

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 098**

51 Int. Cl.:

<b>C02F 1/44</b>	(2006.01) <i>C02F 101/20</i>	(2006.01)
<b>B01D 61/04</b>	(2006.01) <i>C02F 101/22</i>	(2006.01)
<b>B01D 61/12</b>	(2006.01) <i>C02F 103/00</i>	(2006.01)
<b>B01D 61/58</b>	(2006.01) <i>C02F 103/06</i>	(2006.01)
<b>B01D 65/08</b>	(2006.01) <i>C02F 103/08</i>	(2006.01)
<b>B01D 71/56</b>	(2006.01)	
<b>C02F 1/70</b>	(2006.01)	
<b>C02F 1/76</b>	(2006.01)	
<b>C02F 5/08</b>	(2006.01)	
<b>C02F 5/14</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2015 PCT/JP2015/083253**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16084905**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2015 E 15863628 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3225595**

54 Título: **Método de producción de agua**

30 Prioridad:

**27.11.2014 JP 2014239763**

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

**04.12.2019**

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)  
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku  
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**TANIGUCHI MASAHIDE;  
LAGREF JEAN-JACQUES y  
KALLENBERG KLAUS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 734 098 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

Método de producción de agua

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de generación de agua dulce para obtener permeado que tiene una baja concentración de agua cruda, como agua de mar y agua de río que contiene sal, agua subterránea, agua de lago y agua tratada con agua residual, que utiliza un módulo de membrana semipermeable, y más específicamente, se refiere a un método de generación de agua dulce para obtener agua dulce de manera estable a bajo coste mientras se inhibe que el módulo de membrana semipermeable sufra degradación oxidativa.

**Antecedentes**

En los últimos años, la escasez de recursos hídricos se ha vuelto más grave y se ha estudiado la explotación de recursos hídricos no utilizados hasta ahora. Entre estos estudios, se ha prestado especial atención a la llamada desalinización del agua de mar, en concreto, las tecnologías para producir agua potable a partir del agua de mar que, aunque es más familiar para los seres humanos, no se ha podido utilizar sin tratamiento, y se han reutilizado aún más las tecnologías de purificación de aguas negras o aguas residuales y conversión de las aguas residuales así tratadas en agua dulce. La desalinización de agua de mar hasta ahora se ha puesto en uso con un énfasis particular en los procesos térmicos en la región del Oriente Medio, que es extremadamente pobre en recursos hídricos y muy rica en recursos térmicos atribuibles al petróleo, mientras que en regiones pobres en fuentes de calor distintas de la región de Oriente Medio se ha adoptado la desalinización de agua de mar con tecnología de ósmosis inversa que tiene una alta eficiencia energética. Los avances recientes de la tecnología de ósmosis inversa han estado avanzando con la mejora de la fiabilidad y la reducción de costes, y la construcción de plantas de desalinización de agua de mar que adoptan la tecnología de ósmosis inversa ha avanzado en muchas regiones, incluida la región de Oriente Medio, y ahora muestra un aspecto de diversificación internacional. La reutilización de aguas negras o aguas residuales está comenzando a aplicarse a los distritos que carecen de fuentes de agua dulce, como las áreas urbanas y las regiones industriales en el interior o a lo largo de las costas, y las regiones en las que la cantidad de descarga está limitada debido a la severa regulación de los efluentes. En los países insulares pobres en recursos hídricos, especialmente Singapur, después del tratamiento de las aguas residuales generadas en el país, el agua tratada se mantiene en depósitos sin descargarse en el mar y regenerarse a un nivel de agua potable mediante el uso de membranas de ósmosis inversa. De esta manera, se ha abordado la escasez de agua.

La tecnología de ósmosis inversa aplicada a la desalinización de agua de mar y la reutilización de aguas negras o aguas residuales permite la producción de agua desalada aplicando una presión mayor que la presión de ósmosis a agua que contiene solutos, como sales, y obligando al agua a pasar a través de la membrana semipermeable. Esta tecnología permite obtener agua potable a partir de agua de mar, agua salobre y agua que contiene contaminantes dañinos, y se ha utilizado para la producción de agua ultrapura industrial, tratamiento de aguas residuales, recuperación de objetos de valor, etc.

Las operaciones estables de una planta de desalinización que utilizan membranas de ósmosis inversa requieren un pre-tratamiento adecuado a la calidad del agua de agua cruda tomada en la planta. Un pre-tratamiento insuficiente provoca la degradación de las membranas de ósmosis inversa o el crecimiento de incrustaciones (contaminaciones en la superficie o en el interior de la membrana de ósmosis inversa), por lo que tienden a volverse difíciles las operaciones estables. En casos específicos donde las sustancias químicas como una causa potencial de degradación de las membranas de ósmosis inversa penetran en las membranas de ósmosis inversa, existe la preocupación de que las membranas de ósmosis inversa puedan caer en una situación fatal que no puedan restaurarse incluso con la limpieza. Más específicamente, dichas sustancias químicas pueden descomponer las capas funcionales de las membranas de ósmosis inversa (porciones que desarrollan sus funciones de ósmosis inversa) para reducir la capacidad de las membranas de separar el agua y los solutos.

Por otro lado, incluso si se lleva a cabo un pre-tratamiento suficiente, no será fácil impedir que las tuberías se formen incrustaciones. Para ser más específicos, existen dos problemas, si se categorizan ampliamente.

Un primer problema consiste en la bioincrustación. La bioincrustación es un fenómeno en que posiblemente se desarrollan biopelículas en todas partes, desde el interior de las tuberías de admisión hasta el interior de los módulos de ósmosis inversa mediante operaciones a largo plazo, lo que provoca una obstrucción a las operaciones estables. Por esta razón, ha sido una práctica común dosificar un oxidante barato como el ácido hipocloroso, de forma continua o intermitente para retardar la formación de biopelículas (ver Documento no de patente 1). Sin embargo, dicho oxidante tiende a provocar daño a las capas funcionales de las membranas de ósmosis inversa (segundo problema). En particular, las membranas de ósmosis inversa, incluida la poliamida, que es la principal de las membranas de ósmosis inversa, son susceptibles de degradación oxidativa (véase el Documento no de patente 2). Por lo tanto, la inhibición de la formación de biopelículas mediante el uso de un oxidante termina antes del tratamiento con membranas de ósmosis inversa, y el oxidante se neutraliza con un reductor de modo que, como se describe en el Documento no de patente 3, el potencial de oxidación-reducción del agua de alimentación de las

membranas de ósmosis inversa se mantienen a 350 mV o menos, por lo que las membranas de ósmosis inversa están protegidas contra daños. Casualmente, las membranas de ósmosis inversa se limpian por separado con un bactericida que no ejerce ningún efecto perjudicial sobre las membranas de ósmosis inversa.

5 Sin embargo, se ha informado (en el Documento no de patente 4) que, en los casos en que los metales de transición están contenidos en el agua de alimentación (agua pretratada) de las membranas de ósmosis inversa, incluso cuando se realiza una neutralización suficiente con un reductor antes del tratamiento con membranas de ósmosis inversa, los metales de transición desarrollan su acción catalítica y producen sustancias oxidadas en el interior de las membranas de ósmosis inversa, lo que provoca la degradación oxidativa de las membranas de ósmosis inversa.

10 Con el fin de prevenir dicha degradación oxidativa, se requiere usar agua cruda sin metales de transición o eliminar a fondo los metales de transición del agua cruda. Si bien las concentraciones de metales de transición en el agua de mar son muy bajas y en muchos casos no causan problemas, la posibilidad de la presencia de metales de transición en las aguas residuales es naturalmente alta. También puede haber casos en los que incluso el agua de mar contenga metales de transición procedentes de vetas o aguas subterráneas, y no hace falta decir que se debe tener cuidado para evitar la contaminación del agua pretratada con metales de transición; aun así, puede haber casos en los que las tuberías, los elementos de pre-tratamiento (por ejemplo, medios de filtro de arena) y los floculantes contengan metales de transición como impurezas. Por lo tanto, es difícil evitar completamente que los metales de transición penetren en las membranas de ósmosis inversa. Como método para prevenir la degradación oxidativa, generalmente se ha llevado a cabo la dosificación de un reductor en una cantidad excesiva. Sin embargo, se ha informado (véase el Documento no de patente 5) que la dosificación de un reductor en una cantidad excesiva podría generar bioincrustaciones mediante el uso del reductor como alimento para microorganismos. Como resultado, se hace necesario el uso en gran cantidad de un agente de limpieza para operaciones estables. En otras palabras, la adopción de dicho método conlleva dificultades en operaciones estables o un aumento en los costes de operación.

