

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155421 B



(21) Patentansøgning nr.: 2286/80

(51) Int.Cl.⁴ B 01 D 13/04

(22) Indleveringsdag: 27 maj 1980

(41) Alm. tilgængelig: 28 nov 1981

(44) Fremlagt: 10 apr 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *TECH-SEP; 25, quai Paul Doumer; 92408 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Anthony *Cacciola; US, Pak Sang *Leung; US

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en tør, uorganisk ultrafiltreringsmembran og en sådan membran

(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 2251351

US pat. nr. 3434912

(57) Sammendrag:

2286-80

En belægning anbringes på en mikroporøs bærer i nærværelse af en flygtig væske, som er i stand til at trække belægningen ind i bæreren og at desolvasere belægningen. Væsken forflygtiges derefter, og den resulterende tørre ultrafiltreringsmembran er i det væsentlige revnefri og har ønskværdig mekanisk og kemisk stabilitet. Bæreren kan forbehandles med en flygtig væske, såsom acetone, før belægningen anbringes på bæreren. Belægningsmaterialet kan alternativt dispergeres i en flygtig væske, såsom methanol, til dannelse af en belægningssuspension, som anbringes på bæreren. Belægningsmaterialet, fortrinsvis zirconiumoxid, vil have en partikelstørrelse i intervallet fra ca. 5 μ til ca. 10 μ og belægningen have en tykkelse på op til ca. 20 μ . Bæreren, såsom et porøst carbonrør, vil have et porevolumen på ca. 5-60% og en porestørrelse på ca. 5 μ -40 μ . Stabiliteten forøges ved brænding af membranen ved 25^oC-1500^oC, fortrinsvis ved ca. 400-600^oC.

DK 155421 B

Den foreliggende opfindelse angår ultrafiltreringsmembraner og nærmere betegnet fremstillingen af tørre, revnefri membraner med forøget stabilitet.

Det er velkendt at fremstille og anvende uorganiske, semipermeable membraner i ultrafiltreringsøjemed. De fleste sådanne uorganiske membraner er fordelagtige ved deres modstandsdygtighed over for temperatur- og opløsningsmiddelpåvirkninger. I nogle tilfælde er membranerne også i besiddelse af molekylær permselektivitet og ionbytnings-egenskaber. I USA patentskrift nr. 3.497.394 beskrives således en ionbytningsmembran fremstillet ved at tvinge en metaloxidgel ind i en porøs bærer.

Ved praktisk anvendelse af ultrafiltreringsmembraner er høj massestrøm en essentiel egenskab, og det er derfor blevet fundet ønskværdigt at have en stærkt porøs bærer og en tynd fin membran. Kolloidale partikler bør således ikke indlejres i dybden i filterlegemet. I et i fransk patentskrift nr.1.440.105 beskrevet tørt uorganisk semipermeabelt filter siges fine kolloidale partikler imidlertid at skabe en tynd membran i overfladen af en porøs kombineret membran-bærer dannet ud fra en suspension af grove partikler og partikler af kolloidal størrelse af $-Al_2O_3$ ved slikkerstøbning i en gipsform.

Ultrafiltreringsmembraner med en porøs bærer og et keramisk mikroporøst lag kan også fremstilles ved en fremgangsmåde, der omfatter, at man på en behandlet keramisk bærer aflejrer det keramiske belægningspulver ved elektroforese fra en suspension og behandler den således opnåede belagte bærer termisk som beskrevet i fransk patentskrift nr. 2.251.351.

Ultrafiltreringsmembraner bør også have god mekanisk og kemisk stabilitet af hensyn til praktisk kommerciel anvendelse. Dehydrering af sædvanlige partikelformige membraner resulterer imidlertid altid i "slamrevner", som ødelægger membranernes semipermeabilitetsegenskaber. Ved fremstilling af en bæreroverflade kan revnedannelse naturligvis tolereres. Ifølge fx USA patentskrift nr. 3.926.799 fremstilles en membranbærer ved, at et porøst substrat belægges med en zirconiumoxid-opslætning efterfulgt af tørring og brænding af det resulterende sammensatte materiale ved høj temperatur til dannelse af et ujævnt precoat. Man ville forvente, at der ved denne fremgangsmåde dannedes store porer eller revner, og at den ville være uacceptabel ved dannelse af selve membranen. Ultrafiltreringsmembraner, som er følsomme over for en sådan revnedannelse, må holdes våde hele tiden. Sådanne membraner indbefatter

dem, der anvises i USA patentskrift nr. 3.977.967, som beskriver hule rørformede emner med en veldefineret porøsitet og en i det væsentlige ensartet, kontinuert, vedhæftende, porøs belægning af foruddannede, aggregerede uorganiske metaloxidpartikler, som er aflejret derpå ved
5 hjælp af gennemtrængningsmidler. Kohærensens af membraner af denne type skyldes forholdsvis svage fysiske kræfter, og kohæensionskræfterne mellem partiklerne og stabiliteten af den partikulære membran ville blive forøget ved dehydrering af metaloxidpartikler. En sådan dehydrering er imidlertid udelukket i kraft af nødvendigheden af at holde membranerne
10 våde hele tiden for at undgå den dannelse af revner, som ville ødelægge membranens semipermeabilitetsegenskaber.

