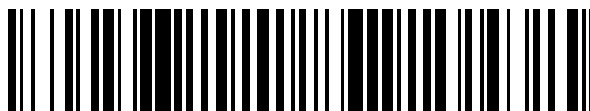


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 098**

51 Int. Cl.:

B01D 65/02 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.1999** **E 07023854 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 1900417**

54 Título: **Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas**

30 Prioridad:

21.07.1998 JP 20487398

13.04.1999 JP 10498599

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

13.11.2013

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME CHUO-KU
TOKYO 103-8666, JP

72 Inventor/es:

KIMURA, TAKUHEI;
NAKAOKI, YUICHIRO;
ITO, YOHITO;
FUSAOKA, YOSHINARI y
MIYOSHI, TOSHIRO

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 429 098 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

Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas

5 Campo de la técnica

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de agua no tratada de separación por membrana, especialmente para el de ósmosis inversa para la desalinización o separación, por ejemplo, en ósmosis inversa para la desalinización de agua de mar, a un procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas y a un aparato para los mismos.

Antecedentes de la invención

15 **[0002]** La separación por membrana se utiliza mucho en distintas técnicas de desalinización de agua de mar y agua salada, obtención de agua pura y agua ultra pura para usos médicos e industriales, tratamiento de drenaje industrial, etc.. En dicha separación por membrana, la contaminación de los aparatos de separación por membrana con microorganismos empeoran la calidad del filtrado y disminuyen la permeabilidad de la membrana y la separabilidad debido al crecimiento de microorganismos en y alrededor de las membranas o a la adhesión de microorganismos y sus metabolitos sobre las mismas. Concretamente, las influencias de los microorganismos conllevan la degradación de la calidad del filtrado, la reducción en la cantidad de filtrado, el aumento en la presión de funcionamiento o el aumento en la pérdida de presión. Con el fin de evitar dichos problemas serios, se han propuesto, por lo tanto, distintas técnicas y procedimientos para la bacteriostasis e incluso la desinfección de microbios en unidades de separación por membrana. Por ejemplo, se han utilizado microbiocidas. Más generalmente, se añade un microbiocida que contiene cloro, cuyo efecto se ha comprobado y que tiene las ventajas de ser de bajo coste y de fácil manejo, a las unidades de separación por membrana a una concentración de 0,1 a 50 ppm o semejante. Un procedimiento general que utiliza dicho microbiocida comprende la adición de un microbiocida en la zona de pretratamiento en un aparato de separación por membrana en el cual el agua pretratada que ha sido sometida a una desinfección con hipoclorito sódico y, a continuación, a una floculación y filtración, antes de ser alimentada a las unidades de separación por membrana, se almacena, al mismo tiempo, en un tanque y, a continuación, se procesa para la eliminación del cloro libre de ésta mediante reducción con bisulfito sódico antes del filtro de seguridad situado en la zona antes de las unidades de tratamiento de la membrana.

35 **[0003]** Los microbiocidas que contienen cloro degradan químicamente las membranas de ósmosis inversa. Por lo tanto, cuando éstos se utilizan, el cloro libre de éstos debe reducirse con un agente reductor antes que de llegue a las membranas de ósmosis inversa. Normalmente, como agente reductor se utiliza bisulfito sódico en una cantidad de 1 a 10 veces los equivalentes. La concentración del agente reductor se determina en función de su capacidad para eliminar completamente el microbiocida restante y de la probabilidad de su reacción con el oxígeno disuelto en el sistema a tratar. Sin embargo, incluso cuando un aparato de separación por membrana funciona de manera continua, según este método de utilización de un microbiocida que contiene cloro, las propiedades de la membrana a menudo todavía empeoran y se ha encontrado que el método no es siempre satisfactorio para la desinfección de microorganismos en el aparato. En este sentido, se postula que el cloro tal y como se añade en el procedimiento oxida los carbonos orgánicos existentes en el agua no tratada a tratar, de manera que los carbonos orgánicos así oxidados se convierten en compuestos que son fácilmente descompuestos por los microorganismos (véase A.B. Hamida y I. Moch, Jr., Desalination & Water Reuse, 6/3, 40-45, 1996), pero estas teorías no se han verificado todavía. Dada esta situación, se ha desarrollado otro procedimiento para la desinfección de la membrana que comprende la adición, de manera intermitente, de bisulfito sódico a un sistema de separación por membrana, generalmente, a una concentración de 500 ppm. Este método se ha utilizado en la práctica, pero en algunos casos no es todavía eficaz. Aquellos que han probado este procedimiento a menudo han experimentado deposición de microorganismos en las membranas permeables selectivas. Los procesos y tratamientos de desalinización para membranas permeables selectivas se describen en EP-A-0082705, JP-A-59080304, JP-A-51081789, FR-A-1483207 y JP-A-7308671.

55 **[0004]** En un procedimiento de pretratamiento convencional, el agua pretratada que se ha sometido a la desinfección y a la floculación y filtración se almacena en un tanque durante un tiempo que, por lo tanto, está a menudo contaminada con algunos contaminantes externos por lo cual los microorganismos crecen más en el agua así contaminada y estancada para empeorar más la calidad del agua. El efecto de desinfección del bisulfito sódico que se utiliza en el procedimiento es para la eliminación del oxígeno del agua no tratada que está siendo procesada y para disminuir el valor de pH del agua no tratada. Sin embargo, mientras el aparato de membrana permeable selectiva está funcionando según este procedimiento, la adición intermitente de bisulfito sódico al aparato no es siempre eficaz para la desinfección de la membrana en el aparato. Los presentes inventores han estudiado el motivo y han encontrado que podría evitarse el crecimiento de las bacterias aeróbicas corrientes que crecen en condiciones neutras o alcalinas en condiciones ambientales anaeróbicas en cierto grado pero no podrían matarse en dicho entorno. Habiendo señalado esto, los inventores han llegado a la conclusión que la disminución del pH en el sistema donde la bacteria puede vivir es bastante más eficaz para la desinfección de las bacterias que están ahí. Esta conclusión no es contradictoria con el punto de vista microbiológico en este aspecto. Por otro lado, los inventores han encontrado, además, que incluso cuando se añade una concentración elevada de bisulfito sódico de 500 ppm al

agua no tratada que tiene una elevada concentración salina, como el agua de mar, el valor de pH del sistema acuoso no podía ser inferior al del que podrían morir las bacterias comunes allí existentes. Por lo tanto, se llega a la conclusión que el bisulfito sódico añadido al agua no tratada que tiene una concentración salina inferior podría no mostrar su efecto desinfectante en una situación anaeróbica sino más bien en una situación con el pH más bajo. En consecuencia, los inventores han encontrado que la adición de una concentración elevada de bisulfito sódico caro a las unidades de separación por membrana no es necesaria para desinfectarlas sino que únicamente la adición de ácido sulfúrico económico o semejante a ello para disminuir el valor de pH en los alrededores del sistema es satisfactorio para la desinfectación de las unidades y que cuando se evita la permanencia del agua pretratada durante un tiempo en un tanque o semejante en un aparato de tratamiento de agua, entonces puede inhibirse el crecimiento de microorganismos en el aparato. En base a estos descubrimientos se ha llevado a cabo la presente invención.

Descripción de la invención

[0005] El objetivo de la presente invención se puede conseguir mediante la constitución mencionada anteriormente. De manera específica, la presente invención proporciona "un procedimiento de bacteriostasis o desinfección para una membrana permeable selectiva en un aparato de separación por membrana para la purificación de agua, que comprende una etapa de tratar el agua no tratada con un ácido a un pH de como máximo 4 y tal como se define en la reivindicación 1 que se acompaña.

Breve descripción de las figuras

[0006] La figura 1 es un diagrama de flujo que muestra la constitución de las partes esenciales de un aparato de desalinización de agua de mar.

