



(11)

EP 3 401 018 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.11.2018 Patentblatt 2018/46

(51) Int Cl.:
B03C 1/032 ^(2006.01) **B03C 1/034** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18170810.8**

(22) Anmeldetag: **04.05.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **12.05.2017 DE 102017110371**

(71) Anmelder: **Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e.V.**
01069 Dresden (DE)

(72) Erfinder:
• **WASKE, Anja**
01159 Dresden (DE)
• **HARTMANN, Stefanie**
01187 Dresden (DE)

(74) Vertreter: **Rauschenbach, Marion**
Rauschenbach Patentanwälte
Bienertstrasse 15
01187 Dresden (DE)

(54) **VERFAHREN, VORRICHTUNG UND ANORDNUNG ZUR FILTRATION MAGNETISCHER PARTIKEL**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Umwelttechnik, Recyclingtechnik, Medizintechnik und Biotechnologie und betrifft ein Verfahren, Vorrichtung und Anordnung zur Filtration magnetischer Partikel.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren, eine Vorrichtung und Anordnung zur Filtration magnetischer Partikel bereitzustellen, mit dem und mit der eine Filtration magnetischer Partikel aus Flüssigkeiten oder Gasen erreicht wird und ein einfaches und kostengünstiges Reinigen und Regenerieren des Filters ermöglicht wird.

Die Aufgabe wird mit einer Vorrichtung und Anord-

nung zur Filtration magnetischer Partikel gelöst, die mindestens ein Filterelement und mindestens ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement enthält, wobei das Filterelement mindestens überwiegend ein thermisch schaltbares magnetisches Material mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist.

Die Vorrichtung, Anordnung und das Verfahren können zur Reinigung von Abgasen, Abwässern und Schläcken oder zur Separation von mit magnetischen Partikeln funktionalisierten pharmazeutischen Rückständen aus kontaminierten Flüssigkeiten oder Gasen eingesetzt werden.

EP 3 401 018 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Umwelttechnik, Recyclingtechnik, Medizintechnik und Biotechnologie und betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung und Anordnung zur Filtration magnetischer Partikel. Die Vorrichtung, Anordnung und das Verfahren zur Filtration magnetischer Partikel können zur Separation von magnetischen Partikeln aus flüssigen oder gasförmigen Medien eingesetzt werden, beispielsweise zur Reinigung von industriellen Abgasen, Abwässern und Schlacken, die mit magnetischen Partikeln verunreinigt sind, oder zur Separation von mit magnetischen Partikeln funktionalisierte pharmazeutische Rückstände aus kontaminierten Flüssigkeiten oder Gasen.

[0002] Unter Filtration wird allgemein ein Verfahren zur Trennung, Separation oder Reinigung von Stoffen aus Flüssigkeiten oder Gasen verstanden. Bei der magnetischen Filtration strömt eine mit magnetischen Partikeln der magnetischen Suszeptibilität χ beladene Flüssigkeit oder ein mit magnetischen Partikeln beladenes Gas durch ein Filterelement, wobei das Filterelement ein Filterbett aus magnetischen oder magnetisierbaren, in der Regel ferro- bzw. ferrimagnetischen, Materialien aufweist. Derartige Filterelemente mit einem aus magnetischem oder magnetisierbarem Material bestehenden Filterbett befinden sich dabei in einem von außen angelegten Magnetfeld B , wobei das Magnetfeld das Filterelement durchdringt und entweder parallel, senkrecht oder in einem beliebigen anderen Winkel zur Strömungsrichtung ausgerichtet ist. Die magnetischen Filterstrukturen bestehen üblicherweise aus Materialien, die bei Betriebstemperatur des Filters ferro- bzw. ferrimagnetisch sind. Derartige Materialien sind beispielsweise Eisen, Nickel, Permalloy oder Edelstahl. Das von außen angelegte Magnetfeld wird durch das magnetische oder magnetisierbare Material des Filterbetts de-homogenisiert, wodurch insbesondere bei kleiner werdenden Filterstrukturen hohe Gradientenfelder außerhalb der magnetischen oder magnetisierbaren Materialien im Filter entstehen. Diese magnetischen Gradientenfelder erzeugen eine magnetische Kraft (magnetic field gradient force density

$$\vec{f}_m = \frac{\chi}{\mu_0} (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{B},$$

die auf die in der Flüssigkeit oder dem Gas befindlichen magnetischen Partikel mit der magnetischen Suszeptibilität χ wirkt, sodass sich diese in Richtung des Gradienten bewegen, auf diese Weise zur Oberfläche des Filtermaterials gezogen und dort aufgrund magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung festgehalten werden. Die Bewegung und die Anhaftung der magnetischen Partikel im magnetischen Filter hängt wesentlich von der Größe des Magnetfeldes und der Magnetfeldgradienten $(\vec{B} \cdot \nabla) \vec{B}$ sowie von der Partikelgröße und ihren magnetischen Suszeptibilität χ ab, wobei die auf die magnetischen Partikel anziehend wirkenden magnetischen Dipolkräfte größer sein müssen, als die Summe der Fluidwiderstands-, Gravitations-, Trägheits- und

Diffusionskräfte, die ebenfalls auf die magnetischen Partikel wirken, wenn sie durch den magnetischen Filter strömen.

[0003] Wird bei der magnetischen Filtration das äußere Magnetfeld entfernt, so reduziert sich bei Vorliegen eines ferro- bzw. ferrimagnetisch geordneten Filtermaterials dessen Magnetisierung, wodurch sich auch die Stärke der Gradientenfelder verringert. Dadurch können sich zum einen weitere Partikel schlechter an der Oberfläche des Filtermaterials anlagern, da sie weniger stark angezogen werden, zum anderen lösen sich die an der Oberfläche des Filtermaterials adsorbierten Partikel aufgrund der reduzierten magnetischen Wechselwirkung leichter und können beispielsweise durch kräftiges Spülen aus dem Filter austragen werden.

[0004] Im ferro- bzw. ferrimagnetisch geordneten Zustand weist ein Material in der Regel auch ohne äußeres Feld bereits hohe Werte der Magnetisierung auf. In einem äußeren Magnetfeld werden die in diesem Material vorhandenen ferro- bzw. ferrimagnetisch geordneten Domänen ausgerichtet, was nur noch wenig Energie benötigt, sodass die Sättigungsmagnetisierung bereits in sehr kleinen äußeren Feldern erreicht wird. Deshalb werden bei der magnetischen Filtration ferromagnetisch geordnete Verbindungen als Filtermaterialien eingesetzt, da bereits beim Anlegen eines sehr kleinen Magnetfeldes die volle Filterwirkung erzielt werden kann.

[0005] Liegt ein Material in einem paramagnetischen, also magnetisch ungeordneten Zustand vor, so sind die magnetischen Momente willkürlich angeordnet und es gibt keine magnetisch geordneten Domänen. Ohne äußeres Magnetfeld verschwindet die Magnetisierung des Materials. Das Ausrichten der magnetischen Momente in einem äußeren Feld benötigt sehr viel Energie, sodass die Sättigungsmagnetisierung nur in sehr hohen Feldern erreicht werden kann. Solche paramagnetischen Verbindungen eignen sich in der Regel nicht zum Einsatz als Filtermaterial, da eine ausreichende Filterwirkung nicht, oder nur in sehr hohen äußeren Magnetfeldern erzielt werden kann.

[0006] Der Übergang zwischen dem magnetisch geordneten Zustand und dem ungeordneten, paramagnetischen Zustand in einem Material erfolgt bei der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c , wobei das Material bei $T < T_c$ im geordneten Zustand mit hoher Magnetisierung und bei $T > T_c$ im ungeordneten Zustand mit Magnetisierung Null vorliegt.