Forøget mekanisk og kemisk stabilitet er naturligvis ønskede egenskaber hos uorganiske ultrafiltreringsmembraner. Desuden ville der blive opnået forøget fleksibilitet ved udvikling af ultrafiltreringsmembraner,
15 som ikke behøvede at blive holdt våde hele tiden. Håndteringen, transporten og opbevaringen af membraner ville således blive lettet ved eliminering af dette krav.

Mikroporøse filtre kan også bestå af tynde ikke revnede lag af tørre uorganiske aerosoler fremstillet ved en fremgangsmåde, der omfatter, at man lader et tyndt lag af en uorganisk sol flyde på en bærevæske, som ikke er blandbar dermed, får sollaget til at danne gel og udskifter solvæsken med en erstatningsvæske og fraskiller erstatningsvæsken ved fordampning som beskrevet i U.S.A. patentskrift nr.
20 3.434.912.

25 Denne fremgangsmåde anvendes imidlertid ikke til dannelse af sådanne lag på faste bærere.

Opfindelsen har som formål at tilvejebringe en forbedret ultrafiltreringsmembran, en fremgangsmåde til fremstilling af en tør, revnefri, uorganisk ultrafiltreringsmembran, en revnefri, mekanisk og kemisk
30 stabil membran og en stabil, revnefri, tør ultrafiltreringsmembran med god permselektivitet og massestrøm.

Dette formål opnås ved tilvejebringelse af en fremgangsmåde til fremstilling af en tør, uorganisk ultrafiltreringsmembran, ved hvilken en mikroporøs membranbærer belægges ved, at den bringes i kontakt med en
35 suspension af et membranbelægningsmateriale i et første flydende medium hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den mikroporøse membranbærer i det væsentlige mættes med et andet flygtigt, flydende medium, som er blandbart med det første flydende medium, ikke-solvatiserende for

belægningsmaterialet og i stand til at trække belægningsmaterialet ind i bæreren og at desolvatisere belægningsmaterialet, og at den belagte bærer eksponeres for en temperatur, som er i stand til at forflygtige det andet flydende medium for at fjerne det andet flydende medium fra den mikroporøse membranbærer og membranbelægningsmaterialet, hvorved desolvatiseringen af belægningsmaterialet før fuldendelse af fjernelsen af det andet flydende medium resulterer i en krympning af belægningsmaterialet og deraf følgende fyldning, med belægningsmaterialet, af mellemrum frembragt som resultat af denne krympning.

10 Opfindelsen tilvejebringer desuden en tør, uorganisk ultrafiltreringsmembran, der er ejendommelig ved, at den omfatter:

a) et porøst carbonrør med en porestørrelse fra ca. 100 nm til ca. 2 μm og et porevolumen fra ca. 20% til ca. 40%,

b) en mikroporøs dehydratiseret uorganisk belægning, som i det væsentlige er fri for revner, hvilken belægning omfatter et tørt vand-uopløseligt oxid udvalgt blandt oxider af metallerne fra det periodiske systems grupper III-A, III-B, IV-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B og VIII og lanthaniderne og actiniderne, idet partiklerne i belægningen har en partikelstørrelse i intervallet fra ca. 10 nm til ca. 1 μm , og belægningen har en tykkelse på op til ca. 20 μm , hvorved membranen har en dehydratiseret, i det væsentlige revnefri belægning med forøget mekanisk og kemisk stabilitet.

Opfindelsens formål opnås således ved belægning af en mikroporøs bærer med et uorganisk membranbelægningsmateriale i nærværelse af en flygtig væske, som er i stand til at trække belægningsmaterialet ind i bæreren og desolvatisere belægningen. Desolvatiseringen af belægningen før den fuldstændige fjernelse af den flygtige væske resulterer i en krympning af belægningen og den deraf følgende fyldning af mellemrum, som er resultat af en sådan krympning af belægningsmaterialet. Som resultat undgås revneudviklingen under desolvatisering af den belagte membran. Den således fremstillede membran er en tør, i det væsentlige revnefri, uorganisk membran med forbedret mekanisk og kemisk stabilitet. Membranbæreren kan forbehandles med den flygtige væske før anbringelse af belægningen eller belægningsmaterialet, fortrinsvis zirconiumoxid, kan dispergeres i en passende flygtig væske til dannelse af en suspension, hvormed membranbæreren belægges. Efter fjernelse af den flygtige væske fra den behandlede membran, såsom ved lufttørring, forbedrer brænding til en desolvatiseringstemperatur membranens stabilitet yder-

ligere.