20 Como contramedidas, se ha hecho una propuesta para evitar que se desarrolle un estado oxidado en el interior de las membranas de ósmosis inversa al restringir la dosificación de reductor mientras se monitoriza el potencial de oxidación-reducción de un concentrado de membranas de ósmosis inversa (ver el Documento de Patente 1) y una propuesta para inhibir la bioincrustación mediante el uso de un reductor orgánico o a base de fósforo (ver Documento de Patente 2). Sin embargo, el potencial de oxidación-reducción del concentrado no es tan alto en sensibilidad, y por lo tanto no es fácil proteger totalmente las membranas de ósmosis inversa solo al monitorizar el potencial de oxidación-reducción. Por encima de todo, la simple monitorización del condensado permite detectar una condición anormal solo después de que el interior de las membranas de ósmosis inversa haya caído en un estado oxidado y, por lo tanto, las membranas de ósmosis inversa tengan un tiempo durante el cual se encuentren en un estado oxidado, aunque el tiempo sea corto. En términos de la imposibilidad de proteger las membranas de ósmosis inversa, a menos que se dosifique una cantidad excesiva de reductor, no se puede decir con el tiempo que el uso de reductores orgánicos o basados en fósforo sea superior en funcionalidad a los agentes neutralizantes de oxidantes actualmente en uso. Además, a menos que se utilicen diferentes variedades de reductores, no se puede conseguir el efecto de inhibir la bioincrustación. Por lo tanto, estas dos contramedidas todavía tienen problemas con el coste operativo y la operabilidad estable.

#### 40 **Documentos de la técnica anterior**

Documento de patente

Documento de Patente 1: JP-A-09-057076

45 Documento de Patente 2: JP-A-2007-90288, reivindicación 1, párrafo 0010

Documento de Patente 3: WO2012/144384 A1

Documentos no de patente

50 Documento no de patente 1: M. Furuichi et al., "Over-Eight-year Operation and Maintenance of 40,000 m<sup>3</sup>/day Seawater OR Plant in Japan," Proc. Of IDA World Congress, SP05-209 (2005)

Documento no de patente 2: Uemura Tadahiro et al., "Chlorine Resistance of Reverse Osmosis Membrane and Change in Membrane Structure and Performance Caused by Chlorination Degradation," Nippon Kaisui Gakkai-shi, vol. 57, No. 3 (octubre, 2012)

55 Documento no de patente 3: Toray Reverse Osmosis Membrane Handling Manual: Operation, Maintenance and Handling Manual for Membrane Elements (octubre, 2012)

Documento no de patente 4: Yosef Ayyash et al., "Performance of reverse osmosis membrane in Jaddah Phase I plant," Desalination 96, 215-224 (1994)

60 Documento no de patente 5: M. Nagai et al., "SWRO Desalination for High Salinity," Proc. of IDA World Congress, DB09-173 (2009)

#### **Sumario de la invención**

#### **Problemas a resolver por la invención**

65 Un objetivo de la invención es proporcionar un método de generación de agua dulce para obtener un permeado que

tenga una baja concentración de agua cruda, como agua de mar y agua de río que contiene sal, agua subterránea, agua de lago y aguas residuales tratadas, utilizando un módulo de membrana semipermeable, y más específicamente, para proporcionar un método de generación de agua dulce para obtener agua dulce de manera estable a bajo coste mientras se inhibe que el módulo de membrana semipermeable sufra degradación oxidativa.

5

### **Medios para resolver los problemas**

Para resolver los problemas descritos anteriormente, la presente invención tiene las características especificadas en la reivindicación independiente del método 1. Las características opcionales del método son las especificadas en las reivindicaciones dependientes 2-12.

10

### **Ventaja de la invención**

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener de forma estable agua dulce mediante la desalinización del agua de mar, en particular el agua de mar que tiene una alta concentración, como el agua de mar en la región del Oriente Medio, al tiempo que se impide que las membranas de ósmosis inversa sufran degradación y formación de incrustaciones.

15

Además, la presente invención permite obtener de manera estable agua dulce a bajo coste utilizando agua cruda, como agua de mar y agua de río que contiene sal, agua subterránea, agua de lago, aguas tratadas con aguas negras y agua tratada con aguas residuales, al tiempo que inhibe la contaminación del dispositivo de membrana semipermeable y la degradación y formación de incrustaciones de módulos de membrana semipermeable.

20

### **Breve descripción de los dibujos**

25

La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso de un ejemplo de dispositivo de separación de membrana semipermeable (no de acuerdo con la invención).

La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso de otro ejemplo de dispositivo de separación de membrana semipermeable que utiliza dos tipos de agua cruda, a la que se aplica el método de generación de agua dulce de la presente invención.

30

La Figura 3 es un diagrama de flujo de proceso de otro ejemplo de dispositivo de separación de membrana semipermeable en el que un concentrado obtenido tratando nuevamente un permeado por una membrana semipermeable se somete a reflujos a agua cruda, y al que se aplica el método de generación de agua dulce de la presente invención.

35

### **Modo para llevar a cabo la invención**

Los ejemplos y las realizaciones preferidas de la presente invención se ilustran a continuación con referencia a los dibujos. Sin embargo, el alcance de la invención no debe interpretarse como limitado a estas realizaciones.

40

Un ejemplo de un dispositivo de separación de membrana semipermeable al que se aplica el método de generación de agua dulce de la presente invención se muestra en la Figura 1. En el dispositivo de separación de membrana semipermeable mostrado en la Figura 1, el agua cruda se deja fluir a través de una línea de agua cruda 1 y una vez almacenada en un tanque de agua cruda 2, se introduce a una unidad de pretratamiento 4 mediante una bomba de alimentación de agua cruda 3 y se somete a pretratamiento. El agua pretratada se hace pasar a través de un tanque intermedio 5, una bomba de alimentación de agua pretratada 6 y un filtro de seguridad 7, presurizado por una bomba de refuerzo 8, y a continuación se separa en un permeado y un concentrado por una unidad de membrana semipermeable 9 que incluye un módulo de membrana semipermeable. Se permite que el permeado fluya a través de una línea de permeado 10 y se almacene en un tanque de agua 12. El concentrado se deja fluir a través de una línea de concentrado 11 y se descarga en el exterior del sistema después de que su energía de presión se recupere mediante una unidad de recuperación de energía 13.

45

50

Un inhibidor de la formación de incrustaciones que tiene una función reductora de acuerdo con la presente invención se dosifica de manera intermitente o continua, por ejemplo, a través de una línea de inyección de agente químico 15g para mantener el potencial de oxidación-reducción (POR) o la concentración de cloro a un valor de umbral o inferior. A la luz del propósito de dosificar un inhibidor de la formación de incrustaciones, se requiere la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones en todo momento en condiciones en que se predice la posibilidad de incrustación a partir de la temperatura del agua, las concentraciones de los constituyentes de incrustaciones, la fuerza iónica, el pH, etc. al tiempo que no es necesario cuando no hay o hay una pequeña posibilidad de formación de incrustaciones. En este último caso, es posible reducir el coste de dosificación de productos químicos mediante la dosificación de reductores de precio relativamente bajo que no tienen función inhibidora de formación de incrustaciones, además de la dosificación de inhibidores de la formación de incrustaciones. Sin embargo, con el fin de llevarlo a cabo, se hace necesario realizar mediciones de las temperaturas del agua, las concentraciones de los constituyentes de incrustaciones, la fuerza iónica y el pH en tiempo real sin demora, y además determinar si es necesaria o no la dosificación de inhibidores de la formación de incrustaciones en respuesta a la invasión instantánea por oxidantes y metales de transición que inducen la oxidación, y por lo tanto puede ir acompañado de

60

65

dificultades en la gestión de la operación. Bajo dichas circunstancias, aunque implica gastos relacionados con los inhibidores de la formación de incrustaciones, es una realización preferida la adopción en todo momento del método de dosificación de inhibidores de la formación de incrustaciones porque permite la inhibición de la degradación oxidativa y la incrustación con facilidad y fiabilidad.

5 Los electrómetros de oxidación-reducción (o los medidores de concentración de cloro), aunque no están particularmente restringidos en cuanto a sus ubicaciones de instalación y su número, generalmente se instalan en una pluralidad de ubicaciones. Como ejemplo preferido, se puede mencionar un método en el que se instala un electrómetro de reducción de oxidación 14a y se realizan mediciones para determinar si la dosificación de reductor para la neutralización de oxidante a través de una línea de inyección de agente químico 15d es necesaria y posteriormente, la cantidad de reductor a dosificar se controla mediante al menos uno de los electrómetros de oxidación-reducción 14b, 14c y 14d.

15 Al adoptar un método de este tipo, se hace posible alcanzar un objetivo de la presente invención, en concreto, inhibir eficazmente la formación de incrustaciones sobre superficies de membrana semipermeable y la degradación oxidativa de las membranas semipermeables.

20 Más específicamente, incluso en los casos en que no se pueden detectar en línea los oxidantes en el agua cruda, o de manera equivalente, los potenciales de oxidación-reducción son suficientemente bajos o las concentraciones de halógeno no se pueden detectar con los reactivos DPD, sin embargo, pueden estar presentes metales de transición en el agua cruda, las tuberías y el ambiente de pre-tratamiento y puede producirse su elución e incurrir en un riesgo de producir sustancias oxidantes en la superficie de una membrana semipermeable. La aplicación de la presente invención a dichos casos permite la inhibición de la degradación oxidativa de las membranas semipermeables.