[0007] Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Lösungen zur Filtration magnetischer Partikel bekannt.

[0008] Aus der EP 0056 717 B1 ist eine Vorrichtung zum Abfiltrieren einer magnetisch suszeptiblen Substanz in einer Flüssigkeit bekannt, in der die Flüssigkeit durch eine Matrix aus magnetisierbarem Material geleitet wird, die, wenn sie magnetisiert ist, eine Anzahl von Gebieten mit einem hohen Gradienten des magnetischen Feldes liefert, um darin die Substanz aus der Flüssigkeit einzufangen, und bei der eine externe Magnetkreiseinrichtung zum Magnetisieren der Matrix einen magnetischen Leiter

aufweist, der mit der Matrix und mit einer Felderzeugungsspule, die mit einem zeitlich sich zyklisch ändernden elektrischen Strom erregbar ist, einen geschlossenen Magnetkreis bildet. Die externe Magnetkreiseinrichtung weist wenigstens einen harten oder halbharten Magnet auf, der in Reihe mit der Matrix in dem Magnetkreis angeordnet ist, um darin ein Magnetfeld zu erzeugen, das ausreichend ist, um die Matrix magnetisiert zu halten, wenn der durch die Felderzeugungsspule laufende elektrische Strom während jeder Periode seines zyklischen Wechsels abfällt.

[0009] Weiterhin bekannt aus der DE 31 02 414 A1 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reinigung einer magnetischen Trennvorrichtung, bei dem in Gegenwart eines auf eine Filtermatrix wirkendes Magnetfeld eine Reinigungsflüssigkeit durch die Filtermatrix geleitet wird, die auf eine Temperatur oberhalb der Curie-Temperatur des die Filtermatrix bildenden Materials geheizt wird. Das Material der Filtermatrix können dabei rostfreier Stahl, Nickel, Kobalt oder elementares Gadolinium sein.

[0010] Nachteilig bei den aus dem Stand der Technik bekannten Lösungen ist, dass durch Abschalten des äußeren Magnetfeldes die Filterwirkung zwar reduziert, aber nicht vollständig ausgeschaltet wird. Dabei noch vorhandene restliche magnetische Kräfte wirken in nachteiliger Weise weiterhin auf die an der Oberfläche des Filtermaterials adsorbierten Partikel, sodass eine Austragung der Partikel nach Beendigung des Filterprozesses verhindert oder erschwert wird und in nachteiliger Weise keine vollständige Regeneration des Filters möglich ist. Damit ist das Reinigen eines solchen magnetischen Filters aufwendig und kostenintensiv. Zudem ist nachteilig, dass bei den aus dem Stand der Technik bekannten Lösungen durch das An- und Abschalten eines äußeren Magnetfeldes die Filterwirkung weder zeitlich noch räumlich definiert gesteuert werden kann.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung und Anordnung zur Filtration magnetischer Partikel bereitzustellen, mit dem und mit der eine Filtration magnetischer Partikel aus Flüssigkeiten oder Gasen erreicht wird, bei dem unabhängig von der Änderung eines äußeren Magnetfeldes ein zeitlich und räumlich definiertes vollständiges An- und Abschalten der magnetischen Filterwirkung erzielt wird. Außerdem ist es Aufgabe der Erfindung, ein einfaches und kostengünstiges Regenerieren und Reinigen des Filters für magnetische Partikel nach Beendigung des Filtrationsprozesses zu ermöglichen.

[0012] Die Aufgabe der Erfindung wird mit den Merkmalen der Patentansprüche gelöst, wobei die abhängigen Patentansprüche vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung angeben.

[0013] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einer Vorrichtung zur Filtration magnetischer Partikel gelöst, enthaltend mindestens ein Filterelement und mindestens ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement, wobei das Filterelement mindestens überwiegend ein thermisch schaltbares magnetisches Material mit einem magneti-

schen Phasenübergang erster Ordnung aufweist, wobei vorteilhafterweise das Filterelement vollständig aus einem thermisch schaltbaren magnetischen Material mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung besteht.

[0014] Vorteilhafterweise weist das thermisch schaltbare magnetische Material einen magnetischen Phasenübergang mit einer magnetischen Phasenübergangstemperatur T_c von -196°C bis 100°C , besonders vorteilhaft von $+15^\circ\text{C}$ bis $+50^\circ\text{C}$ auf.

[0015] In einer vorteilhaften Ausführungsform ist das thermisch schaltbare magnetische Material ein magnetokalorisch aktives Material mit einer Kristallstruktur vom Typ NaZn_{13} , besonders vorteilhaft eine Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{R}_a\text{Fe}_{100-a-x-y-z}\text{T}_x\text{M}_y\text{L}_z$ mit $\text{R} = \text{La}$ oder eine Kombination von La mit Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und/oder Y, T = mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu und/oder Zn, $\text{M} = \text{Al}$, Si, P, Ga, Ge, In und/oder Sn, $\text{L} = \text{H}$, B, C und/oder N mit $5 \leq a \leq 11$ und $0 \leq x \leq 12$ und $2 \leq y \leq 20$ und $0 \leq z \leq 18$, (alles in Atom-%).

[0016] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist das thermisch schaltbare magnetische Material eine magnetokalorisch aktive Mn-Fe-P-Verbindung mit einer hexagonalen Fe_2P -Struktur entsprechend der Zusammensetzung $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_{2+z}\text{P}_{1-y}(\text{A})_y$ ist, wobei A mindestens ein Element von Si, Ge, As mit $0,5 \leq x \leq 1$ und $0,3 \leq y \leq 0,8$ und $-0,1 \leq z \leq 0,1$, besonders vorteilhaft $\text{MnFeP}_{1-y}(\text{Si,Ge})_y$ mit $0,3 \leq y \leq 0,55$.

[0017] Und in noch einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist das thermisch schaltbare magnetische Material eine magnetokalorisch aktive ternäre Gd-basierte intermetallische Verbindung der Zusammensetzung $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, mit besonders vorteilhaft $0 \leq x \leq 0,5$, und ganz besonders vorteilhaft ist ein weiteres weichmagnetisches Legierungselement wie Mn, Fe, Co, Ni oder Ga enthalten.

[0018] Ebenfalls eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist es, wenn das thermisch schaltbare magnetische Material eine magnetokalorisch aktive Heusler-Legierung der Zusammensetzung X_2YZ ist, wobei X mindestens ein Element aus der Gruppe der Übergangsmetalle und Y mindestens ein Element aus der Gruppe der Übergangsmetalle oder der Gruppe der Seltenen Erden oder der Gruppe der Erdalkalimetalle und Z mindestens ein Element aus den Gruppen IIIA-VA des Periodensystems ist, besonders vorteilhaft $\text{X} = \text{Ni}$ und $\text{Y} = \text{Mn}$ und $\text{Z} = \text{Ga}$, Sn, In, Co, Sb, ist.

[0019] Und ebenfalls eine vorteilhafte Ausführungsform ist es, wenn das thermisch schaltbare magnetische Material ein Mn-basiertes Antiperowskit, das eine Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{Mn}_{3+x}\text{A}_{1-x}\text{B}$ aufweist, ist, wobei A mindestens ein Element aus der Gruppe Ni, Sn, Ga, Ge, Cu und Zn ist und B mindestens ein Element aus der Gruppe N und C ist, wobei $0 \leq x \leq 1$ ist, und wobei besonders vorteilhaft die Verbindungen Mn_3GaC oder Mn_3SnC sind.

