



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 21 549 T2** 2006.05.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 173 271 B1**

(51) Int Cl.⁸: **B01F 3/04** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 21 549.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA00/00514**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 925 006.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/67886**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.05.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **16.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.07.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.05.2006**

(30) Unionspriorität:

2271170 05.05.1999 CA

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

Canzone Ltd., Fredericton, New Brunswick, CA

(72) Erfinder:

GLASSFORD, L., Craig, New Maryland, CA

(74) Vertreter:

**DTS München Patent- und Rechtsanwälte, 80538
München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM EINBRINGEN EINES GASES IN EINE FLÜSSIGKEIT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Hintergrund der Erfindung:**

[0001] Die Verwendung von mikroporösen Hohlfasern zum Belüften von organische Schmutzstoffe enthaltendem Abwasser wurde vor vielen Jahren vorgeschlagen (siehe z.B. US-Patent Nr. 4,181,604 vom 1. Januar 1980 von H. Onishi et al).

[0002] In neuerer Zeit wurde vorgeschlagen, Gas blasenfrei mit mikroporösen Hohlfasern in eine Flüssigkeit zu übertragen (siehe z.B. US-Patent Nr. 5,034,164 vom 23. Juli 1991, M. J. Semmens). Die blasenlose Übertragung von Gas in die Flüssigkeit ist hoch effizient und reduziert Verluste oder Vergeudung von Gas erheblich. Semmens (Spalte 5, Zeilen 27 bis 48) lehrt die Verwendung einer dünnen, glatten, chemisch widerstandsfähigen, nichtporösen, gasdurchlässigen Polymerbeschichtung auf der Außenfläche eines großen Teils jeder Faser, um die Ansammlung von Schmutz und Mikroorganismen zu verhüten, die dazu neigt, die Oberfläche zu verstopfen, durch die das Gas unter hohem Druck von 20 bis 60 psi auf der Innenseite der Fasern diffundiert, während höhere Gasübertragungsraten erzielt und der Verlust von Gas in Blasen verhindert wird. Semmens gibt ferner an, dass, wenn die Fasern unbeschichtet sind, das Druckdifferential, d.h. der Drucküberschuss des Gases gegenüber dem Druck der Flüssigkeit, kleiner als 2 psi sein muss, um Blasen zu vermeiden. Laut Semmens (Spalte 4, Zeilen 39 bis 42) wird jedoch im Allgemeinen ein Gasdruck von wenigstens 45 psi über dem Wasserdruck angewendet. Der Transport bei niedrigen Gasdrücken, bei denen sich keine Blasen bildeten, erwies sich eindeutig als unzureichend, und ein ausreichender Gasdruck wurde als notwendig erachtet, um eingeschlossene Flüssigkeit aus der File-Membran [sic] zu übertragen (siehe Spalte 4, Zeilen 34 bis 36). Die Vorrichtung von Semmens ist zwar nützlich, aber die gasdurchlässige Polymerbeschichtung erfordert die Anwendung höherer Gasdrücke, während die relativ niedrigen Flüssigkeitsdrücke letztendlich die erzielbare aufgelöste Gaskonzentration begrenzen.

[0003] Es wurde im US-Patent Nr. 4,950,431 vom 21. August 1990 von A. J. Rudick et al. auch vorgeschlagen, eine Vorrichtung zum Herstellen und Ausgeben von kohlensäurehaltigem Wasser bereitzustellen, in dem CO₂, auf einen Druck von 31 psi gebracht, aus semipermeablen Membranhohlfasern mit gekühltem Leitungswasser in einem Kohlensäureerzeuger gemischt wird. Es heißt, solange der Wasserdruck gleich oder höher als der CO₂-Druck in den Hohlfasern sei, werde CO₂ direkt ohne Blasenbildung ins Wasser absorbiert (Spalte 4, Zeilen 13 bis 31). Das CO₂ wird durch eine Eingangsleitung mit einem federnd vorgespannten Kolbenschieberventil zugeführt, das das Innere des Kohlensäureerzeugers auf dem Druckpegel des CO₂ hält, d.h. 31 psi, und die Antriebskraft zum Ausgeben des mit Kohlensäure versetzten Wassers erzeugt (Spalte 4, Zeilen 2 bis 8). Ferner dient der Kohlensäureerzeuger, wenn der eingehende Wasserdruck darin höher als 31 psi ist, bei einem Ausgabevorgang als einfacher kontinuierlicher Inline-Kohlensäureerzeuger.

[0004] Rudick et al. befassen sich mit der Erzeugung und Ausgabe von kohlensäurehaltigem Wasser, das bei atmosphärischem Druck braust. Während also CO₂ ohne Blasenbildung direkt ins Wasser absorbiert werden kann, müssen die absorbierten CO₂-Teile groß genug sein, um wie ein kohlensäurehaltiges Getränk zu koaleszieren und zu brausen, wenn sie durch Ausgabe mit der Vorrichtung gemäß Rudick et al. atmosphärischem Druck ausgesetzt werden. Dazu muss das kohlensäurehaltige Wasser in einem turbulenten Zustand in das Trinkgefäß gegeben werden.

[0005] Die Verfahren von Semmens sowie Rudick et al. sind zwar nützlich, aber die Art und Weise, in der das Gas in die Flüssigkeit übertragen wird, muss noch weiter verbessert werden und es muss auch die Menge an Gas erhöht werden, die in der Flüssigkeit verfügbar ist, indem die Verweilzeit verlängert wird, während der mikroskopische Teile des Gases separat in der Flüssigkeit bleiben, bevor sie koaleszieren und die Flüssigkeit als Blasen verlassen.

[0006] Die US-A-4 268 279 offenbart ein Verfahren, bei dem zugelassen wird, dass eine Flüssigkeit mit der Innenseite einer mikroporösen Hohlfaser in Kontakt kommt und ein Fluid mit der Außenseite in Kontakt kommt, so dass die gasförmigen Komponenten in beiden Fluiden zwischen der Flüssigkeit und dem Fluid übertragen werden können.

[0007] Die EP-A-0 723 806 offenbart ein Verfahren zum Erzeugen von ozonisiertem Wasser, in dem ein unter Druck gesetztes Ozongas in zu behandelndem Wasser durch eine poröse Hohlfasermembran aufgelöst wird. Eine stufenlos regelbare Pumpe wird oberhalb der Hohlfasermembran vorgesehen, um den Wasserdruck in den Hohlfasern höher zu halten als den Ozongasdruck und um Wasserdruck und Fließgeschwindigkeit zu regulieren. Ein Steuermechanismus ist vorgesehen, um die Ozonkonzentration in dem behandelten Wasser auf

der Basis der Ozonkonzentration zu regulieren.

Zusammenfassung der Erfindung:

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Mischen eines Gases mit einer Flüssigkeit bereitgestellt, das die folgenden Schritte beinhaltet:

- a) Inkontaktbringen einer Mischungsflüssigkeit in einem Gehäuse (2) mit einer Mischungsflüssigkeit abweisenden Seite einer mikroporösen Membran, die effektive Porenpfaddurchmesser im Bereich von 0,01 bis 5 µm aufweist,
- b) Inkontaktbringen eines Gases im Gehäuse mit der von der Flüssigkeit kontaktierten Seite gegenüber liegenden Seite der mikroporösen Membran,
- c) Regulieren des Gas/Flüssigkeits-Druckverhältnisses im Gehäuse, so dass
 - i) der Gasdruck den Flüssigkeitsdruck nicht übersteigt und
 - ii) Flüssigkeit nicht durch die Membranmikroporen hindurchfließt,
 wobei separate mikroskopische Teile des Gases mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht werden, und
- d) Befördern des so produzierten Gas/Flüssigkeits-Gemischs auf wenig Turbulenzen verursachende Weise von der Membran zu einem Aufnahmegefäß dafür.

