



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 360**

51 Int. Cl.:
B01D 69/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05795782 .1**

96 Fecha de presentación : **17.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1808221**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Agente potenciador de la relación de bloqueo para membrana permeable, procedimiento de potenciación de la relación de bloqueo, membrana permeable y procedimiento de tratamiento de agua.**

30 Prioridad: **18.10.2004 JP 2004-303125**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2011

73 Titular/es: **KURITA WATER INDUSTRIES Ltd.**
4-7, Nishishinjuku 3-chome
Shinjuku-ku, Tokyo 160-0023, JP

72 Inventor/es: **Kawakatsu, Takahiro;**
Orita, Nobuhiro y
Hayakawa, Kunihiro

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 360 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).

DESCRIPCION

Agente potenciador de la relación de bloqueo para membrana permeable, procedimiento de potenciación de la relación de bloqueo, membrana permeable y procedimiento de tratamiento de agua

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable, una membrana permeable y un procedimiento para el tratamiento de agua. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para incrementar el rechazo de electrolitos inorgánicos y sustancias orgánicas solubles en agua en la membrana de separación usando una membrana permeable selectiva tal como una membrana de nano filtración y una membrana de ósmosis inversa, una membrana permeable que tiene un rechazo incrementado mediante el tratamiento de acuerdo con el procedimiento y un procedimiento para el tratamiento de agua usando la membrana permeable.

Antecedentes de la técnica

15 El rechazo de electrolitos inorgánicos y de sustancias orgánicas solubles en agua con una membrana permeable selectiva tal como una membrana de nano filtración y una membrana de ósmosis inversa disminuye debido a la degradación del material macromolecular por el efecto de sustancias oxidantes y de sustancias reductoras presentes en el agua y por otras causas, y llega a ser difícil obtener la calidad requerida del agua tratada. Esta disminución puede producirse gradualmente durante un largo período del uso o repentinamente debido a un accidente. Cuando se produce esta disminución, se requiere que la capacidad de la membrana se recupere de la condición degradada sin la separación de la membrana del módulo en el cual está dispuesta la membrana y, en los casos en que es posible, realizarse la recuperación mientras continúa la operación de tratamiento del agua suministrada.

20 Para satisfacer la exigencia anterior, se han desarrollado procedimientos para el mantenimiento del rechazo mostrado con una membrana permeable sin usar durante un largo período de tiempo y procedimientos de reparación para la recuperación del rechazo con una membrana permeable que muestra un rechazo disminuido. Por ejemplo, como el procedimiento para la regeneración de una membrana permeable selectiva sobre la cual se han depositado sustancias orgánicas que tienen grupos aniónicos, se ha propuesto un procedimiento en el cual las membranas permeables se tratan con una solución acuosa de un tensioactivo anfótero que tiene un grupo amino cuaternario o un tensioactivo catiónico (Referencia de Patente 1). Como el procedimiento para el mantenimiento de las propiedades de una membrana de ósmosis inversa mostradas en la condición sin usar durante un largo período de tiempo y la recuperación del rechazo de sales con la membrana disminuida por el uso, se ha propuesto un procedimiento en el cual la membrana de ósmosis inversa se pone en contacto con un agente para el tratamiento de una membrana tal como polivinil metil éter, alcohol polivinílico y ácido poliacrílico en la condición de una gran concentración y, a continuación, con el agente continuamente en la condición de una pequeña concentración (Referencia de Patente 2). Como el procedimiento para mejorar la capacidad de rechazo y el mantenimiento de la capacidad de una membrana semipermeable, se ha propuesto un procedimiento de tratamiento en el cual se agrega un polímero auxiliar que tiene grupos acetilo a una membrana semipermeable (Referencia de Patente 3). Como el agente para el tratamiento de una membrana semipermeable que se aplica no solamente a una membrana semipermeable usada sino también a una membrana semipermeable sin usar y mejora la permeación del disolvente y la separación de solutos, se ha propuesto un agente de tratamiento que comprende un polímero a base de vinilo que tiene un grupo orgánico conteniendo un grupo acetoxi y un grupo carboxilo terminal como la cadena lateral (Referencia de Patente 3). Sin embargo, estos procedimientos y agentes tienen problemas en cuanto que es posible el incremento en el rechazo únicamente hasta un pequeño grado, la disminución en el flujo de permeación es grande, y el incremento de rechazo no se mantiene de manera suficiente.

45 Como el procedimiento o el agente usado para el tratamiento de una membrana de acetato de celulosa, por ejemplo, se ha propuesto un procedimiento en el cual una porción del defecto se recubre con una sustancia líquida que tiene compatibilidad con la membrana y que muestra el efecto plastificante, seguido del alisado de la superficie formada, como el procedimiento eficaz para la reparación y recubrimiento de un pequeño defecto encontrado después de que la membrana se ha colocado en un módulo (Referencia de Patente 5). Sin embargo, de acuerdo con este procedimiento, el material de la membrana que puede tratarse es limitado, y se requieren operaciones complicadas tal como calentamiento. Como el agente para la potenciación de la separación de solutos que muestran una pequeña disminución en la permeabilidad del agua y es duradera, se ha propuesto un agente que comprende un polímero de vinilo que tiene un grupo alcoxi, un grupo carboxilo y un grupo alcocarbonilo en las cadenas laterales (Referencia de Patente 6).

55 Se ha informado de una membrana de nano filtración que tiene polietilenoimina adsorbida con un peso molecular de 70.000 (Referencia de no Patente 1). Aunque el rechazo de NaCl es aproximadamente del 15%, se obtiene un rechazo de MgCl₂ del 90% o superior a pH de 4. Sin embargo, el rechazo de MgCl₂ disminuye un 3% después de 15 horas, y la causa principal de la disminución se considera que es el pequeño peso molecular de la polietilenoimina. Como el procedimiento para el tratamiento de una membrana de ósmosis inversa que puede mantener el efecto de disminución de la concentración de solutos en agua pasada a través de la membrana durante un largo período de tiempo y que puede separar boro que no está disociado en una sustancia orgánica no electrolítica o en un intervalo

neutro con un gran rechazo, se ha propuesto un procedimiento en el cual se empaqueta un recipiente resistente a la presión en un aparato para la separación por membrana con un elemento de ósmosis inversa que tiene una capa superficial de poliamida y, a continuación, se pone en contacto con el elemento una solución acuosa de cloro libre conteniendo bromo (Referencia de Patente 7). De acuerdo con este procedimiento, se introduce bromo en la superficie de la membrana, y la superficie se modifica químicamente. Puesto que se usan cloro y bromo en grandes concentraciones, es necesario tener un gran cuidado para el control de las condiciones de reacción e igualmente para la seguridad. En consecuencia, es difícil que la operación de incremento del rechazo con una membrana se lleve a cabo en el lugar de uso.

[Referencia de Patente 1] Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta Pública No. Showa 57(1982)-119804 (página 1)

Referencia de Patente 2] Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta Pública No. Showa 53(1978)-28083 (páginas 1 y 2)

[Referencia de Patente 3] Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta Pública No. Showa 50(1975)-140378 (página 1)

[Referencia de Patente 4] Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta Pública No. Showa 55(1980)-114306 (páginas 1 y 2)

[Referencia de Patente 5] Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta Pública No. Showa 56(1981)-67504 (páginas 1 y 2)

[Referencia de Patente 6] Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta Pública No. Showa 55(1980)-11048 (páginas 1 y 2)

[Referencia de Patente 7] Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta Pública No. 2003-88730 (página 2)

[Referencia no de Patente 1] Urairi y otros, Journal of Membrane Science, vol. 70 págs. 153-162, (1992).

La Patente de EE.UU. 4.125.462 está relacionada con membranas que tienen un recubrimiento o capa del polielectrolito catiónico poli(vinilimidazolina), con un procedimiento de su preparación, y con su uso para el rechazo de solutos iónicamente cargados.

Divulgación de la invención

La presente invención tienen un objeto de proporcionar un agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable que puede mantener el rechazo incrementado de electrolitos inorgánicos y compuestos orgánicos solubles en agua durante un largo período de tiempo fácilmente y de manera segura en el lugar de uso de la membrana, sin disminución extrema en el flujo de permeación en la separación de membrana, usando una membrana permeable selectiva tal como una membrana de nano filtración y una membrana de ósmosis inversa, un procedimiento para incrementar el rechazo que comprende el uso del agente, una membrana permeable que muestra un rechazo incrementado mediante el tratamiento de acuerdo con el procedimiento, y un procedimiento para el tratamiento de agua que comprende el uso de la membrana permeable.