- 1: Unidad de pretratamiento
- 2: Unidad de tratamiento de membrana de ósmosis inversa
- 3: Unidad de post-tratamiento
- 4: Unidad de lavado de la membrana
- 6: Primer conducto
- 7: Alimentador de coagulante
- 8: Filtro de arena (filtro primario)
- 9: Filtro de seguridad
- 10: Segundo conducto
- 11: Alimentador del agente que controla el pH
- 12: Tercer conducto
- 13: Alimentador de microbiocida

Realización preferida para llevar a cabo la invención

[0007] La unidad de separación por membrana para utilizar en la invención es una para la obtención, concentración y separación de agua o semejante, en la cual el agua no tratada se alimenta a un módulo de membrana bajo presión y se separa en un filtrado y un concentrado a través de la membrana. El módulo de membrana incluye un módulo de membrana de ósmosis inversa, un módulo de membrana de ultra-filtración, un módulo de membrana de filtración por precisión, etc.. En función del tipo de módulo de membrana que se utilice aquí, la unidad de separación por membrana se asocia a una unidad de membrana de ósmosis inversa, una unidad de membrana de ultra-filtración y una unidad de membrana de filtración por precisión. Se ha mencionado aquí de forma concreta una unidad de membrana de ósmosis inversa.

[0008] La membrana de ósmosis inversa es una membrana semi-permeable a través de la cual un líquido mezclado a separar se hace pasar a su través, por ejemplo, un disolvente del líquido podría pasar a su través pero el otro componente que constituye el líquido no podría. Forman también parte del alcance del significado amplio de la membrana de ósmosis inversa una membrana de nano-filtración y una membrana de OI (ósmosis inversa) flexible. Son útiles los materiales poliméricos de polímeros de acetato de celulosa, poliamidas, poliésteres, poliimidas, polímeros de vinilo y semejantes para la membrana de ósmosis inversa. En función de su estructura, la membrana se asocia a una membrana asimétrica que tiene una capa densa en al menos una superficie en la cual el tamaño de poro aumenta gradualmente desde la capa densa hasta el interior de la membrana o hacia la superficie opuesta de la misma y una membrana compuesta que tiene una capa activa extremadamente delgada de un material diferente formada sobre la capa densa de la membrana asimétrica. En función de su forma, la membrana se agrupa en una membrana de fibra hueca y una membrana de hoja plana. El espesor de la membrana de fibra hueca y de la membrana de hoja plana puede estar entre 10 μm y 1 mm; y el diámetro exterior de la membrana de fibra hueca puede estar entre 50 μm y 4 mm. La membrana de hoja plana, compuesta o asimétrica está preferiblemente soportada en un sustrato de tejido, punto, no tejido o semejante. El procedimiento de desinfección de la invención en el cual se utiliza un ácido mineral es eficaz para aplicaciones de cualquier tipo de membranas de ósmosis inversa, no dependiendo del material, la estructura y la forma de las membranas. Las membranas de ósmosis inversa típicas a las cuales se aplica la invención son, por ejemplo, membranas asimétricas de acetato de celulosa o poliamida y

membranas compuestas que tienen una capa activa de poliamida o poliurea. De éstas, el procedimiento de la invención es especialmente eficaz para membranas asimétricas de acetato de celulosa y membranas compuestas de poliamida y es más eficaz para membranas compuestas de poliamida aromática (véase JP-A-62-121603, 8-138653, USP 4.277.344).

[0009] El módulo de membrana de ósmosis inversa es de una forma aplicable para cualquiera de las membranas de ósmosis inversa descritas más arriba, para el cual la membrana de hoja plana está combinada con un módulo de estructura y plato tubular o en espiral y en el cual las membranas de fibra hueca están atadas y combinadas a él. Sin embargo, la invención no depende de la forma del módulo de membrana de ósmosis inversa.

[0010] Observando su capacidad, el módulo de membrana de ósmosis inversa a utilizar en la invención tiene un caudal de desalinización de 98% a 99,9% y un caudal de producción de agua de 10 a 25 m³/día en un tamaño estandarizado de 1 m (de longitud) x 20 cm (de diámetro), cuando se calcula para agua de mar no tratada que tiene una concentración salina de 3,5 % (esta es la concentración de agua de mar más común) aplicada a ello bajo una presión de 5,5 MPa y una temperatura de 25°C para una recuperación del 12%; o tiene un caudal de desalinización del 98% al 99,9% y un caudal de producción de agua de 10 a 25 m³/día en un tamaño estandarizado de 1 m (de longitud) x 20 cm (de diámetro), cuando se calcula para agua de mar no tratada que tiene una concentración salina de 5,8% al aplicarse a ello bajo una presión de 8,8 MPa y una temperatura de 25°C para la recuperación del 12%. Preferiblemente, tiene un caudal de desalinización del 99% al 99,9% y un caudal de producción de agua de 12 a 23 m³/día en un tamaño estandarizado de 1 m (de longitud) x 20 cm (de diámetro), cuando se calcula para agua de mar no tratada que tiene una concentración salina de 3,5% al aplicarse a ello bajo una presión de 5,5 MPa y una temperatura de 25°C para la recuperación del 12%; o tiene un caudal de desalinización del 99% al 99,9% y un caudal de producción de agua de 12 a 23 m³/día en un tamaño estandarizado de 1 m (de longitud) x 20 cm (de diámetro), cuando se calcula para agua de mar no tratada que tiene una concentración salina de 5,8% al aplicarse a ello bajo una presión de 8,8 MPa y una temperatura de 25°C para la recuperación del 12%. Más preferiblemente, tiene un caudal de desalinización del 99,3% al 99,9% y un caudal de producción de agua de 14 a 20 m³/día en un tamaño estandarizado de 1 m (de longitud) x 20 cm (de diámetro), cuando se calcula para agua de mar no tratada que tiene una concentración salina de 3,5% al aplicarse a ello bajo una presión de 5,5 MPa y una temperatura de 25°C para la recuperación del 12%; o tiene un caudal de desalinización del 99,3% al 99,9% y un caudal de producción de agua de 14 a 20 m³/día en un tamaño estandarizado de 1 m (de longitud) x 20 cm (de diámetro), cuando se calcula para agua de mar no tratada que tiene una concentración salina de 5,8% al aplicarse a ello bajo una presión de 8,8 MPa y una temperatura de 25°C para la recuperación del 12%. El módulo de membrana de ósmosis inversa que tiene una forma en espiral comprende otras membranas de un conducto de alimentación de agua, un conducto exterior que toma el filtrado y otros, en el que las otras partes pueden estar hechas de cualquier material. Especialmente preferible es que el módulo esté, por lo menos, parcialmente diseñado para que pueda utilizarse para agua no tratada de elevada concentración que tiene una concentración salina de por lo menos 3,5% y para que pueda utilizarse en una operación de elevada presión a una presión de por lo menos 7,0 MPa (véase JP-A-9-141060, 9-141067).

[0011] La presión de funcionamiento que debe aplicarse a la unidad de membrana de ósmosis inversa al utilizar la invención puede estar comprendida entre 0,1 MPa y 15 MPa, y puede variar en función del tipo de agua no tratada a tratar en la unidad y en el modo de funcionamiento de la unidad. Por ejemplo, el agua no tratada que tiene una presión osmótica baja, tal como el agua de mar, agua ultra-pura o semejante puede utilizarse en la unidad bajo una presión relativamente baja. Sin embargo, para la desalinización de agua de mar, para el tratamiento de drenaje y para la recuperación de sustancias útiles, el agua no tratada a tratar se aplica a la unidad bajo una presión relativamente elevada.

[0012] La temperatura a la cual la unidad de membrana de ósmosis inversa está en funcionamiento puede variar entre 0° y 100°C. Si está por debajo de 0°C, el agua no tratada que debe tratarse se congelará y la unidad no podría funcionar; pero si es superior a 100°C, el agua no tratada aplicada a la unidad vaporizará y no podría tratarse adecuadamente.

[0013] La recuperación en la unidad de separación puede determinarse fácilmente dentro del intervalo de 5 a 100%, en función de la forma de funcionar de la unidad para la separación y en el tipo de la unidad. La recuperación en la unidad de membrana de ósmosis inversa puede determinarse fácilmente dentro de un intervalo de 5 a 98%. Sin embargo, para esto, la condición de pretratamiento y la presión de funcionamiento de la unidad deben tenerse en consideración en función de las propiedades del agua no tratada a tratar y del concentrado de ésta, en sus concentraciones e incluso en la presión osmótica en la unidad (véase JP-A-8-108048). Por ejemplo, para la desalinización de agua de mar, la recuperación en la unidad que tiene una eficacia normal puede estar comprendida entre 10 y 40%, pero en la unidad que tiene una eficacia superior puede estar comprendida entre 40% y 70%. Para la desalinización de agua de mar o para la obtención de agua ultra-pura, la unidad puede funcionar para llegar a una recuperación de por lo menos el 70%, por ejemplo, del 90% al 95%.

