



31 JUL 1968

382363

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE B01 C02
SUBCLASE D B

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de registro de una Patente de Invención, por veinte años, en España, por "PROCEDIMIENTO DE FORMACION DE MEMBRANAS", a favor de la entidad "HYDRONAUTICS, INCORPORATED", de nacionalidad norteamericana, residente en Pindell School Road Howard Country, Laurel, Maryland 20810 (U.S.A.).

- - - -

La presente Invención se refiere a la formación de membranas tubulares. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para formar membranas tubulares dentro de un soporte tubular, a las estructuras compuestas formadas por tal procedimiento, al empleo de tales estructuras en la desalinización de líquidos acuosos y a manojos de tubos modulares para su empleo en plantas de desalinización.

5.

Se han llevado a cabo exhaustivos programas de investigación para resolver el problema de la recuperación económica de agua dulce a partir de agua salina, por ejemplo, agua de mar o agua salobre. Estos programas han investigado muchos métodos, la mayor parte de los cuales implican operaciones de transferencia de calor. Estos métodos, sin embargo, no son generalmente económicos debido a la gran transferencia de calor necesaria y la investigación continúa en busca de un método

10.

15.

382363



- 2 -

de recuperación que pueda producir, más económicamente, gran  
des cantidades de agua dulce.

- Un prometedor procedimiento de recuperación de agua dulce que ha sido desarrollado utiliza un fenómeno conocido como ósmosis inversa a través de una membrana permeable. Se ha descubierto, por ejemplo, que cuando el agua salada es impulsada contra estas membranas bajo una presión hidráulica - algo mayor que la presión osmótica del agua salada, fluye a través de la membrana agua dulce procedente del lado en que se encuentra el agua salada. Los conceptos básicos de la ósmosis inversa y composiciones aptas para su empleo en membranas de ósmosis inversa se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana nº 3.133.132 (membranas porosas de alto flujo para la separación de agua a partir de soluciones salinas); en la Patente norteamericana nº 3.170.867 (Propiedades de desalinización de membranas porosas de alto flujo por tratamiento de presión empleando iones de aluminio); y en la Patente norteamericana nº 3.310.488 (Método de desalinización de agua). La exposición de estas Patentes es incorporada a -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las evaluaciones económicas de desalinización de agua por el procedimiento de ósmosis inversa se revelan prometedoras ya que el procedimiento hace un eficiente empleo de energía y evita el uso de temperaturas relativamente altas que dan como resultado serias corrosiones y problemas de incrustación que se encuentran generalmente en los sistemas de purificación de agua por transferencia de calor. Los procedimientos de ósmosis inversa resultan también ventajosos -- porque pueden realizar la purificación de agua con alta concentración de sal en una o dos etapas y con una notable economía en el costo y tamaño de los equipos.
- 25.
- 30.



- El mayor obstáculo para el desarrollo de procedimientos y aparatos económicamente factibles que emplean técnicas de ósmosis inversa reside en la necesidad de limpiar frecuentemente las membranas, por medios mecánicos o químicos, y en el frecuente cambio de membranas a causa de los daños que resultan de la incrustación, la compactación y los ataques químicos durante el funcionamiento. Desgraciadamente, las técnicas disponibles en la actualidad para la formación de las membranas porosas son caras y requieren mucho tiempo, lo cual también contribuye a los excesivos costos de mantenimiento, generalmente experimentados en los equipos de ósmosis inversa actualmente en funcionamiento.
- 5.
- 10.

- Las membranas se emplean generalmente en forma tubular y los procedimientos de formación de las mismas implican normalmente el moldeo mecánico de un espesor calibrado del material formativo de la membrana sobre la pared interior o exterior de un tubo de fundición y, a continuación, la inmersión del tubo en agua para gelificar el material y formar la membrana.
- 15.

- En tal método, por ejemplo, un tubo precisamente alineado y de paredes lisas es depositado sobre un ajustado balancín que sujeta un lingote del material y lo distribuye o esparce sobre las paredes del tubo a medida que éste pasa por el balancín suspendido. El tubo que va cayendo entra a continuación en un depósito de agua fría donde se produce la gelificación de la membrana.
- 20.
- 25.

- La membrana tubular, sin embargo, debe ser separada del tubo fundido y debido a su fragilidad estructural, debe ser exteriormente envuelta con un soporte poroso. Además, los extremos del tubo de membrana deben ser ajustados, acoplándosele unos cierres a presión para sellar la membrana.
- 30.



na contra el soporte poroso, antes de que pueda ser empleada en aparatos convencionales de ósmosis inversa.

5. En otro método para la formación de membranas tubulares de ósmosis inversa, la membrana es fundida en forma de plancha lisa y una tira lisa de membrana es entonces enrollada alrededor de un mandril, insertándose éste en el soporte poroso. Es difícil insertar las membranas en los soportes y aún se necesitan ajustes y pruebas de presión antes de que puedan emplearse las membranas.

10. Recientemente ha sido descubierta una técnica de moldeo de membranas y por formación hidráulica. Descrito en la Patente norteamericana nº 797.258 presentada el 21 de febrero de 1.968, éste método dá mejores resultados en soportes tubulares limitados a diámetros internos de un cuarto de pulgada o menores.

15. De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un procedimiento nuevo y mejorado para formar membranas tubulares y particularmente, para formar las membranas directamente en el soporte poroso, a fin de reducir al mínimo la mano de obra y el tiempo de parada de los equipos que hasta ahora se han experimentado en la utilización de membranas para ósmosis inversas.

20. Según se ha descrito en líneas generales, la invención proporciona un procedimiento para la formación de un miembro tubular dentro de un soporte también tubular, --  
25. procedimiento que comprende el suministro al interior del soporte tubular de una cantidad de líquido de moldeo que resulta más que suficiente para humedecer toda la superficie interior de dicho soporte tubular; la suspensión del suministro de líquido de moldeo y el vaciado del exceso del mismo del interior del soporte tubular para formar una delgada película de líquido; y el curado de la película de dicho lí-  
30.

