下的多孔隙基材之表面上，形成一含有樹脂、開孔劑和溶媒之原液的被覆層膜，同時使多孔隙基材含浸該原液；然後，將該含有非溶媒之多孔隙基材浸漬在凝固浴中，使樹脂凝固同時在多孔隙基材之表面上形成多孔隙樹脂層。
18. 如申請專利範圍第 17 項之分離膜之製造方法，其係使用含有 5~30 重量%之樹脂、0.1~15 重量%之開孔劑、及在 40~94.9 重量%範圍內之溶媒之原液，而含有至少為 60 重量%之非溶媒的凝固浴。
19. 如申請專利範圍第 17 項之分離膜之製造方法，其中之原液係含有非溶媒。
20. 如申請專利範圍第 19 項之分離膜之製造方法，其係使用含有 5~30 重量%之樹脂、0.1~15 重量%之開孔劑、及在 40~94.8 重量%範圍內之溶媒之原液，而含有至少為 80 重量%之非溶媒的凝固浴。

六、申請專利範圍

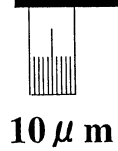
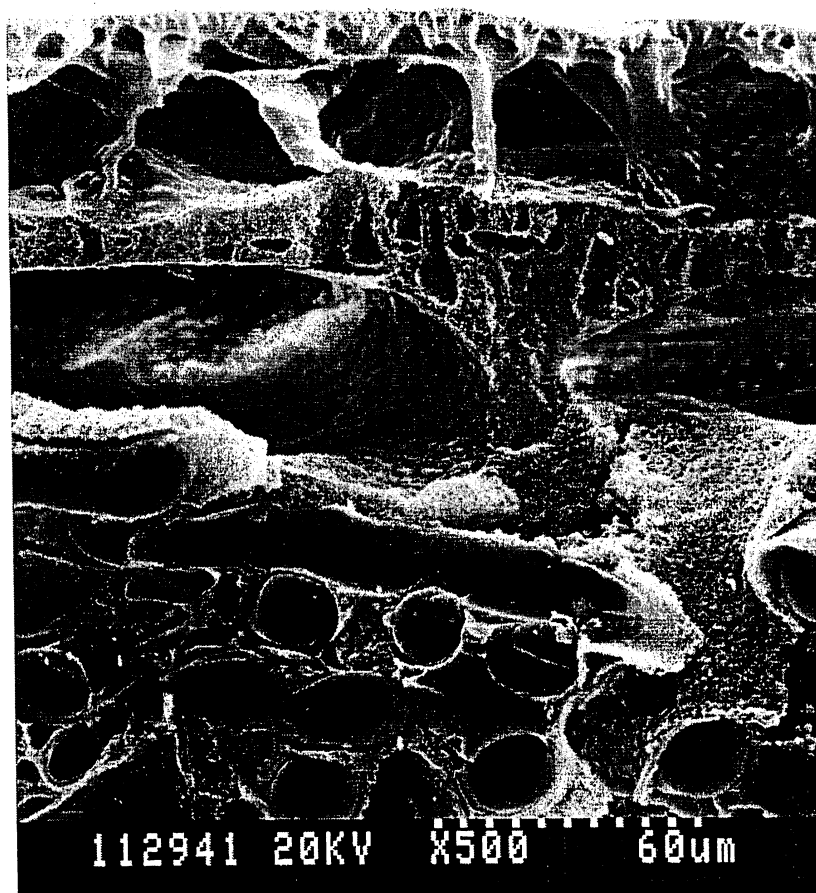
21. 如申請專利範圍第 17 項之分離膜之製造方法，其係在多孔隙基材之兩面上形成原液之被覆層膜。
22. 如申請專利範圍第 17 項之分離膜之製造方法，其係使用溫度在 15~120°C 範圍內之原液；並使用溫度在 15~80°C 範圍內之凝固液。

