

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 371**

51 Int. Cl.:  
**B01D 65/06** (2006.01)  
**B01D 61/02** (2006.01)  
**B01D 61/14** (2006.01)  
**B01D 69/02** (2006.01)  
**C02F 1/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07740448 .1**  
96 Fecha de presentación: **23.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2000197**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Agente y proceso para aumentar el rechazo de una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, proceso para el tratamiento de agua, y aparato para el tratamiento de agua**

30 Prioridad:  
**29.03.2006 JP 2006091050**  
**28.12.2006 JP 2006355141**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2012**

73 Titular/es:  
**KURITA WATER INDUSTRIES LTD.**  
**4-7, NISHISHINJUKU 3-CHOME**  
**SHINJUKU-KU, TOKYO 160-8383, JP**

72 Inventor/es:  
**KAWAKATSU, Takahiro**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 380 371 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

Agente y proceso para aumentar el rechazo de una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, proceso para el tratamiento de agua, y aparato para el tratamiento de agua.

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un agente y a un proceso para aumentar el rechazo de una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, un proceso para el tratamiento de agua, y un aparato para el tratamiento de agua. De manera más específica, la presente invención se refiere a un agente para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa con el que el rechazo y, en particular, el rechazo con respecto a solutos no iónicos de una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa se pueden incrementar mientras el flujo se mantiene en un valor elevado, se refiere también a un proceso para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa utilizando el agente para incrementar el rechazo, a una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa que muestra un rechazo incrementado de acuerdo con el proceso, a un proceso para el tratamiento de agua que utiliza la membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, y a un aparato para el tratamiento de agua utilizando la membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa.

TÉCNICAS ANTERIORES

La introducción de procesos para la recuperación, regeneración y reutilización de las aguas residuales ha sido promocionada a efectos de que los recursos de agua sean utilizados de manera efectiva. Para obtener agua tratada con excelente calidad, es esencial que se utilice una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa que pueda eliminar electrolitos y sustancias que tienen pesos moleculares medios y bajos. La eliminación de compuestos orgánicos no iónicos con bajo peso molecular, tales como urea y alcohol isopropílico es difícil, incluso cuando se utiliza una membrana de osmosis inversa. El rechazo es aproximadamente de 90-97% para el alcohol isopropílico, y alcanza varias decenas de porcentaje para la urea, incluso cuando se utiliza una membrana que puede conseguir un rechazo de 99%, o superior, para el cloruro sódico. Por lo tanto, se necesita el incremento en el rechazo de la membrana de nanofiltración y en la membrana de osmosis inversa.

El rechazo de una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa disminuye debido a la degradación de una macro-molécula, utilizada como material de la membrana, provocado por los efectos de sustancias oxidantes y sustancias reductoras presentes en el agua y por otras razones, y resulta difícil obtener la calidad requerida del agua tratada. Este cambio puede tener lugar gradualmente durante la utilización en un periodo prolongado de tiempo, o puede tener lugar, de manera repentina debido a una incidencia. Cuando la degradación tiene lugar, es necesario que la membrana sea recuperada del estado de degradación, sin desmontar la membrana del módulo y, si es posible, que sea recuperada mientras continua la operación de tratamiento del agua suministrada. Cuando el rechazo de una membrana de osmosis inversa puede ser recuperado por oxidación, o similar, la membrana en la que se ha recuperado el rechazo se puede utilizar de acuerdo con el estado obtenido después de la recuperación.

En el tratamiento de agua suministrada, es deseable el tratamiento bajo una presión ultra-baja de 0,5 MPa o inferior, de manera que se puedan disminuir los costes de energía. La membrana de nanofiltración es adecuada para su utilización en condiciones de presión ultra-baja. No obstante, el rechazo de la membrana de nanofiltración, con respecto a sustancias orgánicas y electrolitos, es reducida. La aplicación de la membrana de nanofiltración se espera que se incremente en un rango mayor, cuando el rechazo se puede ajustar de acuerdo con el objeto.

Con este propósito, se han desarrollado procesos para incrementar el rechazo de las membranas de nanofiltración y membranas de osmosis inversa. Por ejemplo, como proceso para mantener las propiedades de una membrana de osmosis inversa durante un periodo de tiempo prolongado, de manera que se pueda llevar a cabo el funcionamiento de un aparato de membrana de osmosis inversa, se ha propuesto un proceso para mantener las propiedades de una membrana de osmosis inversa durante un largo periodo de tiempo en el que la membrana de osmosis inversa es llevada a establecer contacto con un agente para el tratamiento de la membrana, tal como polivinil metil éter y polietilenglicol alquil éter en una gran concentración y, después de ello, la membrana es llevada en contacto de manera continuada con un agente para el tratamiento de la membrana con una concentración reducida (Referencia de Patente 1).

Como proceso para incrementar las propiedades de rechazo y la duración de una membrana semipermeable, utilizada para la osmosis inversa o similar, se ha propuesto un proceso para el tratamiento de una membrana semipermeable, en el que un polímero auxiliar que tiene una cantidad sustancial de grupo acetilo, es añadido a la membrana semipermeable en una cantidad justamente efectiva (Referencia de Patente 2).

En cuando a la membrana semipermeable utilizada para la osmosis inversa, se ha propuesto un agente que contiene un polímero basado en vinilo, que tiene grupos orgánicos, en el que se encuentra presente un grupo acetoxi como cadena lateral y un grupo carboxilo en el extremo, como agente para el tratamiento de una

membrana semipermeable, el cual es aplicado no solamente a membranas semipermeables usadas, sino también a membranas semipermeables no usadas, y aumenta la permeabilidad de los disolventes y la separación de solutos (Referencia de Patente 3).

5 Como proceso para la reparación de una membrana utilizada para la separación que está realizada a base de acetil celulosa o un copolímero de acrílico nitrilo, y utilizada en el sector de osmosis inversa, y similares, se ha propuesto un proceso en el que la parte del defecto es recubierta con una sustancia líquida compatible con la membrana y que muestra un efecto plastificante (Referencia de Patente 4).

10 Como proceso para el tratamiento una membrana de osmosis inversa que pueda mantener el efecto de disminución de la concentración de solutos en el agua que atraviesa por permeación, la membrana de osmosis inversa, durante un largo periodo de tiempo, y que pueda separar sustancias orgánicas no electrolíticas y sustancias que no se disocian en condiciones neutras, tales como boro con un rechazo elevado, se ha propuesto un tratamiento para el tratamiento de un elemento de osmosis inversa en el que, utilizando un aparato de separación de membrana que tiene un elemento de osmosis inversa dotado de una capa superficial de poliamida, el elemento de osmosis inversa es introducido en un contenedor resistente a la presión en el aparato de separación de la membrana y, entonces, se lleva una solución acuosa de cloro libre que contiene bromo para que establezca contacto con el elemento de osmosis inversa (Referencia de Patente 5)

15 No obstante, los procesos y agentes anteriores tienen inconvenientes por el hecho que el material de la membrana al que se puede aplicar el proceso o el agente es limitado, que el rango posible de incremento de rechazo es pequeño, que la reducción de flujo es notablemente grande y que la duración del rechazo incrementado es insuficiente.

20 La construcción de instalaciones que utilizan membranas de osmosis inversa para la desalación de agua de mar ha sido promocionada debido al suministro insuficiente de agua en el mundo. El agua de mar contiene de 3 a 8 mg/litro de boro y el agua desalada no puede ser utilizada como agua de beber suficientemente segura excepto que el agua desalada satisfaga la directriz de WHO que requiere 0,5 mgB/litro. Las membranas convencionales de osmosis inversa no pueden conseguir el valor de la directriz de WHO y se obtiene como máximo agua tratada que contienen aproximadamente de 1 a 2, incluso cuando la instalación funciona en condiciones de recuperación de 50 a 70%. En el funcionamiento práctico de una instalación que utiliza membranas de osmosis inversa, la concentración de boro disminuye de acuerdo con un proceso, tal como un proceso en el que se disminuye la recuperación en el tratamiento con la membrana de osmosis inversa, un procedimiento en el que la membrana tratada por la membrana de osmosis inversa es diluida mezclándola con agua superficial, un proceso en el que el tratamiento con la membrana de osmosis inversa se lleva a cabo en una serie de etapas y un proceso en el que se elimina el boro por un tratamiento con un material que lo absorbe, de manera que el agua tratada con la membrana de osmosis inversa puede ser utilizada como agua de beber. Por lo tanto, se presentan problemas por el hecho de que el coste de tratamiento aumenta y el proceso resulta complicado.