[0014] Observando esta configuración, el módulo de membrana de ósmosis inversa puede estar dispuesto en una única etapa, pero si se desea, pueden disponerse varios módulos de membrana de ósmosis inversa en serie o en

paralelo respecto la dirección de funcionamiento del agua no tratada a tratar ahí. Es deseable disponer varios módulos de membrana de ósmosis inversa en serie respecto la dirección de funcionamiento del agua no tratada a tratar ahí, de manera que el agua no tratada podría estar en contacto con el módulo de membrana durante un largo periodo de tiempo. En esta situación, el procedimiento de la invención produce los mejores resultados. Cuando se dispongan varios módulos de membrana en serie respecto al funcionamiento del agua no tratada ahí, la presión del agua no tratada puede incrementarse adecuadamente entre las etapas adyacentes de los módulos. El aumento de presión puede realizarse dentro del intervalo de 0,1 a 10 MPa para lo cual puede utilizarse una bomba de presión o una bomba auxiliar. Además, los módulos de membrana de ósmosis inversa pueden también estar dispuestos en serie respecto la dirección de funcionamiento del filtrado que pasa a través de éstos. Este procedimiento es ventajoso cuando se desea aumentar todavía más la calidad del filtrado o cuando se desea recuperar el soluto del filtrado. Cuando los distintos módulos de membrana de ósmosis inversa se conectan en serie respecto el filtrado que pasa a través de los mismos puede disponerse una bomba entre los módulos de membrana adyacentes mediante los cuales puede aumentarse la presión del concentrado o el filtrado que se ha presurizado excesivamente en etapas anteriores puede someterse a otra separación por membrana bajo presión de retorno ahí. En estas condiciones cuando los módulos de membrana de ósmosis inversa están conectados en serie respecto el filtrado que pasa a través de ellos, se dispone un alimentador de ácido entre los módulos de membrana adyacentes de manera que el módulo de membrana en la última etapa pueda desinfectarse con un ácido desde él.

[0015] La fracción de agua no tratada que no ha pasado a través de la unidad de membrana de ósmosis inversa se retira del módulo de membrana y es el concentrado del agua no tratada. En función de su uso, el concentrado se trata de nuevo y sus residuos se descargan o pueden de nuevo concentrarse con cualquier método deseado. Una parte o todo el concentrado puede circularse hacia y en combinación con el agua no tratada que vaya a tratarse en la unidad. También en función de su utilidad, la fracción de agua no tratada que ha pasado a través de la membrana puede descargarse tal cual o puede utilizarse directamente tal cual o una parte o toda de la fracción puede circular hacia y en combinación con el agua no tratada a tratar en la unidad.

[0016] En general, el concentrado formado en la unidad de membrana de ósmosis inversa tiene una energía de presión y es deseable recuperar esta energía para reducir los costes de funcionamiento de la unidad. Para ello, la unidad de recuperación de la energía puede contener una bomba de elevada presión dispuesta en cualquier etapa, a través de la cual la energía de presión del concentrado podría recuperarse. Preferiblemente, se dispone una unidad de recuperación de energía tipo turbina específica antes o después de la bomba de elevada presión o entre los módulos adyacentes a través de la cual la energía de presión del concentrado podría recuperarse. Observando sus propiedades, la unidad de separación por membrana podría tratar agua a un caudal de 0,5 m³/día a 1.000.000 m³/día.

[0017] En la invención, el agua no tratada a tratar debe tener un valor de pH de cómo mucho 4 y el control de pH es extremadamente importante para asegurar la desinfección de las membranas permeables selectivas utilizadas. En particular, cuando el agua de mar no tratada se trata a través de la filtración por membrana, el efecto de la invención es relevante. El valor de pH al cual los microorganismos podrían morir es específico del tipo de microorganismos. Por ejemplo, el límite más bajo de valor de pH al cual la *Escherichia coli* podría crecer es de 4,6 pero la *Escherichia coli* morirá a un pH de 3,4 o inferior. Por otro lado, existen muchos tipos y variedades de microorganismos en el agua de mar y morirán a diferentes valores de pH. Sin embargo, en la invención, cuando el agua de mar que contiene dichos muchos tipos y variedades de microorganismos vivos se mantiene a un pH de cómo máximo 4 durante un periodo de tiempo predeterminado, del 50 al 100% de estos microorganismos podría morir. Por ello, es preferible una acidez de pH de cómo mucho 3,9 y es más preferible una acidez de pH de cómo mucho 3,7. En el agua de mar que contiene muchos tipos y variedades de microorganismos vivos, algunos de estos microorganismos serán resistentes a los ácidos. Incluso en dichos casos, por lo menos el 98% de los microorganismos que estén ahí podrían morir cuando el agua de mar se mantiene a un pH de 2,6 o inferior durante un periodo de tiempo predeterminado. Por lo tanto, el procedimiento de la invención podría generalmente producir mejores resultados cuando el agua no tratada a tratar ahí se mantiene a un pH de cómo mucho 4 durante un periodo de tiempo predeterminado y, ocasionalmente, se mantiene a un pH de 2,6 o inferior. Para el control de pH deseado en el procedimiento, generalmente se utiliza un ácido. El ácido puede ser cualquier ácido orgánico o ácido inorgánico. Sin embargo, desde un aspecto económico, es preferible el ácido sulfúrico. La cantidad de ácido sulfúrico a añadir es proporcional a la concentración salina en el agua no tratada a tratar. Por ejemplo, añadiendo 500 ppm de ácido sulfúrico a una solución salina fisiológica (que tiene una concentración salina de 0,9%), que se ha sometido a una desinfección por presión (a 120°C durante 15 min), podría disminuir el pH de la solución hasta 3,2. Sin embargo, añadiendo incluso 100 ppm de ácido sulfúrico a cada una de las muestras de agua de mar recogidas en diferentes sitios y una muestra de agua de mar artificial disponible comercialmente (que tiene una concentración salina de 3,5%), cuyas muestras han sido sometidas todas ellas a una desinfección por presión (a 120°C durante 15 min), se disminuye el pH de estas muestras de agua de mar sólo al intervalo de 5,0 a 5,8. Ello se debe probablemente al hecho de que el pH de estas muestras de agua de mar varía ampliamente esencialmente en función de la alcalinidad M del agua de mar. Para disminuir todavía más el pH de estas muestras de agua de mar, la adición de por lo menos 120 ppm de ácido sulfúrico ahí es necesaria para alcanzar el pH de 4 o inferior o la adición de por lo menos 250 ppm de ácido sulfúrico ahí es necesaria para alcanzar un pH de 2,6 o inferior. Teniendo en cuenta el aspecto económico y la influencia del aparato que incluye líneas de tuberías, la cantidad de ácido a añadir será preferiblemente de 400 ppm, más preferiblemente de 300 ppm. A medida que se incrementa la concentración de

ácido sulfúrico añadido a las muestras de agua de mar y agua de mar artificial citada más arriba hasta 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm y 300 ppm tiene lugar una disminución en el cambio de pH en las muestras de pH 3,2, 3,6 y 2,8 a pH 2,9, 2,6 y 2,4, respectivamente, de acuerdo con el aumento en la concentración del ácido añadido. Si el pH del agua de mar a tratar se mantiene todo el tiempo a 2,6, todas las bacterias que incluyen bacterias resistentes al ácido en el agua de mar se eliminarán casi completamente. Sin embargo, la proporción de bacterias resistentes al ácido en el agua de mar es pequeña. Por lo tanto, en el procedimiento de la invención, es necesario que el agua de mar se desinfecte generalmente a un pH de 2,7 a 4, pero ocasionalmente a un pH de 2,6 o inferior para la desinfección de las bacterias resistentes al ácido ahí presentes, para ahorrar costes de productos químicos a utilizar y para reducir las influencias de los productos químicos utilizados en las líneas de tuberías.

