



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102905778 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201180012309. 7

(22) 申请日 2011. 03. 02

(30) 优先权数据

2010-047798 2010. 03. 04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/054745 2011. 03. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/108579 JA 2011. 09. 09

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 玉井俊洋 大藪直孝 谷村咲

大杉高志 松尾龙一

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张涛

(51) Int. Cl.

B01D 71/30(2006. 01)

B01D 69/04(2006. 01)

B01D 69/08(2006. 01)

C02F 1/44(2006. 01)

C02F 3/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101195083 A, 2008. 06. 11, 摘要、说明书第4页第13行-第6页第24行, 说明书第10页第25行-第11页第1行, 实施例1-9、附图1, 3, 4.

JP 特开平4-343707 A, 1992. 11. 30, 说明书5-13段、附图1.

CN 101322921 A, 2008. 12. 17, 说明书第1页第3段-第3页第1段.

CN 101195083 A, 2008. 06. 11, 摘要、说明书第4页第13行-第6页第24行, 说明书第10页第25行-第11页第1行, 实施例1-9、附图1, 3, 4.

审查员 李文娟

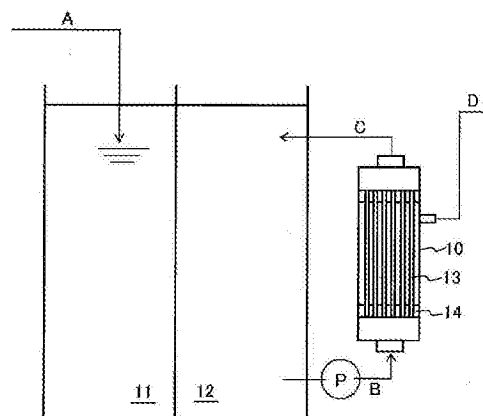
权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

高分子水处理膜及其制造方法以及水处理方法

(57) 摘要

本发明的目的在于, 提供一种确保机械强度及透水性等、并且使水处理效率进一步提高的高分子水处理膜、可以简便且可靠地制造的高分子水处理膜的制造方法、可以进行有效的水处理/维护的水处理方法。一种高分子水处理膜、高分子水处理膜的制造方法及水处理方法, 所述高分子水处理膜由具有外径为3.6mm~10mm及作为外径和厚度之比的SDR值为3.6~34的基本单一的主要构成原料的悬空结构的中空纤维膜构成; 所述高分子水处理膜的制造方法包含: 制备基本单一材料的树脂溶液, 将所述树脂溶液在相对于地面为水平 $\pm 30^\circ$ 以内从喷出口向凝固槽内喷出并使其凝固; 所述水处理方法将该高分子水处理膜用作分离膜, 或通过在该高分子水处理膜的内部利用活性污泥进行了生物处理的排水将水进行分离。



1. 一种高分子水处理膜,其包含具有悬空结构的中空纤维膜,所述中空纤维膜由氯乙烯类树脂这一基本单一的主要构成材料形成,所述中空纤维膜的外径为 3.6mm ~ 10mm、且外径与壁厚之比即 SDR 值为 5.8 ~ 34,其中,

膜的耐内压强度为 0.3MPa 以上、耐外压强度为 0.1MPa 以上,并且,纯水的透水量为 $100\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的高分子水处理膜,其中,在中空纤维膜的径向截面,

(a) 相对于所述中空纤维膜的截面积,孔隙率为 30 ~ 85%,

(b) 短轴尺寸为 10 ~ 100 μm 的孔隙占全部孔隙面积的 80% 以上,并且,

(c) 从中心开始在半径方向上,孔隙依次以层状分布为最内层、内层、外层及最外层,并且,所述内层及外层中的孔隙的长轴尺寸分别占壁厚的 20 ~ 50%,所述最内层及最外层中的孔隙的长轴尺寸分别占壁厚的 0 ~ 20% 但不包括 0%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子水处理膜,其具有超滤膜或微滤膜的分级性。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子水处理膜,其主要构成材料为聚氯乙烯、聚氯化氯乙烯或氯乙烯-氯化氯乙烯共聚物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子水处理膜,其中,所述氯乙烯类树脂的聚合度为 250 ~ 3000。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子水处理膜,其中,所述氯乙烯类树脂的氯含有率为 56.7 ~ 73.2%。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子水处理膜,其中,所述氯乙烯类树脂中氯乙烯类单体单元的质量比为 50 ~ 99 质量%。

8. 一种制造高分子水处理膜的方法,所述高分子水处理膜包含具有悬空结构的中空纤维膜,所述中空纤维膜由氯乙烯类树脂这一基本单一的主要构成材料形成,所述中空纤维膜的外径为 3.6mm ~ 10mm、且外径与壁厚之比即 SDR 值为 5.8 ~ 34,膜的耐内压强度为 0.3MPa 以上、耐外压强度为 0.1MPa 以上,并且,纯水的透水量为 $100\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上,

该方法包括:

配制氯乙烯类树脂这一基本单一材料的树脂溶液,

使所述树脂溶液以相对于地面为水平 $\pm 30^\circ$ 以内的方向从喷出口喷出至凝固槽中,使其凝固。

9. 根据权利要求 8 所述的制造高分子水处理膜的方法,其包括:

使该树脂溶液从喷出口喷出至凝固槽内,使其凝固,该树脂溶液的喷出方向为相对于地面水平的方向。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的制造高分子水处理膜的方法,其中,使用具备喷出口的纺丝模具,在该喷出口浸渍于包含非溶剂的凝固槽中的状态下使树脂溶液喷出。

11. 根据权利要求 8 或 9 所述的制造高分子水处理膜的方法,该方法还包括:

在凝固槽中对所得的膜进行切断,或者在凝固槽外且高于所述喷出口的位置进行膜的切断。

12. 根据权利要求 8 或 9 所述的制造高分子水处理膜的方法,其中,树脂溶液与非溶剂的比重差为 1.0 以内。

13. 一种水处理方法,其使用权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的高分子水处理膜作为分离

膜。

14. 一种水处理方法,其包括:

将利用活性污泥进行了生物处理后的废水通入权利要求1~7中任一项所述的高分子水处理膜的内部,对水进行分离。

15. 根据权利要求8或9所述的制造高分子水处理膜的方法,其中,使用具备喷出口的纺丝模具,在配制所述树脂溶液之后,自预先在空气中将树脂溶液从所述纺丝模具喷出的状态开始,将所述纺丝模具沉入凝固槽内,将所述树脂溶液喷出至凝固槽内。

高分子水处理膜及其制造方法以及水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子水处理膜及其制造方法以及水处理方法。

背景技术

[0002] 目前,为了例如河川水及地下水的除浊、工业用水的清澈、废水及污水处理、海水淡水化的前处理等水的精制,利用高分子水处理膜。

[0003] 这种高分子水处理膜通常在水处理装置中作为分离膜被利用,由例如聚砜(PS)类、聚偏二氟乙烯(PVDF)类、聚乙烯(PE)类、醋酸纤维素(CA)类、聚丙烯腈(PAN)类、聚乙烯醇(PVA)类、聚酰亚胺(PI)类等各种高分子材料形成的中空纤维状的多孔质膜被利用。特别是从耐热性、耐酸性、耐碱性等物理及化学性质优异、另外制膜也容易的方面来考虑,大多使用聚砜类树脂。

[0004] 就中空纤维状的多孔质膜而言,通过将污水加压供给于微细孔,仅捕捉一定尺寸以上的污染物质,从水中除去污染物质。一般而言,作为这种高分子水处理膜中所要求的性能,除作为目的的分离特性之外,可列举:具有优异的透水性、物理强度优异、相对于各种化学物质的稳定性(即耐药品性)高、在过滤时不易附着污垢(即耐污染性)优异等。

[0005] 例如,提出了一种即使通过长期的使用也不易污染、其透水性也比较高的醋酸纤维素类的中空纤维分离膜(参照专利文献1)。

[0006] 但是,就该醋酸纤维素类分离膜而言,机械强度小,耐药品性也不充分。因此,分离膜污染的情况,存在进行利用物理或药品的化学方法进行清洗非常困难的问题。

[0007] 另外,提出了物理强度及耐药品性两者均优异的、由聚偏二氟乙烯类树脂构成的中空纤维膜形成的高分子水处理膜(参照专利文献2)。该高分子水处理膜也可以直接浸渍于曝气槽而使用,即使在污染的情况下,也可以使用各种化学药品进行清洗。

[0008] 但是,聚偏二氟乙烯的亲水性比较小,耐污染性低。

[0009] 近年来的废水处理大多使用浸渍型MBR(膜分离活性污泥法)(参照专利文献3及4)。该浸渍型MBR为使用浸渍于生物处理水槽中的中空纤维状或平膜状的水处理膜,通过吸引过滤来得到处理水的方法,为了防止在膜的外面堆积污垢引起过滤效率的降低,常常通过曝气进行膜表面的清洗。

[0010] 但是,浸渍型MBR中的需要的曝气动力伴随很大的电力成本,招致运行成本的增加。

[0011] 另外,就水处理而言,分别根据用途进行内压过滤式和外压过滤式的分开使用。例如,过滤的液体已经是纯度高的自来水那样的液体时,通过内压过滤方式,将水高压供给于细内径的中空纤维膜。由此,可以以高过滤量进行水处理。另一方面,过滤浑浊度高的水的情况,为了避免浑浊成分所导致的膜内部的阻塞,采用与支撑体形成的复合材料、即大口径的管状膜,或采用平膜在低压下对膜外表面供给气流或水流,从而不在膜表面堆积浑浊成分的运转方法进行水处理。