[0020] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist das thermisch schaltbare magnetische Material ein magnetokalorisch aktives oxidisches Perowskit, besonders vorteilhaft ein Manganit mit der Zusammensetzung $R_{1-x}A_xMnO_3$, wobei R mindestens ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden und A mindestens ein Element aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle ist, mit $0,1 \leq x \leq 0,5$, und ganz besonders vorteilhaft R ein Element ausgewählt aus La, Pr, Nd, Eu oder Sm und A ausgewählt aus Na, K, Ca, Sr, Ba, oder Pb.

[0021] Und auch ist vorteilhaft, wenn das thermisch schaltbare magnetische Material ein zweischichtiges oxidisches Perowskit vom Typ $A_3B_2O_7$, besonders vorteilhaft eine Zusammensetzung gemäß $La_{1,6}Ca_{1,4}Mn_2O_7$ oder $La_{2,5-x}K_{0,5+x}Mn_2O_{7+\delta}$ mit $0 \leq x \leq 0,5$ ist, oder wenn das thermisch schaltbare magnetische Material ein oxidisches Doppelperowskit vom Typ $A_2B'B''O_6$ ist, wobei A mindestens ein Element aus der Gruppe von Sr, Ba, Ca, B' mindestens ein Element aus der Gruppe von Fe, Cr, Mn, Co, Y und B'' mindestens ein Element aus der Gruppe von Mo, Re, W, Ru ist.

[0022] Und ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn das thermisch schaltbare magnetische Material eine binäre Gd-Verbindung gemäß der Zusammensetzung $Gd_{100-x}A_x$, wobei A = Y und/oder Tb und $0 \leq x \leq 0,1$ ist.

[0023] Vorteilhafterweise liegt das thermisch schaltbare magnetische Material in Form von Drähten, Fäden, Kugeln, Stäben und/oder als Gitter vor.

[0024] Besonders vorteilhaft ist es, wenn das thermisch schaltbare magnetische Material mindestens eine zusätzliche Passivierungsschicht auf der Oberfläche aufweist, wobei vorteilhafterweise die Passivierungsschicht ein Polymer, ein keramisches Material, ein Metall oder Halbmetall, ein Metall- oder Halbmetalloxid und/oder Kombinationen davon ist.

[0025] In vorteilhafter Weise ist das ein Magnetfeld erzeugende Bauelement ein Permanentmagnet, Elektromagnet und/oder supraleitender Magnet.

[0026] Vorteilhafterweise ist zur Temperierung des thermisch schaltbaren magnetischen Materials ein Heiz- und/oder Kühlelement vorhanden.

[0027] Des Weiteren wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch eine Anordnung zur Filtration magnetischer Partikel gelöst, enthaltend mindestens zwei in Verbindung stehende Vorrichtungen zur Filtration magnetischer Partikel, wobei jede Vorrichtung mindestens ein Filterelement und mindestens ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement enthalten, wobei das jeweils mindestens eine Filterelement mindestens überwiegend ein thermisch schaltbares magnetisches Material mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist und die Filterelemente der mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen zur Filtration von magnetischen Partikeln unterschiedliche thermisch schaltbare magnetische Materialien aufweisen, die jeweils einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweisen.

[0028] Vorteilhafterweise weisen die Filterelemente

der mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen zur Filtration von magnetischen Partikeln unterschiedliche thermisch schaltbare magnetische Materialien auf.

[0029] Ebenfalls vorteilhaft ist es wenn die thermisch schaltbaren magnetischen Materialien der mindestens zwei Vorrichtungen unterschiedliche magnetische Phasenübergangs-Temperaturen T_c , geometrische Formen, Strukturgrößen und/oder longitudinaler Ausdehnungen aufweisen.

[0030] Und auch vorteilhaft ist es, wenn neben den mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen weitere mindestens zwei in Verbindung stehende Vorrichtungen vorhanden sind.

[0031] Vorteilhafterweise ist bei der erfindungsgemäßen Anordnung bei jeder Vorrichtung mindestens ein Heiz- und/oder Kühlelement vorhanden.

[0032] Außerdem wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch ein Verfahren zur Filtration magnetischer Partikel gelöst, beim dem durch ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement ein äußeres statisches Magnetfeld erzeugt wird, dass ein Filterelement mindestens überwiegend durchdringt, und bei dem das thermisch schaltbare magnetische Material des Filterelementes einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist und auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiert wird, anschließend eine magnetische Partikel enthaltende Flüssigkeit oder ein magnetische Partikel enthaltendes Gas durch das Filterelement geleitet wird und dabei magnetische Partikel mindestens auf Bereichen der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials adsorbiert werden, und anschließend das Filtrat durch mindestens eine weitere Vorrichtung zur Filtration magnetischer Partikel geleitet wird, deren thermisch schaltbares magnetisches Material ebenfalls einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist und auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiert wird, und dabei magnetische Partikel mindestens auf Bereichen der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials der mindestens einen weiteren Vorrichtung adsorbiert werden, nachfolgend mindestens ein auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiertes thermisch schaltbares magnetisches Material auf eine Temperatur oberhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c mindestens einer Vorrichtung erwärmt wird, und anschließend die mindestens auf Bereichen der Oberflächen adsorbierten magnetischen Partikel mittels einer Flüssigkeit oder eines Gases aus mindestens einer Vorrichtung ausgetragen werden.

[0033] Vorteilhafterweise wird die Temperierung des thermisch schaltbaren magnetischen Materials durch ein Heizelement und/oder Kühlelement und/oder durch die magnetischen Partikel enthaltende Flüssigkeit und/oder durch das magnetische Partikel enthaltende Gas realisiert.

[0034] Ebenfalls vorteilhafterweise werden neben den mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen weitere mindestens zwei in Verbindung stehende Vorrichtungen parallel geschaltet.

[0035] Und besonders vorteilhaft ist es, wenn die magnetischen Partikel aus den mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen zeitlich versetzt ausge-
tragen werden.

[0036] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie der erfindungsgemäßen Vorrichtung und Anordnung zur Filtration magnetischer Partikel wird eine Filtration magnetischer Partikel aus Flüssigkeiten oder Gasen erreicht, mit der unabhängig von der Änderung eines äußeren Magnetfeldes ein zeitlich und räumlich definiertes vollständiges An- und Abschalten der magnetischen Filterwirkung erzielt wird. Außerdem wird ein einfaches und kostengünstiges Regenerieren und Reinigen des Filters für magnetische Partikel nach Beendigung des Filtrationsprozesses ermöglicht.

[0037] Erreicht wird dies durch eine Vorrichtung, die mindestens ein Filterelement und mindestens ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement enthält, wobei das Filterelement mindestens überwiegend ein thermisch schaltbares magnetisches Material aufweist, was einen magnetischen Phasenübergang mit einer magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c nahe der Betriebstemperatur T_B des Filters aufweist und sich dieser magnetische Phasenübergang dadurch auszeichnet, dass die Werte der Magnetisierung des Materials einen großen Unterschied zwischen dem magnetisch geordneten Zustand bei $T < T_c$ mit hohen Werten der Magnetisierung im Vergleich zum paramagnetischen Zustand bei $T > T_c$ mit niedrigen Werten der Magnetisierung aufweisen, dass die starke Änderung der Magnetisierung in einem sehr engen Temperaturbereich von wenigen Kelvin auftritt und dass die magnetische Phasenübergangs-Temperatur T_c auf die Betriebstemperatur des Filters angepasst werden kann. Dies wird durch ein Filterelement erreicht, dass mindestens überwiegend ein thermisch schaltbares magnetisches Material als Filtermaterial mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist.

[0038] Im Rahmen der Erfindung sollen unter der Bezeichnung "magnetische Partikel" neben magnetischen Feststoffpartikeln auch weitere Spezies wie organische Moleküle oder Komplexe, die magnetisch funktionalisiert sind oder magnetische Verbindungen oder Elemente enthalten, sowie magnetische Ionen verstanden werden, bzw. Agglomerate oder Cluster dieser Spezies, die eine Partikelgröße im mikro-, nano- und picometer-Bereich aufweisen und insbesondere, aber nicht ausschließlich paramagnetisch, superparamagnetisch oder ferrimagnetisch sind.