Como el resultado de intensos estudios por los autores de la presente invención para lograr el objeto anterior, se ha encontrado que el rechazo podría incrementarse de manera notable mediante el tratamiento de una membrana permeable con una solución acuosa de una macromolécula iónica que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior, sin una gran disminución en el flujo de permeación, y que este tratamiento no solamente recupera el rechazo en la aplicación a membranas permeables que tienen un rechazo disminuido después del uso, sino también se incrementa el rechazo en la aplicación a membranas permeables sin usar. La presente invención se ha completado en base a este conocimiento.

La presente invención proporciona un procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable, una membrana permeable tratada de acuerdo con dicho procedimiento y un procedimiento para el tratamiento de agua que comprende el uso de dicha membrana permeable, tal como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

Igualmente, se divulga:

(1) Un agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable que comprende una macromolécula iónica que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior;

(2) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (1), en el que la membrana permeable es una membrana de nano filtración o una membrana de ósmosis inversa;

(3) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (1), en el que la macromolécula iónica es una macromolécula catiónica;

(4) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (3), en el que la macromolécula catiónica tiene un anillo heterocíclico;

(5) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (4), en el que la macromolécula catiónica que tiene un anillo heterocíclico es una polivinilamidina o un derivado de la misma;

5 (6) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (1), en el que la macromolécula iónica es una macromolécula aniónica;

(7) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (6), en el que la macromolécula aniónica es ácido poliacrílico o un derivado del mismo;

10 (8) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (6), en el que la macromolécula aniónica es ácido poliestirenosulfónico o un derivado del mismo;

(9) El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (1), que comprende un trazador para confirmar el rechazo que comprende un electrolito inorgánico o un compuesto orgánico soluble en agua. De acuerdo con ello, la presente invención se refiere a:

15 (10) Un procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable que comprende el tratamiento de la membrana permeable con el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (1) a (9);

(11) El procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (10), en el que la membrana permeable se trata una pluralidad de veces con el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable;

20 (12) El procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en (11), en el que se usan alternativamente el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (3) a (5) y el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (6) a (8);

25 (13) El procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (10) a (12), en el que se pasa a través de un módulo en el cual está dispuesta una membrana permeable una solución acuosa que comprende el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (1) a (9);

30 (14) El procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (10) a (13), en el que se trata con el agente para incrementar el rechazo con membrana permeable una membrana permeable sin usar o una membrana permeable que tiene el mismo rechazo que un rechazo con una membrana permeable sin usar;

35 (15) El procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (10) a (13), en el que se trata con el agente para incrementar el rechazo con membrana permeable una membrana permeable que tiene un rechazo disminuido procedente de un rechazo con una membrana permeable sin usar;

(16) Una membrana permeable que se ha tratado de acuerdo con el procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable descrita en uno cualquiera de (10) a (15), y

(17) Un procedimiento para tratamiento de agua que comprende el uso de la membrana permeable descrita en (16).

40 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra un diagrama que presenta el cambio del rechazo de NaCl y el flujo de permeación con el tiempo. La Figura 2 muestra un diagrama que presenta el cambio del rechazo de NaCl y el flujo de permeación con el tiempo. La Figura 3 muestra un diagrama que presenta el cambio del rechazo de NaCl, el rechazo de IPA y el flujo de permeación con el tiempo. La Figura 4 muestra un diagrama que presenta el cambio del flujo de permeación con el tiempo.

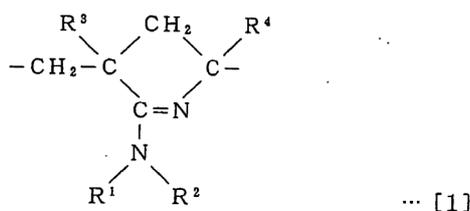
La realización la más preferida para llevar a cabo la invención

El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención comprende una macromolécula iónica que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior. En la presente invención, es preferible que el peso molecular promedio en peso de la macromolécula iónica sea de 300.000 o superior y más preferiblemente de 1.000.000 o superior. Cuando el peso molecular promedio en peso de la macromolécula iónica es menor de 100.000, llega a ser difícil que la macromolécula iónica sea adsorbida con la membrana permeable con estabilidad y que la adsorción estable se mantenga durante un largo período de tiempo, y existe la posibilidad de

que el rechazo no se incremente suficientemente. En la presente invención, el peso molecular promedio en peso se obtiene mediante análisis de una solución acuosa de la macromolécula iónica de acuerdo con la cromatografía de permeación de gel, seguido del cálculo del peso molecular expresado como el del material de referencia de óxido de polietileno en base al cromatograma obtenido. En el intervalo de un peso molecular grande en el que no está disponible el material de referencia de óxido de polietileno, el peso molecular promedio en peso se obtiene de acuerdo con el procedimiento de dispersión de luz o el procedimiento de ultracentrifugación.

El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención puede aplicarse de manera ventajosa a membranas de nano filtración y a membranas de ósmosis inversa. La membrana de nano filtración a la cual se aplica el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención, es una membrana de separación para líquidos que rechaza la permeación de partículas que tienen diámetros de aproximadamente 2 nm o menores y macromoléculas. Los ejemplos de la estructura de la membrana de nano filtración incluyen membranas inorgánicas tales como membranas cerámicas y membranas macromoleculares tales como membranas asimétricas, membranas de materiales compuestos y membranas eléctricamente cargadas. La membrana de ósmosis inversa es una membrana de separación para líquidos que rechaza la permeación de solutos y permite la permeación del disolvente bajo aplicación de una presión superior a la diferencia en la presión osmótica entre soluciones dispuestas por la membrana en el lado que tiene una concentración superior. Los ejemplos de la membrana de ósmosis inversa incluyen membranas macromoleculares tales como asimétricas y membranas de materiales compuestos. El material de la membrana permeable al cual se aplica el agente para incrementar el rechazo de la presente invención son poliamidas aromáticas. El agente para incrementar el rechazo de la presente invención puede aplicarse a cualquiera de las membranas permeables sin usar y las membranas permeables usadas. El módulo de la membrana de nano filtración o la membrana de ósmosis inversa no está particularmente limitado. Los ejemplos del módulo incluyen módulos de membrana tubular, módulos de membrana de placa y marco, módulos de membrana en espiral y módulos de membrana hueca.

Las macromoléculas iónicas usadas para el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención son macromoléculas catiónicas y macromoléculas aniónicas. Los ejemplos de la macromolécula catiónica usada en la presente invención incluyen compuestos de amina primaria tal como polivinilamina, polialilamina, poliacrilamida y quitosan, compuestos de amina secundaria tal como polietilenoimina, compuestos de amina terciaria tal como poli(acrilato de dimetilaminoetilo) y poli(metacrilato de dimetilaminoetilo), compuestos de amonio cuaternario tal como compuestos obtenidos mediante la adición del grupo amonio cuaternario a poliestireno y compuestos que tienen un anillo heterocíclico tal como polivinilamidina, polivinilpiridina, polipirrol y polivinildiazol. Como la macromolécula catiónica pueden usarse copolímeros que tienen una pluralidad de estructuras descritas anteriormente. Entre estos compuestos, son preferibles los compuestos que tienen un anillo heterocíclico, y la polivinilamidina es la más preferible. La polivinilamidina es una macromolécula catiónica que tiene la unidad estructural mostrada por la fórmula general [1]. En la fórmula general [1], R¹ a R⁴ representan átomos de hidrógeno o un grupo alquilo tal como grupo metilo.



La macromolécula catiónica que tiene la unidad estructural representada por la fórmula [1], puede prepararse mediante la copolimerización de acrilonitrilo o metacrilonitrilo con amida del ácido N-vinilcarboxílico, amida del ácido N-isopropenilcarboxílico, imida del ácido N-vinilcarboxílico o imida del ácido N-isopropenilcarboxílico, seguido de la hidrólisis del copolímero obtenido, para obtener una amidina. Existe la posibilidad de que la polivinilamidina preparada tal como se ha descrito anteriormente tenga un grupo ciano obtenido del acrilonitrilo o similar, un grupo carbamilo formado por hidrólisis del grupo ciano y un grupo amino formado por hidrólisis de la unidad amida del ácido N-vinilcarboxílico o similar, además de la unidad estructural representada por la fórmula general [1]. Como el producto comercial, puede usarse un floculante macromolecular catiónico fabricado por la DIA-NITRIX Company "DIAFLOC (una marca comercial registrada) KP7000". Puesto que el átomo de nitrógeno en el anillo heterocíclico y el átomo de nitrógeno de la amina primaria en la polivinilamidina tiene la propiedad catiónica, la densidad del catión es grande, y muestra un gran efecto de incremento del rechazo de especies catiónicas en agua. En el caso de otras macromoléculas que tienen un anillo heterocíclico, la densidad del catión puede incrementarse proporcionando un grupo funcional catiónico tal como una amina primaria.