第1圖

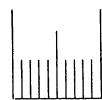
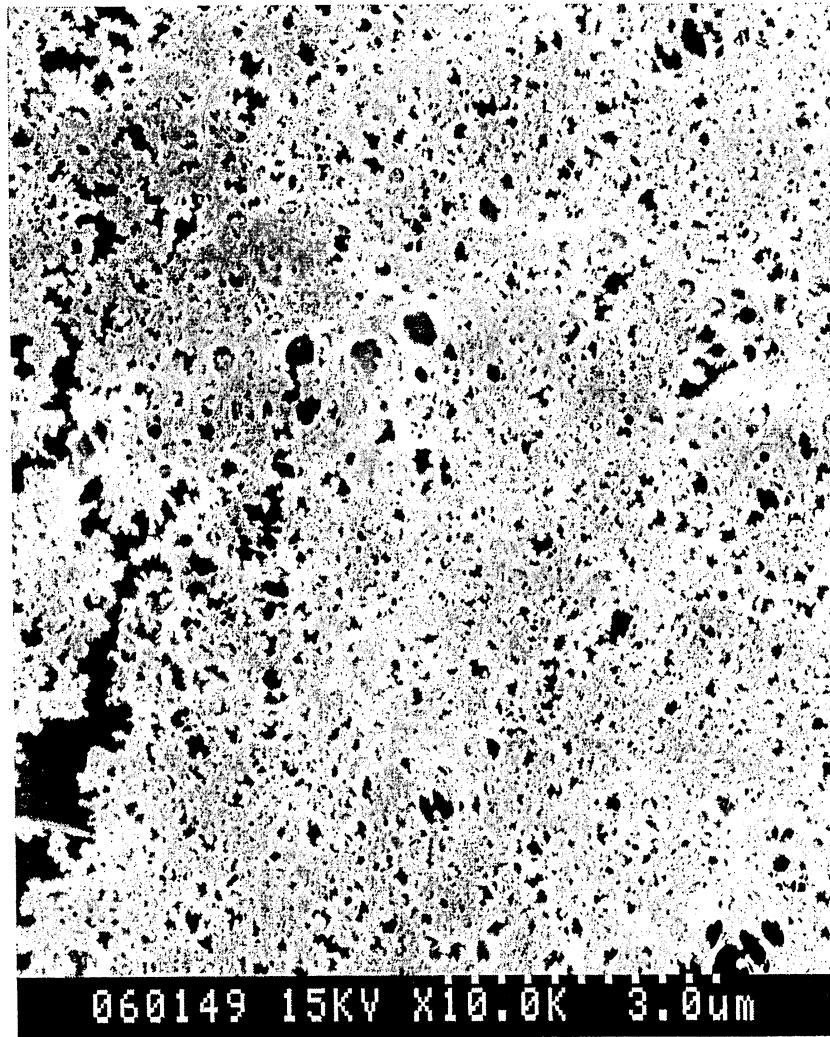


