



208181

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de PATENTE DE INVENCION, por veinte años, para España y sus Posesiones, por: "APARATO ELECTRODIALIZADOR CON MEMBRANAS PROVIS-TAS DE SOPORTES", en favor de la r.s. De Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschap-pelijk Onderzoek, de nacionalidad holandesa y resi-dente en THE HAGUE, 12 Koningskade (Holanda).-

La presente invención se refiere a los aparatos electrodializadores en los que se emplean dos o más membranas a través de las cuales los iones son transportados desde el compartimiento de diálisis a los compartimientos adyacentes. En general, los líquidos contenidos en estos compartimientos adyacentes deberían ser renovados con regularidad. La construcción más sencilla es el aparato llamado de 3 cámaras en el que el compartimiento de ánodo con el ánodo está separado del compartimiento dializador

5

10

208181



por una membrana y el compartimiento dializador está separado del compartimiento de cátodo en el que ha sido dispuesto el cátodo por una segunda membrana.

15 En condiciones por lo demás iguales, la energía eléctrica requerida para la desaladura aumenta con la distancia entre los electrodos y con la resistencia eléctrica de las membranas. Por consiguiente, se tiende a conservar pequeña la distancia entre los electrodos y las membranas, y especialmente la
20 distancia mutua entre las membranas. En las condiciones del comercio, estas distancias deberían ser fijadas en determinados valores, ya que de otro modo podrían presentarse distintas densidades locales de corriente que pudieran perturbar el satisfactorio desarrollo del proceso. En particular, debería evitarse
25 que las membranas se pudiesen en contacto una con otra o con los electrodos.

Las membranas, provista de una resistencia eléctrica suficientemente baja, están constituidas
30 generalmente por un material delgado y mecánicamente poco resistente que, en sí mismo, no es de forma estable, como por ejemplo la celulosa regenerada.

Especialmente en los aparatos técnicos en los que se usan membranas de gran superficie y en
35 los que la distancia entre los electrodos y las membranas y entre las membranas debería ser preferiblemente de algunos milímetros a lo sumo, esto plantea graves problemas de construcción, ya que estas membranas, en general, son elásticas y plásticamente
40 transformables, por lo cual tienen que ser mantenidas en su sitio por dispositivos especiales de soporte. Naturalmente, el soporte no debe aumentar la



45 resistencia del compartimiento electrodiálizador de
manera inadmisibles. Al propio tiempo, no deben pro-
ducirse notables cambios de forma debido a la dife-
50 rencia de presión en los distintos compartimientos
a las temperaturas de trabajo, ni siquiera en el ca-
so de un uso prolongado en condiciones técnicas. Ade-
más, el material de soporte debería ser químicamente
55 resistente a los líquidos de lavado usados, cuya com-
posición varía con la del producto dializado. En pre-
sencia de cloruros o de compuestos de cloro en el
producto dializado, deberían elegirse para el compar-
timiento de ánodo materiales resistentes al cloro, por
ejemplo de cloruro de polivinilo o de copolímero de
60 cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Un inconveniente de muchos tipos de soportes
de membrana es el de que en los bordes del soporte
el líquido, en general, es renovado sólo de manera
65 insuficiente, a consecuencia de lo cual se produce
localmente una mayor concentración de substancias
corrosivas que se forman en el electrodo y que pue-
den atacar las membranas (llamado "efecto de borde").

Se ha sugerido adaptar adecuados dispositi-
vos de soportes en los compartimientos de electrodo
y en los compartimientos de en medio, entre los cua-
65 les las membranas están sujetas a presión, dividién-
dose así una membrana de gran superficie en un gran
número de pequeñas secciones que no necesitan ser
70 sostenidas separadamente. Sin embargo, la superficie
activa de la membrana resulta considerablemente re-
ducida a consecuencia de ello y la resistencia que
el líquido encuentra al pasar a través de los dis-



75

tintos compartimientos resulta también considerablemente aumentada, lo cual va acompañado de un aumento del consumo de energía. Al propio tiempo, el efecto de borde anteriormente mencionado se produce en los ángulos muertos a lo largo de los bordes del soporte.

