



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **250 259 A1**

4(51) B 01 D 39/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP.B 01 D / 291 714 8

(22) 26.06.86

(44) 08.10.87

(71) VEB Trisola Steinach, 6406 Steinach, Tröbach 2, DD

(72) Greiner-Bär, Gerhard, Obering. Dipl.-Ing.; Schäfer, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Werner, Dipl.-Ing.; Abicht, Ulrike, DD

(54) **Filter aus porösem Glas**

(57) Die Erfindung betrifft Filter aus porösem Glas, die für Separationsprozesse wie z. B. Gewinnung von Trinkwasser, Hochdruckfiltration, Blutbehandlung durch Diafiltration, Hämofiltration oder fraktionierte Proteintrennung angewandt werden. Ziel der Erfindung ist der Aufbau eines Filters, der für einen Langzeiteinsatz geeignet ist, eine hohe Abscheideleistung aufweist und aus einem weitgehend unlöslichen Material besteht. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen für Trennaufgaben geeigneten Filter aus porösem Glas zu schaffen. Erfindungsgemäß werden die Filter so aufgebaut, daß zwischen zwei oder mehreren porösen dünnen Glasrohren oder zwischen einem oder mehreren porösen dünnen Glasrohren und nichtporösen Formkörpern sphärische Teilchen oder Teilchen nichtsphärischer Form im gesinterten oder geschütteten Zustand angeordnet sind.

Erfindungsanspruch:

1. Filter aus porösem Glas, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen zwei oder mehreren porösen dünnen Glasrohren oder zwischen einem oder mehreren porösen dünnen Glasrohren und nichtporösen Formkörpern sphärische Teilchen oder Teilchen nichtsphärischer Form im gesinterten oder geschütteten Zustand angeordnet sind.
2. Filter nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nichtporösen Formkörper aus Glas bestehen.
3. Filter nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sphärischen Teilchen und oder die Teilchen nichtsphärischer Form aus Glas bestehen.
4. Filter nach Punkt 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nichtporösen Glas-Formkörper und die sphärischen Glasteilchen und Glasteilchen nichtsphärischer Form aus einem chemisch beständigen Glas bestehen.
5. Filter nach den Punkten 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Borosilicatglas 3.3 eingesetzt wird.
6. Filter nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verwendeten porösen und nichtporösen Glasteile miteinander versintert sind.
7. Filter nach Punkt 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den sphärischen Gláspartikeln oder Glaspartikeln nichtsphärischer Form um massive, schaumige oder hohle Glasteilchen handelt.
8. Filter nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die porösen Glasrohre aus mindestens 96 Ma.-% SiO_2 bestehen.
9. Filter nach den Punkten 1 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die porösen dünnen Glasrohre einheitliche Porendurchmesser aufweisen.
10. Filter nach den Punkten 1 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die porösen dünnen Glasrohre zwei im wesentlichen deutlich voneinander unterscheidbare poröse Zonen aufweisen, eine innere Schicht mit Poren mit einem im wesentlichen einheitlichen durchschnittlichen Porendurchmesser und eine äußere Schicht mit Poren mit einem im wesentlichen einheitlichen durchschnittlichen Porendurchmesser, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser der Innenschicht größer ist als der durchschnittliche Porendurchmesser der Außenschicht.
11. Filter nach den Punkten 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die porösen dünnen Glasrohre Porengrößen zwischen $11\text{\AA}$ und $1000\text{\AA}$ aufweisen.
12. Filter nach den Punkten 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beim Sintern sphärischer oder nichtsphärischer Glasteilchen entstehenden Porenweiten $0,7$ bis $500\text{ }\mu\text{m}$ betragen.
13. Filter nach den Punkten 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silanolgruppen der Glasoberflächen mit organischen Molekülen chemisch umgesetzt werden.
14. Filter nach den Punkten 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß an diesen Silanolgruppen hydrolysestabile Si-C-Bindungen bestehen.
15. Filter nach den Punkten 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß an diese Silanolgruppen Moleküle mit hydrophoben Seitenketten oder funktionellen Gruppen, wie beispielsweise $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$, COOH , $-\text{COOR}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}$, $-\text{NC}$ oder $-\text{C}\equiv\text{N}$ gebunden werden.
16. Filter nach den Punkten 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß er in einem Glasgehäuse aus chemisch beständigem Glas untergebracht ist.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiete der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Filter aus porösem Glas, die für Separationsprozesse, wie z. B. die Gewinnung von Trinkwasser aus Meer- oder Brackwasser nach dem Verfahren der Umkehrosmose, Aufkonzentrierung von Öl in Wasser-Emulsionen nach dem Verfahren der Hochdruckultrafiltration, Blutbehandlung durch Diafiltration, Hämofiltration oder fraktionierte Proteintrennung angewandt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten technischen Lösungen für Ultrafiltrationen lassen sich in vier verschiedene Gruppen einteilen,