[0018] Para la desinfección de las membranas en el procedimiento de la invención puede añadirse el ácido inmediatamente al agua no tratada después de que el agua no tratada se haya pretratado y antes de que alimentarse al módulo de membrana. Cuando los diversos módulos de membrana se disponen en serie respecto la dirección de funcionamiento del filtrado que pasa a través de los mismos, puede añadirse de forma intermitente un ácido para la desinfección de la membrana entre los módulos de la membrana adyacente de forma que se desinfecta el último módulo de membrana. El tiempo para la adición de ácido y la frecuencia de la adición de ácido variará ampliamente, en función del sitio en el cual el ácido se añada y la condición para la adición del ácido. Por ejemplo, la adición del ácido puede realizarse sobre un periodo de tiempo de 0,5 a 2,5 horas, un vez al día, a la semana o al mes. Lo mismo ocurrirá también en el caso de la desinfección de las bacterias resistentes al ácido. Sin embargo, cuando la adición del ácido está dirigida a obtener dos condiciones de pH diferentes en dos etapas, es deseable que la etapa de tratamiento de ácido para un intervalo de pH de 2,7 a 4 (etapa A) se lleve a cabo a una frecuencia de una vez en un periodo desde un día a 30 días y la etapa de tratamiento de ácido para un intervalo de pH de cómo mucho 2,6 (etapa B) se lleve a cabo a una frecuencia de una vez en un periodo de 2 días a 180 días. Cuando la etapa A y la etapa B se llevan a cabo varias veces dentro de un periodo de tiempo predeterminado, es deseable que la relación del tiempo total para la etapa A (TA) respecto la del para la etapa B (TB), TA/TB, esté comprendida entre 1/100 y 100/1. Teniendo en cuenta el coste del procedimiento y la durabilidad del aparato, es muy deseable que la relación TA/TB esté comprendida entre 1 y 100. El funcionamiento para la etapa A puede conmutarse directamente al de la etapa B y viceversa. Sin embargo, es deseable que el agua no tratada no sometida al control del pH o el agua no tratada que tiene un pH de 6,5 a 7,5 se alimente al sistema entre la etapa A y la etapa B. El agua no tratada no sometida al control del pH o la que tiene un pH de 6,5 a 7,5, en este caso, puede tratarse en una separación por membrana común y el filtrado resultante o concentrado puede utilizarse para estos fines intrínsecos. La cantidad de agua no tratada adicional puede variar en función de la disminución en la cantidad del filtrado, del aumento del número de bacterias vivas en el concentrado y en el contenido de carbono orgánico del concentrado y del aumento en la presión de la membrana. Cuando se lleva a cabo el procedimiento de separación por membrana de la invención de forma discontinua, las membranas pueden desinfectarse en un ácido para la desinfección de las mismas mientras el aparato está parado.

[0019] El procedimiento de desinfección de la invención puede combinarse con cualquier otro tipo de desinfección con cloro o semejante.

[0020] El procedimiento de desinfección de la membrana de la invención es aplicable no sólo a las unidades de separación por membrana sino también a los sistemas de separación de agua que comprenden, en parte, unidades de separación por membrana.

[0021] Por ejemplo, la invención es aplicable a la constitución de los sistemas siguientes.

A. Aparatos de entrada de agua.

Este es un aparato para tomar agua no tratada y, generalmente, comprende bombas de entrada de agua, alimentadores de productos químicos, etc..

B. Aparatos de pretratamiento conectados con aparatos de entrada de agua:

Este es un aparato para el agua no tratada de pretratamiento a alimentar un aparato de membrana de permeabilidad selectiva en el cual el agua no tratada se purifica hasta un grado predeterminado y que comprende, por ejemplo, las siguientes unidades conectadas en dicho orden.

B-1: Unidad de coagulación y de filtración.

B-2: Unidad de filtración de afinado.

En lugar de B-1 y B-2 puede utilizarse una unidad de ultra-filtración o un unidad de filtración de precisión.

B-3: Alimentadores de productos químicos para la alimentación de coagulantes, microbiocidas, agentes controladores del pH, etc..

C: Tanque intermedio opcional conectado al aparato de pretratamiento:

Este es para el control del nivel de agua y para el almacenamiento de la calidad del agua.

D: Filtro conectado con el tanque intermedio C o directamente con el aparato de pretratamiento en ausencia del tanque intermedio C:

Este es para eliminar las impurezas sólidas del agua a tratar en el aparato de membrana por separación.

E: Aparato de separación por membrana:

Este comprende bombas de elevada presión y módulos de membrana permeable selectiva. En éste, las diversas unidades de separación por membrana pueden estar dispuestas en serie o en paralelo. Cuando están conectadas en serie, puede disponerse una bomba entre las unidades de separación por membrana adyacente, a través de la que puede aumentarse la presión del agua a aplicar en la última unidad.

5 F: Aparato de post-tratamiento conectado con un aparato de separación por membrana a la salida a través de la cual sale el filtrado. Por ejemplo, éste comprende cualquiera de las siguientes unidades.

F-1: Unidad de desgasificación que es para la descarbonatación.

F-2: Columna de calcio

10 F-3: Alimentador de cloro.

G: Aparato de post-tratamiento conectado con un aparato de separación por membrana a la salida a través de la cual sale el agua no tratada. Por ejemplo, este comprende cualquier tipo de las siguientes unidades.

15 G-1: Unidad para el tratamiento de agua no tratada que tiene un pH de 4, por ejemplo, la unidad de neutralización.
G-2: Drenaje.

H: Cualquier otro aparato opcional para el tratamiento de agua residual.

20 **[0022]** En estos sistemas las bombas pueden estar dispuestas en cualquier zona deseada.

[0023] Es deseable que los productos químicos o soluciones de productos químicos para hacer que el agua no tratada tenga un pH de cómo mucho 4 se añadan al sistema en el aparato de toma de agua A o en el aparato de pretratamiento B o antes del aparato de pretratamiento B o antes del filtro D o después del filtro D.

25 **[0024]** Para aumentar todavía más el efecto de la invención, es deseable que el alimentador de ácido se controle automáticamente. Por ejemplo, preferiblemente el alimentador de ácido está equipado con una bomba capaz de controlar la cantidad de ácido a alimentar. Para el control de la cantidad de ácido, también es deseable disponer un medidor de pH para medir el pH del agua no tratada y del concentrado en cualquier sitio deseado del sistema. Para
30 controlar la adición intermitente de ácido, es todavía más deseable disponer un temporizador en el sistema. Más preferiblemente, el sistema está equipado con un controlador automático para asegurar el funcionamiento automático del sistema.

35 **[0025]** Los elementos que constituyen el aparato de la invención, tales como tuberías, válvulas y otros están, preferiblemente, hechos de materiales que no se degradarán a un pH de 4 o inferior. Por ejemplo, son aplicables los elementos de acero inoxidable, elementos de superficie interior revestida, elementos de resina, etc..

[0026] El control del pH del agua no tratada a un valor máximo de 4 asegura una buena desinfección de las
40 membranas de permeabilidad selectiva y, además, el agua no tratada así controlada es más eficaz para la eliminación de incrustaciones en las líneas de tuberías. El bisulfito sódico se añadirá para prevenir la degradación de las membranas de permeabilidad selectiva por los óxidos de cloro y semejantes y su cantidad se aumentará cuando aumenten los microorganismos (que contienen bacterias sulfurosas, etc.) que están adheridos en las membranas o cuando aumenten las sales de metales también adheridas sobre éstos. Sin embargo, en la invención cuando el agua no tratada a tratar se acidifica, la cantidad de bisulfito sódico a añadir en esta configuración podría ser
45 significativamente menor.

[0027] El procedimiento de la invención es adecuado para la separación por membrana, especialmente, de soluciones acuosas. En particular, es especialmente eficaz para la separación sólido-líquido y la concentración de líquido con membranas de filtración por precisión, para la separación de impurezas y la concentración del filtrado
50 con membranas de ultra-filtración y para la separación de soluto y concentración de filtrado con membranas de ósmosis inversa. Más especialmente, la invención es eficaz para la desalinización de agua de mar, desalinización de agua salina, obtención de agua industrial, obtención de agua ultra-pura y agua pura, obtención de agua médica, concentración de alimentos y bebidas, purificación de agua de ciudad, mejora de la calidad del agua de ciudad. Además, el procedimiento de la invención es eficaz en la separación y concentración de sustancias orgánicas que
55 son fácilmente degradadas con microbiocidas oxidantes convencionales. De acuerdo con el procedimiento de la invención, dichas sustancias orgánicas no se degradan por oxidación y podrían concentrarse y recuperarse de forma segura. Para la obtención de agua de boca con la invención, los trialometanos que podrían formarse en la desinfección con cloro no se forman.