80

También se ha propuesto emplear una disposición coaxil de electrodos cilíndricos y membranas, estando preferiblemente sostenidas las membranas por estructuras tubulares de cloruro de polivinilideno o de un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo. A consecuencia de un uso prolongado o de

85

considerables diferencias de presión en los distintos compartimientos, así como de aumentos de temperatura, estos dispositivos de soporte se deforman plásticamente, como también se deforman las membranas, de resultas de lo cual, a la larga, las membranas pueden ponerse en contacto recíproco o con los

90

electrodos. En la práctica, resulta difícil hallar material de soporte que no tenga estos inconvenientes.

95

Se ha comprobado que es posible disminuir considerablemente el carácter corrosivo del líquido de lavado del ánodo en la electrodiálisis de líquidos que contienen cloruro, por ejemplo mediante aireación o la adición de sulfito. Sin embargo, no deberá haber ángulos muertos ni compartimientos

100

en los que pudieran acumularse sustancias corrosivas. Además, el contenido de ácido o álcali de los líquidos de lavado está sujeto a límites máximos especiales, siendo por este motivo que es imperativa una renovación buena y uniforme de los líquidos

105

de lavado. Con una concentración de ácido o de ál-



110 cali demasiado grande, por ejemplo, pueden formarse en las membranas, en casos especiales, perturbadores depósitos, de forma que es deseable no poner en contacto con la membrana el líquido que toca los electrodos y que contiene los productos de la electrolisis que se han formado en el electrodo. Entre dos membranas, el líquido debería ser mezclado lo mejor posible.

115 El objeto de la presente invención es el de indicar una construcción de compartimiento de electrodiálisis en el que las distancias entre los electrodos y las membranas y entre las membranas mutuamente son solamente pequeñas y en la cual las membranas, que son de un material de forma no estable, son mantenidas en su sitio por dispositivos de soporte, evitándose así el ataque de las membranas por los productos de la electrodiálisis que se forman en los electrodos, y en la que por fin se consigue una buena mezcla del líquido en el espacio entre dos membranas.

120

125

130 Con este fin, se han dispuesto según la invención unos dispositivos de soporte en el aparato de electrodiálisis provisto de membranas de forma no estable dispuestas a corta distancia de los electrodos o de otras membranas, estando provistos dispositivos para lavar los espacios entre una membrana y un electrodo o entre dos membranas mutuamente. Estos dispositivos de soporte han sido previstos para mantener la distancia correcta entre una membrana y el electrodo adyacente o entre dos membranas mutuamente, estando constituidos por unas pantallas perforadas de material aislante que tienen, tanto con la membrana

135

208181

10



140 que sostienen como con el electrodo o la membrana
adyacente, puntos de contactos distribuidos en su
entera superficie.

145 Para impedir el ataque de las membranas por
los productos de la electrólisis que se forman en
los electrodos, las pantallas entre una membrana y
un electrodo deberían ser tales, que actuasen tam-
bién como diafragma. Por este motivo, las pantallas
150 pueden tener por ejemplo, forma de hojas onduladas
cuyas ondulaciones sean aproximadamente paralelas a
la dirección corriente del líquido que ha sido de-
terminada por aberturas de entrada y de salida, y
deberían estar provistas de aberturas de forma que
el movimiento de los iones no sea entorpecido pero
que la mezcla del líquido en contacto con el elec-
trodo con el líquido en contacto con la membrana sea
contrarrestada en gran medida. Sin embargo, los pun-
155 tos sostenidos no deberían constituir líneas largas
e ininterrumpidas en la dirección corriente del lí-
quido, ya que algún ataque pudiera aún producirse en
los bordes de tal línea de sustentación, bajando rá-
pidamente, a consecuencia de ello, la resistencia de
160 la membrana. Esta objeción no tiene apenas fundamen-
to si los puntos de sustentación no forman largas y
continuas líneas en la dirección de la corriente.
Por este motivo, han sido también previstas perfo-
raciones en la cresta de las ondulaciones.

165 Un buen resultado, se obtuvo ya disponiendo
una sola placa perforada ondulada de cloruro de po-
livinilo entre el electrodo y la membrana, descan-
sando la membrana sobre dicha placa que está soste-

208181



170 nida por el electrodo. La mezcla de corrientes lí-
quidas es impedida de manera suficiente mediante
perforaciones de un diámetro de un orden y tamaño
iguales a media ondulación. La dirección de las on-
dulaciones debería preferiblemente ser aproximada-
mente paralela a la dirección de la corriente del
175 líquido en el compartimiento de electrodo; en este
compartimiento, el líquido de lavado fluye en cana-
les paralelos separados unidos tan sólo por las aber-
turas de las perforaciones y delimitados por el elec-
trodo y la pantalla o por la membrana y la pantalla.
180 De este modo, las corrientes de líquido se mezclan
sólo en medida limitada.

