

PATENTE DE INVENCION

B 01 D 13/∞



MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"METODO PARA HACER UNA MEMBRANA PERMEABLE, DINAMICA"

-----

Solicitante: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION,  
entidad Norteamericana, residente en  
GERMANTOWN, MARYLAND (U.S.A.).-

Inventores: D. James S. Johnson  
D. Kurt A. Kraus  
D. Arthur E. Marcinkowsky; D. Harold O. Phillips,  
D. Arthur J. Shor



La invención descrita en la presente se hizo en el curso de, o bajo un contrato con la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos y en el curso del trabajo realizado para Office of Saline Water del Departamento del Interior de los Estados Unidos.

5.

La presente invención se refiere a métodos de hiperfiltración, o de ósmosis inversa para reducir la concentración de productos de bajo peso molecular, comúnmente denominados como "cristaloides" en la literatura química de los coloides, en agua, haciendo pasar una solución acuosa a través de una membrana permeable, bajo presión.

10.

Algunas membranas permeables del tipo utilizado en la electrodiálisis, que comprenden láminas permeables y delgadas, pueden repeler un soluto a partir de una solución acuosa forzada, a través de ellas, bajo presión. Sin embargo, estas membranas tienen varias desventajas. En primer lugar, la velocidad de flujo a través de estas membranas es baja. La velocidad de flujo a través de membranas de electrodiálisis comercialmente disponibles, bajo condiciones de operación normales para la repelencia apreciable, es del orden de varios cientos de litros por metro cuadrado y por día. En segundo lugar, el procedimiento para preparar la membrana involucra varios pasos, incluyendo la formación de la misma por medio de un procedimiento tal como vaciado, y después montaje de la misma en su sitio. Los problemas involucrados en el trabajo complicado para preparar las membranas, son aumentados por el hecho de que las membranas son frágiles y pueden ser dañadas fácilmente.

15.

20.

25.

Aunque la velocidad de flujo a través de las membranas de acetato de celulosa bajo ciertas condiciones es

30.



razonablemente alta, este material tiene las desventajas de dificultad para prepararse y su corta duración de utilización; además, para algunas aplicaciones son deseables velocidades de flujo, mucho mayores que las que pueden lograrse con una membrana de acetato de celulosa.

5.

Es un objeto de la presente invención proveer un método para hacer una membrana permeable, mejorada, para separar agua a partir de sales disueltas.

Es otro objeto de la presente invención proveer un método para hacer una membrana repelente a la sal, que combine alta repelencia de sal con una elevada velocidad de flujo.

10.

Es otro objeto de la presente invención proveer un método para hacer una membrana repelente a la sal in situ.

Es otro objeto de la presente invención proveer un método para hacer una membrana repelente a la sal autocurable.

15.

Es otro objeto de la presente invención proveer una barrera permeable, mejorada, para separar agua de sales disueltas.

20.

Es otro objeto de la presente invención proveer una barrera permeable que combine una repelencia de sal útil con una alta velocidad de flujo.

25.

Es otro objeto de la presente invención proveer una barrera permeable, repelente de sal, capaz de ser modificada fácilmente para tratar una amplia variedad de soluciones.

Es otro objeto de la presente invención proveer una barrera repelente de sal, permeable, autocurable.

30.

Es otro objeto de la presente invención proveer un método de hiperfiltración mejorado, para separar agua



de sales disueltas.

Es otro objeto de la presente invención proveer un método de hiperfiltración para separar agua de sales disueltas, que combina la repelencia útil de sal con una alta velocidad de flujo.

5.

Otros objetos de la presente invención se haran aparentes a partir de la siguiente descripción detallada y las cláusulas anexas.

De conformidad con la presente invención, se ha provisto un método para hacer una membrana permeable, dinámica, que comprende los pasos de proveer un substrato poroso que tiene poros con diámetros en la escala de 30 Å a 5 micras, y forzar a través de dicho substrato una fase acuosa conteniendo un material dispersable; se ha provisto también una barrera permeable que comprende una combinación de dicha membrana y dicho substrato; y se ha provisto además un método para separar una solución acuosa de sales metálicas en una primera solución con dichas sales metálicas agotadas en la misma, y una segunda solución enriquecida con dichas sales metálicas, que comprende forzar una porción de dicha solución, a través de la membrana mencionada.

10.

15.

20.

La figura se da para suministrar una mejor comprensión de la presente invención, y es una representación diagramática de un sistema de hiperfiltración. En la figura, el agua que se va a tratar se introduce desde el conducto 1, junto con el aditivo del conducto 2, a una bomba de alimentación suministradora de presión 3. La alimentación a presión se hace pasar después, a través del conducto 4 al recipiente

25.



de hiperfiltración 5. Este recipiente contiene cuerpos porosos 6. El flúido que pasa a través de los poros en 6, se recoge en la zona definida por la coraza externa 7 y la coraza interna 8 del recipiente 5, y se hace pasar después, a través del conducto 9, como un producto o, si se desea, puede convertirse en una alimentación a una etapa subsecuente. La alimentación que no pasa a través de los cuerpos porosos 6 se recoge, y se envía hacia afuera al conducto 10, a través de una turbina 11 recuperadora de energía. Si se desea, esta puede enviarse a otra etapa. La turbina 11 puede conectarse a una etapa de la bomba de alimentación suministradora de presión 3. La alimentación a la bomba 3 puede ser una alimentación fresca, un producto de una etapa precedente, o una mezcla de soluciones de diferentes fuentes.

15. El mecanismo con el cual se forma una membrana repelente de sal sobre el substrato poroso, no es conocido, y no se desea establecer ningún límite a alguna teoría; sin embargo, se postula que el material dispersable (aditivo) forma una capa delgada a lo largo de la superficie delantera del substrato permeable, proveyendo una membrana dinámica que repele al producto que se encuentra en la alimentación. En algunos casos se observará que el mecanismo se considera algo diferente.

25. Utilizando el procedimiento de la presente se logra una combinación de una alta velocidad de flujo y una repelencia útil de sal. La membrana se forma fácilmente en su sitio, y tiene una larga duración, debido a que es autosellable. El substrato puede utilizarse para una variedad de procedimientos cambiando o modificando el aditivo formador de membrana. Puede



efectuarse un control adicional sobre las propiedades de la membrana, mediante la hidrodinámica del sistema, es decir, mediante la velocidad de circulación y el grado de turbulencia.

El término "repelencia útil de sal", connota una diferente habilidad de repelencia bajo diferentes condiciones.

5. Con aguas salobres no se necesitará una repelencia tan alta como con alimentaciones más concentradas, tales como agua de mar, a fin de satisfacer los requerimientos de calidad del producto, v.gr., las normas del Servicio de Salud Pública de

10. los Estados Unidos. Además, una repelencia relativamente baja, si es acompañada por una velocidad de permeación muy alta, puede conducir a menores costos de purificación globales en procedimientos de etapas múltiples que una repelencia alta, acoplada con una baja permeabilidad en disposiciones de una

15. sola etapa.

Para realizar la presente invención se fuerza una fase acuosa que contiene un material dispersable, a través de un substrato poroso. El substrato puede tratarse con el material dispersable, por contacto con el mismo, antes de

20. que se ponga en contacto con la solución acuosa de sal o puede tratarse manteniendo una baja concentración del aditivo en la solución de sal. Aún cuando se utilice un paso separado para pretratar el substrato con el aditivo, debe proveerse algo del aditivo en la reducción de sal, y este procedimiento se prefiere, ya que provee una fuente de material para

25. eliminar los defectos en la membrana, que puedan desarrollarse durante el procesado.