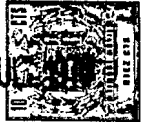


quido para que forme un elemento tubular solido.

- La invención también se refiere a un módulo de -  
manejo de tubos para su empleo en aparatos de ósmosis inver-  
sa, módulo que comprende una pluralidad de elementos tubula-  
res porosos paralelamente alineados; un colector de entrada  
5. que incluye un depósito y una serie de conductos de salida  
que interconectan a dicho depósito con uno de los extremos  
de cada uno de los elementos tubulares para permitir el flu-  
jo de fluido entre ellos; un colector de salida que incluye  
10. un depósito y una pluralidad de conductos de interconexión  
entre el otro extremo de cada uno de los elementos tubula-  
res y el colector de salida, para permitir el flujo de fluí-  
do desde los elementos tubulares al depósito del colector -  
de salida; y una membrana permeable longitudinalmente contí-  
15. nua que recubre la superficie interior de los colectores de  
entrada y salida y la superficie interior de los elementos  
tubulares, extendiéndose desde el depósito del colector de  
entrada al depósito del colector de salida, eliminando este  
recubrimiento continuo la necesidad de cierres herméticos -  
20. en los extremos de los soportes tubulares.

Otra forma de la invención es un procedimiento en  
serie para producir agua con una baja concentración de solu-  
to y agua con una concentración enriquecida de soluto, a --  
partir de una solución acuosa de alimentación provista de -  
25. una concentración dada de soluto, procedimiento que compren-  
de:

- a).- Introducir líquido de moldeo formador de pe-  
lícula en un soporte tubular poroso, en cantidad más que su-  
ficiente para humedecer toda la superficie interna del so-  
30. porte tubular; suspender el suministro de dicho líquido y -  
vaciar su exceso del interior del soporte tubular para que  
forme una delgada película de líquido en la pared interna -



del soporte tubular; y curar la película de líquido para -  
que forme una estructura que incluye una membrana permeable  
situada dentro del soporte tubular poroso;

5. b).- Formar la solución de alimentación, a presión  
y axialmente, a lo largo del interior de la estructura para  
hacer que agua con una baja concentración de soluto penetre  
a través de la membrana permeable y del soporte tubular po-  
roso para producir un flujo de agua de baja concentración -  
de soluto en el exterior del soporte tubular y un flujo de  
10. agua enriquecida en soluto dentro de la estructura;

c).- Disolver la membrana cuando necesita repara-  
ción;

15. d).- Regenerar la membrana introduciendo nuevamen-  
te líquido formador de película en el soporte tubular poro-  
so, en cantidad más que suficiente para humedecer enteramen-  
te la superficie interior del soporte tubular; detener el -  
suministro de líquido y vaciar el exceso del mismo del inte-  
rior del soporte tubular para formar una delgada película -  
de líquido en la pared interior del soporte tubular; y cu-  
20. rar la película de líquido para formar una estructura que -  
incluye una membrana permeable situada dentro de un soporte  
tubular poroso; y

25. e).- Impulsar nuevamente solución de alimentación  
bajo presión a lo largo del interior de la estructura para  
producir agua con una baja concentración de soluto en el ex-  
terior del soporte tubular y agua con una concentración en-  
riquecida de soluto en el interior de la estructura.

30. La presente invención permite así la producción si-  
multánea de una pluralidad de membranas para ósmosis inver-  
sa en una pluralidad de soporte porosos montados como una -  
unidad o, según se citan más comunmente, como un manojo de  
tubos. Así un módulo completo de membranas puede ser fácil-



mente reemplazado como una unidad sin necesidad de sustituciones parciales de las membranas ni de desmontaje del manojo.

5. Debido a que la película de membrana puede ser extendida continuamente desde un colector de entrada, a través de tubos de soporte porosos, a un colector de salida, la presente invención hace posible el empleo de manojos de tubos que no necesitan ajuste a alta presión o cierres en cada uno de los extremos de los soporte tubulares. La membrana continua impide el escape de solución altamente salina -
10. desde el interior de los tubos en la proximidad de sus extremos. Por consiguiente, puede fabricarse, en una sola pieza y, por ejemplo, por soldadura, un colector y una lámina tubular con las adecuadas entradas y salidas para la introducción y evacuación de la solución de moldeo de la membrana.
- 15.

20. Cuando se emplea en el moldeo de una membrana permeable en un soporte poroso, una importante mejora de la presente invención reside en las bajas presiones de líquido de moldeo que pueden ser empleadas en el vaciado del mismo. Debido a que toda la superficie del soporte puede ser completamente cubierta con el líquido sin ejercer un alto nivel - de presión dinámica o hidrostática sobre el líquido, éste - no penetrará en los poros del soporte poroso para crear una barrera indeseable al flujo de líquido a través del soporte
25. poroso. El procedimiento de vaciado puede llevarse a cabo a una presión del líquido bastante más baja que la actualmente disponible en los procedimientos comerciales de formación de membranas y aún conseguir membranas libres de orificios incluso minúsculos.

30. Debe entenderse que tanto la descripción general precedente como la descripción detallada que a continuación se efectúa tienen un carácter ejemplificativo y explicativo,



aunque no restrictivo de la invención.