35 [Referencia de patente 1] Solicitud de patente japonesa publicada nº Showa 53(1978)-28083

[Referencia de patente 2] Solicitud de patente japonesa publicada nº Showa 50(1975)-140378

[Referencia de patente 3] Solicitud de patente japonesa publicada nº Showa 55(1980)-114306

[Referencia de patente 4] Solicitud de patente japonesa publicada nº Showa 56(1981)-67504

[Referencia de patente 5] Solicitud de patente japonesa publicada nº 2003-88730

40 El documento US 2004/140259 da a conocer membranas microporosas que comprenden membranas de nanofiltración y membranas de osmosis inversa que han sido tratadas con PEG ó PPG en solución acuosa como agente modificador. También se hace referencia a los documentos WO 2005/089913 A y US-A-3 710 945.

#### CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

45 La presente invención tiene el objetivo de proporcionar un agente para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa con el que el rechazo, y en particular el rechazo de solutos no iónicos, de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa se puede incrementar manteniendo el flujo en un valor elevado, un proceso para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa, utilizando el agente para incrementar el rechazo, una membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa que muestra un rechazo incrementado de acuerdo con el proceso, un proceso para el tratamiento de agua que utiliza la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa y un aparato para el tratamiento de agua que utiliza la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa.

55 Como resultado de extensos estudios por los presentes inventores para conseguir el objetivo antes mencionado, se ha descubierto que el rechazo puede ser incrementado sin disminuir de manera notable el flujo al tratar una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa con una solución acuosa de un compuesto que

tiene una cadena de polietilenglicol con un peso molecular promedio de 2.000 a 6.000, y que las propiedades se podrían mejorar cuando el tratamiento se aplica a una membrana de nanofiltración no usada o a una membrana de osmosis inversa no usada y, además, el rechazo se podría recuperar cuando el tratamiento se aplicaba a una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa que muestra un rechazo disminuido debido a la utilización. La presente invención ha sido conseguida basándose en dichos conocimientos.

La presente invención da a conocer un procedimiento que tiene las características de la reivindicación 1, así como una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa que tiene las características de la reivindicación 5. Las reivindicaciones 2 a 4 y las reivindicaciones 6-7 se refieren a realizaciones preferentes.

#### REALIZACIÓN MÁS PREFERENTE PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

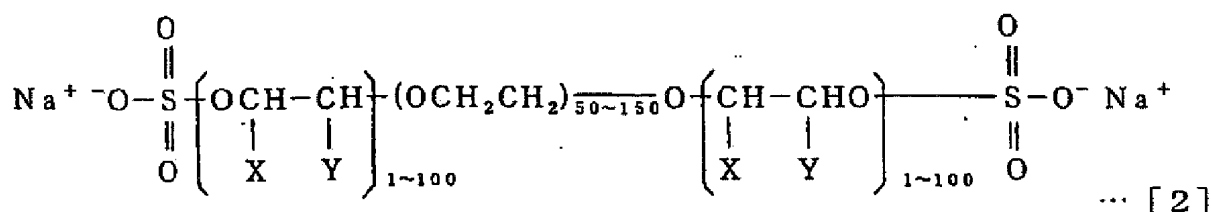
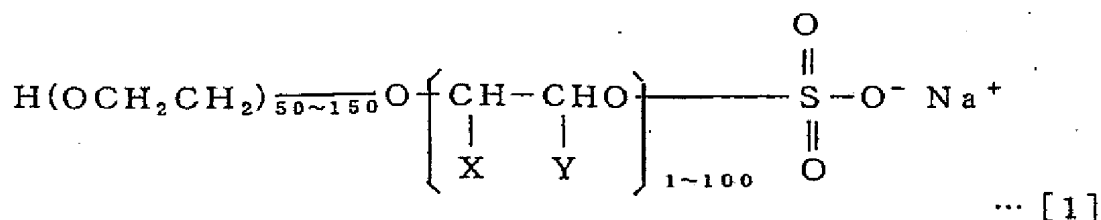
El agente para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa, según la presente invención, comprende un compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol con un peso molecular promedio de 2.000 a 6.000. Si bien, el polietilenglicol tiene una estructura que se puede considerar formada por policondensación de un alquilenglicol con deshidratación, el polietilenglicol puede ser producido realmente por la polimerización aniónica de un óxido de alquileo en presencia de un alcali o en polimerización catiónica de un óxido de alquileo iniciada con protones. Son ejemplos de la cadena de polietilenglicol en el compuesto utilizado en la presente invención los que incluyen cadena de polietilenglicol, cadena de polipropilenglicol, cadena de politrimetilenglicol y cadena de politetrametilenglicol. Estas cadenas de glicol pueden ser formadas por la polimerización de apertura de anillo de un compuesto tal como óxido de etileno, óxido de propileno, oxoetano y tetrahidrofurano. Se incluyen entre los ejemplos del compuesto que tiene la cadena de polialquilenglicol utilizada en la presente invención los compuestos que tienen una estructura multiramificada tal como polieritritoles multiramificados obtenidos por la polimerización de apertura de anillo de tetrahidrofuran-3,4-diol y poligliceroles multiramificados obtenidos por la polimerización de apertura de anillo de glicidol.

La cadena de polietilenglicol del compuesto utilizado en la presente invención tiene un peso molecular promedio de peso de 2.000 a 6.000 y preferentemente de 3.000 a 5.000. Cuando el peso molecular promedio en peso de la cadena de polietilenglicol es menor de 2.000, existe la posibilidad de que el rechazo de la membrana de nanofiltración o de la membrana de osmosis inversa no se incremente de modo suficiente y que el rechazo incrementado no se mantenga después del tratamiento. Cuando el peso molecular promedio en peso de la cadena de polietilenglicol supera 6.000, existe la posibilidad de que el flujo a través de la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa disminuye en un grado elevado. El peso molecular promedio en peso puede ser obtenido por el análisis de una solución acuosa del compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol de acuerdo con la cromatografía por permeación de gel (GPG), seguido de cálculo del peso molecular expresado como peso molecular del correspondiente óxido de polietileno utilizado como compuesto de referencia del cromatograma obtenido.