El substrato permeable puede ser de cualquier material capaz de mantener su integridad bajo las presiones in-



volucradas y en presencia del agua y sus sales disueltas. La naturaleza química del substrato no es significativa, y pueden utilizarse materiales de naturalezas ampliamente diversas, tales como filtros metálicos, fritas de porcelana, carbón poroso, fritas de vidrio, y materiales orgánicos, tales como celofán altamente permeable.

5. El diámetro de los poros en el substrato puede variar adecuadamente de aproximadamente  $30 \text{ \AA}$  a 5 micras. Cuando el aditivo es una substancia insoluble en agua, se prefiere que el diámetro de poros sea aproximadamente del orden del diámetro de las partículas del aditivo. Si el aditivo es soluble en agua, es deseable utilizar un substrato con un tamaño de poros tan grande como pueda utilizarse para restringir la permeación por el aditivo. Los aditivos utilizados en la presente invención, inesperadamente, no pasan a través de los poros del substrato, aunque las dimensiones moleculares de estas substancias sean pequeñas en comparación con los diámetros de los poros del substrato, y son así capaces de formar una membrana repelente de sal sobre el substrato.

10. La configuración y el espesor del substrato pueden variar ampliamente para satisfacer los requerimientos de equipo. Una ventaja importante de poder utilizar un material que tenga diámetros de poro grandes para separar el soluto del agua, es que puede utilizarse un espesor de substrato suficiente para proveer su propio soporte, contra las presiones elevadas, sin incurrir en una caída de presión demasiado alta, a través del substrato. Aunque es generalmente deseable mantener al substrato lo más delgado que sea posible para disminuir



a un mínimo la caída de presión, el substrato de la presente invención puede hacerse lo suficientemente grueso para soportar la alta presión, sin una estructura de soporte separada y puede preferirse un substrato relativamente grueso, con

5. respecto a la presencia de un material de soporte para el substrato. Puede utilizarse un espesor de substrato de varios milímetros para substratos de tamaño grande de poros.

- Se ha descubierto que muchas sustancias diferentes que tienen una amplia variedad de propiedades físicas y químicas funcionarán como una membrana repelente de sal cuando se fuerce una fase acuosa que las contenga, a través de un substrato poroso. El aditivo puede ser de una naturaleza que forma una solución verdadera, una emulsión o una suspensión en agua; puede ser un electrolito o un material neutro; y puede ser ya sea una sustancia orgánica o una sustancia inorgánica.
- 10.
- 15.

- Estos aditivos pueden ser caracterizados más específicamente como aquéllos que caen en una de las siguientes clases: polímeros orgánicos neutros, polielectrolitos, cambiadores orgánicos de iones, cambiadores inorgánicos de iones, y sales metálicas polivalentes.
- 20.

- Tal como se utiliza en la descripción y en las reivindicaciones, el término "polímero orgánico neutro", se refiere a un compuesto de alto peso molecular, cuyas propiedades de hiperfiltración no dependen de la presencia de grupos ionizables. Esto no evita compuestos que tengan una concentración de grupos cambiadores de iones demasiado pequeña, para afectar substancialmente las propiedades de repulsión, o una baja densidad de grupos cambiadores de iones introducidos
- 25.



intencionalmente para incrementar la solubilidad de un material neutro, de otro modo demasiado insoluble para ser útil.

Los materiales orgánicos, neutros, preferidos, son polímeros de alto peso molecular, cuyas solubilidades no

5. necesitan ser altas; las solubilidades del orden de 01 mg por litro, pueden ser suficientes, aunque pueden ser deseables concentraciones, ya sea algo mayores o algo menores en varios casos. Los polímeros neutros deben ser de una naturaleza química tal que los coeficientes de actividad  $\gamma_{\pm}^*$
10. del soluto que se va a eliminar, deben ser altos en soluciones de fracción baja de agua conteniendo material orgánico o de una naturaleza química similar. Preferiblemente, el valor de  $\gamma_{\pm}^*$  referido a dilución infinita de soluto en agua pura, y consistente con la concentración de la sal expresada en moles/kg de agua, debe ser mayor que 1 a un contenido de agua de menos de 10%. Los métodos para la determinación de los coeficientes de actividad son bien conocidos; un procedimiento conveniente en muchos casos es la medición de solubilidad del soluto que tiene interés en los sistemas orgánicos en agua, modelo. Las bajas solubilidades indican un material favorable. Pueden encontrarse más detalles pertinentes a estos métodos para probar los sistemas orgánicos en agua para su adaptabilidad en la formación de barreras repelentes, en Journal of the American Chemical Society, 86,
15. 2571 (1964) y en Journal of Physical Chemistry, 69, 2697 (1965).
- 20.
- 25.

Son polímeros orgánicos neutros, útiles, típicos, la polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, hidroxietil-



celulosa, poliacrilamida, y octoacetato de sacarosa.

Puede utilizarse como aditivo un polielectrolito orgánico de alto peso molecular. Son polielectrolitos típicos que pueden utilizarse, cloruro de polivinilbenciltrimetilamonio, copolímeros de éter metilvinílico-anhidrido maleico, polisulfonatos, y policarboxilatos.

5. tilamonio, copolímeros de éter metilvinílico-anhidrido maleico, polisulfonatos, y policarboxilatos.

- Puede utilizarse como aditivo cualquier cambiador orgánico de iones, ya sea de forma catiónica o aniónica. Estos cambiadores de iones tienen preferiblemente un bajo grado de entrelazamiento. Por ejemplo, es adecuado un entrelazamiento de 0.5%. Los grupos activos de los cambiadores de iones pueden ser fuertemente ácidos, débilmente ácidos, fuertemente básicos o débilmente básicos. Son grupos funcionales típicos ácido sulfónico, ácido carboxílico, aminas cuaternarias, y aminas inferiores, respectivamente.
10. do de entrelazamiento. Por ejemplo, es adecuado un entrelazamiento de 0.5%. Los grupos activos de los cambiadores de iones pueden ser fuertemente ácidos, débilmente ácidos, fuertemente básicos o débilmente básicos. Son grupos funcionales típicos ácido sulfónico, ácido carboxílico, aminas cuaternarias, y aminas inferiores, respectivamente.
15. y aminas inferiores, respectivamente.

- Las sales solubles en agua de los metales polivalentes, capaces de formar óxidos metálicos hidratados, tienen propiedades de intercambio de iones y son útiles como aditivos. Son típicos de estos compuestos las sales férricas, de zirconio, de sodio, de cobre y de plomo. Si se utiliza una sal de plomo como aditivo, la característica del plomo para formar un complejo fuerte con el cloruro, evita su empleo en un sistema de cloruro.
20. de zirconio, de sodio, de cobre y de plomo. Si se utiliza una sal de plomo como aditivo, la característica del plomo para formar un complejo fuerte con el cloruro, evita su empleo en un sistema de cloruro.

- Los compuestos inorgánicos, insolubles en agua, que son aditivos útiles, son arcillas, tales como aquéllas representadas por la bentonita.
25. que son aditivos útiles, son arcillas, tales como aquéllas representadas por la bentonita.