25 En este caso, aunque es preferible que el potencial de oxidación-reducción a mantener sea, por ejemplo, de 350 mV o más bajo, en concreto, el valor convencional especificado anteriormente para el manejo operativo de las membranas de ósmosis inversa basadas en poliamida, dicho valor numérico es un valor especificado con la intención de mantener la seguridad con fiabilidad. Por lo tanto, incluso en el caso de que el valor del potencial de oxidación-reducción sea un poco mayor que el valor convencional, casi no hay problema si dicho valor se mantiene solo durante un tiempo corto. Además, dado que el valor del potencial de oxidación-reducción cambia según el tipo de membranas utilizadas, es posible elegir empíricamente un valor de umbral del potencial de oxidación-reducción un poco más bajo o más alto que el valor convencional.

35 Además, dado que los inhibidores de la formación de incrustaciones son más complicados en el proceso de fabricación que los reductores usados habitualmente y, por lo tanto, se vuelven costosos, se prefiere que, para minimizar su uso, el potencial de oxidación-reducción del agua cruda y la concentración de oxidante en el agua cruda se mida por adelantado y se dosifique por adelantado un reductor de bajo precio como auxiliares cuando sea necesario. Específicamente, según la invención, un reductor se dosifica después de la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones. También se puede dosificar antes y después de la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones. Como resultado de los estudios intensivos realizados por los presentes inventores, se ha comprobado que la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones antes de la dosificación de un reductor en particular fue muy favorable porque el inhibidor de la formación de incrustaciones puede capturar metales de transición por adelantado por su efecto de prevenir la deposición (formación de incrustaciones) de metales de transición para dar como resultado una inhibición eficaz contra la formación de sustancias oxidantes bajo la acción de metales de transición y reductores. La dosificación de un reductor solo después de la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones es especialmente ventajosa en términos de costes para las instalaciones, ya que permite la integración de las instalaciones de dosificación en un solo sistema. Aunque también es posible inhibir la formación de sustancias oxidantes, que es la esencia de la invención, incluso cuando un reductor se dosifica solo antes de la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones, siempre que el inhibidor de la formación de incrustaciones se administre inmediatamente después de la dosificación del reductor, es necesario aumentar un poco la cantidad del inhibidor de la formación de incrustaciones a dosificar. Por supuesto, es correcto que un reductor se divida en dos porciones y se administre antes y después de la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones, respectivamente. En cuanto a las condiciones específicas para la dosificación del inhibidor de la formación de incrustaciones y el reductor, las condiciones en las que el potencial de oxidación-reducción del agua de alimentación de un módulo de membrana semipermeable es de 100 mV a 500 mV o la concentración de halógeno residual del mismo se encuentra desde el límite de detección a 0,2 mg/l, en particular las condiciones en que el potencial de oxidación-reducción es de 100 mV a 350 mV, son altamente preferibles porque permiten la inhibición de la degradación oxidativa de las membranas semipermeables.

60 Los ejemplos de agua cruda adecuada para la presente invención incluyen agua que incluye, como ingrediente principal de la misma, agua de mar, agua salobre, agua de río, agua subterránea, agua residual o sus aguas tratadas. Entre ellas, se prefiere especialmente el agua que incluye, como su ingrediente principal, agua de mar o agua salobre. Debido a que dichas aguas contienen altas cantidades de metales alcalinotérreos, iones sulfato e iones carbonato que conllevan un riesgo considerable de generar incrustaciones, es adecuada la dosificación continua del inhibidor de la formación de incrustaciones para dichas aguas. En particular, es preferible que la dosificación del inhibidor de la formación de incrustaciones en dichas aguas se aplique a los casos en que la relación

de recuperación (relación de la cantidad de permeado a la cantidad de agua cruda) se encuentre dentro del intervalo del 30 % al 90 %. En el caso de utilizar agua de mar en particular, es muy preferible la aplicación con una relación de recuperación que oscila entre el 45 % y el 60 % porque el coste del pre-tratamiento y el coste de la energía pueden reducirse de manera integral. En este caso, es preferible que la concentración total de sólidos disueltos (SDT) en el concentrado sea del 6 % en peso al 10 % en peso. Dichas condiciones son adecuadas para los casos de uso no solo de agua de mar sino también de agua salobre en caso de que se requiera la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones. En el caso del agua salobre, es preferible que la concentración total de sólidos disueltos (SDT) en el concentrado sea del 0,1 % en peso al 1 % en peso.

Además, en vista de la prevención de la degradación oxidativa de las membranas de ósmosis inversa, es decir, un objetivo de la presente invención, es apropiado que se aplique la dosificación de un inhibidor de la formación de incrustaciones y un reductor a los casos en que el agua cruda o el agua pretratada tiene, al menos temporalmente, el potencial de oxidación-reducción de 350 mV o más antes de que dicha agua se introduzca a los módulos de membrana de ósmosis inversa, es decir, los casos en que el agua de alimentación conlleva un riesgo de degradación oxidativa de las membranas de ósmosis inversa.

Además, es preferible que un oxidante se dosifique positivamente a la línea o líneas de la tubería de admisión, durante el pre-tratamiento, o similar. En otras palabras, la dosificación del oxidante se aplica preferiblemente al caso de realizar una limpieza por esterilización. Específicamente, es preferible que el oxidante se dosifique durante la introducción de agua o pre-tratamiento, y el reductor se dosifique en un lugar corriente abajo del mismo y también corriente arriba de un módulo de membrana semipermeable. La dosificación del reductor tiene lugar después de la dosificación del inhibidor de la formación de incrustaciones.

Además, la presente invención es particularmente eficaz para casos en los que existe un riesgo de contaminación de metales de transición en el agua de alimentación de una membrana de ósmosis inversa. Más específicamente, la aplicación de la presente invención tiene un gran efecto en los casos en que el agua cruda o el agua pretratada contiene metales de transición en una cantidad de 0,001 mg/l o más, particularmente de 0,01 mg/l o más. Casualmente, los ejemplos de metales de transición a los que se aplica la presente invención de manera apropiada o equivalente, metales de transición que probablemente contribuyan a la degradación oxidativa de las membranas de ósmosis inversa, incluyen Fe (II/III), Mn (II), Mn (III), Mn (IV), Cu (I/II), Co (II/III), Ni (II) y Cr (II/III/IV/VI).

Además, el agua cruda adecuada para la presente invención es, por ejemplo, agua mezclada con agua residual concentrada obtenida por el reciclaje de aguas residuales de otra línea de desalinización (una segunda línea de agua cruda 16, un tanque de agua cruda 2b, una bomba de refuerzo 8b, una unidad de membrana semipermeable 9b, una línea de permeado 10b y una línea de concentrado 11b), como se muestra en la Figura 2. Este caso es favorable en vista de la eficiencia porque, al dosificar un inhibidor de la formación de incrustaciones que tiene una función reductora de acuerdo con la presente invención a través de una línea de inyección de agente químico 15h, la dosificación del inhibidor de incrustación a través de una línea de inyección de agente químico 15g puede reducirse en gran cantidad o eliminarse. Como ejemplo representativo de dicho proceso, se puede mencionar el documento de patente WO 2011-021415.

Además, en un proceso de permeado en dos etapas, como se muestra en la Figura 3, en muchos casos el concentrado de la segunda etapa es más bajo en concentración que el agua cruda. Por consiguiente, no son pocos los casos en que se adopta el método de reflujo y mezcla del concentrado con agua cruda para disminuir la concentración del agua cruda. En la segunda etapa del presente documento, hay casos en que el pH se eleva con el propósito de mejorar la relación de recuperación y la relación de eliminación de boro; como resultado, se producen casos donde se tiende a generar la formación de incrustaciones. Por consiguiente, hay no pocos casos en los que se haga uso adicional de un inhibidor de la formación de incrustaciones en la segunda etapa. En estos casos, el inhibidor de la formación de incrustaciones se mezcla con agua cruda, y a continuación se introduce en una membrana de ósmosis inversa de la primera etapa. Por lo tanto, el uso de un inhibidor de la formación de incrustaciones que tiene una función reductora como inhibidor de la formación de incrustaciones de la segunda etapa a través de la aplicación de la presente invención da lugar al control de la oxidación de la membrana de ósmosis inversa de la primera etapa.

Como ejemplo de dicho proceso, se puede mencionar el documento de patente JP-A-2007-152265.

Como inhibidor de la formación de incrustaciones que tiene una función reductora que es aplicable en la presente invención, son adecuados compuestos orgánicos basados en ácido fosforoso o compuestos orgánicos basados en ácido fosfónico.