[0009] Die mikroporöse Membran hat die Form einer Mehrzahl ähnlicher mikroporöser Hohlfasern und das Gas kann an den Hohlfasern herunter geleitet werden, während die Flüssigkeit über die Flüssigkeit abweisenden äußeren Seiten der Hohlfasern geleitet wird.

[0010] Die Membran kann eine Porösität von mindestens 10% aufweisen.

[0011] Das Gas-/Flüssigkeitsgemisch im Aufnahmegefäß kann gefroren werden, um die Verweilzeit der separaten mikroskopischen Teile des Gases in der Flüssigkeit zu verlängern.

[0012] Der Gasdruck kann mindestens um 0,07 kg/cm² geringer sein als der der Flüssigkeit.

[0013] Das Gas kann Sauerstoff und die Flüssigkeit kann Wasser sein. Alternativ kann das Gas CO₂ und die Flüssigkeit Wasser sein. In einer weiteren Alternative kann das Gas SO₂ und die Flüssigkeit Wasser sein.

[0014] In einer Ausgestaltung der Erfindung wird ein Gasablass aus dem Gehäuse vorgesehen; die mikroporöse Membran hat die Form einer Mehrzahl ähnlicher mikroporöser Hohlfasern, die in dem Gehäuse zusammengebündelt sind; ein erstes Abstützmittel befindet sich an einem Ende des Bündels und verschließt dieses Ende des Bündels mit offenen Enden der Fasern an dem Ende des Bündels, das mit einem Gaseinlass in Verbindung steht; ein zweites Abstützmittel befindet sich am anderen Ende des Bündels und verschließt dieses Ende des Bündels mit offenen Enden der Fasern an diesem Ende des Bündels, das mit dem Gasauslass in Verbindung steht; und ein Flüssigkeitseinlass und ein Gas-/Flüssigkeitsgemischsauslass befinden sich an gegenüber liegenden Seiten des Gehäuses, damit Flüssigkeit über im Wesentlichen die gesamte Außenfläche der Fasern fließt.

[0015] Das Faserbündel kann die Webkette einer gewobenen, grobmaschigen Struktur umfassen und es können feste, wasserabweisende Fasern vorgesehen sein, die den Eintrag bilden, und die grobmaschige Struktur kann aufgewickelt sein, um das Bündel zu bilden.

[0016] Bis zur vorliegenden Erfindung war es nicht möglich, separate, makroskopische Teile des mit der Flüssigkeit gemischten Gases zu erzeugen, die in der Flüssigkeit in getrennter Form so lange gespeichert blieben, wie es nötig war, um ein nützliches neuartiges Produkt zu erzeugen, das beispielsweise in aeroben oder chemischen Prozessen verwendet werden konnte, um Sauerstoff für bisher unerreichbare Zeitdauern ohne Notwendigkeit für eher „zwangsweise“ Belüftungsmaßnahmen bereitzustellen.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt ein neuartiges Gas-/Flüssigkeitsgemisch bereit, das im Vergleich zu bekannten Gas-/Flüssigkeitsgemischen:

- a) eine unerwartet höhere Gasmasse in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen, bis zum Übersättigungspunkt, hat, und
- b) eine weitaus längere Zeitperiode aufweist, während der Gas in der Flüssigkeit in separaten Teilen dispergiert bleibt.

[0018] Diese lange Verweilzeit von übersättigtem Gas in der Flüssigkeit, in separaten Teilen, ist besonders

nützlich in Prozessen, die mit Sauerstoff aufnehmenden Mikroorganismen in Wasser oder mit durch Sauerstoff beschleunigten chemischen Reaktionen arbeiten, weil der durch die Übersättigung erzeugte überschüssige Sauerstoff dazu neigt, den verbrauchten Sauerstoff zu ersetzen, bevor er in die Atmosphäre verloren geht.

[0019] Eine mögliche Erklärung für diese überraschenden Ergebnisse kann eine sehr große Verteilung von separaten, mikroskopischen Teilen (Nanoportionen) des Gases in der Flüssigkeit durch die Membranmikroporen sein. Diese mikroskopischen Teile des Gases, die in einer weit verteilten, dichten Population vorsichtig in die Flüssigkeit übertragen werden, bleiben darin aufgrund ihrer relativ geringen Schwimmfähigkeit im Vergleich zu Blasen für sehr lange Verweilzeiten in separater Form suspendiert, unter der Voraussetzung, dass das Gas-/Flüssigkeitsgemisch vorsichtig, d.h. mit geringen Turbulenzen gehandhabt wird. Diese Bedingungen können nicht erfüllt werden, wenn das Gas unter erhöhtem Druck im Vergleich zu dem der Flüssigkeit in diese eintritt, weil der separate, mikroskopische Teil des Gases expandiert und somit die Schwimmfähigkeit erhöht, so dass es in der Flüssigkeit aufsteigt und Turbulenzen darin erzeugt und sich, aufgrund der dichten Population, zu Blasen vereinigt, die schnell nach oben steigen und unabhängig davon, wie das Gas-/Flüssigkeitsgemisch gehandhabt wird, aus der Flüssigkeit entweichen.

[0020] Es ist zu bemerken, dass die nachfolgende Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung mit einem Gas- und Flüssigkeitsdruck beschrieben wird, der geringfügig über atmosphärischem Druck liegt. Es liegt jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass Gas und Flüssigkeit auf atmosphärischem Druck oder sogar auf einem Unterdruck sind, unter der Voraussetzung, dass das Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsdruck eingehalten wird und das Gas-/Flüssigkeitsgemisch vorsichtig gehandhabt, d.h. keinen Turbulenzen erzeugenden Druckänderungen unterworfen wird.

[0021] In der vorliegenden Spezifikation bedeutet „wenig Flüssigkeitsturbulenz verursachende(r) Transport und Zufuhr eines Gas-/Flüssigkeitsgemischs“, dass das Gas-/Flüssigkeitsgemisch so vorsichtig gehandhabt wird, dass wenigstens ein großer Teil der separaten, mikroskopischen Teile von Gas, z.B. das Gas-/Flüssigkeitsgemisch, separat bleiben,

- i) relativ ruhig transportiert wird,
- ii) wenn überhaupt, nur sanfte Druckänderungen erfährt, und
- iii) nur vorsichtig auf eine Oberfläche gebracht wird.