60 **[0028]** En general, para la desinfección de agua no tratada en el pretratamiento se añade continuamente a ésta un microbiocida que contiene cloro tal y como se ha descrito aquí más arriba. De acuerdo con el procedimiento de la invención, el agua no tratada se desinfecta casi completamente en la medida que las bacterias resistentes al ácido no crezcan ahí. Debido a que el microbiocida degrada químicamente las membranas de ósmosis inversa, se añade un agente reductor como, por ejemplo, el típico bisulfito sódico al agua no tratada antes de la unidad de separación
65 por membrana. Sin embargo, los microorganismos podrían fácilmente crecer en el agua no tratada a partir de la cual el microbiocida restante se elimina en la etapa de pretratamiento. Además, se ha aclarado que el agua de mar no

tratada en la que no se ha añadido microbiocida contiene grupos específicos de microorganismos de entre muchos tipos y variedades de microorganismos y algunos de estos microorganismos que existen en el agua de mar no tratada y no desinfectada son unos resistentes al ácido. Además, también se ha aclarado que cuando no se añade la cantidad satisfactoria de un agente reductor, tal como el típico bisulfito sódico, al agua no tratada en la cual se ha añadido un microbiocida que contiene cloro, el microbiocida restante en el agua no tratada no podría eliminarse de ella completamente, pero si se añade demasiado agente reductor, algunos tipos de microorganismos crecerán un poco en el agua no tratada. Por estas razones, de acuerdo con el procedimiento de la invención es deseable no añadir un microbiocida que contenga cloro al agua no tratada a tratar. Si se hace, sin embargo, los microorganismos crecerán en el agua no tratada en la etapa de pretratamiento. El problema podría solucionarse mediante la adición intermitente de un microbiocida y un agente reductor al agua no tratada. En esta configuración, los microorganismos que se han adherido y depositado en las paredes interiores de las tuberías y en los tanques de filtración en la etapa de pretratamiento por la ausencia de microbiocida podrían morir por el microbiocida añadido intermitentemente a ello. Es preferible el modo de adición intermitente para no degradar las membranas. El intervalo para la adición de microbiocida intermitente puede determinarse en función de la calidad del agua de mar no tratada a tratar y en función del crecimiento de microorganismos ahí. Por ejemplo, puede añadirse un microbiocida una vez a intervalos de 1 día a 6 meses y el tiempo de la adición puede ser de 30 minutos a 2 horas o algo así. En función del intervalo, las membranas pueden desinfectarse de acuerdo con el procedimiento de la invención. La adición intermitente de microbiocida que contiene cloro reduce de forma significativa el coste del tratamiento, que se asegura por primera vez sólo con el procedimiento de la invención de desinfección por membrana pero no en todo por el procedimiento de desinfección por membrana convencional que utiliza una elevada concentración de bisulfito sódico. Esto es debido al hecho que el procedimiento de desinfección por membrana convencional no es satisfactorio para la desinfección completa de microorganismos. Para evitar la adhesión y depósito de microorganismos en ausencia de microbiocida y para asegurar el efecto de desinfección de la invención se describe a continuación un sistema favorable, tal y como se muestra en la Figura 1.

[0029] El sistema de la Figura 1 es para la desalinización de agua de mar que comprende una unidad de pretratamiento 1, una unidad de ósmosis inversa 2, una unidad de post-tratamiento 3 y una unidad de lavado de la membrana 4. La unidad de pretratamiento 1 comprende un alimentador de coagulante 7 a través del cual una solución de coagulante se añade al agua de mar (agua no tratada) en funcionamiento a través del primer conducto 6; un filtro de arena 8 que es un medio de filtración primario; un filtro de seguridad 9 que es un medio de filtración secundario; un alimentador de agente controlador del pH 7 a través del cual se añade una solución de ácido mineral que controla el pH al filtrado primario en funcionamiento a través del segundo conducto 10; y un alimentador de microbiocida 13 a través del cual se añade una solución de microbiocida al filtro secundario en funcionamiento a través del tercer conducto 12.

[0030] El primer conducto 6 se conecta a la bomba de toma de agua 14 y al filtro de arena 8; el segundo conducto 10 se conecta al filtro de arena 8 y al filtro de seguridad 9; el tercer conducto 12 se conecta a la bomba de elevada presión 15 y al módulo de membrana de primera etapa 17 en la unidad de ósmosis inversa 2.

[0031] Por consiguiente, el agua de mar puede alimentarse al filtro de arena 8 mediante el bombeo de la bomba de toma de agua 14 y el filtrado puede presurizarse a un valor elevado y alimentarse a la unidad de membrana de ósmosis inversa 2 mediante el bombeo de la bomba de elevada presión 15. En esta etapa, el cloruro férrico que tiene una concentración predeterminada se alimenta al agua de mar a través del alimentador de coagulante 7 por el conducto 18, mientras el ácido sulfúrico se añade ahí a través del alimentador de agente controlador del pH 11 por el conducto 19; y de forma intermitente se añade una solución de ácido sulfúrico ahí a través del alimentador de microbiocida 13 por el conducto 20. El conducto 20 puede estar conectado con el conducto 12 o, según sea el caso, el alimentador de agente controlador del pH 11 y el alimentador de microbiocida 13 pueden estar integrados dentro de la unidad.

[0032] Desde el tanque 22 del alimentador de coagulante 7, se alimenta una solución de cloruro férrico al agua de mar no tratada a tratar mediante el bombeo de la bomba 21; y desde el tanque 24 del alimentador del agente controlador del pH 11, se alimenta el ácido sulfúrico al agua de mar no tratada mediante el bombeo de la bomba 23.

[0033] En el sistema de la figura 1, la línea de tubería desde la bomba de toma de agua 14 hasta la primera etapa del módulo de membrana 17 en la unidad de membrana de ósmosis inversa 2 es una línea de tubería cerrada. En otras palabras, no se trata de una línea de tubería abierta donde el agua no tratada a tratar está temporalmente parada en un tanque, como en el sistema convencional, sino una línea de tubería cerrada, no abierta. El sistema de la invención puede comprender un tanque de agua no tratada, un tanque de filtración de arena y una bomba de alimentación, en el que, sin embargo, la línea de tubería desde la unidad de toma de agua hasta el módulo de membrana de ósmosis inversa está preferiblemente en una línea de tubería cerrada, no abierta.

[0034] En la línea de tubería cerrada, no abierta, el agua no tratada a tratar se protege de la contaminación de cualquier contaminante externo y puede tratarse de forma continua. El cambio del caudal después de la bomba de elevada presión 15 puede evitarse mediante el control del caudal en las unidades que componen la unidad de pretratamiento 1. En esta configuración, el agua no tratada puede mantenerse todo el tiempo fluyendo a través de la línea de tubería, no estando parada en ninguna parte de la línea de la tubería y puede tratarse continuamente en la

línea. El filtro de arena 8 puede funcionar siempre de forma estable.

[0035] En la unidad de pretratamiento puede estar dispuesto un filtro de acabado después del filtro de arena. Si se desea, puede utilizarse una membrana UF o MF que tiene un tamaño de poro de 0,01 a 1,0 µm en lugar del filtro de arena o del filtro de acabado o en lugar de los dos.

[0036] En el sistema ilustrado, el agua no tratada a tratar no permanece en un tanque o semejante y, por lo tanto, la adhesión y deposición de microorganismos en la línea de tubería incluso en ausencia de un microbiocida ahí puede evitarse. Por lo tanto, puede mejorarse el efecto de desinfección de la invención en un sistema de este tipo.

Ejemplos

[0037] La invención se describe más concretamente con referencia a los siguientes ejemplos, los que, sin embargo, no tienen intención de limitar el alcance de la invención. En estos ejemplos, el efecto de desinfección se representa por el número de microorganismos vivos, la pérdida de presión en los módulos de membrana y el consumo de bisulfito sódico (SBS). Los ejemplos 3 y 4 incluyen un procedimiento que ilustra la invención de la reivindicación 1.