[0039] Außerdem soll im Rahmen der Erfindung unter der Formulierung "mindestens überwiegend" verstanden werden, dass das Material des Filterelementes einen Anteil von thermisch schaltbarem magnetischen Materials von mehr als 50% aufweist.

[0040] Im Rahmen der Erfindung soll unter Filterelement insbesondere das thermisch schaltbare magnetische Material verstanden werden, wobei das thermisch schaltbare magnetische Material in einer Begrenzung, einem Kanal oder Einhausung angeordnet sein kann.

[0041] Eine Filtration der magnetischen Partikel in der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird dadurch erreicht, dass eine mit magnetischen Partikeln beladene Flüssigkeit oder ein mit magnetischen Partikeln beladenes Gas durch das Filterelement geleitet wird, dass mindestens überwiegend thermisch schaltbares magnetisches Material aufweist, welches einen magnetischen Phasenübergang mit einer magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c oberhalb der Betriebstemperatur T_B des Filters aufweist, sodass sich das thermisch schaltbare magnetische Filtermaterial in einem magnetisch geordneten Zustand mit hoher Magnetisierung befindet. Das Filterelement ist mindestens überwiegend innerhalb eines von außen angelegten Magnetfeldes angeordnet, das durch ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement realisiert wird, wobei das äußere Magnetfeld entweder parallel, senkrecht oder in einem beliebigen anderen Winkel zur Strömungsrichtung ausgerichtet sein kann. Im erfindungsgemäßen Filterelement wird das äußere Magnetfeld de-homogenisiert, wodurch hohe Gradienten des Magnetfeldes an der Oberfläche des sich im magnetisch geordneten Zustand befindlichen thermisch schaltbaren magnetischen Filtermaterials entstehen. Die in der Flüssigkeit oder dem Gas befindlichen magnetischen Partikel werden in Richtung des Magnetfeldgradienten zur Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Filtermaterials gezogen und dort aufgrund magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung adsorbiert.

[0042] Ein vollständiges Abschalten der magnetischen Filterwirkung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird dadurch erreicht, dass durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur T_B des Filters oberhalb der magnetischen Phasenübergangstemperatur T_c das thermisch schaltbare magnetische Filtermaterial in einen magnetisch ungeordneten, paramagnetischen Zustand mit verschwindender Magnetisierung überführt wird, wobei die benötigte Temperaturänderung im Bereich weniger Kelvin liegt, und wodurch die durch das von außen angelegte Magnetfeld induzierten Gradientenfelder an der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Filtermaterials verschwinden. Die auf der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials adsorbierten magnetischen Partikel lösen sich aufgrund der fehlenden magnetischen Wechselwirkung und können gezielt wieder aus dem Filterelement über eine Flüssigkeit oder ein Gas ausgetragen werden. Die Flüssigkeit oder das Gas mit den ausgetragenen magnetischen Partikeln kann anschließend beispielsweise in einer konzentrierten Lösung außerhalb der Vorrichtung aufgefangen werden. Dies hat den Vorteil, dass eine Demontage und Entnahme des Filterelementes aus der Vorrichtung damit nicht notwendig ist, wodurch besonders einfach und kostengünstig eine Wiedergewinnung der gefilterten magneti-

schen Partikel sowie eine Reinigung und vollständige Regenerierung des Filters ermöglicht wird.

[0043] Erfindungsgemäß ist somit bereits mit einer geringen Temperaturänderung ΔT ohne Änderung des von außen angelegten Magnetfeldes ein An- oder Abschalten der Filterfunktion der Vorrichtung realisierbar, wodurch eine wesentlich höhere Magnetisierungsänderung und damit magnetische Kräfte auf die magnetischen Partikel für die Filtration erreicht werden.

[0044] Von besonderer Bedeutung ist, dass stets ein thermisch schaltbares magnetisches Material als Filtermaterial eingesetzt wird, dass einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist. Bei derartigen thermisch schaltbaren Materialien, die erst seit 1997 bekannt sind, ist der magnetische Ordnungsübergang an eine Änderung des Kristallgitters gekoppelt. Dadurch entsteht ein besonders starker Sprung in der Magnetisierung rund um die kritische Phasenübergangstemperatur T_c , wodurch ein schnelles An- und Abschalten der Filterwirkung bei nur geringer Temperaturänderung im Bereich weniger Kelvin in der erfindungsgemäßen Vorrichtung erreicht wird. Dies führt zu einer besonders effektiven Filterwirkung und Regeneration des Filters, da restliche magnetische Kräfte beim Abschalten des Filters nicht mehr am Filtermaterial nachwirken. Dadurch wird eine vollständige Austragung der Partikel bei geringer Temperaturänderung und Überschreiten der magnetischen Phasenübergangstemperatur T_c ermöglicht.

[0045] Ein periodisches An- und Abschalten der magnetischen Filterwirkung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird dadurch erreicht, dass durch ein periodisches Erwärmen und Abkühlen des Filterelements das thermisch schaltbare magnetische Material reversibel zwischen einem magnetisch geordneten Zustand mit hoher Magnetisierung bei $T_B < T_c$ und einem magnetisch ungeordneten Zustand mit verschwindender Magnetisierung bei $T_B > T_c$ geschaltet werden kann.

[0046] Eine besonders vorteilhafte und effektive Filtration magnetischer Partikel wird dann erreicht, wenn das Filterelement vollständig aus einem thermisch schaltbaren magnetischen Material besteht.

[0047] Ein besonders einfaches und schnelles An- und Abschalten der Filterfunktion der Vorrichtung wird dann erreicht, wenn das thermisch schaltbare magnetische Material einen magnetischen Phasenübergang mit einer magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c von -196°C bis 100°C , besonders vorteilhaft von $+15^\circ\text{C}$ bis $+50^\circ\text{C}$ aufweist.

[0048] Vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare magnetische Material ein magnetokalorisch aktives Material, das eine Kristallstruktur vom Typ NaZn_{13} aufweist, wobei besonders vorteilhaft das thermisch schaltbare magnetische Material eine Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{R}_a\text{Fe}_{100-a-x-y-z}\text{T}_x\text{M}_y\text{L}_z$ mit $\text{R} = \text{La}$ oder eine Kombination von La mit Ce , Pr , Nd , Sm , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu und/oder Y , $\text{T} =$ mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Sc , Ti , V , Cr , Mn , Co , Ni , Cu und/oder Zn , $\text{M} = \text{Al}$, Si , P , Ga , Ge , In und/oder Sn , $\text{L} =$

H , B , C und/oder N , und wobei weiterhin $5 \leq a \leq 11$ und $0 \leq x \leq 12$ und $2 \leq y \leq 20$ und $0 \leq z \leq 18$, (alles in Atom-%), aufweist.

[0049] Vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare magnetische Material eine magnetokalorisch aktive Mn-Fe-P -Verbindung mit einer hexagonalen Fe_2P -Struktur entsprechend der Zusammensetzung $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_{2+z}\text{P}_{1-y}(\text{A})_y$, wobei A mindestens ein Element von Si , Ge , As ist mit $0,5 \leq x \leq 1$ und $0,3 \leq y \leq 0,8$ und $-0,1 \leq z \leq 0,1$, und besonders vorteilhaft die Zusammensetzung $\text{MnFeP}_{1-y}(\text{Si,Ge})_y$ mit $0,3 \leq y \leq 0,55$ ist.