En particular, es preferible que el inhibidor de la formación de incrustaciones sea un ácido orgánico que incluya al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido aminotris (metilfosfónico), dietiltriaina del ácido penta (metilfosfónico), hexaetilendiamina del ácido tetra (metilfosfónico), etilendiamina del ácido tetra (metilfosfónico), ácido 1-hidroxietilen-1,1-difosfónico y tetrametilendiamina del ácido tetra (metilfosfónico) o sus sales, y el inhibidor de la formación de incrustaciones tiene un peso molecular de 200 g/mol a 10.000 g/mol, más preferiblemente 200 g/mol a 1000 g/mol. No es deseable un peso molecular demasiado bajo del inhibidor de la

formación de incrustaciones porque existe el riesgo de que dicho inhibidor de la formación de incrustaciones pase a través de las membranas de ósmosis inversa y se filtre hacia el lado permeado, mientras que un peso molecular demasiado alto del inhibidor de la formación de incrustaciones también es poco deseable porque dicho inhibidor de la formación de incrustaciones se dosifica en una gran cantidad, y existe el riesgo de que el propio inhibidor de la formación de incrustaciones se convierta en una causa de formación de incrustaciones.

Además, es preferible que el inhibidor de la formación de incrustaciones aplicable en la presente invención contenga, como ingrediente auxiliar, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido polifosfórico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, hidruro de fósforo, óxido de fosfina, ácido ascórbico, catecol, catequina, polifenol, ácido gálico y sus derivados.

En el dispositivo de separación de membrana semipermeable según la presente invención, cuando sea necesario, es posible introducir y dosificar de forma intermitente o continua un oxidante para la limpieza por esterilización dentro del sistema a través de una línea de inyección de agente químico 15a.

Si bien el oxidante en el presente documento no está particularmente limitado, los más típicos incluyen sales alcalinas de ácido hipocloroso y ácido permangánico. Además de estas sales, los ejemplos de oxidante incluyen ácido hipocloroso, ácido clorhídrico, ácido perclórico, halógeno, ácido crómico y sales alcalinas de los mismos, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno.

Asimismo, cuando sea necesario, es posible dosificar un agente de ajuste de pH y un floculante necesario para el pre-tratamiento a través de las líneas de inyección de agente químico 15b y 15c.

En cuanto al agente de ajuste de pH, aunque no hay una restricción particular, habitualmente se utilizan el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio.

En cuanto al floculante, no hay una restricción particular, y se pueden usar floculantes catiónicos, floculantes aniónicos y las mezclas de dos o más variedades de floculantes según corresponda. Sin embargo, teniendo en cuenta la posible fuga de materia no floculada en la unidad de membrana semipermeable, es preferible utilizar floculantes aniónicos que tengan una gran repulsión hacia las cargas que generalmente posee la membrana semipermeable. En el caso de la aplicación de los floculantes catiónicos, ya que tienen la posibilidad de ser adsorbidos en la membrana semipermeable, se recomienda que se apliquen después de una verificación previa para comprobar la ausencia de problemas. Los floculantes catiónicos tienen cargas positivas, y siempre que tiendan a flocular selectivamente sustancias con carga negativa, no se imponen restricciones al respecto. En consecuencia, es posible utilizar, por ejemplo, floculantes inorgánicos, que son económicos y tienen una excelente capacidad para flocular partículas finas, y floculantes poliméricos orgánicos que, aunque caros, tienen un alto poder de floculación debido a que tienen un gran número de grupos funcionales. Los ejemplos adecuados de floculantes inorgánicos incluyen cloruro férrico, (poli)sulfato férrico, sulfato de aluminio y (poli)cloruro de aluminio. En el caso de la intención de usar el agua tratada para agua potable, en particular, existe la posibilidad de que la concentración de aluminio se convierta en un problema, y por lo tanto, se prefiere el uso de compuestos de hierro, en particular cloruro férrico de bajo precio. Los ejemplos de floculantes poliméricos representativos incluyen derivados de anilina, polietilenimina, poliamina, poliamida y poli(acrilamida) modificada con cationes. Por otra parte, al contrario que con los floculantes catiónicos, los floculantes aniónicos tienen cargas negativas, y no se imponen restricciones particulares al respecto, siempre que tiendan a flocular selectivamente sustancias con carga positiva. Los floculantes aniónicos de uso general son los floculantes orgánicos, como los floculantes poliméricos. Específicamente, el ácido algínico y la poli(acrilamida) son representativos de polímeros orgánicos naturales y floculantes poliméricos orgánicos, respectivamente. También son infinitamente preferibles en vista de su efecto.

El oxidante dosificado a través de una línea de inyección de agente químico 15a puede neutralizarse, por ejemplo, dosificando el reductor a través de una línea de inyección de agente químico 15d. Como resultado, la línea que va desde la toma de agua a los filtros de seguridad a través del pre-tratamiento puede someterse a una limpieza por esterilización.

El reductor utilizable en el presente documento no tiene restricciones particulares, pero es preferible que el reductor incluya al menos uno seleccionado del grupo que consiste en bisulfito de sodio, sulfito de sodio, metabisulfito de sodio y tiosulfato de sodio, que son altamente efectivos para neutralizar los oxidantes de tipo clorhídrico y permangánico que se describen más arriba.

Además, un agente de limpieza se introduce a través de una línea de inyección de agente químico 15f en una unidad de membrana semipermeable 9, por lo que se puede evitar la contaminación de la unidad de membrana semipermeable. A través de una línea de inyección de agente químico 15e, se puede dosificar un agente de ajuste de pH según sea necesario. Un aumento en el pH provoca un aumento en los grados de disociación de, por ejemplo, ácido bórico y ácido carbónico, por lo que se puede mejorar el rendimiento de eliminación en la unidad de membrana semipermeable. Sin embargo, existen casos en los que es probable que la formación de incrustaciones de sílice y la formación de incrustaciones de metales alcalinotérreos como el calcio, el magnesio y el bario generen una disminución de la relación de recuperación (relación de la cantidad de permeado a la cantidad de agua cruda) en la

unidad de membrana semipermeable 9 y, también se hace necesario aumentar la cantidad del inhibidor de la formación de incrustaciones a dosificar. Por consiguiente, el pH puede ajustarse con referencia al requisito de rendimiento y la eficiencia de costes.

- 5 Casualmente, en cuanto a los puntos de inyección de agentes químicos en la Figura 1, los agentes químicos pueden inyectarse en líneas o inyectarse en tanques, y no hay restricciones particulares. Además, a medida que surja la necesidad, es apropiado que se proporcionen agitadores, mezcladores estáticos o similares.

10 Como materiales para membranas semipermeables a los que se aplica la presente invención, se pueden usar materiales poliméricos tales como polímeros a base de acetato de celulosa, poliamida, poliéster, poliimida y polímeros de vinilo. Además, su estructura de membrana puede ser cualquiera de una membrana asimétrica que tiene una capa densa en al menos una superficie de la membrana y que tiene microporos, cuyo diámetro de poro se hace gradualmente más grande desde la capa densa hacia una parte interna de la membrana o la otra superficie, o una membrana compuesta que tiene una capa funcional extremadamente delgada formada en la capa densa de la membrana asimétrica y hecha de otro material.

