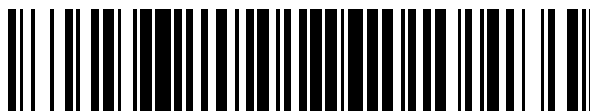


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 539**

51 Int. Cl.:

C25B 13/02 (2006.01)

C25B 1/13 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/1065 (2006.01)

H01M 8/1018 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013** **E 13002781 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017** **EP 2671974**

54 Título: **Sistema de suministro de agua pura para aparatos de diálisis**

30 Prioridad:

06.06.2012 DE 102012011314

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.07.2017

73 Titular/es:

FIDICA GMBH & CO. KG (100.0%)
Kurfürst-Eppstein-Ring 2
63877 Sailauf, DE

72 Inventor/es:

VÖLKER, MANFRED

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 625 539 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

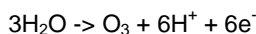
Sistema de suministro de agua pura para aparatos de diálisis.

5 La invención se refiere a la estructura de un generador de ozono electroquímico que está constituido por un ánodo, un cátodo y una membrana continua dispuesta entre los mismos. A este respecto, puede formarse una celda con una cámara doble activa, constituida por un espacio anódico y un espacio catódico, mediante contacto directo, y también pueden producirse otras capas mediante la incorporación de capas de electrodo conductivas dispuestas entre los mismos como capas electrolíticamente activas con potenciales de voltaje escalonados. Los espacios intermedios están formados por elementos de membrana continua, que son solo conductores para protones, iones hidrógeno cargados positivamente H^+ y los iones oxonio H_3O^+ correspondientes. Estos elementos de membrana representan una conexión conductora de cationes entre los electrodos y garantizan condiciones de flujo muy claras. Los elementos de membrana están representados por un electrolito sólido con canales de flujo conformados, que como conductor de protones promueve una reacción electroquímica.

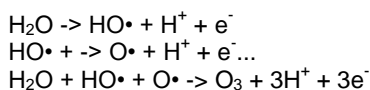
La generación electroquímica de ozono en agua se basa en dos factores esenciales:

1. Exceso de OH^- en el ánodo y deficiencia en H^+ o, respectivamente, H_3O^+
2. Superficie catalítica en el ánodo, con la que se genera O_3 y no O_2 conocido: dióxido de plomo PbO_2 /capa de diamante cristalina dopada con boro BDD/ ...

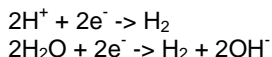
A este respecto se forma una reacción que es estable, generándose ozono en el ánodo:



Las reacciones intermedias que tienen lugar en la superficie del ánodo de forma catalíticamente oculta se pueden mencionar parcialmente en este punto:



en el cátodo se producen hidrógeno y productos intermedios:



En presencia de agentes productores de dureza en el agua también se producen depósitos de dureza.

Hasta la fecha, los generadores de ozono electrolíticos conocidos operan en el sector del agua pura con electrodos porosos, o electrodos no estancos, que generalmente se realizan en forma de metales expandidos. Estos se sujetan uno contra otro con un electrolito sólido con la capa electrolíticamente activa, generalmente una capa de carbono similar a diamante DLC producida mediante deposición de vapor química CVD o deposición de vapor física PVD, que es conductora, generalmente una capa de diamante dopado con boro BDD. Véanse los documentos DE 29504323 U1, DE 19606606 C2, DE 10025167 B4, DE 20318754 U1 y DE 102004015680 A1.

Como electrolito sólido se usa una membrana conductora de cationes químicamente estable con respecto al ozono, preferentemente una membrana de tetrafluoroetileno sulfonada (PTFE), por ejemplo una membrana de DuPont Nafion PFSA.

Esta membrana de electrolito sólido se sujeta fijamente entre los electrodos.

En consecuencia, las aplicaciones de agua de alta pureza presentan la desventaja de que el flujo no llega limpio a la capa de ánodo químicamente activa para la generación de ozono, dado que los electrodos mismos están en contacto directo con el electrolito sólido y presentan un obstáculo. Esto impide una retirada más limpia del producto de reacción, en este caso ozono O_3 , y contrarresta la reacción.

Además, el campo eléctricamente impulsor actúa solo entre las membranas y, en consecuencia, es la parte predominante de los productos de partida de la reacción, del agua, en la región más débil del campo eléctrico, que, no obstante, está separada por la región de placas neutra del campo eléctrico fuerte en la superficie eficaz asignada a la membrana. Esto se muestra en la figura 1 en la zona izquierda.

Además, la fijación necesaria de los electrodos, que se realiza generalmente mediante un atornillado, es muy

compleja, dado que se realiza en pares y precisa perforaciones en los electrodos.

En las aplicaciones en el sector de las aguas residuales los electrodos se fijan separados por una distancia.

5 En consecuencia, de hecho, el campo eléctrico actúa totalmente sobre el agua, pero, debido a la distancia bastante grande, el proceso electroquímico se activa y se mantiene gracias a voltajes más elevados.

La desventaja en este caso es que debe superarse el espacio intermedio formado por el electrolito entre los electrodos con un voltaje requerido más elevado.

10

También en este caso es muy compleja la fijación de los electrodos.