[0050] Vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare magnetische Material eine magnetokalorisch aktive ternäre Gd -basierte intermetallische Verbindung entsprechend der Zusammensetzung $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, mit besonders vorteilhaft $0 \leq x \leq 0,5$ ist, und ganz besonders vorteilhaft ein weiteres weichmagnetisches Legierungselement wie Mn , Fe , Co , Ni oder Ga enthalten ist.

[0051] Vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare magnetische Material eine magnetokalorisch aktive Heusler-Legierung, die eine Zusammensetzung entsprechend der allgemeinen Formel X_2YZ aufweist, wobei X mindestens ein Element aus der Gruppe der Übergangsmetalle enthält und Y mindestens ein Element aus der Gruppe der Übergangsmetalle, der Gruppe der Seltenen Erden oder der Gruppe der Erdalkalimetalle ist. Besonders vorteilhaft ist $\text{X} = \text{Ni}$ und $\text{Y} = \text{Mn}$. Weiterhin vorteilhaft ist Z mindestens ein Element aus den Gruppen IIIA-VA des Periodensystems, wobei besonders vorteilhaft $\text{Z} = \text{Ga}$, Sn , In , Co , Sb ist.

[0052] Vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare magnetische Material ein Mn -basiertes Antiperowskit, das eine Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{Mn}_{3+x}\text{A}_{1-x}\text{B}$ aufweist, wobei A mindestens ein Element aus der Gruppe Ni , Sn , Ga , Ge , Cu , Zn enthält, wobei weiterhin B mindestens ein Element aus der Gruppe N , C enthält und wobei $0 \leq x \leq 1$, wobei besonders vorteilhaft die Verbindungen Mn_3GaC und Mn_3SnC sind.

[0053] Vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare magnetische Material ein magnetokalorisch aktives oxidisches Perowskit, insbesondere vorteilhaft ein Manganit mit der Zusammensetzung $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, wobei R mindestens ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden wie La , Pr , Nd , Eu oder Sm ist, und A mindestens ein Element aus der Gruppe Alkali- oder Erdalkalimetalle wie Na , K , Ca , Sr , Ba , oder Pb ist und $0,1 \leq x \leq 0,5$.

[0054] Ebenfalls vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare Material ein zweischichtiges oxidisches Perowskit vom Typ $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$, besonders vorteilhaft eine Zusammensetzung gemäß $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{1,4}\text{Mn}_2\text{O}_7$ oder $\text{La}_{2,5-x}\text{K}_{0,5+x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ mit $0 \leq x \leq 0,5$.

[0055] Ebenfalls vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare Material ein oxidisches Doppelperowskit vom Typ $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, wobei A mindestens ein Element aus der Gruppe von Sr , Ba , Ca , wobei B' mindestens ein Element aus der Gruppe von Fe , Cr , Mn , Co , Y ist, wobei B'' mindestens ein Element aus der Gruppe von Mo , Re , W , Ru ist.

[0056] Vorteilhafterweise ist das thermisch schaltbare magnetische Material eine binäre Gd-Verbindung gemäß der Zusammensetzung $Gd_{100-x}A_x$, wobei $A = Y$ und/oder Tb und $0 \leq x \leq 0,1$.

[0057] Vorteilhaft ist es auch, wenn das thermisch schaltbare magnetische Material in Form von Drähten, Fäden, Kugeln, Stäben und/oder als Gitter vorliegt. Damit werden besonders vorteilhafte Formen des thermisch schaltbaren magnetischen Materials bereitgestellt, mit denen besonders starke magnetische Gradientenfelder im Filterelement erzeugt werden können, wodurch eine besonders hohe und effektive Filtration magnetischer Partikel aus Flüssigkeiten und Gasen erreicht wird.

[0058] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform weist das thermisch schaltbare magnetische Material mindestens eine zusätzliche Passivierungsschicht auf der Oberfläche auf, wobei die Passivierungsschicht ein Polymer, ein keramisches Material, Metall, Halbmetall, Metalloxid, Halbmetalloxid und/oder Kombinationen davon sein kann. Durch die zusätzliche Passivierungsschicht wird insbesondere eine Korrosion des thermisch schaltbaren magnetischen Materials verhindert oder reduziert, wodurch die Haltbarkeit und Standzeit der Vorrichtung wesentlich verbessert ist.

[0059] Vorteilhafterweise wird das erzeugte äußere Magnetfeld durch einen Permanentmagneten, einen Elektromagneten und/oder einen supraleitenden Magneten erzeugt.

[0060] Bei der erfindungsgemäßen Anordnung zur Filtration von magnetischen Partikeln sind mindestens zwei der erfindungsgemäßen Vorrichtungen angeordnet, die miteinander in Verbindung stehen. Hierbei wird das Filtrat der ersten Vorrichtung zu mindestens einer weiteren Vorrichtung zur Filtration der magnetischen Partikel über eine Verbindung der Vorrichtungen geleitet. Im Rahmen der Erfindung soll unter "in Verbindung stehen" verstanden werden, dass eine Verbindung zwischen den mindestens zwei Vorrichtungen vorhanden ist, die den Transport von mit magnetischen Partikeln beladenen oder gefilterten Flüssigkeiten oder Gasen ermöglicht.

[0061] Unter Filtrat soll im Rahmen der Erfindung eine bereits gefilterte Flüssigkeit oder ein bereits gefiltertes Gas verstanden werden, wobei das Filtrat frei von magnetischen Partikeln sein kann oder auch nach einer Filtration magnetische Partikel aufweisen kann.

[0062] Die thermisch schaltbaren magnetischen Materialien mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung, insbesondere deren magnetische Phasenübergangs-Temperatur T_c , deren geometrische Form und Strukturgröße sowie deren longitudinale Ausdehnung im Filterelement, können in jeder einzelnen Vorrichtung der Anordnung unterschiedlich sein, wobei unter Strukturgröße der mittlere Durchmesser der vorteilhaften Form des thermisch schaltbaren magnetischen Materials verstanden werden soll, dass vorteilhafterweise in Form von Drähten, Fäden, Kugeln, Stäben und/oder als Gitters vorliegen kann.

[0063] Dies ermöglicht insbesondere ein zeitlich und

räumlich definiertes An- und Abschalten der magnetischen Filterwirkung und eine individuelle Filtration in jeder einzelnen Vorrichtung der Anordnung.

[0064] Mit der Schaltung von zwei oder mehreren Vorrichtungen in Reihe wird erreicht, dass magnetische Partikel, die in der ersten Vorrichtung der Reihenschaltung noch nicht aus der Flüssigkeit und/oder dem Gas auf der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials adsorbiert und gefiltert wurden, nunmehr in der mindestens einen weiteren Vorrichtung der Anordnung aus der Flüssigkeit und/oder dem Gas gefiltert werden. Dies wird insbesondere, aber nicht ausschließlich dadurch realisiert, dass sich die Strukturgröße des ersten thermisch schaltbaren magnetischen Materials der ersten Vorrichtung von der des mindestens einen weiteren thermisch schaltbaren magnetischen Materials unterscheidet. Damit wird eine besonders effektive Filtration von magnetischen Partikeln erreicht.