[0022] Dies sind Designparameter für die Vorrichtung, die von einer Fachperson leicht berücksichtigt werden können.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen:

[0023] Die Begleitzeichnungen illustrieren beispielhaft Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung. Dabei zeigt:

[0024] [Fig. 1](#) ein Ablaufdiagramm einer zum Verifizieren der vorliegenden Erfindung verwendeten Vorrichtung,

[0025] [Fig. 2](#) eine schematische Seitenansicht der Gas-/Flüssigkeitskontaktvorrichtung im Schnitt, die in der in [Fig. 1](#) gezeigten Vorrichtung zum Einsatz kommt,

[0026] [Fig. 3](#) eine Endansicht des Teils eines Bündels von mikroporösen Hohlfasern gemäß [Fig. 2](#) vor dem Aufwickeln zu dem Bündel,

[0027] [Fig. 4](#) Graphs, die die Sauerstofftransportdaten zeigen, die mit Tests unter Verwendung der in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) gezeigten Vorrichtung erhalten wurden,

[0028] [Fig. 5](#) Graphs, die den Sauerstoffgehalt in Wasser gegenüber der Zeit zeigen, und

[0029] [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) Graphs, die die Extraktion von Kupfer aus einem Schlamm von abgebautem Kupfer mit in Sauerstoff gesättigtem Wasser anhand der Tests zeigen, deren Ergebnisse in den Graphen von [Fig. 4](#) dargestellt sind.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausgestaltungen:

[0030] [Fig. 1](#) zeigt eine Gas-/Flüssigkeitsmischvorrichtung, die Folgendes umfasst:

- a) ein Gehäuse **2** mit einem Gaseinlass **4**, einem Flüssigkeitseinlass **6** und einem Gas-/Flüssigkeitsgemischsauslass **8**,
- b) eine mikroporöse Membran **10** in dem Gehäuse **2**, wobei die Membran Folgendes aufweist:
 - i) effektive, Gas/Flüssigkeit kontaktierende Porenpfaddurchmesser allgemein im Bereich von 0,01 bis 5 µm, und
 - ii) eine Seite **12**, die zu vermischende Flüssigkeit abweist, wobei die Membran **10** das Gehäuseinnere **14** in einen Flüssigkeitspfad, auf der wasserabweisenden Seite **12**, zwischen dem Flüssigkeitseinlass **6** und dem Gas-/Flüssigkeitsgemischsauslass **8** und eine Gaskammer vom Gaseinlass **4** unterteilt,
- c) ein Fluiddruckregulierungsmittel, das mit dem Gehäuse **2** verbunden ist und einen Flüssigkeitsstaudruckregler und ein Manometer **18** sowie einen Gasdruckregler und ein Manometer **20** zum Regulieren des Gas-/Flüssigkeitsdruckverhältnisses in dem Gehäuse **2** umfasst, so dass:
 - i) der Gasdruck den Flüssigkeitsdruck nicht übersteigt, und
 - ii) die unter Druck stehende Flüssigkeit nicht durch die Membranmikroporen passiert, und
- d) eine Vorrichtung zum wenig Flüssigkeitsturbulenz verursachenden Befördern und Zuführen von Gas-/Flüssigkeitsgemisch in der Form eines Rohrs **29** mit einer abgerundeten Ecke und in Verbindung mit dem Gas-/Flüssigkeitsgemischsauslass **8**, das unter einem Flüssigkeitspegel **23** eines Tanks **24** endet, um diesem sanft ein Gas-/Flüssigkeitsgemisch zuzuführen.

[0031] Die Vorrichtung kann auch Gasauslässe **5** zum Beseitigen von Flüssigkeit aufweisen, die sich evtl. in der Gaskammer **2** ansammelt. Der Gasauslass **5** ist auch nützlich, um zwei oder mehr Gehäuse **2** in Reihe zu schalten.

[0032] Die in [Fig. 1](#) gezeigte Vorrichtung wurde in Tests verwendet, um die vorliegende Erfindung zu überprüfen, und beinhaltete ein Gasventil **21**, eine Hochdrucksauerstoffflasche **22**, den oben offenen Gas-/Flüssigkeitsgemischtank **24**, der ein Aufnahmegefäß für Gas-/Flüssigkeitsgemisch bildet, eine regelbare Flüssigkeitspumpe **26**, einen Flüssigkeitsdruckregler und Manometer **28** sowie einen Analysator **30** für gelösten Sauerstoff. Das Rohr **29** war transparent, damit der Zustand des Gas-/Flüssigkeitsgemischs darin beobachtet werden konnte. Gasdurchflussmesser **52** und **54** wurden zusammen mit einem Gasventil **56** bereitgestellt. Die Flüssigkeitszufuhr kam von einem Tank **58** und wurde über die Rückführungsleitung **60** und das Ventil **62** genau reguliert.

[0033] In [Fig. 2](#) erhielten ähnliche Teile wie die in [Fig. 2](#) gezeigten dieselben Bezugsziffern und es wird im Hinblick auf ihre Beschreibung auf die obige Beschreibung verwiesen.

[0034] In [Fig. 2](#) umfasst die mikroporöse Membran **10** eine aus einem Bündel von mikroporösen Hohlfasern **27**, jeweils mit einer flüssigkeitsabweisenden Außenseite **12** und mit Epoxidharzscheiben **31** und **32** verschlossen, die wiederum jeweils mit Dichtungsringen **34** und **36** in dem Gehäuse **2** dicht verschlossen sind. Die das Bündel von mikroporösen Fasern **27** und die Scheiben **31** und **32** umfassende Baugruppe wird von einer mittleren Abstützröhre **38** abgestützt, die in dem Gehäuse eingeschlossen ist und die Scheiben **31** und **32** beabstandet, so dass Plenumkammern **40** und **41** entstehen. Die Plenumkammer **40** erhält Gas vom Einlass **4**, während die Plenumkammer **41** Gas zum Auslass **5** in den Durchflussmesser **54** leitet ([Fig. 1](#)).

[0035] Die oberen Enden der mikroporösen Fasern haben freiliegende offene Enden über der Scheibe **31** in die Plenumkammer **40**.

[0036] Die unteren Enden der mikroporösen Fasern haben freiliegende offene Enden unterhalb der Scheibe **32** in die Plenumkammer **41**.

[0037] Die mittlere Abstützröhre **38** bildet den Flüssigkeitseinlass **6** und hat Flüssigkeitsauslassöffnungen **42** zum Abschnitt des Inneren des Gehäuses **2** zwischen den Scheiben **31** und **32**.

[0038] Der Gas-/Flüssigkeitsgemischsauslass **8** ist einer von zwei ähnlichen Auslässen, von denen der andere die Bezugsziffer **9** erhielt. Beide Auslässe **8** und **9** sind mit dem Rohr **29** verbunden ([Fig. 1](#)).

[0039] In anderen Ausgestaltungen wird der Auslass **8** oder **9** zum Umwälzen des Gas-/Flüssigkeitsgemischs für eine weitere Gasanreicherung verwendet. In [Fig. 3](#) erhielten ähnliche Teile wie die in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigten dieselben Bezugsziffern und es wird für ihre Beschreibung auf die obige Beschreibung verwiesen. [Fig. 3](#) zeigt einen Abschnitt **44** der mikroporösen Hohlfasern **27** ([Fig. 21](#)) vor deren Aufwickeln zum Bündel. Die mikroporösen Fasern **27** bilden die Webkette einer gewobenen, offenmaschigen Struktur, während die fes-

ten Fasern **46** einer ähnlichen flüssigkeitsabweisenden Substanz wie die mikroporösen Fasern den Eintrag bilden. In den Tests, in denen Sauerstoffgas mit Flüssigkeitswasser gemischt wurde, hatte der oben offene Tank **24** ([Fig. 1](#)) ein Fassungsvermögen von 240 Litern und eine Größe von 90 cm × 45 cm × 60 cm (Höhe). Die mikroporösen Hohlfasern **27** ([Fig. 2](#) und [Fig. 3](#)) hatten jeweils etwa den Außendurchmesser einer Angelschnur und bestanden aus Polyethylen oder Polypropylen, die beide wasserabweisend sind. Der Größenbereich der Mikroporen wurde während der Herstellung der mikroporösen Faser reguliert, um vorbestimmte, effektive Pfaddurchmesser durch die Wände der mikroporösen Hohlfasern zu erzeugen. Der Gasin-Flüssigkeits-Durchbruchdruck der mikroporösen Membranen lag bei etwa 40 psi (2,8 kg/cm²). Der spezifische Oberflächeninhalt des Bündels von mikroporösen Hohlfasern betrug etwa 3000 Quadratmeter pro Kubikmeter Volumen.