Mediante la adsorción de la macromolécula catiónica que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior que muestra la fuerte propiedad catiónica, por ejemplo, una macromolécula que tiene la estructura de una amina primaria, secundaria o terciaria o una sal de amonio cuaternario en la unidad estructural tal como la polivinilamidina, a la superficie de la membrana permeable, puede incrementarse de manera eficaz el rechazo de especies catiónicas en agua. Puesto que, en general, la carga negativa de la superficie de la molécula permeable es grande y

el peso molecular de la macromolécula catiónica es grande, la macromolécula es adsorbida a la superficie de la membrana con estabilidad, y se incrementa el rechazo. Puesto que la macromolécula catiónica muestra una excelente propiedad hidrófila, el flujo de permeación no disminuye hasta un grado elevado.

Los ejemplos de macromolécula aniónica usada en la presente invención incluyen macromoléculas que tienen un grupo carboxilo tal como ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico y macromoléculas que tienen un grupo ácido sulfónico tal como ácido poliestirenosulfónico, ácido dextranosulfónico y ácido polivinilsulfónico. Como la macromolécula aniónica, pueden usarse copolímeros que tienen una pluralidad de las estructuras anteriores. Puesto que el grupo ácido sulfónico en el ácido poliestirenosulfónico muestra la fuerte propiedad aniónica, la macromolécula es adsorbida a la superficie de la membrana permeable con estabilidad para incrementar el rechazo, mantiene el rechazo incrementado durante un largo período de tiempo y no causa una gran disminución en el flujo de permeación.

Sobre la superficie de la membrana permeable, están igualmente presentes cargas positivas que forman pares con las cargas negativas. En particular, la presencia de la carga positiva es significativa en membranas que tienen un rechazo disminuido tales como membranas en las cuales está disociado el enlace amida. En consecuencia, cuando la macromolécula aniónica tiene interacción con la carga positiva presente sobre la superficie y tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior, la condición unida se mantiene con más estabilidad, y puede mostrarse el efecto de incremento del rechazo de especies aniónicas en agua.

En consecuencia, se han llevado a cabo procedimientos para incrementar el rechazo con una membrana permeable usando una macromolécula. Sin embargo, cuando se usa una macromolécula que no tiene propiedad iónica tal como alcohol polivinílico, el efecto de incremento del rechazo no es suficiente con relación a la disminución en el flujo de permeación, y tampoco es suficiente la estabilidad de la condición incrementada. La disolución de alcohol polivinílico en agua a la temperatura ordinaria llega a ser difícil cuando el peso molecular promedio en peso es de 100.000 o superior, y es necesario un tratamiento a una temperatura elevada de 40°C o superior. Cuando una macromolécula tiene una carga pero tiene un peso molecular promedio en peso pequeño, se produce la adsorción con la membrana no solamente en porciones gruesas que ocasionan la disminución en el rechazo, sino además en porciones densas de la membrana, y el efecto de incremento del rechazo es pequeño con relación a la disminución en el flujo de permeación. Existe la posibilidad de que la estabilidad de la condición adsorbida sea insuficiente debido al pequeño peso molecular.

Cuando el rechazo con una membrana permeable se mejora mediante el uso de alcohol polivinílico o polietileno glicol, el flujo de permeación disminuye hasta un elevado grado. La macromolécula iónica usada por el agente para incrementar el rechazo de la presente invención muestra la excelente propiedad hidrófila debido a la presencia de grupos cargados, y el flujo de permeación no disminuye hasta un elevado grado incluso cuando el peso molecular es grande. Es necesario que el agente para incrementar el rechazo no cause una disminución marcada en el flujo de permeación al tiempo que se logren los objetivos de incrementar el rechazo y realizar la adsorción estable de la macromolécula con la membrana. En consecuencia, para decidir la macromolécula que pueda usarse, es preferible que se satisfaga el que $J/J_0 \geq 0,7$, en la que J_0 representa el flujo de permeación a través de una membrana sin usar y J representa en flujo de permeación a través de la membrana después del tratamiento para incrementar el rechazo. Sin embargo, la operación para incrementar el rechazo con una membrana no está limitada por la condición anterior cuando la operación se lleva a cabo con la condición de que la membrana tratada se use como una membrana que muestra propiedades fundamentales diferentes de las de la membrana sin usar, por ejemplo, cuando el rechazo con una membrana de nano filtración o una membrana resistente al cloro que tienen un pequeño rechazo se incrementa hasta un grado elevado.

En el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención, puede usarse la macromolécula iónica como una sal que tiene un contraión. Los ejemplos de la sal que tiene un contraión incluyen hidrocloreuro de polivinilamidina, poliacrilato sódico y poliestirenosulfonato sódico.

El agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención puede comprender un trazador para confirmar el rechazo, que comprende un electrolito inorgánico o una sustancia orgánica soluble en agua en combinación con la macromolécula iónica. Cuando el agua que comprende un trazador en combinación con la macromolécula iónica se pasa a través de una membrana permeable, puede confirmarse el rechazo con la membrana permeable con el paso del tiempo, y puede decidirse si el tratamiento se continua o se interrumpe. Cuando la concentración del trazador en el agua de permeación alcanza el valor prescrito, se decide que el rechazo con la membrana permeable ha alcanzado el valor prescrito, y se ha completado el tratamiento para el incremento del rechazo. De acuerdo con este procedimiento, el contacto entre la solución acuosa del agente para incrementar el rechazo y la membrana permeable puede controlarse en el tiempo mínimo necesario y suficiente, y la operación normal que usa la membrana permeable puede reanudarse inmediatamente. Cuando se llevan a cabo una pluralidad de tratamientos para incrementar el rechazo usando otros agentes para incrementar el rechazo, la pluralidad del tratamiento puede llevarse cabo de manera eficaz sin la pérdida del tiempo adecuado para el cambio de operación. Los ejemplos del electrolito inorgánico usado como el trazador incluyen cloruro sódico. Los ejemplos del compuesto orgánico soluble en agua usado como el trazador incluyen alcohol isopropílico. Es preferible que la concentración del trazador en agua que pasa a través de la membrana permeable sea de 100 a 1.000 g/litro y más preferiblemente de 300 a 700 mg/litro.

En el procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención, la membrana permeable se trata con el agente para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención descrita en la presente memoria anteriormente. A través de un módulo en el cual está dispuesta la membrana permeable, se pasa una solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo, o la membrana permeable se sumerge en una solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo. Cuando la solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo se pasa después de que la membrana permeable se ha montado en el módulo o mientras la membrana permeable se mantiene dispuesta en el módulo, puede prepararse la solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo a partir de agua pura, de agua pasada a través de la membrana permeable o de agua para el tratamiento con la membrana permeable. Cuando se prepara la solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo usando agua para el tratamiento con la membrana permeable, el cambio en el rechazo con el tiempo puede confirmarse midiendo el rechazo de los componentes contenidos en el agua para el tratamiento. El agente para incrementar el rechazo puede mantenerse inyectándolo dentro del agua para el tratamiento.

La presión para el paso de la solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo a través de la membrana permeable no está particularmente limitada. El tratamiento para incrementar el rechazo puede llevarse a cabo bajo la presión para el paso del agua para el tratamiento a través de la membrana permeable o a una presión más pequeña que esta presión. Es preferible que la concentración de la macromolécula iónica en la solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo sea de 0,5 a 50 mg/litro y más preferiblemente de 1 a 10 mg/litro. Cuando la concentración de la macromolécula iónica es menor de 0,5 mg/litro, existe la posibilidad de que necesite un tiempo largo para el tratamiento de incrementar el rechazo. Cuando la concentración de la macromolécula iónica excede los 50 mg/litro, la viscosidad de la solución acuosa se incrementa, y existe la posibilidad de que la resistencia al paso de la solución a través de la membrana permeable se incremente. Es preferible que el tiempo de paso de la solución acuosa que contiene el agente para incrementar el rechazo sea de 1 a 48 horas y más preferiblemente de 2 a 24 horas. Cuando la concentración de la macromolécula iónica en la solución acuosa se incrementa, existe la posibilidad de que el flujo de permeación disminuya seriamente aunque el tiempo para el paso de la solución pueda acortarse.

Cuando el tratamiento para incrementar el rechazo con la membrana permeable se lleva a cabo mediante inmersión de la membrana dentro de una solución que contiene el agente para incrementar el rechazo, es preferible que la concentración de la macromolécula iónica en la solución acuosa sea de 50 a 10.000 mg/litro y más preferiblemente de 100 a 5.000 mg/litro. Es preferible que el tiempo de la inmersión sea de 2 a 48 horas y más preferiblemente de 6 a 24 horas. Cuando el tratamiento de inmersión se ha completado, es preferible que la membrana permeable se lave con agua con el fin de eliminar la macromolécula iónica que permanece sobre la superficie de la membrana permeable sin ser adsorbida.