1 μ m

第 2 圖

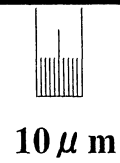
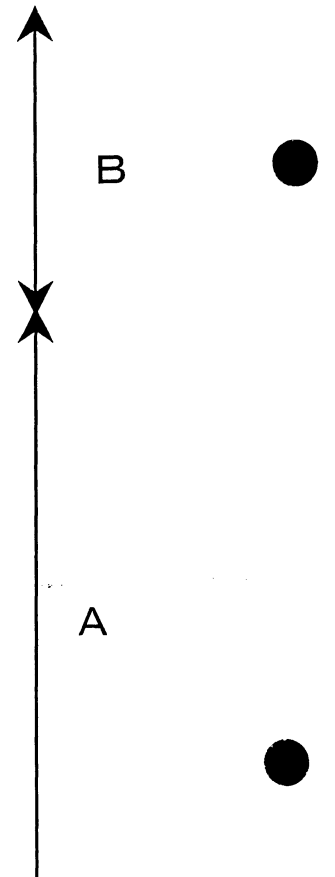
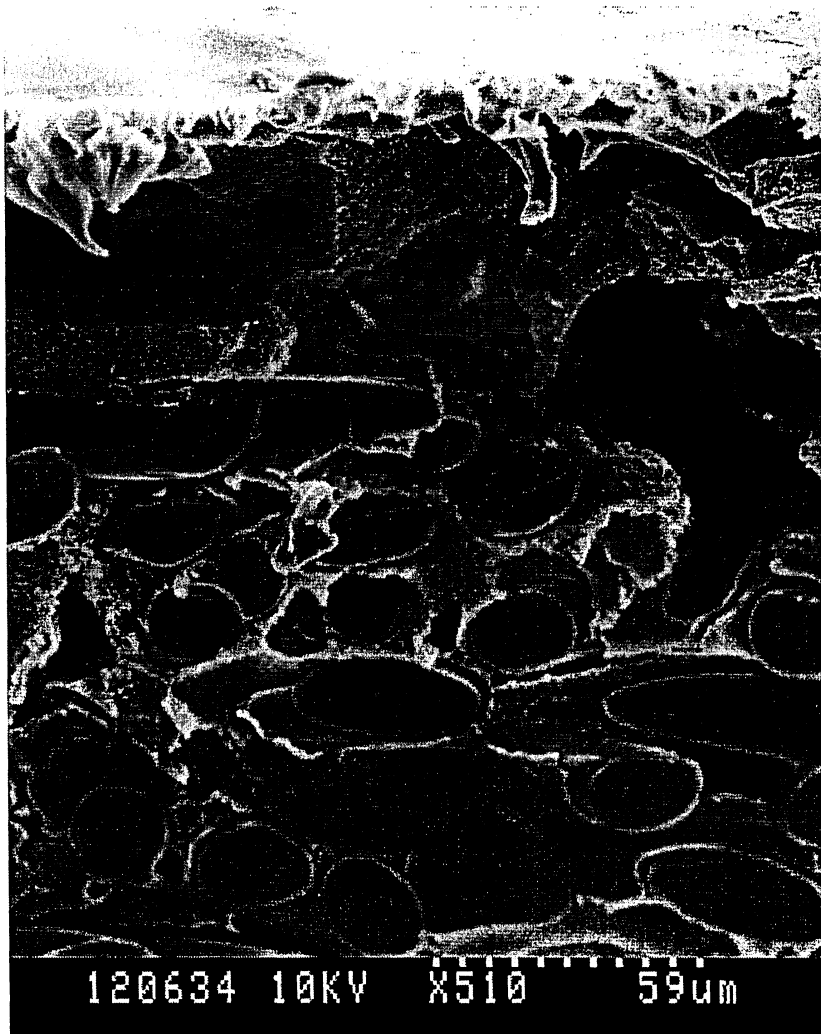


第3圖

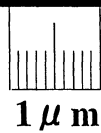
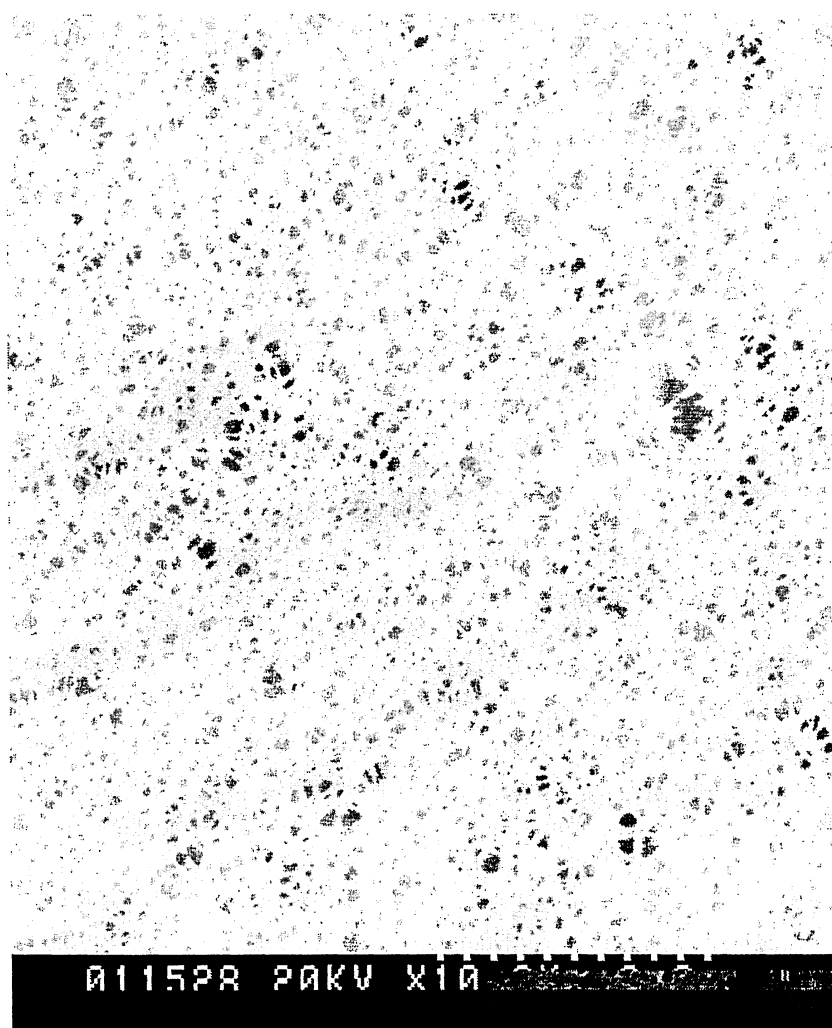