- in Platten- und Rahmenfilter, bei denen eine ebene Membran über einen ebenen, scheibenförmigen porösen Träger gelegt oder gespannt ist;
- in Spiralfilter, bei denen eine flache Membran zusammen mit einem Abstandhalter zu einer Rolle aufgewickelt ist;
- in Rohrfilter, bei denen eine röhrenförmige Membran der Innenfläche eines röhrenförmigen porösen Trägers aus Porzellan oder aus Kohlenstoff und Aluminiumoxid anliegt;
- in Hohlfaserfilter, bei denen als Membran die Wandungen von Hohlfasern dienen.

Die verwendeten Kunststoffmembranen aus unterschiedlichen Grundmaterialien, wie z. B. Zelluloseacetat, Polyamid oder Cellophan werden durch Erhöhung des Vernetzungsgrades bei reduzierter Permeabilität mechanisch stabilisiert und durch Behandlung mit speziellen Chemikalien, wie z. B. Polysulfonsäuren, im beschränkten Maße den Trennproblemen angepaßt. Die bekannten Kunststoffmembranen sind in ihren Anwendungsmöglichkeiten stark beschränkt, da sie eine mangelnde Resistenz gegenüber den unterschiedlichen Lösungsmitteln und gegenüber biologischem bzw. enzymatischem Angriff zeigen, sowie trotz höherem Vernetzungsgrad eine relativ geringe mechanische Resistenz zeigen. Ein anderer wesentlicher Nachteil der Kunststoffmembranen zeigt sich darin, daß bei erhöhtem Druck sowie bei Wechsel des Lösungsmittels sich die Porenstruktur der Membran verändert. Der dadurch verursachte Verdichtungseffekt bzw. das verursachte Schrumpfen oder Quellen sind z. B. in DE-OS 2733280 und 2807613 hinreichend beschrieben.

Durch diese Probleme und Schwierigkeiten bedingt hat man bereits versucht, membranhaltige Körper aus porösem Glas einzusetzen.

Das allgemein dafür verwendete Grundglas, welches auch teilweise als Ausgangsmaterial für die vorliegende Erfindung dient, ist in den US-PS 2106744, 2215039, 2221709, 2286275 und 3549524 beschrieben worden. Dieses Glas besteht im wesentlichen aus Siliziumdioxid, Borsäure und Natriumoxid. Für einen bekannten Zusammensetzungsbereich weist dieses Glas im Phasendiagramm eine Mischungslücke auf, d. h. unter bestimmten Zeit- und Temperaturbedingungen entmischt sich das Glas in zwei Phasen. Die eine Phase besteht dann im wesentlichen aus in Mineralsäuren unlöslichem Siliziumdioxid, während die andere Phase eine lösliche natriumboratreiche zusammenhängende Borsäurephase darstellt. Löst man aus dieser heterogenen Glasstruktur die Natriumboratphase mittels einer Mineralsäure heraus, bleibt ein poröses Skelett aus weitgehend unlöslichem Siliziumdioxid übrig.

In der US-PS 3600147 wird ein Verfahren zur Herstellung von semipermeablen Membranen aus Glas beschrieben. Die nach diesem Verfahren erzeugten filmartigen Membranen müssen von einem zusätzlichen Stützmaterial getragen werden, halten aber trotzdem keiner hohen Druckbelastung stand.

In der US-PS 3498909 wird eine Vorrichtung zum Entsalzen von Wasser beschrieben, wobei längliche Kapillaren aus porösem Glas verwendet werden.