- Los planos adjuntos, que se incorporan a la presente Memoria y forman parte de la misma, ilustran ejemplos de realización de la invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la misma. En ellos,
5. - la figura 1 representa los medios para la formación de membranas de acuerdo con la invención;
- la figura 2 representa una vista en alzado de un manojo modular de tubos formados de acuerdo con la invención;
10. - la figura 3 representa una vista en sección de un soporte tubular con una membrana tubular formada en el mismo de acuerdo con la invención; y
- la figura 4 representa una vista en sección - - practicada a lo largo de la línea 4-4 en la figura 3.
15. El término "permeable", según se emplea en esta solicitud, se refiere a la capacidad de las membranas para permitir que soluciones enriquecidas de agua dulce fluyan a través de ellas. El término "poroso" se refiere a la capacidad de los soporte tubulares para permitir el paso de líquidos acuosos a través de ellos. Cuando se expresen porcentajes para composiciones se refieren siempre a porcentajes en peso a menos que se indique otra cosa.
20. El procedimiento de esta invención permite la formación de un elemento tubular sólido a partir de una variedad de materiales líquidos que pueden ser introducidos para humedecer la superficie interior de un soporte tubular y formar una película de líquido en la pared interna del mismo. En sus más amplias aplicaciones, la invención permite -
25. la formación de recubrimientos sólidos permeables e impermeables a los fluidos en las paredes interiores de soportes tubulares permeables e impermeables. Por tanto, el presente procedimiento para la formación de un elemento tubular pue-
- 30.



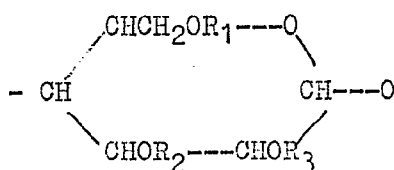
de ser empleado para revestir tuberías con un líquido convencional formador de película -por ejemplo, pintura, materiales asfálticos y materiales poliméricos organosintéticos- que puede ser curado para que forme una capa sólida.

5. Según la invención, los elementos tubulares se forman, primero, introduciendo un líquido de moldeo en un soporte tubular. Este líquido debe ser capaz de formar películas de líquido en el soporte tubular empleado y de ser a continuación curado para formar un elemento tubular sólido.
10. Las importantes propiedades físicas del líquido -incluyen viscosidad y densidad dinámica. Asimismo, la tensión superficial del líquido debe ser lo suficientemente baja para asegurar la impregnación de la superficie del soporte de la membrana.
15. Puede emplearse una variedad de líquidos de moldeo en el procedimiento de esta invención para formar estructuras útiles en los procedimientos de ósmosis inversa. Como ejemplo de tales líquidos de moldeo se indican los descritos en las patentes números 3.133.132; 3.133.137; 3.170.867 y 3.130.488, anteriormente citadas.
- 20.

La mayor parte de los líquidos de moldeo deseables incluyen un derivado celulosico y un material portador del líquido que permite la organización estructural de una membrana permeable a partir del derivado celulosico, después de separar la solución portadora. La mayor parte de los derivados celulosicos formadores de película preferentemente utilizados en el procedimiento incluyen derivados celulosicos con la formula:

25.

30.



en la que R1, R2 y R3 son miembros de un grupo compuesto de

382363



- 10 -

5. grupos alquilo, que contiene uno a ocho átomos de carbón, y radicales de la fórmula  $CR_4O$ , donde  $R_4$  es un grupo alquilo que contiene de uno a siete átomos de carbón. Ejemplos - específicos de derivados celulósicos preferidos son el acetato de celulosa, el triacetato de celulosa, el butirato-acetato de celulosa, el propionato de celulosa y la celulosa - estílica.

10. El portador de líquido empleado en el presente procedimiento debe cooperar con el derivado celulósico para -- formar poros en la película tubular de líquido de moldeo, -- de forma que se produzca una membrana permeable cuando el portador es separado del derivado celulósico. El portador -- puede consistir en una solución acuosa de ácido acético o -- ácido acético sustancialmente anhidro. Alternativamente el
15. portador puede ser un disolvente orgánico provisto de un -- componente orgánico productor de poros o incluyendo sal disuelta, por ejemplo, una solución de glicerol y n-propañol en acetona.

20. El portador incluye preferentemente un disolvente orgánico tal como acetona, dimetil-formamida, metiletilcetona, alcohol etílico, alcohol metílico y mezclas de dichos -- disolvente. Particularmente deseable como material transportador es la acetona.

25. La relación de peso del disolvente orgánico con -- el derivado celulósico es normalmente del orden aproximado de 2/1 a 6/1, prefiriéndose la relación aproximada de 3/1.

30. Los líquidos de moldeo actualmente preferidos para la formación de membranas de ósmosis inversa comprenden sistemas ternarios de acetona, formamida y acetato de celulosa. Estas composiciones preferidas tienen una viscosidad -- dinámica de entre aproximadamente treinta a trescientos poises y una tensión superficial de entre treinta a cuarenta --



dinas/cm, aproximadamente.

5. De acuerdo con la invención y después de que el líquido de moldeo ha sido preparado, se le introduce en un soporte tubular poroso en cantidad que exceda a la necesaria para cubrir completamente el interior del soporte. El empleo de líquido en exceso elimina la necesidad de mano de obra especializada o maquinaria de precisión y asegura el recubrimiento total de la superficie del soporte con el líquido de moldeo.

10. En un ejemplo preferente de realización de la invención, se introduce suficiente líquido de moldeo en el interior del soporte tubular poroso para llenar el soporte en tanto que el eje del soporte tubular está en posición horizontal para reducir al mínimo la carga hidrostática y la penetración de la solución de moldeo en el tubo de soporte. Pueden emplearse otros varios procedimientos para aplicar el líquido de moldeo al soporte tubular, incluyendo la circulación continua de la solución de moldeo en un sistema de ciclo cerrado hasta que se obtenga una impregnación completa del soporte tubular. Si éste está en posición horizontal, es a veces deseable hacerlo girar sobre su eje longitudinal para asegurar una completa impregnación de su superficie interna.

25. De acuerdo con la invención el suministro del líquido de moldeo se detiene después de asegurarse de que toda la superficie del soporte está humedecida o impregnada, permitiendo entonces que el líquido de moldeo sea vaciado del soporte para que forme una delgada película en su superficie interna. Generalmente, el espesor de la película de líquido de moldeo variará a lo largo del soporte, y según las técnicas de aplicación e impregnación empleadas, puede variar sobre el diámetro o espesor de la su



perficie de soporte. Sin embargo, las variaciones en el -  
espesor de la capa ya curada pueden ser controladas para  
proporcionar capas que tengan una deseable permeabilidad  
total y características de rechazo al soluto.