[0012] 而且,提出了在并设于生物处理水槽的中空纤维膜的内部使生物处理水流动、利

用内压进行过滤的内压式（槽外式）MBR。就该内压式 MBR 中所使用的水处理膜的组件而言，使用内径为 5~10mm 左右的管状水处理膜，以避免产生由于包含大小不一的各种固体成分的生物处理水所导致的固体成分的堆积在组件端面上引起的阻塞。

[0013] 但是，存在如下问题：平膜的过滤时，从耐压性能的问题方面考虑，处理量不能多，为了防止浑浊成分堆积于膜表面，需要原水供给泵以外的设备及能量等。

[0014] 另外，就利用管状膜的处理而言，随着水处理膜的内径大型化，处理时对内压的耐性降低，因此，需要坚固的支撑体或增大膜厚。其另一方面，使用有支撑体的情况，在膜表面堆积以浑浊成分为主的污垢，因此，在处理量降低时，进行在中空纤维膜中惯例进行的逆压清洗（逆洗），由此，容易产生贴附于支撑体的管状膜自身的剥离引起的破损。特别是在适于含有高浮游物质的水处理的内压式过滤方式的管状膜中，基本上不可以逆洗。因此，目前的现状为，为了用逆洗以外的方法防止透水量的降低，不得不使用软棒球、维持高的内部流速等，因而系统变得复杂化及消耗能量增大。

[0015] 另外，在使水处理膜的膜厚增大的情况下，招致相对于处理水量的设置面积效率降低的新的问题。

[0016] 而且，就中空纤维状的多孔质膜的制造方法而言，目前利用将由树脂和溶剂构成的树脂溶液通入双重管状的模具、向成为中空部的内部送入非溶剂的凝固水、且将外部浸渍于凝固槽并进行相分离的非溶剂致相分离法（NIPS 法）（例如专利文献 5 等）。在该方法中，通过使从模具出来的树脂溶液暂时与空气接触、使树脂溶液中的溶剂蒸发而形成皮层。因此，将使树脂溶液因重力在垂直方向下落后浸渍于凝固槽、其后通过凝固槽中的树脂成分的凝固而得到的膜沿着辊等导轨在不同的拉取方向输送，最终使拉取方向为水平，进行切断。

[0017] 但是，随着中空纤维状的多孔质膜的口径变大，利用上述制膜方法中的弯曲等发生折叠、隆起、弯曲、偏厚等。另外，也存在如下问题：卷绕困难，膜形状扁平化等制造均质的中空纤维膜非常困难，其结果，不能得到充分满足上述特性的高分子水处理膜。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献 1：日本特开平 8-108053 号公报

[0021] 专利文献 2：日本特开 2003-147629 号公报

[0022] 专利文献 3：日本特开 2000-051885 号公报

[0023] 专利文献 4：日本特开 2004-313923 号公报

[0024] 专利文献 5：日本特开 2010-82509 号公报

发明内容

[0025] 发明所解决的技术问题

[0026] 如上所述，强烈要求可以满足具有优异的透水性、物理强度优异、耐药品性高、耐污染性优异的全部要求的高分子水处理膜。

[0027] 另外，有望建立一种简便且可靠地制造能够充分满足这种特性的膜的制造方法。

[0028] 本发明是鉴于上述课题而完成的发明，其目的在于，提供一种确保机械强度及透水性等、并且使水处理效率进一步提高的高分子水处理膜、可以简便且可靠地制造高分子

水处理膜的制造方法、可以实现有效的水处理及维护的水处理方法。

[0029] 解决技术问题的手段

[0030] 本发明人等对于适应内压式 MBR 并且提高设备面积效率进行了潜心研究,结果发现,通过着眼于水处理膜的强度且使其提高,可以得到能够充分满足上述背反的两个特性。

[0031] 即,发现:通过适当地设计以外径和壁厚之比定义的 SDR 值及适当地设计截面上显现的孔隙比例及形状,可以得到与现有的中空纤维膜相比具有大的内径、且可以充分耐受伴有过滤操作的内外压的水处理膜。

[0032] 而且,在膜的制造工序中,对树脂溶液的凝固槽内的反应 / 作用及所得的膜的输送方法等进行了潜心研究,结果发现,通过在特定条件下的纺纤维纺丝状态和 / 或特定条件下将膜进行输送 / 回收,可以简便且可靠地制造能够充分满足上述特性的膜的方法,直至完成了本发明。

[0033] 即,本发明的高分子水处理膜的特征在于,其包含具有悬空结构的中空纤维膜,所述中空纤维膜由基本单一的主要构成材料形成,所述中空纤维膜的外径为 3.6mm~10mm、且外径与壁厚之比即 SDR 值为 3.6~34.0。

[0034] 这种高分子水处理膜优选具有以下的 1 种以上的要件。

[0035] 在中空纤维膜的径向的截面上,

[0036] (a) 相对于所述中空纤维膜的截面积,孔隙率为 30~85%,

[0037] (b) 短轴尺寸为 10~100 μm 的孔隙占全部孔隙面积的 80% 以上,并且,

[0038] (c) 从中心开始在半径方向上,孔隙依次以层状分布为最内层、内层、外层及最外层,并且,所述内层及外层中的孔隙的长轴尺寸分别占壁厚的 20~50%,所述最内层及最外层中的孔隙的长轴尺寸分别占壁厚的 0~20%。

[0039] 具有超滤膜或微滤膜的分级性。

[0040] 膜的耐内压强度为 0.3MPa 以上,

[0041] 耐外压强度为 0.1MPa 以上,且

[0042] 纯水的透水量为 100L/m²·hr·atm 以上。

[0043] 主要构成原料为聚氯乙烯、氯化氯乙烯或氯乙烯-氯化氯乙烯共聚物。

[0044] 所述氯乙烯类树脂的聚合度为 250~3000。

[0045] 所述氯乙烯类树脂的氯含量为 56.7~73.2%。

[0046] 所述氯乙烯类树脂中的氯乙烯类单体单元的质量比为 50~99 质量%。

[0047] 本发明的高分子水处理膜的制造方法,该制造方法包含:

[0048] 制备基本单一材料的树脂溶液,

[0049] 使所述树脂溶液以相对于地面为水平 $\pm 30^\circ$ 以内的方向从喷出口喷出至凝固槽中,使其凝固。

[0050] 这种制造方法优选具有以下的 1 种以上要件。

[0051] 包含:制备基本单一的主要构成原料的树脂溶液,

[0052] 使该树脂溶液从喷出口喷出至凝固槽内,使其凝固,该树脂溶液的喷出方向为相对于地面水平的方向。

[0053] 使用具备喷出口的纺丝模具,该喷出口在浸渍于含有非溶剂的凝固槽中的状态下喷出树脂溶液。

- [0054] 还包含：在凝固槽中将所得的膜进行切断，或
- [0055] 在凝固槽外且高于所述喷出口的位置上进行膜的切断。
- [0056] 树脂溶液和非溶剂的比重差为 1.0 以内。
- [0057] 本发明的水处理方法的特征在于，将上述高分子水处理膜用作分离膜，或将利用活性污泥进行了生物处理后的废水通入上述高分子水处理膜的内部，对水进行分离。
- [0058] 发明的效果
- [0059] 根据本发明，可以提供一种确保机械强度及透水性等，并且使水处理效率进一步提高的高分子水处理膜。
- [0060] 另外，通过使用本发明中记载的方法，可以最适当、且简便可靠地制造能够充分满足上述特性的高分子水处理膜。
- [0061] 而且，通过使用该高分子水处理膜，可以实现有效的水处理及维护。

附图说明

- [0062] 图 1 是概略图，用于说明本发明的高分子水处理膜的径向截面。
- [0063] 图 2 是概念图，用于说明使用了具有本发明高分子水处理膜的水处理单元的内压式 MBR。
- [0064] 图 3 是概略图，用于说明本发明的高分子水处理膜制造方法中树脂溶液的喷出角度。
- [0065] 图 4 是概略图，用于说明本发明的高分子水处理膜制造方法中从喷出树脂溶液直到切断膜的工序。
- [0066] 图 5 是用于说明比较例中的树脂溶液的导出的概略图。

具体实施方式

- [0067] 本发明的高分子水处理膜主要由基本单一的主要构成原料构成且包含具有悬空结构的中空纤维膜。
- [0068] （形态 / 结构）
- [0069] 换言之，本发明的高分子水处理膜为由基本单一的主要构成材料形成且具有单层结构的中空纤维状的膜。
- [0070] 在此，单层结构是指由单一的材料形成。通常，强度弱的原料如果不制成与由强度较强的材料（陶瓷、无纺布等）形成的支撑体的复合材料时，不能维持所希望的形状、例如圆筒状、管状等。因此，现有的口径比较大的水处理膜除形成膜的材料之外，在作为水处理膜使用时，为制成能够保持所希望的形状并支撑膜的结构体，可以组合使用筒状的陶瓷或成形为筒状的无纺布等。
- [0071] 另一方面，本发明的高分子水处理膜仅由中空纤维膜形成，并不组合使用防止筒状等所希望的形状发生变化且由不同的材料 / 原料（例如无纺布、纸、金属、陶瓷等）形成的支撑体。换言之，本发明的高分子水处理膜是指由单层结构形成的膜，并不采用不同的材料 / 原料形成的层压结构。尽管如此，即使采用这样的结构，在作为水处理膜使用时，也具有可以使之保持为圆筒、管状等所希望的形状的充分强度，即，具有“悬空性 / 结构”。因此，可以在无支撑体的情况下实现大口径膜。因此，即使在逆洗时，发挥过滤功能的膜部分

