

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 503**

51 Int. Cl.:

C02F 1/44 (2013.01)
B01D 61/04 (2006.01)
B01D 61/10 (2006.01)
C02F 1/50 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2020 PCT/JP2020/011052**
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2020 WO20203168**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2020 E 20785082 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024 EP 3950602**

54 Título: **Método de separación con membrana**

30 Prioridad:

29.03.2019 JP 2019065692

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2024

73 Titular/es:

**KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (50.0%)
10-1 Nakano 4-chome Nakano-ku
Tokyo 164-0001, JP y
NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**KOMORI HIDEYUKI;
HAYAKAWA KUNIHIRO;
LU YINGHONG;
CHONG TZYY HAUR;
SIM LEE NUANG y
HO JIA SHIN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ POVEDA, Sara

ES 2 973 503 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 separación con membrana

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a un método de separación con membrana.

[Antecedentes de la técnica]

10 El tratamiento con membrana se efectúa para eliminar impurezas e iones de aguas residuales, tales como diversas aguas residuales industriales, aguas residuales domésticas o similares, aguas superficiales y aguas subterráneas. Además de eso, un sistema para efectuar un tratamiento con membrana se utiliza ampliamente incorporándolo a un proceso de producción de agua ultrapura en el que se utiliza agua industrial, agua del grifo, aguas residuales o similares
15 como agua cruda, a un proceso de reutilización de aguas residuales y a un proceso de desalinización de agua de mar.

Sin embargo, cuando se efectúa un tratamiento con membrana usando una membrana permeable tal como una membrana de ósmosis inversa (membrana RO) o similar, contaminantes tales como sustancias en suspensión, sustancias orgánicas, microorganismos o similares, están contenidos en el agua que se va a tratar. Estos
20 contaminantes contaminan la membrana permeable, y provocan la obstrucción de la membrana permeable. De acuerdo con esto, se producen problemas tales como una disminución del flujo de permeación o una disminución de la tasa de separación. Si se producen estos problemas, no se puede continuar el tratamiento estable del agua durante un largo periodo de tiempo en una unidad de separación con membrana o en un sistema de separación con membrana. Por consiguiente, por ejemplo, se ha propuesto el siguiente método de separación con membrana para efectuar una
25 separación con membrana estable durante un largo periodo de tiempo.

Por ejemplo, la bibliografía de patente 1 describe un método de separación con membrana caracterizado por que un agente de cloro combinado formado a partir de un agente oxidante a base de cloro y un compuesto de ácido sulfámico
30 está presente en el agua de alimentación o en un agente de limpieza suministrado a una unidad de separación con membrana.

El compuesto de ácido sulfámico puede ser un compuesto que está constituido por un ácido amidosulfúrico representado por $R^1R^2NSO_3H...$ (1) o una sal de este, en donde R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. El agente oxidante a base de cloro puede ser cloro gaseoso,
35 dióxido de cloro, ácido hipocloroso o una sal de este, o similares.

Por ejemplo, en la bibliografía de patente 2, se muestra un método en el que se efectúa un tratamiento de separación con membrana añadiendo un agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico al agua de alimentación de una unidad de separación con membrana. En este método, el agente de cloro combinado se añade
40 de manera periódica o irregular en una cantidad de $T \times 2$ a 10 veces la cantidad de adición normal del agente de cloro combinado. En ese momento, Z representado por la siguiente fórmula [2] satisface $1,0 < Z < 2,0$. $Z = (Mo \times T + Mx \times Tx)/(Mo \times T)...$ [2]

(En la fórmula 2, Mo representa la concentración del agente de cloro combinado en el agua de alimentación cuando se añade una cantidad de adición normal de agente de oxidación de cloro combinado, T representa el tiempo de flujo
45 del agua, Mx representa la concentración del agente de cloro combinado en el agua de alimentación cuando se añade de 2 a 10 veces la cantidad de adición normal del agente de cloro combinado, y Tx representa el tiempo necesario para hacer que el agua fluya a la concentración Mx del agente de cloro combinado en el agua de alimentación).

Por ejemplo, la bibliografía de patente 3 divulga un método de separación con membrana en el que se efectúa un tratamiento de separación con membrana añadiendo de manera intermitente un agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico al agua que se va a tratar que se suministra a una unidad de separación con membrana. El método de separación con membrana se caracteriza por que el recuento de células vivas (log UFC/ml) del agua que se va a tratar es de 3 o más, y en la adición intermitente, se repiten un periodo de suministro
50 de agua sin adición y un periodo de suministro de agua con adición intermitente. Durante el periodo de suministro de agua sin adición, el agua se suministra sin añadir el agente de cloro combinado. Durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, el agente de cloro combinado se añade a una concentración tal que se desprende una biopelícula en una etapa inicial de formación de la biopelícula en el periodo de suministro de agua sin adición, y se suministra agua. El periodo de suministro de agua sin adición continúa durante un periodo de 6 a 120 horas, y el
55 periodo de suministro de agua con adición intermitente continúa durante un periodo de 0,5 a 40 horas. La concentración del agente de cloro combinado del agua que se va a tratar durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente es una concentración en la que la concentración total de cloro llega a ser de 0,5 a 20 mg/l.

La bibliografía de patente 4 divulga un método de separación con membrana.

65

[Lista de referencias]

[Bibliografía de patente]

- 5 Bibliografía de patente 1: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º JP 2006-263510 A
 Bibliografía de patente 2: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2010-201312
 Bibliografía de patente 3: folleto de la publicación internacional n.º WO 2013/005787
 Bibliografía de patente 4: US 2014/0124442 A1

10 [Sumario de la invención]

[Problema técnico]

- 15 Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un método de separación con membrana de ósmosis inversa mediante el cual se inhibe la actividad de los microorganismos de una biopelícula y se puede continuar el tratamiento estable del agua durante un largo periodo de tiempo.

[Solución al problema]

- 20 En la membrana permeable tal como la membrana RO o similar, debido a que el agua, al ser un disolvente, permea la membrana, se concentra un soluto en la superficie de la membrana, se adhieren microorganismos a la superficie de la membrana y se forma una biopelícula por la secreción de polisacáridos, proteínas y similares por parte de los microorganismos. Si la separación con membrana continúa mientras los microorganismos en la biopelícula no se supervisan, la biopelícula se hace más espesa debido a la actividad de los microorganismos en la biopelícula. La
 25 biopelícula crece sobre la superficie de la membrana, y provoca la obstrucción de la membrana, un aumento de la presión diferencial y una disminución del flujo. Por último, la separación con membrana estable no se puede efectuar durante un largo periodo de tiempo y no se puede continuar el tratamiento del agua. Por esta razón, la membrana permeable se limpia o reemplaza cuando el flujo cae o de manera periódica, aunque desde el punto de vista de los costes y la manejabilidad debido a la limpieza de la membrana permeable y el reemplazo de la membrana permeable,
 30 se desea que la membrana permeable pueda funcionar de manera que el tratamiento del agua pueda continuar durante un largo periodo de tiempo sin limpiar o reemplazar la membrana permeable tanto como sea posible.

- Tal como se ha descrito anteriormente, los microorganismos están presentes en la biopelícula que se adhiere a la membrana de ósmosis inversa que se está sometiendo a la separación con membrana, y la biopelícula se forma por la
 35 actividad de los microorganismos en la biopelícula. Por consiguiente, en un nuevo planteamiento, el presente inventor se centró en la inhibición de la actividad de los microorganismos en la biopelícula e investigó si el tratamiento del agua se podría continuar de manera estable con la membrana de ósmosis inversa durante un largo periodo de tiempo.

- Por consiguiente, el presente inventor creó un modelo incubando conjuntamente la membrana de ósmosis inversa y
 40 los microorganismos, y en este modelo, los microorganismos están activos en la biopelícula mientras se adhieren a la membrana de ósmosis inversa.

- Además de eso, como resultado de estudios exhaustivos utilizando el modelo de incubación, el presente inventor ha encontrado que, cuando el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico (en lo sucesivo
 45 en el presente documento denominado también "agente de cloro combinado") se usó en la membrana de ósmosis inversa que contiene la biopelícula en condiciones de adición intermitente a corto plazo, se puede inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula (particularmente la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos). En ese momento, en cuanto a las condiciones de adición intermitente a corto plazo, se acortaron cada una de la duración del periodo de suministro de agua con adición intermitente y la duración del periodo de
 50 suministro de agua sin adición (específicamente, un periodo durante el cual estos periodos se repiten una vez). De este modo, los presentes inventores han completado la presente invención.

La invención se expone en el juego de reivindicaciones adjunto.

- 55 Asimismo, aunque la bibliografía de patente 1 divulga que el agente de cloro combinado se añade de manera constante o intermitente, en la práctica, en un ejemplo, el agente de cloro combinado se añade constantemente para lograr el objeto. De manera adicional, el párrafo [0006] de la bibliografía de patente 1 describe que la actividad bactericida de la cloramina es tan solo de aproximadamente 1/50 a 1/200 la actividad bactericida del cloro libre. Así, en la bibliografía de patente 1, normalmente se entiende que es necesaria la adición constante de un agente de cloro combinado formado a partir de un
 60 agente oxidante a base de cloro y un compuesto de ácido sulfámico para evitar la contaminación de la membrana permeable debido al crecimiento de microorganismos. Por consiguiente, las condiciones de adición intermitente a corto plazo en la presente invención, específicamente, el acortamiento de cada uno del periodo de suministro de agua sin adición y del periodo de suministro de agua con adición intermitente no se efectúa en la bibliografía de patente 1.

- 65 De manera adicional, la bibliografía de patente 2 divulga en un ejemplo que en un proceso de adición continua del agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico, el agente de cloro combinado se añade

durante 24 horas en una concentración de 2 a 10 veces mayor que la concentración normal una vez cada 30 días. Así, en la bibliografía de patente 2, normalmente se entiende que es necesaria la adición constante del agente de cloro combinado ya que el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico se añade a una concentración normal y después a una concentración alta. Por consiguiente, las condiciones de adición intermitente a corto plazo en la presente invención, específicamente, el acortamiento de cada uno del periodo de suministro de agua sin adición y del periodo de suministro de agua con adición intermitente no se efectúa en la bibliografía de patente 2.

Además de eso, la bibliografía de patente 3 divulga un método en el que se efectúa un tratamiento de separación con membrana repitiendo el periodo de suministro de agua sin adición y el periodo de suministro de agua con adición intermitente. Durante el periodo de suministro de agua sin adición, el agua se suministra sin añadir el agente de cloro combinado, y durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, el agente de cloro combinado se añade a una concentración tal que se desprende la biopelícula en una etapa inicial de formación de la biopelícula y luego se suministra agua. Tal como se ha descrito anteriormente, en la bibliografía de patente 3, las condiciones de adición intermitente se establecen centrándose en el desprendimiento de la biopelícula y la etapa inicial de formación de la biopelícula, pero es difícil decir que los microorganismos están activos de forma viva en la etapa inicial. Esto es, en la bibliografía de patente 3, no se puede decir que el establecimiento de condiciones sea suficiente desde el punto de vista de la inhibición de la actividad de los microorganismos en la biopelícula (particularmente la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos). Así, las condiciones de adición intermitente a corto plazo en la presente invención se han descubierto recientemente desde un planteamiento completamente diferente al de la bibliografía de patente 3. Por consiguiente, las condiciones de adición intermitente a corto plazo en la presente invención, específicamente, el acortamiento de cada uno del periodo de suministro de agua sin adición y del periodo de suministro de agua con adición intermitente no se efectúa en la bibliografía de patente 3.

[Efectos ventajosos de la invención]

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un método de separación con membrana de ósmosis inversa mediante el cual se inhibe la actividad de los microorganismos en una biopelícula y se puede continuar el tratamiento estable del agua durante un largo periodo de tiempo. Cabe señalar que los efectos descritos en el presente documento no están necesariamente limitados y se puede obtener cualquiera de los efectos descritos en la presente memoria descriptiva.

[BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS]

La figura 1 es un diagrama de flujo de un sistema de agua que muestra un ejemplo de una realización de la presente invención en la que se añade un agente de cloro combinado simultáneamente o por separado en una etapa frontal de un sistema de tratamiento con membrana de ósmosis inversa.

La figura 2 muestra los cambios en la actividad de los microorganismos (A de la figura 2: cantidad de proteína, B de la figura 2: recuento de células vivas, C de la figura 2: ATP total) cuando un periodo de suministro de agua con adición intermitente continúa durante 0,5 horas y un periodo de suministro de agua sin adición continúa durante un periodo de 0 a 6,5 horas. El eje horizontal indica un tiempo total (h) del periodo de suministro de agua con adición intermitente y el periodo de suministro de agua sin adición, que es el tiempo total desde el momento en el que se añade un agente. La figura 3 muestra un diagrama esquemático de la configuración de un aparato en un ensayo del sistema de agua.

