

476338

NUMERO	8
FECHA DE PRESENTACION	

10 A1



ESPAÑA

Concedida el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
790.523	25 Abril 1977	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02B	468.857

64 TITULO DE LA INVENCION

"Método de desionizar una disolución que contiene materiales iónicos solubilizados"

71 SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

Ernest J. Kiser y James A. Latty

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

U.S. Serial 790.523 - Case 74-54 (Division.)
EX-GB

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Método de desionizar una disolución que contiene materiales iónicos solubilizados", con prioridad de la solicitud norteamericana 790.523 de fecha 25 Abril 1977. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a la preparación y uso de membranas recubiertas. Las membranas preferidas, preparadas y utilizadas según la invención, son especialmente útiles en la desionización de corrientes acuosas. En su aspecto reivindicado aquí, la invención se refiere a un método de desionizar una disolución que contiene materiales iónicos solubilizados. - - - - -

15.

La fracción ("límite de selección" o "cutoff") de peso molecular (PM) de una membrana se define como el peso

- molecular mínimo del material que será rechazado y que no atravesará la membrana. Aunque pueden producirse membranas de fracción de bajo peso molecular, por ejemplo membranas de hojas planas, son en general deficientes puesto que tienen
5. baja capacidad o bajos volúmenes de fluencia. En el caso de membranas de UF de fibras huecas poliméricas, con fracción de bajo PM, se han precisado hasta ahora presiones de trabajo que se aproximan a la presión de estallido de la membrana, para obtener una capacidad razonable. La ósmosis inversa, utilizada en general para la separación de moléculas menores, tiene también la desventaja de requerir presiones relativamente altas para la separación. - - - - -
- 10.

- La desionización de líquidos, especialmente agua, se ha estudiado intensamente mediante el uso de la ósmosis inversa, abreviada como OI y denominada a veces hiperfiltración (HF), electrodiálisis (ED) y ultrafiltración (UF) y de otras técnicas que utilizan membranas. Los tipos de membranas utilizadas han incluido, por ejemplo, tanto materiales poliméricos inorgánicos como orgánicos, cerámicas, fritas de vidrio, metales porosos y grafito. Una técnica muy utilizada implica emplear una membrana muy "tupida" con aberturas (poros) suficientemente pequeñas para rechazar una porción de los iones y moléculas mayores. Otro método importante utiliza membranas que tienen propiedades de intercambio iónico.
- 15.
- 20.
25. Otro método aún, y el más relevante respecto a la presente

invención, utiliza membranas "cargadas" para repeler los iones e impedir por ello su paso a través de los poros de la membrana. Como se ha indicado ampliamente en la literatura, la electrodiálisis y la ósmosis inversa se consideran en general poco apropiadas para la desionización debido a la necesidad de incurrir en costos de proceso para mantener altas densidades de corriente y alta presión, respectivamente, así como al precio relativamente alto de las membranas requeridas para resistir las extremas condiciones del procesado con estos métodos. - - - - -

Las membranas de ultrafiltración (UF), tales como las modernas membranas de fibras huecas, pueden tener caudales de permeación (fluencia) muy altos debido, por ejemplo, a las grandes áreas superficiales que presentan en un volumen relativamente pequeño, pero en general no son útiles para la separación de moléculas que tienen pesos moleculares inferiores a unos 1.000. Las bajas presiones de trabajo de las membranas de UF (hasta 150 psi, es decir unos 10,5 kg/cm²) y las altas fuerzas de cizalladura existentes en la superficie, que minimizan la polarización de concentración por los solutos rechazados, hacen la UF muy deseable para la concentración o la fraccionación de corrientes industriales en que se desea separar una o más moléculas del disolvente y/o especies moleculares de tamaños y pesos importantemente menores. Aunque las membranas de fibras huecas de UF se han utilizado ampliamente para la fraccionación de corrientes indus

triales, por ejemplo para la recuperación de protefna a partir de suero de queso, eliminación de materia coloidal y suspendida a partir de corrientes acuosas y no acuosas, aplicaciones de pintura por electrorrecubrimiento y esterilización en frío, otras aplicaciones han resultado algo limitadas por la incapacidad de dar económicamente a las membranas de UF los tamaños de poro controlados necesarios para rechazar especies moleculares menores al tiempo que retener su buena capacidad. - - - - -

5.

10.

La desalación de agua utilizando hiperfiltración (u OI) con membranas dinámicas que tienen poros muy pequeños se ha indicado en la memoria de la patente UK 1.135.511. Este proceso sufre en gran manera de la necesidad de presiones muy altas (por ejemplo de 350-3.000 psi, es decir unos 24,5-210 kg/cm²) y de la naturaleza fugitiva de la membrana dinámica bajo tales presiones extremas. Aunque se indica el uso de polielectrolitos como componentes de la membrana, la naturaleza inherente de la membrana dinámica parece impedir el uso de capas discretas de polielectrolitos cargados con cargas opuestas. - - - - -

15.

20.

El rechazo de iones con membranas de OI que tienen delgadas películas de polímeros polielectrolito coladas o recubiertas por inmersión sobre un soporte poroso se ha estudiado y explicado ampliamente en la literatura. Tales membranas, denominadas a veces "membranas compuestas", son caras de preparar y de utilizar pero proporcionan un rechazo relativamen

25.

- te bueno de las sales [véase, por ejemplo, Sachs, S.B. y Lonsdale, H.K., Preparation and Properties of Poly(acrylic acid) Composite Membranes, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 15, páginas 797-809 (1971); véase también
5. Scala, L.C., et al., patente US 3.744.642. Otra variante de membranas compuestas implica la formación de una membrana cargada relativamente gruesa, que tiene por ejemplo un espesor inferior a unos 50 Å, por medio de una reacción in situ sobre la superficie de un substrato poroso de la membrana,
10. por ejemplo un substrato de acetato de celulosa [véase Lonsdale H.K. et al., Research and Development Progress Report No. 484, U.S. Department of the Interior, Office of Saline Water, 1969. Estas membranas compuestas han demostrado una decidida tendencia a obstruirse. Esto es particularmente cierto para el poli(ácido acrílico) depositado sobre un substrato de polisulfona para la membrana, cuando se ensaya bajo métodos de ósmosis inversa. Además, la mayor parte del polielectrolito depositado sobre un substrato por medio de esta técnica puede ser disuelto rápidamente con la
15. exposición al agua, dejando sólo una capa muy delgada sobre la superficie del substrato (Sachs, S.B., supra). - - - -
- 20.

24. Sobre la superficie de los substratos de las membranas se han dispuesto, "recubriéndola" geles, polímeros y/o polielectrolitos simples para mejorar las características de rechazo a presión o de rechazo de sales con varios tipos de membranas de OI y UF (véase, por ejemplo, Massucco, A.A., patente US 3.556.992; Shorr, J., patente US 3.566.305).

Se han fijado capas simples de polielectrolitos a un substrato de membrana utilizando un polímero adhesivo para mantener unidos entre sí el polielectrolito y el substrato (Shorr, J., supra). Tal vez la propiedad más sobresaliente de estas membranas "recubiertas" es la limitada cantidad de materiales de polielectrolito necesaria para mejorar las características de rechazo de iones y su facilidad de aplicación. Sin embargo, si bien los "recubrimientos" en una sola capa son útiles para ciertas aplicaciones limitadas de rechazo de iones, cuando los materiales de recubrimiento no son rápidamente arrancados de la superficie del substrato, sería desde luego preferible en muchas aplicaciones la capacidad de rechazo de solutos tanto catiónicos como aniónicos.