El documento JP 2003 096587 A divulga un dispositivo de generación de gases en el que una carcasa dispuesta sobre un sustrato con forma de cuña con una pila de celdas sumergida en agua pura se dispone en un tanque de almacenamiento de hidrógeno. La carcasa tiene una abertura de entrada en su pared superior, a través de la que se introduce la corriente de agua pura suministrada por una bomba en la carcasa, y una abertura de salida para una mezcla de agua/hidrógeno, almacenándose el hidrógeno en el tanque de almacenamiento de hidrógeno. Además fluye oxígeno desde una abertura de salida dispuesta en la pared superior de la carcasa a un conducto y a continuación a un recipiente de almacenamiento de oxígeno.

15

20

El documento JP 2003 129266 A divulga un dispositivo de generación de gases en el que se introduce también agua pura mediante una bomba a través de una abertura de entrada de agua dispuesta en la pared superior de la carcasa a una posición inferior de una carcasa dispuesta oblicuamente sobre un sustrato en forma de cuña, fluyendo el agua pura hacia abajo a través de perforaciones dispuestas en los denominados separadores. En la región superior de la pila de celdas están formadas perforaciones en los separadores, a través de los que se descargan una mezcla de oxígeno/agua y una mezcla de hidrógeno/agua a través de perforaciones, y mediante aberturas en la pared superior de la carcasa abandonan el dispositivo de generación de gases. La mezcla de oxígeno/agua fluye a través de la salida de oxígeno/agua al tanque de almacenamiento de oxígeno, mientras que la mezcla de hidrógeno/agua fluye a través de una conducción 56 a un tanque de almacenamiento de hidrógeno.

25

30

El documento US nº 8.163.142 B1 divulga un sistema de hidrógeno para un motor de combustión.

La presente invención tiene el objetivo de proporcionar un sistema de suministro de agua pura para aparatos de diálisis, en el que se destruyen gérmenes eficazmente en el agua en circulación y se oxidan sustancias orgánicas.

35

Este objetivo se logra según la invención mediante las características de la reivindicación 1.

40

En las reivindicaciones subordinadas se caracterizan formas de realización ventajosas de la invención.

Según la invención, se propone una estructura de celdas en la que el electrolito sólido está dispuesto de modo que el mismo conecte conductivamente los electrodos planos, pero que simultáneamente represente canales de flujo y separe el espacio anódico y el espacio catódico entre sí a lo largo de toda su superficie. Con ello, el campo eléctrico se mantiene hasta las superficies activas y proporciona una eficacia muy elevada.

45

Una estructura esquemática se representa en la figura 1.

50

Preferentemente, el material de soporte de los electrodos planos están constituido por niobio, que está revestido con una capa de diamante dopado con boro.

Para obtener membranas con un rendimiento elevado de ozono y simultáneamente una vida útil más prolongada, se ha demostrado que es favorable el poli(ácido sulfónico) fluorado (PFSA) como material base de membrana útil.

55

No obstante, para aumentar la vida útil de la membrana se añaden también aditivos tales como, por ejemplo, montmorillonita y/o también óxido de cerio y/o también óxido de manganeso en polvo con una proporción de aproximadamente el 2% en peso, al material base PFSA de la membrana preferentemente granulado.

60

La montmorillonita, entre otras propiedades, mejora la absorción de agua en el interior de la membrana y reduce, por lo tanto, el gradiente de concentración; el óxido de cerio y el óxido de manganeso aumentan la resistencia a la oxidación de la membrana con respecto al ozono.

65

Las mediciones han demostrado que son posibles rendimientos de corriente muy elevados.

Simultáneamente se logra una densidad de empaquetamiento muy alta, lo que minimiza el espacio necesario. Esto se ilustrará con más precisión más adelante.

5 La estructura posibilita una ampliabilidad modular sencilla, lo que posibilita una flexibilidad económica elevada.

10 El generador de ozono según la invención está insertado en un conducto de un sistema de suministro de agua pura para aparatos de diálisis, con el fin de destruir gérmenes, etc., posiblemente presentes en el agua en circulación u oxidar sustancias orgánicas. El hidrógeno también producido puede, dado el caso, en caso de que se supere un límite de solubilidad, desgasificarse, a este respecto, en un depósito preliminar o similar.

15 La estructura según la invención puede elaborarse mediante una membrana de electrolito sólido, que está dispuesta en forma de una función de diente de sierra, trapezoidal o rectangular entre el ánodo y el cátodo. En este caso, las formas mismas pueden redondearse hasta producir una curva sinusoidal. A este respecto, se pueden utilizar rejillas, en las que se enhebra o sobre las que se dispone la membrana, o que proporcionan la forma de la membrana.

Véase la figura 2a.

20 También pueden utilizarse tejidos unidireccionales, que proporcionan la forma a la membrana.

Véase la figura 2b.

25 Otra posibilidad consiste en elaborar una membrana de electrolito sólido que posee elevaciones de contacto que tocan el ánodo y el cátodo y, de este modo, forman canales de flujo claros. A este respecto, son posibles diversas formas optimizables, que pueden configurarse tanto en forma de nudos como también como puntales.

Véase la figura 3.

30 También sería posible un flujo de entrada transversal con electrodos perforados en el caso de electrolitos con superficie parcial tal como se sugiere en el documento DE 102004015680 A1, siendo el flujo poco favorable, y la separación de membrana continua según la invención en caso de conexión conductiva simultánea se ve perjudicada.

