

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 478 A7



Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 61/00
C 25 B 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD B 01 D / 282 169 6

(22) 28.10.85

(45) 17.10.90

(71) siehe (73)

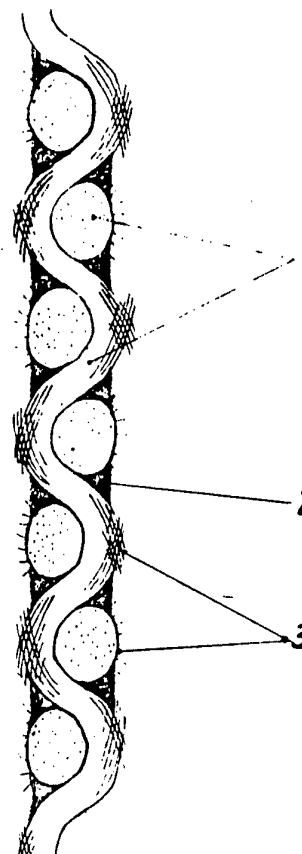
(72) Wenske, Hanno; Gallien, Arnold, Dipl.-Ing.; Wohllebe, Gert; Unger, Klaus; Schauer, Erwin, Dipl.-Ing., DD

(73) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig–Grimma, Bahnhofstraße 3/5, Grimma, 7240, DD

(54) Membran bzw. Diaphragma

(55) Membran; Diaphragma; Selektivität; Fasergebilde;
Faser

(57) Die Erfindung betrifft eine Membran bzw. ein Diaphragma für vielseitige Anwendungen, insbesondere für elektrolytische membrandestillative sowie Filtrationsprozesse, die eine hohe Selektivität aufweisen sollen. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind die Entwicklung einer einfachen und exakt reproduzierbaren Gestalt permeabler flächiger Gebilde mit hoher Selektivität, die eine determinierte Einflußnahme auf den Porendurchmesser, dessen Streuung möglichst gering sein soll, sowie die Verarbeitung unterschiedlichster Materialien erlaubt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß flächige Fasergebilde, die aus Fasersträngen unverzweigter Fasern gewebt, gewirkt oder verkettet und zumindest einseitig von einer versiegelnden Schicht verschlossen sind, als Membranen bzw. Diaphragmen verwendet werden. Dabei besitzen diese an den erhabenen Stellen, nämlich Kreuzungspunkten, Knotenpunkten bzw. Kettenringhügeln weitestgehend geöffnete Faserstränge. Die zwischen den dicht gepackten Fasern verbleibenden Hohlräume stellen die Poren bzw. Kapillaren dar. Figur



Patentanspruch:

1. Membran bzw. Diaphragma auf Faserbasis, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf einem aus Fasersträngen (1) gewebten, gewirkten oder verketteten Fasergebilde zumindest eine versiegelnde Schicht (2) aufgebracht ist, wobei die Faserstränge (1) aus nichtverzweigten Fasern bestehen und daß das Fasergebilde an seinen erhabenen Stellen (3), nämlich Kreuzungspunkten, Knotenpunkten bzw. Kettenringhügeln von der (den) versiegelnden Schicht(en) freie Stellen und beiderseits an den erhabenen Stellen weitestgehend geöffnete Faserstränge (1) aufweist.
2. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Faserstränge (1) aus einer Vielzahl miteinander verdrehter oder verflochtener Fasern bestehen.
3. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membran ausschließlich aus hydrophobem Fasermaterial, vorzugsweise kationentauschenden Polymeren, bzw. daß das Diaphragma aus hydrophilem Fasermaterial wie hydrophilen Polymeren oder Silikaten oder Keramik oder Kombinationen dieser Fasermaterialien besteht.
4. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß anorganische Fasern aus Kieselerde verwendet werden.
5. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß Aluminium-Oxid-Keramikfasern verwendet werden.
6. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fasergebilde in Satin-, Köper- oder Leinenbindung gefertigt ist.
7. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1, 3 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Material der versiegelnden Schicht (2) das verwendete Fasermaterial eingesetzt wird; bei Verwendung mehrerer Fasermaterialien wird das Material eingesetzt, das sich auf das Fasergebilde aufbringen läßt, ohne die anderen Fasermaterialien zu zerstören.
8. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1, 3, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die versiegelnde Schicht (2) nicht permeabel ist.
9. Membran bzw. Diaphragma nach Anspruch 1, 3, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die versiegelnde Schicht (2) porös ist und einen mittleren Porendurchmesser von höchstens 15% des Faserdurchmessers aufweist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Membran bzw. ein Diaphragma, insbesondere für elektrolytische, membrandestillative sowie Filtrationsprozesse, die eine hohe Selektivität aufweisen sollen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Membranen bzw. Diaphragmen erlangen in vielen industriellen Bereichen, z. B. der Elektrochemie, thermischen und mechanischen Verfahrenstechnik, aber auch auf biotechnologischem Gebiet, eine wachsende Bedeutung. Die Wirtschaftlichkeit dieser Prozesse sowie die Reinheit der Zielprodukte wird maßgebend von den verwendeten Membranen bzw. Diaphragmen beeinflusst. Oftmals werden bezüglich ihrer mechanischen Belastbarkeit, Dimensionsstabilität, Korrosionsbeständigkeit und Selektivität hohe Anforderungen gestellt.