Ejemplo de Referencia 1

[0038] Se añadió una cantidad predeterminada de una suspensión de células vivas de *Escherichia coli* K12 IFO 3301 a la solución salina fisiológica (que tenía una concentración salina de 0,9%) que había sido sometida a una desinfección por presión (a 120°C durante 15 min) y, a continuación, al control del pH con ácido sulfúrico añadido ahí y mantenido a 20°C durante un periodo de tiempo predeterminado y se obtuvo el índice de supervivencia de las células mediante la división del número de células vivas todavía presentes en la solución entre el número de células añadidas a la suspensión. Como resultado, el índice de supervivencia de las células no fue inferior al 90% cuando la solución a la que se añadió 10 ppm de ácido sulfúrico y que tenía un pH de 4,7 se mantuvo en esta situación durante 2,5 horas. Sin embargo, el índice de supervivencia de las células en la solución que tenía un pH de 3,2 a la que se añadió 50 ppm de ácido sulfúrico fue del 90% después de mantener esta situación durante 0,5 horas, del 20% después de mantener esta situación durante 1 hora y del 1% o inferior después de mantener esta situación durante 2,5 horas. Cuando se añadió 100 ppm de ácido sulfúrico a la solución, el índice de supervivencia de las células en la solución fue del 1% o inferior después de 0,5 horas.

Ejemplo de referencia 2

[0039] Se añadió una cantidad predeterminada de la misma suspensión de células de *Escherichia coli* que en el Ejemplo 1 o una cantidad predeterminada de una suspensión de un depósito sólido en una membrana de ósmosis inversa utilizada para la desalinización de agua de mar, o una cantidad predeterminada de bacterias no identificadas de forma separada de la suspensión de depósito sólido, del cual el número era el mayor entre todas las bacterias separadas de la suspensión a un agua de mar artificial al 3,5%, disponible comercialmente, que se había sometido a una desinfección por presión (a 120°C durante 15 min) y, a continuación, al control del pH con ácido sulfúrico añadido ahí. A continuación, cada agua de mar se mantuvo como tal a 20°C durante un periodo predeterminado de tiempo y se midió el índice de supervivencia de las células. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Por comparación, se añadieron 500 ppm de bisulfito sódico en lugar de ácido sulfúrico y los resultados obtenidos también se muestran en la Tabla 1. De los resultados de la Tabla 1, se observa que las células en el agua de mar murieron en un grado extremadamente elevado cuando el agua de mar se mantuvo a un pH de 4 o inferior durante un periodo de 0,5 horas o superior.

Tabla 1

Aditivo	Concentración (ppm)	Tiempo (h)	pH	Índice de supervivencia (%)		
				<i>E. coli</i>	Suspensión de Depósito en Membrana	Cell. del Depós. en Membrana
Ninguno	-	2,5	8,5	100	100	100
Bisulfito sód.	500	2,5	5,9	98	90	86
Ác.Sulfúrico	100	2,5	5,1	107	60	81
Ác.Sulfúrico	120	0,5	4,0	105	37	
Ác.Sulfúrico	120	2,5	4,0	93	15	
Ác.Sulfúrico	150	0,5	3,3	<1	<1	<1
Ác.Sulfúrico	200	0,5	2,9	<1	<1	<1
Ác.Sulfúrico	300	0,5	2,5	<1	<1	<1

Ejemplo 1:

[0040] Se utilizaron dos unidades de separación por membrana teniendo, cada una, una membrana de ósmosis inversa de poliamida para la desalinización de agua de mar a través de una filtración por ósmosis inversa para obtener agua dulce. En una de las dos unidades, se alimentó cada día durante un periodo de 30 minutos al día agua de mar no tratada que había sido pretratada y sometida al control del pH para tener un pH de 3,5 a 4 con ácido sulfúrico ahí añadido. En esta configuración, las dos unidades se emplearon de forma continua durante 1 mes. Como resultado, la pérdida de presión en la unidad en la que no se había añadido ácido sulfúrico aumentó, pero la pérdida de presión en la otra unidad en la que se había añadido ácido sulfúrico no cambió. Mientras las unidades se emplearon en estas condiciones, se contó el número de células vivas en el concentrado que había pasado a través de cada unidad. Como resultado, el número de células vivas en el concentrado en la unidad que había sido sometida al tratamiento con ácido sulfúrico fue menor del 1/100 o inferior, comparado con el de las células vivas en el concentrado en la otra unidad que no se había sometido al tratamiento con ácido sulfúrico.

Ejemplo 2:

[0041] El agua de mar no tratada en el cual el número de células vivas fue de 200 células/ml contadas con un contador de placa de Agar se empleó en una unidad de separación por membrana que tenía una membrana de ósmosis inversa de poliamida, en la cual el agua de mar no tratada se sometió a una separación por ósmosis inversa. En la unidad de pretratamiento, antes de la unidad de separación por membrana, se añadió de forma continua al agua de mar no tratada un microbicida que contiene cloro de manera que la concentración de cloro restante pudiera ser de 1 ppm. Justo antes del módulo de membrana de ósmosis inversa en la unidad de separación, se añadió bisulfito sódico al agua de mar no tratada a tratar. La cantidad de bisulfito sódico añadida se controló de manera que la concentración de bisulfito sódico restante en la salmuera que saliera del módulo pudiera ser, por lo menos, de 1 ppm. El consumo de bisulfito sódico fue de 5 ppm en la etapa inicial. Sin embargo, después de emplear el sistema de forma continua durante 10 días, el consumo de bisulfito sódico aumentó hasta 35 ppm. Dentro de estos 10 días, la pérdida de presión en el módulo de membrana aumentó aproximadamente 0,01 MPa.

[0042] A continuación, el agua de mar no tratada que se había sometido al control del pH para tener un pH de 3 a 4 con ácido sulfúrico añadido ahí, se hizo pasar a través de la unidad de separación por membrana durante un periodo de 30 minutos al día. Como resultado, el consumo de bisulfito sódico disminuyó a 8 ppm. En este caso, la pérdida de presión aumentó 0,01 MPa, comparado con el valor inicial y se mantuvo así más tarde.

Ejemplo 3:

[0043] El agua de mar no tratada, en la cual el número de células vivas era de 200.000 células/ml contadas con el contador de placa Agar, se empleó en una unidad de separación por membrana que tenía una membrana de ósmosis inversa de poliamida, en la cual el agua de mar no tratada se sometió a una separación por ósmosis inversa. En la unidad de pretratamiento, antes de la unidad de separación por membrana, se añadió de forma continua un microbicida que contiene cloro al agua de mar no tratada de manera que la concentración de cloro restante ahí pudiera ser por lo menos de 1 ppm y se añadió también de forma continua 6 ppm de un agente de descloración de bisulfito sódico. En la unidad de separación por membrana, se añadieron 500 ppm de bisulfito sódico al agua de mar no tratada durante un periodo de 1 hora a la semana. Después de emplear el sistema durante aproximadamente 1 mes, la pérdida de presión en la unidad de separación por membrana aumentó aproximadamente 0,02 MPa, comparado con el valor inicial.

[0044] La misma agua de mar no tratada se trató en el mismo sistema de más arriba. En este caso, sin embargo, se añadió de forma intermitente 1 ppm de un microbiocida que contiene cloro al agua de mar no tratada en la unidad de pretratamiento durante un periodo de 1 hora al día y se añadieron 6 ppm de bisulfito sódico durante un periodo de 3 horas al día; y se empleó el agua de mar no tratada que había sido sometida a un control de pH para que tuviera un pH de 4 con ácido sulfúrico ahí añadido en la unidad de separación por membrana durante un periodo de 1 hora al día. Después de 1 mes, la pérdida de presión en la unidad de separación por membrana cambió poco.