35 La estructura de celdas según la invención posibilita, por lo tanto, una pila, que multiplica la superficie activa sin contacto adicional entre dos electrodos exteriores a los que se aplica el voltaje. A este respecto, el voltaje debe multiplicarse correspondientemente.

40 Véase, la figura 4a.

Además, es posible una pila con polaridad alterna.

45 Véase la figura 4b.

Esta pila puede integrarse de un modo sencillo en una carcasa aislante, que dirige el flujo de entrada y el flujo de salida y ofrece conexiones hidráulicas y eléctricas.

50 Véase la figura 5, en la que se representa un bloque con una conexión de pinzas y una estructura posible.

La invención se explicará por medio de los dibujos. Estos muestran:

Fig.1a. y 1b.- Esquema de la estructura de celdas con curva de voltaje y curva de potencial.

55 Fig. 1a. Esquema de una celda de ozono según el estado de la técnica. El voltaje aplicado 1 actúa sobre el electrodo 2 y el contraelectrodo 3 en el medio, que fluye a través del espacio intermedio 4. El electrodo 2 y el contraelectrodo 3 están atornillados uno a otro con una membrana de electrolito sólido 5 dispuesta entre los mismos. Los recesos y también los poros presentes en los electrodos posibilitan un transporte de entrada y de salida de los materiales de partida y de los productos de reacción. La diferencia de voltaje actúa en cada caso entre las placas a lo largo de la distancia correspondiente, con lo que el campo eléctrico correspondiente actúa sobre los iones como fuerza impulsora. Puede observarse que el campo eléctrico impulsor está sometido a un vacío en la región de la placa.

60 La superficie eficaz del ánodo para la generación de ozono está presente tres veces.

65 Fig. 1b. Esquema de una celda de ozono construida según la invención. El voltaje aplicado 1 actúa sobre el

- electrodo 2 y el contraelectrodo 3 en el medio, que fluye a través del espacio intermedio 4. El electrodo 2 y el contraelectrodo 3 están unidos conductivamente uno a otro, con la membrana de electrolito sólido 5 dispuesta entre los mismos. Los canales de flujo en la membrana colocada posibilitan un transporte de entrada y de salida de los materiales de partida y de los productos de reacción. La diferencia de voltaje actúa en cada caso entre las placas a lo largo de la distancia correspondiente, con lo que el campo eléctrico correspondiente actúa sobre los iones como fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora actúa sin interrupción hasta el plano de reacción activo. Los productos de reacción se transportan al interior y al exterior de una forma promovida por la reacción por medio del flujo que actúa directamente.
- La densidad elevada de empaquetamiento puede observarse bien en este caso, con lo que para el mismo número de electrodos se aumenta la superficie eficaz de los electrodos de 3 a 5.
- Fig.2 y 3 - Estructura esquemática de una celda individual según la invención con vista en el sentido de flujo.
- Fig. 2a - Con membrana formada mediante una rejilla adicional 6.
- Fig. 2b - Con membrana formada mediante insertos de tejido 7.
- Fig. 3 - Con membrana que está diseñada como el perfil conformado 5.
- Fig. 4 - Vista de la pila de celdas en el sentido de flujo.
- Fig 4a - Pila de celdas con un contacto solo de los electrodos exteriores. Los electrodos intermedios asumen potenciales interpuestos que corresponden a una disposición en serie. La corriente fluye a través de todas las celdas y los voltajes se suman hasta obtener el voltaje total.
- Fig 4b - Pila de celdas con contacto alterno continuo, que corresponde a una conexión en paralelo con el mismo voltaje en todas las celdas y suma de la corriente.
- Fig 5a - Generador de ozono según la invención con pila de celdas en vista lateral, constituido por una tapa de bloque 11, una parte inferior de bloque 12, pinza de entrada 13 y pinza de salida 14. En lugar de una conexión de pinza también puede estar provisto el bloque de una conexión de brida, una conexión de tipo enchufe, una conexión con tuerca de unión, una conexión de rosca o cualquier otro tipo de conexión.
- Fig. 5b - El generador con una vista en forma oblicua desde arriba. Se puede observar la pinta de salida 14 con un asiento de anillo en O 16 reconocible, las uniones con tornillos de cables protegidas frente a salpicaduras de agua 15 y la pila de celdas 17.
- La figura 5c muestra una sección a través de un generador de ozono con una pila de celdas dispuesta oblicuamente 17. A este respecto, el líquido se guía mediante el sistema de inversión de líquidos 60 a través de canales de flujo 70 de la membrana 5, de forma que no se produzca la formación de gases, en particular la formación de hidrógeno, dentro del generador de ozono 10. La pila de celdas se prensa conjuntamente por las placas de sujeción 67 del generador en arrastre de forma, de modo que se produzca una conexión íntima entre los electrodos 2 y la membrana 5. Para reducir la resistencia al flujo en el generador de ozono 10, pueden configurarse las placas de sujeción 67 del generador con canales de líquido laterales, no representados en el presente documento, opuestos a la pila de celdas.
- El suministro de corriente a los electrodos se realiza por medio de la conexión 61, que preferentemente está configurada como un material redondo y está montada conductivamente a la cara frontal del electrodo 2.
- Para el cierre estanco a líquidos de las conexiones 61 del electrodo se utiliza un sellado 62 con la placa de presión de sellado 63 y los tornillos de placa de presión 64.
- La figura 5f muestra la posición y la fijación de las placas de sujeción 67 del generador por medio de tornillos de placas de sujeción 69. A este respecto, también puede observarse la instalación en arrastre de forma en el generador de ozono.
- 5 g muestra los canales de flujo 70 de la membrana 5 que se extienden hacia arriba oblicuamente, cuya estructura se representa en la figura 5h.
- La figura 5i muestra la pila de celdas 68 montada, cuyas conexiones 61 de electrodos se proyectan en la cámara de cableado 71. El cierre se realiza con la tapa 65.
- 5j y 5k muestran la pila de celdas 68 montada lateralmente o, respectivamente, un electrodo 2 con conexión 61.