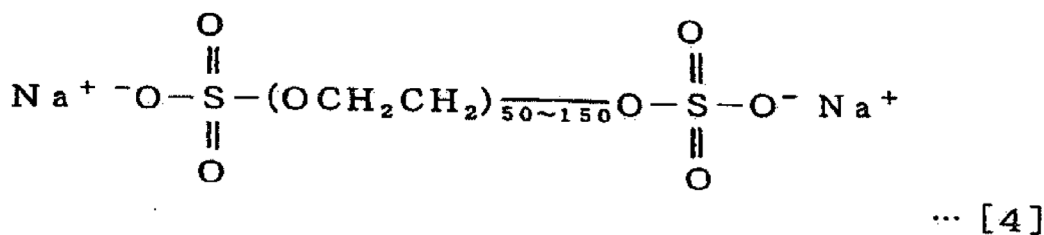
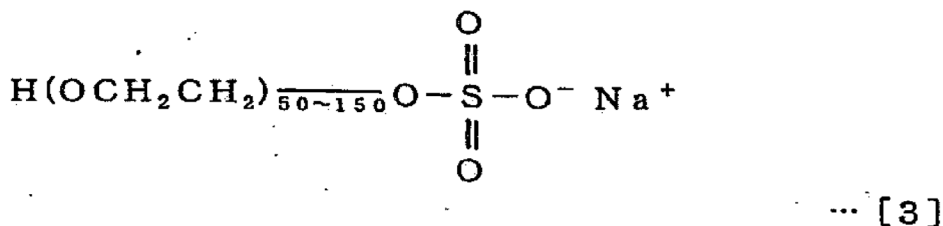
La membrana de nanofiltración a la que se aplica el agente para incrementar el rechazo de la presente invención es una membrana para separar líquidos que rechaza partículas y macromoléculas que tienen un diámetro de partículas aproximado de 2 nm. Se incluyen entre los ejemplos de estructura membrana de la membrana de nanofiltración, membranas inorgánicas, tales como membranas cerámicas y membranas macromoleculares, tales como membranas asimétricas, membranas combinadas y membranas cargadas. La membrana de osmosis inversa es una membrana para separar líquidos que rechaza solutos y permite la permeación de disolventes aplicando una presión que supera la presión osmótica entre las soluciones a ambos lados de la membrana, hacia el lado que tiene una concentración más elevada. Se incluyen entre los ejemplos de la estructura de membrana para una membrana de osmosis inversa, membranas macromoleculares tales como membranas asimétricas y membranas combinadas. Se incluyen entre los ejemplos de materias primas de la membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa a la que se aplica el agente para incrementar el rechazo de la presente invención, materias primas basadas en poliamida, tales como poliamidas aromáticas, poliamidas alifáticas y materiales compuestos de estas poliamidas y materias primas basadas en celulosa, tales como acetato de celulosa. El agente para incrementar el rechazo de la presente invención es aplicado preferentemente a una membrana que comprende la poliamida aromática entre estas materias primas. El agente para incrementar el rechazo de la presente invención puede ser aplicado a cualesquiera membranas de nanofiltración y membranas de osmosis inversa no usadas y membranas de nanofiltración y membranas de osmosis inversa que han sido usadas y muestran propiedades disminuidas. El modelo de nanofiltración o membrana de osmosis inversa no está específicamente limitado, se incluyen entre los ejemplos del modelo las membranas tubulares, modelos de membranas planas, modelos de membranas espirales y modelos de membranas de fibras huecas.

En la presente invención, como compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol, se puede utilizar compuestos que tienen cadena de polietilenglicol con un grupo iónico introducido en las mismas. Se incluyen entre los ejemplos del grupo iónico el grupo sulfo  $-SO_3H$ , el grupo carboxilo  $-COOH$ , grupo amino  $-NH_2$  y grupo amonio cuaternario  $-N^+R_3X^-$ . La membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa es utilizada frecuentemente en filtración en condiciones ácidas débiles para impedir la formación de depósitos. En este caso, la cantidad de aniones se incrementa y es eficaz la introducción de un grupo sulfo que muestra fuertes propiedades aniónicas. Como proceso para la introducción de grupo sulfo en la cadena de polietilenglicol, por ejemplo, se añaden apoxipropanol y sulfito

sódico a una solución acuosa de polietilenglicol y la reacción se deja avanzar en condiciones de reflujo de 70 a 90°C para sintetizar un polietilenglicol sulfonado representado por la fórmula general [1] ó [2]:



5 En las fórmulas anteriores, la combinación de (X, Y) representa una combinación de (H, CH<sub>2</sub>OH) ó (CH<sub>2</sub>OH, H). No obstante, el polietilenglicol sulfonado no está limitado a los compuestos representados por la fórmula general [1] ó [2], sino que los ejemplos incluyen compuestos expresados por las fórmulas [3] ó [4]:



10 En la presente invención, el rechazo de compuestos no iónicos de bajo peso molecular se puede incrementar tratando la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa con una solución acuosa de un compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol que no tiene grupos iónicos introducidos en la misma, de manera que el compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol que no tiene grupos iónicos es adsorbido por la membrana. El rechazo de solutos iónicos se puede incrementar tratando la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa con una solución acuosa de un compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol que tiene grupos iónicos introducidos en la misma, de manera que el compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol dotada de grupos iónicos es adsorbido por la membrana. Un mayor efecto de incremento de rechazo de solutos iónicos se muestra en un segundo proceso, si bien el efecto de incrementar el rechazo de solutos iónicos se puede conseguir también con el primer proceso. Un efecto mayor de incremento del rechazo de solutos no iónicos se muestra en el primer proceso, si bien el efecto de incrementar el rechazo a solutos no iónicos se puede conseguir también con el segundo proceso. Por lo tanto, es preferible que se seleccione uno de estos procesos de acuerdo con las especies a separar y el objeto de separación. La presente invención es una invención para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa. Cuando la membrana usada como material de base muestra un rechazo grande, es posible conseguir un rechazo todavía mayor de acuerdo con el rechazo de la membrana.

25 Cuando se utiliza el agente para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa, según la presente invención, el rechazo de la membrana de osmosis inversa se incrementa,

mientras que el flujo a través de la membrana de osmosis inversa se mantiene en un valor elevado debido a la utilización de un compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol con un peso molecular promedio en peso de 2.000 a 6.000, y sustancias que son eliminadas difícilmente con una membrana de osmosis inversa convencional tal como sustancias orgánicas no iónicas, boro y silicio se pueden eliminar de manera efectiva.

- 5 En la presente invención es preferible que la cadena de polietilenglicol sea cadena de polietilenglicol. El compuesto que tiene la cadena de polietilenglicol puede ser manipulado fácilmente como agente para incrementar el rechazo debido a la excelente solubilidad en agua y la disminución de propiedades con el tiempo después del tratamiento es reducida debido a la gran afinidad con la superficie de la membrana compuesta.

10 El agente para incrementar el rechazo de la membrana de nanofiltración o de la membrana de osmosis inversa puede comprender un trazador para confirmar el rechazo, que comprende un electrolito inorgánico o un compuesto orgánico soluble en agua. Cuando se hace pasar por una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa agua que contiene el trazador en combinación con el compuesto que tiene la cadena de polietilenglicol, el rechazo de la membrana de nanofiltración o de la membrana de osmosis inversa se pueden confirmar con el paso del tiempo y se puede decidir si el tratamiento de paso de la solución del agente se debe continuar o interrumpir.

15 Es preferible que el tiempo de tratamiento de paso de la solución del agente sea de 1 a 50 horas y más preferentemente de 2 a 24 horas. Cuando la concentración del trazador en el agua que ha pasado por permeación ha alcanzado el valor prescrito, se decide que el rechazo de la membrana de nanofiltración o de la membrana de osmosis inversa han alcanzado el valor prescrito y el tratamiento para alcanzar el rechazo puede ser terminado.

20 De acuerdo con este proceso, el tiempo de contacto entre la solución acuosa del agente para incrementar el rechazo y la membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa se puede controlar en el periodo mínimo suficiente necesario de tiempo y el funcionamiento ordinario utilizando la membrana de nueva filtración o la membrana de osmosis inversa se puede reanudar inmediatamente. Cuando el tratamiento para incrementar el rechazo se lleva a cabo una serie de veces utilizando una serie de agentes para incrementar el rechazo, la serie de tratamiento se puede conducir de manera eficaz sin perder el tiempo adecuado para el cambio. Se pueden incluir

25 como ejemplos de electrolito inorgánico que puede ser utilizado como trazador el cloruro sódico, nitrato sódico y ácido bórico, que es un electrolito débil, y el cloruro sódico es preferible desde el punto de vista de facilidad de manipulación. Se incluyen entre los ejemplos de compuesto orgánico soluble en agua que se pueden utilizar como trazador el alcohol isopropílico, glucosa y urea, siendo preferible el alcohol isopropílico desde el punto de vista de facilidad de manipulación. En cuanto a concentración del trazador es preferible que la concentración sea de 10 a

30 1.000 mg/litro y más preferentemente de 100 a 500 mg/litro cuando se utiliza como electrolito orgánico fuerte el cloruro sódico y de 1 a 5.000 mg/litro y más preferentemente 5 a 1.000 mg/litro cuando se utiliza un electrolito inorgánico débil, tal como ácido bórico o un compuesto orgánico soluble en agua, tal como alcohol isopropílico.