La ventaja de formar una membrana con cargas tanto catiónicas como aniónicas para rechazar iones se indica en unas patentes más recientes de Gregor [US 3.808.305 y US (B) 433.930]. Tanto el alto caudal de fluencia como las bajas presiones se hallan entre las características sobresalientes preconizadas por Gregor para sus membranas bipolares. El método de producir estas membranas bipolares implica la preparación de membranas uniformemente cargadas, opcionalmente "emparedadas" conjuntamente con membranas cargadas con carga opuesta, en contacto o separadas por una capa de membrana neutra, es decir no iónica. Dado que las capas cargadas de membrana del "emparedado" se producen dispersando o disolviendo un polielectrolito en una matriz polimérica que

es finalmente reticulada, el polielectrolito queda obviamente situado por toda la membrana y no simplemente a modo de barrera cargada concentrada en la superficie de la membrana y, debido a que está rígidamente fijado en el esqueleto polimérico, queda substancialmente impedido de formar una intercara con la materia cargada de los fluidos a procesar. Se utilizan cantidades relativamente grandes de polielectrolitos en las membranas reticuladas (típicamente de 10% a 80% en peso de la membrana), afectando así substancialmente el coste, la composición, el carácter y/o la resistencia de las membranas. -----

A pesar de las desventajas intrínsecas de economía, composición y estructura física de las membranas bipolares "emparedadas" de la técnica anterior, la idea de rechazar materiales cargados utilizando una o más capas de materiales cargados con carga opuesta, fijadas en la membrana, parece ofrecer muchas ventajas. Se ha demostrado (por ejemplo por parte de Gregor, patente US 3.808.305) que las sales, los tintes y las proteínas son substancialmente, sino completamente, separados de un medio acuoso que los contiene utilizando membranas cargadas y bajas presiones (por ejemplo entre 60 y 100 psi, es decir entre unos 4 y 7 kg/cm²). Por ello, las técnicas anteriores de desionización son prometedoras en cuanto a medios de separar materiales pero tienen claramente desventajas a las que es necesario vencer para maximizar su posibilidad de realización práctica.

ca y sus prestaciones. - - - - -

5. Según esta invención pueden fabricarse membranas que pueden desionizar líquidos con al menos las mismas prestaciones o comportamientos generales que los materiales de la técnica anterior, pero de una manera más simple, económica y práctica. Así la invención proporciona un substancial avance técnico en el campo de la desionización y de la separación mediante membranas. - - - - -

10. La invención proporciona una membrana de rechazo de iones que comprende una membrana semipermeable que soporta por lo menos una capa de polielectrolito catiónico y por lo menos una capa de polielectrolito aniónico, estando separadas las capas contiguas cargadas con cargas opuestas mediante por lo menos una capa neutra. Las capas de polielectrolito son usualmente extraordinariamente delgadas y son usualmente recubrimientos, es decir que son capas formadas in situ sobre la membrana. Usualmente se depositan sobre la superficie de la membrana que debe estar en contacto directo con la disolución que se someta a procesado. Alternativamente, las caras opuestas de la membrana semipermeable pueden estar recubiertas con el mismo o con diferentes polielectrolitos, utilizando la misma membrana como capa neutra para separar las capas de polielectrolito cargadas, normalmente con cargas opuestas. En una realización preferida de la invención, los polielectrolitos están situados todos en la ca

15.

20.

25.

ra de la membrana que debe estar en contacto con el fluido a procesar y están separados por una capa polimérica porosa y neutra. - - - - -

9. Las membranas que deben recubrirse, esto es servir de substrato para las membranas recubiertas preparadas y utilizadas según la invención, no necesitan diferir en forma alguna de las membranas semipermeables ordinarias utilizadas ya para UF, OI, ED u otros procesos de filtración. Es una de las ventajas de la invención el que una membrana preparada por métodos conocidos y que tiene una composición de la que se sabe que proporciona óptimas características de resistencia, durabilidad y/o permeación, pueda utilizarse como substrato de membrana semipermeable en esta invención, sin pérdida de sus deseadas propiedades físicas. - -
- 10.

15. Los recubrimientos de polielectrolito y no iónicos son recubrimientos extremadamente delgados, relativamente uniformes, depositados sobre las membranas usualmente a partir de una disolución o de una fina dispersión del material de recubrimiento; normalmente lo son a partir de una disolución acuosa. El método de aplicación requiere que la disolución se haga pasar por la superficie a recubrir durante un tiempo prolongado, normalmente de por lo menos 15 minutos, hasta que se depositen cantidades eficaces de material de recubrimiento. Cuando se depositan de esta manera, especialmente de acuerdo con el orden preferido de aplicación, como se explicará después, los polielectrolitos pue-
- 20.
- 21.

den formar recubrimientos substantivos sobre todo tipo de materiales de membrana semipermeable, los cuales recubrimientos pueden ser capaces de resistir largos períodos de trabajo e incluso el contralavado del permeado, técnica utilizada en las operaciones de UF con fibras huecas para limpiar las superficies obstruidas de las membranas. - - - - -

10. Las observaciones microscópicas de los recubrimientos utilizados según esta invención sobre substratos de membrana indican que los recubrimientos, mientras sean relativamente uniformes por toda la superficie de la membrana, no precisan ser capas continuas a modo de película, como lo son las membranas depositadas sobre substratos porosos para formar las "membranas compuestas" de la técnica anterior. Por el contrario, estos recubrimientos presentan usualmente zonas de concentración relativamente alta y de concentración relativamente baja de polielectrolito, de una manera no uniforme. Una vista en planta de una membrana recubierta muestra usualmente montañas y valles microscópicos de recubrimiento de polielectrolito formados en la piel original lisa de la membrana. Estas montañas y estos valles son bastante pronunciados sobre las membranas recubiertas con capas múltiples de diferentes polielectrolitos, especialmente cuando los recubrimientos cargados con carga opuesta están inicialmente inseparados (como se describirá posteriormente) o separados por sólo una delgada capa neutra polimérica. Las interacciones no uniformes de las especies cargadas

disponen aparentemente el recubrimiento según una superficie aleatoria, no uniforme. - - - - -

5. Como sucede con las membranas cargadas "emparedadas" de la técnica anterior, las membranas preparadas y utilizadas según esta invención son muy eficaces para desionizar disoluciones a caudales de fluencia relativamente altos, particularmente disoluciones acuosas, aunque haya fijado en la superficie de la membrana semipermeable mucho menos polielectrolito del que era necesario para este fin en la técnica anterior. Además, los recubrimientos múltiples sobre las membranas preparadas y utilizadas según esta invención parecen hacer rugosa la superficie de la membrana, produciendo una circulación turbulenta deseable en los procesos fluidodinámicos que, al parecer de los inventores, puede reducir el efecto de polarización de concentración en la intercara fluido/membrana. La selección de un polielectrolito aniónico para la capa a fin de forzar la intercara con el fluido a procesar puede originar una membrana que resista la obstrucción durante mucho más tiempo que las usuales cuando se tratan muchas aguas que contienen coloides y/o productos orgánicos de descomposición tales como ácidos fúlvicos y húmicos. - - - - -

10.

15.

20.

25. Por medio de esta invención puede darse a las membranas recubiertas fracciones de peso molecular (PM) muy inferiores que en las membranas no recubiertas precursoras. Por otra parte, se considera que la fracción de PM de la

membrana no recubierta puede alterarse poco cuando se aplican recubrimientos delgados de polielectrolitos de alta densidad de carga. Los múltiples recubrimientos, utilizando materiales poliméricos de resistencia relativamente mayor que el polímero de la matriz de la membrana, pueden también realmente añadir resistencia al estallido de las membranas, en contraposición con lo que sucede en los métodos de la técnica anterior que combinan químicamente estos mismos tipos generales de polímeros, diluyendo el esqueleto del polímero y reduciendo por ello probablemente la resistencia al estallido. - - - - -

Aunque los inventores no desean quedar ligados por teoría alguna con respecto a esta invención, creen que los recubrimientos delgados de polielectrolitos rechazan los iones muy eficazmente debido a la concentración de alta carga cerca de la superficie de la membrana. Los inventores han hallado que esto ocurre cuando un polielectrolito (preferentemente un catiónico) se dispone sobre la cara de la membrana contigua al permeado, con un polielectrolito cargado con carga opuesta (preferentemente un aniónico) en la cara contigua al fluido de procesado. Ostensiblemente, el polielectrolito de la cara del permeado tiene suficiente resistencia a la carga y está situado de modo que repela los iones que intenten permear la membrana. Debe concluirse por ello, por lo que se refiere a la desionización, que la cantidad de polielectrolito es relativamente menos importante

que su ubicación y, posiblemente, que la uniformidad de su distribución por la superficie de la membrana. Por ello, para cualquier cantidad dada de polielectrolito, puede obtenerse un rechazo más eficaz de iones por parte de las membranas preparadas y utilizadas según la invención, cuando se comparan con las de la técnica anterior. - - - - -

Los substratos preferidos para membranas son, según la invención, las membranas poliméricas orgánicas utilizadas comúnmente en procesos de ultrafiltración a baja presión (150 psi e inferiores, es decir unos $10,5 \text{ kg/cm}^2$ e inferiores), especialmente las membranas de fibras huecas, incluyendo membranas de canal delgado lineal (CDL), y las utilizadas para procesos de ósmosis inversa a presión moderada (hasta unos 300-400 psi, o sea unos $21-28 \text{ kg/cm}^2$), incluyendo membranas de hoja plana utilizadas en módulos de CDL. Tales membranas se producen a partir de varios polímeros tales como poliimida, polisulfona, estireno-acrilonitrilo, policarbonatos, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de polivinilo con un polímero modacrílico, acetato de celulosa, poliamida/imida, nylon alifáticos y aromáticos, poliamidas, poliacrilonitrilo y óxido de polifenileno. En un aspecto particularmente preferido, la invención es útil en ultrafiltración empleando membranas de canal delgado, tales como bobinados en espiral de fibras huecas, CDL y varias modificaciones de las mismas. Las membranas de fibras huecas anisótropas (obtenibles comercialmente de Romicon, Inc.,