Dentro del ámbito de la invención se considera configurar el ángulo de inclinación de la pila o las conexiones de los electrodos también en otra forma de sellado. También es posible otra forma de conexión hidráulica diferente de la conexión de pinzas representada en el presente documento, por ejemplo, con todas las técnicas disponibles de conexión hidráulica.

5

Fig. 6 - Módulo de arrollamiento esquemático con un bolsillo de arrollamiento.

Fig. 7a - Módulo de arrollamiento abierto con 4 bolsillos. Tubo interior 21, bolsillos de recogida de hidrógeno 22, tubo exterior 23.

10

Fig. 7b - Bolsillo de módulo de arrollamiento según la invención en forma cortada. Se pueden observar los segmentos de ánodos 24 conductores, que están adheridos firmemente pero a una distancia y, por lo tanto, de forma aislante entre sí 25. Estos están también adheridos firmemente en el borde 26 contra la membrana de electrolito sólido 27. La membrana de electrolito sólido 27 tiene perfiles de flujo reconocibles 28 que posibilitan un flujo en el sentido de circulación 28 y, no obstante, poseen una conexión conductiva al nivel de arrollamiento siguiente, por lo tanto en los lados exteriores del bolsillo de los segmentos del ánodo 24.

15

Dentro del bolsillo se produce una conexión conductiva sobre el lado que actúa como cátodo 29 de los segmentos del ánodo mediante un material no tejido conductivo o perfiles que se extienden tangencialmente, que asegura simultáneamente una descarga del hidrógeno.

20

Fig. 8 - H₂-O₂/O₃ - Celdas/Estructura del generador

Fig. 8a - Bosquejo de diagrama de bloque

25

En la figura se representa la operación del generador y en paréntesis se indica la operación de la celda de combustión. Durante la operación del generador se bombea hidrógeno con una bomba 41 desde el arrollamiento de celdas 40 al tanque de hidrógeno 42. A este respecto, mediante el voltaje exterior aplicado fluye corriente 43 desde el tubo de la camisa exterior 44 al tubo de recogida interior 45. Simultáneamente se bombea agua pura desde el tanque de agua pura 46 mediante la bomba para agua pura 47 a través del arrollamiento de celdas 40. En el tanque de agua pura el oxígeno o, respectivamente, el ozono se deposita como fase gaseosa, y se bombea con una bomba 48 al tanque de oxígeno/ozono 49. Está cerrada una válvula de liberación de gases con un reductor de la presión posconectado tanto para el hidrógeno 50 como también para el oxígeno 51.

30

35

Un control del nivel de llenado de agua pura señala el límite superior de almacenamiento de energía.

Durante la operación de la celda de combustión 52 las válvulas de liberación de gases 50 y 51 permiten el transporte de gases a través del reductor de presión. El oxígeno/ozono se alimenta atomizado a través de un tubo de Venturi 53 al flujo de agua pura.

40

Fig. 8b - Módulo de arrollamiento con electrodos de contacto continuo abierto. Se pueden observar los 4 bolsillos 54, que terminan en el exterior y tienen unos embudidos entre los mismos los ánodos que contactan con el tubo exterior 55.

45

Fig. 8c - Bolsillo de módulo de arrollamiento en forma cortada. El bolsillo de módulo de arrollamiento 54 está constituido por dos planos de electrolito sólido que poseen perfiles de flujo 56 con respecto al exterior del bolsillo y están adheridos firmemente entre sí exteriormente en el borde 57 o están plegados a partir de una manguera con nervios. En los bolsillos, el cátodo 58 ofrece un plano de flujo de gas y una conexión conductiva al tubo de recogida 45 interior. El cátodo puede estar constituido por una rejilla de alambre o un tejido de plástico o un material no tejido de plástico conductores.

50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema de suministro de agua pura para aparatos de diálisis, con un conducto, en el que está conectado un generador de ozono electroquímico, con el fin de destruir gérmenes en el agua en circulación o de oxidar sustancias orgánicas, en el que el generador de ozono presenta un bloque (10), que incluye una entrada (13) y una salida (14) opuesta para el agua, y entre las mismas, una pila de celdas (17), que está constituida por una pluralidad de celdas, que cada una presenta un ánodo plano (2), un cátodo plano (3) y una membrana (5) continua, conductora de cationes en forma de un electrolito sólido, dispuesta entre los mismos y que es químicamente estable con respecto al ozono, y que conecta el ánodo (2) y el cátodo (3) en forma de diente
- 10 de sierra, trapezoidal, rectangular o sinusoidal y, de este modo, forma unos canales de flujo (70) para agua, que están separados entre sí como espacios anódico y catódico,
- en el que la pila de celdas (17) está dispuesta oblicuamente en el bloque (10) entre la entrada (13) y la salida (14), de forma que los canales de flujo (70) se extiendan oblicuamente hacia arriba y
- 15 en el que en el sentido de flujo antes de la pila de celdas está dispuesto un sistema de inversión de líquidos (60) que guía el agua a través de los canales de flujo (70) de la membrana (5).
- 20 2. Sistema de suministro de agua pura según la reivindicación 1, caracterizado por que la forma del perfil de la membrana (5) es causada por un soporte, preferentemente una rejilla (6) o un tejido (7) unidireccional, en el que los hilos de urdimbre y los hilos de trama difieren enormemente en su espesor, sobre el cual se aplica la membrana (5).
- 25 3. Sistema de suministro de agua pura según la reivindicación 1, caracterizado por que la membrana está conformada de manera que sea autoportante.