En lugar de la placa ondulada y perforada,
puede emplearse una pantalla de tejido ondulado, en
cuyo caso el efecto del diafragma es aún mejor, pre-
feriblemente, se emplea un tejido o gasa de material
185 termoplástico, en el cual el perfil ondulado deseado
puede fácilmente obtenerse mediante calentamiento en
moldes ondulados.

El ataque por el cloro de la membrana de áno-
do podría ser impedido prácticamente, incluso en la
190 electrodiálisis de agua de mar, empleando dos análo-
gas hojas onduladas y perforadas separadas por una
análoga hoja de tejido plano que impide que las pla-
cas onduladas se junten por deslizamiento. De este
modo, puede mantenerse entre el electrodo y la mem-
brana incluso una distancia de no más de 2.5 mm.
195

Además, en el perfil anteriormente menciona-
do de simples ondulaciones pueden preverse entrantes
de ambos lados, de modo que la membrana no resulta

208181

10



200 sostenida por líneas quebradas especiales (crestas de las ondulaciones), sino por un sistema especial de puntos de soporte. Con ello se aumenta algo el área activa de la membrana.

205 También son posibles otras formas de pantalla, siempre que queden satisfechas las siguientes condiciones: el líquido en contacto con el electrodo no debería mezclarse demasiado con el líquido en contacto con la membrana; los puntos o líneas de soporte no deberían ser tan agudos de causarle daño mecánico a la membrana; y debería obtener un apoyo suficiente para mantener las membranas en su posición correcta, incluso durante el funcionamiento.

210 Una ventaja de los soportes descritos anteriormente es la de que las pequeñas discrepancias de medida de la membrana pueden ser eliminadas por igual, y por tanto sin pliegues. En efecto, la presencia de pliegues, que originan espacios muertos, debería evitarse absolutamente, lo cual ha podido conseguirse solamente con dificultad hasta aquí con las membranas flexibles y las grandes diferencias de presión entre el producto dializado y el compartimiento de electrodo.

215
220
225 Los dispositivos de soporte dispuestos entre dos membranas deberían impedir que éstas fueran oprimidas una hacia otra, y más aún que se tocasen cuando la presión en los compartimientos es inferior a la de los compartimientos adyacentes.

230 El dispositivo de soporte en estos compartimientos no necesita ser conforme al dispositivo de soporte de los compartimientos de electrodo.

208181



235

240

245

250

255

260

Preferiblemente, el dispositivo en los compartimientos entre las membranas no debería actuar a modo de diafragma y debería favorecer la mezcla del líquido en estos compartimientos. Con este fin, el dispositivo de soporte ondulado y perforado puede ser colocado en dichos compartimientos de modo que la dirección de la ondulación no sea paralela a la dirección de la corriente de líquido, determinada por el emplazamiento de la abertura de entrada y de la de salida, de modo que el líquido no se mueva en direcciones paralelas, sino que sea mezclado perfectamente por la corriente forzada a través de las aberturas de las perforaciones.

Si se construye con el soporte de la invención un aparato electrodiálizador compuesto de más de un compartimiento y en el cual está dispuesto entre dos electrodos, un gran número de membranas ionoselectoras alternativamente positivas y negativas, las placas onduladas pueden ventajosamente ser dispuestas en los compartimientos de electrodos de manera que la dirección longitudinal de las ondulaciones corresponda a la dirección de la corriente, mientras que en los compartimientos intermedios de producto dializado y de lavado las placas onduladas forman ángulos de 60° ó 120° con la dirección de la corriente, ya que no hay peligro de que las placas onduladas sean empujadas hasta tocarse de ambos lados de la membrana y que al propio tiempo, está garantizada una buena mezcla del contenido de estos últimos compartimientos de producto dializado y de lavado.

En las figuras, están representadas algunas



formas de realización de dispositivos de soporte según la invención.

265 La figura 1ª, es una vista en perspectiva de una pantalla 1 ondulada provista de perforaciones 2, que descansa sobre el electrodo con las depresiones 3 de las ondulaciones, mientras que las crestas 4 de las ondulaciones sostienen la membrana.