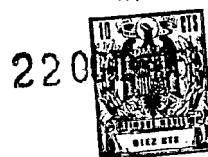
Se ha descubierto que algunas combinaciones de miembros de diferentes clases de aditivos, forman una membra-



- na que tiene capacidades de repelencia de sal inesperadamente altas. Las combinaciones que se ha encontrado que son útiles, son los cambiadores orgánicos de iones con cualquier polielectrolito que tenga la misma carga, o un polímero no cargado; un polielectrolito con un polímero no cargado; un cambiador inorgánico de iones con cualquier polielectrolito que tenga la misma carga, o un polímero no cargado; y un metal hidrolizable con un polielectrolito o bien con un polímero orgánico no cargado. Las membranas formadas a partir de estas mezclas proveen mayor repelencia de sal que aquélla que puede predecirse a partir de las capacidades de repelencia de sal de los aditivos considerados individualmente.
- 5.
- 10.

- El pH preferido de la fase acuosa depende del aditivo. Para aditivos neutros y cambiadores de iones fuertemente ácidos o fuertemente básicos o polielectrolitos, el pH no tiene ningún efecto significativo sobre las velocidades de flujo o repelencia de sal. El pH es significativo para los aditivos hidrolizables, y el pH utilizado dependerá de la acidez del ion que se está considerando. Es deseable mantener el pH en un punto en el cual el ion metálico se hidrolice pero no se precipite.
- 15.
- 20.

- No debe esperarse que todos los aditivos sean adecuados para procesar todas las soluciones. En general, los polímeros orgánicos neutros serán relativamente insensibles a la especie iónica en la alimentación. Las barreras de intercambio iónico, tanto orgánicas como inorgánicas, y las barreras de polielectrolito repelen normalmente a las sales que contienen iones polivalentes, mejor que a las sales
- 25.



que contienen iones monovalentes, pero son a menudo afectadas ~~añinamente~~ por la presencia de iones polivalentes, una sensibilidad frecuentemente aliviada por la presencia de un aditivo neutro. Esto puede explicar parcialmente las superiores características de las membranas formadas a partir de una mezcla de clases de aditivos, en la cual uno de los aditivos sea neutro.

Utilizando una u otra modalidad de la presente invención, la concentración del soluto puede reducirse independientemente de su concentración inicial. Los tipos de soluciones que pueden tratarse incluyen agua de mar, agua salobre, y agua industrial que incluye soluciones radioactivas de desperdicio. Puede ser deseable tomar en cuenta la concentración del soluto, así como su composición para seleccionar el aditivo. Los aditivos neutros tienen un valor de repelencia de sal substancialmente constante sobre una escala amplia de concentraciones de sal, mientras que con los materiales de intercambio de iones, la repelencia es mejor a bajas concentraciones de sal, v.gr., la concentración de sal en las aguas salobres. El grado de cambio de concentración en un sólo paso, a través de la barrera, es afectado por factores, tales como el tipo de barrera utilizado y la presión empleada para forzar el líquido, a través de la membrana.

Las presiones requeridas para realizar un procedimiento de separación, variarán con los diferentes factores, los primarios siendo la composición de la solución y la naturaleza de la membrana. La presión debe ser mayor que la diferencia en la presión osmótica entre las soluciones de per-



- meación y alimentación. Se ha encontrado que a medida que se incrementa la presión por arriba de esta diferencia, en la presión osmótica, no sólo se incrementa la velocidad de flujo, sino que el valor de repelencia de sal se incrementa
5. también hasta que se nivela, o a altas velocidades de permeación, el valor de repelencia efectivo es afectado adversamente por la polarización en la concentración. La circulación de la solución, a través de la membrana, a una velocidad lo suficientemente alta para mantener la concentración
10. de sal en las membranas, cercana a la concentración de sal en la solución de alimentación, o el empleo de promoción por turbulencia, disminuirá la polarización de concentración y de tal manera mejorará la repelencia de sal. En general, la presión está únicamente limitada por las consideraciones
15. del equipo, incluyendo la presión que es capaz de soportar el substrato.

- Es deseable una alta presión, para incrementar la velocidad de producción, de manera que los costos de energía puedan equilibrarse contra los costos de capital para
20. dar el menor costo por unidad de producto. La presión óptima para un sistema específico, dependerá de factores, tales como la naturaleza del sistema, la composición de la solución de alimentación que se va a tratar, y los costos de energía. Aún con una solución de alimentación lo suficiente
25. mente diluida para que las diferencias de la presión osmótica sean triviales, son deseables presiones de por lo menos  $7 \text{ kg/cm}^2$  y pueden necesitarse presiones tan altas como varias decenas de  $\text{kg/cm}^2$ , para lograr los menores costos de unidad para el producto.



- Deben utilizarse concentraciones extremadamente bajas del aditivo, es decir, son efectivas concentraciones tan bajas como 0.1 partes por millón. La concentración preferida dependerá de las condiciones, tales como el aditivo específico utilizado, la presión empleada para forzar la solución, a través de la membrana, y el tamaño de poros del substrato.
- 5.

Habiendo descrito así la invención, se ofrecen los ejemplos siguientes para ilustrarla con más detalle.

10.

EJEMPLO I

- Se hizo un substrato permeable cortando discos de 2 cm de diámetro, a partir de un filtro de plata de un espesor de 40 micras, teniendo un tamaño nominal de poros de 0.2 micras de diámetro, y montando el disco soportado por una frita metálica porosa en un aparato de hiperfiltración. Este disco se trató después haciendo pasar, a través del mismo, una solución acuosa 0.02 molar en NaCl y 0.002 molar en  $\text{ThCl}_4$ . Se hizo circular una solución de la misma composición, a través de la membrana, a una presión de  $154 \text{ kg/cm}^2$ . La velocidad de transmisión a través de la barrera, fué de sobre 13400 litros por día y por metro cuadrado ( $\text{lpd/m}^2$ ) y la repelencia de sal fué de 90%. Esto demuestra una alta repelencia acoplada con una elevada velocidad de permeación.
- 15.
- 20.

- El procedimiento en este ejemplo fué típico del procedimiento de los ejemplos I-XIII. El ejemplo II ilustra una modificación, en la cual se pretrata un substrato, con una solución diferente de aquélla, cuya repelencia se está investigando.
- 25.



EJEMPLO II

Se acondicionó un disco de plata poroso, similar al del ejemplo I, forzando, a través del mismo, una solución de pretratamiento 0.02 molar en NaCl y 0.002 molar en ThCl<sub>4</sub> (pH de 2 a 3). La presión utilizada para forzar el líquido a través de la membrana varió de 7 kg/cm<sup>2</sup> al principio, hasta 35 kg/cm<sup>2</sup>, al final del paso de acondicionamiento. La velocidad de permeación disminuyó de 15 cm por minuto a 1 cm por minuto, durante este pretratamiento. Se hizo circular una solución de alimentación 0.025 molar en NaCl, 0.012 molar en MgCl<sub>2</sub> y 0.0001 molar en ThCl<sub>4</sub>, a través de la membrana acondicionada, a una presión de 28 kg/cm<sup>2</sup>. La velocidad de transmisión, a través de la membrana fué de 2440 lpd/m<sup>2</sup>, y la repelencia de sal fué de 8%, con base en el análisis de cloruro total; un análisis separado dió para MgCl<sub>2</sub>, una repelencia de 82% y para NaCl, de 55%.

Se realizaron otros experimentos utilizando otros aditivos y otras sales. Los datos para estos experimentos, junto con los datos para los experimentos I y II, se dan en el cuadro I siguiente.