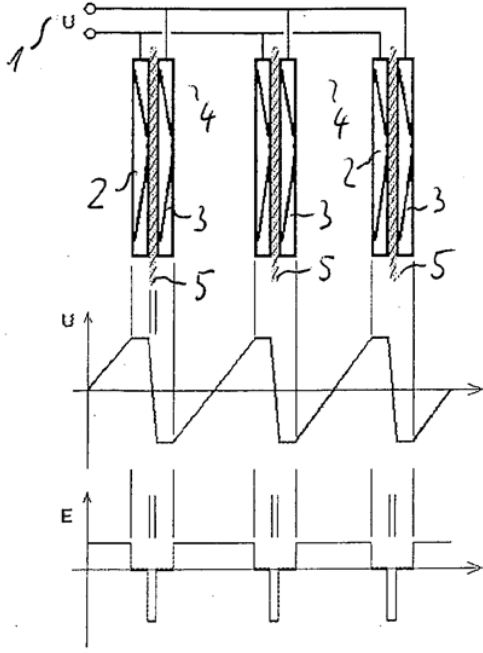


Figura 1a

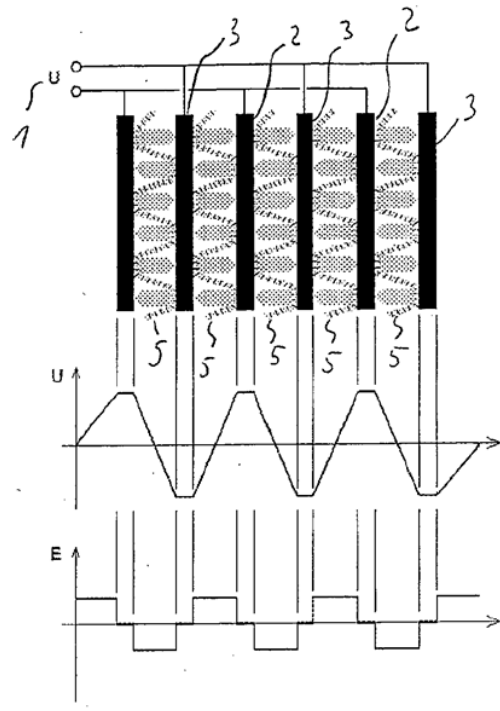


Figura 1b

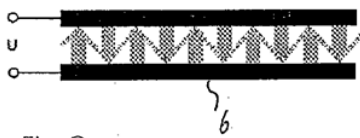


Fig.2a

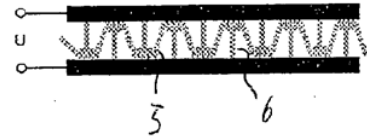
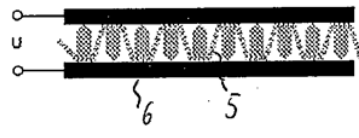


Fig.2b

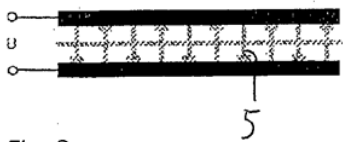
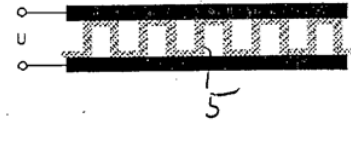
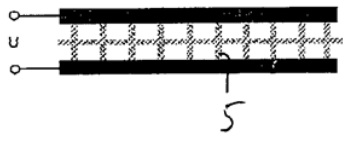