不会从支撑体上剥离,另外,与使用有陶瓷等支撑体的管状膜等不同,可以确保优异的透水性能。

[0072] 另外,如上所述,所谓基本单一的主要构成材料是指基本上由单一的材料形成。基本单一是指主要构成材料为1种。即,是指:在形成高分子水处理膜的材料(例如构成高分子水处理膜的树脂)中,1种树脂占50质量%以上(优选60质量%以上,更优选70质量%以上),也是指该1种树脂的性质支配构成材料的性质。具体而言,是指1种树脂具有50~99质量%的材料。

[0073] 需要说明的是,单一的材料及单一的主要构成材料意味着,不包含在后述的制造氯乙烯类树脂时、后述的制造中空纤维膜时通常使用的添加剂。

[0074] 作为中空纤维状的膜,可列举例如其外径为3.6~10mm左右、壁厚为0.15~2.4mm左右的膜。

[0075] 发明人发现:中空纤维膜的强度由材料、内径、壁厚、真圆度、内部结构等种种主要因素决定,其中,使用SDR值(由外径和壁厚之比计算出的值)是有效的。即,进行了各种实验的结果得知:作为内外压的耐压性能,为了实现例如0.3MPa,需要将SDR值设计为34左右以下。另一方面,得到使SDR值降低的设计,与水处理组件中的膜过滤面积的降低有关系。因此,从谋求它们的平衡的观点考虑,优选SDR为3.6左右以上。

[0076] 其中,优选为4.0左右以上,优选为20左右以下,更优选为16左右以下、11左右以下。特别是在外径为5~7mm左右的情况下,SDR值优选设定为4~16左右,更优选设定为6.5~11左右。

[0077] 需要说明的是,内径由其外径及壁厚决定,内径可列举例如1.6~9.4mm左右,优选4mm~8mm左右,此时,优选壁厚0.1mm~2mm左右。

[0078] 因此,就本发明的高分子水处理膜而言,具体可列举以下的膜:

[0079] (1) 包含具有悬空结构的中空纤维膜的膜,所述中空纤维膜的外径为3.6mm~10mm及SDR值为3.6~34,且由基本单一的主要构成材料构成。

[0080] 其中,优选外径为5~7mm左右、SDR值为6.5~11左右。由此,在确保对中空纤维膜施加内压、外压时的强度,并流通高浓度的废水的情况下,可以确保中空纤维内不发生堵塞的程度的大小的内径。

[0081] 需要说明的是,膜的内外径、壁厚等可以通过使用了电子显微镜照片等的实际测量等进行测定。

[0082] 另外,可列举:(2) 包含具有悬空结构的中空纤维膜的膜,所述中空纤维膜的内径为3~8mm、SDR值为4~13且由基本单一的主要构成材料构成;

[0083] (3) 包含具有悬空结构的中空纤维膜的膜,所述中空纤维膜的内径为1.6mm~9.4mm及壁厚为0.15mm~2.4mm,且由基本单一的主要构成材料构成等。

[0084] 高分子水处理膜优选为其表面具有许多微细孔的多孔膜。该微细孔的平均孔径可列举例如0.001~10 μ m左右、优选0.01~1 μ m左右。膜表面的细孔的大小及密度可以根据上述内径、壁厚、要得到的特性等而适当调整,例如优选为可以实现后述的透过水量的程度。因此,通过这种微细孔的多孔,产生作为水处理膜的功能,同时,可以根据该微细孔的大小及密度等调整例如超滤膜或微滤膜的分级性。需要说明的是,一般而言,就超滤膜而言,已知有孔的大小为2~200nm左右的膜,就微滤膜而言,已知有为50nm~10 μ m左右的膜。

[0085] 就孔隙率而言,可列举例如 10~90% 左右、优选 20~80% 左右。这里的孔隙率是指任意的横截面(中空纤维膜的径向的截面,下同)上孔隙的总面积相对于高分子水处理膜的总面积的比例,可列举例如由膜横截面的显微镜照片算出各面积而求出孔隙率的方法。

[0086] 例如,上述(1)的情况,在中空纤维膜的径向截面上,

[0087] (a) 相对于所述中空纤维膜的截面积,孔隙率优选为 30~85% 左右,更优选为 50~85% 左右、40~75% 左右或 50~75% 左右。

[0088] 另外,(b) 短轴尺寸 10~100 μm 的孔隙优选为总孔隙面积的 80% 左右以上,更优选为 83% 左右以上、85% 左右以上或 87% 左右以上。

[0089] 而且,(c) 更优选从中心到半径方向,构成最内层、内层、外层及最外层的孔隙分布为层状,且所述内层及外层上的孔隙的长轴尺寸分别占壁厚的 20~50% 左右,所述最内层及最外层上的孔隙的长轴尺寸分别占壁厚的 0~20% 左右。由此,可以保持透水性能,并且将对中空纤维膜施加内压、外压时的应力集中进行分散而保持膜整体的强度。

[0090] 即,在图 1 中,如中空纤维膜 20 的径向的截面所示,孔隙 21 以长轴方向与半径方向一致的方式比较有规则地构成各层,例如,以构成最内层 20d、内层 20c、外层 20b 及最外层 20a 的方式分别排列/分布。此时的排列/分布可以是独立到能够明确地分离为各层的程度,也可以是构成其它层的孔隙 21 部分地进入构成一层的孔隙 21 之间并重叠为子状(参照图 1 的 X)。

[0091] 需要说明的是,这样的各层中的孔隙分布可以利用电子显微镜照片进行观察/测定。

[0092] 在中空纤维膜的最内层 20 分布有孔隙 21d,在内层 20c 上分布有孔隙 21c,在外层 20b 上分布有孔隙 21b,及在最外层 20a 上分布有孔隙 21a。就各层中的孔隙 21 的大小而言,例如图 1 所示的孔隙 21 的长轴 A 和/或短轴 B 优选在每层中比较统一地控制在 $\pm 30\%$ 左右。特别是内层 20c 及外层 20b 中的孔隙 21c、20b 的长轴尺寸优选分别占壁厚的 20~50% 左右,优选占壁厚的 25~45% 左右。孔隙 21c 及孔隙 20b 各自的平均长轴尺寸优选比较统一地控制在例如 $\pm 30\%$ 左右,更优选 $\pm 15\%$ 左右。另外,最内层 20d 及最外层 20a 中的孔隙 21d、21a 的长轴尺寸优选分别占壁厚的 0~20% 左右,优选占壁厚的 5~15% 左右。孔隙 21d 及孔隙 20a 各自的平均长轴尺寸优选比较统一地控制在例如 $\pm 30\%$ 左右,更优选 $\pm 15\%$ 左右。

[0093] (材料/原料)

[0094] 本发明的高分子水处理膜由基本单一的主要构成材料形成,作为这种主要构成材料,可以使用在该领域中所使用的材料/原料,其中,优选为氯乙烯类树脂。

[0095] 作为氯乙烯类树脂,可列举:氯乙烯均聚物(氯乙烯均聚物)、具有可以共聚的不饱和键的单体与氯乙烯单体形成的共聚物、在聚合物上接枝共聚有氯乙烯单体的接枝共聚物、由这些氯乙烯单体单元经氯化而得到的物质构成的(共)聚合物等。这些物质既可以单独使用,也可以 2 种以上组合使用。为了提高耐污染性,特别优选亲水性单体进行共聚。

[0096] 氯乙烯单体单元的氯化既可以在聚合前进行,也可以在聚合之后进行。

[0097] 另外,在采用氯乙烯(包含氯化氯乙烯)的共聚物的情况下,氯乙烯单体(包含氯化氯乙烯)单元以外的单体单元的含量设定为不阻碍本来的性能的范围,优选来自氯乙烯单体的单元(包含来自氯化氯乙烯单体的单元)的含量为 50 质量%以上,例如 50~99 质量%(这里的质量计算中,在氯乙烯类树脂中不包括增塑剂、掺杂于该共聚物树脂中的其它

聚合物)。

[0098] 在氯乙烯类树脂中可以掺杂其它单体或聚合物。为了提高耐污染性,特别优选掺杂含亲水性单体共聚物或亲水化聚合物。此时,相对于构成膜的全部树脂,氯乙烯类树脂的含量为 50 质量 % 以上(优选 60 质量 % 以上、更优选 70 质量 % 以上),所掺杂的单体或聚合物低于全部树脂的 50 质量 %。

[0099] 作为具有可以与氯乙烯单体共聚的不饱和键的单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸二甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-乙氧基丙酯等(甲基)丙烯酸衍生物;乙烯、丙烯、丁烯等 α -烯烃类;醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯等乙烯酯类;丁基乙烯醚、十六烷基乙烯醚等乙烯醚类;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基类;偏二氯乙烯、偏二氟化偏氯乙烯等卤代乙烯基类;N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺类、(甲基)丙烯酸、马来酸酐、丙烯腈等。这些物质既可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上。例如,为了进一步赋予柔软性、耐污染性、耐药品性,优选共聚或掺杂醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、乙烯、丙烯、偏二氯乙烯。