En el proceso para incrementar el rechazo de la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa, según la presente invención, la concentración del compuesto que tiene la cadena de polietilenglicol en el agente

35 para incrementar el rechazo de la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa de la presente invención se ajusta preferentemente en el rango de 0,01 a 10 mg/litro y más preferentemente en el rango de 0,1 a 5 mg/litro por dilución con agua, y la solución acuosa obtenida es llevada a establecer contacto con la membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa. Es preferible que la solución acuosa se haga pasar a una presión operativa tal que el líquido atraviese por permeación la membrana. Es preferible que la presión operativa

40 sea aproximadamente la misma que la presión aplicada en utilización ordinaria. En cuanto a la concentración del compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol, se puede seleccionar la concentración adecuada, teniendo en cuenta la polarización de la concentración. Cuando el funcionamiento de la filtración es conducida haciendo pasar una solución acuosa que tiene una concentración pequeña, se puede formar una capa de adsorción delgada de manera eficaz en la ruta de flujo del agua y la disminución del flujo se puede suprimir al mínimo, cuando la

45 concentración del compuesto que tiene la cadena de polietilenglicol es menor de 0,01 mg/litro, existe la posibilidad de que la adsorción sea incompleta y el rechazo no aumente de manera suficiente. Cuando la concentración del compuesto que tiene la cadena de polietilenglicol supera 10 mg/litro, existe la posibilidad de que la capa de adsorción sea excesivamente gruesa y el flujo disminuye notablemente.

El proceso de incremento de rechazo de una membrana de nanofiltración y una membrana de osmosis inversa según la presente invención se puede aplicar de manera adecuada a una membrana de nanofiltración o a una

50 membrana de osmosis inversa no usada o una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa que tiene el mismo rechazo que el de una membrana de nanofiltración no utilizada o una membrana de osmosis inversa no utilizada, respectivamente. El rechazo se puede incrementar tratando la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa que son no utilizadas o la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis

55 inversa que tiene el mismo rechazo que la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa no utilizadas, respectivamente, con un agente para incrementar el rechazo. Además, la disminución en el flujo a lo largo del tiempo debido a la adsorción de otras sustancias orgánicas se puede evitar.

El proceso para incrementar el rechazo de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa, según la presente invención, se puede aplicara a una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis

60 inversa que tiene un rechazo disminuido en comparación con el rechazo de una membrana de nanofiltración no utilizada o una membrana de osmosis inversa no utilizada respectivamente, debido a degradación. El rechazo se

puede incrementar tratando la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa que tiene un rechazo disminuido con el agente para incrementar el rechazo.

La membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa de la presente invención es una membrana de nanofiltración y una membrana de osmosis inversa, respectivamente, obtenida por incremento del rechazo al llevar a una solución acuosa del compuesto que tiene la cadena de polietilenglicol, que se obtiene preferentemente ajustando la concentración en un rango de 0,01 a 10 mg/litro, a establecer contacto con la membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa, respectivamente. Es preferible que el rechazo se incremente al pasar la solución acuosa mencionada a través de la membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa, respectivamente. La membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa de la presente invención pueden ser utilizadas mientras la membrana permanece fijada al módulo utilizado para el tratamiento para incrementar el rechazo o se puede utilizar después de que las membranas han sido desacopladas del módulo mencionado y fijadas a otro módulo. En otras palabras, cuando la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa desagrupada del módulo A es acoplada al módulo B, tratado para incrementar el rechazo, desacoplada del módulo B y a continuación acoplada al módulo C para la utilización, módulo A, módulo B y módulo C pueden ser los mismos o enteramente diferentes entre sí. Cuando el tratamiento para incrementar el rechazo es llevado a cabo después de que la membrana ha sido fijada a un módulo, es preferible que la solución acuosa del agente para incrementar el rechazo sea suministrada al lado ascendente del módulo y que el tratamiento sea llevado a cabo mientras el líquido que ha atravesado la membrana es descargado.

La aplicación de la membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa de la presente invención no está particularmente limitada. Se incluyen entre los ejemplos de la aplicación, la aplicación de un sistema de suministro de agua en el que se requiere un rechazo superior al de una membrana de nanofiltración no utilizada o una membrana de osmosis inversa no utilizada y un sistema para el tratamiento de aguas residuales en el que el rechazo de la membrana de nanofiltración o de la membrana de osmosis inversa disminuye hasta un valor más reducido que el de la membrana de nanofiltración no usada o el de la membrana de osmosis inversa no usada. Dado que el incremento de rechazo de la membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa, según la presente invención se consigue por la adsorción del compuesto que tiene una cadena de polietileno con un peso molecular promedio en peso de 2.000 a 6.000, la calidad del agua tratada requerida para un sistema de tratamiento de aguas residuales se consigue y la adsorción de sustancias contaminantes contenidas en el agua a tratar se pueden disminuir. En algunos casos, se puede obtener durante largos periodos de tiempo un flujo con mejores características que el obtenido por la membrana ordinaria de nanofiltración o membrana de osmosis inversa.

El proceso para el tratamiento de agua según la presente invención es un proceso en el que el agua a tratar es tratada utilizando una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa obtenida incrementando el rechazo llevando una solución acuosa del compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol, preferentemente obtenida ajustando la concentración en un rango de 0,01 a 10 mg/litro, a establecer contacto con la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa, respectivamente. Es preferible que el rechazo se incremente haciendo pasar la solución acuosa antes mencionada a través de la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa.

El proceso para el tratamiento de agua según la presente invención es un proceso de tratamiento de agua en el que, como mínimo, se utilizan dos módulos y, como mínimo, una parte del agua concentrada obtenida por el paso del agua a tratar a través del primer módulo de membrana es tratado por el segundo módulo de membrana. El primer módulo de membrana y/o el segundo módulo de membrana pueden utilizar la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa que muestran un rechazo incrementado llevando la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa de la presente invención a establecer contacto con una solución acuosa obtenida diluyendo el agente para incrementar el rechazo de la presente invención con agua de manera que la concentración es preferentemente de 0,1 a 10 mg/litro.

El agua a tratar a la que se aplica el proceso de la presente invención no está específicamente limitada. Se incluyen entre los ejemplos del agua a tratar, agua que contiene electrolitos inorgánicos, agua que contiene sustancias no iónicas de bajo peso molecular, agua que contiene cloro y agua que contiene sílice. El proceso para el tratamiento de agua según la presente invención puede ser aplicado de manera ventajosa a agua a tratar que contiene boro entre las aguas mencionadas. En particular, el proceso puede ser utilizado ventajosamente para el tratamiento de desalación de agua a tratar, tal como agua de mar, conteniendo de 3 a 8 mgB/litro de boro. La concentración de boro se puede disminuir a 1 a 3 mg/litro como máximo por el tratamiento utilizando una membrana de osmosis inversa convencional. Por el contrario, la concentración de boro se puede disminuir adicionalmente por la aplicación del proceso de la presente invención al agua a tratar que contenga boro en la concentración del rango antes mencionado.

El aparato para el tratamiento de agua, según la presente invención es un aparato para el tratamiento de agua que utiliza una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa obtenida al incrementar el rechazo al llevar una solución acuosa del compuesto que tiene una cadena de polietilenglicol que se obtiene preferentemente ajustando la concentración en un rango de 0,01 a 10 mg/litro, a establecer contacto con la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa. Es preferible que la solución acuosa mencionada se haga pasar a través de la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa.

El aparato para el tratamiento de agua de la presente invención es un aparato para tratamiento de agua en el que se utilizan, como mínimo, dos módulos y, como mínimo, una parte del agua concentrada obtenida por el paso del agua a tratar a través del primer módulo de membrana, es tratada por el segundo módulo de membrana. El primer módulo de membrana y/o el segundo módulo de membrana pueden utilizar la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa que muestran un rechazo incrementado al llevar la membrana de nanofiltración o la membrana de osmosis inversa de la presente invención a establecer contacto con una solución acuosa obtenida por dilución del agente para incrementar el rechazo de la presente invención con agua, de manera que la concentración es preferentemente de 0,01 a 10 mg/litro.