La figura 4 muestra las variaciones de la presión diferencial cuando se modifican las condiciones de adición intermitente en un sistema de agua en el que se usa una membrana de ósmosis inversa. En la primera mitad, la operación se efectúa durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente (1 h; cantidad de adición del agente de cloro combinado: de 1,2 a 2,4 mg/l como cloro combinado) y el periodo de suministro de agua sin adición (7 h). En la segunda mitad, la operación se efectúa durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente (0,5 h; cantidad de adición del agente de cloro combinado: de 2,4 a 1,8 mg/l como cloro combinado) y el periodo de suministro de agua sin adición (3,5 h) de la presente invención.

[Descripción de las realizaciones]

En lo sucesivo en el presente documento, se describe una realización de la presente invención. Cabe señalar que la realización que se describe a continuación muestra un ejemplo de realizaciones típicas de la presente invención y no se interpreta como limitante del alcance de la presente invención. Asimismo, un valor límite superior y un valor límite inferior de un valor numérico se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

1. Método de separación con membrana de acuerdo con la presente invención

Un método de separación con membrana de acuerdo con la presente invención es un método para efectuar un tratamiento de separación con membrana mediante una adición intermitente de un agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico (en lo sucesivo en el presente documento denominado también "agente de cloro combinado") al agua que se va a tratar que se suministra a una unidad de separación con membrana de ósmosis inversa (o una etapa de separación con membrana de ósmosis inversa).

De manera adicional, en la adición intermitente, es preferente que se repitan un periodo de suministro de agua con adición intermitente y un periodo de suministro de agua sin adición. Durante el periodo de suministro de agua con

adición intermitente, el agente de cloro combinado se añade a una concentración tal que inhibe la actividad de los microorganismos en una biopelícula al agua que se va a tratar y el agua se suministra a la unidad de separación con membrana de ósmosis inversa. Durante el periodo de suministro de agua sin adición, el agua se suministra a la unidad de separación con membrana de ósmosis inversa sin añadir el agente de cloro combinado. El tratamiento de separación con membrana se efectúa preferentemente repitiendo alternativamente el periodo de suministro de agua con adición intermitente y el periodo de suministro de agua sin adición.

Además, es preferente que el periodo de suministro de agua con adición intermitente continúe durante un periodo de 0,25 a 5 horas y el periodo de suministro de agua sin adición continúe durante un periodo de 1 a 5,5 horas.

En ese momento, durante el periodo de suministro de agua intermitente, es preferente añadir el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico al agua que se va a tratar de modo que la concentración de cloro combinado llegue a ser de 0,3 a 10 mg/l.

De acuerdo con esto, en el método de separación con membrana de ósmosis inversa de la presente invención, se puede inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula y se puede continuar el tratamiento estable del agua durante un largo periodo de tiempo. Cabe señalar que los efectos descritos en el presente documento no están necesariamente limitados y se puede obtener cualquiera de los efectos descritos en la presente memoria descriptiva.

De manera adicional, la presente invención tiene una ventaja tal como se muestra en el [Ejemplo] descrito más adelante, esto es, la actividad de los microorganismos presentes en la biopelícula también se puede inhibir combinando el agente de cloro combinado y condiciones de adición intermitente a corto plazo. En general, el efecto de un agente bactericida, un agente bacteriostático o similar puede no ejercerse completamente debido a la presencia de microorganismos en la biopelícula. Sin embargo, combinando el agente de cloro combinado y las condiciones de adición intermitente a corto plazo de la presente invención, la actividad de formación de biopelículas se puede inhibir con una cantidad apropiada de agente sin necesidad de añadir una gran cantidad de agente, y la cantidad de biopelícula formada por los microorganismos, que lleva a la obstrucción de la membrana, puede reducirse.

<1-1. Método de separación de acuerdo con la presente invención>

La presente invención es un método de separación con membrana que se efectúa suministrando el agua que se va a tratar a un sistema que tiene un rendimiento de separación con membrana (en lo sucesivo en el presente documento denominado también "sistema de separación con membrana") o una unidad de separación con membrana. En la presente invención, la separación con membrana se efectúa añadiendo de manera intermitente el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico durante un corto periodo de tiempo para inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula. De acuerdo con esto, aunque la biopelícula esté presente sobre una membrana permeable, se puede inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula y, en particular, se puede inhibir la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos. Además, en la presente invención, más preferentemente, la separación con membrana se puede efectuar de una manera más favorable y estable durante un largo periodo de tiempo diseñando el agente de cloro combinado para que tenga una concentración predeterminada (como cloro combinado) en el agua de alimentación para el tratamiento de separación con membrana.

De manera más específica, la presente invención proporciona un método de separación con membrana que se efectúa suministrando el agua que se va a tratar a un sistema que tiene un rendimiento de separación con membrana o a una unidad de separación con membrana, estando provisto el sistema de una membrana permeable tal como una membrana de ósmosis inversa (en lo sucesivo en el presente documento denominada también "membrana RO") o similar. La presente invención es particularmente adecuada para un método de separación con membrana que utiliza la membrana RO. Obsérvese que, en la memoria descriptiva, el "sistema de separación con membrana o la unidad de separación con membrana" también se denomina "tratamiento de separación con membrana".

En la presente invención, es preferente añadir el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico al agua que se va a tratar en condiciones de adición intermitente a corto plazo y suministrar después el agua de alimentación a una unidad de separación con membrana RO o a un sistema de separación con membrana RO. En la presente invención, para inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula, es preferente añadir el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico (en lo sucesivo en el presente documento denominado también "el agente de cloro combinado") al agua que se va a tratar.

En la presente invención, añadiendo el agente de cloro combinado al agua que se va a tratar en condiciones de adición intermitente a corto plazo, aunque la biopelícula esté presente sobre la membrana RO, los microorganismos presentes en la biopelícula se ven más afectados y la actividad de los microorganismos se puede inhibir aún más y, en particular, se puede inhibir la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos. De manera adicional, en la presente invención, también se puede inhibir el espesor de la biopelícula adherida y presente sobre la membrana RO.

De manera adicional, en la presente invención, es preferente efectuar la adición intermitente a corto plazo en una etapa temprana cuando la biopelícula no está suficientemente formada sobre la membrana RO, mediante lo cual se puede reducir aún más la cantidad de biopelícula que lleva a la obstrucción de la membrana.

En general, la biopelícula, que representa un problema en la separación con membrana, tiene adhesividad y se adhiere a un sustrato tal como la membrana permeable o similar. Asimismo, la biopelícula altamente adhesiva también absorbe otras partículas (específicamente, componentes de turbidez tales como sustancias orgánicas, sustancias inorgánicas o similares) contenidas en el agua que se va a tratar, lo que hace más probable que cause la obstrucción de la membrana.

Sin embargo, en la presente invención, debido a que se puede inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula (particularmente la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos), se inhibe la cantidad de biopelícula formada y se puede reducir la cantidad de biopelícula en el agua que se va a tratar o sobre la membrana de ósmosis inversa.

Por consiguiente, debido a que se puede inhibir la cantidad de biopelícula en contacto con la membrana permeable, la obstrucción de la membrana causada por la biopelícula es más fácil de prevenir y la separación con membrana estable se efectúa fácilmente durante un largo periodo de tiempo. Además de eso, la presente invención puede proporcionar un método de separación con membrana mediante el cual el tratamiento estable del agua puede continuar durante un largo periodo de tiempo.

<1-2. Actividad de los microorganismos de la presente invención>

En la presente invención, el recuento de células vivas, el ATP total y la cantidad de proteínas se utilizan como índices para confirmar la inhibición de la actividad de los microorganismos, aunque los índices no están limitados a ellos.

Los microorganismos adheridos a un sustrato (por ejemplo, una membrana RO) forman una biopelícula extracelular por su actividad, y el número de microorganismos y la cantidad de biopelícula aumentan aún más por la actividad de los microorganismos. De este modo, los microorganismos se adhieren al sustrato y aseguran una zona habitable.

La biopelícula contiene un polisacárido extracelular y el polisacárido extracelular se denomina también glucoproteína, peptidoglucano, o similares. La biopelícula generalmente contiene proteínas o péptidos.

De manera adicional, cuando el recuento de células vivas aumenta debido a la actividad proliferativa de los microorganismos, la cantidad total de biopelícula también tiende a aumentar.

Adicionalmente, cuando los microorganismos están en un estado activo que conduce a la proliferación, la formación de una biopelícula, o similares, el ATP total en los microorganismos también tiende a aumentar.

Por consiguiente, en la presente invención, el presente inventor consideró que la inhibición de la actividad de los microorganismos (particularmente la inhibición de la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos) se podía investigar con alta precisión midiendo al menos uno de la cantidad de proteína, el recuento de células vivas o el ATP total.

<1-3. Membrana de ósmosis inversa en la presente invención>

El material de la membrana de ósmosis inversa (incluida una membrana de nanofiltración (NF)) de la presente invención es particularmente eficaz para una membrana polimérica que tiene grupos que contienen nitrógeno, tales como poliamida, especialmente poliamida aromática que tiene baja tolerancia al cloro, poliurea y poli(piperazina amida), mientras que también son aplicables una membrana RO de acetato de celulosa y otras membranas RO. La membrana permeable puede ser, por ejemplo, una membrana permeable de celulosa tal como de acetato de celulosa, triacetato de celulosa, nitrato de celulosa, celulosa o similares; una membrana permeable que tiene grupos que contienen nitrógeno tal como poliacrilonitrilo (PAN), poliamida aromática (aromática y alifática), poliimida o similares; policarbonato, tereftalato de polietileno, alcohol polivinílico o similares.

La membrana de ósmosis inversa de la presente invención no está particularmente limitada y tiene, por ejemplo, una forma de espiral, una forma de hilo hueco, una forma de membrana plana, o similar. Una capa de revestimiento de la membrana de ósmosis inversa puede estar hecha de una resina tal como acetato de celulosa, poliamida aromática, poliimida, o similares.

De manera adicional, la unidad de separación con membrana o el sistema de separación con membrana de la presente invención se pueden incorporar a un sistema de tratamiento de agua en el que se utiliza agua natural tal como agua de mar, agua de río, agua de pozo, agua de lago, así como agua industrial, agua del grifo, aguas residuales, o similares, como agua cruda y también se pueden incorporar, por ejemplo, a un sistema de tratamiento de agua tal como un proceso de desalinización de agua de mar, un proceso de fabricación de tratamiento de agua ultrapura, un proceso de reutilización de aguas residuales, o similares.

<1-4. Agua que se va a tratar>

En la presente invención, el agua que se va a tratar, que se suministra a la unidad de separación con membrana o al

sistema de separación con membrana para la separación con membrana, incluye toda el agua aplicable a la separación con membrana por la membrana permeable, tal como agua de mar, agua de río, agua de pozo, agua de lago, agua industrial, agua de ciudad, aguas residuales, aguas residuales tratadas, o similares. De manera adicional, el agua que se va a tratar puede contener microorganismos tales como bacterias o similares.

De manera adicional, el pH del agua que se va a tratar no está particularmente limitado y es preferentemente un pH de 3 a 9. El pH del agua que se va a tratar se puede ajustar apropiadamente con un ácido o un álcali. De manera adicional, la temperatura del agua que se va a tratar es generalmente de 4 a 40 °C, aunque la presente solicitud no está limitada particularmente a ello.

<1-4a. Recuento de células vivas en el agua que se va a tratar>

En la presente invención, inhibiendo la actividad de los microorganismos presentes en la membrana de ósmosis, se puede reducir la cantidad de biopelícula formada y se puede reducir la cantidad total de biopelícula en contacto con la membrana permeable. De manera adicional, en la presente invención, es preferente efectuar la adición intermitente a corto plazo en una etapa temprana cuando la biopelícula no está suficientemente formada. La razón es que se puede reducir la cantidad total de biopelícula.

En la presente invención, desde el punto de vista de poder continuar la separación con membrana estable durante un largo periodo de tiempo, es preferente añadir el agente de cloro combinado cuando la cantidad de biopelícula formada es pequeña. De manera adicional, desde el punto de vista de la eficacia de uso del agente, es preferente comenzar la adición del agente de cloro combinado antes de que se forme una gran cantidad de biopelícula.