En el procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención, la membrana permeable se trata una pluralidad de veces usando los agentes para incrementar el rechazo con una membrana permeable. Mediante la realización de una pluralidad de tratamientos para incrementar el rechazo, puede potenciarse la mejora en el rechazo, la estabilidad del rechazo incrementado y la duración contra sustancias que contaminan la membrana. En la pluralidad de tratamientos, se usan sucesivamente diferentes agentes para incrementar el rechazo con una membrana permeable. Mediante la adsorción de la macromolécula iónica a una membrana de poliamida aromática, la porción aromática que tiende a causar la adsorción hidrófoba está cubierta, y puede disminuirse la adsorción de sustancias contaminantes. Por ejemplo, después de que el rechazo se ha incrementado en gran medida mediante la adsorción de la macromolécula iónica que tiene un mayor peso molecular, la macromolécula iónica que tiene un menor peso molecular es adsorbida con espacios en los que no es adsorbida la macromolécula iónica que tiene un mayor peso molecular y, de esta manera, puede incrementarse adicionalmente el rechazo. Es preferible que el peso molecular promedio en peso de la macromolécula iónica que tiene un mayor peso molecular sea de 1.000.000 a 10.000.000, y que el peso molecular promedio de la macromolécula iónica que tiene un menor peso molecular sea de 100.000 a 1.000.000.

En el procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención, es preferible que la membrana permeable se trate usando un agente para incrementar el rechazo que comprende una macromolécula catiónica y un agente para incrementar el rechazo que comprende una macromolécula aniónica, alternativamente. El rechazo puede incrementarse mediante la adsorción alternada de la macromolécula catiónica y la macromolécula aniónica a la membrana permeable. Los cationes tales como Na^+ y Ca^{2+} obtenidos de electrolitos inorgánicos en el agua para el tratamiento son fuertemente rechazados en la capa de la macromolécula catiónica en la que está presente únicamente la carga positiva. Cuando se forma como una pareja una capa de la macromolécula aniónica sobre la capa de la macromolécula catiónica, cada capa individualmente contribuye al rechazo de cationes y aniones, y se incrementa el rechazo. Más aún, como el resultado de la fuerte interacción entre la capa de la macromolécula catiónica y la capa de la macromolécula aniónica mostrada en una condición en la que estas capas son adsorbidas en una membrana permeable, la condición adsorbida de estas capas se estabiliza para suprimir la escisión de estas capas y se estabiliza el rechazo incrementado. Mediante la adsorción alternativa de la macromolécula catiónica y la macromolécula aniónica, la carga sobre la superficie de la membrana no llega a ser extremadamente positiva o negativa, y las capas de adsorción pueden estabilizarse al tiempo que se mantiene la propiedad hidrófila. De acuerdo con ello, puede suprimirse la adsorción de sustancias que contaminan la membrana, y puede suprimirse la disminución en el flujo de permeación debido a las sustancias contaminantes.

5 El procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención puede aplicarse a una membrana permeable sin usar o a una membrana permeable que tenga el mismo rechazo que la membrana sin usar. Mediante el tratamiento de la membrana permeable sin usar o la membrana permeable que tenga el mismo rechazo que la de la membrana permeable sin usar usando el agente para incrementar el rechazo, se incrementa el rechazo, y puede suprimirse la disminución en el flujo de permeación con el tiempo.

El procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención puede aplicarse a una membrana permeable que tenga un rechazo disminuido respecto del de la membrana permeable sin usar. El rechazo puede incrementarse mediante el tratamiento de la membrana permeable que tiene un rechazo disminuido con el agente para incrementar el rechazo.

10 La membrana permeable que tiene el rechazo incrementado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, puede usarse mientras la membrana se mantiene en el módulo usado para el tratamiento para incrementar el rechazo o después de que la membrana se ha separado del módulo anterior y se ha montado en otro módulo. Cuando la membrana permeable separada del módulo A se monta en el módulo B, usado para el tratamiento para incrementar el rechazo en el módulo B, se separa del módulo B y, a continuación, se monta en el módulo C, los
15 módulos A, B y C pueden ser el mismo o diferentes entre sí. Cuando el rechazo se incrementa mediante la inmersión, la operación de inmersión de la membrana permeable se lleva a cabo en lugar de la operación de montaje de la membrana permeable en el módulo B y de paso del agua a través del módulo B.

La aplicación de la membrana permeable tratada de acuerdo con el procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención no está particularmente limitada. Los ejemplos de la aplicación incluyen sistemas de agua en los cuales se requiere un rechazo superior al rechazo con la membrana permeable sin usar y sistemas para tratamiento de agua residual en los cuales se recupera el rechazo con una membrana permeable disminuido hasta un valor más pequeño que el de la membrana permeable sin usar. En el procedimiento de la presente invención, se satisface la exigencia por la calidad del agua tratada en sistemas de tratamiento de agua residual puesto que el rechazo se incrementa mediante la adsorción de la macromolécula iónica. Más aún, puede
20 suprimirse la adsorción de substancias contaminantes en agua para el tratamiento, y puede obtenerse un flujo de permeación superior al de las membranas de nano filtración y las membranas de ósmosis inversa ordinarias.
25

Ejemplos

La presente invención se describirá más específicamente a continuación con referencia a ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los ejemplos.

30 En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, el rechazo y el flujo de permeación se obtuvieron de acuerdo con los procedimientos siguientes.

(1) Rechazo de cloruro sódico

Las conductividades eléctricas de agua para el tratamiento, de agua pasada a través de una membrana y de agua concentrada se midieron, y el rechazo se calculó, de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$35 \quad \text{Rechazo (\%)} = \{1 - \frac{\text{conductividad eléctrica de agua pasada a través de la membrana}}{\text{(conductividad eléctrica de agua para tratamiento + conductividad eléctrica de agua concentrada)}}\} \times 100$$

(2) Rechazo de alcohol isopropílico

$$40 \quad \text{Rechazo (\%)} = \{1 - \frac{\text{valor TOC de agua pasada a través de la membrana}}{\text{(valor TOC de agua para tratamiento + valor TOC de agua concentrada)}}\} \times 100$$

La concentración de alcohol isopropílico se fijó de manera tal que la contribución de los otros componentes incluyendo la macromolécula iónica al valor TOC fue pequeña (por ejemplo, aproximadamente 2% del valor TOC del alcohol isopropílico). Cuando el componente TOC distinto del alcohol isopropílico es la macromolécula iónica solamente, el rechazo puede obtenerse de manera más exacta eliminando la contribución de la macromolécula iónica al valor TOC del valor de (valor TOC de agua para tratamiento + valor TOC de agua concentrada) en la ecuación anterior.
45

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\text{cantidad de agua tratada}}{\text{cantidad de agua para tratamiento}} \times 100$$

50 Contribución de la macromolécula iónica al valor TOC (mg/litro) =

valor TOC de la macromolécula iónica agregada al agua para tratamiento

$$\times \{1+100/(100-\text{recuperación})\}$$

(3) Flujo de permeación

5 Se recogió el agua pasada a través de la membrana durante 1 hora, y el flujo de permeación se calculó de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\text{Flujo de permeación (m}^3\text{/(m}^2\text{d))} = \frac{\text{cantidad de agua pasada a través de la membrana}}{\text{(área de membrana} \times \text{tiempo de recogida)}}$$

Ejemplo Comparativo 1

10 Una solución acuosa de 10 mg/litro de alcohol polivinílico con un peso molecular promedio en peso de 22.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo disminuido bajo una presión de operación de 1,2 MPa durante 20 horas. El flujo de permeación disminuyó de 1,2 m³(m²d) a 0,6 m³(m²d) o menos, y el rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico se incrementó del 86% al 96%. El rechazo de NaCl disminuyó al 95% después de 24 horas y al 94% después de 96 horas. Cuando se llevó a cabo el mismo
15 procedimiento usando una solución acuosa de 1 mg/litro de alcohol polivinílico, el rechazo de NaCl se incrementó únicamente al 94%, aún cuando el flujo de permeación fue de 0,7 m³(m²d).

Ejemplo Comparativo 2

20 Una solución acuosa de 1 mg/litro de polietileno glicol con un peso molecular promedio en peso de 7.100, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática bajo una presión de operación de 1,2 MPa durante 20 horas. El flujo de permeación disminuyó de 1,1 m³(m²d) a 0,4 m³(m²d) o menos, y el rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuyó del 99% al 98%. Se encontró que era difícil usar un polietileno glicol con un peso molecular promedio en peso de 7.100 y que no podría usarse como el agente para incrementar el rechazo puesto que disminuyó tanto el flujo de permeación como el rechazo.

Ejemplo Comparativo 3

25 Una solución acuosa de 1 mg/litro de polietilenoimina, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 10.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de 1,3 m³(m²d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 90%, y el flujo de permeación fue de 1,1 m³(m²d).