- 5. El espesor de una película de un líquido visco-  
so adherido a una pared vertical lisa en vaciado libre se  
describe por Bird, Stewart Y Lightfoot en "Fenómenos de -  
Transporte", J. Wiley, 6ª edición (1.965) siguiendo la si  
guiente relación aproximada:

10.

$$\delta \approx \sqrt{\frac{\mu x}{\rho g T}} \quad (1)$$

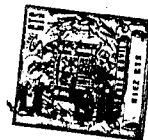
en la que  $\delta$  = espesor de la película  
 $\mu$  = viscosidad dinámica del líquido  
 $T$  = tiempo de vaciado  
 $\rho$  = densidad del líquido  
 $g$  = aceleración gravitacional  
 $x$  = distancia desde la parte superior  
de la superficie de vaciado.

15.

- 20. La ecuación, aunque derivada para superficies -  
de paredes lisas, se sigue muy de cerca para soportes tu-  
bulares y es aplicable para tiempos de vaciado relativa-  
mente largos y para un valor  $x$  no demasiado cercano al bor-  
de superior de vaciado.

- 25. El vaciado del líquido de moldeo para formar una  
película fina, puede llevarse a cabo convenientemente si-  
tuando el soporte tubular en una posición vertical o in-  
clinada, en la que la fuerza de la gravedad hace que el -  
exceso de líquido se vacie del soporte tubular. Alternati-  
vamente y si se desea un procedimiento más rápido de va-  
ciado, puede hacerse girar el soporte tubular sobre un eje  
transversal al eje longitudinal, lo cual acelera el vacia-

30.



do del líquido de moldeo como consecuencia de las fuerzas centrifugas que actuan sobre el mismo. Naturalmente, las fuerzas centrifugas que resultan de la rotación del soporte tubular sobre el eje transversal, deben superar a la -  
5. fuerza de la gravedad para obtener el vaciado acelerado.

Generalmente, cuando el soporte tubular está situado en posición vertical o inclinada, los tiempos de vaciado desde aproximadamente 10 a 200 minutos, según de la longitud del tubo, dan unos espesores preferidos de película para líquidos de moldeo que tienen viscosidades comprendidas dentro de las gamas preferidas.  
10.

También es posible afectar la relación expresada en la anterior fórmula (1) mediante cambios locales en la viscosidad dinámica. Por ejemplo, induciendo evaporación parcial del portador de líquido en la solución de moldeo en el extremo superior del soporte tubular, pueden moldearse membranas con un espesor más uniforme. Así, en un ejemplo preferente de realización de la presente invención, el líquido de moldeo es parcialmente evaporado por exposición al aire, otros gases que no reaccionan con la solución de moldeo, o mezclas orgánicas de gas inerte-disolvente, durante o poco después del periodo de tiempo en que el exceso de líquido de moldeo es vaciado del soporte tubular. Asimismo, es posible hacer más delgada la membrana resultante, ejerciendo esfuerzos interfaciales de empuje en el líquido de moldeo durante el periodo de vaciado, por ejemplo, haciendo pasar una corriente de vapor disolvente a lo largo del eje longitudinal del soporte tubular.  
15.  
20.  
25.

En la etapa final del presente procedimiento, -  
30. la película de líquido de moldeo, es curada "in situ" para formar una membrana permeable dentro del soporte tubular.



5. Cuando se emplean los líquidos preferidos formadores de película, que comprenden derivados celulósicos y un material portador, esta etapa de cura puede llevarse a cabo llenando el soporte con agua fría hasta que la gelación del derivado de celulosa se produce y la solución portadora es eliminada de la película. Este acondicionamiento con agua fría requiere normalmente de 15 a 30 minutos cuando se emplea agua entre 4º y 15º C. Sin embargo, puede emplearse agua a temperatura ambiente para la solidificación del derivado de celulosa.

10. Posteriormente, es deseable aumentar el régimen de rechazo de sal de la membrana tubular, formando una costra activa sobre la membrana. Esta costra activa puede ser producida haciendo pasar una columna de fluido, calentada a una temperatura controlada apropiada, junto a la membrana tubular. En el ejemplo preferente de realización en el que se forma una membrana tubular dentro de un soporte tubular, las condiciones preferidas de activación de la costra se obtienen poniendo en contacto la membrana con una columna de agua entre 70 y 90º C. desde 10 a 30 minutos. A continuación, el sistema es deseablemente lavado otra vez con una corriente de agua fría.

15. Preferentemente, la etapa de curado se efectúa poniendo inicialmente en contacto la delgada película de líquido de moldeo con una solución fría acuosa de sal. Se ha descubierto que la solución de sal aumenta marcadamente la resistencia de las membranas resultantes, cuando se la compara con la solidificación obtenida por medio del contacto con agua fría solamente.

20. Se debe tener en cuenta que los elementos tubulares formados por el procedimiento de la invención, pue-



den utilizarse con independencia del soporte tubular en el que son formados. Por ejemplo, un elemento tubular puede ser formado en un soporte tubular y sacado y usado independientemente de éste o bien introducido en otro soporte tubular. Sin embargo, al formar membranas de ósmosis inversa, es aconsejable formarlas "in situ" dentro de un soporte tubular poroso, de forma que no es necesaria mano de obra adicional para obtener la membrana con el soporte poroso necesario para soportar las presiones de rotura que se producen a las altas presiones en que normalmente se realizan las operaciones de ósmosis inversa.

El presente procedimiento reduce al mínimo la cantidad de solución de moldeo que se desperdicia durante la formación de la membrana. Por ejemplo, la solución de moldeo que se vacía del soporte tubular puede ser incluida nuevamente en el ciclo si se mantiene una atmósfera saturada para la solución disolvente en el sistema de moldeo.