[0065] Ein weiterer Vorteil einer Anordnung von zwei oder mehreren Vorrichtungen als Reihenschaltung besteht darin, dass durch die Serie von verschiedenen magnetischen Phasenübergangs-Temperaturen T_c der thermisch schaltbaren magnetischen Materialien die Filterelemente gestaffelt beladen und entladen werden können, da nur diejenigen Filterelemente eine Filtration der mit magnetischen Partikeln beladenen Flüssigkeit oder des mit magnetischen Partikeln beladenen Gases realisieren, deren magnetische Phasenübergangs-Temperatur T_c größer als die gerade vorherrschende Betriebstemperatur T_B ist und sich das Filtermaterial somit in einem magnetisch geordneten Zustand befindet ($T_c > T_B$). Bei denjenigen Filterelementen der Anordnung, deren magnetische Phasenübergangs-Temperatur T_c kleiner als die gerade vorherrschende Betriebstemperatur T_B ist und somit in einem magnetisch ungeordneten Zustand sind ($T_c < T_B$), lösen sich die adsorbierten magnetischen Partikel von der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials und das Filterelement kann gereinigt und regeneriert werden. Dabei können die einzelnen Filterelemente verschiedene Betriebstemperaturen aufweisen. Durch das differenzierte An- und Abschalten der einzelnen in Reihe angeordneten Filterelemente wird eine Überladung und Verstopfung des Filterelementes vermieden und die Standzeit der Vorrichtung wesentlich verbessert.

[0066] Ein besonderer Vorteil der Verwendung von thermisch schaltbaren magnetischen Materialien mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung in jeder Vorrichtung der Anordnung besteht darin, dass in einem sehr geringen Temperaturtemperaturintervall von wenigen Kelvin ein sehr schnelles Ein- und Ausschalten der magnetischen Filterwirkungen in den einzelnen Vorrichtungen realisiert werden kann. Im Gegensatz dazu besteht bei Materialien mit einem magnetischen Phasenübergang zweiter Ordnung der Nachteil darin, dass diese Materialien einen sehr großen Temperaturbereich benötigen, um einen Übergang zwischen dem magnetisch geordneten Zustand und dem ungeordneten, paramagne-

tischen Zustand zu erreichen, wodurch es zu Überschneidungen mit der magnetischen Filterwirkung eines nachfolgenden und eingeschalteten Filters einer weiteren Vorrichtungen kommt.

[0067] Insofern ermöglicht die erfindungsgemäße Anordnung mit Vorrichtungen, die jeweils ein thermisch schaltbares Material mit magnetischem Phasenübergang erster Ordnung aufweisen, eine sehr effektive Arbeitsweise der Anordnung durch einen schnellen Wechsel von Filterwirkung und Regeneration der Filter bei nur geringen Temperaturunterschieden im Bereich der magnetischen Phasenübergangstemperatur T_c .

[0068] Die Anordnung von mindestens zwei Vorrichtungen zur Filtration von magnetischen Partikeln ermöglicht, dass die Filterelemente unterschiedliche thermisch schaltbare magnetische Materialien mit unterschiedlichen magnetischen Phasenübergangs-Temperaturen T_c , geometrischen Formen, Größen und/oder longitudinalen Ausdehnungen aufweisen. Damit wird es insbesondere möglich, die Filterwirkung der einzelnen Vorrichtungen der Anordnung individuell aufeinander abzustimmen und einzustellen. Zudem wird ermöglicht, dass beispielsweise nur eine Vorrichtung eine Filterwirkung aufweist, während eine andere oder mehrere andere Vorrichtungen der Anordnung ohne Filterwirkung bleiben und beispielsweise währenddessen gereinigt und regeneriert werden.

[0069] Möglich ist auch, dass neben den mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtung weitere Anordnungen von mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtung zur Filtration von magnetischen Partikeln vorhanden sind, bei denen beispielsweise eine wechselseitig Schaltung der jeweils mindestens zwei Vorrichtung erfolgen kann, um eine gleichzeitige Filtration oder Reinigung und Regenerierung der jeweiligen Anordnung realisieren zu können. Dadurch wird eine kontinuierliche und besonders effektive Arbeitsweise der Anordnung mit hoher Filterwirkung erreicht.

[0070] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Filtration magnetischer Partikel wird durch ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement ein äußeres statisches Magnetfeld erzeugt, dass ein Filterelement mindestens überwiegend durchdringt, und ein thermisch schaltbares magnetisches Material eines Filterelementes auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiert. Anschließend wird eine magnetische Partikel enthaltende Flüssigkeit oder ein magnetische Partikel enthaltendes Gas durch das Filterelement geleitet und dabei magnetische Partikel mindestens auf Bereichen der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials adsorbiert. Nachfolgend wird das Filtrat des ersten Filterelementes der ersten Vorrichtung durch mindestens eine weitere Vorrichtung zur Filtration magnetischer Partikel geleitet, wobei magnetische Partikel mindestens auf Bereichen der Oberfläche mindestens eines weiteren thermisch schaltbaren magnetischen Materials, das auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c

temperiert ist und ebenfalls einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist, adsorbiert werden. Nachfolgend wird mindestens ein auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiertes thermisch schaltbares magnetisches Material der in Reihe geschalteten Vorrichtungen auf eine Temperatur oberhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c erwärmt, und anschließend die mindestens auf Bereichen der Oberfläche adsorbierten magnetischen Partikel mittels einer Flüssigkeit oder eines Gases aus mindestens einem Filterelement ausgetragen. Dadurch werden magnetische Partikel, die in der ersten Vorrichtung nicht aus der Flüssigkeit oder dem Gas durch das erste Filterelement gefiltert wurden, in der mindestens einen nachfolgenden Vorrichtung aus der Flüssigkeit oder dem Gas teilweise oder vollständig adsorbiert. Nachfolgend werden die in jeder einzelnen Vorrichtung der Anordnung adsorbierten magnetischen Partikel durch individuelle Temperierung jeder einzelnen Vorrichtung separat wieder ausgetragen. Mit einem derartigen Verfahren wird zum einen eine besonders hohe Filterwirkung erreicht und zum anderen eine nach den einzelnen Filterelementen getrennte Sammlung der gefilterten magnetischen Partikel ermöglicht.

[0071] Die Temperierung des im Filterelement angeordneten thermisch schaltbaren magnetischen Materials kann durch unterschiedliche Erwärmungs- und Abkühlungsverfahren erfolgen. So ist es möglich, dass die Temperierung des im Filterelement angeordneten thermisch schaltbaren magnetischen Materials mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung durch mindestens ein zusätzliches Heizelement und/oder Kühlelement erreicht wird, um die Temperatur des thermisch schaltbaren magnetischen Material oberhalb oder unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c einzustellen. Außerdem kann die Temperierung durch eine Änderung der Temperatur einer mit oder ohne magnetische Partikel beladenen Flüssigkeit und/oder des mit magnetischen Partikeln beladenen Gases realisiert werden.

[0072] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung und Anordnung können magnetische Partikel aus flüssigen oder gasförmigen Medien separiert und anschließend zuverlässig wiedergewonnen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung und Anordnung können beispielsweise zur Reinigung von industriellen Abgasen, Abwässern und Schlacken, die magnetische oder magnetisierbare Partikel enthalten, zur Separation von magnetisch funktionalisierten pharmazeutischen Partikeln, wie beispielsweise MRT-Kontrastmittel oder radiopharmazeutische Medikamenten, aus medizinischen Abwässern, wie kontaminierter Urin, zur Aufbereitung von Trinkwasser oder zur Wiedergewinnung insbesondere von ressourcenkritischen magnetischen Spezies, wie beispielsweise Seltenerdmetalle, aus Produktionsabgasen/-abwässern oder aus Lösungen/ Aufschlämmungen, die beim Recycling von magnetischem Material, wie beispielsweise Permanentmagnete, Elek-

trotschrott, Leuchtstoffröhren oder bei der Erzaufbereitung anfallen, eingesetzt werden.