Adicionalmente, el recuento de células vivas se puede ajustar apropiadamente usando un planteamiento para suprimir el número de microorganismos. Por ejemplo, se pueden usar varios agentes tales como un agente bactericida, un agente bacteriostático o similar, o se puede usar un aparato esterilizador (por ejemplo, un aparato esterilizador UV), aunque la presente solicitud no está limitada particularmente a ello.

De manera adicional, el agente de cloro combinado también se puede utilizar en el agua que se va a tratar, que se encuentra en una difícil condición de un gran número de células vivas y un alto potencial de adhesión de la biopelícula. Por consiguiente, en la presente invención, el recuento de células vivas (logaritmo de unidades/ml) en el agua que se va a tratar es preferentemente de 4 o más, más preferentemente de 5 o más, y un valor límite superior del recuento de células vivas puede ser hasta aproximadamente 6.

<Método de medición del logaritmo de unidades/ml>

En la presente invención, el número de bacterias (recuento de células vivas) (logaritmo de unidades/ml) en el agua que se va a tratar se puede medir mediante análisis de citometría de flujo descrito en <Método para determinar el recuento de células vivas> que se describe más adelante. En el presente caso, log indica un logaritmo común $\log_{10}$.

<1-4b. Concentración de salinidad en el agua que se va a tratar>

La concentración de salinidad en el agua que se va a tratar no está particularmente limitada. Por ejemplo, en la presente invención, además del agua que se va a tratar con baja salinidad tal como agua dulce, agua del grifo o similar, también se puede efectuar la separación con membrana estable durante un largo periodo de tiempo incluso cuando el agua que se va a tratar tiene una alta concentración de salinidad (por ejemplo, agua salobre, agua de mar, agua mezclada con estas o sal, o similares). En la presente invención, la operación se puede efectuar ajustando la concentración de salinidad en el agua que se va a tratar a un intervalo predeterminado, por ejemplo, un intervalo preferente de 0 a 50 000 mg/l. En general, cuando se utiliza agua de mar como agua que se va a tratar, la concentración de salinidad está aproximadamente en un intervalo de 25 000 a 50 000 mg/l, y cuando se utiliza agua del grifo, agua dulce o similar como agua que se va a tratar, la concentración de salinidad está aproximadamente en un intervalo inferior a 25 000 mg/l.

<Método de medición de la concentración de salinidad>

Asimismo, la concentración de salinidad se puede medir con un medidor de salinidad basado en la medición de la conductividad.

De acuerdo con la presente invención, incluso cuando se utiliza agua cruda como agua que se va a tratar, se puede inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula que está presente sobre la membrana de ósmosis inversa y se puede efectuar una separación con membrana estable durante un largo periodo de tiempo.

<1-5. Agente de cloro combinado usado en la presente invención>

En la presente invención, el agente de cloro combinado añadido al agua que se va a tratar es un agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico. El agente de cloro combinado usado en la presente

invención puede ser, por ejemplo, un agente de cloro combinado descrito en los documentos WO 2011/125762 (bibliografía de patente 1) y WO 2013/005787 (bibliografía de patente 3).

<Método de medición de la concentración de cloro libre, la concentración de cloro combinado y la concentración de cloro total>

En la presente invención, la concentración de cloro libre, la concentración de cloro combinado y la concentración de cloro total se miden como la concentración de Cl_2 mediante el método DPD utilizando N,N-dietil-1,4-fenilendiamina, que se proporciona en la norma JIS K 0400-33-10: 1999. La norma JIS K 0400-33-10: 1999 proporciona las siguientes definiciones.

Esto es, el cloro libre es cloro existente en forma de ácido hipocloroso, ion hipoclorito o cloro disuelto. El cloro combinado es cloro que existe en forma de cloramina o cloramina orgánica, que está incluido en el cloro total medido mediante el método DPD pero no incluido en el cloro libre. El cloro total incluye el cloro libre, el cloro combinado o el cloro existente en forma de los dos.

<1-5a. Agente de cloro combinado>

El agente de cloro combinado usado en la presente invención es preferentemente un agente medido como el cloro combinado anterior, y más preferentemente un agente de cloro combinado compuesto por una formulación de solución acuosa que contiene un álcali consistente en un hidróxido de metal alcalino, un compuesto de ácido sulfámico y un agente oxidante a base de cloro. La formulación de solución acuosa se puede usar directamente como agente de cloro combinado.

La relación de composición del agente oxidante a base de cloro con respecto al compuesto de ácido sulfámico en la formulación de solución acuosa es preferentemente de 0,3 a 0,7, y más preferentemente de 0,4 a 0,6 en términos de Cl/N (relación molar).

La relación de composición del agente oxidante a base de cloro con respecto al componente de metal alcalino en la formulación de solución acuosa es preferentemente de 0,15 a 0,5, y más preferentemente de 0,2 a 0,4 en términos de Cl/metal alcalino (relación molar).

La concentración de cloro libre en la formulación de solución acuosa es preferentemente del 2 % en masa o inferior de la concentración total de cloro.

De manera adicional, la formulación de solución acuosa tiene preferentemente un pH de 13 o más, y la relación de composición del compuesto de ácido sulfámico con respecto al álcali en la formulación de solución acuosa es preferentemente de 0,4 a 0,7 en términos de N/metal alcalino (relación molar).

Es preferente que la relación Cl/N (relación molar) anterior corresponda a la relación del número de moles de Cl_2 del agente oxidante a base de cloro medido de acuerdo con la norma JIS K 0400-33-10: 1999 con respecto al número de moles del compuesto de ácido sulfámico compuesto por N. Además, es preferente que la relación N/metal alcalino (relación molar) corresponda a la relación del número de moles del compuesto de ácido sulfámico con respecto al número de moles del álcali compuesto por hidróxido de metal alcalino.

Obsérvese que, un valor límite superior y un valor límite inferior de cada componente de la formulación de solución acuosa se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

<1-5b. Ácido sulfámico del agente de cloro combinado>

El ácido sulfámico que constituye el compuesto de ácido sulfámico del agente de cloro combinado es preferentemente un ácido amidosulfúrico representado por $\text{R}^1\text{R}^2\text{NSO}_3\text{H}$... [1]. En la fórmula [1], es preferente que R^1 y R^2 sean cada uno independientemente H o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Como tal ácido sulfámico, el "ácido sulfámico en sentido estricto" en el que R^1 y R^2 son ambos H es más preferente, mientras que el ácido N-metilsulfámico, el ácido N,N-dimetilsulfámico, el ácido N-fenilsulfámico y similares también se pueden usar. El compuesto de ácido sulfámico puede ser los ácidos sulfámicos usados en estado de ácido libre (en forma de polvo) o sales tales como sales de metales alcalinos que incluyen sales de sodio, sales de potasio y similares.

<1-5c. Componente alcalino del agente de cloro combinado>

El componente alcalino que constituye el agente de cloro combinado es preferentemente, aunque sin limitación, un álcali que consiste en un hidróxido de metal alcalino. El hidróxido de metal alcalino puede ser, por ejemplo, la sal hidróxido de sodio, la sal hidróxido de potasio, o similares.

De manera adicional, el agente oxidante a base de cloro puede ser ácido hipocloroso, ácido cloroso, o una sal soluble tal como una sal de metal alcalino de estos. Más preferentemente, ninguno de estos agentes oxidantes a base de cloro contiene cloruro de sodio. Es preferente controlar el cloruro de sodio en la formulación de solución acuosa a 50 000 mg/l o inferior. De acuerdo con esto, se puede evitar la precipitación de sal y se puede mejorar la estabilidad

del agente oxidante a base de cloro.

El agente de cloro combinado se puede producir mediante un proceso en el que el compuesto de ácido sulfámico se añade a una solución acuosa alcalina que consiste en un hidróxido de metal alcalino y se disuelve, y después se
5 añade el agente oxidante a base de cloro y se mezcla con la solución de mezcla acuosa obtenida de compuesto de ácido sulfámico y álcali para preparar una formulación de solución acuosa. La formulación de solución acuosa preparada se puede utilizar como agente de cloro combinado.

La solución acuosa alcalina contiene preferentemente del 50 al 65 % en masa de agua.

El álcali consiste en un hidróxido de metal alcalino. Dicho álcali puede ser hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o similares, el cual mantiene la solubilidad cuando se incorpora a la solución acuosa del agente de cloro combinado.

<1-5d. Forma del compuesto de ácido sulfámico del agente de cloro combinado>

El compuesto de ácido sulfámico se puede añadir en forma de sal. La sal utilizable en este caso puede incluir, por ejemplo, una o más sales seleccionadas entre sulfamato de sodio, sulfamato de potasio, sulfamato de amonio y similares, las cuales son solubles cuando se incorporan en la solución acuosa del agente de cloro combinado.

El compuesto de ácido sulfámico se añade preferentemente de manera que la concentración del compuesto de ácido sulfámico en la formulación de solución acuosa alcance la concentración anterior.

El compuesto de ácido sulfámico se añade preferentemente de manera que la relación de contenido del álcali y el compuesto de ácido sulfámico sea de 0,4 a 0,7 en términos de N/metal alcalino (relación molar).

En cuanto al compuesto de ácido sulfámico, se puede añadir ácido sulfámico o una sal de este en forma de polvo o solución acuosa. Cuando se usa sulfamato, la cantidad de metal alcalino contenida en el sulfamato se calcula como el álcali de Cl/metal alcalino y N/metal alcalino. Cuando se usa una solución acuosa, la cantidad de agua contenida en la solución acuosa se calcula como la cantidad de agua en la solución acuosa alcalina.

El agente oxidante a base de cloro es preferentemente ácido hipocloroso o una sal de este. En este caso, el valor límite inferior de la concentración de cloro (Ch) disponible es preferentemente del 1 % en masa o superior, más preferentemente del 5 % en masa o superior, y el valor límite superior es preferentemente del 25 % en masa o inferior, y más preferentemente del 20 % en masa o inferior. Para satisfacer el intervalo numérico anterior, el ácido hipocloroso o una sal de este se añaden preferentemente como una solución acuosa del 5 al 20 % en masa, y más preferentemente del 10 al 15 % en masa. Obsérvese que, el valor límite superior y el valor límite inferior de cada componente se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

El agente oxidante a base de cloro se añade de manera que el agente oxidante a base de cloro en la formulación de solución acuosa alcance la concentración anterior en términos de la concentración de cloro (Cl₂) disponible, y que la relación de composición del agente oxidante a base de cloro con respecto al compuesto de ácido sulfámico en términos de Cl/N (relación molar) se convierta en la relación molar anterior. De acuerdo con esto, un agente de cloro combinado que consiste en una formulación de solución acuosa superior en reactividad, estabilidad, manipulación y ausencia de olor del cloro se produce de manera eficaz sin formar espuma ni emitir olor a cloro. En el presente caso, el agente oxidante a base de cloro preferentemente se añade y se mezcla gradualmente. Cuando el agente oxidante a base de cloro es una sal de metal alcalino, la cantidad de metal alcalino se calcula como el álcali de Cl/metal alcalino y N/metal alcalino.

El agente de cloración combinado tal como se ha descrito anteriormente se usa añadiéndolo al agua que se va a tratar para el tratamiento con cloro. Tal como se ha descrito anteriormente, el agente tiene una baja concentración de cloro libre y una alta concentración de cloro combinado, de modo que la concentración de cloro combinado del sistema de agua al que se ha añadido el agente pueda aumentar incluso cuando el agente se añade en una concentración baja de cloro libre. Debido a que el cloro combinado tiene una mayor permeabilidad a la biopelícula que el cloro libre, se puede reducir la adhesión del material adhesivo desde el interior. El agente de cloro combinado de la presente invención puede inhibir la actividad de los microorganismos.

El agente de cloro combinado se puede añadir al agua que se va a tratar que se suministra a una unidad de separación con membrana o a un sistema de separación con membrana para un tratamiento con cloro de manera que el valor límite superior de la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar sea preferentemente 10 mg/l o inferior, más preferentemente de 5 mg/l o inferior, y aún más preferentemente de 3 mg/l o inferior, y el valor límite superior inferior es preferentemente de 0,3 mg/l o inferior.

De manera adicional, en ese momento, es preferente que la concentración de cloro libre en el agua que se va a tratar sea preferentemente de 0,3 mg/l o inferior, más preferentemente de 0,1 mg/l o inferior, y aún más preferentemente de 0,05 mg/l o inferior. El deterioro de la membrana RO se puede evitar ajustando la concentración de cloro libre al nivel bajo anterior.

En la presente invención, debido a que la concentración de cloro libre en el agua que se va a tratar es baja, la

concentración total de cloro en el agua que se va a tratar es sustancialmente igual a la concentración de cloro combinado.