1 μ m

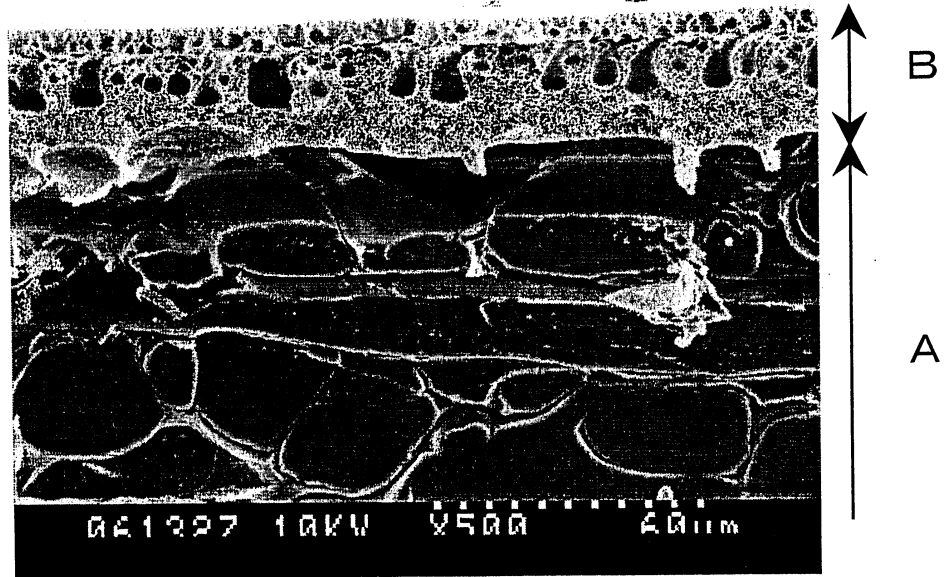
第4圖



第5圖