270 La figura 2ª, muestra un dispositivo de soporte constituido por dos pantallas 5, 6, según la fig. 1ª, separadas por un tejido plano 7.

La figura 3ª, muestra una pantalla en cuyas crestas y depresiones de ondulación han sido previstos unos huecos globulares.

275 La figura 4ª, representa esquemáticamente un aparato de 3 compartimientos con compartimientos de lavado, provistos cada uno de una pantalla, según la fig. 1ª. El ánodo, ha sido indicado con 8, la pantalla que se apoya contra él, con 9 y la membrana de ánodo, que se apoya contra esta pantalla, con 10. Del otro lado del compartimiento central están la membrana de cátodo 11, la pantalla 12, y el cátodo 13.

285 La figura 5ª, muestra un aparato como el de la fig. 4ª, pero provisto ahora, entre las membranas 10 y 11, de un dispositivo de soporte 14, también de material ondulado y perforado.

290 La figura 6ª, es un bosquejo esquemático de un aparato provisto de más de un compartimiento con membranas ionoselectoras. Contra el ánodo 15 y el cátodo 16 se apoyan pantallas 17, 18 cuyas ondulaciones son paralelas a la dirección de la corriente. En los compartimientos de dialización entre las membranas



295 19, 20 ó 21, 22 y 23, 24, están dispuestas las pantallas con las ondulaciones que forman un ángulos de unos 60° con la dirección de la corriente de los líquidos que fluyen verticalmente; en los compartimientos de lavado entre las membranas 20, 21 ó entre 22 y 23, las ondulaciones forman un ángulo de unos 120° con la dirección de la corriente.

300 Ejemplo I.

Se realizaron, una al lado de otra, dos electrodiálisis, empleándose en un caso un soporte de membrana de gasa sin soporte de un copolímero de cloruro de vinilideno y de cloruro de vinilo, mientras que en el otro caso se empleó un soporte de cloruro de polivinilo que descansaba sobre el electrodo, como se muestra en la fig. 1ª, los experimentos fueron ejecutados en un compartimiento cilíndrico de electrodiálisis con una superficie de membrana de 2800 cm^2 y una intensidad de corriente de 400 Amp., y por tanto con una densidad de corriente de 143 mA/cm^2 . La distancia entre los electrodos y las membranas y entre las membranas mutuamente era de 3 mm. Como producto dializado se empleó suero concentrado de la siguiente composición:

310

315

- 35 % de substancia seca,
- 10 % de proteína,
- 8 % de ceniza, del cual 1.5 % Cl^- ,
- 17 % de lactosa.

320 Los líquidos de lavado usados fueron: del lado anódico ácido 0.15 N (principalmente ácido sulfúrico) y del lado catódico álcali 0.2 N. Estos líquidos de lavado circulaban a una velocidad de unos 20 litros por minuto, mientras que el producto dia-

208181



325 lizado circulaba a una velocidad de 30 litros por mi-
nuto. El contenido de cloro activo del líquido de la-
vado del ánodo fué mantenido sobre 50 mg por litro a
lo sumo mediante aireación del líquido, en una colum-
na de separación de cloro, con 100 litros de aire por
330 minuto.

Después de 20 horas de trabajo, las membranas
de ánodo fueron sometidas a ensayo de resistencia me-
cánica y a ataque químico.

335 La resistencia mecánica de la membrana usada
en combinación con la pantalla ondulada no había cam-
biado, mientras que la resistencia de la otra había
bajado considerablemente.

340 El ataque químico experimentado por las mem-
branas fué comparado por coloración con azul de Tur-
nbull y azul de metileno. Con ambos colorantes no po-
día prácticamente distinguirse la membrana usada en
combinación con el soporte ondulado del material de
membrana sin usar. En la otra membrana podía ya no-
tarse una coloración muy clara, especialmente con el
345 azul de metileno.

Ejemplo II.