Fig.3



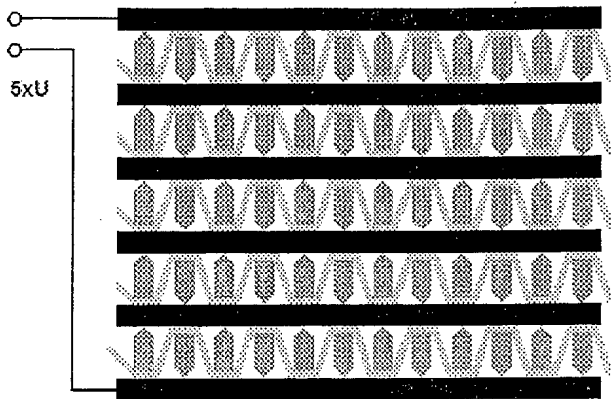


Fig.4 a

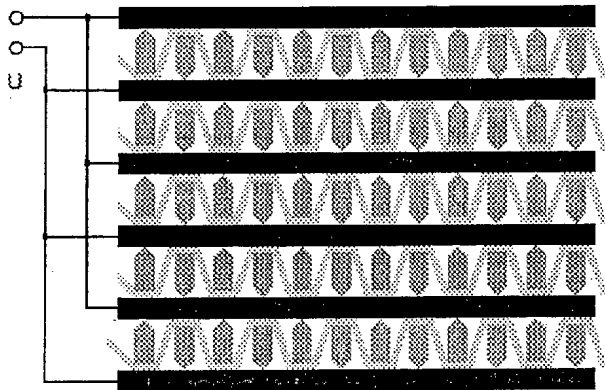


Fig.4 a

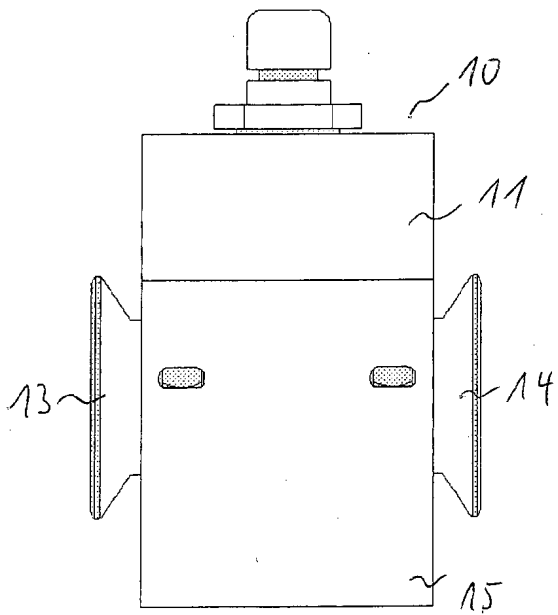


Fig.5a

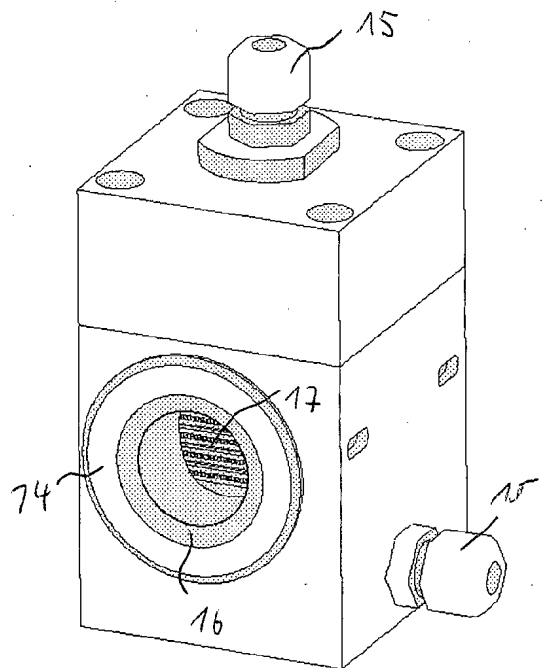
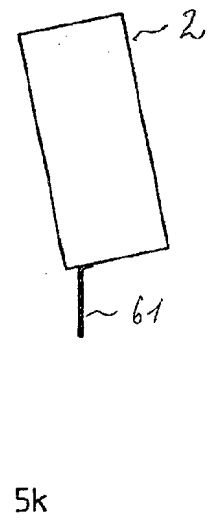
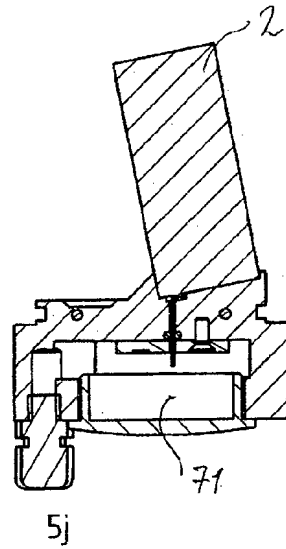