Mit der Einführung dimensionsstabiler Anoden für elektrolytische Prozesse entstand das dringende Bedürfnis, die bis dahin gebräuchlichen, aber wenig beständigen und quellenden Asbestdiaphragmen zu ersetzen. Im Ergebnis der Bemühungen entstanden unter Verwendung verschiedener polymerer Werkstoffe neue Diaphragmen und Membranen, die zum Teil eine weite Verbreitung erfahren haben.

Sehr bekannt sind die perfluorierten Kationenaustauschmembranen des Herstellers DuPont unter der Bezeichnung „Nafion“^{1/}. Dieser copolymere Werkstoff aus Tetrafluorethylen und Perfluorsulfonylvinylother, der durch Hydrolyse in die Sulfonsäure-Form überführt wird, stellt eine hydrophobe, bei der wäßrigen Elektrolyse ausschließlich protonendurchlässige Membran dar. Nähere Angaben über den Syntheseweg sind in den US-PS 3301893, US-PS 3282875, US-PS 3560568 und US-PS 4200711 zu finden. Membranen kommen auch bei der sogenannten transmembranen Destillation^{2/} zum Einsatz und bestehen aus nichtbenetzbaren Materialien, wie Polyolefinen, Polyfluorkohlenwasserstoffen oder Polyvinylidenfluorid. Nach dem Accurel-Verfahren hergestellte Membranen liefern homogene symmetrische Membranen hoher Porosität mit einer mittleren Porengröße von 0,1 bis 0,5 µm. Nach dem o. g. Verfahren verwendet man ein Lösungsmittel, das den Polymer nur bei hohen Temperaturen löst. Während des Abkühlens trennen sich die Phasen in eine feste polymere Membranstruktur und eine flüssige, die Poren bildende Phase, welche extrahiert wird.

¹ Chemie-Ingenieur-Technik 56 (1984) Nr. 7, S. 538-539.

² Chemie-Ingenieur-Technik 56 (1984) Nr. 7, S. 514-521.

Es sind aber auch Komposit-Membranen/2/ bekannt, zu deren Herstellung feine Glasfasern, PTFE-Dispersionen und Aluminiumsulfat verwendet werden, wobei das PTFE die Bedingung der Nichtbenetzbarkeit gewährleisten soll. Eine auf Faserbasis beruhende Lösung schlägt die DE-OS 2615 145 vor. Demgemäß werden hochverzweigte nicht gebundene thermoplastische Fasern, die ineinander verfilzt sind, verwendet. Diese 0,1 bis 40 µm dicken Fasern sollen in einem Lösungsmittel aus Wasser und Aceton dispergiert, durch Aufschlännen oder durch Saugmaßnahmen auf ein Kathodennetz abgeschieden und getrocknet werden. Als geeignete Fasermaterialien werden unter anderem Polyolefine, Polykarbonate, Polymide, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen und Polypropylen erwähnt.

Neben den polymerverstärkten Asbest-Diaphragmen, die durch Imprägnierung dünnen Asbestkartons mit hydrophilen Polymeren gewonnen werden, stellen Komposit-Diaphragmen aus organischen Polymeren und anorganischen Oxiden oder aus Nickelnetzen und Metalloxiden bzw. keramischen Werkstoffen neuere Entwicklungen dar/3/. Während erstere wegen ihrer geringen mechanischen Festigkeit gestützt werden müssen und nur bis etwa 90°C beständig sind, besitzen die Komposit-Diaphragmen wesentlich bessere mechanische und thermische Eigenschaften.

Als solche sind bekannt: poröses Polysulfon, das durch fein dispergiertes Sb_2O_5 hydrophiliert wird; Filz aus z. B. durch $Zr(OH)_4$ hydrophiliertes Perfluorethylen; Nickelnetz als tragende Struktur mit aufgesinterter Oxidkeramikschrift (z. B. NiO). Die zuletzt genannten Diaphragmen haben sich zwar sogar bei Betriebstemperaturen von 160°C bewährt, sie sind aber mit Abstand die teuersten.