El proceso para tratamiento de agua y el aparato para tratamiento de agua, según la presente invención, se pueden aplicar a un proceso para el tratamiento de agua y un aparato para el tratamiento de agua que utilizan una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa y, de manera específica, se pueden aplicar a la desalación de agua de mar y agua salada, recuperación de aguas residuales y producción de agua pura y de agua ultrapura. En el proceso para el tratamiento de agua y aparato para el tratamiento de agua, según la presente invención, es preferible que una columna llena de carbón activado, un aparato para coagulación y precipitación, un aparato para coagulación y flotación a presión, un aparato para filtración y un aparato para descarbonización sean dispuestos como aparatos para pre-tratamiento, de manera que se puede impedir el taponamiento y ensuciamiento de la membrana de nanofiltración y de la membrana de osmosis inversa. Como aparato para filtración se puede utilizar un aparato para filtración que utiliza arena, un aparato para ultrafiltración, un aparato para microfiltración y un aparato pequeño de filtración. Se puede disponer adicionalmente un pre-filtro como aparato de pre-tratamiento .es preferible que un aparato para eliminar sustancias oxidantes (sustancias que inducen la degradación por oxidación) contenidas en el agua en bruto, sea dispuesto, en caso necesario, dado que la membrana de nanofiltración y la membrana de osmosis inversa tienden a degradarse por oxidación. Como aparato para eliminar sustancias que inducen la degradación por oxidación, se puede utilizar una columna llena de carbón activado o un aparato para inyectar un agente reductor. En particular, la columna llena con carbón activado puede ser utilizada también como medio para impedir ensuciamiento dado que la columna llena de carbón activado puede eliminar sustancias orgánicas.

Cuando se produce agua ultrapura, de acuerdo con el proceso para tratar agua, y utilizar el aparato para el tratamiento de agua de la presente invención, un medio para eliminar ácido carbónico, un aparato para intercambio iónico, un aparato para desionización por un aparato de desionización de tipo de electro-regeneración, un aparato para oxidación UV, un aparato que contiene resinas mixtas y un aparato para ultrafiltración se disponen en las etapas sucesivas.

## EJEMPLOS

La presente invención se describirá más específicamente haciendo referencia a ejemplos, a continuación. No obstante, la presente invención no está limitada a dichos ejemplos.

El rechazo en los ejemplos y en los ejemplos comparativos fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Rechazo} = 1 - (\text{concentración de solutos en agua permeada} \times 2) / (\text{concentración de solutos en agua suministrada} + \text{concentración de solutos en agua concentrada})$$

### Ejemplo 1

Las relaciones del peso molecular promedio en peso del polietilenglicol con el flujo y el rechazo fueron examinadas utilizando una solución acuosa de urea.

Una membrana de osmosis inversa [fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd.; ES20] fue dispuesto sobre una celda de membrana plana con un área de membrana de 8cm<sup>2</sup>. Una solución acuosa de urea con una concentración de 50 mg/litro se hizo pasar a través de la celda bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de 1,024m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,154.

Una solución acuosa conteniendo polietilenglicol que tenía un peso molecular promedio en peso de 400 en una concentración de 1 mg/litro se hizo pasar a través de la membrana plana, en la que se había dispuesto la membrana de osmosis inversa, tal como se ha descrito anteriormente, bajo una presión de 0,75 MPa durante 20 horas, y a continuación, una solución acuosa de urea con una concentración de 50 mg/litro se hizo pasar a través de celda bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo era de 1,087m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d), y el rechazo era de 0,148.

Se hicieron las mismas investigaciones utilizan polietilenglicoles con pesos moleculares promedio en peso de 1.080, 1.470, 2.000, 4.000, 6.000, y 7.100. El flujo era de 0,853 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d), y el rechazo era de 0,254 cuando el peso molecular promedio en peso era de 2.000. El flujo era de 0,698 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d), y el rechazo era de 0,322 cuando el peso molecular promedio en peso era de 4.000. El flujo era de 0,559 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d), y el rechazo de 0,362 cuando el peso molecular promedio en peso era de 6.000.



**Ejemplo Comparativo 1**

Se llevaron a cabo investigaciones de acuerdo con los mismos procedimientos realizados en el ejemplo 1, excepto que una solución acuosa conteniendo alcohol polivinílico con un peso molecular promedio en peso de 22.000 en una concentración de 1 mg/litro o una solución acuosa conteniendo polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 75.000 en una concentración de 1 mg/litro, fue utilizada en lugar de la solución acuosa de polietilenglicol.

El flujo era de 0,736 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,231 cuando se utilizó alcohol polivinílico. El flujo fue de 0,750 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,218 cuando se utilizó polietilenimina.

Los resultados del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1 se muestran en la Tabla 1.

10

Tabla 1

	Polímero	Peso molecular promedio en peso	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	Rechazo
Ejemplo 1	ninguno	-	1.024	0.154
	<b>PEG</b>	400	1.087	0.148
		1080	1.157	0.157
		1470	0.911	0.197
		2000	0.853	0.254
		4000	0.698	0.322
		6000	0.559	0.362
		7100	0.421	0.392
Ejemplo Comparativo 1	<b>PVA</b>	22000	0.736	0.231
	<b>PEI</b>	75000	0.750	0.218

## Notas

**PEG:** Polietilenglicol

**PVA:** Polivinil alcohol

**PEI:** Polietilenimina

Tal como se ha mostrado en la Tabla 1, el efecto de incrementar el rechazo fue pequeño cuando el peso molecular promedio en peso del polietilenglicol fue de 1,470 o menor. La disminución de flujo fue grande, y el efecto de incremento de rechazo insuficiente para superar la disminución de flujo cuando el peso molecular promedio en peso del polietilenglicol fue de 7.100 o superior. El rechazo de urea podría ser incrementado sin una disminución notable en el flujo cuando el peso molecular promedio en peso del polietilenglicol se encontrará entre 2.000 y 6.000, y preferentemente de 4.000 aproximadamente.

Si bien, el alcohol polivinílico que tiene un peso molecular promedio en peso de 22.000 y la polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de 75.000 tenían pesos moleculares promedio en peso superiores al del polietilenglicol utilizados en el ejemplo 1, se ha demostrado que el efecto de incrementar el rechazo sin disminuir el flujo era reducido.

**Ejemplo 2**

En el tratamiento con polietilenglicol o polietilenglicol sulfonado, el flujo y el rechazo se examinaron utilizando una solución acuosa de alcohol isopropílico.

5 Una membrana de osmosis inversa [fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd.; ES20] fue dispuesta sobre una celda de membrana plana con un área de membrana de  $8\text{cm}^2$ . Se hizo pasar una solución acuosa de alcohol isopropílico con una concentración de 300 mg/litro a través de la celda a una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de  $1,069\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y el rechazo de 0,778.

10 Una solución acuosa conteniendo polietilenglicol con un peso molecular promedio en peso de 4.000 en una concentración de 1 mg/litro se hizo pasar a través de la celda de membrana plana, en la que estaba dispuesta la membrana de osmosis inversa descrita anteriormente, bajo una presión de 0,75 MPa durante 20 horas, y a continuación, se hizo pasar a través de la celda una solución acuosa de alcohol isopropílico con una concentración de 300 mg/litro bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de  $0,624\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y el rechazo de 0,879.

15 Las mismas investigaciones fueron llevadas a cabo utilizando un polietilenglicol sulfonado, en vez de polietilenglicol con un peso molecular promedio en peso de 4.000. El polietilenglicol sulfonado fue sintetizado calentado una solución acuosa que contenía 1 mmol/litro de polietilenglicol con un peso molecular promedio en peso de 4.000, 100 mmol/litro de 2,3 epoxy 1 propanol y 100 mmol/litro de sulfito sódico en condiciones de reflujo a  $80^\circ\text{C}$  durante 20 minutos. El flujo fue de  $0,729\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y el rechazo de 0,804.

### Ejemplo 3

20 Se llevaron a cabo los mismos procesos realizados en el ejemplo 2 excepto que se utilizó una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro en lugar de la solución acuosa de alcohol isopropílico con una concentración de 300 mg/litro.

25 El flujo era de  $0,955\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y el rechazo de 0,971 cuando no se hizo pasar solución acuosa alguna de un polímero a través de la membrana de osmosis inversa. El flujo fue de  $0,589\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y el rechazo de 0,978 cuando se hizo pasar la solución acuosa de polietilenglicol a través de la membrana de osmosis inversa. El flujo fue de  $0,619\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y el rechazo de 0,986 cuando se hizo pasar la solución acuosa de polietilenglicol sulfonado a través de la membrana de osmosis inversa.