[0100] 作为接枝共聚在氯乙烯上的聚合物,只要可以与氯乙烯进行接枝聚合,就没有特别限定,可列举例如:乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯-一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯-一氧化碳共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、聚氨酯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等。这些物质既可以单独使用,也可以 2 种以上组合使用。

[0101] 而且,作为构成高分子膜的单体材料,可以使用交联性单体。作为交联性单体,可列举:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等多元醇的(甲基)丙烯酸酯类;

[0102] N-甲基烯丙基丙烯酰胺、N-乙烯基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、醋酸双丙烯酰胺等丙烯酰胺类;

[0103] 二乙烯基苯、二乙烯基醚、二乙烯基乙烯脲等二乙烯基化合物;

[0104] 邻苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、二烯丙基胺、三烯丙基胺、三烯丙基铵盐、季戊四醇的烯丙基醚化体、分子中具有至少 2 个烯丙基醚单元的蔗糖的烯丙基醚化体等聚烯丙基化合物;

[0105] (甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基(甲

基)丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯等。

[0106] 作为亲水性单体,可列举例如:

[0107] (1) 含有氨基、铵基、吡啶基、亚氨基、甜菜碱结构等阳离子性基团的乙烯基单体和/或其盐(以下,有时记载为“阳离子性单体”);

[0108] (2) 含有羟基、酰胺基、酯结构、醚结构等亲水性非离子性基团的乙烯基单体(以下,有时记载为“非离子性单体”);

[0109] (3) 含有羧基、磺酸基、磷酸基等阴离子性基团的乙烯基单体和/或其盐(以下,有时记载为“阴离子性单体”);

[0110] (4) 其它单体等。

[0111] 具体而言,

[0112] 作为(1)阳离子性单体,可例示:(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二异丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二异丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二叔丁基氨基乙酯、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二丙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二异丙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二丁基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二异丁基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二叔丁基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等具有碳数2~44的二烷基氨基的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺;

[0113] 二甲基氨基苯乙烯、二甲基氨基甲基苯乙烯等具有总碳数2~44二烷基氨基的苯乙烯;

[0114] 2-或4-乙烯基吡啶等乙烯基吡啶;N-乙烯基咪唑等N-乙烯基杂环化合物类;

[0115] 氨基乙基乙烯醚、二甲基氨基乙基乙烯基等乙烯醚类等具有氨基的单体的酸中和物或将这些单体用卤代烷基(碳数1~22)、卤代苄基、烷基(碳数1~18)或芳基(碳数6~24)磺酸或硫酸二烷基(总碳数2~8)酯等进行了季铵化得到的物质;

[0116] 二甲基二烯丙基氯化铵、二乙基二烯丙基氯化铵等二烯丙基型季铵盐、N-(3-磺基丙基)-N-(甲基)丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱、N-(3-磺基丙基)-N-(甲基)丙烯酰胺丙基-N,N-二甲基铵甜菜碱、N-(3-羧甲基)-N-(甲基)丙烯酰胺丙基-N,N-二甲基铵甜菜碱、N-羧甲基-N-(甲基)丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱等具有甜菜碱结构的乙烯基单体等单体。

[0117] 在这些阳离子性基团中,优选含有氨基的单体及含铵基的单体。

[0118] 作为(2)非离子性单体,可例示:乙烯醇;

[0119] N-羟基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、N-羟基丙基(甲基)丙烯酰胺等具有羟基烷基(碳数1~8)的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺;

[0120] 聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯(乙二醇的聚合度为1~30)等多元醇的(甲基)丙烯酸酯;

[0121] (甲基)丙烯酰胺;

[0122] N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-正丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁基(甲基)丙烯酰胺等烷基(碳数1~8)(甲基)丙烯酰胺;

[0123] N, N- 二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N, N- 二乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N, N- 二甲基丙烯酰胺、N, N- 二乙基丙烯酰胺等二烷基 (总碳数 2~8) (甲基) 丙烯酰胺 ;

[0124] 二丙酮 (甲基) 丙烯酰胺 ;N- 乙烯基吡咯烷酮等 N- 乙烯基环状酰胺 ;

[0125] (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯等具有烷基 (碳数 1~8) 基的 (甲基) 丙烯酸酯 ;

[0126] N- (甲基) 丙烯酰基吗啉等具有环状酰胺基的 (甲基) 丙烯酰胺。

[0127] 其中, 优选乙烯醇、(甲基) 丙烯酰胺类单体及上述具有羟基烷基 (碳数 1~8) 基的 (甲基) 丙烯酸酯、上述多元醇的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0128] 作为 (3) 阴离子性单体, 可例示 : (甲基) 丙烯酸、马来酸、衣康酸等具有聚合性的不饱和基团的羧酸单体和 / 或其酸酐 (1 个单体中具有 2 个以上羧基的情况) ;

[0129] 苯乙烯磺酸、2- (甲基) 丙烯酰胺 -2- 烷基 (碳数 1~4) 丙磺酸等具有聚合性的不饱和基团的磺酸单体 ;

[0130] 乙烯基膦酸、(甲基) 丙烯酰氧基烷基 (碳数 1~4) 磷酸等具有聚合性的不饱和基团的磷酸单体等。

[0131] 阴离子性基团可以利用碱性物质以任意的中和度进行中和。此时, 聚合物中的全部阴离子性基团或其一部分阴离子性基团生成盐。在此, 作为盐中的阳离子, 可例示 : 铵离子、总碳数 3~54 的三烷基铵离子 (例如三甲基铵离子、三乙基铵离子)、碳数 2~4 的羟基烷基铵离子、总碳数 4~8 的二羟基烷基铵离子、总碳数 6~12 的三羟基烷基铵离子、碱金属离子、碱土类金属离子等。

[0132] 就中和而言, 可以将单体进行中和, 也可以形成聚合物后进行中和。

[0133] (4) 除上述的乙烯基单体之外, 还可以是 N- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基乙酯等具有可以形成氢键的活性部位的单体。

[0134] 上述氯乙烯类树脂的制造方法没有特别限定, 可以利用目前公知的任意的聚合方法。可列举例如 : 本体聚合方法、溶液聚合方法、乳液聚合方法、悬浮聚合方法等。

[0135] 作为氯化的方法, 没有特别限定, 可以使用该领域中公知的方法, 例如日本特开平 9-278826 号公报、日本特开 2006-328165 号公报、国际公开 W O/2008/62526 号等中记载的方法。需要说明的是, 氯乙烯类树脂的氯含量优选为 56.7~73.2%。另外, 作为氯化氯乙烯类树脂的氯含量优选为 58~73.2%, 优选为 60~73.2%, 更优选为 67~71%。

[0136] 氯乙烯类树脂的聚合度优选为 250~3000 左右, 更优选为 500~1300。聚合度过低时, 有可能进行纺丝时的溶液粘度降低, 成膜操作困难, 另外, 制作的水处理膜的强度不足。另一方面, 聚合度过高时, 有可能粘度过高, 从而引起在制膜得到的水处理膜中残留气泡。这里的聚合度是指根据 JIS K6720-2 进行测定所得的值。

[0137] 为了将聚合度调整为上述范围, 优选适当调节反应时间、反应温度等该领域中公知的条件。

[0138] 其中, 本发明的高分子水处理膜优选由聚氯乙烯 (均聚物)、聚氯化氯乙烯 (均聚物) 或氯乙烯和氯化氯乙烯的共聚物形成。

[0139] 其中, 在构成本发明的高分子水处理膜的氯乙烯类树脂中, 在不损害本发明的效果的范围内, 以提高制膜时的成形性、热稳定性等的目的, 可以掺杂添加剂、例如润滑剂、热稳定剂、制膜助剂等。这些物质可以单独使用或组合 2 种以上而使用。

[0140] 作为润滑剂,可列举:硬脂酸、石蜡等。

[0141] 作为热稳定剂,可列举一般用于氯乙烯类树脂成形的锡类、铅类、Ca/Zn 类的各种稳定剂。

[0142] 作为制膜助剂,可列举各种聚合度的聚乙二醇、聚乙基吡咯烷酮等亲水性高分子。

[0143] (性能)

[0144] 就本发明的高分子水处理膜而言,在膜间差压 100kPa 下的纯水透过水量为 100L/(m²·h) 左右以上,较为理想的是 200L/(m²·h) 左右以上,优选 600L/(m²·h) 左右以上,更优选 800L/(m²·h) 左右以上,进一步优选 1000L/(m²·h) 左右以上。

[0145] 另外,膜的耐内压强度优选为 0.3MPa 左右以上,更优选为 0.35MPa 左右以上或 0.4MPa 左右以上。

[0146] 膜的耐外压强度优选为 0.1MPa 左右以上,更优选为 0.15MPa 左右以上或 0.2MPa 左右以上。

[0147] 其中,更优选膜间差压 100kPa 下的纯水透过水量为 100L/(m²·h) 左右以上,膜的耐内压强度为 0.3MPa 左右以上且耐外压强度为 0.1MPa 左右以上。

[0148] (制造方法)

[0149] 高分子水处理膜可以利用热致相分离法(TIPS)、非溶剂致相分离法(NIPS)、拉伸法等该领域中公知的任意方法来制造。其中,优选利用 NIPS 法来制造。