[0073] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

[0074] Die Vorrichtung zur Filtration von magnetischen Partikeln weist ein Filterelement auf, das ein Rohr aus Polyvinylchlorid mit einer Wandstärke von 0,75 mm, einem Innendurchmesser von 2,5 mm und einer Länge von 28 mm ist und mit einem Pulver von $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{H})_{13}$ mit einer mittleren Korngröße von 500 μm und einer magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c von 293 K / 20°C gefüllt ist. Das Pulver aus $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{H})_{13}$ ist das Filtermaterial des Filterelementes. An den beiden Öffnungen des Rohres ist jeweils ein Drahtgeflecht aus Edelstahl mit einem Drahtdurchmesser von $d = 0,2$ mm und einer Maschenweite von 0,28 mm angeordnet, um das Filtermaterial in der Vorrichtung zu fixieren und gleichzeitig durchlässig für das zu filternde Medium zu sein. Das Filterelement ist in einem Spalt eines Permanentmagneten mit einer Feldstärke von 0,5 T angeordnet.

[0075] Die Vorrichtung mit dem Filtermaterial weist eine Temperatur von 18°C auf, die unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c liegt.

[0076] Mittels einer Spritzenpumpe werden nunmehr 3 ml einer verdünnten Ferrofluid-Lösung, die Magnetit-Partikel der mittleren Größe 10 nm und ebenfalls eine Temperatur von 18 °C aufweist und in einer Konzentration 0,0015 V% vorliegt, von der einen Öffnung des Rohres durch das Filterelement mit einem konstanten Volumenstrom von 0,5 ml/min geleitet, wobei auf der Oberfläche des Filtermaterials Magnetit-Partikel aus der durchströmenden Lösung adsorbiert werden. Das am anderen Ende des Rohres austretende Filtrat wird in einem Behälter aufgefangen.

[0077] Nunmehr wird das Filtermaterial des Filterelementes durch ein Heizelement auf 25°C und damit auf eine Temperatur oberhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c erwärmt. Nachfolgend wird das Filterelement von der ersten Öffnung des Rohres aus mit destilliertem Wasser, das eine Temperatur von 25°C aufweist, durchströmt und damit gespült, um die im Filterelement befindlichen magnetischen Partikel aus dem Filterelement auszutragen. Das magnetische Partikel enthaltende destillierte Wasser wird am anderen Ende des Rohres in einem weiteren Behälter aufgefangen.

[0078] Die nachfolgend durchgeführte Bestimmung der Konzentration der magnetischen Partikel des Filtrats im Vergleich zur Ausgangslösung erfolgt durch Messung der Magnetisierung M beider Flüssigkeiten in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes H bei einer Messtemperatur von 1,9 K mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers. Die Messung ergab, dass das Filtrat nur einen Anteil von 1 % von den ursprünglich in der Ausgangslösung vorhandenen magnetischen Partikeln aufweist. Damit sind

99% der magnetischen Partikel aus der Ausgangslösung von der Vorrichtung filtriert.

Ausführungsbeispiel 2

5

[0079] Die Vorrichtung zur Filtration von magnetischen Partikeln weist ein Filterelement auf, das ein Rohr aus Polyvinylchlorid mit einer Wandstärke von 0,75 mm, einem Innendurchmesser von 2,5 mm und einer Länge von 28 mm ist und mit einem Pulver von Mn-Fe-P-Si mit einer mittleren Korngröße von 500 μm und einer magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c von 313 K / 40°C gefüllt ist. Das Pulver aus Mn-Fe-P-Si ist das Filtermaterial des Filterelementes. An den beiden Öffnungen des Rohres ist jeweils ein Drahtgeflecht aus Edelstahl mit einem Drahtdurchmesser von $d = 0,2$ mm und einer Maschenweite von 0,28 mm angeordnet, um das Filtermaterial in der Vorrichtung zu fixieren und gleichzeitig durchlässig für das zu filternde Medium zu sein. Das Filterelement ist in einem Spalt eines Permanentmagneten mit einer Feldstärke von 0,5 T angeordnet.

10

15

20

[0080] Die Vorrichtung mit dem Filtermaterial weist eine Temperatur von 37°C auf, die unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c liegt.

25

[0081] Mittels einer Spritzenpumpe werden nunmehr 3 ml einer verdünnten Ferrofluid-Lösung, die Magnetit-Partikel der mittleren Größe 10 nm und ebenfalls eine Temperatur von 37°C aufweist und in einer Konzentration 0,0015 V% vorliegt, von der einen Öffnung des Rohres durch das Filterelement mit einem konstanten Volumenstrom von 0,5 ml/min geleitet, wobei auf der Oberfläche des Filtermaterials Magnetit-Partikel aus der durchströmenden Lösung adsorbiert werden. Das am anderen Ende des Rohres austretende Filtrat wird in einem Behälter aufgefangen.

30

35

[0082] Nunmehr wird das Filtermaterial des Filterelementes durch ein Heizelement auf 45°C und damit auf eine Temperatur oberhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c erwärmt. Nachfolgend wird das Filterelement von der ersten Öffnung des Rohres aus mit destilliertem Wasser, das eine Temperatur von 45°C aufweist, durchströmt und damit gespült, um die im Filterelement befindlichen magnetischen Partikel aus dem Filterelement auszutragen. Das magnetische Partikel enthaltende destillierte Wasser wird am anderen Ende des Rohres in einem weiteren Behälter aufgefangen.

40

45

[0083] Die nachfolgend durchgeführte Bestimmung der Konzentration der magnetischen Partikel des Filtrats im Vergleich zur Ausgangslösung erfolgt durch Messung der Magnetisierung M beider Flüssigkeiten in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes H bei einer Messtemperatur von 1,9 K mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers. Die Messung ergab, dass das Filtrat nur einen Anteil von 1,5 % von den ursprünglich in der Ausgangslösung vorhandenen magnetischen Partikeln aufweist. Damit sind 98,5% der magnetischen Partikel aus der Ausgangslösung von der Vorrichtung filtriert.

50

55

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Filtration magnetischer Partikel, enthaltend mindestens ein Filterelement und mindestens ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement, wobei das Filterelement mindestens überwiegend ein thermisch schaltbares magnetisches Material mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist. 5
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das Filterelement vollständig aus einem thermisch schaltbaren magnetischen Material mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung besteht. 10
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das thermisch schaltbare magnetische Material einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung mit einer magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c von -196°C bis 100°C , besonders vorteilhaft von $+15^\circ\text{C}$ bis $+50^\circ\text{C}$ aufweist. 15 20
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei das thermisch schaltbare magnetische Material 25
 - ein magnetokalorisch aktives Material mit einer Kristallstruktur vom Typ NaZn_{13} ,
 - eine Mn-Fe-P-Verbindung mit einer hexagonalen Fe_2P -Struktur entsprechend der Zusammensetzung $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_{2+z}\text{P}_{1-y}(\text{A})_y$ ist, wobei A mindestens ein Element von Si, Ge, As mit $0,5 \leq x \leq 1$ und $0,3 \leq y \leq 0,8$ und $-0,1 \leq z \leq 0,1$,
 - eine magnetokalorisch aktive ternäre Gd-basierte intermetallische Verbindung der Zusammensetzung $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$,
 - eine Heusler-Legierung der Zusammensetzung X_2YZ , wobei X mindestens ein Element aus der Gruppe der Übergangsmetalle und Y mindestens ein Element aus der Gruppe der Übergangsmetalle oder der Gruppe der Seltenen Erden oder der Gruppe der Erdalkalimetalle und Z mindestens ein Element aus den Gruppen IIIA-VA des Periodensystems ist,
 - ein Mn-basiertes Antiperowskit ist, das eine Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{Mn}_{3+x}\text{A}_{1-x}\text{B}$ aufweist, wobei A mindestens ein Element aus der Gruppe Ni, Sn, Ga, Ge, Cu und Zn und B mindestens ein Element aus der Gruppe N und C ist, wobei $0 \leq x \leq 1$,
 - ein oxidisches Perowskit,
 - ein zweischichtiges oxidisches Perowskit vom Typ $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ ist, und/oder
 - ein oxidisches Doppelperowskit vom Typ $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, bei der
 - das magnetokalorisch aktive Material mit einer