Los resultados de los Ejemplos 2 y 3 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Polímero	Peso molecular promedio en peso	Agua para tratamiento	Flujo ( $m^3/m^2 \cdot d$ )	Rechazo
Ejemplo 2	ninguno	-	Solución acuosa de IPA 300 mg/litro	<b>1.069</b>	<b>0.778</b>
	<b>PEG</b>	<b>4000</b>		<b>0.624</b>	<b>0.879</b>
	PEG Sulfonado	<b>4000</b>		<b>0.729</b>	<b>0.804</b>
Ejemplo 3	ninguno	-	Solución acuosa de NaCl, 500 mg/litro	<b>0.955</b>	<b>0.971</b>
	<b>PEG</b>	<b>4000</b>		<b>0.589</b>	<b>0.978</b>
	PEG Sulfonado	<b>4000</b>		<b>0.619</b>	<b>0.986</b>

## Notas

**PEG:** Polietilenglicol

**IPA:** Alcohol isopropílico

5 Tal como se ha mostrado en la Tabla 2, cuando se utilizó polietilenglicol, el efecto de incrementar el rechazo al alcohol isopropílico fue superior que el correspondiente efecto con respecto al cloruro sódico, y el flujo disminuyó hasta aproximadamente 60%. Cuando se utilizó el polietilenglicol sulfonado, la disminución de flujo fue reducida si bien el efecto de incremento del rechazo al alcohol isopropílico es menor que el obtenido utilizando polietilenglicol. El efecto de incrementar el rechazo al cloruro sódico fue superior cuando se utilizó polietilenglicol sulfonado.

**Ejemplo 4**

10 Se investigó la duración del efecto de incremento del rechazo al ácido bórico en una solución acuosa utilizando una membrana de osmosis inversa para desalación de agua de mar.

15 Se dispuso una membrana de osmosis inversa para desalación de agua de mar [fabricada por TORAY Co., Ltd.; TM80] sobre una celda de membrana plana con un área de membrana de  $8 \text{ cm}^2$ . Una solución acuosa de ácido bórico con una concentración aproximada de 7 mgB/litro fue pasada a través de la celda bajo una presión de 3,0 MPa. El flujo fue de  $1,11 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ . La concentración de boro fue de 6,83 mgB/litro en el agua suministrada, 12,89 mgB/litro en el agua concentrada y 2,77 pulgadas el agua que pasó por permeación.

20 Una solución acuosa conteniendo polietilenglicol sulfonado con un peso molecular promedio en peso de 4.000 en una concentración de 0,1 mg/litro fue pasado a través de la celda de membrana plana, en la que la membrana de osmosis inversa fue dispuesta, tal como se ha descrito anteriormente, bajo una presión de 3,0 MPa durante 20 horas. A continuación, se hizo pasar una solución acuosa de ácido bórico con una concentración aproximada de 7 mg/litro a través de la celda durante 410 horas, y se midieron el flujo y la concentración de boro en el agua suministrada en el agua concentrada, y en el agua que atravesó por permeación.

En el periodo de 1 a 5 horas después de haberse terminado el paso de la solución acuosa de polietilenglicol sulfonado, el flujo era de  $0,83 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , y la concentración de boro de 6,77 mgB/litro en el agua suministrada, 10,92 mgB/litro en el agua concentrada y 1,38 en el agua que atravesó por permeación.

En el periodo de 400 a 410 horas después de completar el paso de la solución acuosa de polietilenglicol sulfonado, el flujo era de 0,79 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>-d), y la concentración de boro era de 7,04 mgB/litro en el agua suministrada, 10,62 mgB/litro en el agua concentrada, y 1,07 en el agua que había travesado por permeación.

5 Los flujos y concentraciones de boro en las aguas que se han descrito durante el periodo de la investigación, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Tiempo transcurrido (h)	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -d)	Concentración de boro (mgB/litro)		
		Líquido suministrado	Líquido concentrado	Líquido permeado
Antes de pasar PEG sulfonado	1.11	6.83	12.89	2.77
1~5	0.83	6.77	10.92	1.38
160~170	0.82	6.89	10.69	1.35
230~240	0.81	6.93	10.86	1.24
280~290	0.81	6.98	10.69	1.09
330~340	0.81	7.02	10.67	1.08
400~410	0.79	7.04	10.62	1.07

Nota

**PEG:** Polietilenglicol

10 La concentración de boro en el agua que atravesó por permeación era de 2,77 mgB/litro antes de hacer pasar la solución acuosa de polietilenglicol sulfonado a través de la membrana de osmosis inversa. Después de que se hizo pasar la solución acuosa de polietilenglicol sulfonado a través de la membrana de osmosis inversa, la concentración de boro en el agua que atravesó por permeación disminuyó de 1,07 a 1,38 mgB/litro. El flujo era de 0,83 (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-d) inmediatamente después de que la solución acuosa de polietilenglicol sulfonado se hizo pasar a través de la membrana de osmosis inversa, y 0,79 (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-d) después de 400 horas. Se ha demostrado que el comportamiento de la membrana de osmosis inversa se mantuvo durante más de 400 horas.

#### 15 Ejemplo 5

Un elemento espiral de membrana de osmosis inversa fue tratado con una solución acuosa de polietilenglicol, y el flujo y el rechazo fueron examinados utilizando una solución acuosa de cloruro sódico y una solución acuosa de ácido bórico.

20 Se hizo pasar agua pura a través de un elemento espiral de presión ultra baja de 4 pulgadas de una membrana de osmosis inversa [fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd.; ES20-D4] bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de 1,065 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>-d). Una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 400 mg/litro se hizo pasar a través del elemento espiral de una membrana de osmosis inversa bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de 0,958 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>-d), y el rechazo de 0,9952. A continuación, una solución acuosa de ácido bórico con una concentración de 7 mgB/litro se hizo pasar a través del elemento espiral de una membrana de osmosis inversa bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo era de 1,08 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>-d), y el rechazo de 0,495.

25 Una solución acuosa conteniendo 4 mg/litro de polietilenglicol con un peso molecular promedio en peso de 4.000 y 400 mg/litro de cloruro sódico se hizo pasar a través de un elemento espiral de una membrana de osmosis inversa,

descrita en lo anterior, bajo una presión de 0,75 MPa, y el tratamiento fue terminado después de 1 hora cuando la conductividad eléctrica del líquido permeado pasó a ser la mitad del valor original.

5 Se hizo pasar agua pura a través del elemento espiral de una membrana de osmosis inversa que había sido tratada con polietilenglicol bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de 0,808 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d). Una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 400 mg/litro se hizo pasar a través del elemento espiral de una membrana de osmosis inversa bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de 0,770 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo de 0,9978. A continuación, una solución acuosa de ácido bórico con una concentración de 7 mgB/litro se hizo pasar a través del elemento bajo una presión de 0,75 MPa. El flujo fue de 0,82 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo de 0,583.

10 El flujo de agua pura, el flujo y el rechazo con respecto a la solución acuosa de cloruro sódico, y el flujo y el rechazo con respecto a la solución acuosa de ácido bórico utilizando el elemento espiral de una membrana de osmosis inversa antes y después del tratamiento con polietilenglicol, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Agua pura	Solución acuosa de NaCl, 400 mg/litro		Solución acuosa de ácido bórico 7 mgB/litro	
	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	rechazo	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	rechazo
Antes de pasar PEG	1.065	0.958	0.9952	1.08	0.495
Después de pasar PEG	0.808	0.770	0.9978	0.82	0.583

Nota

**PEG:** Polietilenglicol

15 Tal como se ha mostrado en la Tabla 4, la concentración de cloruro sódico en la solución permeada disminuyó a la mitad o menos del valor original, y la concentración de boro disminuyó aproximadamente en 20% debido al tratamiento del elemento espiral de membrana de osmosis inversa con polietilenglicol. En el caso del elemento de membrana espiral, la disminución de flujo fue pequeña, y se obtuvieron valores grandes de rechazo, incluso cuando la concentración de la solución acuosa de polietilenglicol que pasó a través del elemento fue grande, dado que la polarización de la concentración fue menor que en la membrana plana.