30 Una solución acuosa de 1 mg/litro de polietilenoimina, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 75.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de 1,3 m³(m²d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 92%, y el flujo de permeación fue de 1,0 m³(m²d). El rechazo disminuyó al 90% después del paso de la solución acuosa de cloruro sódico durante 24 horas.

Ejemplo Comparativo 4

40 Una solución acuosa de 1 mg/litro de quitosan, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 16.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m²d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 89%, y el flujo de permeación fue de 1,1 m³(m²d).

45 Una solución acuosa de 1 mg/litro de quitosan, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 80.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuida al 88% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m²d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 91%, y el flujo de permeación fue de 1,0 m³(m²d).

Ejemplo Comparativo 5

50 Una solución acuosa de 1 mg/litro de quitosan, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 160.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m²d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 94%, y el flujo de permeación fue de 0,9

m³(m²·d). El rechazo de NaCl se mantuvo al 94% después del paso de la solución acuosa de cloruro sódico durante 96 horas.

Ejemplo Comparativo 6

5 Una solución acuosa de 1 mg/litro de polivinilpiridina, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 160.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m²·d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 93%, y el flujo de permeación fue de 1,0 m³(m²·d).

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los Ejemplos Comparativos 5 y 6 y de los Ejemplos Comparativos 3 y 4.

10 Tabla 1

	Macromolécula	Peso molecular promedio en peso	Rechazo de NaCl (%)		Flujo de permeación (m ³ /m ² ·d)	
			Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Ejemplo Comparativo 3	Polietilenoimina	10.000	88	90	1,3	1,1
		75.000	88	92	1,3	1,0
Ejemplo Comparativo 4	Quitosan	16.000	88	89	1,2	1,1
		80.000	88	91	1,2	1,0
Ejemplo Comparativo 5	Quitosan	160.000	88	94	1,2	0,9
Ejemplo Comparativo 6	Polivinilpiridina	160.000	88	93	1,2	1,0

(La concentración de la solución acuosa de la macromolécula: 1 mg/litro; el paso de solución: 20 horas)

15 Tal como se muestra en la Tabla 1, el rechazo de NaCl se incrementó del 2 al 4% y el flujo de permeación disminuyó de 0,2 a 0,3 m³(m²·d) cuando se usó polietilenoimina con un peso molecular promedio en peso de 10.000 ó 75.000. El rechazo de NaCl se incrementó del 1 al 3% y el flujo de permeación disminuyó de 0,1 a 0,2 m³(m²·d) cuando se usó quitosan con un peso molecular promedio en peso de 16.000 ó 80.000. El rechazo de NaCl se incrementó un 5% o más y el flujo de permeación disminuyó de 0,2 a 0,3 m³(m²·d) cuando se usó quitosan o polivinilpiridina con un peso molecular promedio en peso de 160.000. Cuando se usó polietilenoimina con un peso molecular promedio en peso de 75.000, el rechazo de NaCl disminuyó al 90% cuando la solución acuosa de cloruro sódico se pasó durante 24 horas después del tratamiento. Por el contrario, cuando se usó quitosan con un peso molecular promedio en peso de 160.000, el rechazo de NaCl se mantuvo en el 94% cuando la solución acuosa de cloruro sódico se pasó durante 94 horas después del tratamiento. Esto muestra que el efecto del incremento del rechazo y la estabilidad en el tratamiento para incrementar el rechazo se potencian mediante el uso de la macromolécula catiónica que tiene un peso molecular de 100.000 o superior.

Ejemplo Comparativo 7

25 Una solución acuosa de 1 mg/litro de polivinilamidina, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 86% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m²·d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 96%, y el flujo de permeación fue de 0,8 m³(m²·d). El rechazo de NaCl se mantuvo con estabilidad y no cambió después de 120 horas.

30 Una solución acuosa de 10 mg/litro de polivinilamidina, que era una macromolécula catiónica, con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 86% y un flujo de permeación de 1,3 m³(m²·d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 96%, y el flujo de permeación fue de 0,6 m³(m²·d). El rechazo de NaCl se mantuvo con estabilidad y no cambió después de 120 horas.

En la Tabla 2 se muestran los resultados del Ejemplo Comparativo 7.

35

Tabla 2

	Concentración de la solución acuosa de polivinilamida (mg/litro)	Rechazo de NaCl (%)		Flujo de permeación (m ³ /m ² d)	
		Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Ejemplo Comparativo 7	1	86	96	1,2	0,8
	10	86	96	1,3	0,6

(El peso molecular promedio en peso: 3.500.000; el tiempo de paso de la solución: 20 horas)

5 Tal como se muestra en la Tabla 2, el rechazo de NaCl incrementado del 86% al 96% mediante el paso de la solución acuosa de polivinilamida con una concentración de 1 mg/litro ó 10 mg/litro, se mantuvo con estabilidad y no cambió después de 120 horas en ambos casos de la concentración. Esto muestra que podría obtenerse el efecto más excelente de incremento del rechazo y de estabilidad que los obtenidos usando alcohol polivinílico en el Ejemplo Comparativo 1, aunque la macromolécula catiónica con un peso molecular promedio en peso de 1.000.000 o superior mostró una disminución mayor en el flujo de permeación que la del polímero con un peso molecular promedio en peso del orden de 100.000.

Ejemplo Comparativo 8

- 10 Una solución acuosa de 0,2 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 3.000.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 84% y un flujo de permeación de 1,3 m³(m².d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 88%, y el flujo de permeación fue de 1,1 m³(m².d).
- 15 Una solución acuosa de 1 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 3.000.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 84% y un flujo de permeación de 1,4 m³(m².d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 92%, y el flujo de permeación fue de 1,1 m³(m².d).
- 20 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 3.000.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 84% y un flujo de permeación de 1,4 m³(m².d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 94%, y el flujo de permeación fue de 1,0 m³(m².d).
- 25 En la Tabla 2 se muestran los resultados del Ejemplo Comparativos 7.

Tabla 3

	Concentración de la solución acuosa de poliestirenosulfonato sódico (mg/litro)	Rechazo de NaCl (%)		Flujo de permeación (m ³ /m ² d)	
		Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Ejemplo Comparativo 8	0,2	84	88	1,3	1,1
	1	84	92	1,4	1,1
	10	84	94	1,4	1,0

(El peso molecular promedio en peso: 3.000.000; el tiempo de paso de la solución: 20 horas)

Tal como se muestra en la Tabla 3, el rechazo de NaCl se incrementó cuando se pasó la solución de 0,2 mg/litro, la solución de 1 mg/litro o la solución de 10 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico.

Ejemplo Comparativo 9

- 30 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 50.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m².d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 88%, y el flujo de permeación fue de 1,2 m³(m².d). Ni el rechazo de NaCl ni el flujo de permeación cambiaron.

Ejemplo Comparativo 10

5 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 100.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 89% y un flujo de permeación de $1,2 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 92%, y el flujo de permeación fue de $1,1 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

10 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 150.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 87% y un flujo de permeación de $1,2 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 94%, y el flujo de permeación fue de $1,1 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

15 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 1.000.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 89% y un flujo de permeación de $1,2 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 94%, y el flujo de permeación fue de $1,1 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

20 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 3.000.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 89% y un flujo de permeación de $1,1 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 95%, y el flujo de permeación fue de $1,0 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

Ejemplo Comparativo 11

25 Una solución acuosa de 10 mg/litro de dextranosulfato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 40.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 89% y un flujo de permeación de $1,3 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 89%, y el flujo de permeación fue de $1,3 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$. Ni el rechazo de NaCl ni el flujo de permeación cambiaron.

Ejemplo Comparativo 12

30 Una solución acuosa de 10 mg/litro de dextranosulfato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 100.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de $1,2 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 90%, y el flujo de permeación fue de $1,1 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

35 Una solución acuosa de 10 mg/litro de dextranosulfato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 500.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de $1,4 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 92%, y el flujo de permeación fue de $1,2 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

40 Una solución acuosa de 10 mg/litro de dextranosulfato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 1.400.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 89% y un flujo de permeación de $1,2 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo una presión de operación de 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 94%, y el flujo de permeación fue de $1,0 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

Ejemplo Comparativo 13

45 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliacrilato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 50.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 87% y un flujo de permeación de $1,3 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$ bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 89%, y el flujo de permeación fue de $1,2 \text{ m}^3(\text{m}^2\text{d})$.

Ejemplo Comparativo 14

50 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliacrilato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 100.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 88% y un flujo de permeación de

1,2 m³(m²·d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 92%, y el flujo de permeación fue de 1,0 m³(m²·d).

5 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliacrilato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 1.000.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 87% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m²·d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 96%, y el flujo de permeación fue de 0,8 m³(m²·d).