CUADRO I

Substrato: Plata: diámetro nominal de poros, 0.2 micras

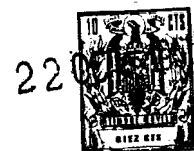
Ejem- plo Nº	Solución de alimentación			Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de flujo (lpd/m <sup>2</sup> )	Repelencia de sal (%)
	Sal	Aditivo				
25.	I	NaCl 0.02 M	ThCl <sub>4</sub> 0.002 M	154	13400	90
	II	NaCl 0.025 M- MgCl <sub>2</sub> 0.012 M	ThCl <sub>4</sub> 0.0001 M	28	2440	68



CUADRO I (continuación)

Substrato: Plata: diámetro nominal de poros, 0.2 micras

Ejem- plo Nº	Solución de alimentación			Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de flujo (lpd/cm <sup>2</sup> )	Repelen- cia de sal (%)	
	Sal	Aditivo					
5.	III	NaCl	ZrOCl <sub>2</sub>	0.002 M	148	13000	85
		0.02 M					
	IV	NaCl					
		0.02 M	FeCl <sub>3</sub>	0.002 M	154	7300	30
	V	NaCl	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>1</sup>	42	21600	14
10.		0.03 M	0.002 M	<sup>3.3</sup>			
	VI	NaCl	Polielectrolito		154	40700	17
		0.02 M	0.002 M				
	VII	NaCl	Polielectrolito		46	6100	65
		0.02 M	0.002 M				
15.	VIII	NaCl	Polielectrolito	<sup>3</sup>	134	1220	73
		0.05 M	0.01%				
	<del>IX</del>	NaCl	Polielectrolito	<sup>3</sup>	134	2640	55
		0.05 M	0.001%				
	X	MgCl <sub>2</sub>	Polielectrolito	<sup>3</sup>	137	2040	12
20.		0.025 M	0.001%				
	XI	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Polielectrolito	<sup>3</sup>	141	1630	86
		0.025 M	0.001%				
	XII	NaCl	Polivinilpirro- lidona	0.01% en peso	130	1220	18
		0.05 M					
	XIII	NaCl	alcohol polivinil lico	0.0001% en peso	141	3260	17
		0.05 M					
25.	XIVa	NaCl	hidroxietilcelu- losa	0.001% en peso	134	1830	20
		0.05 M					
	b	NaCl	hidroxietilcelu- losa	0.0001% en peso	141	1830	20
		0.05 M					



CUADRO I (continuación)

Substrato:		Plata:		diámetro nominal de poros, 0.2 micras		
Ejem- plo Nº	Solución de alimentación		Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de flujo (lpd/cm <sup>2</sup> )	Repelen- cia de sal (%)	
	Sal	Aditivo				
5.	c	NaCl 0.5 M	hidroxietilcelu- losa 0.001% en <sup>4</sup> peso	84	1220	22
	XV	NaCl 0.02 M	bentonita <sup>4</sup>	130	7300	35
	XVI <sup>5</sup>	NaCl 0.02 M	bentonita <sup>4</sup>	119	4880	40
10.	XVII <sup>5</sup>	NaCl 0.02 M	resina cambiado <sup>6</sup> ra de cationes	112	7300	45

<sup>1</sup> El pH de esta solución se ajustó a 7.5

<sup>2</sup> Cloruro de polivinilbenciltrimetilamonio

15. <sup>3</sup> Copolímero de éter metilvinílico - anhídrido maléico, que se hidroliza en agua para producir grupos de ácido carboxílico.

<sup>4</sup> La solución de NaCl se sacudió con bentonita y después se dejó sedimentar durante 3 horas.

20. <sup>5</sup> La frita fué una frita de plata de 1.2- micras.

<sup>6</sup> Dowex-50 entrelazado en un 0.5%.

Los ejemplos I-V demuestran el empleo de iones poli-valentes hidrolizables en la preparación de membranas repelentes de sal, a partir de cuerpos porosos.

25. Excepto por el ejemplo V, cuando se ajustó primeramente el pH del aditivo, los experimentos se realizaron al pH natural de la mezcla de aditivo-agua. El pH del aditivo, sin embargo, se ajustó en un número de otros casos. Así, con el Th (IV), se realizaron experimentos en presencia de HCl 0.02 molar, y después de la adición de 1 y 2 moles de NaCH por mol de Th (IV). La acidificación tendió a disminuir la

30.



- repelencia del NaCl. La adición de bases en este caso no afectó dañinamente la repelencia, sino que tuvo la ventaja de permitir establecer rápidamente la capa repelente de sal con substratos de mayor diámetro de poro (1.2 micras en comparación con 0.2 micras). En estos ejemplos, el aditivo estaba aún en solución; la precipitación de un óxido hidratado y su deposición sobre un substrato poroso, sin embargo, deberá conducir también a membranas de alta repelencia de flujo. Ya que la repelencia con estos materiales es determinada por sus características de intercambio de iones, debe reconocerse que la variación del pH no es siempre benéfica, ya que las características de intercambio de iones varían con el pH (para obtener detalles véase "Ion Exchange Properties of Hydrous Oxides", K. A. Kraus, H. O. Phillips, T.A. Carlson, y J.S. Johnson, Proceedings of Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 28, 3-16 (1958) ).
- 5.
- 10.
- 15.

- Los ejemplos VI-XI demuestran el empleo de polielectrolitos solubles para este propósito. En los ejemplos VI y VII, se utiliza un polielectrolito aniónico y en los ejemplos VIII-XII un polielectrolito catiónico. Los ejemplos VI y VII se realizaron sucesivamente; se hacen notables porque mostraron una repelencia significativa aún a una velocidad de transmisión de 40700 lpd/m<sup>2</sup> (Ejemplo VI), con repelencia incrementada a la menor velocidad de transmisión (ejemplo VII). Este comportamiento es característico para un caso de polarización a mayor concentración a la mayor velocidad de flujo y sugiere que con celdas hidrodinamicamente más apropiadamente diseñadas, es factible una buena repelencia en la
- 20.
- 25.



escala de producción de  $40700 \text{ lpd/m}^2$ .

5. Los ejemplos XII-XIV demuestran el empleo de sustancias poliméricas orgánicas, no cargadas. Los ejemplos XIV a-c demuestra que, con este tipo de aditivo, la repelencia no depende en gran medida de la concentración de alimentación. Los ejemplos XV y XVII, demuestran el empleo de materiales de intercambio de iones, insolubles; en los ejemplos XV y XVI se utiliza un material de tipo de arcilla inorgánica, y en el ejemplo XVII una resina orgánica de intercambio de iones,
10. típica.

- En todos los ejemplos del cuadro I, el substrato, por conveniencia experimental, ha sido una frita de plata porosa. Los ejemplos XVIII-XXIV dados más adelante, se ofrecen para mostrar que la naturaleza química del substrato no es una variable de importancia primordial.
- 15.

#### EJEMPLO XVIII

- Un disco de porcelana de 2 cm de diámetro y 1.5 mm de espesor, teniendo un tamaño nominal de poros de 0.5 micras de diámetro, se trató haciendo pasar una solución de NaCl
20. 0.0075 molar -  $\text{ThCl}_4$  0.012 molar, a través de la misma. Se hizo circular una solución 0.0186 molar en NaCl y 0.0001 molar en  $\text{ThCl}_4$  a través del disco resultante, a una presión de 24.6  $\text{kg/cm}^2$ . La velocidad de flujo, a través de la barrera fué de  $4070 \text{ lpd/m}^2$ , y la repelencia de sal fué de 76%.