In der GB-PS 2012186 wird ein Verfahren zur Aufkonzentrierung von Öl in Wasser-Emulsionen nach dem Verfahren der Hochdruckultrafiltration mit Hilfe von Hohlfasern aus porösem Glas beschrieben.

Die DE-OS 2454111, die DE-PS 2462567 und die DE-OS 2757673 lehren die Herstellung poröser Hohlglasfasern und ihre Anwendung zur Ultrafiltration, als physiologische Membran, Ionenaustauschermembran und für ähnliche Anwendungszwecke. Mit diesen Hohlglasfasern aus porösem Glas werden die Nachteile der Kunststoffmembranen im wesentlichen überwunden. Ihre Herstellung ist jedoch sehr schwierig und aufwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist der Aufbau eines Filters aus porösem Glas, der für einen Langzeiteinsatz geeignet ist, eine hohe Abscheideleistung aufweist und aus einem weitgehend unlöslichem Material besteht.

Darstellung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen für Trennaufgaben, wie z. B. die Hochdruckultrafiltration und Blutbehandlung durch Diafiltration, Hämofiltration oder fraktionierte Proteintrennung geeigneten Filter aus porösem Glas zu schaffen.

Erfindungsgemäß ist die Aufgabe dadurch gelöst, daß zwischen zwei oder mehreren porösen dünnen Glasrohren oder zwischen einem oder mehreren porösen dünnen Glasrohren und nichtporösen Formkörpern sphärische Teilchen oder Teilchen nichtsphärischer Form im gesinterten oder geschütteten Zustand angeordnet sind.

Erfindungsgemäß ist weiter bekannt, daß die nichtporösen Formkörper und die sphärischen Teilchen oder Teilchen nichtsphärischer Form vorzugsweise aus Glas und vorteilhafterweise aus einem chemisch beständigen Glas, wie z. B. Borosilicatglas 3.3, bestehen.

Die porösen dünnen Glasrohre bestehen aus mindestens 96 Ma.-% Siliziumdioxid. Diese porösen dünnen Glasrohre werden aus einem an sich bekannten Natriumborosilicatglas mit 53 bis 72 Ma.-% SiO_2 , 20 bis 35 Ma.-% B_2O_3 , 5 bis 12 Ma.-% Na_2O und 0 bis 3 Ma.-% Al_2O_3 erzeugt, indem nach der Formung der Rohre aus der Glasschmelze sie einer zeitlichen thermischen Behandlung unterworfen werden, um in diesen Glasrohren eine Phasentrennung in eine weitgehend unlösliche Siliziumdioxidphase und eine in Mineralsäure lösliche, natriumboratreiche Borsäurephase zu bewirken und diese thermische Behandlung der Glasrohre mit Mineralsäuren behandelt werden, um die natriumboratreiche Borsäurephase herauszulösen, wodurch eine poröse Glasmembran aus im wesentlichen schwerlöslichem SiO_2 entsteht.

Nach der Erfindung werden vorteilhafterweise die verwendeten porösen und nichtporösen Glasteile miteinander versintert. Die porösen dünnen Glasrohre können einheitliche Porendurchmesser aufweisen. Für einige Anwendungsfälle ist es sinnvoll und notwendig, daß die porösen dünnen Glasrohre über zwei im wesentlichen deutlich voneinander unterscheidbare poröse Zonen verfügen, eine innere Schicht mit Poren mit einem im wesentlichen einheitlichen durchschnittlichen Porendurchmesser und eine äußere Schicht mit Poren mit einem im wesentlichen einheitlichen durchschnittlichen Porendurchmesser, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser der Innenschicht größer ist als der durchschnittliche Porendurchmesser der Außenschicht.

Die Porengrößen der porösen dünnen Glasrohre können je nach Anwendungszweck zwischen 11 Å und 1000 Å liegen. Die beim Sintern der massiven, schaumigen oder hohlen sphärischen oder nichtsphärischen Glasteilchen entstehenden Porenweiten betragen je nach Einstellung zwischen 0,7 und 500 µm.