10 Una solución acuosa de 10 mg/litro de poliacrilato sódico, que era una macromolécula aniónica, con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000, se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 89% y un flujo de permeación de 1,3 m³(m²·d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. El rechazo de NaCl fue del 95%, y el flujo de permeación fue de 1,2 m³(m²·d).

En la Tabla 4 se muestran los resultados de los Ejemplos Comparativos 10, 12 y 14 y de los Ejemplos Comparativos 9, 11 y 13.

15 Tabla 4

	Macromolécula	Peso molecular promedio en peso	Rechazo de NaCl (%)		Flujo de permeación (m ³ /m ² ·d)	
			Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Ejemplo Comparativo 9	Poliestirenosulfonato sódico	50.000	88	88	1,2	1,2
Ejemplo Comparativo 10	Poliestirenosulfonato sódico	100.000	89	92	1,2	1,1
		150.000	87	92	1,2	1,1
		1.000.000	87	94	1,2	1,1
		3.000.000	89	95	1,1	1,0
Ejemplo Comparativo 11	Dextranosulfato sódico	40.000	89	89	1,3	1,3
Ejemplo Comparativo 12	Dextranosulfato sódico	100.000	88	90	1,2	1,1
		500.000	88	92	1,4	1,2
		1.400.000	89	94	1,2	1,0
Ejemplo Comparativo 13	Poliacrilato sódico	50.000	87	89	1,3	1,2
Ejemplo Comparativo 14	Poliacrilato sódico	100.000	88	92	1,2	1,0
		1.000.000	87	96	1,2	0,8
		6.000.000	89	95	1,3	1,2

(La concentración de la solución acuosa de la macromolécula: 10 mg/litro; el tiempo de paso de la solución: 20 horas)

Tal como se muestra en la Tabla 4, el rechazo de NaCl con una membrana de poliamida aromática que tiene un rechazo de NaCl disminuido del 87 al 89%, se incrementó al 90 al 96% mediante el paso de la solución acuosa de poliestirenosulfonato sódico, dextranosulfato sódico o poliacrilato sódico, las cuales son macromoléculas aniónicas, con un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior. Un peso molecular promedio en peso superior de la macromolécula aniónica tiende a mostrar un mayor efecto de incremento del rechazo. En particular, en el caso del poliestirenosulfonato sódico que tiene un peso molecular promedio en peso de 3.000.000 y de poliacrilato sódico que tiene un peso molecular promedio en peso de 6.000.000, el rechazo se incrementó al 95% sin una gran disminución en el flujo de permeación. El rechazo de NaCl no mostró mejora, o únicamente una pequeña mejora, cuando el peso molecular promedio en peso de la macromolécula aniónica fue de 40.000 ó 50.000.

Ejemplo Comparativo 15

El tratamiento para incrementar el rechazo se llevó a cabo mediante el paso de una solución acuosa que contenía 10 mg/litro de poliacrilato sódico con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000, que era una macromolécula aniónica, y 500 mg/litro de cloruro sódico a través de una membrana de poliamida aromática con un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 89% y un flujo de permeación de 1,2 m³(m²d) bajo 1,2 MPa durante 20 horas. Los cambios en el rechazo de cloruro sódico y el flujo de permeación con el tiempo se muestran en la Figura 1. El rechazo de NaCl alcanzó el 96% o superior y el flujo de permeación llegó a ser de 1,1 m³(m²d) después del paso de la solución acuosa de poliacrilato sódico y de cloruro sódico durante 20 horas. Después de esto, se pasó agua pura a través de la membrana y, a continuación, se pasó una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico a través de la membrana durante 100 horas o más. El rechazo de NaCl disminuyó gradualmente al 93%, aunque no se encontró cambio en el flujo de permeación. Se muestra que, en comparación con el efecto mostrado con la macromolécula catiónica, la macromolécula aniónica mostró una disminución menor en el flujo de permeación incluso cuando la concentración se incrementó 10 veces, y el efecto del incremento del rechazo y la estabilidad son ligeramente inferiores.

Ejemplo 1

El tratamiento para incrementar el rechazo de una membrana de poliamida aromática que muestra un rechazo disminuido de NaCl se llevó a cabo mediante el paso de una solución acuosa de una macromolécula aniónica y una solución acuosa de una macromolécula catiónica, sucesivamente.

Una solución que contenía 10 mg/litro de poliacrilato sódico con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuida al 87% bajo 1,2 MPa durante 20 horas, y se valoraron las propiedades para el paso de agua pura y una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico a través de la membrana. Después de esto, se pasó una solución acuosa que contenía 1 mg/litro de polivinilamidina con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico bajo 1,2 MPa durante 20 horas, y se pasó agua pura. A continuación, se pasó una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico durante 100 horas o más. Debido a la operación de incremento del rechazo por la pluralidad de soluciones, el rechazo de NaCl excedió del 96%, y este valor se mantuvo mientras la solución acuosa de NaCl se pasó durante 100 horas o más en la última etapa. La Figura 2 muestra un diagrama que indica los cambios del rechazo de NaCl y del flujo de permeación con el tiempo.

En otras palabras, se obtuvieron tanto las características de la macromolécula aniónica de que fue pequeña la disminución en el flujo de permeación, así como las características de la macromolécula catiónica de que se incrementó el rechazo y que mostró estabilidad, y que la estabilidad podría potenciarse adicionalmente mediante la adsorción alternativa de la macromolécula aniónica y la macromolécula catiónica.

Ejemplo 2

El tratamiento para incrementar el rechazo se llevó a cabo mediante el paso de una solución acuosa de una macromolécula aniónica y una solución acuosa de una macromolécula catiónica, sucesivamente, a través de una membrana de baja presión de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico del 97% y un flujo de permeación de 0,9 m³(m²d).

Una solución que contenía 10 mg/litro de poliacrilato sódico con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico se pasó bajo 1,2 MPa durante 4 horas, y se pasaron agua pura y una solución acuosa de cloruro sódico de 500 mg/litro. Después de esto, se pasó una solución acuosa que contenía 1 mg/litro de polivinilamidina con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico bajo 1,2 MPa durante 4 horas. A continuación, después pasar agua pura, se pasó una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico.

El rechazo fue del 99%, y el flujo de permeación fue de 0,7 m³(m²d).

Ejemplo 3

El tratamiento para incrementar el rechazo se llevó a cabo mediante el paso de una solución acuosa de una macromolécula aniónica y una solución acuosa de una macromolécula catiónica, sucesivamente, a través de una membrana de baja presión de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico del 94% y un flujo de permeación de 0,9 m³(m²d).

Una solución que contenía 10 mg/litro de poliacrilato sódico con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico se pasó bajo 0,75 MPa durante 4 horas, y se pasaron agua pura y una solución acuosa de cloruro sódico de 500 mg/litro. Después de esto, se pasó una solución acuosa que contenía 1 mg/litro de polivinilamidina con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico bajo 0,75 MPa durante 4 horas. A continuación, después pasar agua pura, se pasó una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico.

El rechazo fue del 98%, y el flujo de permeación fue de 0,7 m³(m²·d).

En la Tabla 5 se muestran los resultados de los Ejemplos 2 y 3.

Tabla 5

	Membrana de ósmosis inversa	Presión de operación (MPa)	Rechazo de NaCl (%)		Flujo de permeación (m ³ /m ² ·d)	
			Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Ejemplo 2	Membrana de baja presión de poliamida aromática	1,2	97	99	0,9	0,7
Ejemplo 3	Membrana de ultra-baja presión de poliamida aromática	0,75	94	98	0,9	0,7

(Se pasaron sucesivamente una solución acuosa que contenía poliácido sulfónico con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000 y cloruro sódico y una solución acuosa que contenía polivinilimidina con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000 y cloruro sódico)

5 Tal como se muestra en la Tabla 5, el rechazo de NaCl se incrementó al 99% y 98% sin una marcada disminución en el flujo de permeación mediante el paso de la solución acuosa de la macromolécula aniónica y la solución acuosa de la macromolécula catiónica, sucesivamente, a través de la membrana de poliamida aromática que mostraba el rechazo del 97% y 94%, respectivamente.

Ejemplo 4

10 Una solución que contenía 1 mg/litro de polivinilimidina con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000, 500 mg/litro de cloruro sódico y 1.000 mg/litro de alcohol isopropílico (IPA), se pasó a través de una membrana de poliamida aromática que tenía un rechazo de NaCl del 88% y un rechazo de IPA del 38% en una solución acuosa que contenía 500 mg/litro de cloruro sódico y 1.000 mg/litro de alcohol isopropílico bajo 1,2 MPa durante 24 horas, y se valoraron las propiedades para el paso de agua pura, de la solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico y de la solución acuosa de 1.000 mg/litro de alcohol isopropílico a través de la membrana. Después de esto, se pasó una solución acuosa que contenía 1 mg/litro de poliestirenosulfonato sódico con un peso molecular promedio en peso de 3.000.000, 500 mg/litro de cloruro sódico y 1.000 mg/litro de alcohol isopropílico bajo 1,2 MPa durante 24 horas. A continuación, después de pasar agua pura, se pasó una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico y una solución acuosa de 1.000 mg/litro de alcohol isopropílico. La Figura 3 muestra un diagrama que presenta los cambios del flujo de permeación, del rechazo de NaCl y del rechazo de IPA con el tiempo.