Ultrafiltreringsmembranen ifølge opfindelsen omfatter en revnefri, tør, uorganisk belægning forankret til en mikroporøs membran. Membranen har ønskværdig mekanisk og kemisk stabilitet, udviser god
5 fysisk sammenhæng, resistens mod syre, alkali, sæbe og detergentvaskning og evne til at modstå ultrasonisk belastning og slid. Ulig membranerne ifølge den kendte teknik, som udvikler revner, der er tilbøjelige til at ødelægge deres semipermeabilitetsegenskaber i tør tilstand, forbliver
10 membranerne ifølge opfindelsen i det væsentlige revnefri ved tørring, og deres fysiske stabilitet forbedres i realiteten ved tørring og brænding.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttes der et flygtigt flydende medium, som er blandbart med membranbelægningsuspensionen, til at trække belægningsmaterialet ind i membranbæreren og til at desolvatisere belægningsmaterialet. Som resultat af en sådan desolvatisering
15 indtræffer der en krympning af belægningsmaterialet ledsaget af deraf følgende fyldning af de som resultat af belægningsmaterialets krympning frembragte mellemrum. Denne virkning, som er muliggjort ved at belægningsmaterialet desolvatiseres før det flydende medium fjernes fuldstændigt, bevirker, at den udvikling af mikroskopiske revner, som ellers
20 ville indtræffe ved desolvatisering af den belagte membran undgås.

I en udførelsesform af fremgangsmåden ifølge opfindelsen behandles en mikroporøs membranbærer med et flygtigt flydende medium, som er ikke-solvatiserende over for belægningsmaterialet og er i stand til at trække materialet ind i bæreren og til at desolvatisere belægnings-
25 materialet. Den forbehandlede bærer bringes så i kontakt med en suspension af belægningsmaterialet. Efter dræning af overskydende suspension fra membranoverfladen eksponeres den således behandlede membran for en temperatur, som er i stand til at forflygtige det flydende medium for at fjerne væsken fra den mikroporøse membranbærer og belægningsmaterialet.
30 Som nævnt ovenfor kan den behandlede membran derefter om ønsket brændes til en dehydratiserings- eller desolvatiseringstemperatur for at forøge membranens stabilitet ved sintring af belægningsmaterialet. Forbehandlingen kan gennemføres ved, at hele den mikroporøse bærer vædes med det flygtige flydende medium, indtil bæreren er mættet. Dette tager sædvanligvis meget kort tid, fx mindre end 1 minut. Mens bæreren stadig er
35 våd, bringes den på den ene overflade i kontakt med belægningsuspensionen, sædvanligvis igen i ca. 1 minut. Når den porøse bærer er af bekvem rørformet udformning, foretrækkes det i almindelighed at væde den

indvendige overflade, mens bærerrøret er anbragt i vertikal position. Suspensionen kan bekvemt indføres gennem den rørformede bærers bund-
åbning ved hjælp af tyngdekraften, injektionsmidler eller vakuum,
således at indesluttet luft kan undgås. Røret fyldes til toppen med
5 belægningsuspensionen, og suspensionsforsyningen efterfyldes, efter-
hånden som væske trækkes ind i den porøse bærer. Belægningsproceduren
kan fuldføres på ca. 1 minut. Ved behandling af flere rør på én gang bør
der fortrinsvis mellem rørene opretholdes tilstrækkeligt mellemrum til
at sikre, at det flygtige flydende medium fordamper frit. Efter at
10 bæreren er blevet belagt som angivet ovenfor, kan overskydende suspen-
sion drænes derfra i løbet af nogle få sekunder. Det behandlede rør
lufttørres eller eksponeres på anden måde for en temperatur, som er i
stand til at forflygtige det flydende medium, mens røret bekvemt holdes
i vertikal stilling. Lufttørring gennemføres sædvanligvis i ca. 1 time.

15 I en anden udførelsesform dispergeres belægningsmaterialet direkte
i det flydende medium, som er ikke-solvatiserende for belægnings-
materialet og i stand til at trække belægningsmaterialet ind i bæreren
og at desolvatisere belægningsmaterialet. Den resulterende suspension
anbringes på membranbæreren uden forbehandling af bæreren. Overskydende
20 suspension drænes bort fra membranen som i den tidligere udførelsesform,
og membranen tørres og om ønsket brændes til en desolvatiserings-
temperatur for at forøge membranens stabilitet.

Man vil forstå, at desolvatiseringen af belægningsmaterialet med
det flygtige flydende medium ikke blot omfatter fjernelsen af en separat
25 væske anvendt til dannelse af en suspension af belægningsmaterialet som
ved den ovenfor beskrevne bærerforbehandlingsudførelsesform, men den
eventuelle fjernelse af med belægningsmaterialet forbundet hydratvand.