[0040] Spezieller, die nachfolgende Tabelle 1 enthält Einzelheiten über zwei in den Tests verwendete unterschiedliche Polyethylenfasern.

TABELLE I

FASER	ϵ_p	Do	Di
I	>0,7	~ 540	~350
II	>0,7	~380	~280

[0041] In Tabelle I bedeutet:

ϵ_p die durchschnittliche Porengröße in Mikron,
Do den Außendurchmesser der Fasern in Mikron, und
Di den Innendurchmesser der Fasern in Mikron.

[0042] Die folgende Tabelle II gibt Einzelheiten über gebündelte Fasern, die in Modulen zum Einsatz kommen, die die in [Fig. 2](#) gezeigte Vorrichtung bilden, für verschiedene Tests.

TABELLE II

Modul	L	No	Dc	Dg	FASER
I	31	6400	2,667	7,79	I
II	31	12800	2,667	7,79	II
III	66	6400	2,667	7,79	I

[0043] In Tabelle II ist:

L die Länge der Fasern in cm,
No die Anzahl der Fasern im Bündel,
Dc der Innendurchmesser des Bündels, und
Ds der Außendurchmesser des Bündels.

[0044] In den Tests wurde die Pumpe **26** über den Tank **58** mit einem Fassungsvermögen von **45** Gallonen mit Leitungswasser gespeist. Wasser wurde unter Druck von der Pumpe **26** zum Auslass **6** geführt. Gleichzeitig wurde Sauerstoff unter Druck zum Einlass **4** gespeist, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, dass der Sauerstoffdruck im Gehäuse **2** den Wasserdruck niemals überstieg. (Dies hätte dazu geführt, dass große Mengen große Sauerstoffblasen ins Wasser geraten und die Sauerstofftransferrate tatsächlich reduzieren!) Der von den Mikroporen erzeugte Grenzflächenbereich erlaubte eine regulierte Übertragung von Sauerstoff ins Wasser, die Antriebskraft für diesen Transfer war dabei die Differenz der Gleichgewichtssauerstoffsättigungsniveaus zwischen Wasser bei atmosphärischem Druck gegenüber Wasser bei erhöhtem Druck. (Beispiel: etwa jedes Atmosphär Sauerstoffpartialdruck, dem Wasser ausgesetzt wird, erhöht dessen Gleichgewichtssauerstoffsättigungsniveau um 40 ppm.)

[0045] Alle relevanten Drücke, Durchflussmengen und Temperaturen wurden aufgezeichnet. Die Sauerstoffniveaus, die aus den Auslässen **8** und **9** austraten, wurden von einem speziell entwickelten Messgerät für aufgelösten Sauerstoff, das den Analysator **30** bildet, überwacht. Dieser Analysator konnte aufgelösten Sauerstoff

unter einem Druck von bis zu 200 ppm messen. Der Sauerstoffgehalt des Einlasswassers wurde vor jedem Durchlauf ermittelt und es wurde festgestellt, dass er auf Sättigungsniveau (8–12 ppm) lag. Der Sauerstofffluss wurde mit einem das Messgerät **52** bildenden Sauerstoffdurchflussmesser gemessen.

[0046] Obwohl theoretisch nicht notwendig, wurde ein kleiner Sauerstoffspülfluss durch die Fasern zum Auslass **5** aufrechterhalten, um die Passage in die Faserbohrungen frei zu halten, die mit Wasser blockiert werden können, wenn es Mängel in der Scheibe **31** oder **32** gibt. Wenn das Gerät länger als eine Stunde abgeschaltet war, dann wurde es vollständig entwässert und mit Luft trockengespült. Dadurch wurde Kondensation von Wasserdampf in den Faserbohrungen verhütet.

[0047] Die von den Tests erhaltenen Daten wurden dann mit standardmäßigen Stoffübertragungs-, Nummern' korreliert (Sherwood, Reynolds und Schmidt). Die Form dieser verwendeten Gleichung unterschied sich jedoch etwas von der, die man gewöhnlich in der Literatur findet. Stattdessen beruhte sie auf der Erfahrung und den unveröffentlichten Arbeiten der Anmelderin und deren früheren Arbeiten im Bereich Stoffübertragung in Hohlfasersystemen. Wie in den beiliegenden Graphs ersichtlich ist, ist diese Korrelation ausgezeichnet.

[0048] Die Ergebnisse dieser Korrelationen sind in [Fig. 4](#) dargestellt, wo die Sherwood-Nummer [SN] gegenüber $1/3$ Leistung geplottet ist $[(Re)^*(Sc)^{1/3}]^{0,333}$.

[0049] In [Fig. 4](#) sind:

- Ergebnisse mit Modul I,
- ▲ Ergebnisse mit Modul II, und
- Ergebnisse mit Modul III.

[0050] Wie aus [Fig. 4](#) ersichtlich ist, sind die Korrelationen ausgezeichnet.

[0051] Der letzte Modulherstellungsschritt war das 'Öffnen der Fasern'. Dies erfolgt gewöhnlich mit einem hartmetallbestückten Hochgeschwindigkeitskreissägeblatt. Dann wurde ein 'offene Faser'-Test an jedem Modul durchgeführt, um die 'Güte' des Schnittes zu ermitteln. Dies erfolgte durch Messen des Druckabfalls von an den Faserbohrungen herab fließendem Wasser. Der Begriff 'offene Faser' ist tatsächlich eigentlich falsch, da der tatsächliche Druckabfall mit dem theoretischen Druckabfall verglichen wurde. So ergaben beispielsweise die zuvor verwendeten Modultypen 1 & 3 routinemäßig ein Offene-Faser-Ergebnis von > 95% (wenn das Blatt scharf war). Dies bedeutete nicht, dass 5% der Fasern nicht offen waren, sondern nur, dass das Modul sich so verhielt, als wenn 5% der Fasern nicht offen wären (sie können offen gewesen sein oder auch nicht). Der Test ignorierte Einlass- und Auslassverluste sowie eventuelle Faser-,Rundheits'-Faktoren oder eventuelle den Fluss blockierende Hindernisse. Modultyp 2 ergab ein Offene-Faser-Ergebnis von etwa 18%. Dies bedeutete, dass der Druckabfall an der Faserbohrung herab mehr als das 5-fache betrug, als dies der Fall hätte sein sollen. Eine physisch vollständig blockierte Faser kann für eine Stoffübertragung nicht verwendet werden. Dies würde erklären, warum die Ergebnisse für Modultyp II etwas schlechter als erwartet waren. Andererseits, da der tatsächliche Sauerstofffluss an den Faserbohrungen herab so gering ist, hätte eine Teilblockierung oder -behinderung tatsächlich nur einen sehr geringen Einfluss auf die Gesamtsauerstoffübertragung.

[0052] In einem Bemühen zu verstehen, was passiert, wurde von jedem Modul von Typ 2 und Typ 1, der zuvor abgesägt wurde, eine weitere (~1/8 Zoll) Scheibe mit einem Hochdruckwasserstrahl abgeschnitten. Ebenso wurde jede Scheibe im Vergleich zu den beiden Schnitten fotografiert.

[0053] Physisch sahen die Wasserstrahlschnitte sauberer aus und es kam zu weniger 'Vergilbung' des Epoxidharzes, da keine Wärme erzeugt wurde. Die Ergebnisse des Offene-Faser-Tests waren jedoch identisch. Die Fotos zeigten mehr 'Schmutz' auf der Sägeseite der Scheiben sowie dasselbe Maß an 'Unrundheit' der beiden Fasertypen. Es ist durchaus möglich, dass beim ersten Sägen Schmutz (Epoxid) (weiter) hinten in den Faserbohrungen nach oben geworfen wurde, wodurch eine Blockierung in der engeren Faser verursacht wurde, aber es kam zu wenig oder keiner Blockierung in den größeren Fasern.