[0150] 例如,使用 NIPS 法时,制备由构成膜的材料(树脂)及其良溶剂、任选的添加物构成的树脂溶液。此时的良溶剂没有特别限定,可以根据材料(树脂)的种类等适当选择。可列举例如:二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0151] 该情况下的树脂溶液的浓度及粘度等没有特别限定,例如优选设定为 500~4000mPa·s 左右的粘度,优选 1000~3000mPa·s 左右。由此,可以在纺丝线路中确保中空纤维膜的外形的真圆度,可以制造均匀的粗度、膜厚的膜。

[0152] 另外,从其它观点考虑,优选将树脂溶液与后述的非溶剂的比重差调整为 1.0 以内,优选 0.8 以内,进一步更优选 0.2 以内。由此,可以在拉取膜时,有效地防止其膜自身在凝固槽内漂浮或沉淀或扁平化。

[0153] 为了使上述的树脂溶液凝固,通常使用图 4 所示的凝固槽 30。在凝固槽 30 中填充有非溶剂。

[0154] 为了将树脂溶液进行纺丝,通常使用备有同心圆状的双头喷嘴形状的喷出口的纺丝模具。该纺丝模具可以设置在凝固槽的内或外或从外到内,以使得能够在凝固槽 30 中进行纺丝。例如,备有喷出口(没有图示)的纺丝模具 31 可列举配置在凝固槽 30 内部、即浸渍于非溶剂中的模具。这样,在纺丝模具 31 配置于凝固槽 30 内部的情况下,树脂溶液不与空气接触而直接喷出于非溶剂中,快速地进行液-液相分离,因此,不会在表面形成致密的皮层,而是成为多孔的表面。即,可以降低过滤阻力,从而可以表现出优异的透水量。另外,在后述的向水平方向进行纺丝时,按照本发明的使模具浸渍于凝固槽中的方式,将在空气中预先喷出有树脂溶液的状态改为将模具沉于凝固槽中,由此,由于经常持续喷出树脂溶液,可以避免在纺丝开始时在喷嘴前端产生的喷出阻力增大导致的堵塞。

[0155] 在凝固槽外部水平地配置纺丝模具的情况下,也可以同样地进行本发明中所记载的向水平方向进行纺丝,此时,作为开始纺丝的顺序,考虑以下的 2 个步骤。例如采用如下方法:(1) 在非溶剂从凝固槽侧面的开口部连续流出时,一边喷出树脂溶液,一边插入纺丝模具的喷出口,将树脂溶液导入凝固槽中的方法;及(2) 预先将纺丝模具的喷出口设置或固定于凝固槽侧面后,开始树脂溶液的喷出,在凝固槽中喷出树脂溶液的方法。

[0156] 在(1)中,非溶剂流出的非溶剂流和来自纺丝模具的喷出口的树脂溶液的溶液流为相反方向,从纺丝模具的喷出口喷出的树脂溶液在纺丝开始时受到较大的喷出阻力。因此,在纺丝模具的喷出口附近会发生流动的停滞,在该部分的树脂发生固化,结果,阻塞纺丝模具的喷出口的可能性升高。

[0157] 在(2)中,在纺丝开始前,凝固槽中的非溶剂逆流至用于流动树脂溶液的纺丝模具的喷出口,在纺丝开始时,在纺丝模具的喷出口内部处,树脂溶液固化的可能性高。

[0158] 可以认为,在工业上实施本发明时,这些情况会使制膜开始时的操作性显著地降低。而且认为,整体或部分的堵塞残留在喷出口,妨碍膜正常的形成,结果引起强度的降低、透水性能的降低。发明人等鉴于上述情况重复进行了潜心研究,结果查明,作为本发明的实施方式,将模具(喷出口)浸渍于凝固槽中的方法最适合。

[0159] 来自纺丝模具 31 的树脂溶液的喷出方向(图 3 的 32)、即从喷出口排出的树脂溶液的方向优选例如调整为相对于凝固槽 30 的底面 30a 为 $\pm 30^\circ$ (图 3 的 33) 以内。换言之,优选调整为树脂溶液在相对于地面为 $\pm 30^\circ$ 以内的喷出方向上喷出。其中,更优选调整为在相对于凝固槽 30a 或地面为水平或大致水平($\pm 5^\circ$ 左右)的方向上喷出。

[0160] 在迄今为止通常采用的从纺丝模具向垂直方向喷出树脂溶液的方式中,如果是现有的中空纤维膜,则整体的外径小,因此,相对于拉取方向的变化可以比较柔软地随动,不会引起膜的扁平、折叠弯曲等形状恶化。

[0161] 另一方面,根据发明人等迄今为止的研究得知:由于本发明中所示的 SDR 值范围中的高分子水处理膜与现有中空纤维膜相比外径变大,因此,以上述垂直方向或本发明所示的范围以外的角度进行喷出的方式中,相对于纺丝方向的变化,凝固中的尚且柔软状态的高分子水处理膜不能耐受,产生膜的扁平、折叠弯曲等形状上的重大不良,膜的强度显著地降低。发明人等在上述事实上加以潜心研究,查明:在制备本发明中所示的高分子水处理膜时,使树脂溶液在水平方向上从纺丝模具喷出、且使纺丝模具浸渍于凝固水槽中而进行纺丝是最适合的方法。

[0162] 即,查明:在本发明所示的 SDR 值的范围内,可以避免制膜时的膜的扁平、折叠弯曲等形状上的重大不良,该膜是不具有支撑体的单层的膜,并且具有优异的强度和透水量,对于进行了生物处理的废水这样的高浓度废水,也不会膜的末端出现堵塞,对于上述这样高分子水处理膜的制作而言,从浸渍于水中的纺丝模具向水平方向进行纺丝最为适合。

[0163] 作为填充于凝固槽的非溶剂,可以根据上述树脂溶液的种类而适当选择,例如优选主要成分为水。

[0164] 由于凝固槽中的非溶剂直接与树脂溶液接触,因此,优选将从喷出口喷出的树脂溶液的温度(或纺丝模具)和非溶剂的温度之差设定为 100°C 左右以内。由此,可以防止树脂溶液温度的急剧降低以及随之而来的树脂溶液粘度的急剧上升所引起的纺丝模具的喷出口附近发生堵塞。另外,通过将非溶剂的温度保持在一定,可以稳定地维持树脂溶液的相

分离行为,可以稳定地使膜表现出透水性能、强度等性能。

[0165] 制膜时,膜的拉取优选通常沿直线方向进行。在本发明中,如上所述,通过在凝固槽内将喷出口保持在水平 $\pm 30^\circ$,在喷出树脂溶液后不改变膜的拉取方向,就可以在维持一定的速度及均匀的荷重的情况下容易地进行拉取。由此,可以将膜结构的变形抑制在最小限度。

[0166] 膜拉取后的切断可以在凝固槽内进行,也可以在槽外进行。如图4所示,特别是在凝固槽30外切断膜34的情况下,切断35优选在比凝固槽30内的纺丝模具31的喷出口位置37高的切断位置38处进行。由此,防止由于虹吸效果引起的内部凝固液从被喷出的膜的前端流出,由此,将膜内部的内部凝固液的压力变化抑制在最小限度,从而,可以防止以膜形状的扁平化为主的膜形状的不均匀,在膜形状的稳定化方面发挥效果。从该观点考虑,在凝固槽内进行切断的情况下,其切断的位置没有特别限定。

[0167] 就本发明的高分子水处理膜而言,透过水量和物理强度的平衡优异。因此,优选作为分离膜而应用于现有的水处理装置,可以进行以水的纯化为目的的适当的水处理、特别是高浓度废水的水处理。具有这种特性的本发明的高分子水处理膜可以优选用作超滤(UF)膜及微滤(MF)膜。

[0168] 本发明的水处理方法没有特别限定,除使用上述本发明的高分子水处理膜之外,可以根据其对象、用途等,利用该领域中公知的方法来实现。

[0169] 可列举,使用于例如近年来采用量增加的浸渍型 MBR(膜分离活性污泥法)中,此时,将在活性污泥处理槽中利用活性污泥进行了生物处理的废水通过泵引入由中空纤维形状的水处理膜构成的单元中,流入被捆扎于单元内部的本发明中所示的高分子水处理膜的内部,从膜的内侧向外侧施加压力,由此可以通过内压过滤进行水处理。

[0170] 另外,例如,在图2所示的内压式 MBR 中的使用是有利的。例如,可以用于在分子水处理膜的中空内部通过活性污泥而将水进行分离的方法。具体而言,可例示如下方法:如箭头A所示,废水依次被输送至厌氧槽11及活性污泥槽12,在活性污泥槽12中进行规定的净化之后,如箭头B所示,用泵抽出含有处理水的活性污泥,同时,将多个中空纤维水处理膜13收容在圆筒状壳中,使用由密封材料14密封了端部的水处理组件10,在中空纤维水处理膜13的中空内部流通含有处理水的活性污泥并负载0.3MPa以上的压力,分离为:活性污泥和透过中空纤维处理膜而被分离的箭头D所示的处理水。需要说明的是,被分离的活性污泥如箭头C所示返回到活性污泥槽12,进行再利用。活性污泥的浓度优选3000ppm~12000ppm。