Um eine chemische Oberflächenverbesserung der Glasteile zu erreichen, werden die Silanolgruppen der Glasoberflächen mit organischen Molekülen chemisch umgesetzt und dabei an den Silanolgruppen eine hydrolysestabile Si-C-Bindung hergestellt. An den Silanolgruppen werden Moleküle mit hydrophoben Seitenketten oder funktionellen Gruppen, wie beispielsweise $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, NO_2 , NH_2 , $-\text{N}^{(+)}\text{R}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}$, $-\text{NC}$ oder $-\text{C}_6\text{H}_5$ gebunden. Erfindungsgemäß wird der Filterkörper in einem Glasgehäuse aus chemisch beständigem Glas untergebracht.

Der erfindungsgemäße Filter ist z. B. geeignet für solche Trennaufgaben, wie z. B. Entsalzung und Ultrafiltration, zur Blutbehandlung durch Diafiltration, Hämofiltration oder fraktionierte Proteintrennung.

Ausführungsbeispiele

Der erfindungsgemäße Filter aus porösem Glas wird nachstehend an Hand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: einen Längsschnitt eines Filterelementes mit mehreren Abscheidekammern

Figur 2: einen Querschnitt der Figur 1

Figur 3: einen Querschnitt eines Filterelementes aus porösem und festem Glasrohr

Figur 4: den Querschnitt eines Filterelementes mit stabilisierendem Glasstab

Figur 5: den Querschnitt eines Filterelementes mit beidseitig porösen Glasrohren

Figur 6: den Querschnitt eines Filterelementes mit beiseitig porösen dünnen Glasrohren und einem festen Glasrohr als Stabilisator

Das Filterelement nach den Figuren 1 und 2 besteht aus mehreren Einzelsegmenten. Zwischen 2 porösen Glasrohren 1 und 2 befinden sich sphärische Glasteilchen 3 im geschütteten Zustand. Das nächste Segment ist im Durchmesser kleiner als das erste, befindet sich innerhalb des ersten und besteht ebenfalls aus 2 porösen Glasrohren 4, 5 und dazwischenliegenden sphärischen Glasteilchen 6. Beide Elemente sind durch einen freien Raum 10 voneinander getrennt.

Zwischen dem mittleren und dem inneren Filterelement, das wiederum aus 2 porösen Glasrohren 7, 8 und dazwischenliegenden sphärischen Glasteilchen 9 besteht, befindet sich der freie Raum 11, innerhalb des 3. Filterelementes der freie Raum 12. Die porösen Glasrohre 1, 2, 4, 5, 7, 8 werden aus einem Natriumborosilicatglas mit 70 Ma.-% SiO_2 , 23 Ma.-% B_2O_3 und 7 Ma.-% Na_2O hergestellt, nach der Formung der Rohre einer thermischen Behandlung unterworfen, damit innerhalb der Glasrohre eine Phasentrennung in eine weitgehend unlösliche Siliziumdioxidphase und eine in Mineralsäure lösliche natriumboratreiche Phase erfolgen kann. Durch Einwirkung von Mineralsäuren wird die natriumboratreiche Phase herausgelöst, wodurch eine poröse Glasmembran aus im wesentlichen schwerlöslichem SiO_2 entsteht und einheitliche Porengrößen erreicht werden, wobei der Porendurchmesser 500 Å beträgt.

Die aufzusplattende Flüssigkeit gelangt jeweils direkt auf die sphärischen Glasteilchen 3, 6, 9 zwischen die porösen Glasrohre 1–2, 4–5 und 7–8, die jetzt als Membrane wirken und nur solche Teilchen durch ihre Wandung passieren lassen, die aufgrund ihres Moleküldurchmessers dazu in der Lage sind. Die die porösen Glasrohre durchdringende Flüssigkeit gelangt in die freien Räume 10, 11 und 12 bzw. nach außen und kann da abgezogen werden. Die sich innerhalb der porösen Rohre befindlichen sphärischen Glasteilchen haben die Aufgabe, die eindringende Flüssigkeit an ihrem direkten Weg durch die Rohre zu hindern und alle Flüssigkeitsteilchen mit einer Rohrwandung in Kontakt zu bringen.