[0054] Eine Serie von Übersättigungszersalltests wurde durchgeführt, bei denen vier Gefäße mit verschiedenen Geometrien mit stark sauerstoffhaltigem Wasser aus den früheren Tests geladen wurden. Diese Gefäße wurden für einige Tage absetzen gelassen. Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff wurde während dieser Zeitperiode genau überwacht, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, dass immer in derselben Tiefe in den Gefäßen gemessen wurde.

[0055] Die Ergebnisse dieser Tests sind in [Fig. 5](#) dargestellt, wo der Sauerstoffgehalt (DOC) im Wasser in ppm gegenüber der Zeit (T) in Stunden geplottet wurde, für die das stark sauerstoffhaltige Wasser im Gefäß gelassen wurde.

[0056] In [Fig. 5](#) repräsentieren:

- ◆ und _ - einen Glastank (Tiefe = 54 cm),
- und _ einen Messzylinder (Tiefe = 38 cm),
- ▲ und _ einen Plastikeimer (Tiefe = 30 cm), und
- X _ einen Glasbecher (Tiefe = 18 cm).

[0057] Die dicke horizontale Linie repräsentiert das Sättigungsniveau von Sauerstoff im Wasser.

[0058] Die Tests zeigten, dass eine erhebliche Menge Sauerstoff wenigstens zwei Tage lang im Wasser blieb.

[0059] Die Tests zeigten auch, dass die Zerfallsrate bei zunehmender Tiefe des Gefäßes, und somit der Probe, deutlich niedriger war.

[0060] Die Testergebnisse zeigten an, dass die/das Gas-/Flüssigkeitskontaktvorrichtung und -verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hoch effizient sind, dass aber, wenn der Flüssigkeitsdruck verringert wird, so dass ein Übersättigungszustand erzeugt wird, das überschüssige Gas (Sauerstoff) überraschenderweise in Quasiauflösung in der Flüssigkeit (Wasser) bleibt. Eine mögliche Erklärung ist, dass es diese Methode des Gas-/Flüssigkeitsmischens, gefolgt von einer vorsichtigen Handhabung, zulässt, dass die Übersättigung die Form von ‚Nanoblasen‘ hat. Diese ‚Nanoblasen‘ brauchen eine lange Zeit, um einander zu finden und sich zu Blasen zu vereinigen, die groß und schwimmfähig genug sind, um zur Oberfläche der Flüssigkeit (Wasser) aufzusteigen. Ein weiteres überraschendes Ergebnis ist, dass überschüssiges Gas (Sauerstoff), das mit der vorliegenden Erfindung in die Flüssigkeit (Wasser) gebracht wird, wenn die Flüssigkeit vorsichtig gehandhabt wird, so lange darin bleibt. Diese lange Retention von Gas (Sauerstoff) in der Flüssigkeit (Wasser) wäre äußerst vorteilhaft beispielsweise bei einer Gas (Sauerstoff) verbrauchenden Abwasserbehandlung oder einer chemischen Verarbeitung, bei der das überschüssige Gas (Sauerstoff) lang genug in der Flüssigkeit (Wasser) verbliebe, um das verbrauchte zu ersetzen.

[0061] In einem weiteren Test wurde Wasser, das mit Sauerstoff durch die vorherigen Tests übersättigt worden war, in einem flexiblen Behälter (Luftballon) gesammelt und dann gefroren. Wenn dieses gefrorene „äußerst sauerstoffhaltige Wasser“ dann in einen Container mit desoxidiertem Leitungswasser gegeben und im Ballon auftauen gelassen wurde, dann stieg der Sauerstoffgehalt des Leitungswassers unter einer Druckatmosphäre 2 bis 3 Mal schneller an als bei einem ähnlichen Kontrollcontainer, der keinen Ballon enthielt. Daraus würde man schließen, dass gemäß der vorliegenden Erfindung erzeugte übersättigte Flüssigkeit einzigartige Eigenschaften besitzt, die beispielsweise dort genutzt werden können, wo eine Sauerstoffanreicherung einer Flüssigkeit ohne Verwendung von Druckflaschen oder kraftgetriebenen Sauerstoffanreicherungsgeräten erforderlich ist, z.B. beim Transport von lebenden Fischen oder Meeresfrüchten.

[0062] Bei noch weiteren Tests wurde Flüssigkeit, die mit Sauerstoff aus den vorherigen Tests übersättigt wurde, zum Auslaugen von Kupfer aus Mineralschlämmen verwendet. Die Ergebnisse dieser Tests sind in den beiliegenden [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) dargestellt, in denen eine Kupferrückgewinnung (CR)% gegenüber der Zeit (T) in Stunden geplottet ist, während der Sauerstoff oder Luft dem Schlamm zugegeben wurde.

[0063] In den [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) zeigt:

- die Ergebnisse des bekannten Säureauslaugungsprozesses, bei dem dem Schlamm ein oxidationsverbesserndes Eisentrisulfat zugegeben wird, während Luft durchgesprudelt wird, und
- ◆ die Ergebnisse des Umwälzens der übersättigten Flüssigkeit in dem Schlamm, um Sauerstoffniveaus von ~35 bis 40 ppm im Schlamm zu erzielen, anstatt Luft durchzusprudeln, und ohne Zugabe von Eisentrisulfat.

[0064] In den Tests von [Fig. 6](#) erhöhte die Übersättigung die Kupferextraktion um 27% und reduzierte den Säureverbrauch um 40%.

[0065] In den in [Fig. 7](#) gezeigten Tests erhöhte die Übersättigung die Kupferextraktion um 25% und reduzierte den Säureverbrauch um 50%.

[0066] Die Testergebnisse zeigten die erheblichen Vorteile der vorliegenden Erfindung gegenüber bekannten Sauerstoff-/Wassermischprozessen. Ein großer Teil der Betriebskosten jedes Sauerstoffanreicherungsprozesses ist die Leistungsaufnahme, die zum Übertragen des Sauerstoffs ins Wasser benötigt wird, und dies ist auch ein ausgezeichneter Leistungsindikator. Die Leistungsaufnahme wird gewöhnlich im Sinne einer standardmäßigen Belüftungseffizienz (SAE) ausgedrückt, und die Einheiten, in denen dies ausgedrückt wird, sind lbs Sauerstoff, die pro Stunde pro aufgebrachtem PS verwendet werden, und dies wird im nachfolgenden Vergleich mit einem Modul des Typs III mit Flüssigkeitsdurchflussmengen von 5 bis 6 Litern pro Minute und einem Druck von weniger als 20 psi angewendet.

Sauerstoffübertragungsmodus	SAE (O ₂ /hr/hp)
Konventionelle mechanische Rührung/Oberflächenbelüftung	~1,0
Konventionelle Mikroblasendiffusionen*	~2,0 bis 2,5
Vorliegende Erfindung	14 bis 18

*Quelle: Aquatic & Co. Systems, Orlando, Florida, USA.

[0067] Es ist auch zu bemerken, dass im Falle von herkömmlichen Blasendiffusoren eine allgemeine Faustregel (von Aquatic & Co Systems erhalten) anzeigt, dass nur ~1% des gesamten verbrauchten Sauerstoffs pro Fuß Tanktiefe absorbiert werden. Dies bedeutet, dass bei einem Tank von 10 Fuß 90% des benutzten Sauerstoffs in die Atmosphäre entweichen, und wenn reiner Sauerstoff verwendet wird, dann bedeutet dies einen erheblichen Kostenanstieg. Im Vergleich dazu tritt dieses Problem in der vorliegenden Erfindung nicht auf, weil die Mikroteile von Sauerstoff für sehr lange Zeitperioden im Wasser bleiben, in der Tat ist die Periode so lang, dass eventuelle Verluste in die Atmosphäre beispielsweise in Prozessen, in denen der Sauerstoff verbraucht wird, vernachlässigbar sind.