[0171] 本发明的高分子水处理膜保持充分的强度,并且与现有中空纤维形状的水处理膜相比具有大的内径,因此,将进行了生物处理的废水那样的含有较大絮凝体的废水进行内压过滤时,也不会膜的端面、即导入废水的入口处发生膜的堵塞。这是以往的中空纤维形状的水处理膜所不具备的特征。

[0172] 实施例

[0173] 以下,基于实施例对本发明的高分子水处理膜及水处理方法详细地进行说明。需要说明的是,本发明并不限定于这些实施例。

[0174] 实施例1

[0175] 《制膜》

[0176] 将作为氯化氯乙烯树脂的积水化学工业株式会社制造的 HA31K(氯化度 67%、聚合度 800) 以 25 重量 % 的浓度、以及作为制孔助剂的聚乙二醇 400 以 20 重量 % 的浓度溶解于二甲基乙酰胺。通过纺丝模具使该树脂溶液在大致水平的方向上连续地向凝固槽内(填充有水)喷出,在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜。

[0177] 如图 4 所示,将膜 34 的纺丝方向设定为水平方向,在凝固槽 30 内(填充有水),从纺丝模具 31 的喷出口在一条 10m 直线上沿水平方向 36 进行拉取。在其下游 1m 左右区间利用辊 39 将膜 34 提升 10cm 左右,在凝固槽 30 外且比凝固槽 30 内的纺丝模具 31 的喷出口位置 37 高的切断位置 38 上,利用切断机进行切断 35。

[0178] 《强度评价》

[0179] 所得的膜为外径 5.4mm、SDR 值 18(内径 4.8mm),没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀的形状。

[0180] 就耐压性能而言,内压 0.5MPa、外压 0.3MPa。

[0181] 另外,拉伸断裂强度为 33N/根,拉伸断裂伸长率为 50%。

[0182] 在径向的截面上,孔隙所占的面积比例为 75%。就最外层及最内层的孔隙而言,宽度(短轴方向的长度:图 1 的 B)10 μm ,长度(长轴方向的长度:图 1 的 A)为壁厚的 5%。就外层和内层的孔隙而言,宽度为 20 μm ,长度为壁厚的约 40%。这些孔隙、即短轴尺寸 10~100 μm 的孔隙为全部孔隙的截面积总和的约 85%。

[0183] 《透水性评价》

[0184] 使用中空纤维膜单丝制作图 2 所示的水处理组件,确认到对纯水的透水性能为 200L/m²hr · atm。

[0185] 另外,使用 MLSS3000 的活性污泥,使用图 2 所示的装置进行了透水试验,结果,包含逆洗工序在内,确认其透水性能为 150~100L/m² · hr · atm。同样地,对于 SS50 程度的工厂废水,确认其透水性能是 180~150L/m² · hr · atm。

[0186] 需要说明的是,MLSS3000 左右的生物处理水是指活性污泥浮游物质量为 3000mg/升,SS50 程度的工厂废水是指浮游物质量为 50mg/升。

[0187] 另外,使用 100ppm 浓度的 γ 球蛋白水溶液,使处理时的内水压为 0.05MPa,在 25℃ 下进行过滤,结果,与纯水透水性能比较的相对透水率约为 80%。此时的球蛋白阻止率为 99% 以上。

[0188] 由上述结果确认,本发明的高分子水处理膜虽然为大口径,但是,确保作为水处理膜的充分的耐内外水压强度 0.3MPa 以上的机械强度和 100L/m² · hr · atm 以上的透水性等,并且,特别是,透过水量和拉伸强度的平衡性优异。而且证明,不易产生固体成分的堆积引起的阻塞,对于高 SS(高浮游物质量)废水的处理而言,可以在没有预过滤器或沉淀等前处理的情况下进行过滤。

[0189] 实施例 2

[0190] 《制膜》

[0191] 将作为氯化氯乙烯树脂的积水化学工业株式会社制造的 HA31K(氯化度 67%、聚合度 800) 以 25 重量 % 的浓度、作为制孔助剂的聚乙二醇 400 以 20 重量 % 的浓度溶解于四氢呋喃。利用纺丝模具将该树脂溶液以大致水平方向连续地向凝固槽内(填充有水)喷出,在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜。

[0192] 如图4所示,将膜34的纺丝方向设定为水平方向,在凝固槽30内(填充有水),从纺丝模具31的喷出口在10m直线上沿水平方向36拉取。在其下游1m左右的区间利用辊39将膜34提升1条0cm左右,在凝固槽30外且比凝固槽30内的纺丝模具31的喷出口位置37高的切断位置38上,利用切断机进行切断35。

[0193] 《强度评价》

[0194] 所得的膜为外径5.1mm、SDR值为8.5,没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀的形状。

[0195] 就耐压性能而言,为内压0.9MPa、外压0.4MPa。

[0196] 另外,拉伸断裂强度为45N/根,拉伸断裂伸长率为50%。

[0197] 《透水性评价》

[0198] 使用中空纤维膜单丝制作图2所示的水处理组件,确认其对纯水的透水性能为 $120\text{L}/\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0199] 使用MLSS3000的活性污泥和图2所示的装置进行了透水试验,结果,确认包含逆洗工序在内的透水性能为 $100\sim 50\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。同样地,对于SS50程度的工厂废水,确认其透水性能为 $110\sim 80\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0200] 使用100ppm浓度的 γ 球蛋白水溶液,使处理时的内水压为0.05MPa,在25℃下进行过滤,结果,与纯水透水性能比较的相对透水率约为80%。此时的球蛋白阻止率为99%以上。

[0201] 实施例3

[0202] 《制膜》

[0203] 将作为氯化氯乙烯树脂的积水化学工业株式会社造的HA05K(氯化度67%、聚合度500)以22重量%的浓度、作为制孔助剂的聚乙二醇400以22重量%的浓度溶解于二甲基乙酰胺。利用纺丝模具将该树脂溶液以大致水平方向连续地向凝固槽内(填充有水)喷出,在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜。

[0204] 如图4所示,将膜34的纺丝方向设定为水平方向,在凝固槽30内(填充有水),从纺丝模具31的喷出口在一条10m直线上沿水平方向36拉取。在其下游1m左右的区间将膜34利用辊39提升10cm左右,在凝固槽30外且比凝固槽30内的纺丝模具31的喷出口位置37高的切断位置38上,利用切断机进行切断35。

[0205] 《强度评价》

[0206] 所得的膜为外径4.6mm、SDR值为5.8,没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀形状。

[0207] 就耐压性能而言,为内压0.7MPa、外压0.5MPa。

[0208] 另外,拉伸断裂强度为40N/根,拉伸断裂伸长率为50%。

[0209] 《透水性评价》

[0210] 使用中空纤维膜单丝制作图2所示的水处理组件,确认其对纯水的透水性能为 $450\text{L}/\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0211] 使用MLSS3000的活性污泥和图2所示的装置进行了透水试验,结果,确认包含逆洗工序在内的透水性能为 $300\sim 200\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。同样地,对于SS50程度的工厂废水,确认其透水性能为 $400\sim 300\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0212] 使用 100ppm 浓度的 γ 球蛋白水溶液,使处理时的内水压为 0.05MPa,在 25℃ 下进行过滤,结果,与纯水透水性能比较的相对透水率约为 80%。此时的球蛋白阻止率为 99% 以上。

[0213] 比较例 1 :高 SDR

[0214] 《制膜》

[0215] 将作为氯化氯乙烯树脂的积水化学工业株式会社制造的 HA31K(氯化度 67%、聚合度 800)以 25 重量 % 的浓度、作为制孔助剂的聚乙二醇 400 以 20 重量 % 的浓度溶解于二甲基乙酰胺。利用纺丝模具将该树脂溶液以大致水平方向连续地向凝固槽内(填充有水)喷出,在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜。

[0216] 如图 4 所示,将膜 34 的纺丝方向设定为水平方向,在凝固槽 30 内(填充有水),从纺丝模具 31 的喷出口在一条 10m 直线上沿水平方向 36) 拉取。在其下游 1m 左右的区间利用辊 39 将膜 34 提升 10cm 左右,在凝固槽 30 外且比凝固槽 30 内的纺丝模具 31 的喷出口位置 37 高的切断位置 38 上,利用切断机进行切断 35。

[0217] 《强度评价》

[0218] 所得的膜为外径 5.1mm、SDR 值为 40,没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀形状。

[0219] 但是,就耐压性能而言,为内压 0.2MPa、外压 0.08MPa,不能发挥作为水处理膜的性能。

[0220] 比较例 2 :垂直挤出

[0221] 《制膜》

[0222] 将作为氯化氯乙烯树脂的积水化学工业株式会社制造的 HA31K(氯化度 67%、聚合度 800)以 25 重量 % 的浓度、作为制孔助剂的聚乙二醇 400 以 20 重量 % 的浓度溶解于二甲基乙酰胺。利用纺丝模具将该树脂溶液以垂直方向连续地向凝固槽内喷出(填充有水),在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜。

[0223] 如图 5 所示,将膜 40 的纺丝方向设定为垂直,将膜 40a 通过 3cm 的空气间隙放入凝固槽 30(填充有水)中,在离模具出口 1 米下游,利用导辊 41 将膜 40a 的拉取方向转换 300° 方向,再次利用导辊 42 将膜 40b 的拉取方向转换 30° 方向,在一条约 8m 直线上拉取。在其下游约 1m 处利用辊提升 10cm 左右,在凝固槽 30 外且比凝固槽 30 内的纺丝模具 31 的喷出口位置 37 高的切断位置 38 上,利用切断机进行切断 35。