El procedimiento de esta invención puede ser utilizado para formar tubos de soporte que tengan superficies más asperas y estén no tan perfectamente alineadas como los soportes que deben emplearse en el sistema de moldeo por balancín. Así, el presente procedimiento permite la formación "in situ" de membranas permeables en soportes tubulares de bajo costo que no necesitan cumplir condiciones rígidas en cuanto a tersura de la superficie interna y alineación.

En la figura 1 se ilustra un aparato básico para llevar a la práctica el procedimiento de la presente invención. Un conducto de alimentación 22 suministra líquido de moldeo al recipiente 14 y al interior del soporte

382363



te tubular 12.

5. Preferentemente el soporte tubular 12 es completamente llenado con líquido de moldeo, para asegurar el humedecido de toda la pared interna del soporte 12 antes de cerrar la válvula 24 a fin de interrumpir el suministro del líquido de moldeo. Este líquido puede ser opcionalmente, introducido a través del conducto de suministro 8 que alimenta a un distribuidor 10, el cual suministra una solución de moldeo alrededor del perímetro de la superficie interior del soporte tubular 12. El líquido fluye en sentido descendente, humedeciendo la superficie de la pared interna del soporte tubular 12, y su excedente es recogido en el recipiente 14.

10. Después de que se ha suministrado líquido de moldeo suficiente para asegurar el humedecido de la pared interna del soporte tubular 12, se interrumpe la alimentación de solución de moldeo y se permite la libre evacuación por gravedad del líquido de moldeo con el líquido excedente extraído del recipiente 14, a través del conducto 17.

15. Preferentemente, se incluye una tubería equilibradora de presión 16 entre el distribuidor 10 y el recipiente 14, para permitir la rápida evacuación de la solución de moldeo, en particular, cuando el soporte tubular 12 está completamente lleno con la solución de moldeo.

20. Se incluye un conducto de suministro de aire 18 y un conducto de suministro de agua 20 para inducir la evaporación parcial del disolvente y permitir el paso de fluidos de cura a través del sistema, respectivamente. El aire sale del sistema a través del conducto 17 y de la válvula 25 y el agua puede ser extraída del sistema a --

25.

30.



través del conducto 27 y de la válvula 28: Preferentemente, después de completarse la operación de solidificación la corriente solidificadora de agua fría es sustituida -- por una de agua caliente, que temple la membrana.

5.

El moldeo de membranas múltiples de acuerdo con el procedimiento de la invención constituye una verdadera variación del procedimiento de moldeo anteriormente descrito para un solo tubo de soporte e implica solamente pequeñas modificaciones en el equipo. Así, la invención permite la producción de un nuevo conjunto o manojó tubular para operaciones de ósmosis inversa.

10.

La figura 2, ilustra un módulo de manojó tubular construído de acuerdo con la invención. El módulo incluye una pluralidad de soportes tubulares (30) porosos y paralelos. Un colector de entrada, generalmente 32, va situado en un extremo de los soportes tubulares, en cuyo -- otro extremo va un colector de salida, generalmente 34.

15.

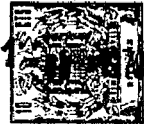
El colector de entrada 32 incluye un depósito, encerrado en la superficie interior del mismo, y una pluralidad de conductos de salida 38 que comunican al depósito con un extremo de cada uno de los soportes tubulares 30 para permitir que el líquido fluya desde dicho depósito al interior de cada uno de los soportes. Un conducto -- 40 facilita el paso del flujo de líquido a y fuera del colector de entrada 32. Una válvula de cuatro pasos, 42, -- proporciona flexibilidad al movimiento de entrada y salida de fluidos en el colector de entrada.

20.

25.

30.

El colector de salida 34, incluye un depósito, encerrado en la superficie interior del mismo, y una pluralidad de conductos 44 que conectan el extremo de descarga de cada uno de los soportes tubulares 30 con el depósi

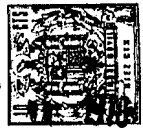


to del colector. Los conductos 38 y 44 pueden comprender cortos tramos tubulares o pueden ser aberturas circulares practicadas en el depósito de los colectores y en las cuales van soldados los extremos de los soportes 30. Un conducto 50 y una válvula de cuatro pasos 52, permiten que 5. el líquido entre o salga del colector 34. Si se desea, -- puede incluirse una tubería equilibradora de presión para conectar las válvulas 42 y 52.

Preferentemente, la superficie interior de los 10. colectores de entrada y salida está suavemente curvada y no contiene discontinuidades que podrían impedir un vaciado uniforme del líquido de moldeo del colector. Por -- ello, los colectores son de sección circular como forma -- más idónea.

15. Para emplear el módulo de manajo tubular de la figura 2 para la desalinización de agua, se forma una membrana continua permeable en el interior de los colectores y de cada soporte tubular 30. Según la invención, esta -- membrana se forma introduciendo una cantidad de líquido -- 20. de moldeo productor de película, a través del conducto 50 en el interior del recipiente 34 para llenar completamente ambos colectores 32 y 34 y los soportes tubulares 30. Después de llenar el módulo la válvula 52 del conducto 50 es accionada para detener el flujo del líquido de moldeo 25. y permitir que éste sea evacuado por gravedad desde los -- colectores y los soportes tubulares, a través del conducto 50 formando una delgada y continua película de líquido de moldeo que cubre la superficie interior de los depósitos de los colectores y los soportes tubulares.

30. Debido a que se forma un recubrimiento longitudinalmente continuo de líquido de moldeo que se extiende desde el depósito del colector de entrada al del colector



de salida, no son necesarios retenes o conexiones especiales en los extremos de los soportes tubulares 30, para evitar fugas de agua de alta alimentación de soluto entre los colectores y soportes tubular, bajo las altas presiones empleadas en las operaciones de ósmosis inversa.

5.