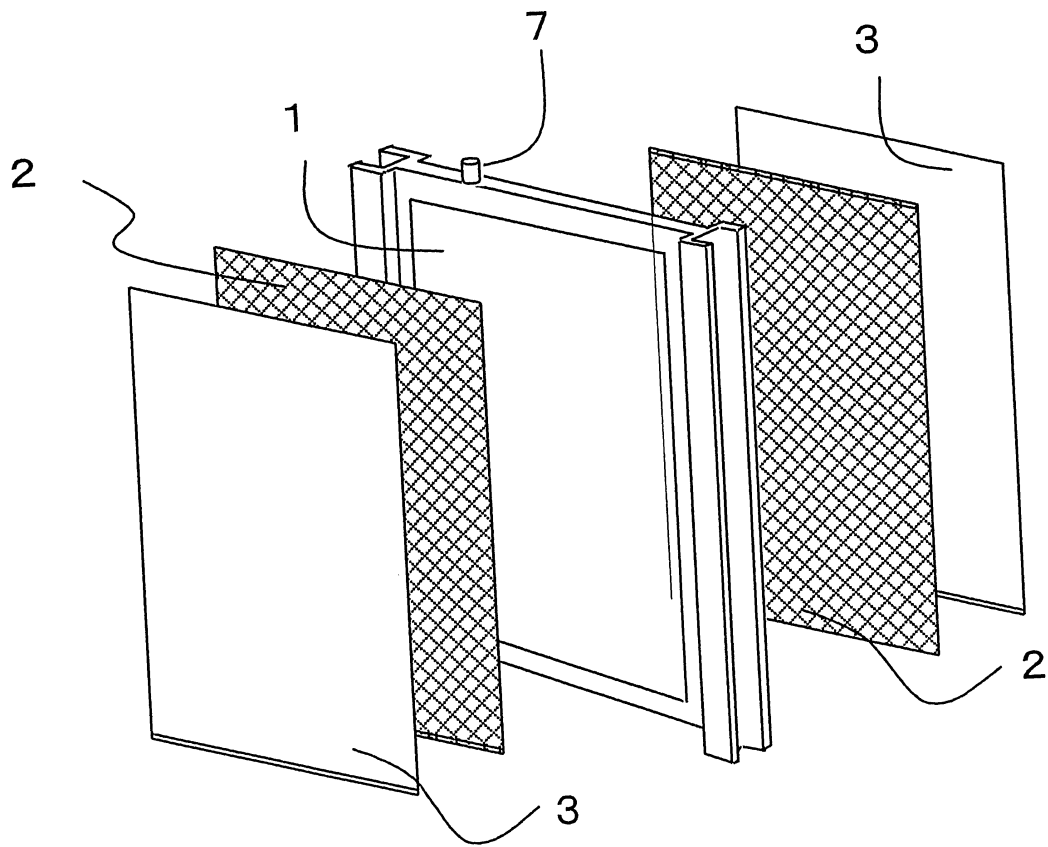


第6圖

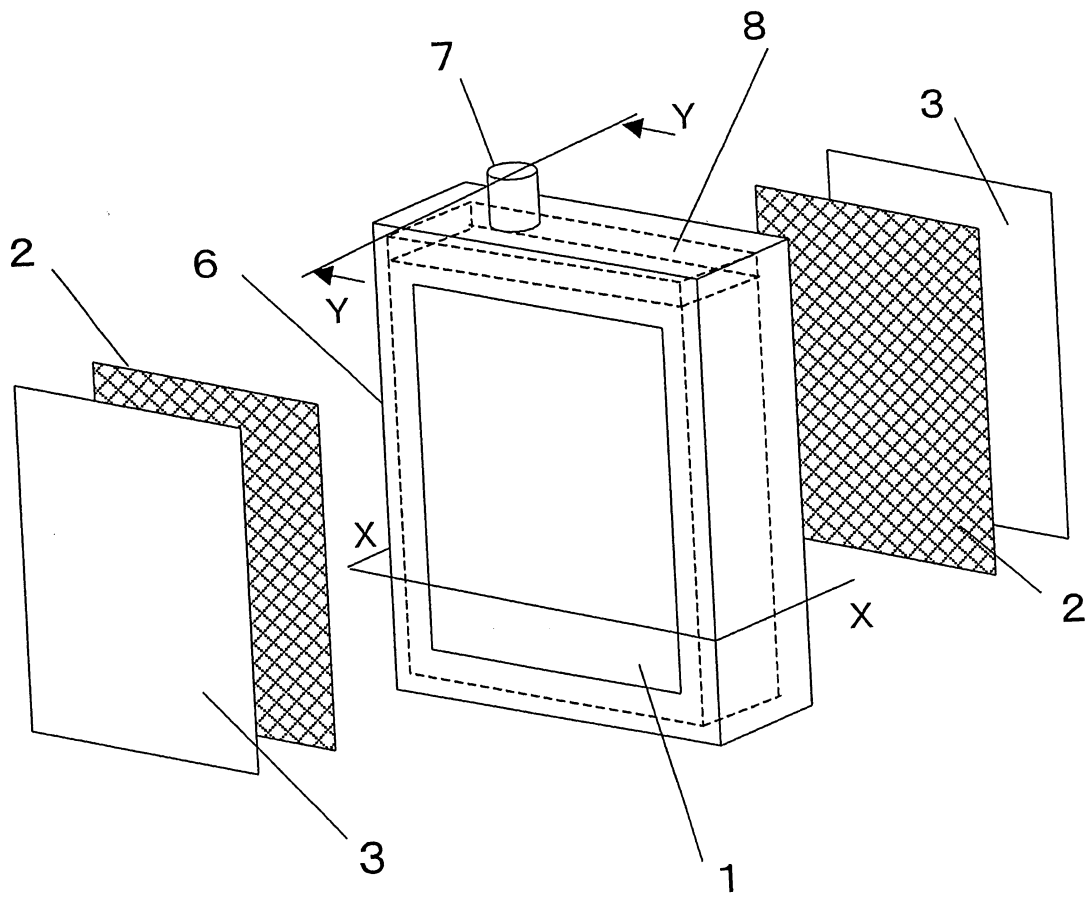