15 Sin embargo, de dichas membranas, se prefieren las membranas compuestas que tienen una capa funcional hecha de poliamida ya que tiene una alta resistencia a la presión con una alta permeabilidad al agua y un alto rendimiento de eliminación de solutos, y además tiene un excelente potencial. Para obtener agua dulce a partir de soluciones acuosas de alta concentración, incluyendo el agua de mar en particular, es necesario aplicar una presión más alta que la presión de ósmosis. Por lo tanto, hay muchos casos que requieren la aplicación de una presión operativa de al menos 5 MPa en particular. Para mantener una alta permeabilidad al agua y un rendimiento de bloqueo contra dicha presión operativa, es apropiado que la membrana tenga una estructura en la que se use poliamida para su capa funcional y que la capa funcional esté sujeta por un soporte que incluya una membrana porosa o una tela no tejida. Adicionalmente, como membrana semipermeable de poliamida, es apropiada una membrana semipermeable compuesta que tiene, sobre un soporte, una capa funcional de poliamida reticulada obtenida por reacción de policondensación entre amina polifuncional y haluro de ácido polifuncional. Preferiblemente se forma una capa funcional de separación a partir de poliamida reticulada que tiene una alta estabilidad química a ácidos y álcalis, o a partir de un material que contiene la poliamida reticulada como componente principal de la misma. Es preferible que la poliamida reticulada se forme por reacción de policondensación interfacial entre la amina polifuncional y el haluro de ácido polifuncional, y al menos la amina polifuncional o el haluro de ácido polifuncional incluyen un compuesto trifuncional o superior. En este caso, el término amina polifuncional se refiere a amina que tiene al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios por cada molécula de la misma, y sus ejemplos incluyen aminas polifuncionales aromáticas tales como fenilendiamina y xililendiamina en las que cada núcleo de benceno tiene dos grupos amino situados en cualquiera de las posiciones orto, meta y para, 1,3,5-triaminobenceno, 1,2,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico; aminas alifáticas tales como etilendiamina y propilendiamina; y aminas polifuncionales alicíclicas tales como 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, piperazina, 1,3-bis(piperidil)propano y 4-aminometilpiperazina. De estas aminas, se prefieren las aminas polifuncionales aromáticas en consideración al rendimiento de separación selectiva, la permeabilidad y la resistencia térmica de la membrana. Como tales aminas polifuncionales aromáticas, se usan adecuadamente m-fenilendiamina, p-fenilendiamina y 1,3,5-triaminobenceno. Entre ellas, la m-fenilendiamina (en adelante abreviada como m-PDA) es más adecuada debido a su facilidad de manejo y disponibilidad. Estas aminas polifuncionales se pueden usar solas, o como mezclas de dos o más de ellas. El término haluro de ácido polifuncional se refiere a haluro de ácido que tiene al menos dos grupos carbonilo halogenados por cada molécula del mismo. Los ejemplos de un haluro de ácido trifuncional incluyen cloruro del ácido trimésico, tricloruro del ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico y tricloruro del ácido 1,2,4-ciclobutanotricarboxílico, y los ejemplos de un haluro de ácido bifuncional incluyen halogenuros de ácido bifuncional aromático, tales como el cloruro del ácido bifenildicarboxílico, dicloruro del ácido bifenilendicarboxílico, dicloruro del ácido azobencenodicarboxílico, cloruro del ácido tereftálico, cloruro del ácido isoftálico y cloruro del ácido naftalenodicarboxílico; haluros de ácidos bifuncionales alifáticos, tales como cloruro de adipilo y cloruro de sebacoilo; y haluros de ácido bifuncionales alicíclicos tales como dicloruro del ácido ciclopentanodicarboxílico, dicloruro del ácido ciclohexanodicarboxílico y dicloruro del ácido tetrahydrofurandicarboxílico. En consideración a la reactividad a las aminas polifuncionales, los haluros de ácido polifuncionales son preferiblemente cloruros de ácido polifuncionales, y en consideración al rendimiento de separación selectiva y resistencia térmica, los haluros de ácido polifuncionales son preferiblemente cloruros de ácido aromático polifuncionales. Entre ellos, se prefiere el cloruro del ácido trimésico en vista de la facilidad de disponibilidad y manejo. Estos haluros de ácido polifuncional se pueden usar solos o como mezclas de dos o más de los mismos. Los métodos para hacer que los grupos acilo alifáticos estén presentes en una capa funcional de separación no tienen restricciones particulares. Por ejemplo, se puede hacer que los grupos acilo alifáticos estén presentes en una capa funcional de separación a través de la formación de enlaces covalentes poniendo en contacto una solución de haluro de ácido alifático con la superficie de una capa funcional de separación formada por policondensación interfacial entre amina polifuncional y haluro de ácido polifuncional, o haciendo que el haluro de ácido alifático esté presente en el momento de la policondensación interfacial entre la amina polifuncional y el haluro de ácido aromático polifuncional.

65 Más específicamente, se puede realizar la formación de una capa funcional de separación de poliamida en una membrana de soporte microporosa de manera que una solución acuosa de amina polifuncional, una solución de solvente orgánico de haluro de ácido polifuncional y una solución de solvente orgánico de haluro de ácido alifático

C<sub>1-4</sub> diferentes de los anteriores se ponen en contacto entre sí sobre la membrana de soporte microporosa y se someten a policondensación interfacial, o de otra manera que una solución acuosa de amina polifuncional y una solución de solvente orgánico que contiene un haluro de ácido polifuncional y un haluro de ácido alifático C<sub>1-4</sub> diferente de los anteriores se ponen en contacto entre sí sobre la membrana de soporte microporosa y se someten a policondensación interfacial. En estos casos, los haluros de ácido alifático utilizables en la presente invención tienen un número de carbonos generalmente de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 4. Al aumentar el número de carbonos, los haluros de ácido alifático sufren una disminución en la reactividad debido a un aumento del impedimento estérico, o se vuelven difíciles de aproximar a los sitios de reacción del haluro de ácido polifuncional para producir no solo inhibición de la formación suave de la membrana sino también degradación en el rendimiento de la membrana. Los ejemplos de dicho haluro de ácido alifático incluyen cloruro de metanosulfonilo, cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de oxalilo, dicloruro del ácido malónico, dicloruro del ácido succínico, dicloruro del ácido maleico, dicloruro del ácido fumárico, cloruro de clorosulfonilacetilo y cloruro de N,N-dimetilaminocarbonilo. Se pueden usar solos o como mezclas de dos o más de ellos, pero se prefieren los que tienen cloruro de oxalilo como ingrediente principal porque permiten la formación de membranas equilibradas que tienen una estructura densa y, además, no sufren mucha degradación en la permeabilidad al agua. Sin embargo, la poliamida es susceptible de degradación oxidativa y puede resultar dañada por oxidantes como el ácido hipocloroso. La aplicación de la presente invención, por lo tanto, tiene un gran efecto sobre la protección eficaz de membranas semipermeables contra oxidantes.

Además, como ejemplo de tratamiento posterior para mejorar el rendimiento de la eliminación de iones de la membrana semipermeable de poliamida, se puede mencionar el tratamiento de contacto con cloro a corto plazo como se describe en la patente JP-A-2-115027. Hay casos en que este tratamiento se aplica en la desalinización de agua de mar, en particular como método para mejorar la relación de desalinización. Dichas membranas se ponen en contacto con oxidantes por adelantado y, por lo tanto, tienen una durabilidad inferior a la de los oxidantes de membranas que nunca se han sometido a un tratamiento de contacto con cloro durante la producción de las membranas o antes de utilizar las membranas para el proceso de generación de agua dulce. Por lo tanto, es preferible que se otorgue un control más exacto sobre el contacto con oxidantes, y por lo tanto la aplicación de la presente invención puede desarrollar un efecto significativo.

El soporte que incluye una membrana de soporte microporoso es una capa que sustancialmente no tiene ningún rendimiento de separación, y se proporciona con el propósito de dar resistencia mecánica a una capa funcional de separación de poliamida reticulada que tiene un rendimiento de separación sustancial. Como soporte, se puede mencionar uno que se obtiene formando una membrana de soporte microporosa sobre un material de base tal como tela o tela no tejida.

En cuanto a un material para la membrana de soporte microporoso, no hay restricciones particulares, y sus ejemplos incluyen homopolímeros de polisulfona, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, sulfuro de polifenileno y sulfuro sulfona de polifenileno y sus copolímeros. Estos homopolímeros y copolímeros se pueden usar solos o como mezclas de los mismos. Entre estos materiales, preferiblemente se usa la polisulfona porque tiene una alta estabilidad química, mecánica y térmica y facilidad de moldeo. Además, la membrana de soporte microporoso no tiene restricciones particulares en cuanto a su estructura, y puede tener una estructura tal que la membrana tenga microporos uniformes en el diámetro de los poros en toda su superficie frontal y posterior, o una estructura asimétrica tal que la membrana tenga microporos densamente compactados en un lado de su superficie y su diámetro de poro se incremente gradualmente desde esta superficie hacia la otra superficie. El tamaño de los microporos densamente compactados es preferiblemente de 100 nm o inferior. En este documento, para que la membrana semipermeable compuesta ejerza completamente su rendimiento, es apropiado que la permeabilidad al aire de su material base sea de 0,1 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · s o más, preferiblemente de 0,4 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · s a 1,5 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · s. Casualmente, la permeabilidad al aire se mide sobre la base del método de Frazier de acuerdo con la norma JIS L1096-2010. En cuanto a la tela no tejida utilizable, aunque tampoco tiene restricciones particulares, el uso de tela no tejida hecha de una mezcla de al menos dos tipos de fibras de poliéster cuya finura de fibra única es de 0,1 a 0,6 dtex, especialmente de 0,3 a 2,0 dtex, permite la formación de poros con diámetros de 10 μm o inferiores entre las fibras que forman el material base, por lo que se puede aumentar la fuerza para unir la membrana de soporte microporosa y la tela no tejida. Además, es preferible que la relación de poros que tienen diámetros de 10 μm o menos sea del 90 % o más. El término diámetro de poro utilizado en el presente documento es un valor medido basado en el método de punto de burbuja de acuerdo con la norma JIS K3832-1990.

Los elementos utilizados en los módulos de membrana semipermeable a los que se aplica la presente invención se pueden convertir en formas adaptadas apropiadamente con las formas de membrana de las membranas semipermeables. Las membranas semipermeables para su uso en la presente invención pueden ser membranas de fibra hueca, membranas tubulares o membranas de lámina plana, y los elementos no tienen restricciones particulares siempre que tengan cámaras de líquido en ambos lados de cada membrana semipermeable y permitan el paso de presión del líquido de una superficie a otra superficie de la membrana semipermeable. En el caso de las membranas de lámina plana, generalmente se utilizan del tipo de placa y marco con una estructura en la que se apilan una pluralidad de membranas semipermeables compuestas soportadas por marcos y del tipo al que se hace referencia como de tipo espiral. Dicho elemento se utiliza en un estado de alojamiento en una caja rectangular o cilíndrica. En los casos de membranas de fibra hueca y membranas tubulares, un elemento se construye colocando

una pluralidad de membranas semipermeables en una caja y sometiendo sus porciones finales a encapsulamiento para formar cámaras de líquidos. Como dispositivo de separación de líquidos, estos elementos se usan solos o en un estado en el que una pluralidad de elementos están conectados en serie o en paralelo.