350 En la electrodiálisis de agua de mar, en
un aparato según la fig. 6ª, con distancias entre
las membranas y los electrodos de unos 3 mm y entre
las membranas mutuamente de unos 2 mm, por una parte
con un soporte de membrana de gasa plana del copolí-
mero anteriormente mencionado, y por otra, con un
soporte en los compartimientos de electrodo según la
fig. 2ª, y en los otros compartimientos según la fig.
355 1ª y agua de mar como líquido de lavado, se comprobó



208181

que, en el primer caso, la membrana de ánodo se rompía por ataque a las 7-10 horas de trabajo. En el segundo caso, a las 40 horas de trabajo no podía aún demostrarse ningún deterioro en la calidad de la membrana.

360

Ejemplo III.

En un aparato según la fig. 6a, fué sometida a electrodiálisis agua salobre de un contenido de 1000 mg Cl⁻ por l, durante un tiempo tan largo que el agua que salía contenía 300 mg Cl⁻ por l. Las membranas eran 12 en total. El soporte entre estas membranas estaba constituido por hoja ondulada y perforada de cloruro de polivinilo de un espesor de 0.3 mm, una onda de 4 mm y una amplitud de 0.8 mm; el diámetro de las perforaciones era de 2.5 mm y las perforaciones eran 1000 por dm² de hoja plana. Así, la distancia entre las membranas era de 1.6 mm. La superficie de cada membrana era de 800 cm² (20 x 40 cms). En los compartimientos de electrodos se aplicaron dos placas onduladas separadas por un tejido de gasa plano. La primera placa ondulada a lo largo del electrodo había sido aplicada de modo que la dirección longitudinal de las ondulaciones coincidía con la dirección de corriente del líquido, y la segunda placa ondulada en una dirección perpendicular a dicha dirección. En los otros compartimientos se empleó una sola placa ondulada por compartimiento, alternándose con ángulos de 60° y 120° entre la dirección de corriente y la dirección longitudinal de la ondulación. La densidad de la corriente era de 2.5 mA/cm², y la producción de agua dulce de 10 l/h. Después de una producción de 1000 l de agua dulce no

365

370

375

380

385



pudo comprobarse deterioro alguno de la calidad de la membrana.

390 Ejemplo IV.

395 En un aparato según la fig. 6ª, se sometió a electrodiálisis agua de mar de un contenido de 18000 mg Cl^-/l durante tanto tiempo que el agua que salía contenía 300 mg Cl^-/l . Las membranas eran 60 en total. El soporte entre estas membranas estaba constituido por hoja ondulada de cloruro de polivinilo de un espesor de 0.08 mm, una onda de 2 mm y una amplitud de 0.175 mm; el diámetro de la perforación era de 2.2 mm y las perforaciones eran 1200 por dm^2 de hoja plana. Así, la distancia entre las 400 membranas era de 0.35 mm. Las membranas tenían cada una una superficie de 800 cm^2 (20 x 40 cms). En el compartimiento de electrodo se dispusieron dos placas onduladas separadas por un tejido plano. Es- 405 tas placas fueron colocadas como se describe en el Ejemplo III. En los otros compartimientos se colocó una sola placa ondulada por compartimiento, alter- nándose en ángulos de 70° y 110° entre la dirección de la corriente y la dirección longitudinal de la 410 onda. La densidad de la corriente era de 2.5 mA/cm^2 y la producción de agua dulce de 1 l/h. Después de un período de producción de 100 h no pudo comprobarse deterioro alguno de la calidad de la membrana.

- - - - -

415 NOTA.- Descrito suficientemente cuanto precede, sólo resta consignar que lo que se declara como de nueva y propia invención de la entidad solicitante, es lo contenido en las siguientes:

208181



REIVINDICACIONES

420 1.- Aparato electrodiálizador con membranas pro-
vistas de soportes, de forma no estable dispuestas a
corta distancia de los electrodos o de otras membra-
nas, en el cual los compartimientos entre una membra-
na y un electrodo y entre dos membranas mutuamente
425 están provistos de dispositivos de lavado de dichos
compartimientos y de dispositivos de soporte que man-
tienen la distancia correcta entre los electrodos y
las membranas y entre las membranas mutuamente, ca-
racterizado por el hecho de que los dispositivos de
430 soporte están constituidos por pantallas de material
aislante provistas de aberturas o perforaciones, y
sostienen las membranas en puntos de contacto dis-
tribuidos sobre la entera superficie, y de que los
puntos de contacto entre las membranas y el dispositi-
435 vo de soporte no forman líneas ininterrumpidas en
la dirección de la corriente determinada por el
emplazamiento de las aberturas de entrada y salida
del líquido que pasa.