Se impulsa entonces una columna de fluido de curado, a través del conducto 50, hasta el colector 34, los soportes tubulares 30 y el colector 32. Esta columna de fluido transforma la película de líquido de moldeo en un recubrimiento solidificado. Por ejemplo, cuando se utiliza un líquido de moldeo a base de acetona-formamida-acetato de celulosa, el fluido para el curado inicial es preferentemente una solución acuosa de sal, que solidifica el acetato de celulosa y elimina el material portador formamida-acetona. Durante la operación de curado la válvula 42 es abierta para deshacerse de la mezcla de material portador y fluido para el curado. Después de detener el flujo de la solución fría de curado, es conveniente hacer agua caliente a lo largo de interior de la membrana para producir una capa activa en el interior de la misma. Dicha capa activa aumenta el régimen de rechazo a la sal de la membrana. Se ha descubierto que cuando se emplean soluciones de sal como fluidos para el curado de membranas, se aumentan de forma notable la fortaleza y resistencia de las membranas.

10.

15.

20.

25.

Posteriormente se bombea agua fría por el interior de la membrana y ésta se encuentra entonces en disposición de ser empleada para desalinización.

Durante la desalinización se fuerza agua salina a presión a través de la válvula 42 y del conducto 40 y al interior de las membranas. El agua resultante, provis-

30.



ta de una concentración de sal considerablemente más baja que la alimentación salina, se filtra a través de las -- membranas tubulares y de las paredes de los soportes tubulares porosos 30, donde puede recogerse por cualquier método apropiado (no ilustrado).

5.

La salmuera concentrada que no pasa a través de las membranas fluye al interior del colector de salida 34 y es descargada a través del conducto 50 y de la válvula 52.

10.

Cuando las membranas tubulares necesitan reparación se cierra la válvula 42 para cortar la alimentación de solución salina. Las membranas tubulares pueden entonces, si es necesario, ser disueltas, para lo cual se hace pasar un disolvente por el conducto 40 y por el interior de los colectores y del soporte tubular. Las membranas disueltas y el disolvente se eliminan del sistema a través del conducto 50.

15.

Después de que las membranas tubulares han sido disueltas, se regeneran por el procedimiento descrito anteriormente para su formación inicial. Posteriormente, -- puede hacerse pasar de nuevo agua salada a presión por el interior de las membranas tubulares regeneradas para iniciar de nuevo las operaciones de purificación de agua por ósmosis inversa.

20.

25.

Debe tenerse en cuenta que la dirección del flujo de solución de alimentación a través del manójo tubular puede ser invertida, es decir que la solución puede -- pasar desde el colector 34 al 32. El flujo de líquido de moldeo durante las operaciones de formación debe hacerse preferentemente desde el colector 32 al 34, a menos que -- los soportes tubulares y los colectores hayan de ser lle-

30.



nados con líquido, procedimiento que permite la introducción del líquido de moldeo a través del conducto 50.

5. En general, los soportes tubulares empleados en el presente procedimiento deben tener suficiente resistencia mecánica para soportar las presiones que pueden serles aplicadas durante su empleo bajo las altas presiones implicadas por las operaciones de ósmosis inversa. Deben ser lo suficientemente porosos para que sólo se produzca una caída insignificante de presión a través del soporte durante las operaciones de ósmosis inversa. Y deben tener los poros de un tamaño lo suficientemente pequeño para -- que sólo una cantidad insignificante de líquido de moldeo formador de película fluya a través de los mismos durante la formación de la membrana.

10. 15. Los soportes tubulares porosos deben ser resistentes a la corrosión y deterioración y relativamente insolubles en el material que se emplea como portador para la membrana. Materiales apropiados para la construcción de tubos de soportes son, por ejemplo, acero inoxidable, laminados de fibra de vidrio de epóxido y/o poliéster, y fibras de vidrio tranzadas. Pueden emplearse soportes tubulares tanto flexibles como rígidos. Actualmente se prefieren soportes tubulares compuestos formados mediante la inserción de tubos fibrosos en un tubo metálico perforado.

20. 25. Los tubos fibrosos se unen por adherencia al de metal, -- por medio de un adhesivo o fundiendo el tubo fibroso al metálico.

30. Las figuras 3 y 4 ilustran la sección de una estructura preferida provista de una membrana, producida de acuerdo con esta invención, para su empleo en aparatos de ósmosis inversa. Según se aprecia en tales figuras, la es



estructura incluye un soporte tubular poroso compuesto 30 - que comprende un manguito externo de metal perforado 70 y un tubo interior de tela 72 que está adherido al interior del tubo metálico.

5. El manguito 70 tiene una serie de orificios radiales 74 cuya finalidad es la de facilitar la salida de agua con bajo contenido de soluto. De acuerdo con la invención, dentro del tubo 72 va fundida una membrana permeable 76.

10. Para una mejor comprensión de la invención se exponen a continuación algunos ejemplos específicos de la misma. Estos ejemplos son meramente ilustrativos y no deben considerarse como límites del alcance de la presente invención.

15. EJEMPLOS 1 - 7

En estos ejemplos se moldean membranas permeables en una variedad de soportes tubulares en tanto que se varían la viscosidad y composición de la solución de moldeo, el tiempo de vaciado, la inclinación del soporte tubular durante el vaciado y el procedimiento de curado.

20. Específicamente, y en un aparato similar al que se ilustra en la figura 1, se introducen varias soluciones de moldeo en soportes tubulares 12 a través del colector inferior hasta que la totalidad del tubo se llena con la solución de moldeo. Esta solución se vacía entonces del soporte tubular, empleando una variedad de tiempos de vaciado según se cita a continuación en la tabla 1.

25. En los ejemplos 1-6 la película de líquido de moldeo es curada introduciendo agua de solidificación a 0° C en el colector inferior y permitiendo que el agua fluya en sentido ascendente a través del aparato.