Debido a la operación para incrementar el rechazo con la pluralidad de soluciones acuosas, el rechazo de NaCl alcanzó el 99%, y el rechazo de IPA alcanzó el 73%. Mediante el paso de la solución acuosa de la macromolécula aniónica después de pasar la solución acuosa de la macromolécula catiónica, el rechazo de NaCl y el rechazo de IPA podría incrementarse adicionalmente en aproximadamente 1% sin disminuir el flujo de permeación, y podría potenciarse la estabilidad de la membrana tratada para incrementar el rechazo.

Ejemplo 5

30 Agua residual orgánica que contenía 1 mg/litro de heptaetileno glicol monodecil éter, que era un tensioactivo del tipo de alquil éter, se pasó bajo una presión de operación de 1,2 MPa a través de una membrana de poliamida aromática sin usar que tiene un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico del 99% y un flujo de permeación de 0,9 m³(m²·d) o de una membrana tratada para incrementar el rechazo que tenía un flujo de permeación de 0,9 m³(m²·d) y un rechazo de NaCl incrementado del 98% de acuerdo con los mismos procedimientos que los del Ejemplo 10, mediante el paso de una solución acuosa que contenía 10 mg/litro de poliácido sulfónico con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico y una solución acuosa que contenía 1 mg/litro de polivinilimidina con un peso molecular promedio en peso de 3.500.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico, sucesivamente, a través de la misma membrana de poliamida aromática, excepto que el rechazo disminuyó al 94% por oxidación, y se midió el cambio en el flujo de permeación con el tiempo.

En la Figura 4 muestra el resultado. Aunque la membrana tratada para incrementar el rechazo tenía un flujo de permeación más pequeño que el de la membrana sin usar en el período inicial de paso del agua, la membrana tratada para incrementar el rechazo tenía un flujo de permeación superior debido a la supresión de disminución en el flujo de permeación después de 24 horas. Se considera que se obtuvo este resultado debido a que las porciones densas de la membrana sin usar fueron parcialmente reemplazadas con la macromolécula usada para el tratamiento para incre-

mentar el rechazo, y que la superficie de la membrana se cubrió con la macromolécula iónica hidrófila para dificultar la adsorción de los tensioactivos no iónicos de la sustancia contaminante.

Ejemplo 6

5 El tratamiento para incrementar el rechazo, se llevó a cabo con una membrana de nano filtración a base de poliamida.

10 Una solución que contenía 10 mg/litro de poliacrilato sódico con un peso molecular promedio en peso de 6.000.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico, se pasó bajo a través de una membrana de nano filtración a base de poliamida que tenía un rechazo de NaCl en una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico disminuido al 85% y un flujo de permeación de $1,3 \text{ m}^3(\text{m}^2\cdot\text{d})$ bajo 0,5 MPa durante 20 horas. Se pasó agua pura y una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico, y la solución acuosa que contenía 1 mg/litro de polivinilamidina con un peso molecular de 3.500.000 y 500 mg/litro de cloruro sódico se pasaron bajo 0,5 MPa durante 4 horas. Se pasó el agua pura y se valoró la propiedad para el paso de una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico.

15 Después de esto, se repitió el paso de la solución acuosa de poliacrilato sódico y de cloruro sódico, el paso de agua pura, el paso de la solución acuosa de cloruro sódico, el paso de la solución de polivinilamidina y cloruro sódico y el paso de agua pura, de acuerdo con los mismos procedimientos que los llevados a cabo anteriormente y, a continuación, se pasó una solución acuosa de 500 mg/litro de cloruro sódico durante 50 horas.

20 El rechazo de NaCl fue del 93% y el flujo de permeación fue de $0,9 \text{ m}^3(\text{m}^2\cdot\text{d})$ después del primero de las tratamientos con la solución acuosa de ácido poliacrílico y cloruro sódico y la solución acuosa de polivinilamidina y cloruro sódico. El rechazo de NaCl fue del 96% y el flujo de permeación fue de $0,7 \text{ m}^3(\text{m}^2\cdot\text{d})$ después del segundo de las tratamientos con solución acuosa de ácido poliacrílico y cloruro sódico y la solución acuosa de polivinilamidina y cloruro sódico. El rechazo obtenido después de los dos tratamientos se mantuvo durante 50 horas.

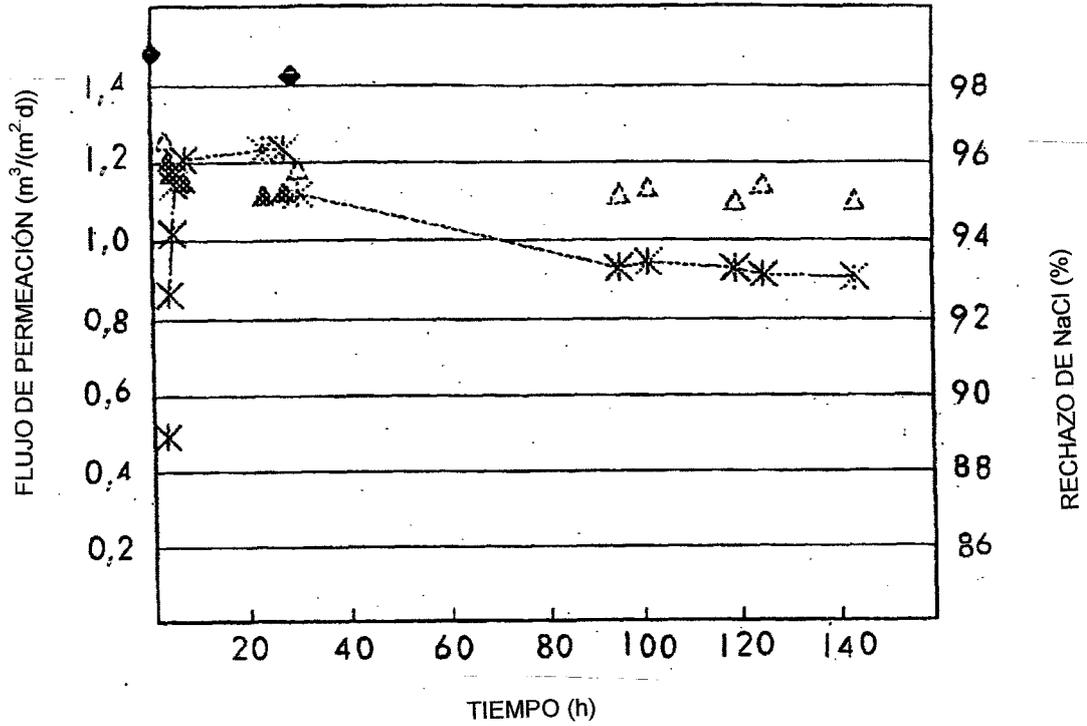
Aplicabilidad industrial

25 En la membrana de separación que usa una membrana permeable selectiva tal como una membrana de nano filtración y una membrana de ósmosis inversa, el rechazo de electrolitos inorgánicos y de compuestos solubles en agua puede incrementarse fácilmente y con seguridad en el lugar de uso de la membrana sin una disminución extrema en el flujo, y el rechazo incrementado puede mantenerse durante un largo periodo de tiempo mediante el uso del procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de la presente invención. Mediante el uso de la membrana permeable y de acuerdo con el procedimiento para el tratamiento de agua de la presente invención, no solamente pueden separarse de manera eficaz electrolitos inorgánicos sino también sustancias orgánicas solubles
30 en agua que están presentes en el agua, al tiempo que puede mantenerse el rechazo y el flujo de permeación en valores elevados durante un largo periodo de tiempo.