[0068] In anderen Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung umfassen die mikroporösen Hohlfasern die Webkette einer offenmaschigen Struktur.

[0069] Der Flüssigkeitseinlass **6** ([Fig. 2](#)) hat vorzugsweise eine abgerundete Ecke **48**, die ins Innere des Gehäuses **2** führt, und der Gas-/Flüssigkeitsgemischauslass **8** hat eine abgerundete Ecke **50**, die aus dem Innern des Gehäuses **2** führt.

[0070] Weitere Gase, die in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommen können, sind beispielsweise SO₂, O₃, N₂, CH₄, CO₂, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, F₂ und Cl.

[0071] Weitere Flüssigkeiten, die in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommen können, sind beispielsweise beliebige Säuren, Basen oder Kohlenwasserstoffe, die das Membranmaterial abweist.

[0072] Als weiteres Beispiel haben wir demonstriert, dass das erfindungsgemäße Verfahren auf die Infusion anderer Gase in kompatiblen Flüssigkeiten anwendbar ist. Kompatibilität beinhaltet einen Grad an Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit, und das Membranmaterial weist die Flüssigkeit ab.

[0073] Wenn beispielsweise dieselbe Vorrichtung des oben beschriebenen Typs für eine Infusion von Kohlendioxid in Wasser verwendet wird, dann lässt sich beobachten, dass der Gasverbrauch im Infusionsprozess, ermittelt mittels eines Durchflussmessers, der unmittelbar vor einem Infusionsgerät in der Gaseinlassleitung positioniert wird, zeigt, dass der Gasverbrauch etwa 100 Mal größer ist als der Verbrauch, wenn das infundierte Gas Sauerstoff ist. Dies steht im Einklang mit der theoretischen Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser relativ zu Sauerstoff und dem Henry'schen Gesetz. Die Fachperson wird somit erkennen, dass das erfindungsgemäße Verfahren auf andere wasserlösliche Gase extrapoliert werden kann. Dies würde beispielsweise auch anzeigen, dass das hierin beschriebene Verfahren in Bereichen wie pH-Regulierung zur Anwendung kommen kann.

[0074] Außerdem fällt, wenn ein Gerät wie das hierin beschriebene am Boden einer Wassersäule platziert und mit Schwefeldioxid auf einen Druck unterhalb der hydrostatischen Druckhöhe der Säule infundiert wird, und wenn die Zufuhr von Schwefeldioxid zu dem Gerät nachfolgend abgeschaltet wird, der Druck in der Gasleitung ab und zeigt so an, dass Schwefeldioxid vom Wasser absorbiert wird. Der Druck fällt weiter ab und nähert sich dem absoluten Vakuum, wenn die Wassermenge in der Säule ausreicht. Auch dies steht im Einklang mit der oben beschriebenen Theorie, da Schwefeldioxid in Wasser äußerst löslich ist. Demgemäß können aufgelöste Gase wie SO₂ und NO_x usw. eine wichtige Rolle beispielsweise in Mineralauslaugungsanwendungen spielen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Mischen eines Gases mit einer Flüssigkeit, durch die folgenden Schritte gekennzeichnet:
 - a) Inkontaktbringen einer Mischungsflüssigkeit in einem Gehäuse (2) mit einer Mischungsflüssigkeit abweisenden Seite (12) einer mikroporösen Membran (10), die effektive Porenpfaddurchmesser im Bereich von 0,01 bis 5 µm aufweist,
 - b) Inkontaktbringen eines Gases im Gehäuse mit der von der Flüssigkeit kontaktierten Seite gegenüber liegenden Seite der mikroporösen Membran,
 - c) Regulieren des Gas/Flüssigkeits-Druckverhältnisses im Gehäuse, so dass
 - i) der Gasdruck den Flüssigkeitsdruck nicht übersteigt und
 - ii) Flüssigkeit nicht durch die Membranmikroporen hindurchfließt,
 wobei separate mikroskopische Teile des Gases mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht werden, und
 - d) Befördern des so produzierten Gas/Flüssigkeits-Gemischs auf wenig Turbulenzen verursachende Weise von der Membran zu einem Aufnahmegefäß (24) dafür.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mikroporöse Membran (10) in der Form mehrerer gleicher mikroporöser Hohlfasern (27) ist und das Gas die Hohlfasern herunter geleitet wird, während die Flüssigkeit über die Flüssigkeit abweisenden äußeren Seiten (12) der Hohlfasern geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Porosität von mindestens 10% aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas/Flüssigkeits-Gemisch im Aufnahmegefäß (24) gefroren wird, um die Verweilzeit der separaten mikroskopischen Teile des Gases in der Flüssigkeit zu verlängern.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasdruck mindestens um 0,07 kg/cm² geringer als der der Flüssigkeit ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Gas um Sauerstoff und bei der Flüssigkeit um Wasser handelt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Gas um CO₂ und bei der Flüssigkeit um Wasser handelt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Gas um SO₂ und bei der Flüssigkeit um Wasser handelt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass: ein Gasablass (5) vom Gehäuse (2) vorgesehen ist; die mikroporöse Membran (10) in der Form mehrerer gleicher mikroporöser Hohlfasern (27) ist, die im Gehäuse zusammengebündelt sind; ein erstes Unterstützungsmittel (31) an einem Ende des Bündels vorliegt und das Ende des Bündels mit offenen Enden der Fasern an dem Ende des Bündels, das mit einem Gaseinlass (4) in Verbindung steht, abdichtet; ein zweites Unterstützungsmittel (32) am anderen Ende des Bündels vorliegt und das Ende des Bündels mit offenen Enden der Fasern an dem Ende des Bündels, das mit dem Gasablass (5) in Verbindung steht, abdichtet; und ein Flüssigkeitseinlass (6) und ein Gas/Flüssigkeits-Gemischablass (8) sich an gegenüber liegenden Seiten des Gehäuses befinden, damit Flüssigkeit über im Wesentlichen die gesamte Außenfläche der Fasern fließt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Bündel aus Fasern (27) die Webkette einer gewobenen, grobmaschigen Struktur umfasst und feste, Wasser abweisende Fasern (26) vorgesehen sind, die den Eintrag bilden, und die grobmaschige Struktur aufgespult ist, um das Bündel zu bilden.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