25. Se realizaron operaciones experimentales con una variedad de materiales de substrato. Los datos de estas operaciones, junto con los datos del ejemplo XVIII, se dan como ejemplos XIX-XXIV, en el cuadro II siguiente.



CUADRO II

Ejem- plo Nº	<u>Solución de alimentación</u>			Material	<u>Substrato</u>		Repe- len- cia de sal (%)	
	Sal	Aditivo	Pre- sión kg/cm <sup>2</sup>		Diame- tro no- minal de poros (micras)	Veloci- dad de flujo (lpd/ m <sup>2</sup> )		
5.	XIX	NaCl	ThCl <sub>4</sub>	24.6	Porcelana	0.5	4070	75
		0.0186 M	0.0001 M					
	XX	NaCl	ThCl <sub>4</sub>	42	carbón de un espesor de 1.5 mm	0.3	8140	22
		0.034 M	0.001 M					
10.	XXII	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ácido poli- estirensul- fónico	42	carbón de un espesor de 1.5 mm	0.3	3660	46
		0.024 M	0.001 N					
15.	XXIII	NaCl	ThCl <sub>4</sub>	35	vidrio con crecionado	0.9-1.4	6100	45
		0.034 M	0.001 M					
	XXIV	NaCl	polivinil- pirrolido- na, 1% en peso	211	celofán <sup>1</sup>	-	285	50
		0.025 M						

<sup>1</sup> Celofán Schleicher y Schuell O2 con un tamaño nominal de poros de 0.25 micras.

El ejemplo siguiente ilustra un método para hacer una membrana sobre un substrato poroso con un cambiador orgánico de iones.

EJEMPLO XXV

25. Se moldeó una resina cambiadora de aniones, insoluble, del tipo Dowex-1, de bajo entrelazamiento (0.5% de divinilbenceno) y se hizo lodo en una solución 0.1% molar de NaClO<sub>4</sub>. El lodo resultante se transfirió a un aparato de hiperfiltración conteniendo una frita de plata de un diámetro nominal de poro de 1.2



micras. Después de dos horas bajo presión, la velocidad de transmisión fue de 144000 lpd/m<sup>2</sup> a 105 kg/cm<sup>2</sup>. Después se hizo circular, a través de la membrana una solución 0.02 molar de NaCl conteniendo la misma resina. A 141 kg/cm<sup>2</sup>, la velocidad de transmisión fué de 1830 lpd/m<sup>2</sup>, y la repelencia de sal fué de 70%.

Según puede verse a partir de este ejemplo, la velocidad de transmisión, a través de la membrana cae prácticamente al cambiar del perclorato al cloruro en la forma de la resina. Esto se debe a que la forma de cloruro de la resina tiene un volumen mayor que la forma de perclorato. Esto tiene un efecto benéfico porque llena los poros de una mejor manera expandiendo la resina en los poros, y haciendo así que la membrana sea más efectiva para repeler la sal. Otros métodos para modificar el volumen de las resinas cambiadoras de iones son bien conocidos en el arte, y pueden utilizarse en esta técnica para hacer membranas.

#### EJEMPLO XXVI

Se siguió el procedimiento del ejemplo XXV, para acondicionar una fritada de plata con un tamaño nominal de poros de 1.2 micras. Una solución 0.02 molar de NaCl conteniendo resina suspendida, repelió 37% de NaCl, a una velocidad de transmisión de 2640 lpd/m<sup>2</sup> y a una presión de 105 kg/cm<sup>2</sup>.

Se hizo circular una solución 0.02 molar de NaCl, y no conteniendo resina, a una presión de 98 kg/cm<sup>2</sup>, sobre esta barrera. La repelencia de sal fué de 41% y la velocidad de transmisión fué de 2240 lpd/m<sup>2</sup>.

Se hizo pasar una solución 0.07 molar en NaCl, y que no contenía resina, sobre la misma barrera, a una presión



de  $98 \text{ kg/cm}^2$ . La repelencia de sal fué de 35% y la velocidad de flujo fué de  $3250 \text{ lpd/m}^2$ . Los ejemplos ilustran que, después de que se forman las membranas repelentes, el aditivo no necesita estar continuamente presente para retener las propiedades de repelencia de sal.

Los ejemplos siguientes se suministran para mostrar los resultados superiores logrados, utilizando una combinación de aditivos.

EJEMPLO XXVII

Se acondicionó una frita de plata de 1.2 micras con perlas cambiadoras de iones, de la misma manera que en el ejemplo XXV, cambiando las perlas de la forma de perclorato al cloruro, cuando quedaron en su sitio sobre el substrato. Sin embargo, como un resultado de los defectos en la operación, la frita tratada no tuvo habilidad de repelencia virtualmente, aunque la velocidad de permeación indicó que la mayor parte de estos poros fueron taponados. Cuando se añadió 1 mg/l de hidroxietilcelulosa a una alimentación de NaCl 0.02 molar, la repelencia subió a 70% a una velocidad de transmisión de  $3660 \text{ lpd/m}^2$  a  $105 \text{ kg/cm}^2$ . Este aditivo neutro particular con fritas similares, no impregnadas con resina, da normalmente una repelencia de aproximadamente 20%.

El ejemplo siguiente muestra los resultados logrados con una combinación de sales de torio y un polielectrolito.

EJEMPLO XXVIII

Se hizo circular una solución 0.02 molar en NaCl, 0.002 molar en  $\text{ThCl}_4$  y 0.002 normal en cloruro de polivinilbenciltrimetilamonio, a través de una frita de plata de 0.2 micras, a una presión de  $70 \text{ kg/cm}^2$ . La repelencia de sal fué



de 80% y la velocidad de permeación fué de 10150 lpd/m<sup>2</sup>.

Se hicieron otras operaciones similares a las del ejemplo XXVIII, con una mezcla de ThCl<sub>4</sub> 2 x 10<sup>-4</sup> molar y 0.1% de polivinilpirrolidona. Los datos de estas operaciones se

5. dan como ejemplos XXIX a XXXII, en el cuadro III, dado en seguida.

CUADRO III

Substrato: Plata; diámetro nominal de poros, 0.2 micras  
 Aditivos: ThCl<sub>4</sub> 2 x 10<sup>-4</sup> + 0.1% de polivinilpirrolidona

Ejemplo Nº	Solución de alimentación		Presión kg/cm <sup>2</sup>	Velocidad de flujo (lpd/m <sup>2</sup> )	Repelencia de sal (%)
	Sal	Molaridad			
XXIX	NaCl	0.1	141	1830	92
XXX	NaCl	0.5	133	610	40 <sup>1</sup>
XXXI	NaCl	0.5	126	183	54
15. XXXII	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.02	112	610	55

<sup>1</sup> La velocidad de circulación en este ejemplo fué solo de 10% de la velocidad de circulación en los otros ejemplos.

20. El ejemplo XXXII ilustra que la presencia de un aditivo neutro alivia los efectos dañinos encontrados a menudo con una capa repelente, cambiadora de iones, cuando se encuentran presentes en la alimentación contra-iones polivalentes (aquí el sulfato).