10 μ m

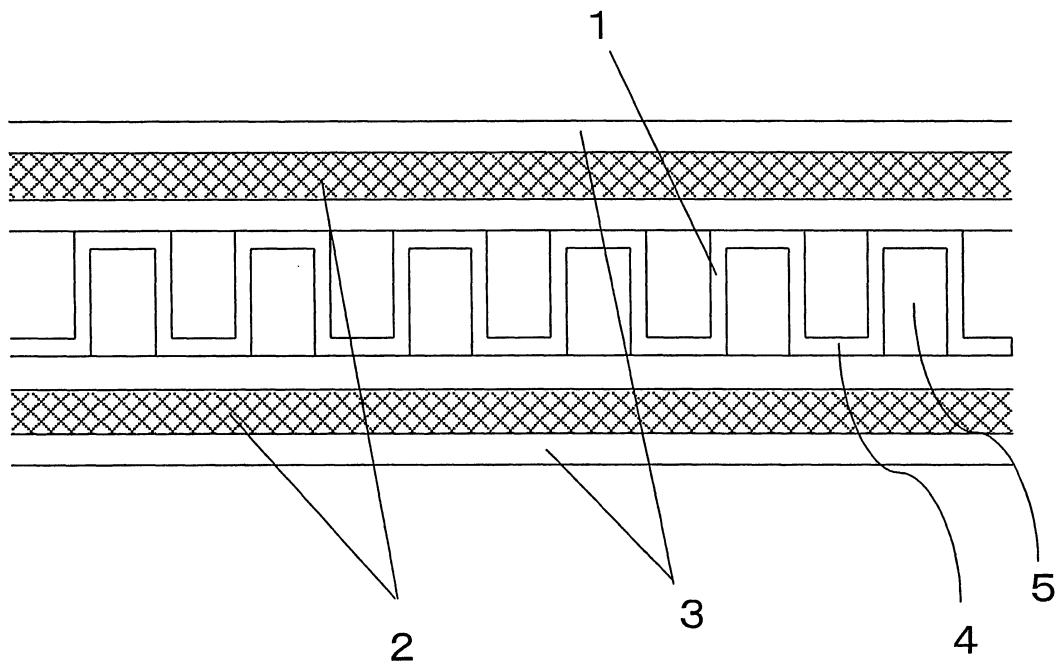
第7圖



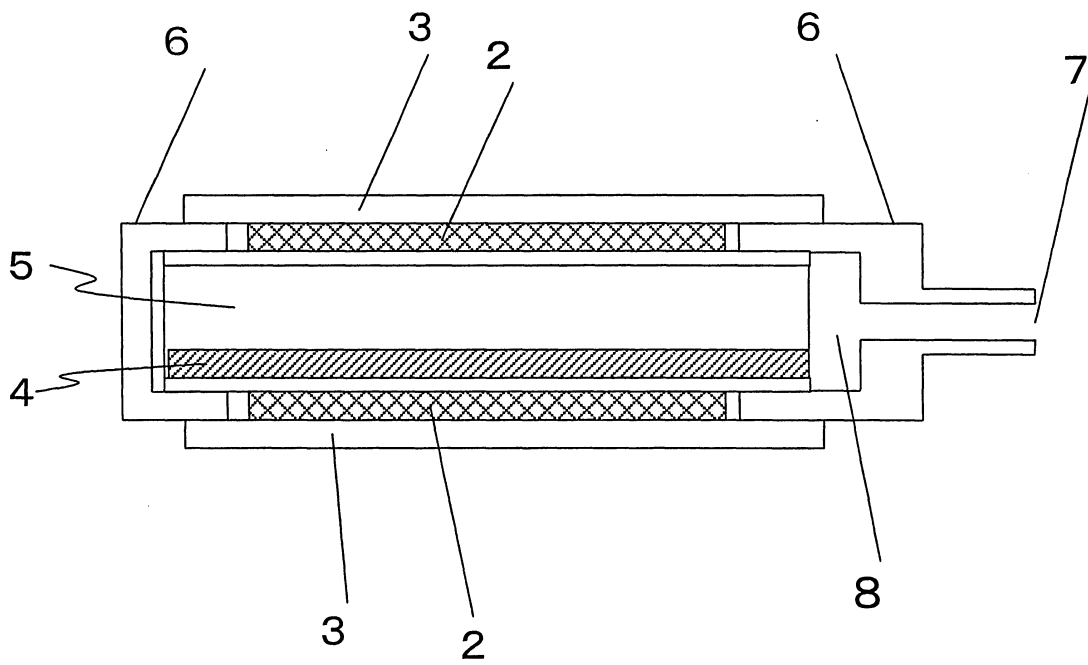