- 5 De las formas de estos elementos, la más típica es la del tipo espiral. El elemento de este tipo es un elemento en un estado en el que se enrolla una membrana de separación de lámina plana junto con un miembro de canal del lado de alimentación y un miembro de canal del lado de permeación, y además una bobina para mejorar la resistencia a la presión, si es necesario, en torno a un tubo de recogida de agua en forma de espiral. Como miembro de canal del lado de alimentación, se puede usar un material en forma de red, un material en forma de malla, una lámina con ranuras o una lámina corrugada. Como el miembro del canal del lado de permeación, también se puede usar un material en forma de red, un material en forma de malla, una lámina con ranuras o una lámina corrugada.

- 10 El tubo de recogida de agua es un tubo que tiene una pluralidad de orificios en su periferia, y su material puede ser resina o metal, pero generalmente se usan plásticos, como la resina de norilo y la resina ABS, en vista del coste y la durabilidad. Como método para sellar las partes extremas de una membrana de separación, se usan adecuadamente métodos de unión. Los ejemplos de un adhesivo utilizable en el mismo incluyen adhesivos conocidos por el público, tales como adhesivos a base de uretano, adhesivos a base de epoxi y adhesivos de fusión en caliente.

- 15 Como pre-tratamiento realizado antes de suministrar agua cruda en un módulo de membrana semipermeable en la presente invención, se puede mencionar la eliminación de materia en suspensión y materia orgánica, esterilización y similares. Dicho pretratamiento hace posible evitar que se produzca una disminución en el rendimiento de la membrana semipermeable debido a su obstrucción y degradación. El pre-tratamiento específico se puede elegir según corresponda con referencia a las propiedades del agua cruda. Por ejemplo, en el caso de tratar agua cruda que contiene materia suspendida en gran cantidad, es apropiado dosificar un floculante como el policloruro de aluminio en el agua cruda y a continuación realizar una filtración de arena, y además, por ejemplo, realizar una filtración utilizando una membrana de microfiltración o una membrana de ultrafiltración que se forma agrupando una pluralidad de membranas de fibra hueca.

### 30 Ejemplos

Los efectos de la invención se han determinado utilizando un dispositivo de generación de agua dulce configurado de la siguiente manera.

- 35 Para empezar, se tomó agua de mar usando una bomba sumergible y se almacenó en un tanque de agua cruda. A continuación, como unidad de pre-tratamiento, se utilizaron dos módulos de membrana de fibra hueca de tipo presurizado (HFU-2008) fabricados por Toray Industries Inc., en los cuales las membranas eran membranas de ultrafiltración de fibra hueca hechas de fluoruro de polivinilideno con un peso molecular de corte de  $1,5 \times 10^5$  Da y cada una con un área de membrana de  $11,5 \text{ m}^2$ , y la cantidad total de agua cruda almacenada se filtró en un flujo de filtración de  $1,5 \text{ m}^3/\text{d}$  mediante el uso de una bomba de presión. El agua así tratada previamente se almacenó en un tanque de agua intermedio. Se proporcionó una unidad de membrana de separación con una bomba de lavado a contracorriente para introducir el filtrado desde un lado permeado al lado de alimentación de la membrana y un compresor para introducir aire desde la parte inferior de la unidad de membrana de separación al lado de alimentación de la membrana. Se llevó a cabo una filtración continua durante 30 minutos, a continuación se suspendió la filtración y se realizó una limpieza física de un minuto, en la cual se realizó un lavado a contracorriente con agua almacenada en el tanque de agua intermedio como agua de alimentación en un flujo de lavado a contracorriente de  $1,65 \text{ m}^3/\text{d}$  y una depuración con aire de la alimentación de  $14 \text{ l/min}$  de aire desde el fondo de la unidad de membrana de separación y posteriormente se descargaron las contaminaciones en la unidad de membranas de separación. A continuación la operación se devolvió a la filtración normal. Este ciclo de operación se repitió. Mientras se monitoriza en línea el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada almacenada en el tanque de agua intermedio, se le administró un inhibidor de la formación de incrustaciones. El agua resultante se pasó a través de un filtro de seguridad mediante una bomba de alimentación y a continuación se introdujo en una unidad de membrana semipermeable mediante una bomba de refuerzo, lo que generó agua dulce. La unidad de membrana semipermeable utilizada en el presente documento fue un elemento de membrana de ósmosis inversa fabricado por Toray Industries Inc. (TM810C), y se hizo funcionar en condiciones en las que el caudal de alimentación de OR fue de  $1,0 \text{ m}^3/\text{h}$  y el caudal de permeado fue de  $0,12 \text{ m}^3/\text{h}$  (tasa de recuperación: 12 %). Casualmente, la operación de la unidad de membrana semipermeable se continuó utilizando el filtrado almacenado en el tanque intermedio durante la ejecución de la limpieza física en la unidad de membrana de separación.

### 60 <Ejemplo 1>

- Las operaciones continuaron durante 3 meses. Se llevó a cabo la dosificación continua de un inhibidor de la formación de incrustaciones a base de ácido fosfónico disponible en el mercado con una concentración de  $1 \text{ mg/l}$  corriente arriba del módulo de membrana semipermeable. Durante las operaciones, el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada (obtenida después de la dosificación del inhibidor de la formación de incrustaciones) se mantuvo a  $350 \text{ mV}$  o menos. El potencial de oxidación-reducción de un concentrado de la membrana de ósmosis

inversa también se mantuvo a 350 mV o menos.

Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 10 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de modo que su concentración salina aumentó en 1,1 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial. El elemento de membrana de ósmosis inversa resultante se desmontó y se limpió con un ácido y un álcali; como resultado, su rendimiento, incluida la cantidad de agua dulce generada y la calidad del agua del permeado, se restauraron a los equivalentes iniciales. Además, de acuerdo con el análisis de ESCA realizado en la superficie de la membrana, no se detectó ningún enlace C-Cl y, de ello, se presume que no hubo degradación oxidativa atribuida al contacto con halógeno.

#### <Ejemplo 2>

Las operaciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por que el hipoclorito de sodio con una concentración de 1 mg/l y el sulfato de cobre con una concentración de 0,1 mg/l se dosificaron continuamente en agua cruda y bisulfito de sodio con una concentración de 3 mg/l de forma continua corriente arriba del tanque de agua intermedio. Durante las operaciones, el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada se mantuvo a 350 mV o menos. El potencial de oxidación-reducción de un concentrado de la membrana de ósmosis inversa también se mantuvo a 350 mV o menos.

Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 15 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de modo que su concentración salina aumentó en 1,2 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial, y además se sospechaba que se había generado bioincrustación en la superficie de la membrana. El elemento de membrana de ósmosis inversa resultante se desmontó y se limpió con un ácido y un álcali; como resultado, su rendimiento, incluida la cantidad de agua dulce generada y la calidad del agua del permeado, se restauraron a los equivalentes iniciales. Por lo tanto, se sugirió que la limpieza periódica con agentes químicos permite la restauración del rendimiento. Además, según el análisis de ESCA realizado en la superficie de la membrana, no se detectó ningún enlace C-Cl y, de ello, se presume que no hubo degradación oxidativa atribuida al contacto con halógeno.

#### <Ejemplo 3>

Las operaciones se realizaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto por que la concentración de bisulfito de sodio se varió a 2 mg/l, y el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada se mantuvo a 350 mV o menos como en el Ejemplo 2. Además, el potencial de oxidación-reducción de un concentrado de la membrana de ósmosis inversa también se mantuvo a 350 mV o menos como en el Ejemplo 2.

Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 5 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de modo que su concentración salina aumentó en 1,1 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial y, por lo tanto, se presumió que la bioincrustación se redujo en comparación con la del Ejemplo 2. El elemento resultante de la membrana de ósmosis inversa se limpió con agentes químicos, por lo que su rendimiento, incluida una cantidad de agua dulce generada y la calidad del agua del permeado, se restableció a los equivalentes iniciales como en el Ejemplo 2, y no hubo ningún signo que apunte a la degradación oxidativa en la superficie de la membrana.

#### <Ejemplo 4>

Las operaciones se realizaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto por que el inhibidor de la formación de incrustaciones a base de ácido fosfónico se dosificó antes y después de la dosificación de bisulfito de sodio. Los resultados sobre el rendimiento de la membrana después de las operaciones, el rendimiento de la membrana después de la limpieza y el signo que apunta a la degradación oxidativa de la membrana fueron los mismos que en el Ejemplo 3.

#### <Ejemplo 5>

Las operaciones se realizaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto por que el inhibidor de la formación de incrustaciones basado en ácido fosfónico se dosificó solo después de la dosificación de bisulfito de sodio. Durante las operaciones, el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada se mantuvo casi a 350 mV o menos, pero en ocasiones, el agua pretratada tenía un potencial de oxidación-reducción superior a 350 mV, y un concentrado de la membrana de ósmosis inversa a veces también tenía un potencial de oxidación-reducción más allá de 350 mV.

Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 5 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de modo que su concentración salina aumentó en 1,1 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial, y se redujo aún más la bioincrustación. Al desmontar el elemento resultante de la membrana de ósmosis inversa y limpiar con agentes

químicos, el rendimiento de la cantidad de agua dulce generada se restableció a los equivalentes iniciales, pero la concentración salina del permeado permaneció casi igual, es decir, casi 1,1 veces tan alta como la de la etapa inicial. Además, el análisis de ESCA realizado en la superficie de la membrana mostró la presencia de un enlace C-Cl, y de ello se sospechó que la oxidación oxidativa fue causada por el oxidante a base de cloro.

5

#### **<Ejemplo comparativo 1>**

Las operaciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por que no se administró un inhibidor de la formación de incrustaciones. Durante las operaciones, el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada se mantuvo a 350 mV o menos, pero con frecuencia ocurrió que un concentrado de la membrana de ósmosis inversa tenía un potencial de oxidación-reducción de más de 350 mV, y de ello se sospechó que la superficie de la membrana de ósmosis inversa estaba en un estado oxidado.

10

Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 10 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de manera que la concentración salina aumentó 1,3 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial. Al desmontar el elemento resultante de la membrana de ósmosis inversa y limpiar con un ácido y un álcali, el rendimiento de la cantidad de agua dulce generada se restableció al equivalente inicial, pero la concentración salina del permeado se restauró a solo 1,2 veces del rendimiento inicial. Además, el análisis de ESCA realizado en la superficie de la membrana mostró la presencia de un enlace C-Cl, y de ello se sospechó que la oxidación oxidativa fue causada por el oxidante a base de cloro.

15

20

#### **<Ejemplo comparativo 2>**

Las operaciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por que el inhibidor de la formación de incrustaciones dosificado continuamente se cambió por un inhibidor de la formación de incrustaciones basado en ácido carboxílico disponible en el mercado. Durante las operaciones, el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada se mantuvo a 350 mV o menos, pero con frecuencia ocurrió que un concentrado de la membrana de ósmosis inversa tenía un potencial de oxidación-reducción de más de 350 mV, y de ello se sospechó que la superficie de la membrana de ósmosis inversa estaba en un estado oxidado.

25

30

Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 12 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de manera que la concentración salina aumentó 1,3 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial. Al desmontar el elemento resultante de la membrana de ósmosis inversa y limpiar con un ácido y un álcali, el rendimiento de la cantidad de agua dulce generada se restableció al equivalente inicial, pero la concentración salina del permeado se restauró a solo 1,2 veces del rendimiento inicial. Además, el análisis de ESCA realizado en la superficie de la membrana mostró la presencia de un enlace C-Cl, y de ello se sospechó que la oxidación oxidativa fue causada por el oxidante a base de cloro.

35

40

#### **<Ejemplo comparativo 3>**

Las operaciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto por que no se administró un inhibidor de la formación de incrustaciones. Durante las operaciones, el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada se mantuvo a 350 mV o menos, pero con frecuencia ocurrió que un concentrado de la membrana de ósmosis inversa tenía un potencial de oxidación-reducción de más de 350 mV, y de ello se sospechó que la superficie de la membrana de ósmosis inversa estaba en un estado oxidado.

45

Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 20 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de manera que la concentración salina aumentó 1,3 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial. Al desmontar el elemento resultante de la membrana de ósmosis inversa y limpiar con un ácido y un álcali, el rendimiento de la cantidad de agua dulce generada se restableció al equivalente inicial, pero la concentración salina del permeado se restauró a solo 1,2 veces del rendimiento inicial. Además, el análisis de ESCA realizado en la superficie de la membrana mostró la presencia de un enlace C-Cl, y de ello se sospechó que la oxidación oxidativa fue causada por el oxidante a base de cloro.

50

55

#### **<Ejemplo comparativo 4>**

Las operaciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto por que el inhibidor de la formación de incrustaciones dosificado continuamente se varió a un inhibidor de la formación de incrustaciones basado en ácido carboxílico disponible en el mercado. Durante las operaciones, el potencial de oxidación-reducción del agua pretratada se mantuvo a 350 mV o menos, pero con frecuencia ocurrió que un concentrado de la membrana de ósmosis inversa tenía un potencial de oxidación-reducción de más de 350 mV, y de ello se sospechó que la superficie de la membrana de ósmosis inversa estaba en un estado oxidado.

60

65

- Después de las operaciones, el elemento de membrana de ósmosis inversa puesto en uso mantuvo una reducción del 20 % en la cantidad de agua dulce generada, y el permeado obtenido se degradó de manera que la concentración salina aumentó 1,3 veces en comparación con el permeado obtenido en la etapa inicial. Al desmontar el elemento resultante de la membrana de ósmosis inversa y limpiar con un ácido y un álcali, el rendimiento de la
- 5 cantidad de agua dulce generada se restableció al equivalente inicial, pero la concentración salina del permeado se restauró a solo 1,2 veces del rendimiento inicial. Además, el análisis de ESCA realizado en la superficie de la membrana mostró la presencia de un enlace C-Cl, y de ello se sospechó que la oxidación oxidativa fue causada por el oxidante a base de cloro.
- 10 Las condiciones para las operaciones y los resultados en ejemplos y ejemplos comparativos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1

Secuencia de dosificación	NaClO	CuSO <sub>4</sub>	Antes del inhibidor de la formación de incrustaciones	SBS	Después del inhibidor de la formación de incrustaciones	POR del agua de alimentación OR	POR del concentrado OR	Relación calidad del agua después de la limpieza de la limpieza	Señal que apunta a la degradación oxidativa
Ejemplo 1	ausente	ausente	a base de ácido fosfónico	ausente	ausente	<350 mV	<350 mV	1,0 veces	ausente
Ejemplo 2	1 mg/l	0,1 mg/l	a base de ácido fosfónico	3 mg/l	ausente	<350 mV	<350 mV	1,0 veces	ausente
Ejemplo 3	1 mg/l	0,1 mg/l	a base de ácido fosfónico	2 mg/l	ausente	<350 mV	<350 mV	1,0 veces	ausente
Ejemplo 4	1 mg/l	0,1 mg/l	a base de ácido fosfónico	2 mg/l	a base de ácido fosfónico	<350 mV	<350 mV	1,0 veces	ausente
Ejemplo 5	1 mg/l	0,1 mg/l	ausente	2 mg/l	a base de ácido fosfónico	<350 mV	ocasionalmente más de 350 mV	1,1 veces	presente
Ejemplo comparativo 1	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	<350 mV	ocasionalmente más de 350 mV	1,2 veces	presente
Ejemplo comparativo 2	ausente	ausente	a base de ácido carboxílico	ausente	ausente	<350 mV	ocasionalmente más de 350 mV	1,2 veces	presente
Ejemplo comparativo 3	1 mg/l	0,1 mg/l	ausente	3 mg/l	ausente	<350 mV	ocasionalmente más de 350 mV	1,2 veces	presente
Ejemplo comparativo 4	1 mg/l	0,1 mg/l	a base de ácido carboxílico	3 mg/l	ausente	<350 mV	ocasionalmente más de 350 mV	1,2 veces	presente

**Aplicabilidad industrial**

5 De acuerdo con la presente invención, es posible generar agua dulce de manera estable y eficiente manteniendo el potencial de oxidación-reducción de un condensado a un valor umbral o más bajo, mientras que impide que se genere la formación de incrustaciones dosificando de manera intermitente o continua un inhibidor de la formación de incrustaciones que tiene una función reductora corriente arriba de un módulo de membrana semipermeable.