440 2.- Aparato según la reivindicación 1, ca-
racterizado por el hecho de que los dispositivos de
soporte entre los electrodos y las membranas están
previstos a modo de pantallas que limitan la mezcla
del líquido de los electrodos con el líquido de las
membranas, y de que el dispositivo de soporte tiene
445 puntos de contacto con el electrodo y con la membra-
na distribuidos sobre su entera superficie.

3.- Aparato según la reivindicación 1, ca-
racterizado por el hecho de que los dispositivos de
soporte entre dos membranas están previstos a modo

208181



450 de pantallas que favorecen la mezcla del líquido entre estas membranas, y de que la pantalla tiene puntos de contacto con las dos membranas distribuidos sobre su entera superficie.

455 4.- Aparato según anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la superficie de las perforaciones equivale a la mitad cuando menos de la superficie total de la pantalla.

460 5.- Aparato según anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que los dispositivos de soporte entre las membranas y los electrodos están constituidos por material ondulado en forma de placa, cuya dirección de ondulaciones es aproximadamente paralela a la dirección de paso del líquido, determinada por el emplazamiento de la entrada y de la salida.

465 6.- Aparato según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el soporte se compone de dos placas onduladas perforadas separadas por una placa plana perforada de gasa o tejido.

470 7.- Aparato según anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el soporte entre dos membranas está constituido por material ondulado en forma de placa, la dirección de cuyas ondulaciones no es paralela a la dirección de paso del líquido determinada por el emplazamiento de la entrada y de la salida.

475 480 8.- Aparato compuesto de más de una celda, según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que los dispositivos de soporte entre las membranas y electrodos, consis-

208181



485

ten en dos placas onduladas perforadas separadas por una placa plana perforada, de gasa o de tejido, y de que el soporte entre dos membranas está constituido por material en forma de placa ondulada la dirección de cuyas ondulaciones no es paralela a la dirección de paso del líquido, determinada por el emplazamiento de la entrada y de la salida.

9.- "APARATO ELECTRODIALIZADOR CON MEMBRANAS PROVISTAS DE SOPORTES".

490

Todo según queda descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, con cuatrocientas noventa y tres líneas y dibujos que se acompañan.

Madrid, a 10 de marzo de 1.953

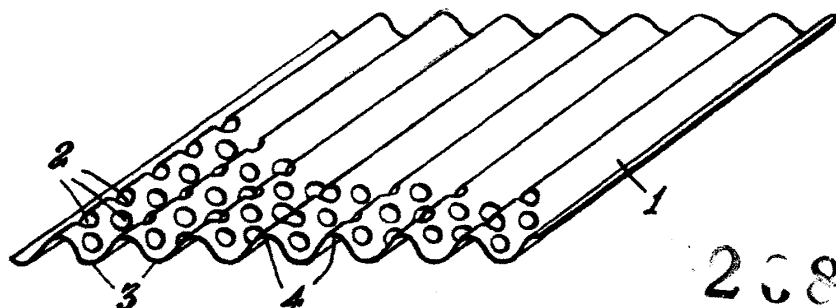
P.A.

EL AGENTE OFICIAL.-



10

Fig. 1.



268181

Fig. 2.

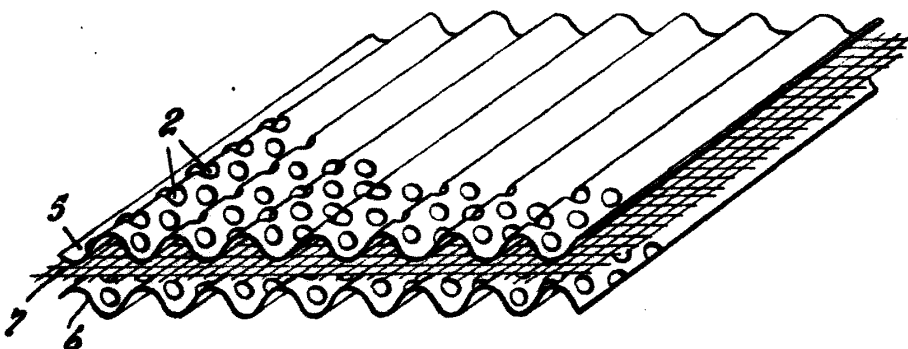
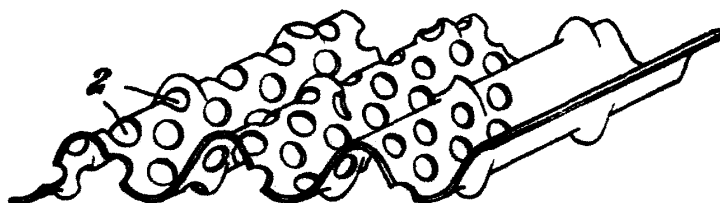


Fig. 3.