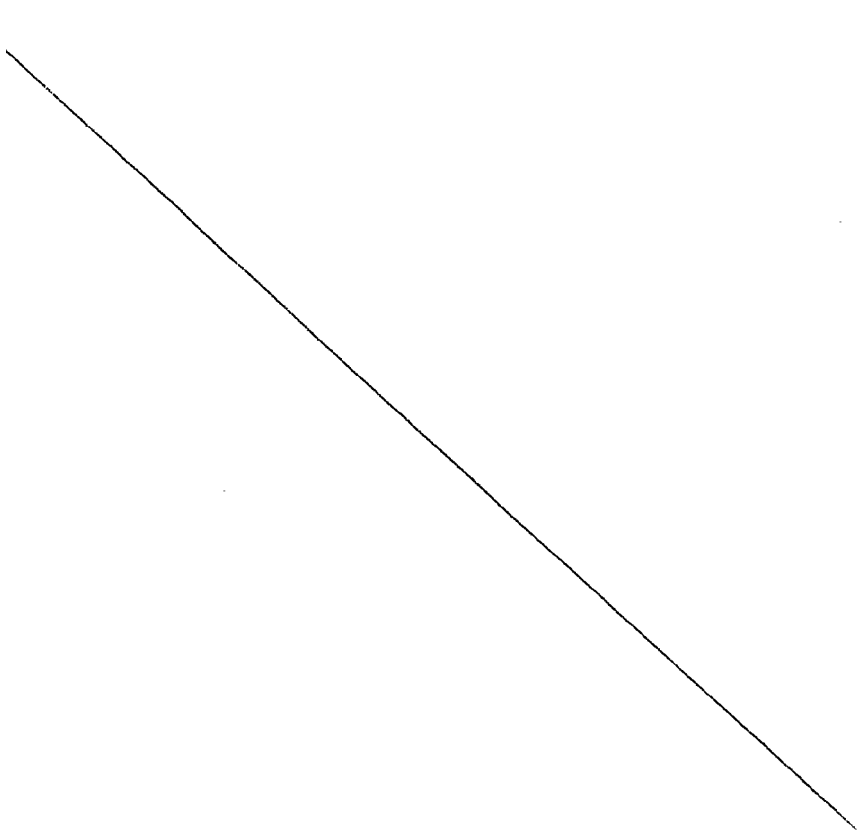
30.



En el procedimiento del ejemplo 7 y durante el periodo de tiempo en que la solución de moldeo es vaciada del colector, se permite que el aire entre en contacto con la parte superior del soporte tubular durante aproximada-

5. mente 45 segundos para evaporar la acetona de la película formada en la parte superior del soporte. La capa de líquido de moldeo expuesta tiende a incrementar en viscosidad, impidiéndose el vaciado del líquido de moldeo depositado en la parte superior de la superficie interior del soporte tubular. Así se obtiene en la superficie superior una capa de mayor espesor que la que se obtendría sin introducir aire que facilite un espesor más constante de la capa a lo largo de todo el soporte.
- 20.

- Los espesores de las capas de membrana en las partes superior e inferior del soporte tubular quedan registradas en la tabla 1 que sigue.
- 15.





382363

TABLA 1

Ejemplo	Composición de Moldeo %			Viscosidad Dinámica - (poise)	Soporte Tubular D.I. Long. (in) (pies)	Inclinación del tubo bo respecto horizon tal durante vaciado	Tiempo de vaciado (min.)	Espesor membrana milésimas pulgada (superior) (inferior)	Observaciones
	A	B	C						
1	25	30	45	230	1 4	90°	30	9-12 25-30	Soporte tubular de vidrio.
2	20	15	65	25	1/2 4	90°	10 10	30	Soporte tubular de nylon poroso.
3	20	15	65	25	1/2 4	60°	30	1-2 5-9	Soporte tubular de vidrio, 3 min. en horizontal con la solución de moldeo más gruesa en parte superior.
4	20	15	65	25	1 4	90°	33	2-3 10-15	Soporte tubular de vidrio.
5	25	30	45	230	1 4	90°	90 2-3	9-15	Soporte tubular de vidrio.
6	25	30	45	300	1/2 2	90°	90 3-4	10-12	Soporte tubular de fibra de vidrio.
7	20	25	55	55	1/2 8	90°	90 3	8-18	Soporte tubular de vidrio.

A = Acetato de celulosa

B = Formamida

C = Acefona



5. Cada uno de los elementos obtenidos en los ejemplos 1-7 comprende un elemento tubular continuo de poco espesor. Las membranas obtenidas en los ejemplos 1 y 5-7 poseen características prácticas de rechazo de sal y regímenes de permeabilidad para su empleo en aparatos de ósmosis inversa.

10. Debe entenderse que los métodos y aparato de esta invención, aunque principalmente descritos en relación con operaciones de ósmosis inversa para eliminar soluto de un disolvente, tal como la desalinización de agua de mar, también pueden ser empleados en operaciones de ósmosis inversa para concentrar soluciones tales como zumos de frutas y soluciones azucaradas.

15. La invención, en sus más amplios aspectos, no está limitada a los detalles específicos ilustrados y descritos. Y pueden adoptarse otras orientaciones de tales detalles sin apartarse de los principios de la invención y sin sacrificar sus principales ventajas.

N O T A

20. Descrito suficientemente el objeto de la presente Patente de Invención, se declara que lo que constituye la esencialidad de la misma -que se acoge a los derechos de prioridad de la Patente USA nº 846.511, depositada en la Oficina norteamericana de Patentes con fecha 31 de julio de 1.969- es lo que se concreta en las siguientes reivindicaciones:

30. 1ª.- Procedimiento de formación de membranas, en una estructura tubular que incluye una membrana permeable y un soporte tubular poroso, utilizando un líquido de moldeo de la membrana que comprende un derivado celulósico seleccionado del grupo consistente en éteres y ésteres de celulosa, así como un material portador que permite la

2/.