- Woburn, Massachusetts), que tienen estructuras simples coherentes y que pueden resistir sin ruptura presiones por cualquiera de las caras de la superficie activa (piel) de la membrana, son una clase preferida de membrana precursora semipermeable. Las membranas de UF de fibras huecas anisótropas están diseñadas para permitir que fluyan a través del lumen (o canal interior) de la fibra, con una prefiltración mínima, corrientes industriales relativamente "sucias". Esta fibra tiene una piel delgada muy "tupida" en la superficie interior, soportada por una estructura exterior a modo de esponja que añade un soporte substancial a la fibra y, debido a esta estructura integral, puede eliminarse la obstrucción mediante circulación de un fluido en la dirección inversa desde el exterior de la fibra hacia el interior sin desprender la piel de la membrana respecto a la estructura de soporte. Esta técnica de limpiado de la membrana se denomina "contralavado". Los recubrimientos de polielectrolito pueden ser capaces de resistir repetidos ciclos de contralavado sin pérdida de prestaciones. - - - - -

20. Las fracciones iniciales de peso molecular de las fibras huecas de ultrafiltración disponibles comercialmente son en general de 2.000, 10.000, 50.000 ó 80.000 según el tipo de filtración deseado. El recubrimiento de estas fibras con polielectrolitos puede reducir substancialmente las fracciones de peso molecular. Según la composición del recubrimiento, pueden producirse fracciones de peso molecu-

lar de cualesquiera valores, tales como de 150, 200, 400, 600 y 1.000 para membranas de una fracción de PM inicial de 50.000 a 80.000. Estas bajas fracciones no han podido lograrse anteriormente a un coste práctico con membranas que tuvieran una fluencia deseable a presión baja. Algunas membranas típicas de UF con fibras huecas, suministradas por Romicon, Inc., tienen las fracciones de peso molecular y otras características como se indica en la Tabla A. - - - -

5,

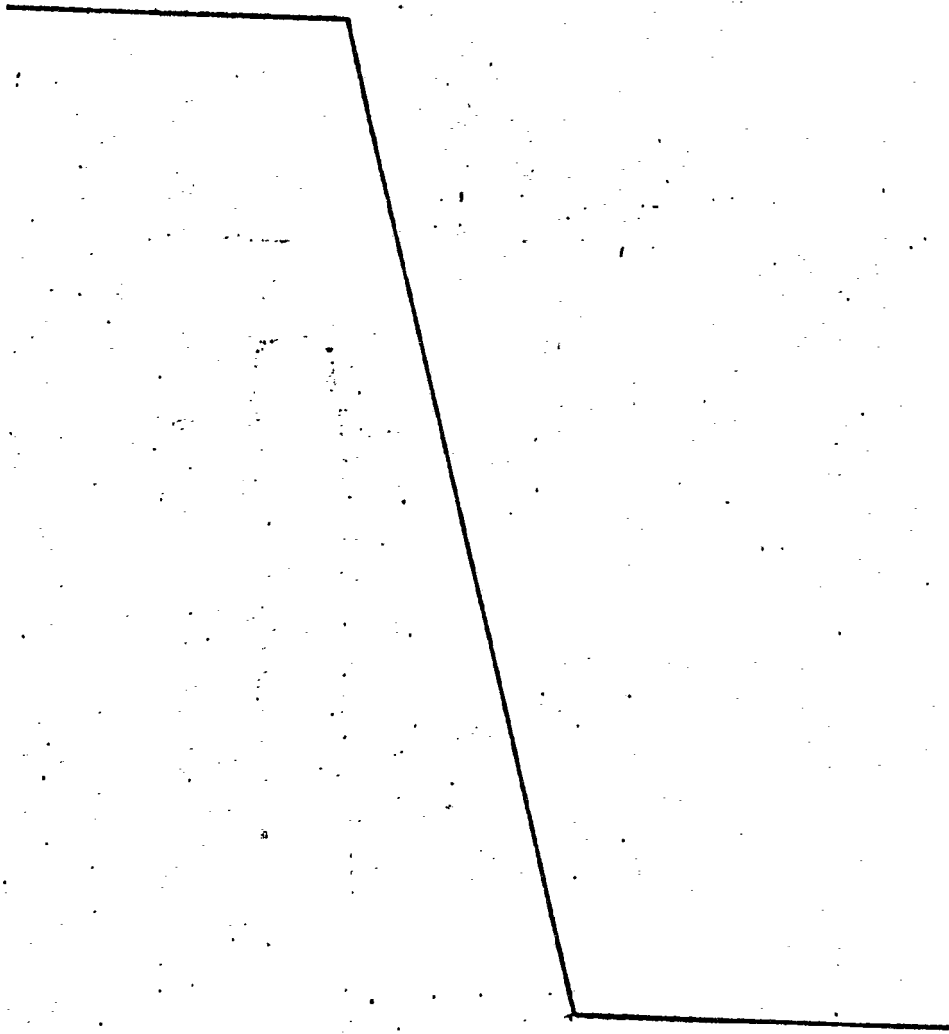


Tabla A
MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACION ROMICOR

<u>Código de identificación de la membrana</u>	<u>Fracción nominal de peso molecular</u>	<u>Diámetro aparente de poro, μ</u>	<u>Fluencia de agua con CDL (GSFD)* a 55 psi**</u>	<u>Fluencia de agua con bras huecas (GSFD)* a 25 psi***</u>
UM05	500	21	5	—
UM2	2.000	24	9	—
AM2 (HF)	2.000	24	—	50
UM10	10.000	30	40	—
PM5	5.000	27	—	70
PM10	10.000	38	360	90
PM30	30.000	47	540	—
XM50	50.000	66	180	100
HM	80.000	90	180	—
GM80	80.000	90	—	150
XM100A	100.000	110	675	—
XM300	300.000	480	1350	—

* 1 GSFD = 1 galón/pie²/día \approx 40,75 l/m²/día
 ** Aprox., 3,9 kg/cm²
 *** Aprox., 1,8 kg/cm²

5. El recubrimiento de polielectrolito puede aplicarse haciendo pasar una disolución que contiene el polielectrolito sobre (o a través) de la cara de la membrana a recubrir. El polielectrolito forma un recubrimiento muy adherido que es virtualmente permanente bajo las presiones ordinarias de trabajo, tales como las utilizadas comúnmente cuando se separan sustancias mediante el empleo de varios tipos de membranas. - - - - -

10. Los polielectrolitos catiónicos poliméricos de peso molecular superior a 100.000, preferentemente superior a 500.000, y que tienen solubilidad en agua o en otros disolventes en los grados deseados de aplicación son los más adecuados como materiales de recubrimiento para las membranas de desionización preparadas y utilizadas según la invención. Los polielectrolitos de bajo peso molecular son menos útiles dado que tienden a migrar, provocando pérdida de carga y/o neutralización. Estos materiales poliméricos son
15. substantivos respecto a la superficie de la membrana o a la capa no iónica y son de PM suficientemente grande para ser
20. rechazados. Tanto los materiales de alta densidad de carga como los materiales de baja densidad de carga son útiles como materiales de recubrimiento, pero se prefieren los materiales de alta densidad de carga. - - - - -

25. Los aniónicos útiles en la invención son polielectrolitos aniónicos poliméricos de peso molecular superior a

50.000 y preferentemente superior a 500.000 y que son solubles en agua u otros disolventes en las cantidades deseadas de aplicación. Dado que los aniónicos se aplican preferentemente como recubrimiento final, después de los catiónicos y en la misma cara de la membrana que los catiónicos, no hay necesariamente preferencia alguna de que los aniónicos sean capaces de formar una capa contigua a la membrana y sustantiva con la misma. Se considera que la carga opuesta del recubrimiento catiónico previamente aplicado es suficiente para ligar o adherir el polielectrolito aniónico. Como sucede con los catiónicos, los polielectrolitos aniónicos pueden tener tanto alta densidad de carga como baja densidad de carga o cualquier densidad intermedia, pero se prefiere la alta densidad de carga. - - - - -

15. También se incluyen en el grupo de los que son polielectrolitos útiles los materiales que pueden solubilizarse por medio de un disolvente orgánico y aplicarse a modo de recubrimiento a partir del mismo. Dado que los materiales de membrana son dañados por ciertos disolventes, tales como los que contienen el grupo carbonilo, por ejemplo cetonas y aldehídos, deben elegirse cuidadosamente los disolventes utilizados para una composición dada de membrana. En general, sin embargo, muchos alcoholes y éteres son adecuados para el uso con materiales comunes de membrana. - - - - -