5 Cuando el agente de cloro combinado se usa como agente de control de lodos para una membrana permeable tal como una membrana RO o similar, la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar puede aumentar incluso cuando el agente de cloro combinado se añade a una concentración baja de cloro libre. Así, incluso para agua en condiciones difíciles de un gran número de células vivas y un alto potencial de adhesión de la biopelícula, la concentración de cloro disponible se puede aumentar para inhibir la actividad de formación de biopelículas y, en consecuencia, se puede prevenir la obstrucción de la membrana. Al utilizar el agente de cloro combinado anterior, el agente de cloro combinado se puede añadir en una concentración elevada en términos de cloro combinado, y se puede evitar un aumento en la actividad de formación de biopelículas en el agua que se va a tratar que tiene un gran número de células vivas.

<1-6. Condiciones de adición intermitente a corto plazo>

15 La presente invención se caracteriza por que el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico se añade al agua que se va a tratar para efectuar un tratamiento de separación con membrana en condiciones de adición intermitente a corto plazo. En cuanto a las condiciones de adición intermitente a corto plazo, es preferente que cada uno del periodo de suministro de agua con adición intermitente y del periodo de suministro de agua sin adición sea corto. De manera adicional, es preferente repetir alternativamente el periodo de suministro de agua con adición intermitente y el periodo de suministro de agua sin adición. El agua que se va a tratar se suministra a una unidad de separación con membrana de ósmosis inversa o a un sistema de separación con membrana de ósmosis inversa.

25 En el tratamiento de separación con membrana de la presente invención, un periodo de suministro de agua con adición intermitente y un periodo de suministro de agua sin adición se consideran un ciclo, y es preferente incluir al menos un ciclo. En el tratamiento de separación con membrana de la presente invención, este ciclo se puede efectuar de manera continua o intermitente una pluralidad de veces, o la operación del tratamiento de separación con membrana se puede efectuar estableciendo las condiciones operativas de la pluralidad de ciclos como conjunto. De manera adicional, en la presente invención, el tratamiento de separación con membrana se puede operar mientras se varían apropiadamente las condiciones de adición intermitente a corto plazo de la presente invención según el paso del tiempo. En la presente invención, la operación se puede efectuar variando apropiadamente las condiciones establecidas o combinando una pluralidad de las condiciones establecidas según sea apropiado. Adicionalmente, en la presente invención, el tratamiento de separación con membrana también se puede efectuar de acuerdo con la variación temporal de la membrana RO modificando las condiciones del ciclo o las condiciones establecidas.

35 El periodo de suministro de agua con adición intermitente es un periodo de suministro de agua durante el cual el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico se añade al agua que se va a tratar y el agua se suministra a la unidad de separación con membrana de ósmosis inversa.

40 El periodo de suministro de agua sin adición es un periodo de suministro de agua durante el cual el agua se suministra a la unidad de separación con membrana de ósmosis inversa sin añadir el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico.

45 El agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico tiene preferentemente una concentración a la que se inhibe la actividad de los microorganismos en la biopelícula.

Así, añadiendo de manera intermitente el agente de cloro combinado durante un corto periodo de tiempo, la actividad de los microorganismos en la biopelícula (particularmente la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos) se puede inhibir de manera más satisfactoria.

50 En la presente invención, estableciendo las condiciones de adición intermitente a corto plazo, se puede inhibir la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos de manera más eficaz incluso con una pequeña cantidad de adición del agente. Al repetir el periodo de suministro de agua sin adición y el periodo de suministro de agua con adición intermitente, la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos se puede inhibir aún más y, por tanto, se puede reducir la cantidad total de biopelícula. De acuerdo con esto, también se puede reducir la cantidad de biopelícula adherida a la membrana. De manera adicional, desde el punto de vista de los costes, no es preferente un método de adición constante y continua del agente en lugar de añadir el agente con la condición de adición intermitente a corto plazo como en la presente invención. La razón es que este método lleva a un aumento en la cantidad de agente.

60 De manera adicional, las condiciones de adición intermitente a corto plazo en la presente invención se inician preferentemente en una etapa inicial de formación de la biopelícula, o antes de ella, más preferentemente antes de un periodo de crecimiento logarítmico de los microorganismos en la biopelícula, y aún más preferentemente antes de una etapa de aceleración del crecimiento.

65 De manera adicional, en cuanto a las condiciones de adición intermitente a corto plazo en la presente invención, es preferente iniciar el periodo de suministro de agua con adición intermitente antes que el periodo de suministro de agua

sin adición. La concentración del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar aumenta y la actividad de los microorganismos en la biopelícula se puede inhibir fácilmente.

De acuerdo con esto, la actividad de los microorganismos se puede inhibir eficazmente con una pequeña cantidad de agente utilizado y se puede prevenir la obstrucción de la membrana debido a un aumento de la formación de biopelículas.

<1-6a. Periodo de suministro de agua con adición intermitente>

En la presente invención, en cuanto al periodo de suministro de agua con adición intermitente durante el cual se añade el agente de cloro combinado y se suministra agua, un valor límite superior de la duración de cada periodo de adición es preferentemente 5 horas o menos, más preferentemente 4 horas o menos, incluso más preferentemente 3 horas o menos, aún más preferentemente 2 horas o menos, más preferentemente 1 hora o menos, y aún más preferentemente 0,75 horas o menos. Un valor límite inferior de la duración de cada periodo de adición es preferentemente 0,25 horas o más, más preferentemente 0,3 horas o más, más preferentemente 0,4 horas o más, y aún más preferentemente 0,5 horas o más. El intervalo numérico es preferentemente de 0,25 a 5 horas, más preferentemente de 0,4 a 3 horas, e incluso más preferentemente de 0,5 a 1 hora. Obsérvese que, un valor límite superior y un valor límite inferior de cada componente se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

<1-6b. Concentración en el agua que se va a tratar durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente>

El agente de cloro combinado se añade al agua que se va a tratar durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, y cada componente del agua que se va a tratar durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente se puede ajustar apropiadamente mediante el agua que se va a tratar y el agente de cloro combinado añadido a esta. Obsérvese que, durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, el valor límite superior y el valor límite inferior de cada componente en el agua que se va a tratar se pueden combinar de manera arbitraria según se desee de acuerdo con el intervalo descrito en la presente memoria descriptiva.

La concentración de cloro combinado del agua que se va a tratar durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente no está particularmente limitada, y el límite inferior de esta es preferentemente de 0,3 mg/l o superior, más preferentemente de 0,5 mg/l o superior, y más preferentemente de 1,0 mg/l o superior. De manera adicional, el valor límite superior es preferentemente de 10 mg/l o inferior, más preferentemente de 5 mg/l o inferior, y aún más preferentemente de 3 mg/l o inferior. Es preferente añadir el agente de modo que la concentración de cloro combinado esté preferentemente en un intervalo de 0,3 a 10 mg/l, más preferentemente de 0,5 a 5 mg/l, y aún más preferentemente de 1 a 3 mg/l.

Estableciendo la concentración descrita anteriormente, la actividad de los microorganismos en la biopelícula (particularmente, la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos) se puede inhibir eficazmente. Obsérvese que, el valor límite superior y el valor límite inferior de cada componente se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

Durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, la relación de composición del agente oxidante a base de cloro con respecto al componente de metal alcalino en términos de Cl/metal alcalino (relación molar) en el agua que se va a tratar no está particularmente limitada, y es preferentemente de 4×10^{-6} a 1×10^{-3} , más preferentemente de 2×10^{-5} a 5×10^{-4} , y más preferentemente de 3×10^{-5} a $2,4 \times 10^{-4}$. Es preferente añadir el agente en el intervalo anterior.

Es preferente añadir el agente de manera que la relación de Br y Cl en términos de Br/Cl (relación molar) en el agua que se va a tratar durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente esté preferentemente en un intervalo de 5×10^{-3} o inferior.

<1-6c. Periodo de suministro de agua sin adición>

En la presente invención, un valor límite superior del periodo de suministro de agua sin adición durante el cual se suministra agua sin añadir el agente de cloro combinado es 5,5 horas o menos, aún más preferentemente 5 horas o menos, más preferentemente 4 horas o menos, todavía más preferentemente 3 horas o menos y particular y preferentemente 2,5 horas o menos. De manera adicional, un valor límite inferior del periodo de suministro de agua sin adición es preferentemente 0,25 horas o más, más preferentemente 0,5 horas o más, más preferentemente 1 hora o más, y aún más preferentemente 2 horas o más. El intervalo numérico es preferentemente de 1 a 5,5 horas, más preferentemente de 1 a 4 horas, y más preferentemente de 1 a 3 horas. Obsérvese que, el valor límite superior y el valor límite inferior de cada componente se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

<1-6d. Concentración promedio del agente cloro combinado en el agua que se va a tratar>

Una concentración promedio del agente de cloro combinado (mg/l, como cloro combinado) en el agua que se va a tratar por ciclo no está particularmente limitada. Un valor límite inferior de la concentración promedio por ciclo es preferentemente de 0,05 mg/l o superior, más preferentemente de 0,1 mg/l o superior, y aún más preferentemente de

0,2 mg/l o superior, y el valor límite superior es preferentemente de 1,5 mg/l o inferior, más preferentemente de 1,0 mg/l o inferior, y aún más preferentemente de 0,5 mg/l o inferior. El intervalo numérico de la concentración promedio por ciclo es preferentemente de 0,05 a 1,5 mg/l (como cloro combinado), más preferentemente de 0,1 a 1,0 mg/l (como cloro combinado), y aún más preferentemente de 0,2 a 0,5 mg/l (como cloro combinado). Obsérvese que, el valor

5 límite superior y el valor límite inferior de cada componente se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

En la presente invención, un periodo de suministro de agua con adición intermitente y un periodo de suministro de agua sin adición se denominan un ciclo, y es deseable que este un ciclo se repita como una unidad.

10 La concentración promedio del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar por ciclo se puede ajustar mediante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, la cantidad de agente de cloro combinado añadido y el periodo de suministro de agua sin adición. De manera adicional, esta condición del ciclo se puede cambiar según sea apropiado.

En la presente invención, se han encontrado las condiciones de adición intermitente a corto plazo desde el punto de vista de la inhibición de la actividad de los microorganismos que se adhieren a la membrana RO. Además, en la presente invención, se ha encontrado la concentración promedio del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar por ciclo a partir de las condiciones de adición intermitente a corto plazo. De acuerdo con esto, en la presente invención, durante la operación a largo plazo, la cantidad del agente de cloro combinado añadido al agua que se va a tratar se puede hacer más apropiada en comparación con la adición continua convencional o la adición intermitente

20 convencional. Por consiguiente, la presente invención también es ventajosa en términos de costes.

<1-6e. Relación y ciclo del periodo de suministro de agua con adición intermitente y el periodo de suministro de agua sin adición>

25 En la presente invención, una relación de tiempo de [periodo de suministro de agua sin adición/periodo de suministro de agua con adición intermitente] no está particularmente limitada, y un valor límite inferior de esta es preferentemente 0,2 o más, más preferentemente 0,5 o más, incluso más preferentemente 2 o más, aún más preferentemente 3 o más, más preferentemente 4 o más, y aún más preferentemente 5 o más, y un valor límite superior es preferentemente 24 o menos, más preferentemente 20 o menos, más preferentemente 15 o menos, y aún más preferentemente 10 o menos. El intervalo numérico de la relación de tiempo de [periodo de suministro de agua sin adición/periodo de suministro de agua con adición intermitente] es preferentemente de 0,2 a 24, más preferentemente de 3 a 10, más preferentemente de 5 a 10, y aún más preferentemente de 6 a 8. Obsérvese que, el valor límite superior y el valor

30 límite inferior de cada componente se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

35 En la presente invención, cuando un periodo de suministro de agua con adición intermitente y un periodo de suministro de agua sin adición se consideran un ciclo, la duración de un ciclo no está particularmente limitada, y un valor límite inferior es preferentemente 0,75 horas o más, más preferentemente 1 horas o más, aún más preferentemente 1,25 horas o más, más preferentemente 1,5 horas o más, y aún más preferentemente 2 horas o más, y un valor límite superior de esta es preferentemente 11 horas o menos, más preferentemente 10 horas o menos, incluso más preferentemente 9 horas o menos, aún más preferentemente 8 horas o menos, además preferentemente 7 horas o menos, aún más preferentemente 5 horas o menos, aún más preferentemente 4 horas o menos, aún más preferentemente 3,5 horas o menos, aún más preferentemente 3 horas.

45 El intervalo numérico de la duración de un ciclo es preferentemente de 1,25 a 11 horas, más preferentemente de 1,5 a 11 horas, más preferentemente de 1,5 a 9 horas, y aún más preferentemente de 1,5 a 5 horas.