Ejemplo 4:

[0045] La misma agua de mar no tratada se pretrató de igual forma que en el último procedimiento del Ejemplo 3. A continuación, el agua de mar no tratada se trató en la misma unidad de separación por membrana como en este Ejemplo 3. En este caso, sin embargo, no se desinfectó la membrana en la unidad y el sistema se empleó durante 50 días. Como resultado, la pérdida de presión en la unidad de separación por membrana aumentó 0,03 MPa. Después de esta etapa, se empleó el agua de mar no tratada que había sido sometida a un control de pH para tener un pH de 3 con ácido sulfúrico añadido ahí en la unidad de separación por membrana durante un periodo de 1 hora al día. Después de 8 días, la pérdida de presión disminuyó 0,015 MPa. A continuación, el sistema se empleó durante 20 días más sin desinfección de la unidad de separación por membrana. Como resultado, la pérdida de presión aumentó 0,02 MPa. Después de esta etapa, el agua de mar no tratada que había sido sometida a un control de pH para tener un valor de pH de 4 con ácido sulfúrico ahí añadido se empleó en la unidad de separación por membrana durante un periodo de tiempo de 1 hora al día. Después de 12 días, la pérdida de presión de nuevo disminuyó 0,012 MPa.

Ejemplo 5:

[0046] En un sistema que comprende una unidad de pretratamiento y una unidad de separación por membrana que tiene un módulo de membrana de ósmosis inversa de poliamida, el agua de mar no tratada se desaló a través de la filtración por ósmosis inversa a agua dulce. En la unidad de pretratamiento se añadió de forma continua cloro al agua de mar no tratada de manera que la concentración de cloro restante ahí pudiera ser de 1 ppm y se añadió bisulfito sódico al agua de mar no tratada antes del módulo de membrana de ósmosis inversa. La cantidad de bisulfito sódico añadida se controló de manera que la concentración de bisulfito sódico restante en la salmuera que salía del módulo de membrana de ósmosis inversa pudiera ser, por lo menos, de 1 ppm. Después de emplear el sistema, el consumo de bisulfito sódico aumentó. Después de 10 días, el consumo de bisulfito sódico (este se obtiene por sustracción de la cantidad de bisulfito sódico restante en la salmuera del que se ha añadido al agua de mar no tratada) aumentó 21 ppm. Después de esto, el agua de mar no tratada que había sido sometida al control del pH para tener un pH de 2,5 con ácido sulfúrico ahí añadido se hizo pasar a través de la unidad de membrana durante un periodo de 30 min en el día 1, día 2 y día 10, y el agua de mar no tratada que también había sido sometida al control del pH para tener un pH de 3 con ácido sulfúrico añadido ahí se hizo pasar a través de ésta durante un periodo de 30 minutos el día 14 y el día 17. En esta etapa, el consumo de bisulfito sódico disminuyó a 10 ppm.

Tabla 2

	Número de células vivas	Desinfección de pretratamiento		Desinfección por OI		Periodo de desarrollo (días)	Resultados		
		Microbiocida*agente reductor	Tiempo (min/día)	Microbiocida	Tiempo (min/día)	pH	Incremento en la pérdida de presión	Número de células vivas	Consumo de NaHSO ₃
Ejemplo 1		Ninguno	-	Ácido sulfúrico	30	3,5 a 4	No	disminuye hasta 1/100 o menos	
Ejemplo 2	200	Microbiocida que contiene Cl/NaHSO ₃ (1 ppm en exceso cada uno)	Adición continua	Ninguno	-	6,5	Si		5 ppm
				Ninguno	-		0,01 MPa		35 ppm
				Ácido sulfúrico	30	3 a 4	0,01 MPa		8 ppm
Ejemplo 3	200.000	Microbiocida que contiene Cl/NaHSO ₃ (1 ppm en exceso/ 6 ppm)	Adición continua	NaHSO ₃ 500 ppm	60/7 (60 minutos por semana)		0,02 MPa		
Ejemplo 4	200.000	Microbiocida que contiene Cl/NaHSO ₃ (1 ppm en exceso/ 6 ppm)	60/180	Ácido sulfúrico	60	4,0	No		
				Ninguno	-		0,03 MPa		
				Ácido sulfúrico	60	3,0	-0,015 MPa		
				Ninguno	-		0,020 MPa		
				Ácido sulfúrico	60	4,0	-0,012 MPa		
Ejemplo 5		Microbiocida que contiene Cl/NaHSO ₃ (1 ppm en exceso cada uno)	Adición continua	Ninguno	-				21 ppm
				Ácido sulfúrico	30	2,5			10 ppm
						3			

*: "1 ppm en exceso" significa que la concentración de cloro residual en el agua de mar no tratada que se ha tratado en la unidad de pre-tratamiento era de 1 ppm, y que la del agente reductor que permanece en la salmuera que sale del módulo de la membrana de ósmosis inversa era de 1 ppm.

Ejemplo Comparativo 1:

[0047] Se añadió un 1% de agua de mar a agua de mar artificial al 3,5%, comercialmente disponible, que había sido sometida a una desinfección por presión (a 120°C durante 15 min.) y se midió el pH de la mezcla de agua de mar resultante que fue de 8,5. Después de haberse mantenido a 20°C durante 2 horas, se empleó 0,1 ml de la mezcla de agua de mar en un medio Agar para bacterias marinas cuyo valor de pH se controló para ser 7 y, a continuación, se mantuvo caliente a 20°C. Después de incubarse durante unos días, el medio tenía 200 colonias formadas.

Ejemplo de Referencia 3:

[0048] Se añadió un 1% de agua de mar a agua de mar artificial al 3,5%, comercialmente disponible, que había sido sometida a una desinfección por presión (a 120°C durante 15 min.) y, a continuación, se controló el pH con 200 ppm de ácido sulfúrico añadido ahí. El pH de la mezcla de agua de mar resultante fue de 2,8. Después de haberse mantenido a 20°C durante 2 horas, se empleó 0,1 ml de la mezcla de agua de mar en un medio Agar para bacterias marinas cuyo valor de pH se controló para ser 7. Después de incubarse durante unos días, el medio tenía 3 colonias formadas. Los resultados de este ejemplo de referencia 7 se muestran en la Tabla 3 junto con los del Ejemplo Comparativo 1. Los microbios formados en las colonias en el medio Agar son microbios resistentes a los ácidos que no pueden matarse a un pH de 2,8 y se cree que el 1,5% de dichos microbios resistentes a los ácidos existen en el agua de mar ensayada aquí.

Tabla 3

	Condición Tratamiento	Núm.Colonias Formadas
Ejemplo compartivo 1	pH 8,5, durante 2 h.	200
Ejemplo de Ref. 7	pH 2,8, durante 2 h.	3

Ejemplo de Referencia 4:

[0049] Una cantidad predeterminada de bacterias resistentes a los ácidos, no identificadas, (3 cepas en total) que se habían obtenido en el ejemplo 7 se añadieron al agua de mar artificial al 3,5%, comercialmente disponible, que había sido sometida a una desinfección por presión (a 120°C durante 15 min.) y, a continuación, al control del pH con ácido sulfúrico añadido ahí y se mantuvo a 20°C durante un periodo de tiempo predeterminado. A continuación, se obtuvo el índice de supervivencia de las bacterias en el agua de mar artificial de pH controlado y en la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos. A partir de la Tabla 4, puede observarse que el agua de mar se desinfectó bien cuando se mantuvo el pH a 2,6 o inferior durante un periodo de 0,5 horas o mayor.

Tabla 4

	Concent.	Tiempo	pH	Índice Supervivencia (%)		
Aditivo	(ppm)	(h)	pH	Bacteria 1 resisten.ácido	Bacateria 2 resisten.ácido	Bacteria 3 resisten. ácido
Ninguno	-	1	8,0	74	89	29
Ác.Sulfúrico	200	1	2,8	50	22	<1
Ác.Sulfúrico	250	0,5	2,6	17	33	1
Ác.Sulfúrico	250	1	2,6	<1	2	<1
Ác.Sulfúrico	250	2,5	2,6	<1	<1	<1
Ác.Sulfúrico	300	0,5	2,6	8	1	<1
Ác.Sulfúrico	300	1	2,4	<1	<1	<1

Ejemplo 6:

[0050] Se emplearon dos sistemas de separación por membrana (sistemas A y B) comprendiendo cada uno una unidad de pretratamiento y una unidad de separación por membrana que tenía un módulo de membrana de ósmosis inversa de poliamida para la desalinización de agua de mar a través de la filtración por ósmosis inversa para producir agua dulce. En estos, se añadió un cultivo de las bacterias resistentes al ácido que se habían obtenido en el Ejemplo de referencia 3 al agua de mar pretratada. El agua de mar que había sido sometida al control de pH para tener un

pH de 3,5 a 4,0 se pasó a través de ambos sistemas durante un periodo de tiempo de 30 minutos al día. Así, estos sistemas que habían sido sometidos al control del pH funcionaron de forma más estable comparados con los otros no sometidos al control del pH. Sin embargo, después de que estos sistemas funcionasen de manera continua durante 30 días en estas condiciones, la pérdida de presión en la unidad de separación por membrana aumentó.