Kristallstruktur vom Typ NaZn_{13} eine Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{R}_a\text{Fe}_{100-a-x-y-z}\text{T}_x\text{M}_y\text{L}_z$ mit
 $\text{R} = \text{La}$ oder eine Kombination von La mit Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und/oder Y,
 $\text{T} =$ mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu und/oder Zn,
 $\text{M} = \text{Al, Si, P, Ga, Ge, In}$ und/oder Sn,
 $\text{L} = \text{H, B, C}$ und/oder N,
 $5 \leq a \leq 11$ und $0 \leq x \leq 12$ und $2 \leq y \leq 20$ und $0 \leq z \leq 18$, (alles in Atom-%) ist, oder
 - die Mn-Fe-P-Verbindung mit einer hexagonalen Fe_2P -Struktur $\text{MnFeP}_{1-y}(\text{Si,Ge})_y$ mit $0,3 \leq y \leq 0,55$ ist, oder
 - die magnetokalorisch aktive ternäre Gd-basierte intermetallische Verbindung eine Zusammensetzung $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ mit $0 \leq x \leq 0,5$ und vorteilhafterweise ein weiteres weichmagnetisches Legierungselement wie Mn, Fe, Co, Ni oder Ga enthalten ist, oder
 die magnetokalorisch aktive Heusler-Legierung eine Zusammensetzung X_2YZ aufweist, wobei $\text{X} = \text{Ni}$ und $\text{Y} = \text{Mn}$ und $\text{Z} = \text{Ga, Sn, In, Co, Sb}$, ist, oder
 - der Mn-basierte Antiperowskit die Verbindung Mn_3GaC oder Mn_3SnC ist, oder
 - das thermisch schaltbare magnetische oxidische Perowskit Manganit mit der Zusammensetzung $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ist, wobei R mindestens ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden und A mindestens ein Element aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle ist, mit $0,1 \leq x \leq 0,5$, und besonders vorteilhaft R ein Element ausgewählt aus La, Pr, Nd, Eu oder Sm und A ausgewählt aus Na, K, Ca, Sr, Ba, oder Pb ist, oder
 - der zweischichtige oxidische Perowskit vom Typ $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$, mit einer Zusammensetzung gemäß $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{1,4}\text{Mn}_2\text{O}_7$ oder $\text{La}_{2,5-x}\text{K}_{0,5+x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ mit $0 \leq x \leq 0,5$ ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das thermisch schaltbare magnetische Material in Form von Drähten, Fäden, Kugeln, Stäben und/oder als Gitter vorliegt. 45
7. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das thermisch schaltbare magnetische Material mindestens eine zusätzliche Passivierungsschicht auf der Oberfläche aufweist, wobei vorteilhafterweise die Passivierungsschicht ein Polymer, ein keramisches Material, ein Metall oder Halbmetall, ein Metall- oder Halbmetalloxid und/oder Kombinationen davon ist. 50
8. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das ein Magnetfeld erzeugende Bauelement ein Permanentma-

gnet, Elektromagnet und/oder supraleitender Magnet ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der zur Temperierung des thermisch schaltbaren magnetischen Materials ein Heiz- und/oder Kühlelement vorhanden ist. 5
10. Anordnung zur Filtration magnetischer Partikel, enthaltend mindestens zwei in Verbindung stehende Vorrichtungen zur Filtration magnetischer Partikel, wobei jede Vorrichtung mindestens ein Filterelement und mindestens ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement enthält, wobei das jeweils mindestens eine Filterelement mindestens überwiegend ein thermisch schaltbares magnetisches Material mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist, und die unterschiedlichen thermisch schaltbaren magnetischen Materialien unterschiedliche Phasenübergangs-Temperaturen T_c aufweisen 10 15 20
11. Anordnung nach Anspruch 10, bei der die thermisch schaltbaren magnetischen Materialien der mindestens zwei Vorrichtungen unterschiedliche magnetische Phasenübergangs-Temperaturen T_c , geometrische Formen, Strukturgrößen und/oder longitudinaler Ausdehnungen aufweisen. 25
12. Anordnung nach Anspruch 10, bei der neben den mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen weitere mindestens zwei in Verbindung stehende Vorrichtungen vorhanden sind. 30
13. Anordnung nach Anspruch 10, bei der bei jeder Vorrichtung mindestens ein Heiz- und/oder Kühlelement vorhanden ist. 35
14. Verfahren zur Filtration magnetischer Partikel, beim dem durch ein ein Magnetfeld erzeugendes Bauelement ein äußeres statisches Magnetfeld erzeugt wird, dass ein Filterelement mindestens überwiegend durchdringt, und bei dem ein thermisch schaltbares magnetisches Material des Filterelementes, das einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung aufweist, auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiert wird, anschließend eine magnetische Partikel enthaltende Flüssigkeit oder ein magnetische Partikel enthaltendes Gas durch das Filterelement geleitet wird und dabei magnetische Partikel mindestens auf Bereichen der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials adsorbiert werden, und anschließend das Filtrat durch mindestens eine weitere Vorrichtung zur Filtration magnetischer Partikel geleitet wird, deren thermisch schaltbares magnetisches Material mit einem magnetischen Phasenübergang erster Ordnung auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenü- 40 45 50 55

bergangs-Temperatur T_c temperiert wird, und dabei magnetische Partikel mindestens auf Bereiche der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials der mindestens einen weiteren Vorrichtung adsorbiert werden, und anschließend das Filtrat durch mindestens eine weitere Vorrichtung zur Filtration magnetischer Partikel geleitet wird, deren thermisch schaltbares magnetisches Material auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiert wird, und dabei magnetische Partikel mindestens auf Bereichen der Oberfläche des thermisch schaltbaren magnetischen Materials der mindestens einen weiteren Vorrichtung adsorbiert werden, nachfolgend mindestens ein auf eine Temperatur unterhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c temperiertes thermisch schaltbares magnetisches Material auf eine Temperatur oberhalb der magnetischen Phasenübergangs-Temperatur T_c mindestens einer Vorrichtung erwärmt wird, und anschließend die mindestens auf Bereichen der Oberflächen adsorbierten magnetischen Partikel mittels einer Flüssigkeit oder eines Gases aus mindestens einer Vorrichtung ausgetragen werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Temperierung des thermisch schaltbaren magnetischen Materials durch eine Heizelement und/oder Kühlelement und/oder durch die magnetischen Partikel enthaltende Flüssigkeit und/oder durch das magnetische Partikel enthaltende Gas realisiert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem neben den mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen weitere mindestens zwei in Verbindung stehende Vorrichtungen parallel geschaltet werden.
17. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die magnetischen Partikel aus den mindestens zwei in Verbindung stehenden Vorrichtungen zeitlich versetzt ausgetragen werden.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 17 0810

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	DE 31 02 414 A1 (HOLEC NV [NL]) 14. Januar 1982 (1982-01-14) * Abbildungen 1-4 * * Seite 9 - Seite 12 * -----	1-17	INV. B03C1/032 B03C1/034
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24. September 2018	
		Prüfer Menck, Anja	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 17 0810

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-09-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	DE 3102414	A1	14-01-1982	AU	525563 B2	11-11-1982
				DE	3102414 A1	14-01-1982
				FR	2475935 A1	21-08-1981
15				GB	2069878 A	03-09-1981
				JP	S56133011 A	17-10-1981
				NL	8000579 A	01-09-1981
				PL	229454 A1	18-09-1981
				US	4352730 A	05-10-1982
20	-----					
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0056717 B1 [0008]
- DE 3102414 A1 [0009]