Fjernelse af sådant vand ved dehydratisering efter tørring og/
eller brænding af konventionelle membraner ville resultere i krympning
30 og i udvikling af revner som anført ovenfor. I sidstnævnte udførelses-
form trækkes belægningsmaterialepartiklerne i suspensionen ind i den
porøse overflade, efterhånden som opløsningsmidlet fordamper. Membranens
tykkelse forøges imidlertid med kontakttiden, så der må foretages tids-
kontrol for at undgå for stor membrantykkelse.

35 Membranen ifølge opfindelsen dannes ud fra suspensioner af u-
organiske ildfaste materialer. De fleste sådanne uorganiske ildfaste
materialer er i form af oxider, fx metaloxider. Specielt kan oxiderne
af metaller fra det periodiske systems grupper III-A, IV-A, IV-B, V-A,

V-B, VI-B, VII-B og VIII og lanthaniderne og actiniderne som beskrevet i USA patentskrift nr. 3.497.394 anvendes ved udøvelse af den foreliggende opfindelse. Zirconiumoxid er et særligt foretrukket belægningsmateriale, da det vides at være kemisk inert over for stærke og svage syrer, al-
5 kalier og opløsningsmidler, selv ved høj temperatur, og fordelagtigt til praktiske kommercielle anvendelser.

De fint dispergerede kolloidale oxider, som benyttes ved opfindelsen, er sædvanligvis solvatiseret eller har vandholdige overflader eller hydroxyloverflader. Når de er aflejret til dannelse af en filtrerings-
10 membran, er det kun svage van der Waals- eller hydrogenbindingspåvirkninger i den umiddelbare nærhed, som er ansvarlige for den kohæsiionskraft, der holder membranen sammen. Efter varmebehandling til en desolvatiserings- eller dehydratiseringstemperatur eller til en sintringstemperatur kan der dannes stærke metal-oxygen-metalbindinger, hvorved
15 kohæsiionen mellem membranbelægningspartiklerne forøges. I modsætning til hidtidige våde partikulære membraner, som udviklede makroskopiske revner på grund af krympning ved dehydratisering, overvinder den foreliggende opfindelse som en iboende egenskab problemet med krympning, fordi størsteparten af dehydratiseringen af den partikulære overflade ind-
20 træffer ved anvendelse af den blandbare dehydratiseringsvæske, dvs. opløsningsmidlet, under aflejring af membranmaterialet. De desolvatiserede partikler forkrympes således, og belægningspartikler fortsætter med at fylde de ved fjernelsen af opløsningsmidlet frembragte mellemrum. Derved undgås revnedannelsen under den efterfølgende tørring af mem-
25 branen med det resultat, at der frembringes en varmebehandlet membran, som i hovedsagen er sammensat af dehydratiseret oxid, som er mikroporøst af natur og fri for synlige revner.

De anvendte belægningspartikler har en partikelstørrelse i et interval, som vil danne et godt semipermeabelt filter. Sådanne partikler
30 er typisk i intervallet fra ca. 5 nm til ca. 10 μm , hvoraf et interval fra ca. 10 nm til ca. 1 μm i almindelighed foretrækkes til ultrafiltreringsformål. Selv om det af hensyn til bekvem håndtering og god stabilitet foretrækkes, at dispersionen er i et vandigt medium, vil man forstå, at også andre flydende medier kan anvendes. Når bærerforbehandlings-
35 udførelsesformen benyttes, bør selve suspensionen være blandbar med forbehandlingsopløsningsmidlet. Hvis det til belægningsmateriale-dispersionen anvendte medium er en flygtig, ikke-solvatiserende væske, som er kompatibel med dispersionen, således at flokkulering af denne

udelukkes, så kan den alternative udførelsesform anvendes med direkte kontakt mellem suspensionen og den ubehandlede mikroporøse bærer. Som nævnt ovenfor må kontakttiden imidlertid kontrolleres omhyggeligt ved denne udførelsesform, da sådanne suspensioner vil fortsætte med at
5 belægge bærersubstratet, så længe de holdes i kontakt med substratet. Derved kan der skabes en uønsket tykkelse, hvis kontakten mellem suspensionen og bærersubstratet forlænges overdrevent. Membranens tykkelse påvirkes også af koncentrationen af belægningspartikler i suspensionen. Koncentrationer på fra ca. 0,5 til ca. 20 vægt-% baseret
10 på den totale vægt af suspensionen er i almindelighed tilfredsstillende, alt afhængende af den anvendte type belægningsmateriale, med en koncentration på ca. 6 vægt-% som generelt foretrukket til dannelse af en optimal belægningstykkelse. Membranbelægningen vil i almindelighed være fra submikron op til ca. 20 mikron, dvs. 20 μm tyk.