REIVINDICACIONES

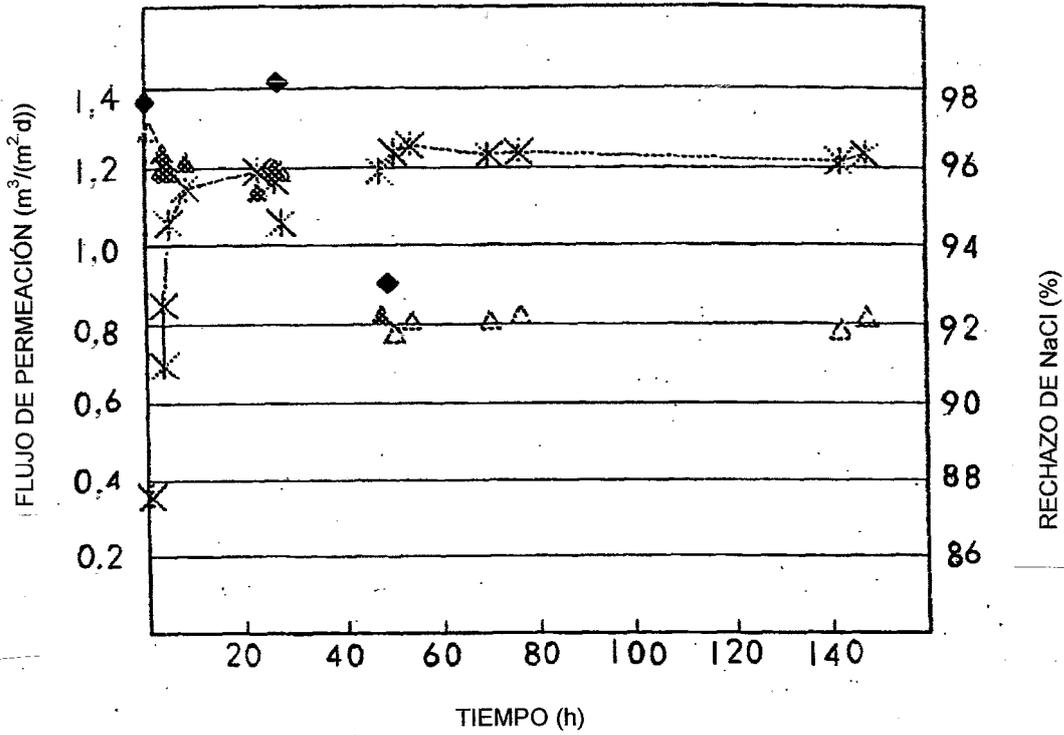
- 5 **1.** Un procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable, en el que dicho procedimiento comprende el tratamiento de la membrana permeable con un agente que comprende una macromolécula catiónica con un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior, o con un agente que comprende una macromolécula aniónica con un peso molecular promedio en peso de 100.000 o superior;
- en el que dicha membrana permeable es una membrana de nano filtración hecha de una membrana aromática o una membrana de ósmosis inversa hecha de una poliamida aromática;
- en el que la membrana permeable se trata una pluralidad de veces con dicho agente que comprende dicha macromolécula catiónica o dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica, en el que dicho agente que comprende dicha macromolécula catiónica y dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica se usan sucesivamente; y
- 10 en el que el tratamiento se lleva cabo mediante el paso de una solución acuosa que contiene agente que comprende dicha macromolécula catiónica o dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica a través de un módulo en el cual está dispuesta la membrana permeable, o mediante inmersión de la membrana permeable dentro de una
- 15 solución acuosa que contiene dicho agente que comprende dicha macromolécula catiónica o dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica.
- 2.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la membrana permeable se trata alternativamente con dicho agente que comprende dicha macromolécula catiónica y dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica.
- 20 **3.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho tratamiento se lleva a cabo mediante el paso de una solución acuosa que contiene dicho agente que comprende dicha macromolécula catiónica o dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica, a través de un módulo en el cual está dispuesta la membrana permeable.
- 4.** El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha macromolécula catiónica es polivinilamidina o un derivado de la misma.
- 25 **5.** El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha macromolécula aniónica es ácido poliacrílico o un derivado del mismo.
- 6.** El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha macromolécula aniónica es ácido poliestirenosulfónico o un derivado del mismo.
- 30 **7.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 6, en el que dicha solución acuosa que contiene dicho agente que comprende dicha macromolécula catiónica o dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica contiene además un trazador para conformar el rechazo que comprende un electrolito inorgánico o un compuesto orgánico soluble en agua.
- 35 **8.** El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que una membrana permeable sin usar o una membrana permeable que tiene el mismo el mismo rechazo que un rechazo con una membrana permeable sin usar, se trata con dicho agente que comprende dicha macromolécula catiónica o dicho agente que comprende dicha macromolécula aniónica.
- 9.** Una membrana permeable tratada de acuerdo con el procedimiento para incrementar el rechazo con una membrana permeable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 40 **10.** Un procedimiento para tratamiento de agua que comprende el uso de la membrana permeable de acuerdo con la reivindicación 9.

Fig. 1



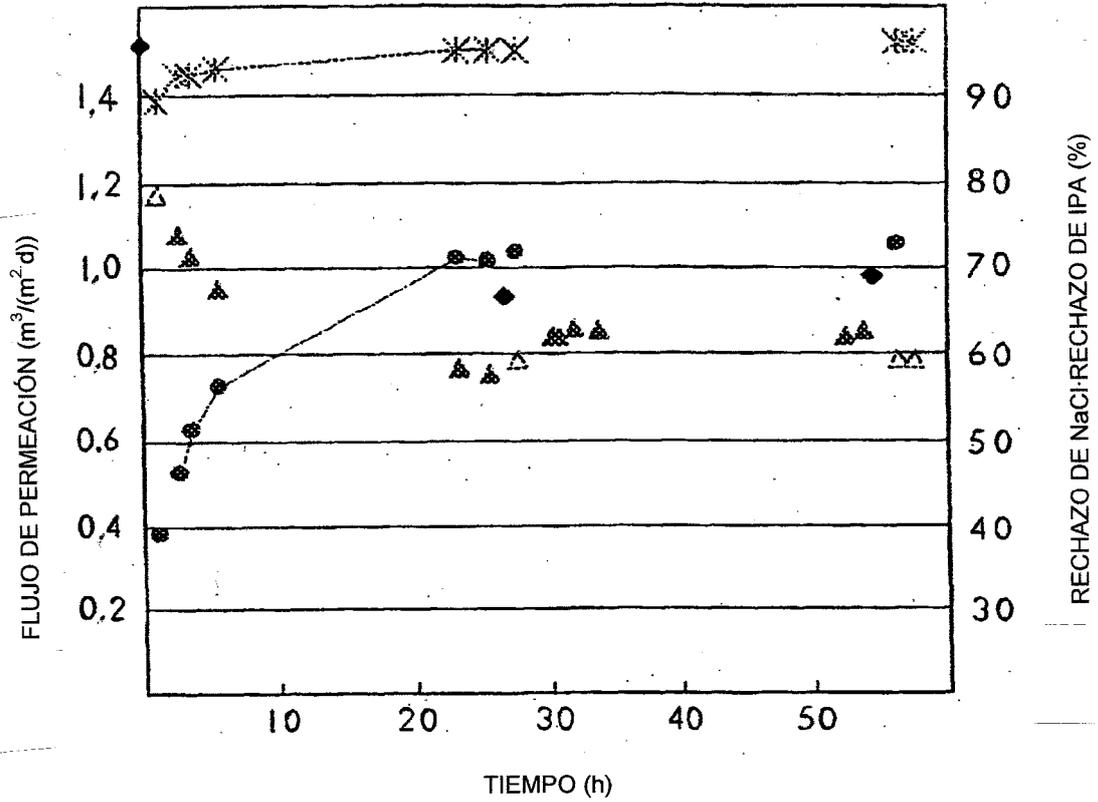
- ✱ RECHAZO DE ClNa
- △ FLUJO DE PERMEACIÓN DE SOLUCIÓN ACUOSA DE NaCl
- ◆ FLUJO DE PERMEACIÓN DE AGUA PURA
- ▲ FLUJO DE PERMEACIÓN DE SOLUCIÓN ACUOSA DE POLIACRILATO SODICO Y NaCl

Fig. 2



- * RECHAZO DE NaCl
- △ FLUJO DE PERMEACION DE SOLUCIÓN ACUOSA DE NaCl
- ◆ FLUJO DE PERMEACIÓN DE AGUA PURA
- ▲ FLUJO DE PERMEACIÓN DE SOLUCIÓN ACUOSA DE POLIACRILATO SÓDICO Y NaCl
- ▲ FLUJO DE PERMEACIÓN DE SOLUCIÓN ACUOSA DE POLIVINILAMIDINA Y NaCl

Fig. 3



- * RECHAZO DE NaCl
- RECHAZO DE IPA
- ◆ FLUJO DE PERMEACIÓN DE AGUA PURA
- △ FLUJO DE PERMEACIÓN DE SOLUCIÓN ACUOSA DE NaCl E IPA
- ▲ FLUJO DE PERMEACIÓN DE SOLUCIÓN ACUOSA DE POLIVINILAMIDINA, NaCl E IPA
- ▲ FLUJO DE PERMEACIÓN DE SOLUCIÓN ACUOSA DE POLIESTIRENOSULFONATO SODICO, NaCl E IPA

Fig. 4