- formación de una membrana permeable del derivado celulósico cuando el material portador es separado del mismo, procedimiento que comprende las mejoras consistentes en a), - introducir una cantidad de líquido de moldeo en el interior de un soporte tubular poroso para humedecer toda la superficie de la pared interior de dicho soporte tubular, excediendo tal cantidad de la necesaria para humedecer toda la superficie de esa pared interior; b), permitir que el líquido de moldeo sea evacuado del soporte tubular para formar una delgada película de líquido en la pared interna del soporte tubular; y, c), separar el material portador de la delgada película de líquido de moldeo haciendo pasar una columna de líquido que gelifica o solidifica al líquido de moldeo axialmente y a lo largo del interior de la película de líquido de moldeo formada en la pared interna del soporte tubular, para formar "in situ" una membrana permeable dentro del soporte tubular poroso.
- 5.
- 10.
- 15.

2ª.- Procedimiento de formación de membranas, según la reivindicación 1ª, en el que el derivado celulósico es acetato de celulosa y el material portador incluye acetona y formamida.

20.

3ª.- Procedimiento de formación de membranas, según la reivindicación 1ª, en el que se introduce suficiente líquido formador de película para llenar el soporte tubular poroso, antes de que el soporte tubular sea vaciado.

25.

4ª.- Procedimiento de formación de membranas, según la reivindicación 1ª, en el que el soporte tubular es cilíndrico y el proceso de drenaje o vaciado se acelera haciendo girar el soporte tubular alrededor de un eje transversal a su longitud.

30.

5ª.- Procedimiento de formación de membranas, según la reivindicación 1ª, en el que se ejercen presiones -

*[Handwritten signature]*



interfaciales sobre la película de líquido de moldeo, haciendo pasar una corriente de vapor disolvente a lo largo del interior del soporte tubular, para obtener una película más fina y uniforme que la que se obtendría por simple drenaje por gravedad.

5.

6ª.- Procedimiento de formación de membranas, según la reivindicación 3ª, en el que el líquido formador de película se introduce mientras que el eje del soporte tubular se proyecta en una dirección generalmente horizontal, a fin de reducir al mínimo la presión hidrostática y la penetración del líquido formador de película en el soporte tubular poroso.

10.

7ª.- Procedimiento de formación de membranas, según la reivindicación 1ª, en el que el soporte tubular está formado mediante la fijación por adherencia de un tubo fibroso en la superficie de la pared interna de un manguito metálico tubular perforado.

15.

8ª.- Procedimiento de formación de membranas, según la reivindicación 1ª, en el que el soporte tubular está verticalmente inclinado durante el drenaje o vaciado del exceso de solución de moldeo desde el interior del soporte tubular.

20.

9ª.- Procedimiento de formación de membranas.

Todo según se describe y reivindica en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete hojas debidamente foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y se representa en la adjunta hoja de planos.

Madrid, 31 de julio de 1.970

EL AGENTE:  
P.P.

44

382363

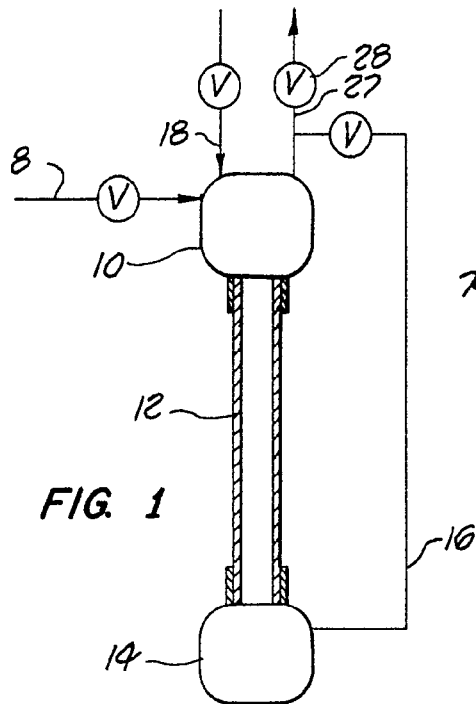


FIG. 1

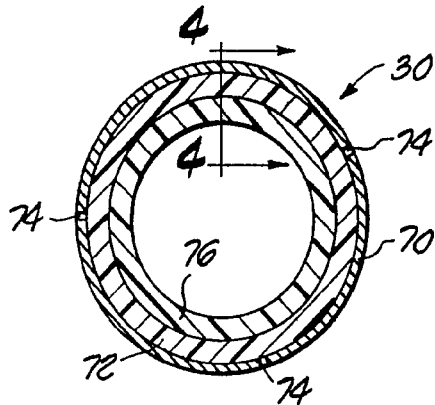


FIG. 3

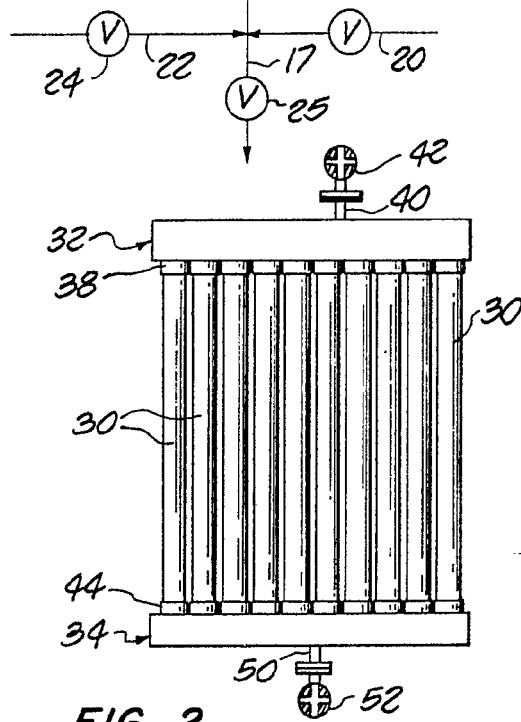


FIG. 2

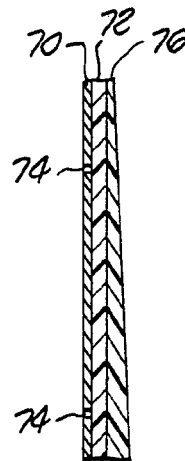


FIG. 4

ESCALA VARIABLE  
Madrid, ...  
EL AGENTE:

*[Handwritten signature]*