25. Cuando deben aplicarse a la misma cara de una mem

brana, tal como la cara de lumen de una fibra hueca, tanto recubrimientos de polielectrolitos catiónicos como aniónicos, deben separarse por medio de una capa no iónica o neutra que puede depositarse de la misma manera que los polielectrolitos. Esta capa neutra separa los recubrimientos de polielectrolito cargados con carga opuesta, impidiendo la neutralización de las cargas. Los polímeros no iónicos preferidos y deseables que pueden componer la capa neutra son polímeros o materiales formadores de película porosos y solubles en agua u otro disolvente, de peso molecular superior a 1.000 y preferentemente superior a 10.000, tales como polielectrolitos no iónicos (que tienen baja densidad de carga), almidones, compuestos basados en celulosa y alcoholes. Los anfólitos, esto es los materiales que tienen grupos funcionales ácidos y básicos, han demostrado ser también útiles, al parecer debido a su capacidad de unirse firmemente a ambos polielectrolitos. También pueden ser adecuados para la unión al polielectrolito catiónico los materiales con una ligera carga negativa o con una carga parásita. - - - -

Además de los polímeros neutros y de los anfólitos, el recubrimiento neutro puede formarse in situ por neutralización de parte de cada una de las capas aniónica y catiónica en la intercara de entre ambas. Desde luego, este modo de formación de la capa neutra requiere, normalmente, el uso de mayores cantidades de material en cada capa inicialmente cargada del que se requeriría para un grado equi-

valente de rechazo de sales con el uso de una capa neutra aplicada adicionalmente, dado que se pierden cantidades substanciales de polielectrolito inicial en la formación de la porción neutralizada del recubrimiento. - - - - -

5. Un método alternativo de recubrir un sustrato, según la invención, implica la formación del recubrimiento simultáneamente con la formación del sustrato de la membrana. Así, un polielectrolito puede incorporarse en la disolución de colado o de hilatura utilizada para formar la membrana, depositándose sobre la superficie de la membrana a medida que la disolución permea la membrana. La ventaja de este proceso es que evita el postratamiento de la membrana para conferirle propiedades de rechazo de iones y que puede fijar el polielectrolito de forma más permanente a la superficie de la membrana. - - - - -

10.

15.

Para la mayor parte de aplicaciones, la disolución inicial de recubrimiento contendrá usualmente no más de 2.000 partes por millón (ppm) de polielectrolito catiónico, tal como poli(vinilimidazolina) y preferentemente no más de 500 ppm. Para algunos fines son útiles cantidades muy pequeñas de polielectrolito catiónico, inferiores a una parte por millón (por ejemplo de 0,5 ppm), como sucede, por ejemplo, para hacer rugosa la superficie o reducir la fracción de PM. Sin embargo, en general se prefiere aplicar una concentración de catiónico de 25 a 500 ppm y asociarle con una

20.

25.

capa de un polímero neutro tal como poli(alcohol vinílico), a la que sigue una capa de polielectrolito aniónico. - - -

5. Los inventores consideran que existe una cooperación clara entre las capas catiónica, aniónica y neutra por lo que se refiere a la reducción de la fracción de peso molecular. Los inventores han hallado que se precisan individualmente cantidades grandes de catiónico o aniónico, tales como de 500 a 1.000 ppm o más, en un solo recubrimiento para lograr la misma reducción de la fracción de PM que la
10. que puede obtenerse a partir de cantidades menores de los dos combinados, por ejemplo 50 ppm de cada uno. Además, los inventores han hallado que la capa polimérica neutra puede afectar de forma importante la fracción de PM cuando se aplica por separado entre los polímeros cargados con carga opuesta. Por ejemplo, un recubrimiento "más grueso" de PVA
15. tiende a moderar la reducción de la fracción de PM, mientras que un recubrimiento "delgado" o la no aplicación separadamente de capa neutra alguna tienden a permitir una reducción más substancial de la fracción de PM. Aparentemente, este fenómeno es debido a la capacidad que tiene la capa neutra para separar los polímeros cargados con carga opuesta, impidiendo su interacción. - - - - -

25. El polielectrolito aniónico se deposita usualmente al final, de modo que forme la superficie más externa de la membrana compuesta y ayude a repeler las impurezas carga

das negativamente, tales como los coloides, que se hallan en la mayor parte de aguas no filtradas, materiales que son capaces de obstruir la mayor parte de las membranas. Si se depositan sin capa aniónica, los catiónicos tienden a acentuar el problema de la obstrucción. - - - - -

10. Existe una gran diferencia entre los distintos polielectrolitos aniónicos en su capacidad de reducir las fracciones de peso molecular cuando se utilizan conjuntamente con una capa catiónica y una capa neutra. Ciertos aniónicos, tales como poli(ácido acrílico) (PAA), con alta densidad de carga, reducirán la fracción de PM (y normalmente la fluencia) de forma significativa cuando se apliquen a partir de disoluciones acuosas que contengan sólo unas pocas partes por millón de polielectrolito. Otros, tales como poli(ácido estirensulfónico) que es un aniónico de inferior densidad de carga, deben aplicarse a partir de disoluciones más concentradas, que tengan por ejemplo de 100 a 2.000 ppm de polielectrolito. Dicho en términos generales, cuando se utiliza preferentemente con una capa catiónica y una capa neutra, el polielectrolito aniónico se aplicará a partir de una disolución acuosa que tenga de 0,5 ppm a 2.000 ppm del polielectrolito aniónico. Una concentración preferida para aniónicos de baja densidad de carga es de 100-1.000 ppm. En cantidades substancialmente superiores a los valores preferidos, se reduce la fluencia de la membrana hasta un grado indeseable. Para evitar una excesiva reducción de la fluencia

**POOR
QUALITY**

al tiempo que para obtener alto rechazo de iones se ha hallado preferible una combinación de aniónicos de alta densidad de carga y de baja densidad de carga, con el fin de reducir las fracciones de PM. - - - - -

5. La capa neutra puede aplicarse a partir de disoluciones acuosas a concentraciones de entre unas 5 ppm y unas 1.000 ppm del "no iónico". Una concentración preferida es de 50 ppm a 200 ppm. - - - - -

10. La siguiente tabla cita varios polielectrolitos, no iónicos y otros materiales de recubrimiento específicos útiles en la invención y da las abreviaturas utilizadas aquí para identificarlos. - - - - -

TABLA B

<u>Carga*</u>	<u>Abreviatura</u>	<u>Material</u>
+	PVI	poli(vinilimidazolina)
-	PSS	poli(ácido estirensulfónico)
-	PTS	poli(ácido toluensulfónico)
+	PEI	poli(etilenimina)
-	V7PSS	PSS (PM de 7 millones)
-	V5PSS	PSS (PM de 500.000)
+	C32PEI	Purifloc C-32 de Dow (principalmente PEI)
+	PADMAC	poli(cloruro de dialildimetilamonio)
0	HEC	hidroxietilcelulosa
0	CEC	carboxietilcelulosa
0	ALMIDON	almidón de patata

TABLA B (cont.)

<u>Carga*</u>	<u>Abreviatura</u>	<u>Material</u>
0	CMC	carboximetilcelulosa
0	PAAM	poli(acrilamida)
+	PVBTMA	poli(cloruro de vinilben- ciltrimetilamonio)
-	PVSA	poli(ácido vinilsulfónico)
0	PVA	poli(alcohol vinílico)
-	PAA	poli(ácido acrílico)

*

+ = catiónico

- = aniónico

0 = neutro (sólo ligeramente cargado o anfotérico).

5. Además de los polielectrolitos y de los materia-
les neutros dados en la Tabla B, la invención puede reali-
zarse con una gran variedad de otros materiales. Otros poli-
electrolitos catiónicos adecuados incluyen poli(4-vinilpiri-
dina), poli(metacrilato de dimetilaminoetilo), poli(acrila-
to de dimetilaminoetilo), poli(metacrilato de t-butilamino-
etilo), poli(acrilato de t-butilaminoetilo), poli(dimetilami-
noprotilacrilamida) y poli(vinilamina). Todos los anterio-
res son polielectrolitos de base débil que tienen una carga
sensible al pH. Los polielectrolitos catiónicos adecuados
de carga fija incluyen poli(metilsulfato de metacrilatoiloxi-
etiltrimetilamonio), poli(cloruro de N-metil-4-vinilpiridi-
nio), poli(cloruro de N-acrilamidopropil-3-trimetilamonio),
poli(cloruro de acriloxietildimetilsulfonio) y poli(cloruro
de glicidiltributilfosfonio). Los polielectrolitos aniónicos
- 10.
- 15.

que pueden utilizarse incluyen poli(ácido metacrílico), poli(ácido itacónico), poli(estireno/anhidrido maleico) hidrolizado, poli(ácido vinilfosfónico) y goma de xantano. Los polímeros que pueden servir como capa neutra preferida incluyen también poli(vinilpirolidina), poli(óxido de etileno), poli(metilviniléter), poli(N-vinil-4-metil-2-oxazolideno), dextrano y goma de guar. - - - - -