Obsérvese que, el valor límite superior y el valor límite inferior de cada componente se pueden combinar de manera arbitraria según se desee.

50 <1-6f. Velocidad de flujo en la superficie de la membrana>

En la presente invención, la velocidad de flujo en la superficie de la membrana de una membrana de separación utilizada para el suministro de agua en el tratamiento de separación con membrana no está particularmente limitada. Es preferente operar de manera que la velocidad del flujo sea de 2 a 20 cm/s, más preferentemente de 4 a 15 cm/s, y

55 aún más preferentemente de 6 a 10 cm/s.

2. Método de tratamiento de agua de acuerdo con la presente invención

La realización de la presente invención es el método de separación con membrana descrito anteriormente. En este método, el tratamiento de separación con membrana se efectúa añadiendo de manera intermitente el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico al agua que se va a tratar, que se suministra a una unidad de separación con membrana de ósmosis inversa o a un sistema de separación con membrana de ósmosis inversa, durante un corto periodo de tiempo para inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula (particularmente la actividad de formación de biopelículas por parte de los microorganismos). De acuerdo con este método, se puede

65 efectuar un tratamiento estable del agua durante un largo periodo de tiempo.

El tratamiento con membrana de ósmosis inversa en la presente realización es un proceso que consiste en efectuar al menos el tratamiento con membrana de ósmosis inversa, y se puede proporcionar al menos un aparato de tratamiento con membrana RO. De manera adicional, el tratamiento con membrana de ósmosis inversa se puede proporcionar en un aparato de tratamiento de agua general o en un sistema de tratamiento de agua capaz de eliminar impurezas (sales, sustancias orgánicas, o similares) para purificar agua o desalinizar agua de mar. El tratamiento con membrana de ósmosis inversa se puede proporcionar para, por ejemplo, un proceso de fabricación de tratamiento de agua ultrapura, un proceso de recuperación de aguas residuales, un proceso de desalinización de agua de mar, y similares.

El sistema de tratamiento de agua (o aparato de tratamiento de agua) que incluye una etapa de tratamiento con membrana RO de la presente realización incluye preferentemente cualquiera de una etapa de tratamiento biológico, una etapa de tratamiento de coagulación, una etapa de tratamiento de precipitación, una etapa de tratamiento de flotación con aire disuelto, una etapa de separación sólido-líquido, una etapa de tratamiento de filtración con arena, una etapa de tratamiento con membrana (MF, UF, o similar) o similar, o un sistema de procesamiento en el que se combinan una pluralidad de estas etapas. De manera adicional, estas etapas de tratamiento se pueden efectuar usando un aparato de procesamiento.

De manera adicional, es preferente que el tratamiento con membrana de ósmosis inversa de la presente realización o el sistema de tratamiento de agua que incluye el tratamiento con membrana de ósmosis inversa tenga una etapa de tratamiento de coagulación, una etapa de tratamiento de separación sólido-líquido, y una etapa de tratamiento de descontaminación de la membrana dispuestas secuencialmente o sin ningún orden particular. Adicionalmente, estas etapas de tratamiento se pueden efectuar utilizando el aparato de procesamiento.

De acuerdo con esto, cualquiera de estas etapas (o aparatos) de tratamiento o una combinación de estos se puede efectuar para obtener agua de alimentación de RO preprocesada. El tratamiento de descontaminación de la membrana no está particularmente limitado y puede incluir, por ejemplo, un tratamiento con membrana de microfiltración (membrana MF), un tratamiento con membrana de ultrafiltración (UF) y similares, y se puede usar uno o una combinación de dos o más de estos tratamientos. De acuerdo con esto, se pueden reducir las impurezas en el agua de alimentación de RO y el sistema de tratamiento con membrana RO se puede operar de manera más favorable en un estado estable durante un largo periodo de tiempo. Por consiguiente, es preferente efectuar el pretratamiento antes del tratamiento con la membrana RO.

En la presente realización, las condiciones para el paso del agua se pueden establecer adecuadamente de acuerdo con la separación con membrana RO. Las condiciones para el paso del agua incluyen, por ejemplo, una tasa de recuperación deseada, una presión del agua de alimentación (MPa) del agua que se va a tratar, un pH del agua de alimentación del agua que se va a tratar, una cantidad de agua de alimentación (ml/min) del agua que se va a tratar, y similares.

Para operar eficazmente el tratamiento de separación con membrana RO a largo plazo, la tasa de recuperación de agua deseada puede ser de hasta aproximadamente el 60 %, preferentemente de aproximadamente el 30 al 50 %, y la presión del agua de alimentación es preferentemente de aproximadamente 4 a 8 MPa.

El pH del agua de alimentación del agua que se va a tratar de acuerdo con la presente realización no está particularmente limitado y es preferentemente de 3,0 a 9,0, más preferentemente de 4,0 a 8,0 y aún más preferentemente de 5,0 a 7,0. El pH se puede ajustar con un agente de ajuste del pH. Estableciendo el pH en el intervalo de pH anterior, el agente usado en la presente realización se puede usar eficazmente y el tratamiento de separación con membrana RO se puede operar de una manera más favorable y estable durante un largo periodo de tiempo.

Asimismo, el método de la presente realización también se puede implementar mediante una unidad de control que incluye una CPU o similar en un aparato para gestionar la calidad del agua (por ejemplo, un ordenador, un PLC, o similares). De manera adicional, el método de la presente realización también se puede almacenar como un programa en un recurso de *hardware* que incluye un medio de registro (memoria no volátil (memoria USB o similar), disco duro, CD, o similar) y se puede implementar mediante la unidad de control. También es posible proporcionar un sistema de tratamiento de separación con membrana o un sistema de tratamiento de agua o estos aparatos en los que la adición del agente al agua que se va a tratar esté controlada por la unidad de control. Adicionalmente, el aparato de gestión puede estar provisto de una unidad de entrada tal como un teclado, una unidad de comunicación tal como una red, una unidad de visualización tal como una pantalla, y similares.

<2-1. Ejemplo 1 de la realización de la presente invención>

En lo sucesivo en el presente documento, el ejemplo 1 de la realización de la presente invención se describe con referencia a la figura 1, aunque la presente invención no se limita a ella.

El agua que se va a tratar en el ejemplo 1 de la presente realización incluye agua de mar, agua de río, agua de pozo, agua de lago, agua industrial, agua de ciudad, agua residual, agua residual tratada y similares. El agua que se va a tratar puede contener sustancias orgánicas. Aplicando la presente invención al tratamiento de aguas residuales industriales o similares, se puede obtener también agua tratada de la que se han eliminado compuestos orgánicos (por ejemplo, agua reciclada, agua pura, agua ultrapura, o similares). De manera adicional, el agua que se va a tratar puede contener sal.

Aplicando la presente invención a la desalinización de agua de mar o similar, se puede obtener también agua tratada de la que se le ha eliminado la sal (por ejemplo, agua potable, agua pura, agua ultrapura, o similares).

La figura 1 muestra un sistema de tratamiento de agua 30 de la presente realización, y muestra un diagrama de flujo del sistema de tratamiento de agua 30 que tiene un sistema de tratamiento con membrana RO 31 que tiene una membrana RO típica en la presente realización. Las etapas de tratamiento de agua incluyen una etapa de tratamiento de coagulación 32 en la que se añade un agente de agregación al agua que se va a tratar (agua cruda) en un aparato de coagulación, una etapa de separación sólido-líquido 33 en la que el agua tratada mediante coagulación se trata en un separador sólido-líquido, una etapa de tratamiento con un prefiltro 34, y una etapa de tratamiento con una membrana de ósmosis inversa 31 en la que el tratamiento se efectúa mediante el aparato de tratamiento con la membrana RO. Además de eso, antes del tratamiento con la membrana RO 31 que se ha sometido a la etapa de tratamiento con un prefiltro 34, se efectúa el método de la presente invención, esto es, el tratamiento de separación con membrana de la membrana de ósmosis inversa se efectúa añadiendo de manera intermitente el agente de cloro combinado durante un corto periodo de tiempo tal como se describe anteriormente.

El agente de cloro combinado en la presente realización se añade al agua que se va a tratar que no ha sido sometida al tratamiento con la membrana RO. El agente de cloro combinado se añade preferentemente en un momento antes del tratamiento con la membrana RO y después del tratamiento de coagulación, y más preferentemente se añade en un momento entre el tratamiento con la membrana RO y el tratamiento con un prefiltro.

Añadiendo el agente de cloro combinado al agua que se va a tratar que no ha sido sometida al tratamiento con la membrana RO, se puede reducir la cantidad de biopelícula que se adhiere a la superficie de la membrana RO o a la unidad (módulo) de separación con membrana RO. Además, el agua que se va a tratar se divide en agua concentrada que contiene compuestos orgánicos y sal contenidos en el agua concentrada y agua permeada sometiéndola a la etapa de tratamiento con la membrana RO, y el agua permeada se puede obtener como agua tratada.

[Ejemplo]

La realización de la presente invención se describe con referencia a los siguientes ejemplos de ensayo, ejemplos, ejemplos comparativos y similares. Obsérvese que, el alcance de la presente invención no se limita a los ejemplos o similares.

<Ejemplos de ensayo 1 y 2>

[Protocolos del ejemplo de ensayo 1 y del ejemplo de ensayo 2]

Para el ejemplo de ensayo 1 (exposición durante 0,5 h → periodo sin adición), se prepararon placas de 6 pocillos (9 juegos en total) para cada uno de los siguientes: control, exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 0 h (0,5 h en total), exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 0,5 h (1,0 h en total), exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 1,5 h (2,0 h en total), exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 2,5 h (3,0 h en total), exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 3,5 h (4,0 h en total), exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 4,5 h (5,0 h en total), exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 5,5 h (6,0 h en total), exposición durante 0,5 h → periodo sin adición de 6,5 h (7,0 h en total).

Para el ejemplo de ensayo 2 (exposición durante 1 h → periodo sin adición), se prepararon placas de 6 pocillos (8 juegos en total) para cada uno de los siguientes: control, exposición durante 1 h → periodo sin adición de 0 h (1,0 h en total), exposición durante 1 h → periodo sin adición de 1 h (2,0 h en total), exposición durante 1 h → periodo sin adición de 2 h (3,0 h en total), exposición durante 1 h → periodo sin adición de 3 h (4,0 h en total), exposición durante 1 h → periodo sin adición de 4 h (5,0 h en total), exposición durante 1 h → periodo sin adición de 5 h (6,0 h en total), exposición durante 1 h → periodo sin adición de 6 h (7,0 h en total).

A continuación, se añadieron 5 ml de medio agua de mar (Caldo marino 2216 de Difco™) (37,4 g/l) a cada pocillo de cada placa (véase la tabla 1). Se añadió a cada pocillo una suspensión que contenía 1 ml de microorganismos para que el recuento de células vivas fuera de 3×10^5 unidades/ml (el logaritmo de unidades/ml es 5 o más). Una membrana SWC5-4040 (fabricada por Nitto Denko Corporation: tipo poliamida) que tenía un tamaño de 2 cm x 2 cm para adherir bacterias se colocó en cada pocillo y se sumergió en el medio de agua de mar. Después de que las bacterias se hubieran adherido, las placas de 6 pocillos se incubaron a 37 °C en un agitador orbital a 180 rpm.

[Suspensión de microorganismos]

El medio de agua de mar que contenía una suspensión de microorganismos se incubó a 37 °C en el agitador orbital a 180 rpm. Se centrifugó una solución que contenía un cultivo nocturno de bacterias a 4500 rpm durante 20 minutos y los dos tubos se combinaron para 10 minutos más de centrifugación. La suspensión bacteriana se diluyó con aproximadamente 65 ml de NaCl al 0,85 %. La solución diluida que contenía bacterias se usó en el ejemplo de ensayo 1 y el ejemplo de ensayo 2.

Como bacterias utilizadas en este ejemplo de ensayo, se pueden utilizar especies de *Bacillus* que se adhieren a la membrana de ósmosis inversa después de que el agua de mar pase a través de la membrana de ósmosis inversa durante un cierto periodo de tiempo. En este ejemplo de ensayo, se utilizó una cepa BF1 obtenida mediante la siguiente operación. Específicamente, la cepa BF1 utilizada en un ensayo en lotes se extrajo de una muestra de membrana con bioincrustación obtenida operando un sistema de ósmosis inversa (RO) a escala de laboratorio utilizando agua de mar cruda de Singapur oeste. La cepa BF1 se identificó como *Bacillus acidicola* según los resultados de la secuenciación del ARNr 16S.