Después de esta etapa, el agua de mar que había sido sometida al control del pH para tener un pH de 2,6 se hizo pasar a través del sistema A durante un periodo de 30 minutos al día, mientras que el agua de mar que había sido sometida al control del pH para tener un pH de 3,5 a 4 se hizo pasar a través del sistema B también durante un periodo de tiempo de 30 minutos al día. A través del sistema B, se hizo pasar, de forma adicional, el agua de mar que había sido sometida al control de pH para tener un pH de 2,6 durante un periodo de tiempo de 30 minutos al día, pero una vez a intervalos de 5 días. En estas condiciones, los dos sistemas se emplearon de forma continua durante 30 días. Como resultado, la pérdida de presión en la unidad de separación por membrana en los dos sistemas no cambió. Mientras los sistemas se emplearon bajo las condiciones definidas, el número de células vivas en el concentrado se contó. El número de células vivas en el concentrado en los dos sistemas disminuyó a 1/100 o inferior comparado con el del concentrado en aquellos sistemas donde sólo se hizo pasar el agua de mar que tenía un valor de pH controlado de 3,5 a 4,0. Los datos se muestran en la Tabla 5. A partir de la Tabla 5 puede observarse que el efecto de desinfección del agua de mar que tenía un pH controlado de 3,5 a 4,0 no es bueno, pero el efecto de desinfección del agua de mar que tenía un valor de pH controlado de 2,6 era satisfactorio. Además, también puede observarse que el efecto de desinfección del agua de mar podía incrementarse satisfactoriamente sólo cuando el valor de pH del agua de mar se disminuye a 2,6 una vez a intervalos de 5 días.

Tabla 5

Trat. con agua ácida	Rel. microb.vivos en Concent.	Rel.Ác. Sulfúrico utiliz.
pH 3,5 a 4,0, 30 minutos al día	100	1
pH 2,6, 30 minutos al día	<1	2
pH 3,5 to 4,0, 30 minutos al día pH 2,6, 30 minutos al día (una vez a intervalos de 5 días)	<1	1,2

[0051] Para la desinfección de microorganismos que existen en y alrededor de las membranas en un aparato de separación por membrana para la purificación de agua, el procedimiento de la invención es mejor que los procedimientos convencionales de adición de forma intermitente de bisulfito sódico de elevada concentración en el aparato. De acuerdo con el procedimiento de la invención, se asegura la total eliminación de los microorganismos en el aparato. El aparato incluye un aparato de pretratamiento para un aparato de tratamiento por membrana de ósmosis inversa, que comprende un primer conducto para alimentar el agua no tratada a un filtro de arena, un segundo conducto para alimentarla desde dicho filtro de arena a un filtro de seguridad, un tercer conducto para alimentarla desde dicho filtro de seguridad a un aparato de tratamiento por membrana de ósmosis inversa, un alimentador de floculante para alimentar un floculante a dicho primer conducto, un alimentador de agente de control del pH para alimentar un ácido mineral que controla el pH a dicho segundo conducto, y un alimentador de microbiocida para alimentar un ácido mineral microbiocida a cualquiera de dichos primero a tercer conductos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas en un aparato de separación por membrana para la purificación de agua, cuyo procedimiento comprende someter agua no tratada a un tratamiento con ácido mineral a un pH de 4 o inferior, en el que el tratamiento con ácido se lleva a cabo de manera intermitente y el tiempo para el tratamiento se encuentra entre 0,5 y 2,5 horas y el procedimiento incluye una etapa de pretratamiento en la que el agua no tratada para el tratamiento con ácido se desinfecta con un microbiocida que contiene cloro añadido una vez en intervalos de 1 día a 6 meses, en el que la etapa de pretratamiento incluye la adición de manera intermitente del microbiocida que contiene cloro y del agente reductor bisulfito sódico al agua no tratada para el tratamiento con ácido.
- 10
- 15 2. Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas, según la reivindicación 1, en el que el agua no tratada tiene un pH de 3,4 o inferior.
3. Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas, según la reivindicación 2, en el que el agua no tratada tiene un pH de 2,6 o inferior.
- 20 4. Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la frecuencia del tratamiento con ácido es de una vez en intervalos de 1 día.
5. Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las membranas permeables selectivas son membranas de ósmosis inversa.
- 25 6. Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agua no tratada a tratar es agua de mar.
- 30 7. Procedimiento de bacteriostasis o desinfección para membranas permeables selectivas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tratamiento con ácido se lleva a cabo con por lo menos 120 ppm de ácido sulfúrico añadido al agua no tratada.

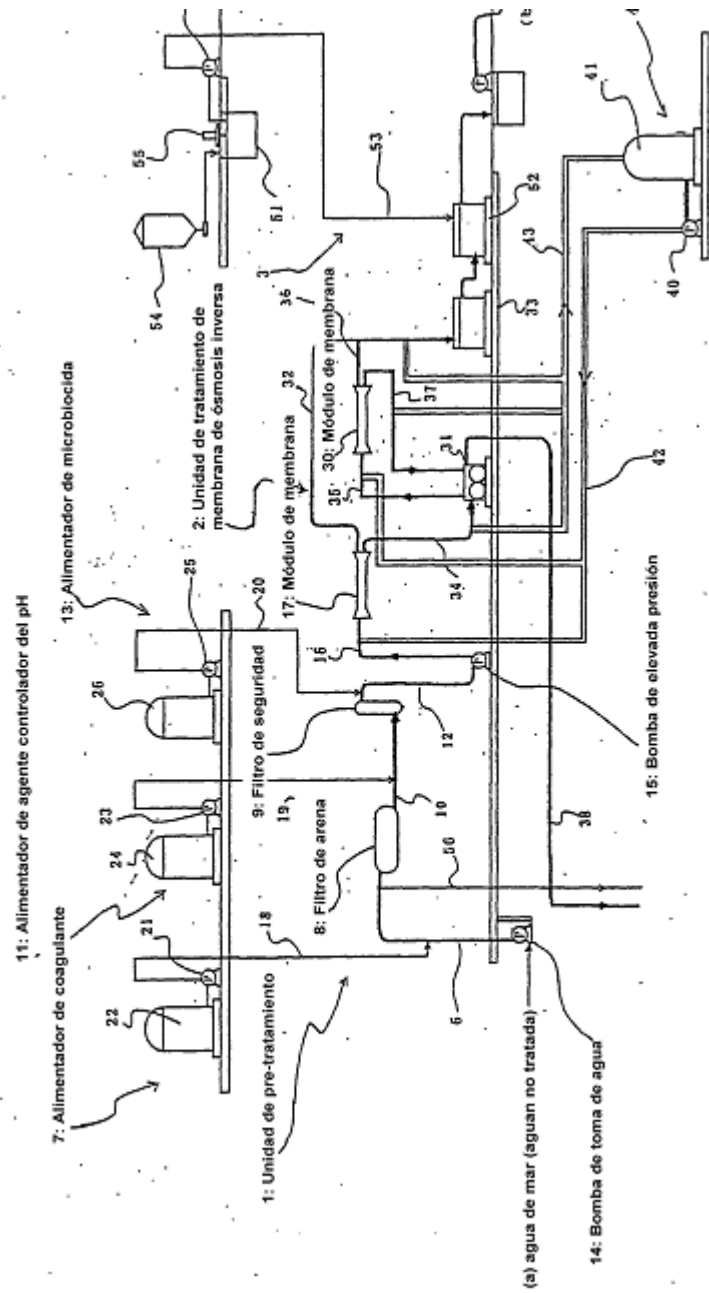


FIG. 1