25. Se ha encontrado que la adición de iones hidrolizables a la solución de alimentación, mejora en gran medida la habilidad de repelencia normalmente baja del celofán. En los ejemplos siguientes, el celofán utilizado fué un tubo de diálisis Visking, de un espesor de 0.0025 cm (espesor en húmedo



45 micras), un material de permeabilidad relativamente baja. A 176 kg/cm<sup>2</sup>, este material repele aproximadamente 10% de las sales, a partir de una solución 0.1 molar de NaCl, con una velocidad de permeación de 487 lpd/m<sup>2</sup>.

5. EJEMPLO XXXIII

El celofán de un espesor de 0.0025 cm descrito en el párrafo inmediatamente anterior, se trató con una solución 0.02 molar de CuCl<sub>2</sub>, durante un periodo de un día. Se hizo circular una solución 0.06 molar en NaCl, a través de la membrana, a una presión de 176 kg/cm<sup>2</sup>. La repelencia de sal fué de 75% y la permeación tuvo una velocidad de 203.5 lpd/m<sup>2</sup>.

10. Puede verse que la adición de un ion hidrolizable incrementa en gran medida la repelencia de sal del celofán. El mecanismo, en este caso, se cree que involucra la impregnación del espesor total del celofán, con el aditivo en cuestión, en lugar de la impregnación simplemente del borde delantero.

15. El celofán se trató con otras soluciones y los datos para estas operaciones, junto con los datos del Ejemplo XXXIII, se dan en el Cuadro IV siguiente. En estos ejemplos, el celofán se pretrató con los aditivos y la solución de sal no contuvo los aditivos.

CUADRO IV

25. Substrato: celofán de un espesor de 0.0025 cm, de baja permeabilidad<sup>2</sup>  
Presión : 176 kg/cm

Ejemplo	Aditivo o solución de pretratamiento	Sal de solución de alimentación	Velocidad de flujo (lpd/m <sup>2</sup> )	Repelencia de sal (%)
XXXIII	CuCl <sub>2</sub> 0.02 M	NaCl 0.06 M	203.5	75
XXXIV		NaCl 0.1 M	163	50
XXXV		NaCl <sup>1</sup> 0.01 M	163	68
30. XXXVI		NaCl <sup>1</sup> 0.5 M	163	32
XXXVII		NaCl <sup>1</sup> 0.1 M	163	42



CUADRO IV (continuación)

Substrato: celofán de un espesor de 0.0025 cm, de baja permeabilidad

Presión : 176 kg/cm<sup>2</sup>

Ejemplo Nº	Aditivo o solución de pretratamiento	Sal de solución de alimentación	Velocidad de flujo (lpd/m <sup>2</sup> )	Repelencia de sal (%)
5. XXXVIII <sup>2</sup>	FeCl <sub>3</sub> 0.03 M		81.5	80
XXXIX <sup>2</sup>		NaCl 0.1 M	81.5	85
XL <sup>2</sup>	FeCl <sub>3</sub> 0.0005 M	NaCl 0.5 M	122	64
XLI <sup>2</sup>	FeCl <sub>3</sub> 0.0001 M	NaCl 0.1 M	122	62
XLII <sup>2</sup>	FeCl <sub>3</sub> 0.00001 M	NaCl 0.01 M	122	80
10. XLIII <sup>2</sup>	ZrOCl <sub>2</sub> 0.05 M		203.5	62
XLIV <sup>2</sup>		NaCl 0.1 M	326	27
XLV <sup>2</sup>	Pb(OH) <sub>0.9</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> 0.4 M		102	99
XLVI <sup>2</sup>		NaClO <sub>4</sub> 0.1 M	142.5	75
15. XLVII <sup>2</sup>	ThCl <sub>4</sub> 0.0001 M	NaCl 0.05 M	203.5	61
XLVIII	ThCl <sub>4</sub> 0.001 M	NaCl 0.5 M	163	42
XLIX	ThCl <sub>4</sub> 0.0001 M	MgCl <sub>2</sub> 0.025 M	163	96
L	ThCl <sub>4</sub> 0.0001 M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.25 M	81.5	82
LI	ThCl <sub>4</sub> 0.0001 M	Agua de mar	81.5	40 <sup>3</sup>

20. <sup>1</sup> Estos experimentos se realizaron sucesivamente sobre la misma membrana que en el ejemplo XXXVIII, durante un período de 4 días. La caída en la repelencia de sal entre XXXIV y XXXVII indica supuestamente un lavado bajo del Cu (II), a partir de la membrana.

25. <sup>2</sup> Estos ejemplos caen en grupos de XXXVIII-XLII, XLIII-XLIV, XLV-XLVI, y XLVII-LI. Los experimentos en cada grupo se realizaron sobre las mismas membranas, pero se utilizó una muestra fresca de celofán para cada grupo. Con el Pb(II) (Ejemplos



XLV-XLVI), los iones cloruro causan un rápido deterioro.

<sup>3</sup> Se basa en el cloruro. Si se basa en la normalidad total, es de 43%.

Con estas membranas relativamente impermeables, la velocidad de transmisión es determinada en gran medida, por la resistencia del substrato al flujo de la solución. Ya que esta resistencia es proporcional al espesor de la membrana, se lograrán velocidades de transmisión mucho mayores que aquéllas registradas en el cuadro IV, con los materiales de partida más delgados.

Se ha encontrado también que los aditivos adecuados afectan fuertemente las propiedades de hiperfiltración de vidrios con poros finos de tamaño uniforme. El material utilizado en este ejemplo fué un vidrio Vycor lixiviado, pero no calcinado. El pico de la distribución del tamaño de poros fué de 35 Å, y el 95% del volumen de poros estuvo asociado con diámetros de poros de 36 Å a 56 Å. A partir del material suministrado por el fabricante, la Corning Glass Company, se cortaron discos de un espesor de 0.5-1 mm para las celdas de hiperfiltración de la presente, y se recogieron durante varias horas a 550°C o se trataron con HNO<sub>3</sub> concentrado hirviente para eliminar la materia orgánica. La repelencia del material así preparado, es de 5 a 12%, para alimentaciones de NaCl 0.03 M y para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.015 M, es de 20% (122 lpd/m<sup>2</sup> a 56 kg/cm<sup>2</sup>). En el cuadro V siguiente se resumen algunas propiedades de hiperfiltración de este vidrio poroso para soluciones de sal.



CUADRO V

Espesor de substrato: 1 mm

Ejem- plo Nº	Soluto	Concen- tración (moles/ litro)	Otros solutos	Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	Permea- ción (lpd/m <sup>2</sup> )	Repelen- cia (%)
5.	LII NaCl	0.03	a	126	244	35
	LIII NaCl	0.01	b	84	163	34
	LIV NaCl	0.01	c	105	203.5	55
	LV Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.005	d	105	102	70
10.	LVI NaCl	0.03	ThCl <sub>4</sub> 0.05 M	42	326	63
	LVII NaCl	0.03	ThCl <sub>4</sub> 0.001 M	42	326	55
	LVIII NaCl	0.01	ThCl <sub>4</sub> 0.001 M	42	326	31
	LIX MgCl <sub>2</sub>	0.02-	ThCl <sub>4</sub> 0.001 M	42	487	40-
	o CaCl <sub>2</sub>	0.03				50

15. <sup>a</sup> NaCO<sub>3</sub> 0.002 M, NaSiO<sub>3</sub> 0.002 M, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0.005 M; pH aproximadamente 10.