Ein weiteres Diaphragma offenbart die DE-OS 2748473. Sie verwendet als Hauptbestandteil Sand, während das in feiner Verteilung beigegebene thermoplastische Material, das Chlor und/oder Fluorderivate enthalten sollte, nach einem Erhitzungsprozeß als Bindemittel dient. Um die mechanische Belastbarkeit zu verbessern, ist das Einlagern von Faser-Netzwerk- oder Gewebetragern vorgesehen.

Allen dem Stand der Technik entsprechenden Lösungen haftet mehr oder weniger der Nachteil an, daß der Porendurchmesser im Bereich einer Größenordnung schwankt.

Die Herstellungsverfahren dieser Diaphragmen und Membranen sind kompliziert und anfällig meist schon gegenüber sich geringfügig ändernden Einflußgrößen (z. B. Temperaturen, Drücke, aber auch bezüglich der Ausgangsmaterialien, wie z. B. Korngrößenverteilung, Vernetzungsgrad der Fasern).

Infolgedessen ist es schwierig, einen gewünschten Porendurchmesser mit geringer Streuung zu erzeugen. Die gleichen Gründe wirken sich negativ auf die exakte Reproduzierbarkeit der Diaphragmaeigenschaften aus.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein permeables flächiges Gebilde einfacher und exakt reproduzierbarer Gestalt zu entwickeln, das sich durch eine scharfe Selektivität auszeichnet und vielseitig, z. B. für elektrolytische und Filtrationsprozesse sowie für die Membrandestillation, einsetzbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung liegt darin begründet, einen solchen Aufbau permeabler flächiger Gebilde zu schaffen, der eine einfach determinierte Einflußnahme auf den Porendurchmesser erlaubt, dessen Streuung deutlich geringer sein soll als die bisher bekannter permeabler Folien, Filze oder dergleichen, und daß insbesondere durch die Auswahl der zu verwendenden Materialien die physikalischen und chemischen Eigenschaften in einem weiten Bereich bestimmt werden können, so auch, ob die Permeabilität hydrophob oder hydrophil sein soll.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß flächige Fasergebilde, die aus Fasersträngen unverzweigter Fasern gewebt, gewirkt oder verkettet und zumindest einseitig von einer versiegelnden Schicht verschlossen sind, als Membranen bzw. Diaphragmen verwendet werden. Die erhabenen Stellen der Fasergebilde, nämlich Kreuzungspunkte, Knotenpunkte bzw. Kettenringhügel, weisen dabei von der (den) versiegelnden Schicht(en) freie Stellen auf, wo die Faserstränge weitestgehend geöffnet sind. Die zwischen den dicht gepackten Fasern verbleibenden Hohlräume stellen die Poren der Faserstränge bzw. des Fasergebildes dar, deren Durchmesser theoretisch höchstens zwischen 15% bis 40% des Faserdurchmessers schwanken kann, vorausgesetzt man verwendet homogen ausgebildete Fasern. Praktisch werden aber Streuungen von nur 15% bis 25% des Faserdurchmessers leicht erreicht, wobei wenigstens 95% aller Poren in diesem Bereich liegen. Die Ausbildung hydrophober oder hydrophiler Permeabilität erfolgt durch die Auswahl entsprechend geeigneter Fasermaterialien.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels und einer Figur näher erläutert, die eine erfindungsgemäß gestaltete Variante in Form eines gewebten permeablen Fasergebildes zeigt.

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten mikroporöser bzw. feinkapillarer permeabler Folien, Filze, keramischer Schichten und dergleichen brachten entsprechend vielgestaltige, den Anwendungsbedürfnissen angepaßte Formen und dafür geeignete, zum Teil schwer beherrschbare und zu einem unbefriedigenden Reproduktionsgrad führende Herstellungsverfahren hervor. In allen Anwendungsbereichen wurde mit dem Einsatz fasriger Materialien am erfolgreichsten wohl in der Filtertechnik – experimentiert. Aber auch in der Elektrolysetechnik ist die Verwendung fasriger Materials, und zwar in Form der Asbestdiaphragmen, lange Zeit von großer Bedeutung gewesen. Neuere Membranen bestehen vollständig aus Kunststoff. In Kompositdiaphragmen hingegen, soweit sie überhaupt Faseranteile verwenden, besitzen diese lediglich eine die mechanischen Eigenschaften verbessernde Funktion.