10. Cuando un recubrimiento de material catiónico está seguido por una capa aniónica con poca o ninguna capa neutra depositada separadamente entre las capas cargadas, las propiedades de permeación de una membrana de fibras huecas parecen disminuir en comparación con un recubrimiento en una sola capa. Por medio del microscopio electrónico los inventores han confirmado la formación, por parte de las capas múltiples, de una superficie irregular sobre la membrana que se cree que provoca una circulación más turbulenta en la pared de la membrana bajo condiciones de trabajo fluidodinámicas. La superficie irregular parece debida a la orientación de las partículas cargadas con carga opuesta. Es conocido que la turbulencia puede reducir el denominado "efecto de polarización de concentración de soluto" en la fibra hueca que, de lo contrario, reduciría la fluencia. - -

25. La preparación de una membrana recubierta puede comprender el hacer pasar una disolución de la sustancia de recubrimiento sobre la membrana durante un tiempo sufi-

5. ciente para provocar una deposición substancial de la substancia de recubrimiento sobre la superficie de la membrana en contacto con la disolución. Normalmente, el proceso de recubrimiento tarda entre varios minutos y varias horas para cada capa. Con membranas de fibras huecas los tiempos de recubrimiento varían entre quince minutos y cuatro horas, preferentemente entre treinta minutos y dos horas. Para los resultados óptimos es a veces deseable ajustar el pH de la disolución de polielectrolito hasta el punto en que el polielectrolito está ionizado al mínimo. Entonces puede hacerse circular la disolución de polielectrolito a través del sistema de la membrana donde busca depositarse sobre la superficie hidrófoba. El recubrimiento de polielectrolito se convierte después lentamente a la forma iónica por medio del ajuste del pH con el fluido de procesado. Para dos o más recubrimientos se repite el mismo proceso para cada polielectrolito a disponer sobre la superficie de la membrana.-
- 10.
- 15.

20. Según la invención la membrana se recubre normalmente por sólo una cara, que es la que deberá contactar el fluido a tratar o procesar. Sin embargo, para aplicaciones especiales, puede recubrirse una cara, usualmente la cara del fluido de procesado, para reducir la fracción de PM, y la otra cara puede recubrirse para que rechace iones. Se ha hallado que pueden disponerse eficazmente polielectrolitos sobre la cara de esponja de una membrana de fibras huecas anisótropas para impartir substanciales propiedades de re-
- 25.

chazo de iones a la membrana. Se utiliza el modo de trabajo a contralavado de UF para aplicar los polielectrolitos a la capa de esponja. - - - - -

5, En los siguientes Ejemplos se dan procesos de recubrimiento y membranas de diferentes composiciones y tipos, preparadas según la invención, proporcionándose estos Ejemplos sólo a título de ilustración. La aplicación de recubrimientos empleó usualmente presiones de entrada en las fibras de 20-30 psig (aprox., 1,4-2,1 kg/cm²) con una diferencia de presión por la longitud de las fibras de unas 5-30 psig (aprox., 0,35-2,1 kg/cm²) y con el lado del permeado a presión atmosférica. De manera general, después de cada etapa el sistema se enjuagó cuidadosamente con agua desionizada.-

15. En lo que sigue se dan magnitudes en unidades anglosajonas que se mantienen para mayor fidelidad con la solicitud norteamericana cuya prioridad se reivindica. Se recuerdan a continuación las equivalencias aproximadas de estas unidades: 1 milésima de pulgada = 0,025 mm; 1 pie² = 0,093 m²; 1 galón/pie²/día (GSFD) = 40,75 l/m²/día; 1 galón/min (GPM) = 3,79 l/min; 1 libra por pulgada cuadrada (psig ó psi) = 0,70 kg/cm². - - - - -

Ejemplo 1

25. En un proceso de etapas sucesivas se trató una unidad típica (cartucho) de ultrafiltración a base de fibras huecas para recubrir la piel interior de las fibras. Después

de cada etapa del proceso de recubrimiento se realizaron varios ensayos de rechazo de sales como medida cualitativa de la eficacia del recubrimiento y se indican en la siguiente Tabla I. - - - - -

5. Etapa 1 - Un cartucho nuevo de membrana de fibras huecas de 20 milésimas de pulgada y de 2,5 pies cuadrados que no tenía capacidad de rechazo de sales (copolímero de cloruro de vinilo/acrilonitrilo de estructura anisótropa tipo GM-80 de Romicon, Inc., Woburn, Massachusetts) se lavó cuidadosamente con aproximadamente 5 litros de agua desionizada durante media hora para prepararlo para el proceso de recubrimiento.

10. Etapa 2 - Se recircularon a través de la membrana, durante una hora, dos litros de una disolución a 25 ppm, centrifugada y filtrada milipóricamente (0,08 μ) de poli(bisulfato de vinilimidazolina) (PVI) ajustada a un pH de 11,0 con NaOH. Entonces se añadió agua desionizada a la disolución de procesado con un caudal igual al caudal de permeación hasta que se alcanzó un pH de 8,2 en la disolución de procesado. - -

15. Etapa 3 - Se recircularon durante una hora dos litros de una disolución a 25 ppm, centrifugada y filtrada milipóricamente (0,8 μ), a pH 11,2, de PVI. - - - - -

20. Etapa 4 - Se hicieron circular durante 10 minutos dos litros de una disolución de HCl 10^{-2} . Entonces el sistema se enjuagó con agua desionizada hasta que se alcanzó un pH de 7,0 tanto para el fluido de procesado como para el permeado. -

25.

Etapa 5 - Se hizo circular durante una hora una disolución de PVI preparada de forma idéntica a la de la Etapa 3. - -

5. Etapa 6 - Entonces se recircularon durante una hora dos litros de poli(alcohol vinílico) (PVA) de pH 8,2, preparados por dilución hasta 2 litros de 200 ml de PVA saturado. La concentración de PVA era aproximadamente de 40 ppm. - - - -

Etapa 7 - Entonces se recircularon durante una hora tres litros de poli(ácido estirensulfónico) (PSS) a 500 ppm y pH 2,2. - - - - -

10. Etapa 8 - Finalmente se hicieron circular durante media hora 3 litros de una disolución de poli(ácido acrílico) (PAA) a 1 ppm y pH 2,6, completando el recubrimiento de la membrana.-

Tabla I

<u>Etapa N°</u>	<u>Tipo de sal</u>	<u>Conc. sal ppm</u>	<u>Fluencia* GSPD</u>	<u>Rechazo de sales %</u>
2	CaCl ₂	580	129	28
3	CaCl ₂	550	114	28
4	CaCl ₂	425	126	36
5	CaCl ₂	360	112	50
6	CaCl ₂	260	103	58
7	Na ₂ SO ₄	580	21	42
7	CaCl ₂	500	21	93
8	Na ₂ SO ₄	770	13	89
8	CaCl ₂	520	12	93

* La fluencia es en galones de permeado por pie cuadrado de área superficial de la membrana y por día.

Ejemplo 2

Un cartucho del tipo "bolsa de fibras huecas" (se trata de un pequeño cartucho de tamaño laboratorio que comprende diez fibras dispuestas en resina epoxi y contenidas en una bolsa de plástico que sirve como envolvente del cartucho) de membrana UF de fibras anisótropas huecas de 20 milésimas de pulgada, Romicon PM-10, se recubrió a etapas como se describe posteriormente. Después de cada etapa de recubrimiento y de cada ensayo de rechazo de sales, el sistema se enjuagó con agua desionizada. Los resultados de este proceso de recubrimiento se indican en la Tabla II. - - - -

Etapas 1 - La "bolsa" se enjuagó durante media hora con agua desionizada preparándola para el recubrimiento. - - - - -

15. Etapas 2 - Se recircularon, a través de la membrana y durante una hora, dos litros de una disolución a 25 ppm, centrifugada y filtrada milipóricamente (0,8 μ), de poli(bisulfato de vinilimidazolina), ajustada a pH 11,0 con NaOH. - - -

20. Etapas 3 - Se recircularon entonces durante una hora dos litros de poli(alcohol vinílico) a pH 7,0 preparados diluyendo hasta 2 litros 100 ml de PVA saturado. - - - - -

Etapas 4 - Entonces se recircularon durante una hora dos litros de poli(ácido estirensulfónico) a 100 ppm y pH 2,4. -

Tabla II

Etapa N°	Tipo de sal	Conc. sal ppm	Presión			Caudal GPM	Fluencia GSFD	Rechazo de sales %
			Entrada psig	Salida psig	pH			
1	H ₂ O	--	30	0	--	0,90	102	--
2	CaCl ₂	372	30	0	7,0	0,90	38	83
3	Na ₂ SO ₄	375	30	22	7,0	0,48	14	53
4	CaCl ₂	390	30	22	7,0	0,48	13	72

Ejemplo 3

Se recubrió a etapas, como se describe posteriormente, un sistema "Minibeaker" de membrana de AP de acetato de celulosa Biofiber 80 (Dow Chemical Company). Después de cada etapa de recubrimiento y de cada ensayo de rechazo de sales el sistema se enjuagó cuidadosamente con agua desionizada. - - - - -

5.