15 Den mikroporøse bærer eller substratet bør bestå af et materiale, der er ligeså kemisk og termisk resistent som selve membranen. Sintret metal, uorganiske oxider, såsom metaloxider, carbon og grafit er illustrerende eksempler på passende substratmaterialer. Substratet bør have en høj porøsitet med porestørrelser, som kan understøtte de
20 kolloidale partikler, som anvendes til dannelse af membranbelægningen. Det er således i almindelighed ønskværdigt, at substratet har et porevolumen på fra ca. 5 til ca. 60% med porestørrelser på fra ca. 5 nm til ca. 40 μm . Mere foretrukket bør substratet have et porevolumen på fra ca. 20% til ca. 40% med porestørrelser fra ca. 10 nm til ca. 2 μm .

25 Den mikroporøse membranbærer ifølge opfindelsen er ikke begrænset til nogen særlig form. Bæreren kan således være flad, spiralformet, udformet som en hul fiber eller have en hvilken som helst anden bekvem form, selv om rørformede udformninger i almindelighed foretrækkes. Porøse carbonrør har vist sig at være af særligt egnet beskaffenhed,
30 idet de har fortræffelig resistens mod både kemikalier og høj temperatur. Ved brænding af sådanne rør må der udvises passende omhu for at undgå oxidation af røret eller reduktion af nogle metaloxidpartikler. Et carbonrør med et porevolumen på ca. 0,19 ml/g med en porestørrelsefordeling med top omkring 0,3 μm har vist sig at udgøre et specielt
35 foretrukket membranbærer materiale. Ved belægning af bæreren kan belægnings suspensionens strømningsretning være indefra og ud eller udefra og ind i afhængighed af forskellige designparametre, såsom hydrauliske strømninger, tryk og lignende.

Det flygtige flydende medium, som anvendes til forbehandling af den mikroporøse bærer, bør være ikke-solvatiserende over for belægningsmaterialet og i stand til at trække materialet ind i bæreren og at desolvatisere belægningsmaterialet. Den flygtige væske bør

5 således være blandbar med belægningsmediumet for på den måde at kunne trække belægningsmaterialet ind i bæreren. Det foretrakkes også, at væsken er flygtig ved en bekvem temperatur, såsom fra ca. 15⁰C til ca. 100⁰C. De fleste ketoner og alkoholer er passende forbehandlingsvæsker med acetone og metanol som foretrukne væsker, og

10 acetone som specielt foretrukket og yderst egnet til brug i forbindelse med vandige suspensioner af belægningsmaterialet. I den udførelsesform, hvor belægningsmaterialesuspensionsmediet er flygtigt og er en ikke-solvatiserende væske over for partiklerne, kan belægningsoperationen gennemføres direkte uden forbehandling af membranbæreren, idet suspen-

15 sionsmediet tjener til at trække belægningsmaterialet ind i bæreren og desolvatisere belægningsmaterialepartiklerne. Metanol er egnet som suspensionsmedium i forbindelse med denne udførelsesform af opfindelsen og kan let anvendes som suspensionsmedium for det foretrukne zirconiumoxidbelægningsmateriale uden forbehandling af det bærende substrat.

20 Eksponeringen af den behandlede membran for en temperatur, som er i stand til at forflygtige det flydende medium og fjerne det fra membranbæreren og belægningsmaterialet, kan let gennemføres i atmosfæren, dvs. ved lufttørring, såsom ved fra ca. 15⁰C til ca. 100⁰C. Hvis langvarig og høj temperatur er nødvendig til et oxiderbart materiale, såsom

25 carbon og metaller, kan bagningen gennemføres i en inert atmosfære. Temperaturen bør være over desolvatiserings- eller dehydratiserings-temperaturen. Når der brændes for at forøge membranens stabilitet, kan der med fordel benyttes temperaturer over den temperatur, ved hvilken partiklerne sintrer. Brænding vil i almindelighed ske ved en dehydratiserings- eller desolvatiseringstemperatur i intervallet fra ca. 25⁰C

30 til ca. 1500⁰C, mere specielt fra ca. 60⁰C til ca. 1200⁰C. Brændingstemperaturer i intervallet fra ca. 400⁰C til ca. 600⁰C med brændingstider af størrelsesordenen 30 minutter er blevet foretrukket. Ovnen kan forvarmes til en ønsket temperatur, eller temperaturen kan hæves grad-

35 vis, mens membranen og bæreren er på plads. Temperaturen bringes sædvanligvis gradvis op til et forudbestemt maksimum og fastholdes så i et tidsrum på fra ca. 10 minutter til et par timer.