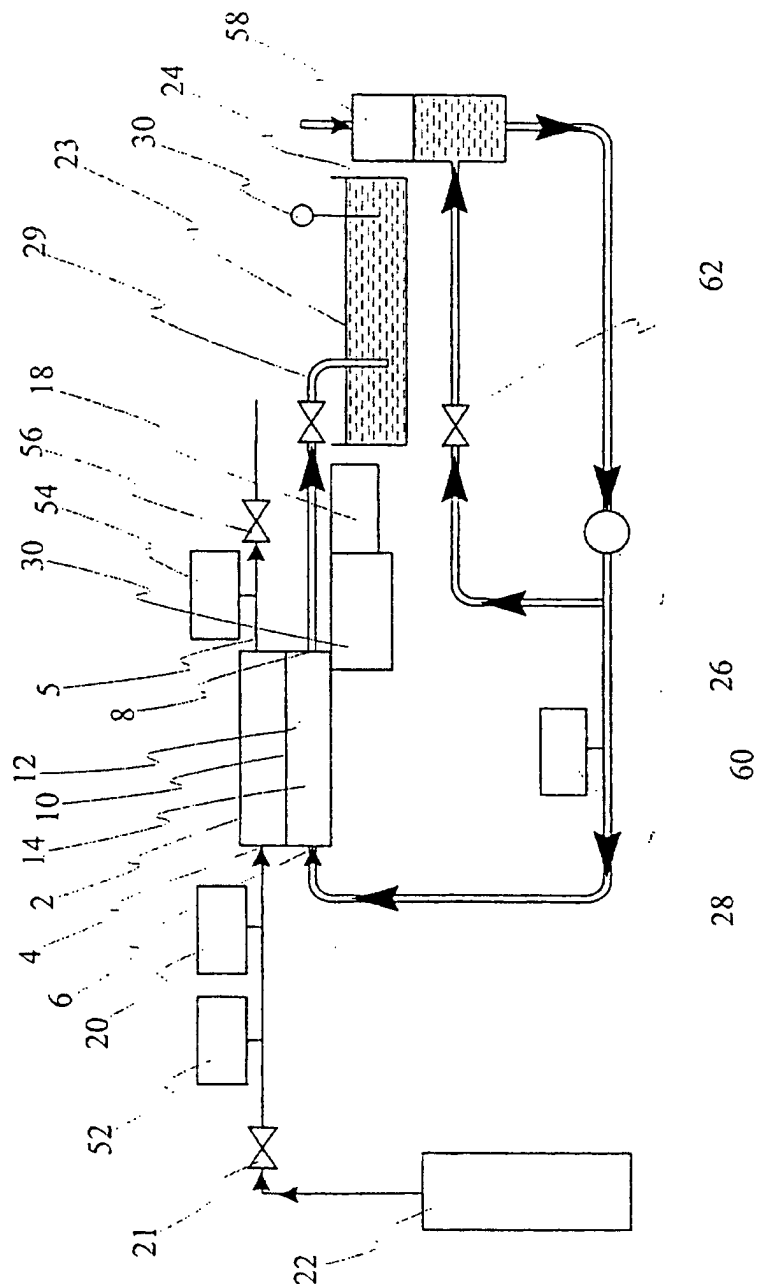


Fig. 1

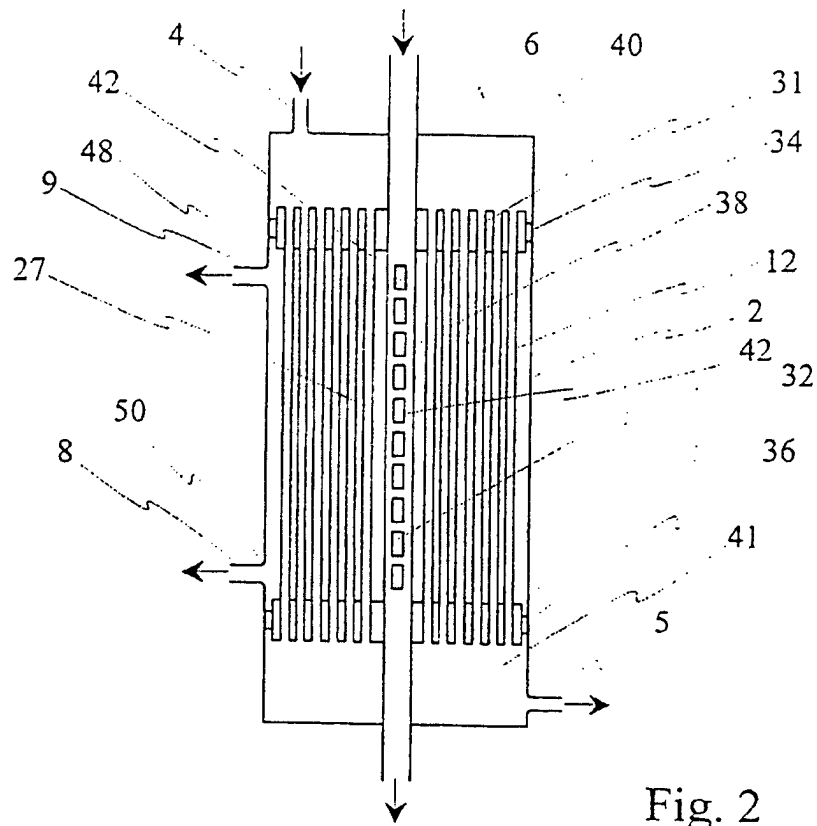


Fig. 2

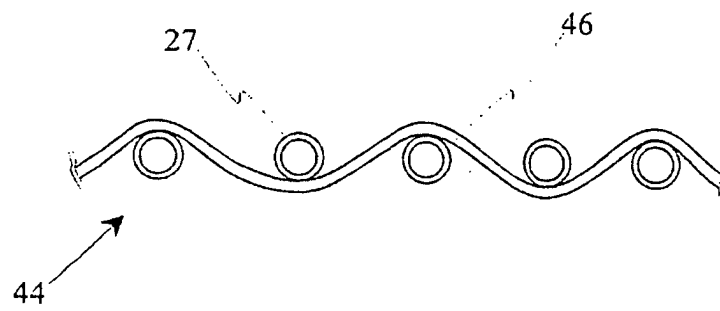


Fig. 3

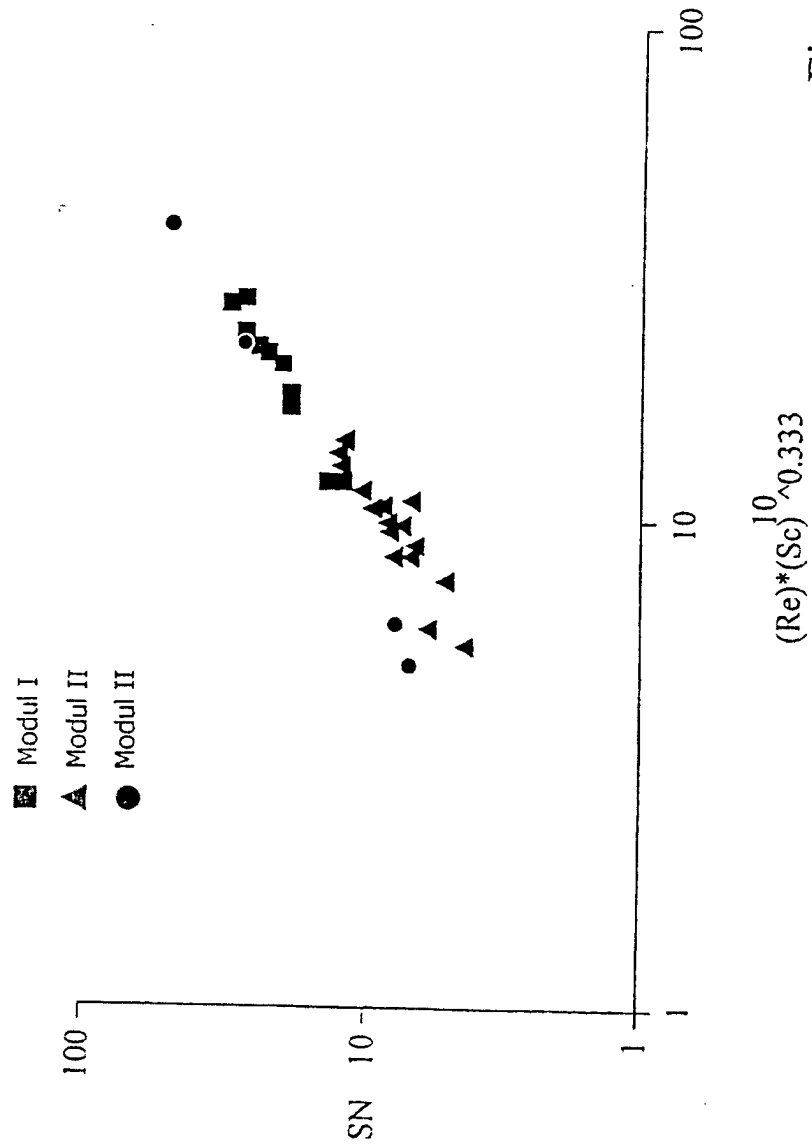