Etapa 1 - El sistema se enjuagó durante una hora con agua desionizada para prepararlo para el recubrimiento. - - - - -

10.

Etapa 2 - Se recircularon dos litros de una disolución de PVI a 100 ppm y pH 8,95 a través de la membrana durante dos horas. - - - - -

15.

Etapa 3 - Se recircularon dos litros de una disolución de PVI a 100 ppm y pH 10,5 a través del sistema durante dos horas. - - - - -

Etapa 4 - Se recircularon durante una hora dos litros de PVA a pH 8,2 preparados diluyendo hasta 2 litros 150 ml de PVA saturado. - - - - -

5. Etapa 5 - Se recircularon entonces dos litros de PSS a 100 ppm y pH 3,0, durante dos horas. - - - - -

Se halló que la membrana del Ejemplo 3, siguiendo las Etapas 2 a 5, rechazaba iones bivalentes tanto catiónicos como aniónicos. - - - - -

Ejemplos 4 a 6

10. Siguiendo el proceso de recubrimiento descrito en el Ejemplo 1 se recubrieron filtros de UF de Romicon XM-50 ("bolsa de fibras huecas") con varias concentraciones de PVI, PVA, PSS y PAA para determinar el efecto de la concentración (y de la reaplicación) sobre el rechazo de iones bivalentes. Los ensayos de rechazo de sales se realizaron con $CaCl_2$ para demostrar el efecto del rechazo de los cationes bivalentes y con Na_2SO_4 para demostrar el rechazo de aniones bivalentes. Los resultados se resumen en las siguientes tablas: - - - - -

15.

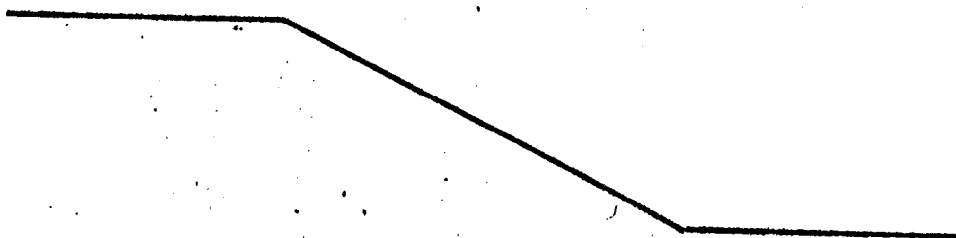


Tabla III (Ejemplo 4)

Etapas de recubrimiento	Sol. de tratamiento (H ₂ O DI) [*]	Tiempo de tratamiento Horas	Ensayos de la membrana en postratamiento		
			Tipo de sal	Cono. ppm	Rech. de sales %
1	25 ppm de PVI	3,0 (modo diálisis)**	CaCl ₂	610	57
2	200 ppm de PVA	1,5	CaCl ₂	510	62
3	400 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	430	22
4	500 ppm de PSS	1,5	CaCl ₂	375	82
5	500 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	640	55
6	600 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	700	53

* Agua desionizada

** Suplementación con adición de H₂O desionizada al concentrado para mantener un volumen constante de disolución.

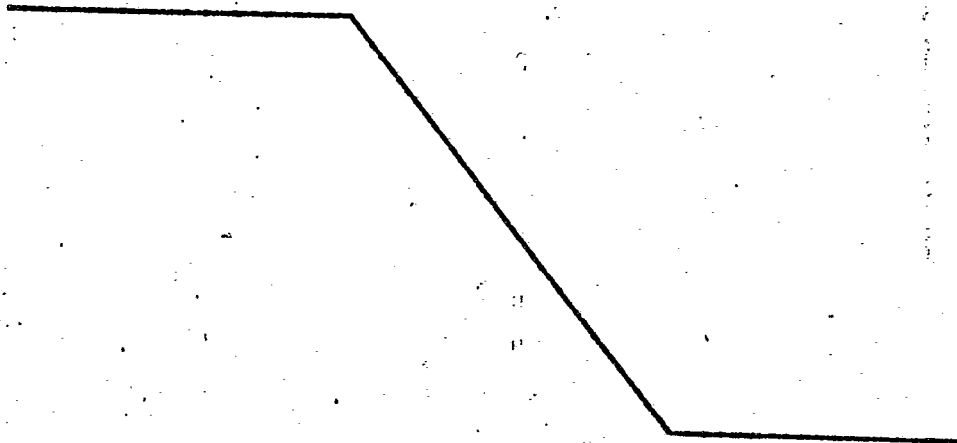


Tabla IV (Ejemplo 5)

Etapas de recubrimiento	Sol. de tratamiento (H ₂ O DI)	Tiempo de tratamiento Horas	Ensayos de la membrana en postratamiento		
			Tipo de sal	Conc.	Rech. de sales %
1	25 ppm de PVI	1,5	CaCl ₂	295	29
2	HCl*	1,5	CaCl ₂	295	43
3	25 ppm de PVI	1,5	CaCl ₂	310	85
4	100 ppm de PVA	1,5	CaCl ₂	390	82
5	200 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	530	21
5 (Reensayo)	200 ppm de PSS	1,5	CaCl ₂	285	81
6	400 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	510	26
7	500 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	400	36
8	500 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	310	39
9	10 ppm de PAA	1,5	Na ₂ SO ₄	238	86

* Utilizado para protonar el polielectrolito de PVI.

El anterior Ejemplo 5 ilustra un aumento muy espectacular del rechazo de aniones bivalentes cuando se recubre con una pequeña cantidad de PAA (véase la Etapa 9). - - - - -

Tabla V (Ejemplo 6)

<u>Etapas de recubrimiento</u>	<u>Sol. de tratamiento (H₂O DI)</u>	<u>Tiempo de tratamiento Horas</u>	<u>Ensayos de la membrana en postratamiento</u>		
			<u>Tipo de sal</u>	<u>Conc.</u>	<u>Rech. de sales %</u>
1	50 ppm de PVI	1,5	CaCl ₂	360	62
2	50 ppm de PVI	1,5	CaCl ₂	275	82
3	50 ppm de PVI	1,5	CaCl ₂	410	76
4	100 ppm de PVA	1,5	CaCl ₂	285	84
5	500 ppm de PSS	1,5	Na ₂ SO ₄	490	39
6	1 ppm de PAA	1,5	CaCl ₂	510	83
6 (Hæen bayo)	1 ppm de PAA	1,5	Na ₂ SO ₄	400	86

En el Ejemplo 6 se ilustra adicionalmente el rechazo de aniones bivalentes con una cantidad incluso inferior de PAA (véase la Etapa 6). - - - - -

Ejemplo 7

5.

Para valorar los distintos procesos de recubrimiento por lo que se refiere al rechazo de moléculas utilizando una membrana dada, se aplicaron recubrimientos a una membrana de fibras huecas de 45 milésimas de pulgada, Romicon XM-50 (fracción inicial de PM 50.000), y las membra

nas se ensayaron después. Los diferentes recubrimientos eran como sigue: - - - - -

- 5. A. Recubrimiento en tres capas de PVI/PVA/PSS. Se recubrió una membrana con 25 ppm de PVI seguido por 200 ml de PVA saturado, diluidos hasta un litro, seguido por 600 ppm de PSS. - - - - -
- 10. B. Recubrimiento en cuatro capas de PVI/PVA/PSS/PAA. Se recubrió una membrana con 50 ppm de PVI, seguido por 100 ml de PVA saturado para un litro, seguido por 500 ppm de PSS, seguido por 1 ppm de PAA. - - - - -
- C. Recubrimiento en dos capas de PVI/PAA. Las fibras se recubrieron con 50 ppm de PVI seguido por 50 ppm de PAA. - - - - -

15. Cada una de las membranas recubiertas A, B y C anteriores se ensayaron por medio del modo normal de UF por lo que se refiere al rechazo de varios solutos e iones Ca^{++} . Los resultados se dan en la Tabla VI; - - - - -