**Descripción de números y signos de referencia**

- 10 1: línea de agua cruda
- 2 y 2b: tanque de agua cruda
- 3: bomba de alimentación de agua cruda
- 4: unidad de pretratamiento
- 5 y 5b: tanque de agua intermedio
- 15 6: bomba de alimentación de agua pretratada
- 7: filtro de seguridad
- 8, 8a y 8b: bomba de refuerzo
- 9, 9a y 9b: unidad de membrana semipermeable
- 10, 10a y 10b: línea de permeado
- 20 11, 11a y 11b: línea de concentrado
- 12, 12a y 12b: tanque de agua del producto
- 13 y 13a: unidad de recuperación de energía
- 14a a 14d: medidor de oxidación-reducción o medidor de concentración de cloro
- 15a a 15h: línea de inyección de agente químico
- 25 16: Segunda línea de agua cruda.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de generación de agua dulce, que comprende: introducir agua cruda o agua pretratada de la misma como agua de alimentación, aplicando una presión en un módulo de membrana semipermeable, usando una bomba de refuerzo (8, 8a, 8b), separando así el agua de alimentación en un concentrado y en un permeado que tiene una baja concentración, en el que un inhibidor de la formación de incrustaciones, que tiene una función reductora, se dosifica de manera intermitente o continua corriente arriba del módulo de membrana semipermeable, inhibiendo así la generación de incrustaciones y manteniendo un potencial de oxidación-reducción de al menos el agua de alimentación o del concentrado a un valor umbral o inferior, en el que al menos el agua de alimentación del módulo de membrana semipermeable o el concentrado tiene el potencial de oxidación-reducción de 100 mV a 500 mV o una concentración de halógeno de 0,2 mg/l o menor, en el que se dosifica un reductor después de dosificar el inhibidor de la formación de incrustaciones, y en el que se dosifica un oxidante durante la introducción o el pre-tratamiento de agua, y el reductor se dosifica en una ubicación corriente abajo y también corriente arriba del módulo de membrana semipermeable.
2. El método de generación de agua dulce según la reivindicación 1, en el que el inhibidor de la formación de incrustaciones es un compuesto orgánico a base de ácido fosforoso o un compuesto orgánico a base de ácido fosfónico.
3. El método de generación de agua dulce según la reivindicación 2, en el que el inhibidor de la formación de incrustaciones es un ácido orgánico, que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido aminotris (metilfosfónico), dietilentiaramina del ácido penta (metilfosfónico), hexaetilendiamina del ácido tetra (metilfosfónico), etilendiamina del ácido tetra (metilfosfónico), ácido 1-hidroxietilen-1,1-difosfónico y tetrametilendiamina del ácido tetra (metilfosfónico) o sus sales, y el inhibidor de la formación de incrustaciones tiene un peso molecular de 200 g/mol a 10.000 g/mol.
4. El método de generación de agua dulce según las reivindicaciones 2 o 3, en el que el inhibidor de la formación de incrustaciones contiene, como ingrediente auxiliar, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido polifosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfónico, hidruro de fósforo, óxido de fosfina, ácido ascórbico, catecol, catequina, polifenol, ácido gálico y sus derivados.
5. El método de generación de agua dulce según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agua cruda o el agua pretratada tiene, al menos temporalmente, el potencial de oxidación-reducción de 350 mV o superior.
6. El método de generación de agua dulce de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agua cruda o el agua pretratada contiene metales de transición en una cantidad de 0,001 mg/l o más.
7. El método de generación de agua dulce según la reivindicación 6, en el que los metales de transición incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Fe (II/III), Mn (II), Mn (III), Mn (IV), Cu (I/II), Co (II/III), Ni (II) y Cr (II/III/IV/VI).
8. El método de generación de agua dulce según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el potencial de oxidación-reducción de al menos el agua de alimentación o el concentrado se controla a 350 mV o menos, dosificando el inhibidor de la formación de incrustaciones.
9. El método de generación de agua dulce según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se dosifica un reductor antes de dosificar el inhibidor de la formación de incrustaciones.
10. El método de generación de agua dulce según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el potencial de oxidación-reducción del agua de alimentación se controla en un intervalo de 100 mV a 350 mV, dosificando el reductor.
11. El método de generación de agua dulce según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el reductor comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en bisulfito de sodio, sulfito de sodio, metabisulfito de sodio y tiosulfato de sodio.
12. El método de generación de agua dulce según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que un concentrado obtenido en otro módulo de membrana semipermeable, al que se dosificó un inhibidor de la formación de incrustaciones, que tiene una función reductora, se mezcla en el agua de alimentación, dosificando así el inhibidor de la formación de incrustaciones en el agua de alimentación.

*Fig. 1*

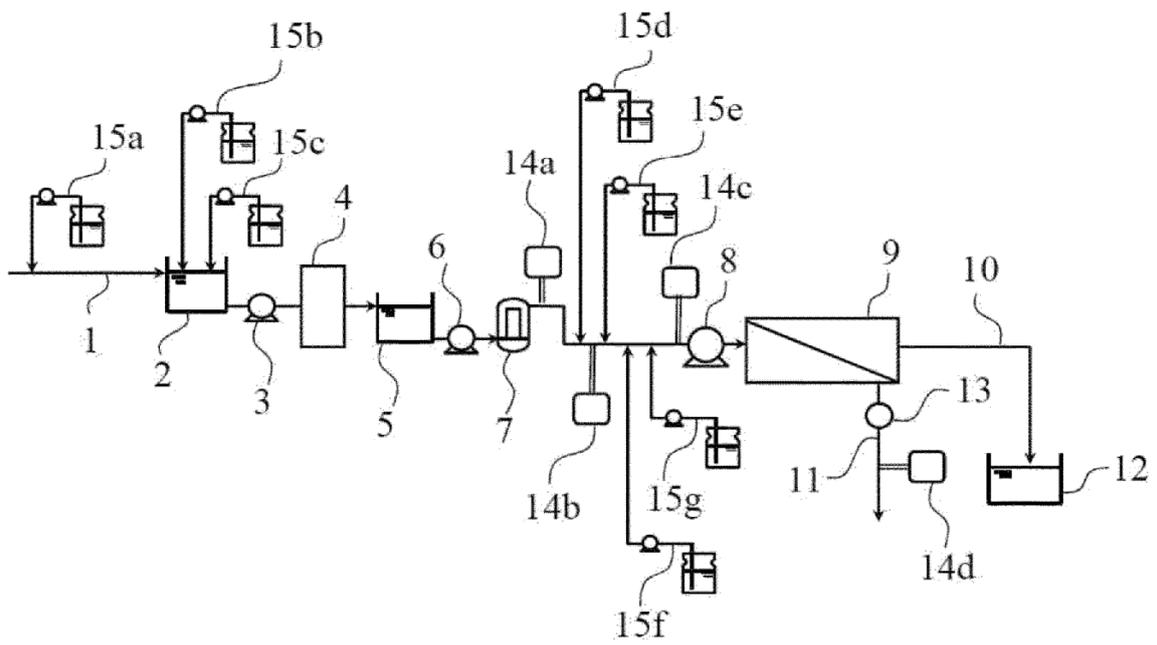


Fig. 2

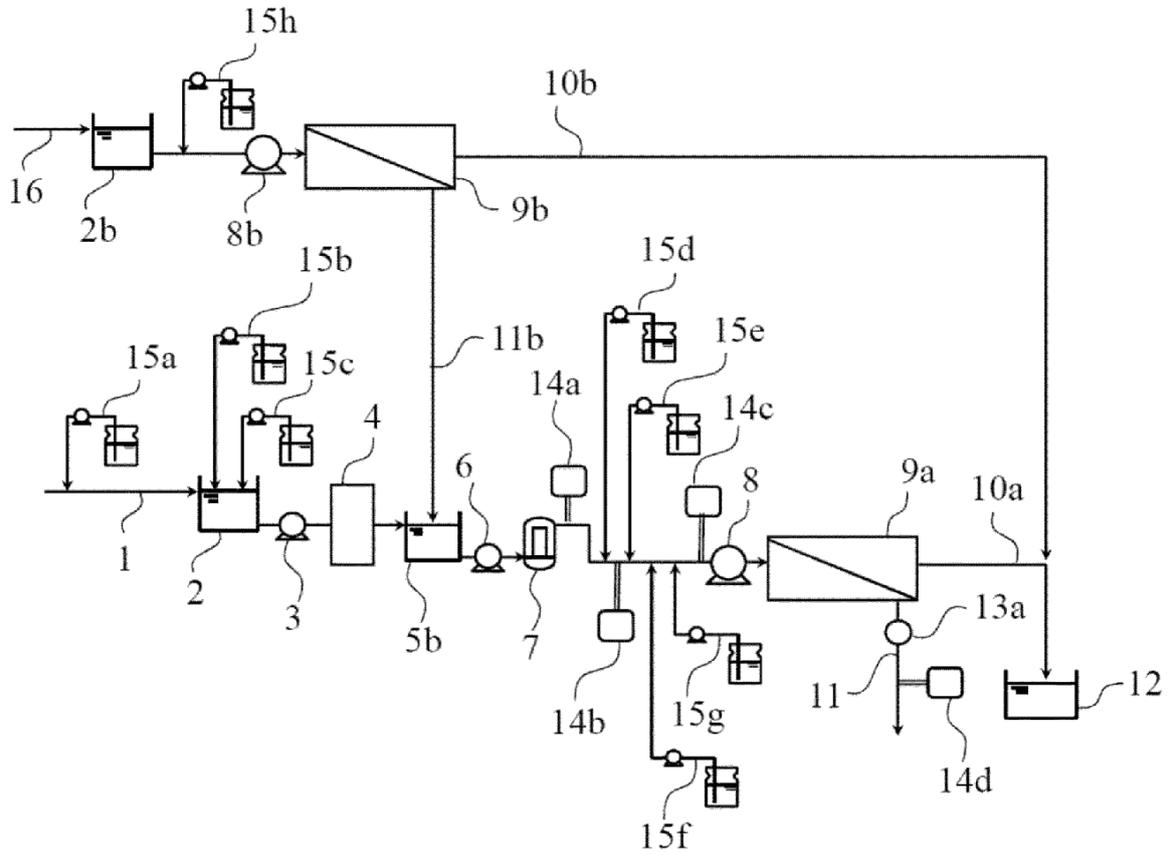


Fig. 3