[0224] 《强度评价》

[0225] 所得的膜大约为外径 5.4mm、SDR 值 18,其形状为存在折叠、翘曲、隆起、弯曲及偏厚等的不均匀形状。

[0226] 将实施例 1~ 实施例 3 及比较例 1~ 比较例 2 示于表 1。

[0227] [表 1]

[0228]

	内径 (mm)	外径 (mm)	SDR 值	内压/外压 (MPa)	透水量(L/m ² · hr · atm)	γ 球蛋白阻 止率
实施例 1	4.8	5.4	18.0(3)	0.5/0.3	200	99%
实施例 2	-	5.1	8.5	0.9/0.4	120	99%
实施例 3	-	4.6	5.8	0.7/0.5	450	99%
比较例 1	-	5.1	40.0	-	-	-
比较例 2	-	5.4	18.0	-	-	-

[0229] 实施例 4 :CPVC

[0230] 《制膜》

[0231] 将作为氯化氯乙烯树脂的积水化学工业株式会社制造的 HA31K(氯化度 67%、聚合度 800)以 18 重量 % 的浓度、作为制孔助剂的聚乙烯基吡咯烷酮以 15 重量 % 的浓度溶解于二甲基乙酰胺。利用纺丝模具将该树脂溶液以大致水平方向连续地向凝固槽内(填充有水)喷出,在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜。

[0232] 如图 4 所示,将膜 34 的纺丝方向设定为水平方向,在凝固槽 30 内(填充有水),从纺丝模具 31 的喷出口在一条 10m 直线上沿水平方向 36 拉取。在其下游 1m 左右的区间利用辊 39 将膜 34 提升 10cm 左右,在凝固槽 30 外且比凝固槽 30 内的纺丝模具 31 的喷出口位置 37 高的切断位置 38 上,利用切断机进行切断 35。

[0233] 《强度评价》

[0234] 所得的膜为外径 5.6mm、SDR 值 11.2,没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀形状。

[0235] 就耐压性能而言,为内压 0.6MPa、外压 0.4MPa。

[0236] 《透水性评价》

[0237] 使用中空纤维膜单丝制作图 2 所示的水处理组件,确认其对纯水的透水性能为 300L/m²hr · atm。

[0238] 使用 MLSS3000 的活性污泥和图 2 所示的装置进行了透水试验,结果,确认包含逆洗工序在内的透水性能为 150~100L/m² · hr · atm。同样地,对于 SS50 程度的工厂废水,确认其透水性能为 250~200L/m² · hr · atm。

[0239] 另外,使用 100ppm 浓度的 γ 球蛋白水溶液,使处理时的内水压为 0.05MPa,在 25℃ 下进行过滤,结果,与纯水透水性能比较的相对透水率约为 80%。此时的球蛋白阻止率为 99% 以上。

[0240] 将以上结果示于表 2。

[0241] 实施例 5 :CA

[0242] 《制膜》

[0243] 将三醋酸纤维素以 24 重量 % 的浓度、作为制孔助剂的三乙二醇以 15.4 重量 % 的浓度溶解于 N-甲基 2-吡咯烷酮。利用纺丝模具将该树脂溶液以大致水平方向连续地向凝固槽内(填充有水)喷出,在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜。

[0244] 如图 4 所示,将膜 34 的纺丝方向设定为水平方向,在凝固槽 30 内(填充有水),从纺丝模具 31 的喷出口在一条 10m 直线上沿水平方向 36 拉取。在其下游 1m 左右的区间利用辊 39 将膜 34 提升 10cm 左右,在凝固槽 30 外且比凝固槽 30 内的纺丝模具 31 的喷出口位置 37 高的切断位置 38 上,利用切断机进行切断 35。

[0245] 《强度评价》

[0246] 所得的膜为外径 5.6mm、SDR 值 11.2, 没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀形状。

[0247] 就耐压性能而言, 为内压 0.5MPa、外压 0.3MPa。

[0248] 《透水性评价》

[0249] 使用中空纤维膜单丝制作图 2 所示的水处理组件, 确认其对纯水的透水性能为 $700\text{L}/\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0250] 使用 MLSS3000 的活性污泥和图 2 所示的装置进行了透水试验, 结果, 确认包含逆洗工序在内的透水性能为 $400\sim 300\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。同样地, 对于 SS50 程度的工厂废水, 确认其透水性能为 $600\sim 500\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0251] 另外, 使用 100ppm 浓度的 γ 球蛋白水溶液, 使处理时的内水压为 0.05MPa, 在 25℃ 下进行过滤, 结果, 与纯水透水性能比较的相对透水率约为 80%。此时的球蛋白阻止率为 99% 以上。

[0252] 将以上结果示于表 2。

[0253] 实施例 6:PES

[0254] 《制膜》

[0255] 使聚醚砜以 22 重量 % 的浓度、作为制孔助剂的聚乙烯基吡咯烷酮以 5 重量 % 的浓度溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮。利用纺丝模具将该树脂溶液以大致水平方向连续地向凝固槽内 (填充有水) 喷出, 在凝固槽中进行相分离, 由此得到多孔的中空纤维膜。

[0256] 如图 4 所示, 将膜 34 的纺丝方向设定为水平方向, 在凝固槽 30 内 (填充有水), 从纺丝模具 31 的喷出口在一条 10m 直线上沿水平方向 36 拉取。在其下游 1m 左右的区间利用辊 39 将膜 34 提升 10cm 左右, 在凝固槽 30 外且比凝固槽 30 内的纺丝模具 31 的喷出口位置 37 高的切断位置 38 上, 利用切断机进行切断 35。

[0257] 《强度评价》

[0258] 所得的膜为内径 5.6mm、SDR 值 11.2, 没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀形状。

[0259] 就耐压性能而言, 为内压 0.5MPa、外压 0.3MPa。

[0260] 《透水性评价》

[0261] 使用中空纤维膜单丝制作图 2 所示的水处理组件, 确认其对纯水的透水性能为 $300\text{L}/\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0262] 使用 MLSS3000 的活性污泥和图 2 所示的装置进行了透水试验, 结果, 确认包含逆洗工序在内的透水性能为 $200\sim 150\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。同样地, 对于 SS50 程度的工厂废水, 确认其透水性能为 $250\sim 200\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

[0263] 另外, 使用 100ppm 浓度的 γ 球蛋白水溶液, 使处理时的内水压为 0.05MPa, 在 25℃ 下进行过滤, 结果, 与纯水透水性能比较的相对透水率约为 80%。此时的球蛋白阻止率为 99% 以上。

[0264] 将以上结果示于表 2。

[0265] [表 2]

[0266]

	外径 (mm)	SDR 值	内压 / 外压 (MPa)	透水量 ($L/m^2 \cdot hr \cdot atm$)
实施例 4	5.6	11.2	0.8/0.5	300
实施例 5	5.6	11.2	0.5/0.3	700
实施例 6	5.6	11.2	0.5/0.3	300

[0267] 实施例 7~14 :强度和 SDR

[0268] 《制膜》

[0269] 将作为氯化氯乙烯树脂的积水化学工业株式会社制造的 HA31K (氯化度 67%、聚合度 800) 以 18 重量 % 的浓度、作为制孔助剂的聚乙烯吡咯烷酮以 15 重量 % 的浓度溶解于二甲基乙酰胺。利用纺丝模具将该树脂溶液以大致水平方向连续地向凝固槽内 (填充有水) 喷出,在凝固槽中进行相分离,由此得到多孔的中空纤维膜,此时,变更树脂溶液的喷出量、内部凝固液的喷出量、拉取速度等,制备各种形状的膜。

[0270] 如图 4 所示,将膜 34 的纺丝方向设定为水平方向,在凝固槽 30 内 (填充有水),从纺丝模具 31 的喷出口在一条 10m 直线上沿水平方向 36) 拉取。在其下游 1m 左右的区间利用辊 39 将膜 34 提升 10cm 左右,在凝固槽 30 外且比凝固槽 30 内的纺丝模具 31 的喷出口位置 37 高的切断位置 38 上,利用切断机进行切断 35。

[0271] 《强度评价》

[0272] 所得的膜为外径 3.8~10mm、SDR 值 7~16,没有折叠、弯曲、隆起、翘曲及偏厚的均匀形状。

[0273] 将这些膜的外径、SDR 值及耐内压・耐外压性能归纳于表 3。

[0274] 《透水性评价》

[0275] 使用中空纤维膜单丝制作图 2 所示的水处理组件,就其对于纯水的透水性能而言,确认所有的膜均为约 $300L/m^2 \cdot hr \cdot atm$ 。

[0276] 使用 MLSS3000 的活性污泥和图 2 所示的装置进行了透水试验,结果,确认包含逆洗工序在内的透水性能为 $200 \sim 150L/m^2 \cdot hr \cdot atm$ 的透水性能。同样地,对于 SS50 程度的工厂废水,确认其透水性能为 $250 \sim 300L/m^2 \cdot hr \cdot atm$ 。

[0277] [表 3]

[0278]