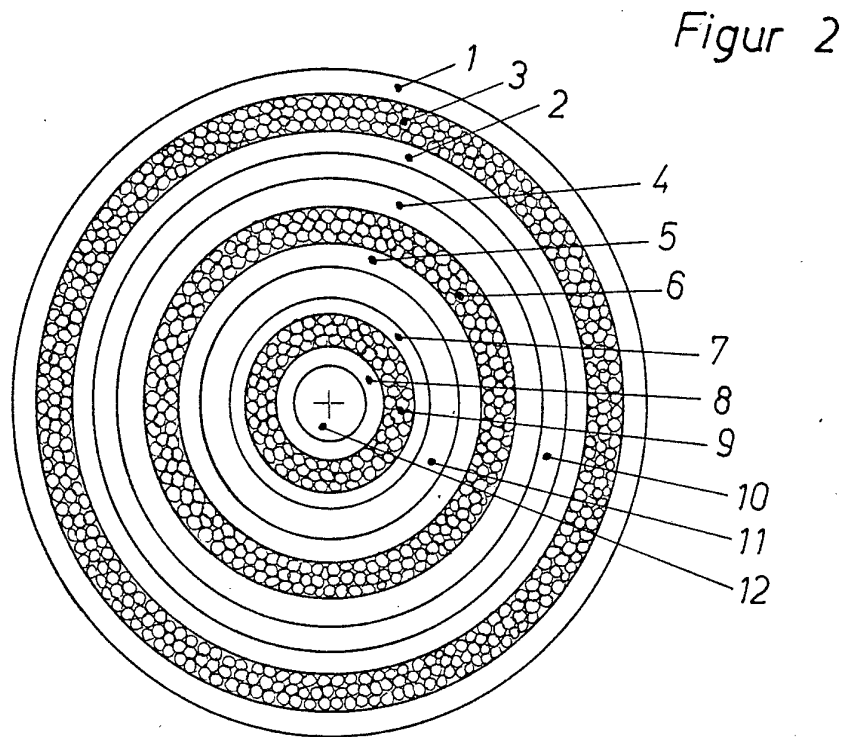
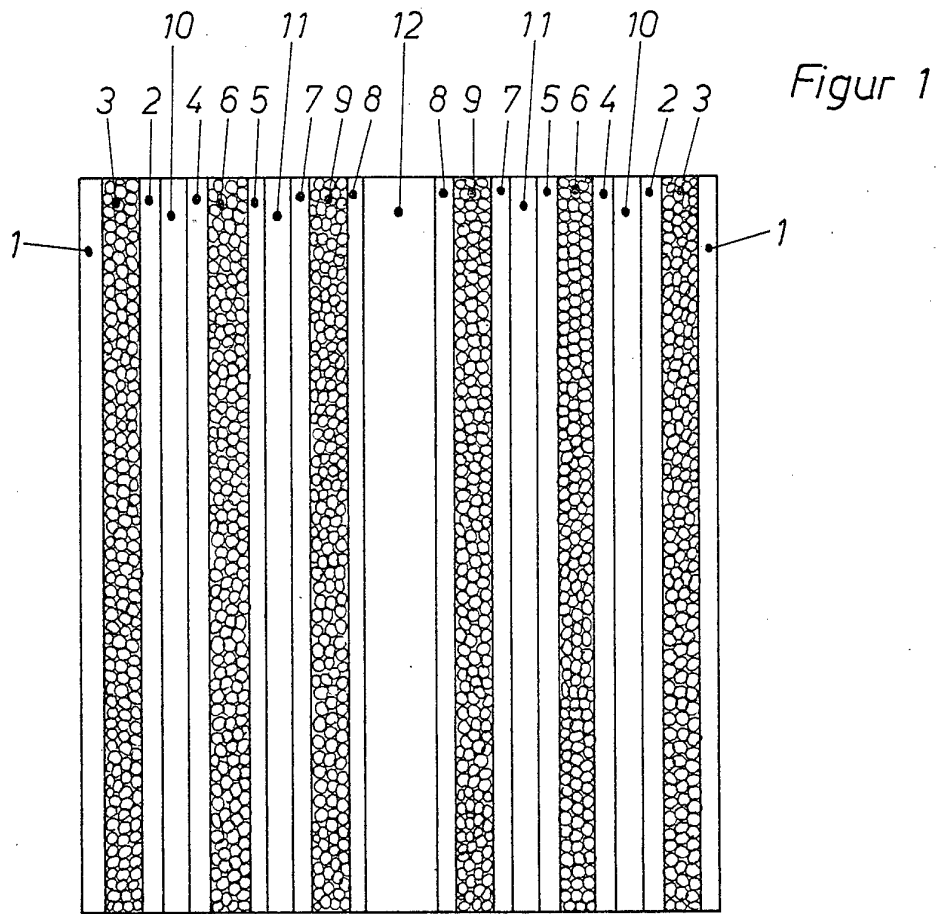
Ein anderes Filterelement ist in Figur 3 dargestellt. In einem Glasrohr 13 chemisch resistentem Glas, wie z. B. Borosilicatglas 3.3, befindet sich ein zweites, im Durchmesser kleineres, poröses Glasrohr 14, das aus Natriumborosilicatglas hergestellt, getempert, durch Mineralsäure behandelt wurde und letztlich aus ca. 96% SiO_2 besteht. Zwischen diesen Glasrohren 13 und 14 ist der Raum mit sphärischen Glasteilchen 15 angefüllt. Zur besseren Stabilität sind Glasrohr 13, sphärische Glasteilchen 15 und poröses Glasrohr 14 miteinander versintert, so daß ein kompaktes Filterelement entstanden ist. Die beim Sintern entstandenen Porenweiten zwischen den sphärischen Glasteilchen 15 betragen ca. 400 μm . Die zu trennende Flüssigkeit wird zwischen beide Glasrohre 13 und 14 auf die sphärischen Glasteilchen 15 aufgegeben und innerhalb des Filterelementes am direkten Weg durch das Filterelement gehindert, womit jedes Flüssigkeitsteilchen die Möglichkeit erhält, mit dem porösen Glasrohr 14 in Kontakt zu kommen. Die durch das poröse Glasrohr abgeschiedenen Flüssigkeitsteilchen laufen in den freien Raum 16 im Innern des porösen Glasrohres 15 und werden dort gesammelt und abgezogen.