第8圖



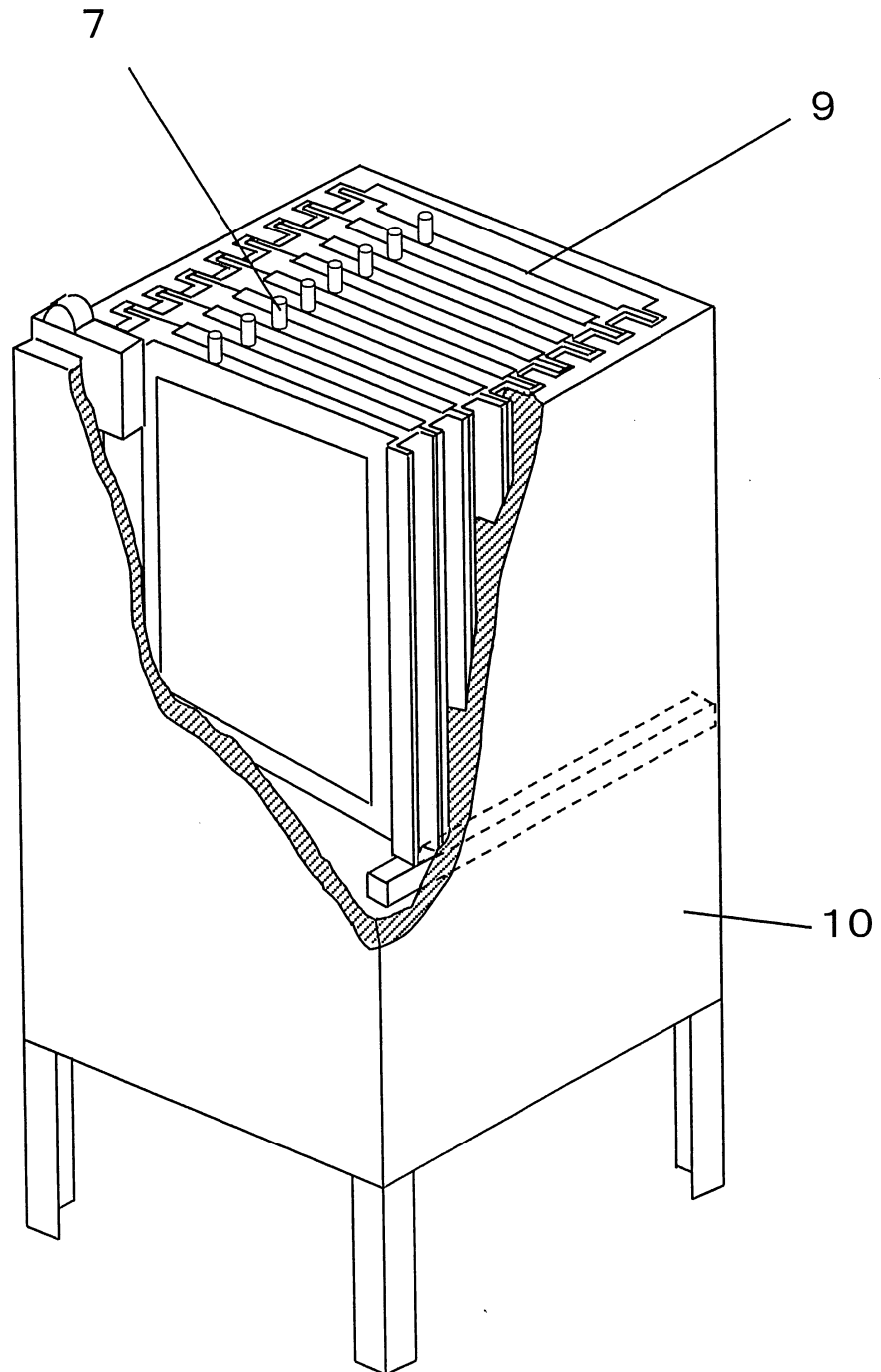
第9圖