Tabla 1:
Composición del caldo marino (37,4 g/l)
Caldo marino 2216 de Difco™- Fórmula aproximada *
Por litro

Peptona	5,0 g
Extracto de levadura	1,0 g
Citrato férrico	0,1 g
Cloruro de sodio	19,45 g
Cloruro de magnesio	5,9 g
Sulfato de magnesio	3,24 g
Cloruro de calcio	1,8 g
Cloruro de potasio	0,55 g
Bicarbonato de sodio	0,16 g
Bromuro de potasio	0,08 g
Cloruro de estroncio	34,0 mg
Ácido bórico	22,0 mg
Silicato de sodio	4,0 mg
Fluoruro de sodio	2,4 mg
Nitrato de amonio	1,6 mg
Fosfato de disodio	8,0 mg

Después de 1 día de incubación, el medio de agua de mar en el pocillo se descartó y se reemplazó con medio de agua de mar que contenía el agente de cloro combinado. El medio de agua de mar que contenía el agente de cloro combinado se preparó mezclando el agente de cloro combinado y el medio de agua de mar de modo que la concentración del cloro combinado fuera de 3 mg/l (como cloro combinado). Esto permitió sumergir la membrana SWC5-4040 en el medio de agua de mar que contenía el agente de cloro combinado y exponerla.

Cada placa de 6 pocillos del ejemplo de ensayo 1 y del ejemplo de ensayo 2 se expuso durante 0,5 horas y 1 hora, respectivamente. Este periodo de exposición se definió como el periodo de suministro de agua con adición intermitente.

[Agente de cloro combinado]

Como agente de cloro combinado, se preparó el agente de cloro combinado que contenía un compuesto de ácido sulfámico consistente en una solución acuosa (pH 13) que contiene un 2 % de hipoclorito de sodio (en términos de concentración de cloro (Cl₂) disponible), un 8 % de ácido sulfámico (ácido sulfámico en sentido estricto en el que R¹ y R² son ambos H) y un 1 % de hidróxido de sodio y se usó en el ejemplo de ensayo 1 y el ejemplo de ensayo 2.

Asimismo, debido a que el cloro libre está por debajo de un límite de detección cuando se utiliza el agente de cloro combinado, la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar se considera la concentración total de cloro en el agua que se va a tratar.

Después de estar expuesto en cada pocillo durante un tiempo predeterminado, el medio de agua de mar que contenía el agente de cloro combinado se descartó en cada pocillo y en su lugar se añadieron 6 ml de 1 x PBS (solución salina tamponada con fosfato). El estado en el que se añadió el PBS se definió como un estado en el que no se añadió ningún agente de cloro combinado, y el periodo sin adición se definió como el periodo de suministro de agua sin adición. En cuanto a cada placa de 6 pocillos, después de transcurrido un periodo predeterminado, las características de la membrana se confirmaron durante cada periodo de suministro de agua con adición intermitente - periodo de suministro de agua sin adición.

De manera adicional, con respecto a cada control del ejemplo de ensayo 1 y el ejemplo de ensayo 2, la incubación se llevó a cabo directamente en el medio de agua de mar sin reemplazarlo con el medio de agua de mar que contiene el agente de cloro combinado, y la incubación se llevó a cabo adicionalmente sin efectuar el reemplazo de PBS. La incubación continúa durante un total de 7,5 horas para el control del ejemplo de ensayo 1, mientras que la incubación continúa durante un total de 8 horas para el control del ejemplo de ensayo 2.

[Características de la membrana y la suspensión]

Las membranas que tenían un tamaño de 2 × 2 cm se retiraron en cada placa de pocillos. A continuación, cada una

de las membranas se sumergió en 10 ml de una solución estéril de NaCl al 0,85 % y cada solución se agitó durante 3 minutos. Seguidamente, la solución se agitó durante 10 segundos para separar la biopelícula de la superficie de la membrana para el análisis de viabilidad celular y de proteínas. Esta operación se llevó a cabo para cada placa de pocillos del ejemplo de ensayo 1 y del ejemplo de ensayo 2, y estas soluciones se usaron como soluciones de muestra.

El recuento de células vivas, el ATP total y la cantidad de proteína total se midieron utilizando cada solución de muestra para confirmar las características de la membrana.

[Método de medición de la cantidad de proteína total]

La cuantificación del contenido de proteínas en el polisacárido extracelular se efectuó utilizando el kit de microensayo de proteínas del ácido bicinconínico (BCA) (Pierce, n.º 23235). Se añadió 1 ml de solución de trabajo (reactivo de reacción) a 1 ml de solución de muestra para obtener una solución mixta. La mezcla se incubó en la oscuridad a temperatura ambiente durante 20 minutos. Posteriormente, se midió la absorbancia UV a 562 nm (A562). Esta operación se efectuó para cada solución de muestra. Se preparó una curva de calibración estándar efectuando la medición con seroalbúmina bovina (BSA, Pierce).

[Método para determinar el recuento de células vivas]

El recuento de células vivas (viabilidad celular) se cuantificó utilizando un citómetro de flujo (BD Biosciences, Estados Unidos). Se tiñó 1 ml de la solución de muestra con 1 µl de tinción SYTO^(R) 9 y tinción de PI (yoduro de propidio) (Kit de viabilidad bacteriana LIVE/DEAD^(R) BacLight™: Molecular Probes, Estados Unidos). Asimismo, las longitudes de onda máximas de excitación/emisión de estas tinciones son de 480/500 nm para la tinción SYTO^(R) 9 y de 490/635 nm para la tinción de PI. La solución de muestra se transfirió a una placa de pocillos de fondo plano para el análisis de citometría de flujo (utilizando una muestra sin teñir como control). Los resultados se procesaron mediante un *software* patentado (CSampler, BD, Estados Unidos). Los recuentos dentro de una región definida de un gráfico de densidad se convirtieron a células vivas y células muertas. Esta operación se efectuó para cada solución de muestra.

[Método de medición del ATP total]

La biopelícula se extrajo con un hisopo de algodón de la membrana que tiene un tamaño de 2 × 2 cm y se sumergió en 10 ml de agua MilliQ durante 2 minutos. El ATP de la biopelícula extraída se midió utilizando el kit de ensayo de ATP de Kikkoman y un Lumitester (Lumitester C-110: Kikkoman, Japón).

<Resultado de los ensayos>

Los resultados de la medición de la "cantidad de proteína total", el "recuento de células vivas (unidades)" y el "ATP total" cuando el agente se expuso durante 0,5 horas en el ejemplo de ensayo 1 se muestran en las tablas 2, 3 y 4, respectivamente. Los resultados se muestran en la figura 2. De manera adicional, la tabla 5 muestra los resultados de la medición de la "cantidad de proteína total" cuando el agente se expuso durante 1 hora en el ejemplo de ensayo 2.

Tabla 2:

Periodo de exposición de 0,5 h → periodo sin adición					
Proteína					
Tiempo tras la dosificación (h) ^{*1)}	Tiempo de exposición (h)	Periodo sin adición (h)	µg/cm ²	DT	Relación relativa (%)
0 ^{*2)}	0	0	35	2	100
0,5	0,5	0	11	0	32
1	0,5	0,5	11	0	30
2	0,5	1,5	10	1	28
3	0,5	2,5	8	2	22
4	0,5	3,5	24	17	68
5	0,5	4,5	18	5	51
6	0,5	5,5	12	0	34
7	0,5	6,5	17	6	49

* 1): Tiempo tras la dosificación (h) = Tiempo de exposición (h) + Tiempo sin adición (h)
 * 2) (h): control

Tabla 3:

Periodo de exposición de 0,5 h → periodo sin adición					
Recuento de células vivas					
Tiempo tras la dosificación (h) ^{*1)}	Tiempo de exposición (h)	Periodo sin adición (h)	unidades/cm ²	DT	Relación relativa (%)
0 ^{*2)}	0	0	1879417	853478	100
0,5	0,5	0	236500	31584	13
1	0,5	0,5	238583	6364	13
2	0,5	1,5	320500	170059	17
3	0,5	2,5	557417	224860	30
4	0,5	3,5	231042	41307	12
5	0,5	4,5	275833	104416	15
6	0,5	5,5	295500	76132	16
7	0,5	6,5	1571250	549186	84

* 1): Tiempo tras la dosificación (h) = Tiempo de exposición (h) + Tiempo sin adición (h)

* 2) (h): control

Tabla 4:

Periodo de exposición de 0,5 h → periodo sin adición				
ATP total				
Tiempo tras la dosificación (h) ^{*1)}	Tiempo de exposición (h)	Periodo sin adición (h)	unidades/cm ²	DT
0 ^{*2)}	0	0	123051	138432
0,5	0,5	0	88446	232
1	0,5	0,5	95505	74958
2	0,5	1,5	42349	1703
3	0,5	2,5	96126	26263
4	0,5	3,5	49979	57983
5	0,5	4,5	350080	2201
6	0,5	5,5	216288	157212
7	0,5	6,5	171957	27352

* 1): Tiempo tras la dosificación (h) = Tiempo de exposición (h) + Tiempo sin adición (h)

* 2) (h): control

5

Tabla 5:

Periodo de exposición de 1 h → periodo sin adición					
Proteína					
Tiempo tras la dosificación (h) ^{*1)}	Tiempo de exposición (h)	Periodo sin adición (h)	µg/cm ²	DT	Relación relativa (%)
0 ^{*2)}	0	0	38	3	100
1	1,0	0,0	12	4	32
2	1,0	1,0	16	4	41
3	1,0	2,0	9	1	23
4	1,0	3,0	8	0	21
5	1,0	4,0	6	1	16
6	1,0	5,0	10	2	25
7	1,0	6,0	21	2	54

* 1): Tiempo tras la dosificación (h) = Tiempo de exposición (h) + Tiempo sin adición (h)

* 2) (h): control

Tal como se muestra en las tablas 2 a 4 y en la figura 2, en la membrana de ósmosis inversa en la que los microorganismos están presentes en la biopelícula, cuando se usó el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico y se expuso durante 0,5 horas y después se retuvo durante un periodo de 0,5 a 6,0 horas en un estado en el que no se añadió el agente, la cantidad de proteína total y el recuento de células vivas de los microorganismos fueron significativamente menores que los del tiempo cero inicial (control), y la actividad de los microorganismos se pudo inhibir de una manera extremadamente eficaz. De manera adicional, el ATP total normalmente tiende a aumentar bruscamente antes de un aumento de la tasa de crecimiento y el posterior aumento de la producción de metabolitos.

De manera adicional, tal como se muestra en la tabla 5, cuando se usó el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico y se expuso durante 1,0 hora y después se retuvo durante un periodo de 1,0 a 6,0 horas en un estado en el que no se añadió el agente, la cantidad de proteína total es significativamente menor que la del tiempo cero inicial (control), y la actividad de los microorganismos se pudo inhibir de una manera extremadamente eficaz.

Por consiguiente, en los ejemplos de ensayo 1 y 2, cuando el agente de cloro combinado que contiene un compuesto

de ácido sulfámico se expuso durante un periodo de 0,5 a 1 horas y después se retuvo durante 6,5 horas o 6 horas en un estado en el que no se añadió el agente, el recuento de células vivas, el ATP total y la cantidad de proteína total comenzaron a aumentar bruscamente. Por consiguiente, se consideró que la actividad de los microorganismos se podía inhibir eficazmente cuando el estado en el que no se añadía el agente se mantenía durante un periodo de hasta 6 horas. Tal como se ha descrito anteriormente, en los ejemplos de ensayo 1 y 2, se confirmó que la actividad de los microorganismos, así como la formación de la biopelícula, se podían inhibir cuando el agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico se exponía durante un periodo de 0,5 a 1 horas y después se retenía durante un periodo de 0,5 a 6,0 horas en un estado en el que no se añadió el agente.

Convencionalmente, ya que se ha prestado atención al desprendimiento de la biopelícula formada por los microorganismos, se ha considerado que cuanto mayor es el periodo sin adición, de manera más prolongada y estable se puede continuar el tratamiento del agua en la separación con membrana de ósmosis inversa. Por el contrario, como resultado de efectuar los ensayos después de la activación y proliferación de los microorganismos (es decir, centrándose en la actividad de los microorganismos), el presente inventor ha descubierto recientemente un método de adición intermitente a corto plazo mediante el cual el tratamiento estable del agua continúa durante un largo periodo de tiempo en la separación con membrana de ósmosis inversa.

De manera adicional, se considera que el periodo de exposición es preferentemente de 0,25 a 5 horas en términos de los efectos y los costes de los ejemplos de ensayo 1 y 2 de la presente solicitud. De acuerdo con esto, se considera que la duración de un ciclo es preferentemente de 1,25 a 11 horas, y más preferentemente de 1,5 a 7 horas.