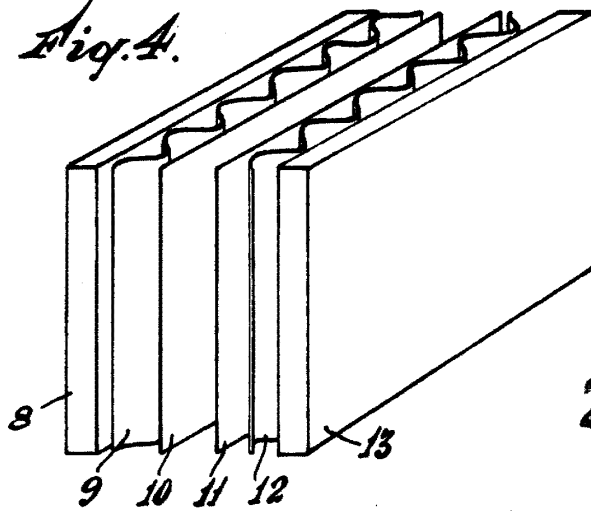
Madrid, 10 Marzo 1953

[Handwritten signature]

Escala Variable



Fig. 4.



208181

Fig. 5.

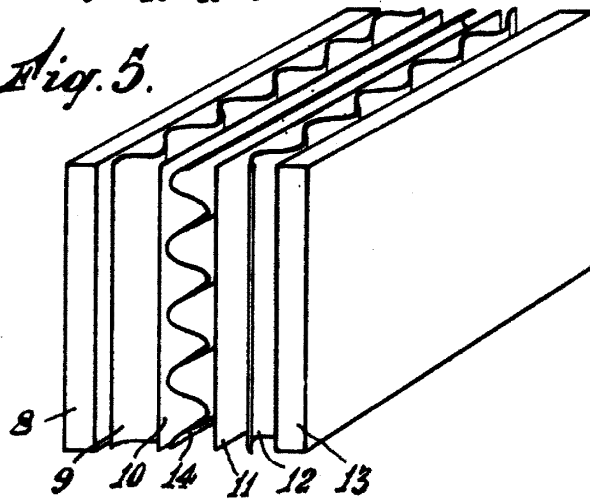
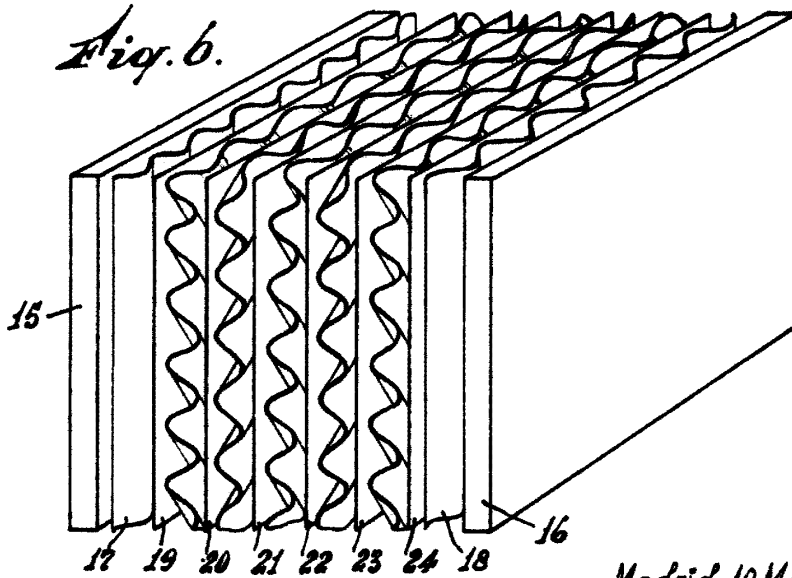


Fig. 6.



Madrid, 10 Marzo 1953

[Handwritten signature]