Die Erfindung verwendet zur Lösung der technischen Aufgabe eine strenge, aber leicht zu reproduzierende Faseranordnung. Sie geht dabei von nichtverzweigten Fasern bzw. Endlosfasern (sogen. Elementarfäden) aus, die zu Fasersträngen 1 durch Verdrillen oder Verflechten zusammengefaßt werden. Daraus gewebte, gewirkte oder verkettete Fasergebilde besitzen zumindest einseitig eine versiegelnde Schicht 2, welche die zwischen den Fasersträngen 1 verbleibenden Öffnungen verschließt und die Faserstränge 1 fixiert. An den erhabenen Stellen 3, nämlich den Kreuzungspunkten gewebter, den Knotenpunkten gewirkter oder den Kettenringhügeln verketteter Fasergebilde sind die Faserstränge 1 teilweise aufgerissen, wodurch sie hier „stark gelockert“ und weitestgehend geöffnet wurden. Das heißt, daß die zwischen den Fasern befindlichen Poren bzw. Kapillaren, die sich von der geöffneten erhabenen Stelle 3 einerseits des Fasergebildes bis zur nächsten benachbarten geöffneten erhabenen Stelle 3 andererseits erstrecken, beidseitig durch eine Öffnung zugänglich sind, die mindestens so groß ist wie der Kapillardurchmesser selbst. Die geöffneten erhabenen Stellen 3 werden von der versiegelnden Schicht 2 nicht bedeckt. Die Erfindung stellt somit eine Gestaltung flächiger Fasergebilde dar, deren Eigenschaften von der Geometrie der verwendeten Fasern, vom Fasermaterial, von der Anzahl der Fasern in einem Faserstrang 1 und von der Verarbeitung der Faserstränge 1 (gewebt, gewirkt, verkettet) bestimmt werden. Alle diese Einflußfaktoren sind gezielt einflußbar und gut beherrschbar, also auch gut reproduzierbar. Das Öffnen der zwischen den dicht gepackten Fasern befindlichen Kapillaren durch teilweises Aufreißen der Faserstränge 1 an den erhabenen Stellen 3 beidseitig des Fasergebildes stellt erfahrungsgemäß kein Problem dar, weil die massiven mechanischen Einwirkungen im bearbeiteten Bereich zu einer umfassenden Auflockerung der Fasern schon nach dem Aufreißen nur eines Bruchteils der Fasern führen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß quasi alle vorhandenen Kapillaren für die Permeation freigelegt werden.

Heute sind verschiedenste Materialien in einem weiten Durchmesserbereich und hoher Maßhaltigkeit herstellbar. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, für die vielfältigsten Anwendungsgebiete permeable Wände mit sehr guter Übereinstimmung von gewünschtem und tatsächlichem Porendurchmesser sowie einer bisher unerreichten geringen Durchmesserstreuung und scharfer Selektivität herzustellen. Eine ähnlich gute Einflußnahme auf das mitunter bedeutungsvolle Verhältnis von Kapillardurchmesser zu Kapillarlänge ist durch die Variation des Faserstrangdurchmessers und die Art seiner Verarbeitung zum flächigen Fasergebilde gegeben. Und schließlich entscheiden die verwendeten Fasermaterialien darüber, ob eine hydrophobe oder hydrophile Permeabilität erzielt wird und wie die chemische und thermische Stabilität beschaffen ist.