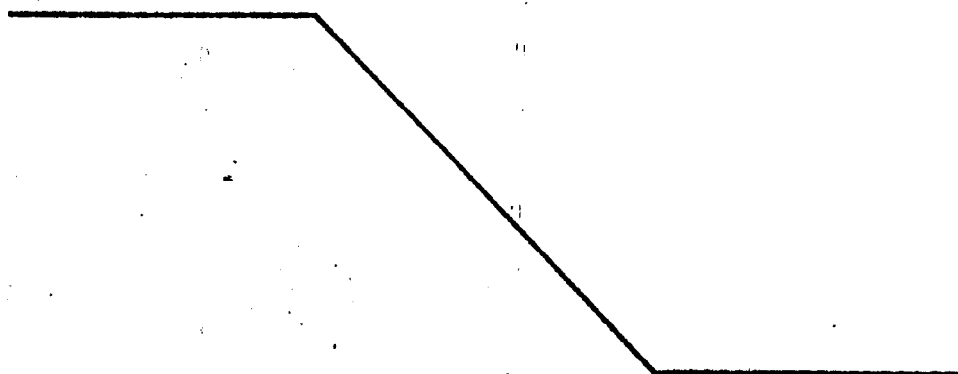


Tabla VI

Recubrimiento	Tipo de soluto	PM soluto	Presión de la membrana AP		Retención del soluto %	Rech. Ca++ %	Fluencia GSF/D
			Entrada psig	Salida psig			
A	Refinosa	594	25	10	93	86	15,2
B	Tinte	1.118	20	20	100	85	10,0
B	Sucrosa	342	30	29	98	85	10,0
B	Glucosa	184	30	29	74	85	10,0
C	Sucrosa	342	30	29	93	13	5,0
C	Glucosa	184	30	29	70	13	5,0

Ejemplos 8 a 37

Se prepararon varias membranas "recubiertas" por medio del proceso ilustrado anteriormente en el Ejemplo 1 y se ensayaron por lo que se refiere al rechazo de sales. Los datos de tales membranas se resumen en la Tabla VII. Los componentes de los recubrimientos se indican por abreviaturas que se han identificado anteriormente en la Tabla B. A menos que se indique de otra forma, la membrana inicial corresponde a la designación del código de la Tabla A. En general, cada recubrimiento individual se aplicó en la secuencia dada a partir de una disolución acuosa por recirculación de tal disolución sobre la superficie activa de la membrana (cara del lumen) durante 1,5 horas. Cuando se aplicó un recubrimiento a la cara opuesta de la superficie activa de la membrana, el ejemplo lo indica por medio de la expresi-

5. sión "contralavado". Se emplearon recubrimientos repetidos del mismo polielectrolito para aumentar el rechazo de sales para un ion dado cuando los ensayos que seguían a un recubrimiento anterior indicaban un rechazo inferior al deseado. En muchos casos el recubrimiento repetido se aplicó utilizando una cantidad mayor de polielectrolito en la disolución de recubrimiento. - - - - -

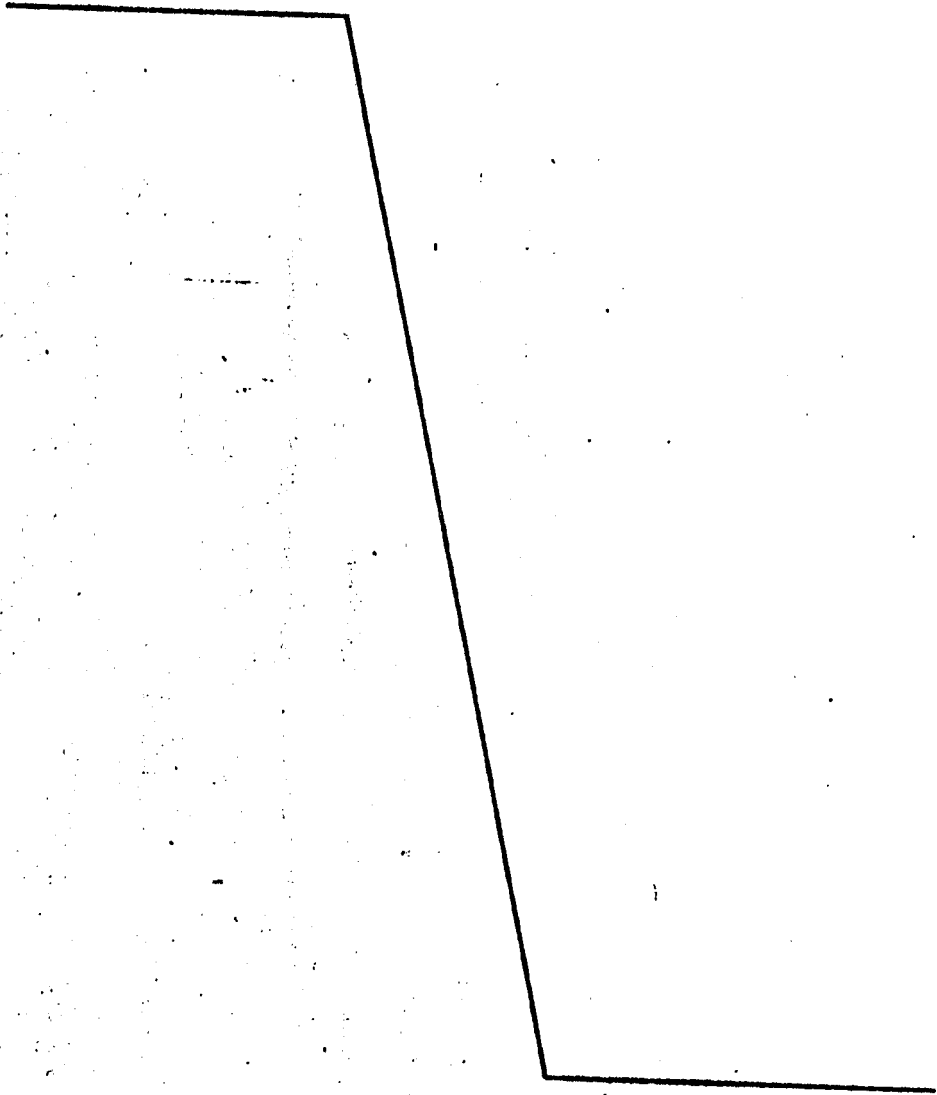


Tabla VII

Ejemplo N°	Composiciones de recubrimiento (etapas individuales)	Tipo de membrana	Fluencia GSFD	Propiedades de las membranas recubiertas	
				Salas ensayadas	% de rechazo
8	PVI/PVA/PSS/PSS/PAA/PAA/PAA	GM-80	10	CaCl ₂	86
	" "	"	10	Na ₂ SO ₄	88
9	PVI/PEI/PVI/PVA/PVA/PSS/PAA	GM-80 (embolsado)	12	NaCl	42
	" "	"	12	Na ₂ SO ₄	93
10	PVI/PVI/PEI/PVI/PVA/PVA/PSS/ PAA	GM-80 (Cart.)	12	Na ₂ SO ₄	91
	" "	"	12	NaCl	42
11	PVI/PVI/HCl/PVI/PVA/PSS	XM-50	13	Na ₂ SO ₄	36
	" "	"	25	CaCl ₂	76
12(a)	PVI/PVI/PVI/PVI/PVA/PSS	GM-80 (embolsado)	29	CaCl ₂	91
	" "	"	33	Na ₂ SO ₄	35
12(b)	12(a) más PAA (Sol. 1 ppm)	"	29	Na ₂ SO ₄	80
13	PVI/PVI/PSS/PVSA/PAA	XM-100A	8	CaCl ₂	79
	" "	"	7	Na ₂ SO ₄	66
14	PVI/PVI/HCl/PVI/PVA/PSS/PAA	GM-80 (Cart.)	13	Na ₂ SO ₄	89
	" "	"	12	CaCl ₂	93
15	PVI/PVI/PVA/PSS	XM-50	24	CaCl ₂	69
	" "	"	24	Na ₂ SO ₄	74

Tabla VII (cont.)

Elemento	Composiciones de recubrimiento (en las membranas)	Tipo de membrana	Frecuencia USFC	Propiedades de las membranas recubiertas	
				Salas ensayadas	% de rechazo
16	PVI/PAAH/PSS	XM-50	28	Na ₂ SO ₄	51
	"	"	28	CaCl ₂	11
17(a)	PVI-PEI/C/PVA/C/PVA/PAAH/ PSS/PSS	XM-50	27	CaCl ₂	61
	"	"	26	Na ₂ SO ₄	15
17(b)	(17a) más PVSA (100 mesh)	"	22	"	36
18	PEI/PVA/PVA/VSPSS/VSPSS/VSPSS	GM-80 (embolsado)	22	Na ₂ SO ₄	10
	"	"	20	CaCl ₂	43
19	PVI/PVI/PVA/PSS/PSS/PVI/PSS/ PVSA/PSS	XM-50	34	Na ₂ SO ₄	28
	"	"	28	CaCl ₂	75
20	PEI/PEI/PVA/VSPSS/VSPSS/ PVSA/PSS	XM-50	49	Na ₂ SO ₄	30
	"	"	45	CaCl ₂	57
21	PVI/PEI/C/PVA/C/PVA/PAAH/ PSS/PSS	XM-50	18	Na ₂ SO ₄	9
	"	"	18	CaCl ₂	5
22	PVI/PEI/C/PVA/C/PVA/PAAH/ PSS/PSS	XM-50	16	CaCl ₂	31
	"	"	19	Na ₂ SO ₄	64
23	PVSA/PSS/PVSA/PAAH/PAAH/ AJUDIC/PVA/PVI	XM-50	38	Na ₂ SO ₄	13
	"	"	40	CaCl ₂	60

POOR
QUALITY

Tabla VII (cont.)