Brændte zirconiumoxidmembraner fremstillet i overensstemmelse med

opfindelsen har vist sig at bibeholde belægningen efter at være udsat for en cirkulationsvask under anvendelse af syre-, base-, detergent- og sæbevaskevæsker og for slid og ultrasoniske tests. En konventionel våd membran som beskrevet ovenfor fandtes derimod kun at have partiel
5 retention ved syre-, base- og detergentcirkulationsvask. Belægningen på den konventionelle membran fandtes også at have løsnet sig efter at være udsat for en sæbecirkulationsvask og efter at være udsat for slid og ultrasoniske tests. Membranen ifølge opfindelsen havde derimod gode afvisningsegenskaber ved tørring, mens den konventionelle våde membran
10 havde dårlige afvisningsegenskaber i tør tilstand. I kraft af sin overlegne stabilitet kan en stabil vandig zirconiumoxidbelægning aflejres permanent på membranen ifølge opfindelsen og forsyne den med en hyperfiltreringsegenskab, som kan udnyttes til tilbageholdelse af makromolekyler med lav molekylvægt.

15 Opfindelsen illustreres nærmere i det efterfølgende ved eksempler.

Eksempel 1

Som membranbærer benyttes et mikroporøst carbonrør med en længde på 63,5 cm, en indvendig diameter på 6 mm, en udvendig diameter på 10 mm og et porevolumen på 0,185 cm³/g. 75% af porerne var mellem 0,1 nm og
20 1,0 nm med fordelingstop ved ca. 0,3 nm. Ca. 0,025 cm³/g af røret havde porer fra ca. 2 til ca. 10 nm. Rørets luftpermeationshastighed var ca. 1500 cm³/minut ved 25⁰C og 0,68 atm. differentialtryk. Vandstrømmen målt til ca. 200 ml/minut ved 38⁰C og 6,8 atm. Røret tippedes om på den ene ende, og der indførtes acetone fra topåbningen, indtil røret var
25 fuldt, idet yderligere acetone tilførtes, efterhånden som niveauet faldt på grund af absorption. Efter mætning i ca. 30 sekunder drænedes acetonen fra røret. En zirconiumoxidsuspension injiceredes så hurtigt gennem bundproplukningen, indtil røret var fuldt. Suspensionen blev holdt i røret, som var i vertikal stilling, i 1 minut, idet suspensionens niveau blev opretholdt kontinuert ved topåbningen, hvorefter suspensionen drænedes fra røret. Røret blev så lufttørret i vertikal stilling i 1 time. Det brændtes så i en ovn, idet temperaturen til at begynde med var 25⁰C og på ca. 15 minutter forøgedes til ca. 650⁰C og blev holdt ved denne temperatur i yderligere 15 minutter. Belægningssuspensionen var en 6 vægt/vol.-% vandig suspension af zirconiumoxid (88%)
35 stabiliseret med yttriumoxid (12%). Partikeloverfladearealet var ca. 45 m²/g med en aggregatstørrelse på 0,1-1,0 µm. Det belagte rør fandtes at have ca. 1,7 mg/cm² zirconiumoxid på carbonrøret. Den i det væsentlige

revnefri membranbelægning forblev intakt efter vask i 10 minutter med cirkulerende vand efterfulgt af 0,5% vandig oxalsyre i 20 minutter og 0,1 m NaOH i 10 minutter og endelig igen med vand i 10 minutter.

Belægningen forblev ligeledes intakt ved en ultrasonisk test, ved
5 hvilken et stykke på 2,54 cm af det belagte rør blev åbnet, nedsænket i et 200 ml bæger halvt fyldt med vand og underkastet en ultrasonisk belastning på 2×10^4 cps ved ca. 70 watt i 15 minutter. Efter måling af vandstrømningen, som var $0,69 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ved 420 kPa og 40°C , afprøvedes membranen med en 1% emulsion af opløselig olie i vand under an-
10 vendelse af "Texaco C" skæreolie som fødemateriale ved en strømning på $0,69 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ved 420 kPa og 40°C med $9,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ cirkulation. Afvisningen af emulgeret olie ved turbiditetsprøvning var 99,5%. Koncetrering gennemførtes, indtil en 5% oliekoncentration nåedes. Strømningen var på dette tidspunkt $0,67 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ved 420 kPa og 40°C med
15 $9,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ cirkulation. Afvisningen af emulgeret olie ved turbiditetsprøvning var 99,7%. En separat zirconiumoxidmembran fremstillet på samme måde på samme type rør undersøgte med farvet "Ficoll 400 M", en hydrolyseret stivelse med en molvægt på 400.000. Der blev iagttaget en afvisning, som var bedre end 99%.

20 Eksempel 2

En membran fremstilledes ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1 bortset fra, at acetoneforbehandlingen blev udeladt. Suspensionen fremstilledes ved fortynding af et volumen af en 30% vandig zirconiumoxid-suspension med methanol til ialt 5 volumener. Under anvendelse af de i
25 eksempel 1 beskrevne undersøgelsesmetoder og betingelser gav den revnefri membran ifølge opfindelsen følgende resultater: vandstrømning - $0,72 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, strømning ved den indledende tilførselskoncentration på 1% olie - $0,71 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ med en afvisning på 99,8%, og strømning efter koncentreret til 5% olie - $0,69 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ med en afvisning på 99,8%.