	外径 (mm)	SDR 值	内压 / 外压 (MPa)	透水量 ($L/m^2 \cdot hr \cdot atm$)
实施例 7	4.5	7	1/0.65	310
实施例 8	3.8	13	0.5/0.3	280
实施例 9	5.3	16	0.55/0.2	330
实施例 10	6.7	8	1/0.6	290

实施例 11	5.8	15	0.4/0.2	310
实施例 12	7.9	11	0.9/0.5	300
实施例 13	8.5	13	0.6/0.3	290
实施例 14	10.0	8	1/0.6	280

[0279] 实施例 15 :切断高度

[0280] 将膜沿水平方向拉取之后,不改变膜的高度,在凝固槽内利用切断机进行切断,除此之外,利用与实施例 1 同样的方法,制造中空纤维膜。

[0281] 其结果确认,显示与实施例 1 大致同样的特性。

[0282] 实施例 16 :向上 20°

[0283] 将膜的纺丝方向设定为向上 20°,在一条直线上拉取,不改变方向、高度,在凝固槽内进行切断,除此之外,利用与实施例 1 同样的方法制造中空纤维膜。其结果确认,显示与实施例 1 大致同样的特性。

[0284] 实施例 17 :向下 20°

[0285] 将膜的纺丝方向设定为向下 20°,在一条直线上拉取,不改变方向、高度,在凝固槽内进行切断,除此之外,利用与实施例 1 同样的方法制造中空纤维膜。其结果确认,显示与实施例 1 大致同样的特性。

[0286] 比较例 3 :向上 45°

[0287] 将膜的纺丝方向设定为向上 45°,在一条直线上拉取,不改变方向、高度,在凝固槽内进行切断,除此之外,利用与实施例 1 同样的方法制造中空纤维膜。但是,与实施例 1 相比,其形状为存在隆起、弯曲及偏厚的不均匀的形状。

[0288] 比较例 4 :向下 45°

[0289] 将膜的纺丝方向设定为向下 45°,在一条直线上拉取,不改变方向、高度,在凝固槽内进行切断,除此之外,利用与实施例 1 同样的方法制造中空纤维膜。但是,与实施例 1 相比,其形状为存在隆起、弯曲及偏厚的不均匀形状。

[0290] 工业上应用的可能性

[0291] 本发明可以作为用于河水及地下水的除浊、工业用水的澄清、废水及污水处理、海水淡化的前处理等水的纯化等的水处理膜、微滤膜等广泛利用,而无需考虑水处理装置的形态等,特别是在 MBR 中可以有利地使用。

[0292] 符号说明

[0293] 10 水处理组件

[0294] 11 厌氧槽

[0295] 12 活性污泥槽

[0296] 13 中空纤维水处理膜

[0297] 14 密封材料

[0298] 20 中空纤维膜

[0299] 20a 最外层

- [0300] 20b 外层
- [0301] 20c 内层
- [0302] 20d 最内层
- [0303] 21 孔隙
- [0304] 21a、21b、21c、21d 孔隙
- [0305] A 孔隙的长轴
- [0306] B 孔隙的短轴
- [0307] 30 凝固槽
- [0308] 30a 底面
- [0309] 31 纺丝模具
- [0310] 32 喷出方向
- [0311] 33 喷出角度
- [0312] 34、40a、40b 膜
- [0313] 35 切断
- [0314] 36 水平方向
- [0315] 37 喷出口的位置
- [0316] 38 切断位置
- [0317] 39 辊
- [0318] 41、42 导辊

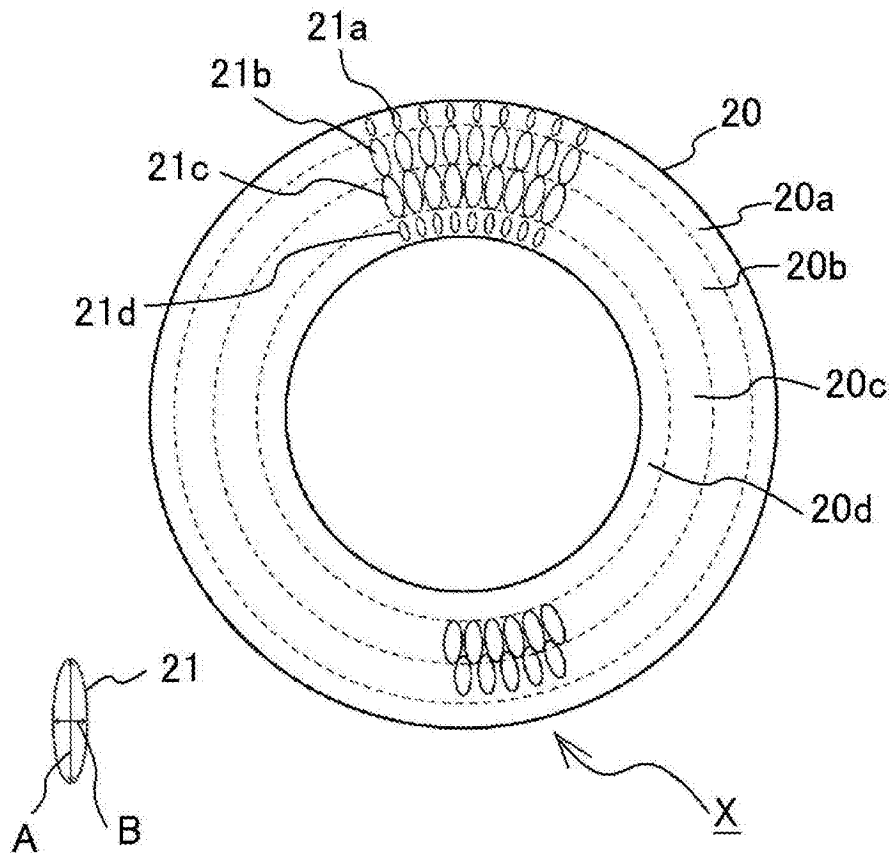


图 1

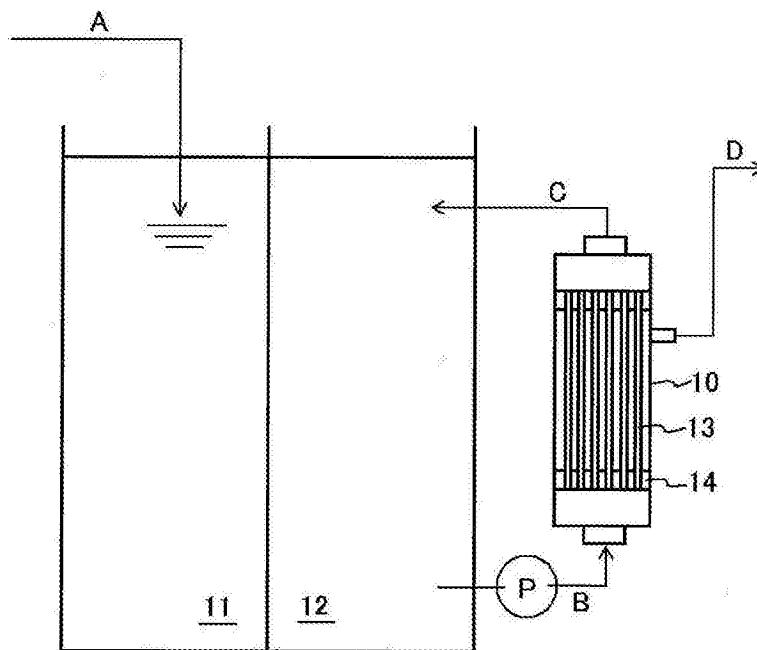


图 2

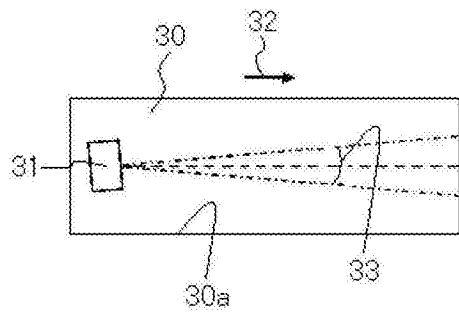


图 3

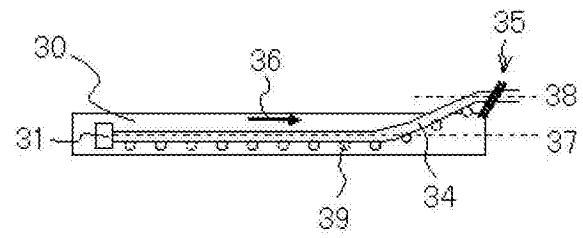


图 4

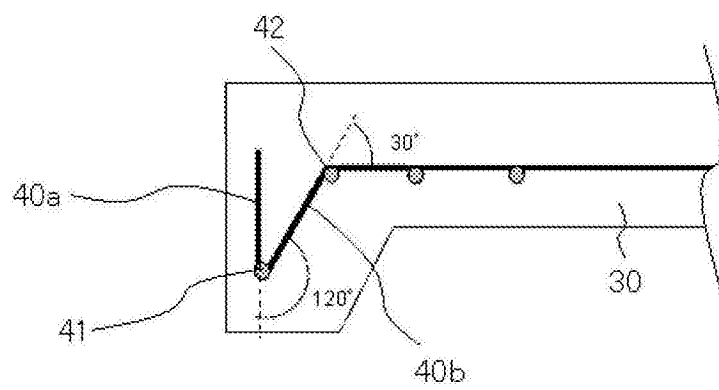


图 5