Eine weitere Variante eines Filterelementes zeigt die Figur 4. Zwischen einem porösen Glasrohr 17 und einem kompakten Glasstab 19 wird eine Schicht sphärischer Glasteilchen 18 eingebracht. Die sphärischen Glasteilchen 18 und der Glasstab 19 bestehen aus Borosilicatglas 3.3, während das poröse Glasrohr 17 aus Natriumborosilicatglas hergestellt ist. Nach der Formgebung des Rohres wird dieses einer Temperaturbehandlung ausgesetzt, um eine Phasentrennung in eine SiO_2 -reiche und eine Natriumboratreiche Phase zu erreichen. Die Natriumboratreiche Phase wird anschließend mit Mineralsäure herausgelöst. Dadurch entstehen zunächst einheitliche Porendurchmesser. Für spezielle Anwendungszwecke wird das poröse Glasrohr kurzzeitig einer zweiten Säurebehandlung ausgesetzt und damit ein Teil der vorhandenen Poren vergrößert, so daß innerhalb des porösen Glasrohres 17 zwei verschiedene große durchschnittliche Porendurchmesser vorliegen. Zur Stabilisierung des ganzen Systems poröses Glasrohr 17, sphärische Glasteilchen 18 und Glasstab 19 wird dieses gesintert, um ein formstabiles Filterelement zu erhalten. Die Porenweiten zwischen den gesinterten Glasteilchen 18 betragen dann ca. 300–500 μm . Das zu trennende Medium wird zwischen Glasstab 19 und porösem Glasrohr 17 in das System aufgegeben. Durch die zu einem Formkörper zusammengesinterten sphärischen Glasteilchen 18 wird die Flüssigkeit am direkten Durchfließen gehindert und immer wieder umgelenkt, so daß die Flüssigkeit öfter mit dem porösen Glasrohr 17 in Berührung kommt und dort aufgrund der Porosität des Rohres eine Abscheidung von Teilchen aus der aufgegebenen Flüssigkeit durch die Poren stattfindet.