<sup>b</sup> NaHCO<sub>3</sub> 0.001 M, pH aproximadamente 9.4

<sup>c</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.001 M, pH aproximadamente 10.2

<sup>d</sup> Las mismas adiciones que en a, pero la repelencia se basó en <sup>24</sup>Na. En presencia de otros solutos mixtos, con base en las titulaciones con cloruro.

20. Se cree que el mecanismo por el cual trabajan los aditivos en este caso, es acumulando la densidad de carga sobre las paredes de los poros, un procedimiento que debe incrementar la repelencia, [véase L. Dresner y K.A. Kraus, J. Physical Chemistry 67, 990 (1963)], más bien que formando una capa sobre el borde delantero. La elevación del pH debe elevar la carga negativa a lo largo de los poros, es decir, debe incrementar la capacidad cambiadora de cationes, mientras que se

25.



supone que la absorción de Th (IV) cambia la carga fija a positiva, es decir, hace del vidrio un cambiador de aniones. El silicato en los aditivos básicos sirve para comprobar el agrandamiento de los poros por disolución del vidrio, así como para ayudar a controlar el pH.

5. Las permeabilidades, aunque son modestas, son altas considerando los espesores de membrana involucrados, y las capas delgadas, preparadas por ejemplo como un satín sobre un respaldo poroso, seguida por la lixiviación para formar poros, deben tener flujos muy útiles.

10. Los ejemplos anteriores se pretende que ilustren, pero no que limiten la invención presente. Es obvio que pueden hacerse cambios en el material y configuración del substrato; en el aditivo o combinación de aditivos; en la concentración del aditivo y en la composición de la solución acuosa sin apartarse de la presente invención.

#### N O T A

La Patente de Invención que se solicita en España por veinte años, según la vigente Legislación, reivindicando prioridad de las demandas de Patentes en USA números 504.271; 504.272 y 504.277, de fecha 23 de octubre de 1965, deberá recaer sobre: "METODO PARA HACER UNA MEMBRANA PERMEABLE, DINAMICA", según las siguientes,

#### R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, caracterizado porque comprende proveer un substrato poroso que tiene poros con diámetros en la escala de 30 Å a 5 micras, y forzar a través de dicho substrato una fase acuosa que contiene un material dispersable.

30. 2ª.- Método para hacer una membrana permeable, di-



námica, según 1ª Reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es un polímero orgánico neutro, soluble en agua.

5. 3ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 2ª reivindicación, caracterizado además porque el polímero orgánico neutro es polivinilpirrolidona.

4ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque el material dispersable es un material cambiador de iones.

10. 5ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es un polielectrolito.

15. 6ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 5ª reivindicación, caracterizado además porque dicho polielectrolito se selecciona de polisulfonatos, poliaminas, y policarboxilatos.

7ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es un cambiador orgánico de iones.

20. 8ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 7ª reivindicación, caracterizado además porque dicho cambiador orgánico de iones se selecciona de polímeros que contienen grupos alquilo seleccionados de ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, aminas cuaternarias, y aminas inferiores.
- 25.

9ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es una sal soluble en agua de un metal polivalente capaz de formar un óxido metálico hidratado.



10ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 9ª reivindicación, caracterizado además porque dicho metal polivalente se selecciona de fierro, zirconio, y sodio.

5. 11ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es un cambiador inorgánico de iones.

12ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 11ª reivindicación, caracterizado además porque dicho cambiador inorgánico de iones es una arcilla.

10. 13ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 12ª reivindicación, caracterizado además porque dicha arcilla comprende bentonita.

15. 14ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es una mezcla de por lo menos un componente seleccionado de un primer grupo de clases consistente en cambiadores orgánicos de iones, polielectrolitos, cambiadores inorgánicos de iones, y sales de metales polivalentes, solubles en agua, y por lo menos un componente de una

20. clase diferente, seleccionado de un segundo grupo que consiste de polielectrolitos y polímeros orgánicos neutros.

25. 15ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es una mezcla de un cambiador orgánico de iones y un miembro seleccionado de polímeros orgánicos neutros y polielectrolitos que tienen la misma carga que dicho cambiador orgánico de iones.

16ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque



dicho material dispersable es una mezcla de un polielectrolito y un polímero orgánico neutro.

5. 17ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es una mezcla de un cambiador inorgánico de iones y un miembro seleccionado de polímeros orgánicos neutros y polielectrolitos que tienen la misma carga que dicho cambiador inorgánico de iones.

10. 18ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1ª reivindicación, caracterizado además porque dicho material dispersable es una mezcla de una sala de metal polivalente, soluble en agua, y un miembro seleccionado de polielectrolitos y polímeros orgánicos neutros.

15. 19ª.- Método para hacer una membrana permeable, dinámica, según 1 a 18 reivindicación, caracterizado porque dicha membrana constituye una barrera permeable para separar una solución acuosa de sales metálicas a una primera solución desprovista de dichas sales metálicas y una segunda solución enriquecida con dichas sales metálicas, cuando se fuerza una
20. porción de dicha solución, a través de dicha membrana.

20ª.- "METODO PARA HACER UNA MEMBRANA PERMEABLE, DINAMICA".-

.../...



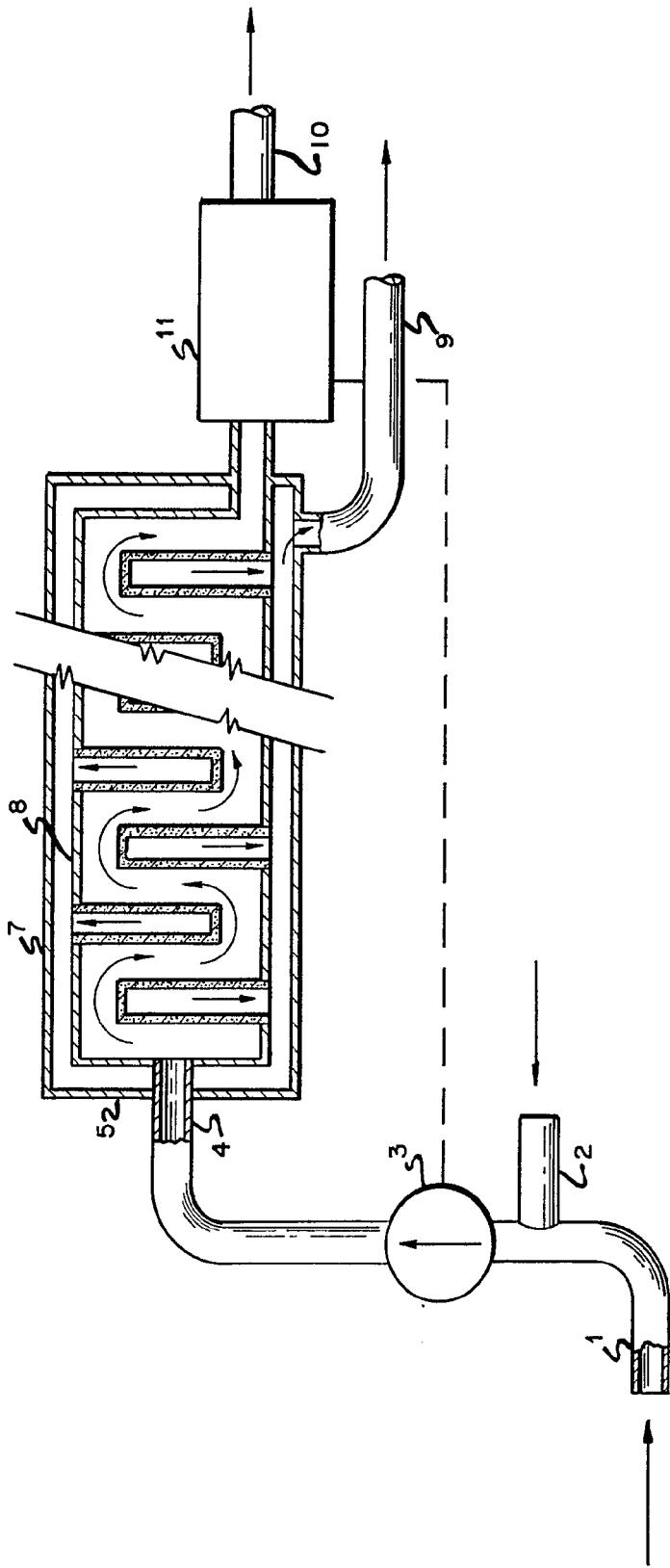
Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de treinta y una página, escritas a máquina por una sola cara, acompañada de sus correspondientes dibujos.