30 Eksempel 3

En brændt zirconiumoxidmembran fremstilledes som i eksempel 1 med undtagelse af, at der som membranbæreren benyttedes et aluminiumoxidrør. Røret havde i begyndelsen et vandfugtet boblepunkttryk på 154 kPa i luft. Egenskaberne for den omtalte 1% skæreolie under samme
35 betingelser og procedure som i eksempel 1 var: strømning - $1,36 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; afvisning - 98,4%.

Eksempel 4

En zirconiumoxidmembran fremstilledes på et carbonrør som i eksem-

pel 1 med undtagelse af, at den maksimale ovntemperatur under brændingen var 1100°C i 1 time under nitrogenatmosfære. Egenskaberne under de i eksempel 1 angivne betingelser og procedurer gav en vandstrømning på $1,9 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ og en strømning for 1% olie på $1,22 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ med en afvisning på 99,4%.

Eksempel 5

Fremgangsmåden i eksempel 1 anvendtes igen med undtagelse af, at belægningssuspensionen fremstilledes ud fra 5% tantaloxid. Partiklerne havde i begyndelsen et overfladeareal på $5,14 \text{ m}^2/\text{g}$ og formaledes med keramiske kugler ved et pH på 4 i 72 timer. Egenskaberne under de i eksempel 1 angivne betingelser og procedurer var: vandstrømning - $1,03 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, strømning for 1% olie - $0,8 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ med en afvisning på 96%.

Ved andre anvendelser af opfindelsen benyttedes forskellige andre alternativer, fx anvendelse af methylethylketon som den flygtige væske til forbehandling ved fremstillingen af en zirconiumoxidmembran i overensstemmelse med fremgangsmåden i eksempel 1 og ligeledes anvendelse af denne fremgangsmåde, bortset fra anvendelse af siliciumoxid i stedet for zirconiumoxid, til fremstilling af en siliciumoxidmembran. Ved andre anvendelser kan zirconiumoxidmembraner fremstilles i forskellige porøse bærermaterialer, såsom et porøst sintret metalrør, et fiberglasrør, et papirrør og lignende.

Ultrafiltreringsmembranen ifølge opfindelsen repræsenterer i de forskellige udførelsesformer et betydeligt teknisk fremskridt. Udover at have gode strømnings- og afvisningsegenskaber modstår membranen kemikalier, detergenter og ekstreme værdier af pH og temperatur og har en bedre stabilitet end hidtil tilgængelige partikulære membraner. Ved at tilvejebringe disse fordele i en tør, revnefri membran overvinder opfindelsen de betragtelige begrænsninger og indskrænkninger, man hidtil er stødt på, og giver stærkt forøget fleksibilitet i håndteringen, opbevaringen og anvendelsen af uorganiske ultrafiltreringsmembraner.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en tør, uorganisk ultrafiltreringsmembran, ved hvilken en mikroporøs membranbærer belægges ved, at den bringes i kontakt med en suspension af et membranbelægningsmateriale i et første flydende medium KENDETEGNET ved, at den mikro-

porøse membranbærer i det væsentlige mættes med et andet flygtigt, flydende medium, som er blandbart med det første flydende medium, ikke-solvatiserende for belægningsmaterialet og i stand til at trække belægningsmaterialet ind i bæreren og at desolvatisere belægnings-
5 materialet, og at den belagte bærer eksponeres for en temperatur, som er i stand til at forflygtige det andet flydende medium for at fjerne det andet flydende medium fra den mikroporøse membranbærer og membran-belægningsmaterialet, hvorved desolvatiseringen af belægningsmaterialet før fuldendelse af fjernelsen af det andet flydende medium resulterer i
10 en krympning af belægningsmaterialet og deraf følgende fyldning, med belægningsmaterialet, af mellemrum frembragt som resultat af denne krympning.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT belægningsmaterialet anbringes på én side af membranbæreren.

15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, KENDETEGNET ved, AT belægningsmaterialet anbringes som en belægning med en tykkelse op til ca. 20 μm .

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT den omfatter, at membranen varmebehandles ved en temperatur fra ca. 25°C til ca. 1500°C.

20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4 KENDETEGNET ved, AT temperaturen er fra ca. 60°C til ca. 1200°C.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5 KENDETEGNET ved, AT temperaturen er fra ca. 400°C til ca. 600°C.

25 7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT membran-belægningsmaterialet er udvalgt blandt oxiderne af metallerne i det periodiske systems grupper III-A, IV-A, IV-B, V-A, V-B, VI-B, VII-B og VIII, lanthaniderne og actiniderne.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7 KENDETEGNET ved, AT belægningsmaterialet omfatter zirconiumoxid.