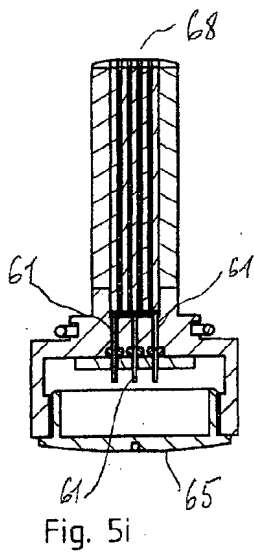
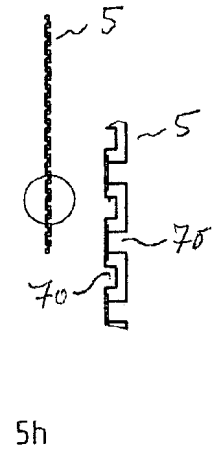
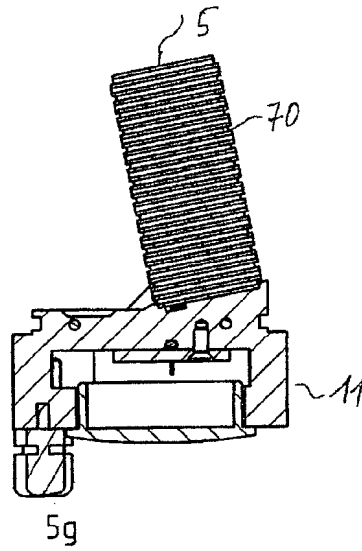
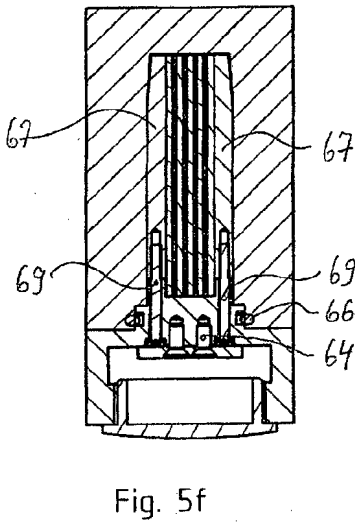
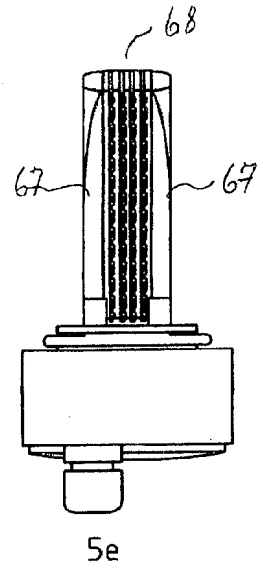
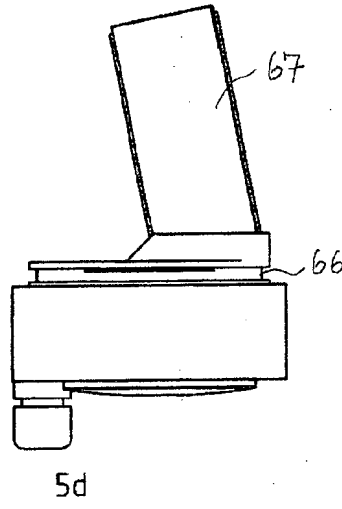
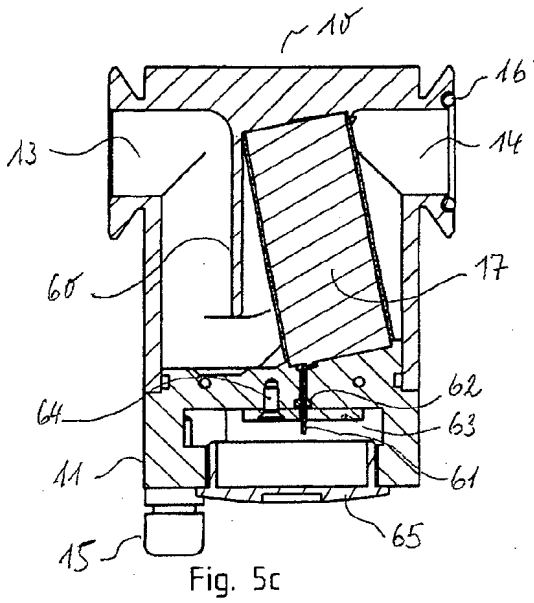