Madrid, a 22 de Octubre 1966

UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION,  
P.P.

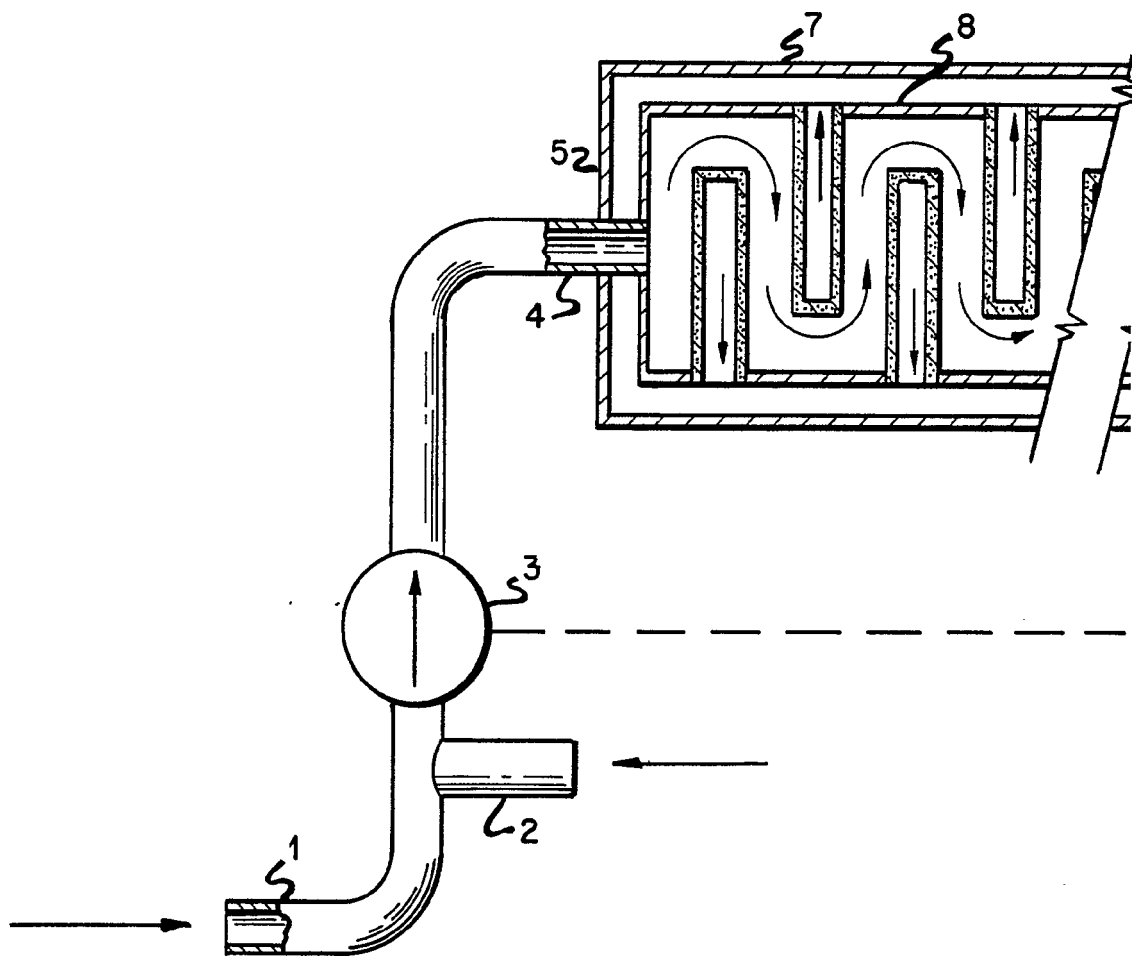
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jorquera

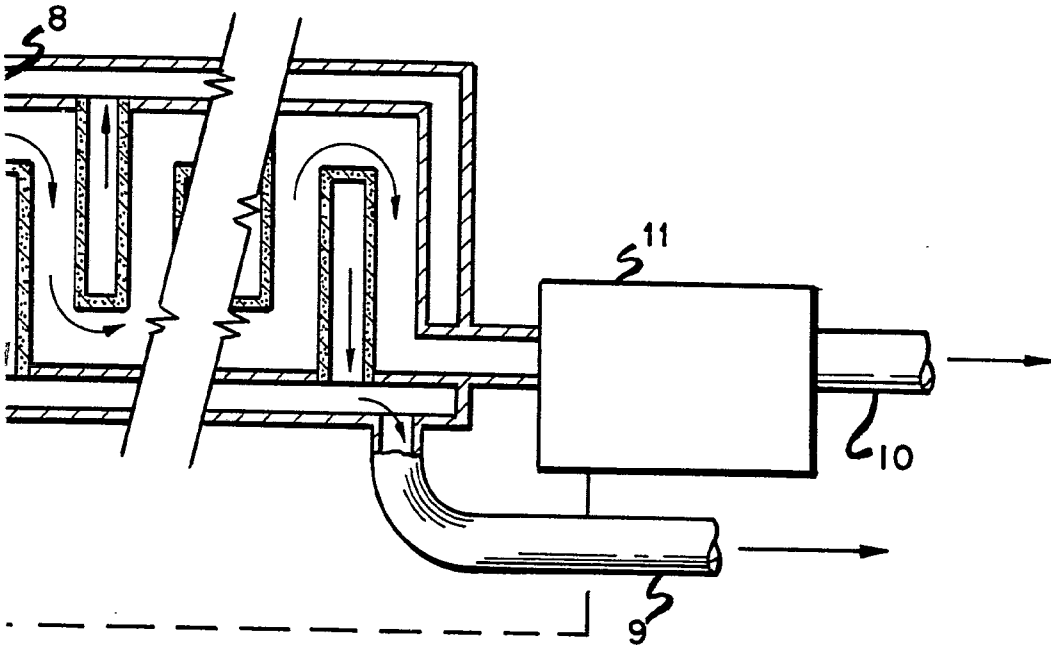
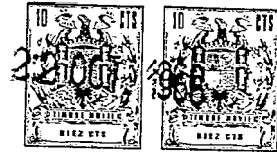


Madrid,  
UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION  
P. R.  
CONSEJO NACIONAL CARRERIO

Escala variable



*Escala variable*



Madrid,  
UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION  
P. P.  
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

Director General de Energía Nuclear