La actividad de los microorganismos en la biopelícula se podía inhibir añadiendo de manera intermitente el agente de cloro combinado durante un corto periodo de tiempo tal como se describe anteriormente. Por consiguiente, en la separación con membrana de ósmosis inversa, el tratamiento estable del agua se puede continuar durante un largo periodo de tiempo utilizando las condiciones de adición intermitente a corto plazo de la presente invención.

La concentración promedio del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar se calculó mediante la concentración de cloro combinado en el medio de 3 mg/l (como cloro combinado) $\times$ periodo de exposición (h)/1 periodo de ciclo (h).

Debido a que la exposición se efectuó en un estado en el que la concentración de cloro combinado en el medio es de 3 mg/l (como cloro combinado), cuando el periodo de exposición de 0,5 h y el periodo sin adición de 1 a 6 h se consideraron como un ciclo, la concentración promedio del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar por ciclo fue de 1,00 mg/l, 0,60 mg/l, 0,42 mg/l, 0,33 mg/l, 0,27 mg/l y 0,23 mg/l (como cloro combinado), respectivamente, cuando el periodo sin adición fue de 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h y 6 h.

De manera adicional, debido a que la exposición se efectuó en un estado en el que la concentración de cloro combinado en el medio es de 3 mg/l (como cloro combinado), cuando el periodo de exposición de 1,0 h y el periodo sin adición de 1 a 6 h se consideraron como un ciclo, la concentración promedio del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar por ciclo fue de 1,50 mg/l, 1,00 mg/l, 0,75 mg/l, 0,60 mg/l, 0,50 mg/l y 0,43 mg/l (como cloro combinado), respectivamente, cuando el periodo sin adición fue de 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h y 6 h.

Así, se considera que la concentración promedio del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar es preferentemente de 0,05 a 1,5 mg/l (como cloro combinado) por ciclo, más preferentemente de 0,1 a 1,0 mg/l (como cloro combinado) por ciclo, y aún más preferentemente de 0,2 a 1,0 mg/l (como cloro combinado) por ciclo.

De manera adicional, durante el periodo de exposición, la relación de composición del agente oxidante a base de cloro con respecto al componente de metal alcalino en el medio era de 2×10^{-5} a 1×10^{-3} en términos de Cl/metal alcalino (relación molar), y este intervalo se considera, por tanto, deseable.

Adicionalmente, durante el periodo de exposición, la proporción de Br y Cl en el medio era de 5×10^{-3} o menos en términos de Br/Cl (relación molar), y este intervalo se considera, por tanto, deseable.

Además de eso, el recuento de células vivas en el medio antes del inicio del ensayo era de 3×10^5 unidades/ml. Así, se considera que el efecto de la presente invención se puede ejercer satisfactoriamente cuando el recuento de células vivas (logaritmo de unidades/ml) es de hasta 5, y el efecto de la presente invención se puede ejercer aún más satisfactoriamente realizando la presente invención en microorganismos que tienen un recuento de células vivas (logaritmo de unidades/ml) de 4 o menos, de 3 o menos, o incluso de menos de 3.

<Ejemplo de ensayo de referencia 3 y ejemplo de ensayo 4>

El ejemplo de ensayo de referencia 3 y el ejemplo de ensayo 4 se llevaron a cabo en las siguientes condiciones experimentales de una planta piloto. El agente de cloro combinado usado en el ejemplo de ensayo de referencia 3 y el ejemplo de ensayo 4 es el mismo que el agente de cloro combinado usado en el ejemplo de ensayo 1 y el ejemplo de ensayo 2 descritos anteriormente. De manera adicional, debido a que la concentración de cloro libre del agente de cloro combinado está por debajo de un límite de detección, la concentración de cloro combinado en el agua que se va

a tratar se considera igual a la concentración total de cloro en el agua que se va a tratar.

La configuración del aparato es la mostrada en la figura 3.

5 El agua de mar de la que se han eliminado las impurezas se trata mediante un tratamiento con membrana de UF, y el agua de mar tratada se usa como agua cruda y se almacena en un tanque de almacenamiento de agua cruda 51. El agua cruda fluye desde el tanque de almacenamiento de agua cruda 51 a un tanque de suministro 52. Para prevenir la bioincrustación, se añade SBS a un paso de flujo entre el tanque de almacenamiento de agua cruda 51 y el tanque de suministro 52 de modo que Cl_2-T (concentración de cloro total) $< 0,1$ mg/l y ORP < 300 mV. El agua cruda tratada con SBS se bombea desde el tanque de suministro 52 a un prefiltro 53 ($3 \mu m$). Se añade un dispersante para prevenir las incrustaciones (SD) a un paso de flujo entre el tanque de suministro 52 y el prefiltro 53, y el agente de cloro combinado (CCA) se añade simultáneamente con el dispersante para prevenir las incrustaciones (SD) o separadamente según el aparatado siguiente <Condiciones para la adición de cloro combinado>. El agua cruda tratada se somete a un tratamiento con membrana utilizando el prefiltro 53 ($3 \mu m$). El agua cruda tratada del prefiltro se bombea a un aparato de membrana de ósmosis inversa 54 (SWRO, 10,16 cm (4 pulgadas), 4 elementos, Nitro SWC5). El agua cruda transferida se trata en el aparato 54 de membrana de ósmosis inversa de modo que se obtenga un flujo = 0,35 m/d. El agua cruda se separa en agua permeada (agua dulce) y agua residual (agua concentrada) después de ser sometida a un tratamiento con membrana de ósmosis inversa.

20 El agua de mar de la que se han eliminado las impurezas se trata con una membrana de UF y el agua de mar tratada se utiliza como agua cruda (permeado de UF). Para evitar la bioincrustación de un aparato de membrana de UF o similar, el agua cruda se trata añadiendo hipoclorito de sodio en lugar de añadir un agente de agregación.

25 SD: Se utiliza KURIVERTER N300 (fabricado por Kurita Water Industries, Ltd.) como dispersante para incrustaciones (SD) (para prevenir las incrustaciones).

CCA: Se utiliza el agente de cloro combinado (CCA) que contiene un compuesto de ácido sulfámico, y durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, el agente de cloro combinado se añade al agua que se va a tratar para que tenga una concentración "como cloro combinado".

30 Asimismo, se detecta que el cloro libre del agente de cloro combinado es igual o menor que el límite de detección después de añadir el agente de cloro combinado que se va a usar al agua que se va a tratar. Así, la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar se considera la concentración total de cloro en el agua que se va a tratar. SBS: Se utiliza bisulfito de sodio (SBS) para reducir el hipoclorito de sodio añadido para la esterilización del agua de mar cruda.

Membrana utilizada: Nitro Denko SWC5-4040, membrana RO de poliamida aromática

40 Velocidad del flujo en la superficie de la membrana: 0,063 m/s
Tasa de recuperación: 45 %
Agua cruda: agua marina
Temperatura: de 30 a 35 °C
pH: de 7 a 8

45 <Condiciones para la adición del agente de cloro combinado: condiciones del suministro de agua con adición intermitente y condiciones del suministro de agua sin adición>

La operación de tratamiento de agua se efectuó en el orden de la primera etapa a la quinta etapa.

50 Tal como se muestra en la figura 4, en la primera mitad (segunda etapa y tercera etapa), la operación se efectúa en las siguientes condiciones de adición intermitente: un periodo de suministro de agua con adición intermitente (1 h; cantidad de adición del agente de cloro combinado: 1,2 a 2,4 mg/l, como cloro combinado) y un periodo de suministro de agua sin adición (7 h), que se toma como ejemplo de ensayo de referencia 3. En la segunda mitad (cuarta etapa y quinta etapa), la operación se efectúa en condiciones de adición intermitente a corto plazo de la presente invención, específicamente, las condiciones de adición intermitente a corto plazo incluyen un periodo de suministro de agua con adición intermitente (0,5 h; la cantidad añadida del agente de cloro combinado: 2,4 a 1,8 mg/l, como cloro combinado) y un periodo de suministro de agua sin adición (3,5 h), que se toma como ejemplo de ensayo 4.

60 Primera etapa: el agente de cloro combinado se añadió continuamente durante 2 semanas en una condición en la que la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar era de 0,48 a 0,6 mg/l.

65 Segunda etapa: seguidamente, la operación de tratamiento del agua se llevó a cabo del 7 al 23 de mayo en una condición en la que se repitió un ciclo que incluía un periodo de suministro de agua con adición de 1 h (cantidad de adición del agente de cloro combinado: la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar: 1,2 mg/l) y un periodo de suministro de agua sin adición de 7 h.

Tercera etapa: posteriormente, la operación de tratamiento del agua se llevó a cabo del 24 al 27 de mayo en una condición en la que se repitió un ciclo que incluía un periodo de suministro de agua con adición de 1 h (cantidad de adición del agente de cloro combinado: la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar: 2,4 mg/l) y un periodo de suministro de agua sin adición de 7 h.

Cuarta etapa: después de eso, la operación de tratamiento del agua se llevó a cabo del 27 de mayo al 18 de junio en una condición en la que se repitió un ciclo de la presente invención que incluía un periodo de suministro de agua con adición de 0,5 h (cantidad de adición del agente de cloro combinado: la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar: 2,4 mg/l) y un periodo de suministro de agua sin adición de 3,5 h.

Quinta etapa: a continuación, la operación de tratamiento del agua se llevó a cabo del 19 al 30 de junio en una condición en la que se repitió un ciclo de la presente invención que incluía un periodo de suministro de agua con adición de 0,5 h (cantidad de adición del agente de cloro combinado: la concentración de cloro combinado en el agua que se va a tratar: 1,8 mg/l) y un periodo de suministro de agua sin adición de 3,5 h.

<Resultado de los ensayos>

La figura 4 muestra las variaciones de la presión diferencial de RO en el sistema de agua. El ejemplo de ensayo de referencia 3 de la primera mitad (de la segunda etapa a la tercera etapa) corresponde a las condiciones de adición intermitente de la bibliografía de patente 3. La segunda mitad es el ejemplo de ensayo 4 (de la cuarta etapa a la quinta etapa) de acuerdo con la presente invención.

La operación continuó durante 20 días desde el inicio de la segunda etapa hasta el final de la tercera etapa, esto es, del 7 de mayo (presión diferencial: 0,107 MPa) al 27 de mayo (presión diferencial 0,165 MPa).

La pendiente desde el inicio de la segunda etapa hasta el final de la tercera etapa fue de 0,0029 MPa/día.

La operación continuó durante 33 días desde el inicio de la cuarta etapa hasta el final de la quinta etapa, esto es, del 28 de mayo (presión diferencial: 0,165 MPa) al 30 de junio (presión diferencial 0,210 MPa).

La pendiente desde el inicio de la cuarta etapa hasta el final de la quinta etapa fue de 0,0014 MPa/día.

En el sistema de membrana de ósmosis inversa de la planta piloto, la presión diferencial se puede suprimir bien incluso en el ejemplo de ensayo de referencia 3. Sin embargo, cuando la pendiente de la variación de la presión diferencial del ejemplo de ensayo de referencia 3 se compara con la pendiente del ejemplo de ensayo 4 de acuerdo con la presente invención, la pendiente del ejemplo de ensayo 4 era aproximadamente la mitad o menos de la pendiente del ejemplo de ensayo de referencia 3. Cuanto menor es la pendiente de la variación de la presión diferencial, de manera más prolongada y estable se puede continuar el tratamiento del agua con el tratamiento con membrana de ósmosis inversa. Así, se confirmó que la presente invención tiene un efecto notablemente excelente desde el punto de vista del continuar el tratamiento estable del agua durante un largo periodo de tiempo, incluso cuando se compara con el método que utiliza las condiciones de adición intermitente de la bibliografía de patente 3. De manera adicional, tal como se muestra en los ejemplos de ensayo 1 y 2, las condiciones de adición intermitente a corto plazo de la presente invención son condiciones en las cuales se puede inhibir satisfactoriamente la actividad de los microorganismos en la biopelícula.

Por estas razones, en comparación con el método convencional, se puede inhibir la actividad de los microorganismos en la biopelícula, y la presente invención tiene un efecto particularmente notable de poder continuar el tratamiento estable del agua en la separación con membrana de ósmosis inversa durante un largo periodo de tiempo.

[Aplicabilidad industrial]

La presente invención es aplicable a un método de separación con membrana que se efectúa suministrando el agua que se va a tratar a una unidad de separación con membrana provista de una membrana permeable tal como una membrana de ósmosis inversa o similar. La presente invención es particularmente aplicable a un método de separación con membrana en el que se puede inhibir la actividad de los microorganismos en una biopelícula y se puede continuar el tratamiento estable del agua durante un largo periodo de tiempo añadiendo al agua de alimentación un agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico en una unidad de separación con membrana en condiciones de adición intermitente a corto plazo.