20 **Ejemplo 6**

Después de que una membrana de nanofiltración fue tratada haciendo pasar una solución acuosa de polietilenglicol sulfonado a través de la membrana, se hicieron pasar a través de la misma una solución acuosa de cloruro sódico, una solución acuosa de nitrato sódico, o una solución acuosa de alcohol isopropílico, y se midieron el flujo y el rechazo.

25 Se dispuso una membrana de nanofiltración [fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd.; LES90] sobre una celda de membrana plana que tenía un área de la membrana de 8 cm<sup>2</sup>. Se hizo pasar a través de la celda, bajo una presión de 0,5 MPa, una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro. El flujo fue de 1,108 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,897. A continuación, una solución acuosa de nitrato sódico con una concentración de 500 mg/litro se hizo pasar por la celda bajo una presión de 0,5 MPa. A continuación, una solución acuosa de nitrato sódico con una concentración de 1,108 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), se hizo pasar a través de la celda bajo una presión de 0,5 MPa.  
 30 El flujo fue de 1,226 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,796. Una solución acuosa de alcohol isopropílico con una concentración de 300 mg/litro se hizo pasar a través de la celda bajo una presión de 0,5 MPa. El flujo fue de 1,322 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,439.

- 5 Una solución acuosa conteniendo el polietilenglicol sulfonado con un peso molecular promedio en peso de 4.000 en una concentración de 1 mg/litro se hizo pasar a través de la celda de membrana plana en la que se había dispuesto al membrana de nanofiltración descrita anteriormente bajo una presión de 0,5 MPa durante 20 horas, y a continuación, una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración 500 mg/litro se hizo pasar bajo una presión de 0,5 MPa. El flujo era de 0,602 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo era de 0,955. Una solución acuosa de nitrato sódico con una concentración de 500 mg/litro se hizo pasar a una presión de 0,5 MPa. El flujo fue de 0,656 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,915. A continuación, una solución acuosa de alcohol isopropílico con una concentración de 300 mg/litro se hizo pasar a una presión de 0,5 MPa. El flujo fue de 0,727 m<sup>3</sup>/ (m<sup>2</sup>·d), y el rechazo fue de 0,712.
- 10 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los realizados anteriormente, excepto que la concentración del polietilenglicol sulfonado con un peso molecular promedio en peso de 4.000 en la solución acuosa pasó a través de la membrana plana en la que se había dispuesto la membrana de nanofiltración, tal como se describió anteriormente, era de 0,5 mg/litro ó 0,1 mg/litro.
- 15 Los flujos y rechazos antes y después del tratamiento de paso de la solución acuosa del polietilenglicol sulfonado se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Concentración de PEG sulfonado (mg.litro)	Solución acuosa de NaCl, 500 mg/litro	Solución acuosa de NaNO3, 500 mg/litro		Solución acuosa de IPA, 300 mg/litro		
		Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	Rechazo	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	Rechazo	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)
<b>1</b> Antes de tratamiento	<b>1.108</b>	<b>0.897</b>	<b>1.226</b>	<b>0.796</b>	<b>1.322</b>	<b>0.439</b>
	Después de tratamiento	<b>0.602</b>	<b>0.955</b>	<b>0.656</b>	<b>0.915</b>	<b>0.727</b>
<b>0.5</b> Antes de tratamiento	<b>1.147</b>	<b>0.891</b>	<b>1.239</b>	<b>0.760</b>	<b>1.370</b>	<b>0.415</b>
	Después de tratamiento	<b>0.650</b>	<b>0.938</b>	<b>0.719</b>	<b>0.870</b>	<b>0.798</b>
<b>0.1</b> Antes de tratamiento	<b>1.185</b>	<b>0.893</b>	<b>1.366</b>	<b>0.775</b>	<b>1.484</b>	<b>0.443</b>
	Después de tratamiento	<b>0.904</b>	<b>0.924</b>	<b>1.019</b>	<b>0.829</b>	<b>1.141</b>

Notas

**PEG:** polietilenglicol

**IPA:** alcohol isopropílico

Tal como se ha mostrado en la Tabla 5, el rechazo a la solución acuosa de cloruro sódico, solución acuosa de nitrato sódico y solución acuosa de alcohol isopropílico se pudo incrementar sin una gran disminución del flujo al pasar la solución acuosa de polietileno sulfonado con un peso molecular promedio en peso de 4.000 en una concentración de 1 mg/litro, 0,5 mg/litro ó 0,1 mg/litro a través de la membrana de nanofiltración.

#### 5 Ejemplo 7

Se llevó a cabo la recuperación de un elemento espiral de membrana de osmosis inversa con propiedades degradadas.

10 Un elemento espiral de baja presión, de 4 pulgadas, de una membrana de osmosis inversa [fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd.; NTR759HR] con características de rechazo de solutos notablemente degradados debido al contacto con un agente oxidante mostró un flujo de agua pura de  $1,552 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y un flujo de una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro de  $1,241 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y un rechazo de 0,878 bajo la presión operativa de 1,2 MPa.

15 A través del elemento espiral de una membrana de osmosis inversa, tal como se ha descrito, se hizo pasar una solución acuosa del polietilenglicol sulfonado con un peso molecular promedio en peso de 4.000 bajo una presión operativa de 1,2 MPa durante 20 horas. El elemento espiral de una membrana de osmosis inversa recuperada haciendo pasar la solución mostró un flujo de  $1,242 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  con agua pura y un flujo de  $0,992 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y un rechazo de 0,968 con una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro bajo una presión operativa de 1,2 MPa.

#### Ejemplo Comparativo 2

20 Se intentó la recuperación de un elemento espiral de membrana de osmosis inversa con propiedades degradadas.

Utilizando un elemento espiral de baja presión, de 4 pulgadas, de membrana de osmosis inversa, que tenía propiedades de rechazo de solutos notablemente degradados debido a contacto con un agente oxidante, que era del mismo tipo que el descrito en el Ejemplo 7, se llevaron a cabo los mismos procesos que se llevaron a cabo en el Ejemplo 7, excepto que se utilizó alcohol polivinílico con un peso molecular promedio en peso de 22.000 o polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 75.000, en lugar del polietilenglicol sulfonado con un peso molecular promedio en peso de 4.000.

30 Cuando se utilizó alcohol polivinílico, el flujo fue de  $1,454 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  con agua pura, y el flujo de  $1,210 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  y el rechazo de 0,898 con una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro antes de la recuperación. Después de la recuperación, el cambio de propiedades fue tal que el flujo fue de  $1,045 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , con agua pura, y el flujo fue de  $0,891 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  y el rechazo fue de 0,918 con una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro.

35 Cuando se utilizó polietilenimina, el flujo fue de  $1,568 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  con agua pura, y el flujo fue de  $1,253 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  y el rechazo de 0,878 con una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro antes de la recuperación. Después de la recuperación, el cambio de propiedades fue tal que el flujo era de  $1,197 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  con agua pura, y el flujo era de  $0,970 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , y el rechazo de 0,922 con una solución acuosa de cloruro sódico con una concentración de 500 mg/litro.

Los resultados del Ejemplo 7 y del Ejemplo Comparativo 2 se indican en la Tabla 6.

Tabla 6

	Polímero		Agua pura	Solución acuosa de NaCl, 500 mg/litro	
			Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	Flujo (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)	Rechazo
Ejemplo 7	PEG sulfonado	Antes de recuperación	1.552	1.241	0.878
		Después de recuperación	1.242	0.992	0.968
Ejemplo Comparativo 2	PVA	Antes de recuperación	1.454	1.210	0.898
		Después de recuperación	1.045	0.891	0.918
	PEI	Antes de recuperación	1.568	1.253	0.878
		Después de recuperación	1.197	0.970	0.922

Notas

**PEG:** Polietilenglicol

**PVA:** Alcohol polivinílico

**PEI:** Polietilenimina

5 Tal como se ha mostrado en la Tabla 6, en el ejemplo 7, en el que se hizo pasar la solución acuosa de polietilenglicol sulfonado a través del elemento espiral de una membrana de osmosis inversa con propiedades de rechazo de solutos muy degradados debido al contacto con un agente oxidante, la disminución de flujo fue pequeña y el rechazo se incrementó con respecto a la solución acuosa de cloruro sódico, y se recuperaron las propiedades a un nivel que permitió la utilización para la preparación de agua de calidad media.