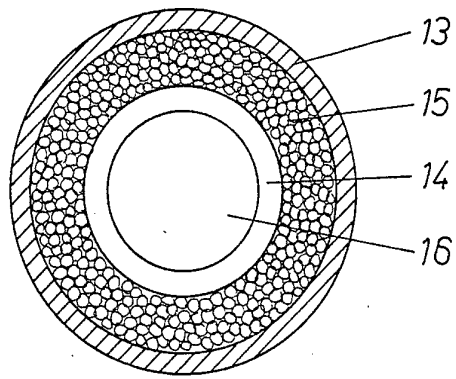
Eine weitere Ausführungsform ist in Figur 5 vorgestellt. Zwischen 2 porösen Glasrohren 20 und 21 ist der Zwischenraum mit sphärischen Glasteilchen 22 angefüllt. Bei entsprechenden Temperaturen werden alle Teile zusammengesintert, so daß ein kompaktes Filterelement entsteht. Dieses wird in einem Glasgehäuse fixiert und kann nun mit der zu reinigenden Flüssigkeit beaufschlagt werden. Diese Flüssigkeit wird zwischen die beiden porösen Rohre 20 und 21 aufgegeben und durchströmt das Filterelement, trifft immer wieder auf die sphärischen Glasteilchen 22 und wird schließlich mit einem der beiden porösen Rohre Kontakt haben. Aufgrund der Porosität der Rohre gelangen alle Moleküle und Teilchen, die kleiner sind als die Porendurchmesser durch die Rohre hindurch nach außen bzw. in den freien Raum 23 im Innern des porösen Rohres 21 und können dort zur weiteren Verwendung abgezogen werden. Die größeren Teilchen durchlaufen das Filterelement.

In Figur 6 ist eine weitere Variante eines Filterelementes dargestellt. Die äußere Hülle bildet ein poröses Rohr 24. Zwischen diesem und dem inneren Rohr 28, das ebenfalls aus porösem Glas besteht, wurde zur Stabilisierung des ganzen Elementes ein weiteres Rohr 26 aus chemisch beständigem Glas angebracht. Der Raum zwischen dem porösen Glasrohr 24 und dem Glasrohr 26, sowie der Raum zwischen dem Glasrohr 26 und dem inneren porösen Glasrohr 28 ist mit nichtsphärischen Glasteilchen 25, 27 aus chemisch beständigem Glas der Korngrößen 0,2 bis 0,8 mm angefüllt. Durch die Füllung der Räume zwischen den Rohren mit nichtsphärischen Glasteilchen entstehen Durchströmöffnungen der Größenordnung 10–300 μm aufgrund der unterschiedlichen Korngrößen der Glasteilchen.

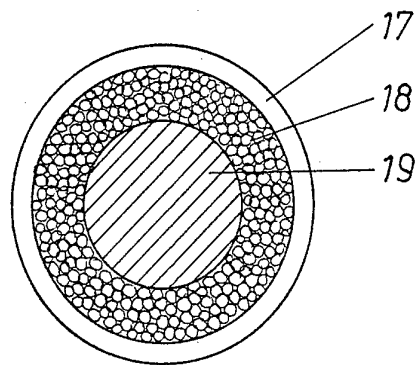
Die zu reinigende Flüssigkeit wird auf das Filterelement so aufgegeben, daß diese zwischen die beiden porösen Glasrohre 24 und 28 gelangt, von den nichtsphärischen Glasteilchen 25 und 27 vom direkten Durchfließen durch den Filter gehindert und abgelenkt. Somit treffen die Flüssigkeitsteilchen mehrmals auf die porösen Glasrohre 24 oder 28 und die aus der Flüssigkeit abzutrennenden Teilchen gelangen durch die porösen Glasrohre 24 und 28 hindurch nach außen bzw. nach innen in den freien Raum 29 in eine sogenannte Spülflüssigkeit und werden von dieser abtransportiert. Die von den abzutrennenden Teilchen weitgehend gereinigte Flüssigkeit verläßt das Filterelement gegenüber der Aufgabeeöffnung.



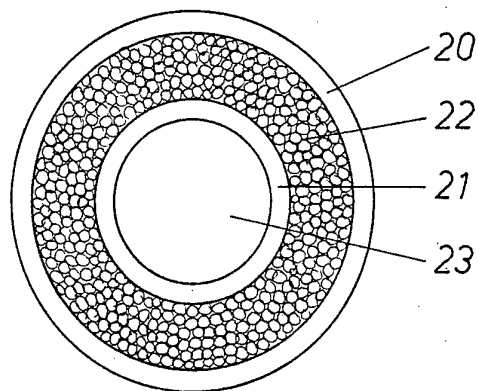
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6