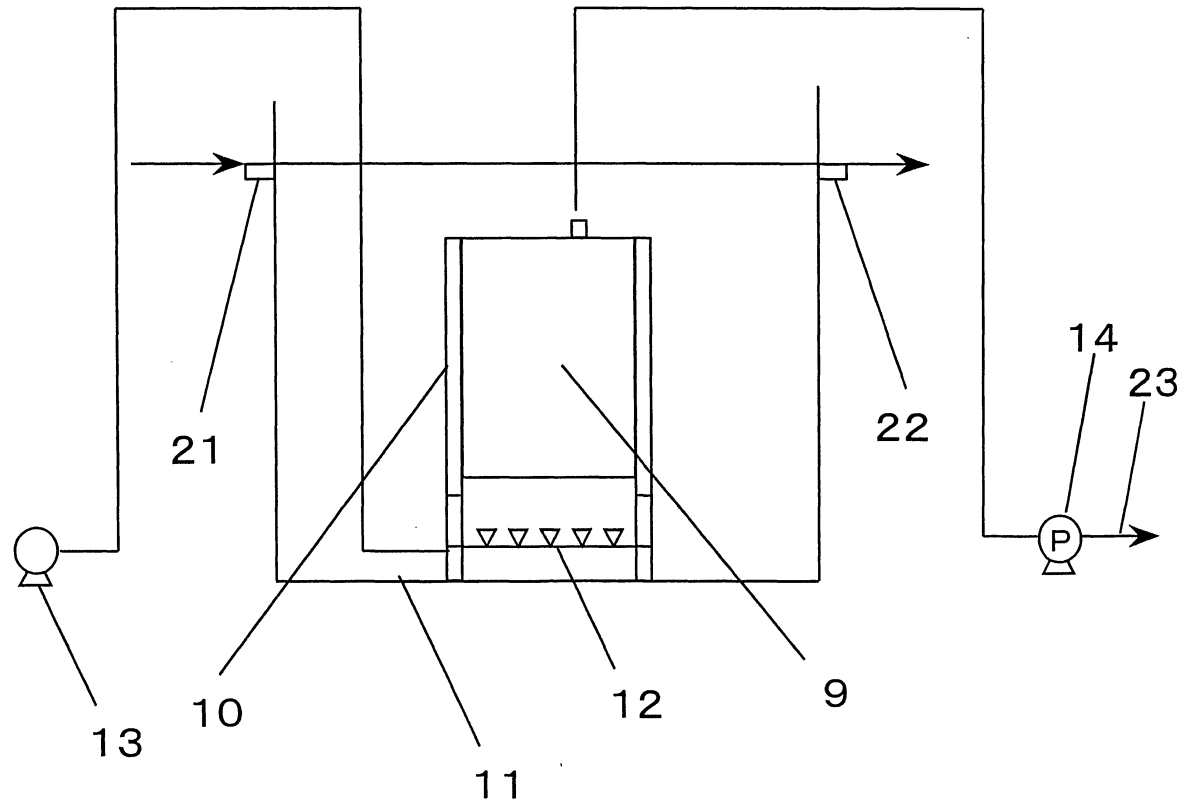
第10圖



第 1 1 圖



第 1 2 圖



第13圖