10 Como contraste, en el Ejemplo 2, en el que se hizo pasar la solución acuosa de alcohol polivinílico o la solución acuosa de polietilenimina a través de la membrana de osmosis inversa con propiedades degradadas, el grado de mejora en el rechazo fue menor, mientras que la disminución de flujo fue superior en comparación con las del Ejemplo 7.

**Ejemplo 8**

15 Para confirmar el efecto del polipropilenglicol, se llevó a cabo la misma investigación que se realizó en el Ejemplo 4, excepto que se utilizó polipropilenglicol con un peso molecular promedio en peso de 4.000. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7



Periodo de tiempo transcurrido	Flujo	Concentración de boro (mgB/litro)		
		Agua suministrada	Agua concentrada	Agua permeada
(h)	(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d)			
PPG antes de paso	<b>1.098</b>	<b>6.86</b>	<b>12.64</b>	<b>2.33</b>
<b>21~23</b>	<b>0.841</b>	<b>6.79</b>	<b>11.22</b>	<b>1.63</b>
<b>110~130</b>	<b>0.880</b>	<b>7.05</b>	<b>11.69</b>	<b>1.61</b>

Nota

**PPG:** Polipropilenglicol

Se observa que el polipropilenglicol mostró el efecto de aumentar el rechazo de boro y el efecto se pudo mantener. Cuando los efectos se compararon con los del polietilenglicol, la disminución de flujo fue menor, y el efecto de aumento del rechazo es menor.

**5 Ejemplo Comparativo 3**

El efecto de la utilización de la membrana de osmosis inversa tratada con el agente para incrementar el rechazo de la presente invención, se confirmó en el proceso para el tratamiento de agua y el aparato para el tratamiento de agua, en el que se utilizaron dos módulos de membrana y el agua concentrada obtenida haciendo pasar agua a tratar a través del primer módulo de membrana se trató por el segundo módulo de membrana.

- 10 El tratamiento de agua de suministro urbano fue llevado a cabo utilizando dos módulos, teniendo cada uno un elemento espiral de 4 pulgadas de membrana de osmosis inversa fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd. contenida en un cuerpo envolvente como primer módulo de membrana y segundo módulo de membrana. La cantidad total de agua concentrada, procedente del primer módulo de membrana, fue alimentada al segundo módulo de membrana. El agua que atravesó por permeación el segundo módulo fue devuelta al primer módulo como agua de suministro, y agua concentrada del segundo módulo fue descargada al exterior del sistema. Las condiciones operativas eran las siguientes.
- 15

Cantidad de alimentación de agua del suministro municipal: 52 m<sup>3</sup> /h

Cantidad de agua que atravesó por permeación el primer módulo de membrana: 49,5 m<sup>3</sup> /h

Cantidad de agua concentrada por el primer módulo de membrana: 5,5 m<sup>3</sup> /h

- 20 Cantidad de agua que atravesó por permeación el segundo módulo de membrana: 3 m<sup>3</sup> /h

Cantidad de agua concentrada del segundo módulo de membrana: 2,5 m<sup>3</sup> /h

Recuperación por el aparato completo: 95,2%

La calidad del agua que atravesó por permeación y el agua concentrada procedente de cada módulo se muestran en la Tabla 8.

**25 Ejemplo 9**

El tratamiento de agua de suministro urbano fue llevado a cabo de acuerdo con los mismos procedimientos utilizados en el Ejemplo Comparativo 3, excepto que un elemento espiral de 4 pulgadas de membrana de osmosis inversa "NTR-759HR" fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd. como segundo módulo de membrana, fue tratado previamente haciendo pasar una solución acuosa de polietilenglicol con un peso molecular promedio en peso de

4.000 en una concentración de 1 mg/litro bajo una presión de 0,75 MPa durante 20 horas, mientras el elemento fue colocado en el cuerpo envolvente. El resultado se muestra en la Tabla 8.

**Ejemplo 10**

5 El tratamiento de agua de suministro urbano fue llevado a cabo de acuerdo con los ismos procedimientos utilizados en el Ejemplo Comparativo 3, excepto que elementos espirales de 4 pulgadas de membrana de osmosis inversa "NTR-759HR" fabricada por NITTO DENKO Co., Ltd. como primer módulo de membrana y segundo módulo de membrana, fueron tratados previamente pasando una solución acuosa de polietilenglicol con un peso, molecular promedio en peso de 4.000 en una concentración de 1 mg/litro a una presión de 0,75 MPa durante 20 horas, mientras los elementos fueron situados en el cuerpo envolvente. El resultado se muestra en la Tabla 8.

10 Tabla 8

	Presencia o ausencia de agente para incremento de rechazo		Conductividad eléctrica (mS/m)			
			Primer módulo de membrana		Segundo módulo de membrana	
	Primer módulo de membrana	Segundo módulo de membrana	Agua permeada	Agua concentrada	Agua permeada	Agua concentra da
Ejemplo Comparativo 3	none	none	22.2	1480	316	2600
Ejemplo 9	none	PEG	19.7	1413	141	2940
Ejemplo 10	PEG	PEG	16.0	1440	144	3000

Nota

**PEG:** Polietilenglicol

15 Tal como se muestra claramente en la Tabla 8, se pudo obtener agua permeada altamente desalada, de acuerdo con el proceso de tratamiento de agua de la presente invención, y utilizando el aparato de tratamiento de agua de la presente invención, incluso en el caso en el que el tratamiento de osmosis inversa fue llevado a cabo con una recuperación grande.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

20 De acuerdo con la presente invención, el rechazo y, en particular, el rechazo de solutos no iónicos que es incrementado notablemente de acuerdo con un procedimiento convencional de una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa se pueden incrementar mientras el flujo se mantiene con un valor elevado. El agente para incrementar el rechazo de la presente invención y el procedimiento para incrementar el rechazo de la presente invención se pueden aplicar no solamente a una membrana de nanofiltración ya una membrana de osmosis inversa no usadas, sino también a una membrana de nanofiltración ya a una membrana de osmosis inversa degradada por el uso, y las propiedades que han disminuido por la degradación se pueden recuperar completamente de manera fácil y segura en el lugar de utilización de la membrana. Se puede obtener agua  
25 altamente purificada por el aparato para tratamiento de agua de la presente invención con una gran recuperación.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para incrementar el rechazo de una membrana, que comprende las siguientes etapas:
- 5 suministro de una solución acuosa de un compuesto que tiene una cadena de polialquilenglicol, obtenida por dilución de un compuesto que tiene una cadena de polialquilenglicol con agua en el lado superior de un módulo de membrana al que está acoplada la membrana, y
- llevar la membrana a establecer contacto con la solución acuosa del compuesto que tiene la cadena de polialquilenglicol,
- caracterizado porque
- 10 i) la membrana es una membrana de nanofiltración o una membrana de osmosis inversa que comprende una materia prima basada en poliamida,
- ii) la cadena de polialquilenglicol tiene un peso molecular promedio en peso de 2.000 a 6.000.
2. Proceso para incrementar el rechazo de una membrana, según al reivindicación 1, en el que la cadena de polialquilenglicol tiene un grupo iónico introducido en la misma.
3. Proceso para incrementar el rechazo de una membrana, según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el
- 15 que la cadena de polialquilenglicol es una cadena de polietilenglicol.
4. Proceso para incrementar el rechazo de una membrana, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la solución acuosa comprende un trazador para confirmar el rechazo que comprende un electrolito inorgánico o un compuesto orgánico soluble en agua.
5. Membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa que muestra un rechazo incrementado por los
- 20 procesos descritos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, según al reivindicación 5, en el que la membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa es aplicada a un tratamiento de agua que contiene sustancias no iónicas de peso molecular bajo, agua que contiene boro, y sílice que contiene agua.
7. Membrana de nanofiltración o membrana de osmosis inversa, según la reivindicación 6, en la que el agua a
- 25 tratar comprende boro en una cantidad de 3 a 8 mgB/litro.