Fig. 4

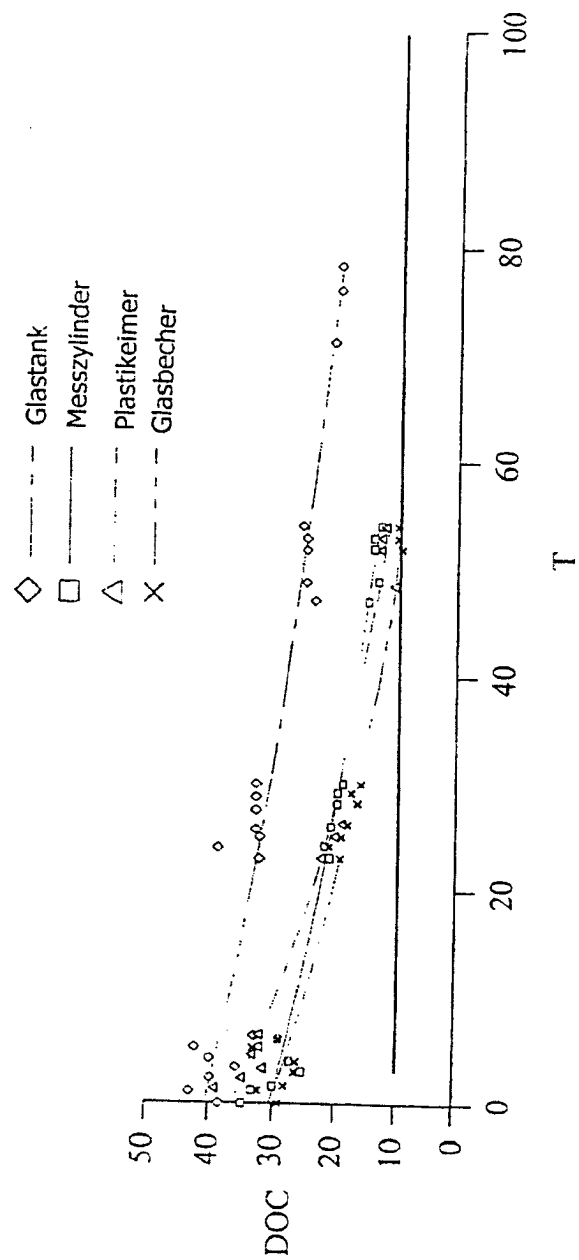


Fig. 5

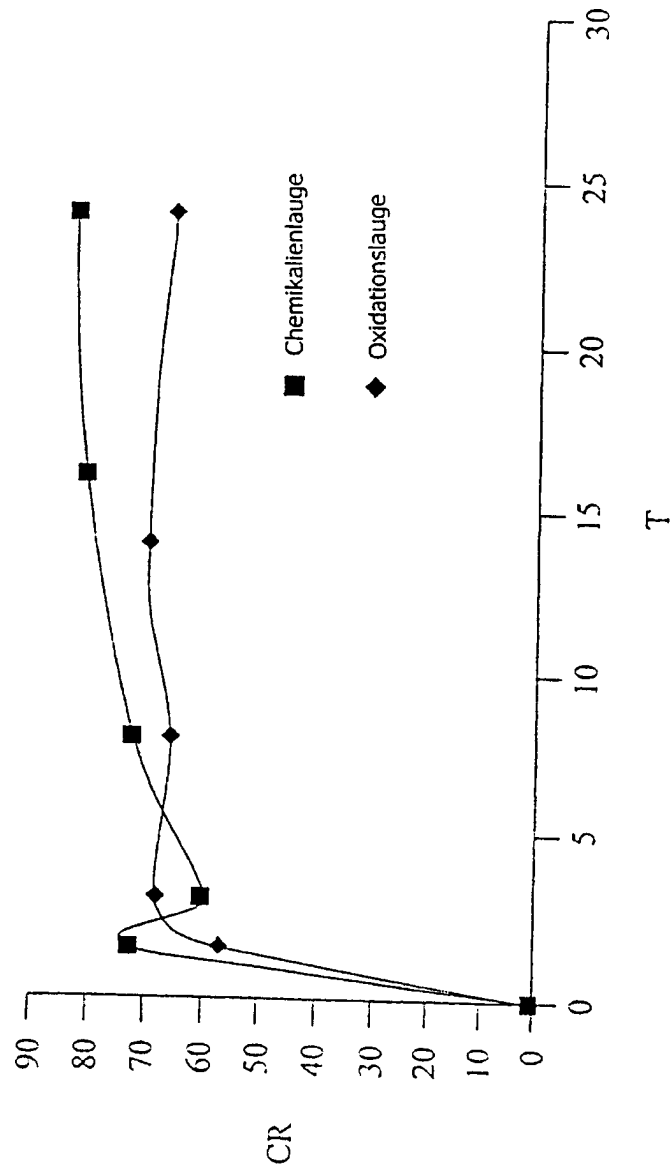


Fig. 6

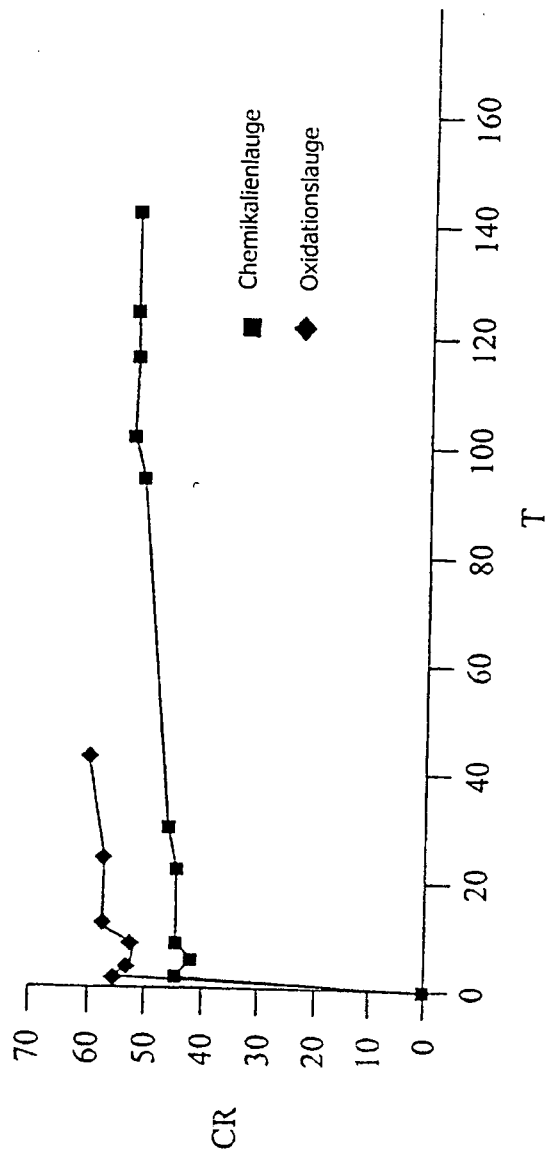


Fig. 7