30 9. Fremgangsmåde ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT membranbæreren har en porestørrelse fra ca. 5 nm til ca. 40 μm og et porevolumen fra ca. 5% til ca. 60%.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9 KENDETEGNET ved, AT membranbæreren har en porestørrelse fra ca. 100 nm til ca. 2 μm og et porevolumen fra
35 ca. 20% til ca. 40%.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 9 KENDETEGNET ved, AT membranbæreren omfatter et porøst carbonrør.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 9 KENDETEGNET ved, AT membranbæreren

består af et materiale, som er kemisk og termisk resistent.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 9 KENDETEGNET ved, AT membranbæreren består af metaloxider.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 4 og 9 KENDETEGNET ved, AT belægningsmaterialet omfatter zirconiumoxid, og at membranbæreren omfatter et porøst carbonrør.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 5 og 10 KENDETEGNET ved, AT belægningsmaterialet omfatter zirconiumoxid, og at membranbæreren omfatter et porøst carbonrør.

10 16. Fremgangsmåde ifølge krav 14 KENDETEGNET ved, AT det andet flygtige, flydende medium omfatter acetone.

17. Fremgangsmåde ifølge krav 14 KENDETEGNET ved, AT det andet flygtige, flydende medium omfatter methanol.

18. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7; 9, 15 10, 12 og 13 KENDETEGNET ved, AT den indbefatter, at membranbæreren forbehandles med det andet flygtige, flydende medium, før bæreren belægges med membranbelægningsmaterialet.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 18 KENDETEGNET ved, AT belægnings-suspensionen omfatter en vandig suspension.

20 20. Fremgangsmåde ifølge krav 18 KENDETEGNET ved, AT den indbefatter, at overskydende suspension drænes fra overfladen af membranbæreren, idet eksponeringen af den behandlede membran for en temperatur, som er i stand til at forflygtige det andet flydende medium, omfatter lufttørring af membranen ved en temperatur fra ca. 15°C til ca. 100°C.

25 21. Fremgangsmåde ifølge krav 18 KENDETEGNET ved, AT belægningsmaterialet omfatter zirconiumoxid.

22. Fremgangsmåde ifølge krav 21 KENDETEGNET ved, AT zirconiumoxidet har en partikelstørrelse fra ca. 5 nm til ca. 10 μm .

30 23. Fremgangsmåde ifølge krav 22 KENDETEGNET ved, AT partikelstørrelsen er fra ca. 10 nm til ca. 1 μm .

24. Fremgangsmåde ifølge krav 18 KENDETEGNET ved, AT det andet flydende medium omfatter en alkohol eller en keton, som er flygtig ved en temperatur fra ca. 15°C til ca. 100°C.

35 25. Fremgangsmåde ifølge krav 24 KENDETEGNET ved, AT det andet flydende medium omfatter acetone.

26. Fremgangsmåde ifølge krav 19 og 21 KENDETEGNET ved, AT det andet flydende medium omfatter acetone.

27. Fremgangsmåde ifølge krav 19 eller 26 KENDETEGNET ved, AT

bæreren omfatter et porøst carbonrør, og at belægningsmaterialet anbringes som belægning på rørets indvendige overflade.

28. Tør, uorganisk ultrafiltreringsmembran KENDETEGNET ved, AT den omfatter:

5 a) et porøst carbonrør med en porestørrelse fra ca. 100 nm til ca. 2 μm og et porevolumen fra ca. 20% til ca. 40%,

b) en mikroporøs dehydratiseret uorganisk belægning, som i det væsentlige er fri for revner, hvilken belægning omfatter et tørt vanduopløseligt oxid udvalgt blandt oxider af metallerne fra det pe-
10 riodiske systems grupper III-A, III-B, IV-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B og VIII og lanthaniderne og actiniderne, idet partiklerne i belægningen har en partikelstørrelse i intervallet fra ca. 10 nm til ca. 1 μm , og belægningen har en tykkelse på op til ca. 20 μm , hvorved membranen har en dehydratiseret, i det væsentlige revnefri belægning med forøget
15 mekanisk og kemisk stabilitet.

29. Membran ifølge krav 28 KENDETEGNET ved, AT belægningen omfatter zirconiumoxid.

30. Membran ifølge krav 28 eller 29 KENDETEGNET ved, AT belægningen har en partikelstørrelse på fra ca. 10 til ca. 30 nm.

20 31. Membran ifølge krav 28 KENDETEGNET ved, AT belægningspartiklerne omfatter sintrede partikler.

32. Membran ifølge krav 29 KENDETEGNET ved, AT zirconiumoxidpartiklerne omfatter sintret zirconiumoxid.

25

30

35