Fig.5b



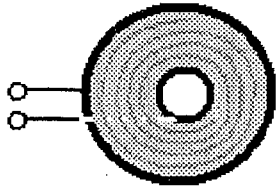


Fig.6

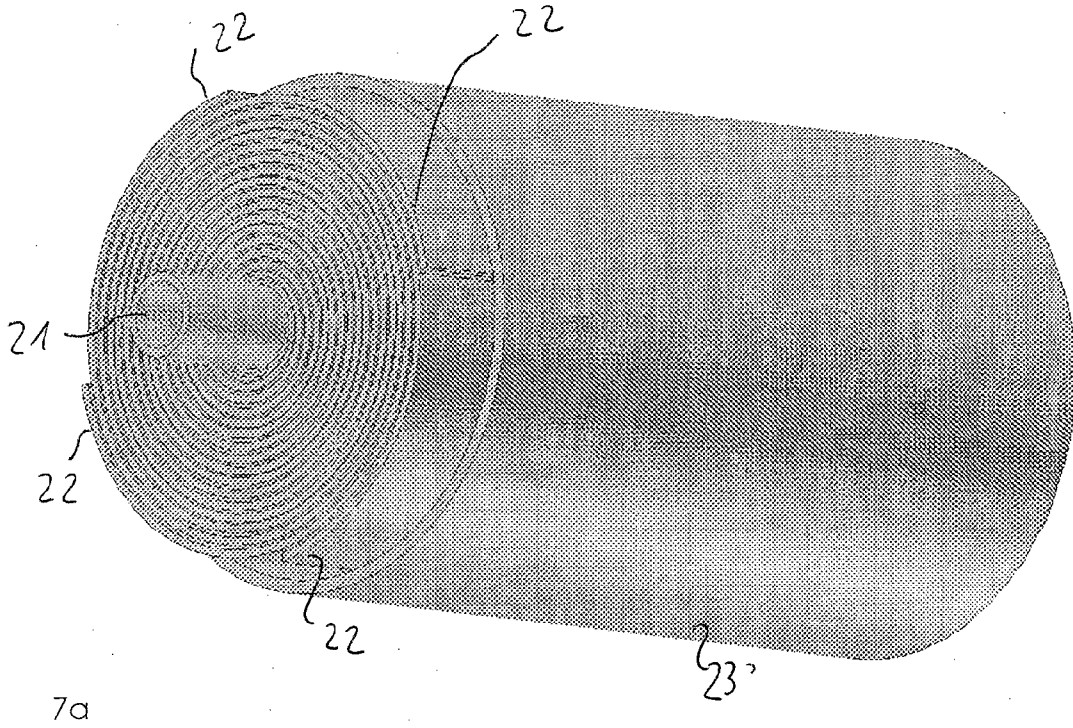


Figura 7a

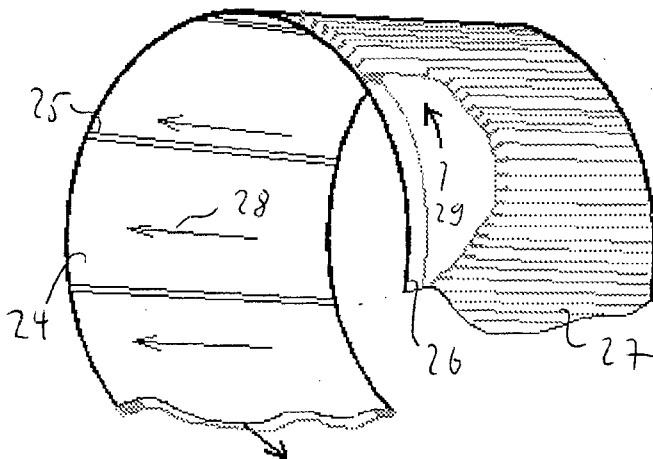


Figura 7b

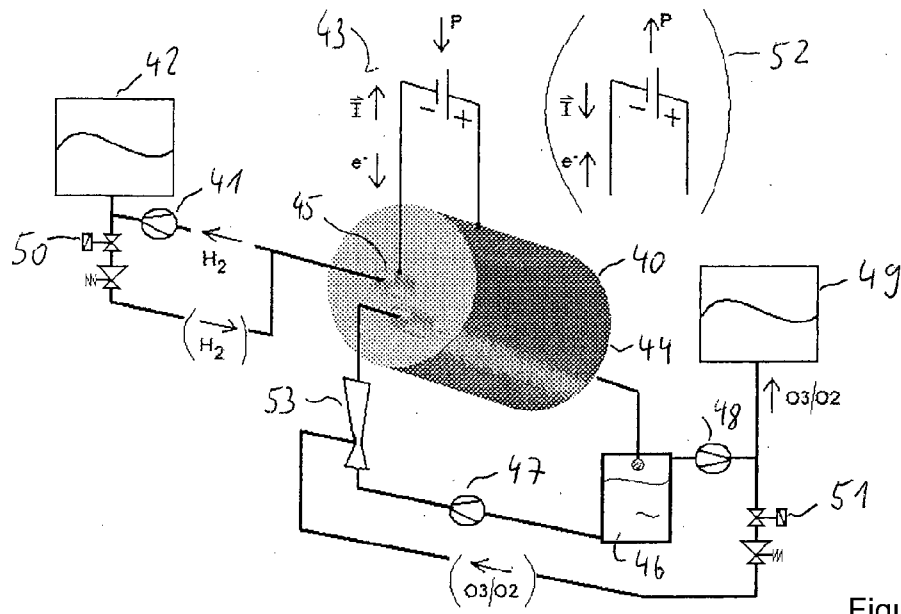


Figura 8a

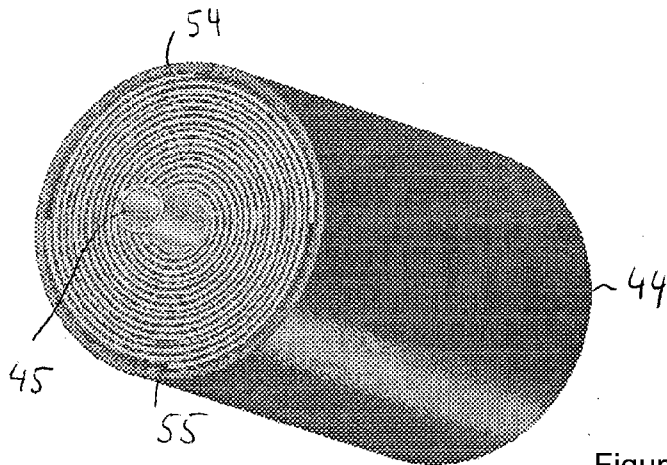


Figura 8b

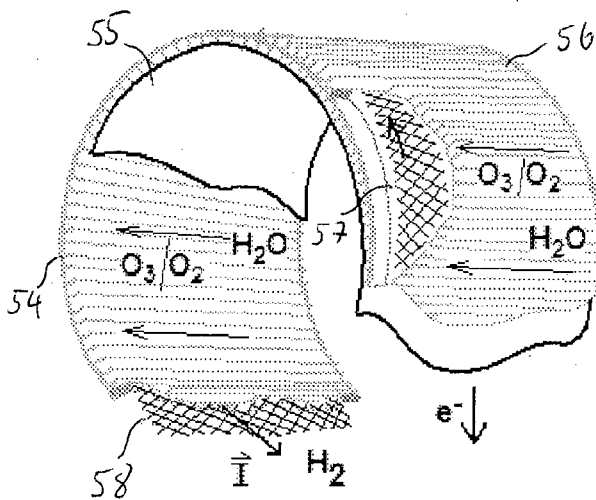


Figura 8c