[Lista de signos de referencia]

- 30 sistema para el tratamiento de agua
- 31 aparato de tratamiento con membrana RO (etapa de tratamiento con membrana RO)
- 32 aparato de coagulación (etapa de tratamiento de coagulación)
- 33 aparato de separación sólido-líquido (etapa de tratamiento de separación sólido-líquido)
- 34 aparato de membrana MF (etapa de tratamiento con un prefiltro)
- 50 sistema para el tratamiento de agua

51	tanque de almacenamiento de agua cruda
52	tanque de suministro
53	prefiltro
54	aparato de tratamiento con membrana RO
P	bomba
SBS	bisulfito de sodio
SD	dispersante para incrustaciones
CCA	agente de cloro combinado

REIVINDICACIONES

1. Un método de separación con membrana en el que se efectúa un tratamiento de separación con membrana mediante una adición intermitente de un agente de cloro combinado que contiene un compuesto de ácido sulfámico al agua que se va a tratar que se suministra a una unidad de separación con membrana de ósmosis inversa,
 5 en donde en la adición intermitente, se repiten un periodo de suministro de agua con adición intermitente y un periodo de suministro de agua sin adición,
 durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, el agente de cloro combinado se añade al agua que
 10 se va a tratar en una concentración tal que inhibe la actividad de los microorganismos en una biopelícula y el agua se suministra a la unidad de separación con membrana de ósmosis inversa, y
 durante el periodo de suministro de agua sin adición, el agua se suministra a la unidad de separación con membrana de ósmosis inversa sin añadir el agente de cloro combinado;
 el periodo de suministro de agua con adición intermitente continúa durante un periodo de 0,25 a 5 horas,
 15 en donde el método de separación con membrana se **caracteriza por que** el periodo de suministro de agua sin adición continúa durante un periodo de 1 a 5,5 horas.
2. El método de separación con membrana de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cuando un periodo de suministro de agua con adición intermitente y un periodo de suministro de agua sin adición se consideran un ciclo, el
 20 ciclo continúa durante un periodo de 1,25 a 10 horas.
3. El método de separación con membrana de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde una relación de tiempo de [el periodo de suministro de agua sin adición/el periodo de suministro de agua con adición intermitente] es de 0,2 a 20.
4. El método de separación con membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el
 25 periodo de suministro de agua con adición intermitente continúa durante un periodo de 0,5 a 1 horas, y/o el periodo de suministro de agua sin adición continúa durante un periodo de 1 a 4 horas.
5. El método de separación con membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde
 30 cuando un periodo de suministro de agua con adición intermitente y un periodo de suministro de agua sin adición se consideran un ciclo, una concentración promedio del agente de cloro combinado en el agua que se va a tratar es de 0,05 a 1,5 mg/l (como cloro combinado) por el un ciclo.
6. El método de separación con membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el
 35 método de separación con membrana se efectúa en un estado en el que la concentración de salinidad en el agua que se va a tratar está en el intervalo de 0 a 50 000 mg/l.
7. El método de separación con membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde
 40 durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, una relación de composición de un agente oxidante a base de cloro con respecto a un componente de metal alcalino en el agua que se va a tratar es de 2×10^{-5} a 1×10^{-3} en términos de Cl/metal alcalino (relación molar).
8. El método de separación con membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde
 45 durante el periodo de suministro de agua con adición intermitente, una relación de Br y Cl en el agua que se va a tratar es de 5×10^{-3} o menos en términos de Br/Cl (relación molar).
9. El método de separación con membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el
 método de separación con membrana se efectúa de manera que la velocidad del flujo en la superficie de la membrana
 50 en la membrana de separación es de 4 cm/s a 15 cm/s.

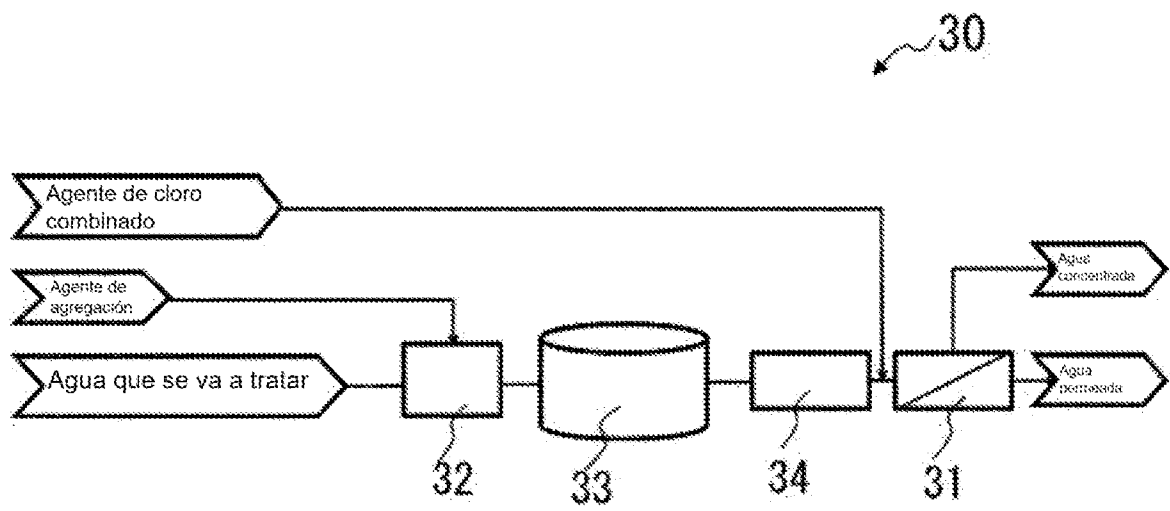


FIG.1

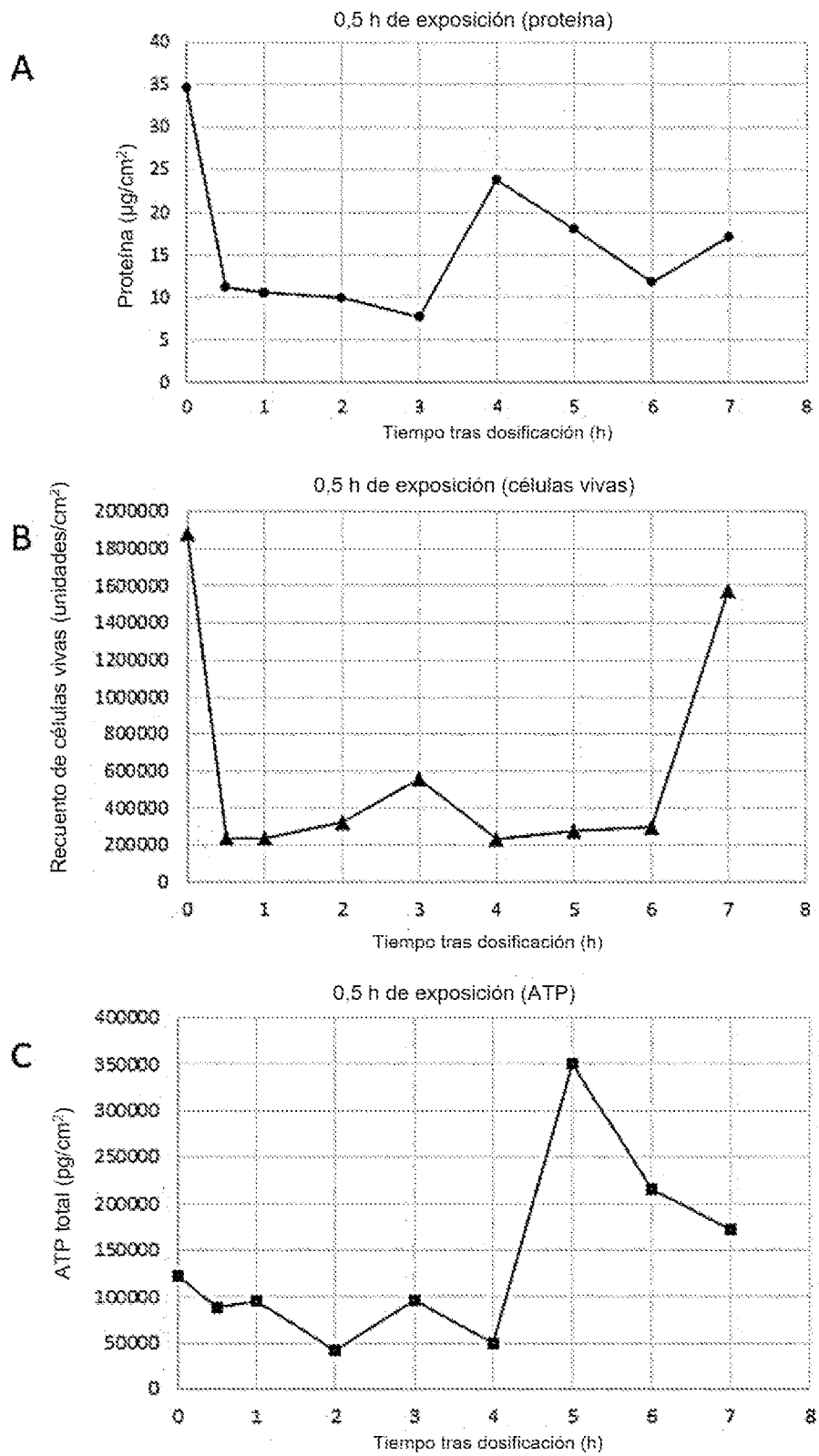


FIG.2

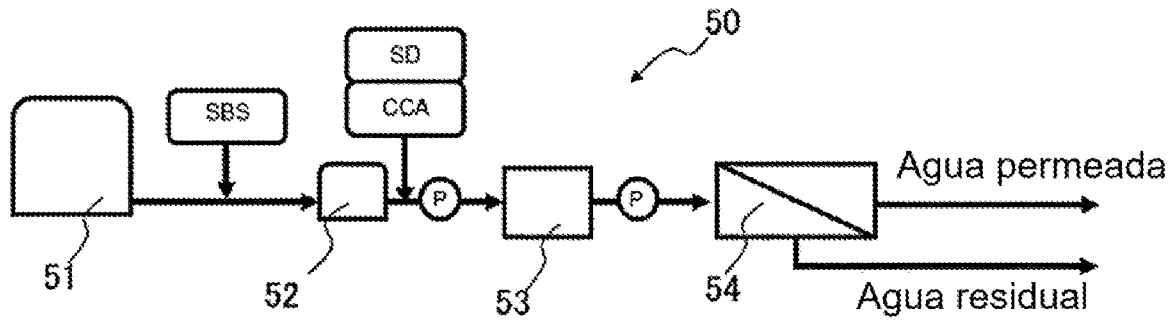


FIG.3

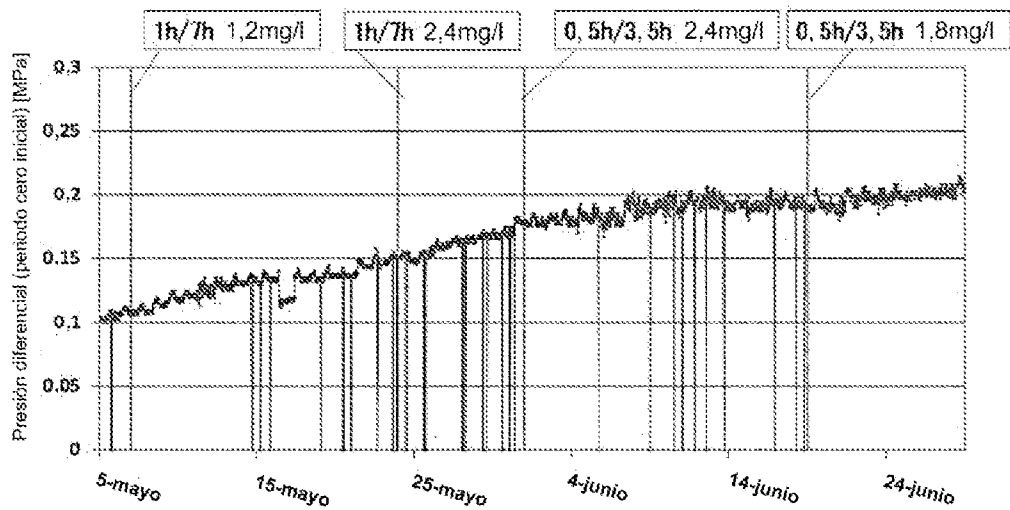


FIG.4