Die quasiparallele Faseranordnung schafft auf der gesamten Durchtrittsstrecke einen stetigen Kapillarverlauf, so daß sich das Durchdringungsvermögen nicht ändert. Durch die theoretisch dichteste Faserpackung, bei der eine Kapillare von drei sich berührenden Fasern gebildet wird, erreicht man einen minimalen Kapillardurchmesser von 15% des Faserdurchmessers. Den oberen Grenzwert ergibt die von vier Fasern gebildete quadratische Konfiguration zu etwa 40% des Faserdurchmessers, die aber in realen erfindungsgemäßen Gestaltungen nur selten auftritt und deshalb technisch keine Rolle spielt. In festen Fasersträngen, wie sie durch Verseilen bzw. Verdrillen oder Verflechten entstehen, weisen mehr als 95% aller Kapillaren einen Durchmesser zwischen 15% und 25% des Faserdurchmessers auf. Damit sind die Abweichungen der Kapillardurchmesser von einem mittleren Wert praktisch bedeutungslos und diesbezügliche Anforderungen an die Selektivität kaum noch verbesserungsfähig. Diese Angaben gelten natürlich nur für sehr maßhaltige Fasern bzw. Endlosfasern. Allerdings kann die Problematik, derartige Fasern herzustellen, inzwischen für viele Materialien als gelöst angesehen werden. An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, daß die Faserlänge ein gewisses Maß nicht unterschreiten darf. Zum einen wird angestrebt, daß die Kapillaren möglichst selten durch Faserenden unterbrochen werden und daß die Fasern ausreichend im Fasergebilde fixiert sind. Beides erreicht man, wenn die Einzelfaser über mindestens drei benachbarte erhabene Stellen (Kreuzungspunkte, Knotenpunkte oder Kettenringhügel) verläuft; wozu bei einer dünnen Membran nur etwa 1 mm nötig ist. Zum anderen aber – und dies stellt in aller Regel den dominanten Faktor dar – müssen sich die Fasern in die erwähnte strenge Ordnung quasiparalleler, dicht gepackter Faserbündel bringen lassen, die eine weitere Verarbeitung zu den beschriebenen Fasergebildern gestatten. Sehr gute mechanische Eigenschaften werden mit Fasergebildern in Satin-, Körper- oder Leinenbindung erzielt, welche die Verarbeitung der meisten Faserarten auch zu sehr dünnem Gewebe gestatten.

Eine große Rolle spielt die richtige Materialauswahl zur Anpassung der Eigenschaften an die technischen Erfordernisse. Deshalb sollen hier beispielhaft einige diesbezügliche Angaben gemacht werden:

(1) Membran für elektrolytische Prozesse

Um eine ausschließlich protonenpermeable Membran zu erhalten, verwendet man kationenaustauschende, insbesondere fluorierte Polymere (z. B. Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid) oder das copolymerische Polysulfon. Die versiegelnde Schicht besteht aus gleichem oder gleichartigem Material.

Die Membran ist im Elektrolyten bis etwa 120°C beständig.

(2) Diaphragma für elektrolytische Prozesse

Zur Anwendung kommen hydrophile oder hydrophilierte Fasermaterialien.

a) hydrophile Polymere

b) anorganische Fasern, insbesondere aus Kieselerde, im Elektrolyten bis mindestens 200°C beständig, in nichtkorrosiver Umgebung bis 600°C beständig

c) Keramik, insbesondere Aluminium-Oxid-Keramikfasern, sehr korrosionsbeständig in nichtkorrosiver Umgebung bis 1400°C beständig

d) Komposit-Faserstränge

Faserstränge aus hydrophobem Material, die in Verbindung mit hydrophilem Fasermaterial hydrophiliert sind.

(3) Membrane für destillative Prozesse

Hydrophobe Fasermaterialien (z. B. Polyolefine, Polytetrafluorethylen, Polysulfon, Polyvinylidenfluorid)

(4) Membranfilter

Verwendung vorzugsweise solcher Fasermaterialien, die auf die Membran passierenden Partikel keine absorptive Wirkung haben.

Als versiegelndes Schichtmaterial kommt stets solches zur Anwendung, das das Fasermaterial nicht beschädigt oder gar zerstört. Bei der Verwendung keramischer Fasern zum Beispiel, die dem Ziel hoher Temperaturbeständigkeit dienen sollen, kann eine keramische Schicht mit hinreichend niederem Schmelzpunkt aufgesintert werden.

Im Regelfall wird man bestrebt sein, möglichst viele Poren je Flächeneinheit unterzubringen und deshalb ein dichtgewebtes Fasergebinde vorzuziehen. Sonst ergeben sich zwischen den Fasersträngen nur porenartige „Fenster“, die auch bei Verwendung einer permeablen versiegelnden Schicht nur mit einem sehr geringen Anteil am Prozeß teilnehmen. Unerwünschte Auswirkungen, die sich infolge der Permeabilität ergeben könnten, sind vermeidbar, wenn die versiegelnde Schicht einen mittleren Porendurchmesser von höchstens 15% des Faserdurchmessers aufweist oder vollkommen geschlossen, also nichtpermeabel ist.

Vorteile der Erfindung

- Einfache, determinierte Beeinflussung des Kapillardurchmessers mit praktisch bedeutungsloser Streuung desselben und stetiger Kapillarverlauf – daraus folgend: scharfe Selektivität.
- Die erfindungsgemäße Gestaltung ermöglicht die Verarbeitung unterschiedlichster Fasermaterialien – daraus folgend: außerordentliche vielseitige Anwendbarkeit.
- Hoher Reproduktionsgrad durch gute Beherrschbarkeit aller Einflußfaktoren – daraus folgend: niedrige Kosten.

283478

5