Ejemplo No	Composiciones de recubrimiento etapas individuales	tipo de membrana	Pluencía GSPD	Propiedades de las membranas recubiertas	
				Salas ensayadas	% de rechazo
24(a)	PVI (contralavado [*])/V7PSS/ V7PSS/V7PSS/PVSA/PAA	XM-50	23	CaCl ₂	29
	"	"	24	Na ₂ SO ₄	77
24(b)	(24a) más PVI (contralavado)	"	8	CaCl ₂	65
	"	"	10	Na ₂ SO ₄	33
25a	PVI/PVI/PVA/PVA/PSS	XM-50	24	Na ₂ SO ₄	30
	"	"	28	CaCl ₂	81
25b	(25a) más PSS/PVSA	"	13	Na ₂ SO ₄	51
26	PVI (contralavado) PAA	XM-50	20	CaCl ₂	35
	"	"	25	Na ₂ SO ₄	69
27	PVI/HYCEL/PAA	XM-50	22	Na ₂ SO ₄	43
28	PVI/PAA (contralavado)/PVI/PVI	XM-50	41	CaCl ₂	8
	"	"	31	Na ₂ SO ₄	61
29	PVI (contralavado)/PSS	XM-50	20	Na ₂ SO ₄	32
	"	"	20	CaCl ₂	50
30a	PVI/PVA/PSS/PSS	XM-50	15	Na ₂ SO ₄	33
	"	"	15	CaCl ₂	90
30b	(30a) más PSS (cantidad superior)	"	15	Na ₂ SO ₄	65
31	PVBTMA/PVBTMA/PVBTMA/PVBTMA/ PVBTMA/Almidón/PVSA	XM-50	40	Na ₂ SO ₄	26

Tabla VII (cont.)

Ejemplo N°	Composiciones de recubrimiento (etapas individuales)	Tipo de membrana	Frecuencia GSFD	Propiedades de las membranas recubiertas	
				Salas ensayadas	% de rechazo
32	PVI/PVA/PSS(todo diálisis)	XM-50	13	NaCl	50
	"	"	11	MgSO ₄	89
	"	"	19	Na ₂ SO ₄	49
	"	"	14	CaCl ₂	95
33	PADMAC/PEI/PVA/PSS	XM-50	29	CaCl ₂	87
	"	"	27	Na ₂ SO ₄	17
34	PAA/PVA/PVI	XM-50	2	Na ₂ SO ₄	33
	"	"	2	CaCl ₂	44
35	PEI y PVI (contralavado)/PAA	XM-50	1	Na ₂ SO ₄	54
36	C32PEI/PAAM/PSS	GM-80	39	CaCl ₂	37
	"	"	27	Na ₂ SO ₄	2
37	PVI/PSS/PSS	GM-80	14	CaCl ₂	32
	"	"	14	Na ₂ SO ₄	61

Ejemplo 38

COMPORTAMIENTO DE UNA MEMBRANA PREFRIDA

Se presentan a continuación los resultados de comportamiento o prestación en la membrana recubierta del anterior Ejemplo 1. En todos los casos la presión de entrada era de 30 psig y la presión de permeado era la atmosférica. El rendimiento se controló por variación de la presión de salida desde 26 a 29 psig. - - - - -

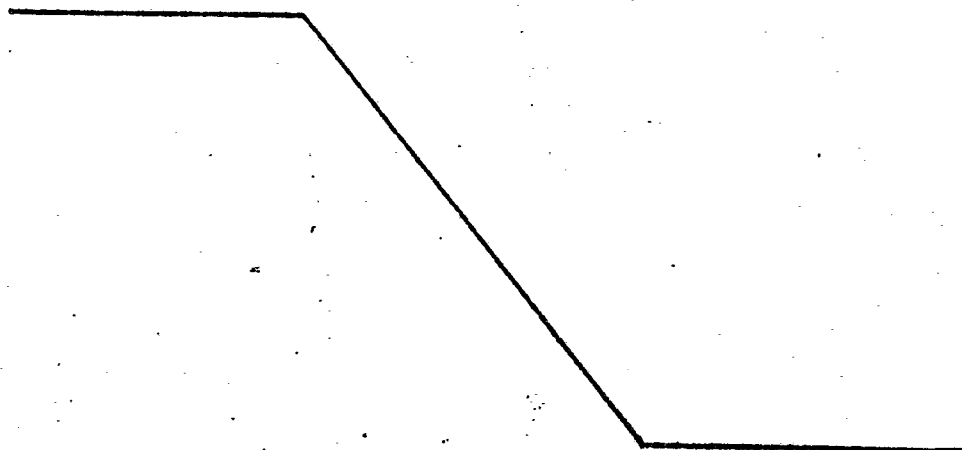
5.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{100 (\text{Caudal de permeado})}{(\text{Caudal entrante})}$$

10.

$$\% \text{ Rechazo total} = \frac{100 \left[\frac{(\text{Concentración entrante}) - (\text{Concentración permeado})}{(\text{Concentración entrante})} \right]}{(\text{Concentración entrante})}$$

Composición de recubrimiento: (PVI/PVA/PSS/PAA)



<u>Composición del agua</u>		<u>Rendimiento</u>	<u>Rechazo</u>	<u>Fluencia</u>
<u>Sal</u>	<u>Concentración</u>	<u>%</u>	<u>total %</u>	<u>GSFD</u>
NaCl	550 mg/l	47,9	22,7	15,0
"	"	66,7	18,2	15,9
"	"	73,9	16,4	16,0
"	"	80,5	12,7	15,7
CaCl ₂	520 mg/l	45,0	93,2	12,1
"	"	59,2	91,9	11,2
"	"	69,2	89,1	10,4
"	"	84,3	83,1	8,5
Na ₂ SO ₄	500 mg/l	37,5	86,4	14,0
"	"	60,6	79,6	12,8
"	"	69,2	73,4	12,3
"	"	79,6	61,4	11,1
NaHCO ₃	500 mg/l	51,8	31,0	14,3
"	"	65,1	27,0	14,1
"	"	76,5	23,0	13,7
"	"	87,4	16,0	13,7
NaNO ₃	500 mg/l	46,3	30,0	13,6
"	"	69,0	26,6	13,7
"	"	75,9	24,0	13,4
"	"	83,9	20,0	13,3
MgCl ₂	500 mg/l	42,4	96,0	11,0
"	"	60,7	94,8	9,7
"	"	74,0	93,6	8,7
"	"	87,0	83,4	4,9
MgSO ₄	500 mg/l	42,0	91,0	12,0
"	"	65,5	88,2	11,2
"	"	73,1	87,0	11,2
"	"	81,1	84,4	10,4
KCl	500 mg/l	52,5	34,0	15,7
"	"	61,5	33,0	15,9
"	"	72,4	29,4	16,0
"	"	79,2	26,0	16,0
Ca(HCO ₃) ₂	467 mg/l	46,0	89,2	12,1
"	"	57,9	88,8	11,6
"	"	69,3	88,1	10,4
"	"	87,1	87,0	10,3
CaSO ₄	125 mg/l	50,0	91,1	14,6
"	"	68,8	88,9	14,4
"	"	76,4	87,5	14,3
"	"	81,2	86,0	14,1
350 ppm	Agua dura A ^m	40,9	79,2	13,3
"	"	51,5	76,3	12,8
"	"	68,2	74,4	12,2
"	"	72,8	72,4	12,0
"	"	82,1	69,0	11,4

500 ppm	Agua dura B*	40,6	54,3	13,9
"	"	56,8	52,8	12,6
"	"	67,9	51,9	12,1
"	"	75,4	50,0	11,9
"	"	85,0	48,1	11,5

* Composición del agua dura (ppm como CaCO₃)

	<u>Ca⁺⁺</u>	<u>Mg⁺⁺</u>	<u>Na⁺</u>	<u>HCO₃⁻</u>	<u>SO₄⁻</u>	<u>Cl⁻</u>
A)	200	125	25	100	225	25
B)	200	125	175	100	225	75

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -

