

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 146**

51 Int. Cl.:

C02F 1/42 (2013.01)
B01J 47/04 (2006.01)
C02F 9/00 (2013.01)
C02F 1/44 (2013.01)
C02F 1/28 (2013.01)
C02F 1/469 (2013.01)
C02F 1/04 (2013.01)
C02F 103/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2018** **PCT/EP2018/053439**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2018** **WO18146308**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2018** **E 18703354 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023** **EP 3580177**

54 Título: **Método y sistema para producir agua ultrapura**

30 Prioridad:

13.02.2017 EP 17290015

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2024

73 Titular/es:

MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

KANO, ICHIRO y
RATIEUVILLE, YANN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 973 146 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 y sistema para producir agua ultrapura

5 La presente invención se refiere a un método para producir agua purificada que comprende una etapa de hacer pasar agua a través de un intercambiador de iones de lecho mixto que consiste en una mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico, donde el diámetro medio de partícula de las perlas del intercambiador de iones de lecho mixto es inferior a 0,5 mm, y las perlas de intercambio aniónico y las perlas de intercambio catiónico son monodispersas, respectivamente, caracterizadas porque el agua se hace pasar además a través de un medio de ultrafiltración con un límite de 5 kDa o mayor, donde el medio de ultrafiltración está ubicado aguas arriba de dicho intercambiador de iones de lecho mixto, y caracterizado porque el método comprende una etapa adicional de hacer pasar agua a través de un lecho de carbón activado ubicado aguas abajo de los medios de ultrafiltración y opcionalmente aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto y un sistema de tratamiento de agua para producir agua ultrapura. que comprende medios de ultrafiltración con un límite de 5 kDa y un intercambiador de iones de lecho mixto que consiste en perlas que tienen un diámetro medio de partícula inferior a 0,5 mm, caracterizado porque el intercambiador de iones de lecho mixto consiste en una mezcla de partículas de intercambio aniónico y de intercambio catiónico. partículas, siendo las perlas de intercambio aniónico y las perlas de intercambio catiónico monodispersas, respectivamente, donde los medios de ultrafiltración están ubicados aguas arriba de dicho intercambiador de iones de lecho mixto, y un lecho de carbón activado está ubicado aguas abajo de los medios de ultrafiltración y opcionalmente aguas abajo del lecho mixto. intercambiador de iones.

El agua ultrapura de laboratorio se prepara a partir de agua municipal mediante una combinación de varias tecnologías. Normalmente, el carbón activado, la ósmosis inversa, las resinas de intercambio iónico, la micro/ultrafiltración, la irradiación ultravioleta y la microfiltración de grado estéril se utilizan solos o en combinación para purificar el agua. El pulido con agua ultrapura es el último paso de la purificación del agua. Milli-Q® (un producto comercial de Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) emplea resinas de intercambio iónico, carbón activado, una lámpara UV de fotooxidación, microfiltración y/o ultrafiltración.

El agua ultrapura (o agua Tipo 1) se caracteriza típicamente por una resistividad superior a 18 MΩ·cm (a 25 °C) y un valor de compuesto orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) inferior a 20 partes por mil millones (ppb). El agua tipo 2 se caracteriza típicamente por una resistividad superior a 1,0 MΩ·cm y un valor de TOC inferior a 50 ppb. El agua de tipo 3 es el grado de agua de laboratorio más bajo y se recomienda para baños de calentamiento o enjuague de cristalería, por ejemplo, o para alimentar sistemas de agua de laboratorio de tipo 1. Se caracteriza por una resistividad superior a 0,05 MΩ·cm y un valor de TOC inferior a 200 ppb.

La calidad del agua de alimentación en todo el mundo es cada vez más difícil debido a las incrustaciones y/o la contaminación por partículas. Además, la calidad del agua municipal puede cambiar según las estaciones y la fuente de suministro de agua. En muchos casos, el agua de alimentación simplemente se pretrata mediante desionización (DI). Debido a los procesos de regeneración repetidos, la resina puede dañarse en las botellas DI de servicio, generando subproductos de resina y piezas de resina rotas. Además, las materias orgánicas e incrustaciones pueden acumularse y liberarse con el tiempo. En algunas zonas geográficas, el agua del grifo también puede contener cantidades significativas de incrustaciones.

Alimentar un sistema de producción de agua ultrapura con agua mal pretratada puede provocar problemas de incrustación en el sistema. Dichas incrustaciones pueden cubrir la superficie activa de las resinas de intercambio iónico y bloquear o retardar la transferencia de masa iónica. Esto puede ser irreversible, es decir, una capa de incrustación permanente se deposita sobre la resina, o reversible, es decir, la capa de incrustación es frágil y, por lo tanto, fácil de eliminar cuando se mejora la calidad de la fuente de agua.

Hoy en día existen varias soluciones para tratar el agua de alimentación de mala calidad. Normalmente, los cartuchos consumibles se adaptan a la respectiva calidad del agua de alimentación:

Para los sistemas conectados a una alimentación de tipo 2 (agua tratada mediante electrodesionización (EDI)), tipo 3 (agua tratada por ósmosis inversa) o agua destilada, el cartucho normalmente contiene una combinación de resinas de intercambio iónico regulares. A los sistemas conectados a agua DI (agua desionizada) se les agrega un filtro de fibra de carbón activado para reducir las materias orgánicas. Finalmente, si el sistema está conectado a una alimentación de agua desionizada con alta carga orgánica, se utiliza un cartucho que combina un filtro de sedimentos, una resina macroporosa de intercambio aniónico (depurador) y una resina macroporosa de lecho mixto para reducir los fenómenos de incrustación.

El objetivo de la presente invención era proporcionar un método mejorado para eliminar o reducir la incrustación en sistemas de producción de agua ultrapura, en particular en el caso de alimentación de agua desionizada sucia.

Sorprendentemente, se descubrió que el uso de una resina resistente a la incrustación, tal como una resina de lecho mixto de perlas pequeñas, en combinación con medios de ultrafiltración y un lecho de carbón activado, da como resultado un rendimiento muy bueno en el tratamiento del agua con una vida útil prolongada del consumible.

El documento WO 98/09916 A1 describe un sistema de producción de agua ultrapura que combina una etapa de ultrafiltración (18) y una etapa de intercambio iónico (34, 36).

El módulo de ultrafiltración está ubicado en la posición más aguas arriba del esquema de flujo (18). Su propósito es eliminar coloides y solutos orgánicos e inorgánicos, permitiendo una gran reducción de la carga orgánica antes del siguiente paso de oxidación (30). La etapa de intercambio iónico utiliza una mezcla de partículas de resina de intercambio aniónico y partículas de resina de intercambio catiónico (lecho mixto).

El documento JP 10216721 A enseña la eliminación de sustancias coloidales a nivel de ultratrazas mediante una combinación de ultrafiltración (UF) e intercambiador de aniones. Esta combinación de UF e intercambiador aniónico mostró el mejor rendimiento para eliminar la sílice ultratrazas mientras se forma la sílice.

CN 202246289 U divulga una configuración de sistema de agua potable para uso doméstico. En este sistema se conectan en serie tres recipientes que contienen un filtro de sedimentos, un carbón activado y un lecho de resina de intercambio iónico, que tienen un diámetro de perla de 0,8 - 0,9 mm y una altura de lecho de 90 cm. Se supone que la resina es una resina de intercambio catiónico para ablandar el agua. La UF se utiliza como último paso para la eliminación de microbios patógenos.

CN 202881021 U describe un dispositivo de purificación de agua que incluye un filtro de arena de cuarzo, un tanque de carbón activado, un ultrafiltro y un lecho de resina de intercambio iónico.

CN 202297292 U describe un sistema de producción de agua pura. Normalmente, un sistema de agua que purifica el agua del grifo hasta convertirla en agua pura emplea pretratamiento, ósmosis inversa, un tanque de almacenamiento, intercambiador de iones, irradiación de luz germicida y microfiltración de grado estéril. Aquí se inserta un paso de ultrafiltración entre el tanque y el intercambiador de iones para mejorar la calidad del agua, así como la vida útil de la resina de intercambio iónico, ya que el almacenamiento de agua en el tanque causa contaminación microbiana que degrada el rendimiento de la resina de intercambio iónico.

El documento JP 3128249 B2 describe un método de reciclaje de agua para aguas residuales después del lavado que contienen aceite, partículas, sustancias orgánicas y minerales. El agua residual se trata y recicla aplicando ultrafiltración, carbón activado y resina de intercambio iónico en serie.

El documento EP 0 880 469 B1 describe un método y un aparato para purificar agua y, más particularmente, un método y un aparato para purificar agua de manera que esté sustancialmente libre de contaminantes tanto orgánicos como iónicos. Además, describe que las resinas de intercambio iónico están disponibles en tamaños de partículas que oscilan entre aproximadamente 200 μm y aproximadamente 2 mm, y además que se ha descubierto que al sustituir perlas de resina catiónica más pequeñas, que tienen un diámetro de partícula nominal de 350 μm , se utilizan perlas de resina catiónica que tienen un diámetro nominal de partícula de aproximadamente 590 μm en una configuración alterna de carbón activado y resina de intercambio aniónico y catiónico de lecho mixto, se incrementó la capacidad total de formación de las resinas de intercambio iónico mixtas.

Además, el documento EP 0 880 469 B1 describe que, si el tamaño de las perlas aniónicas se reduce de manera similar, de modo que se forme una mezcla de tamaño de perlas de resina aproximadamente uniforme, se espera que aumente la utilización de la capacidad total.

En los documentos de la técnica anterior, no se describe el uso de una resina resistente a la incrustación, tal como una resina de lecho mixto de perlas pequeñas.

Por lo tanto, una primera realización de la presente invención es un método para producir agua purificada que comprende una etapa de hacer pasar agua a través de un intercambiador de iones de lecho mixto que consiste en una mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico, donde el diámetro medio de partícula de las perlas del intercambiador de iones de lecho mixto es inferior a 0,5 mm, y las perlas de intercambio aniónico y las perlas de intercambio catiónico son monodispersas, respectivamente, caracterizadas porque el agua se hace pasar además a través de un medio de ultrafiltración con un límite de 5 kDa o mayor, donde los medios de ultrafiltración están ubicados aguas arriba de dicho intercambiador de iones de lecho mixto, y se caracterizan porque el método comprende una etapa adicional de hacer pasar agua a través de un lecho de carbón activado ubicado aguas abajo de los medios de ultrafiltración y opcionalmente aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto.

Según la presente invención, el término agua purificada se refiere a agua de Tipo 1, Tipo 2 o Tipo 3, o agua DI (desionizada), como se define anteriormente.

En una realización preferida el agua purificada es agua ultrapura, es decir, agua Tipo 1, caracterizada por una resistividad superior a 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ (a 25 °C) y un valor de compuesto orgánico total (TOC) inferior a 20 partes por mil millones (ppb).

En una realización alternativa, el agua purificada es agua DI. La DI de servicio convencional suele ser una botella que comprende resina de intercambio iónico de lecho mixto regenerada, a la que se conecta agua del grifo. Dependiendo de

la aplicación, se podrá colocar un filtro antes y/o después de la botella de resina para pretratar el agua y/o eliminar partículas. El uso de un intercambiador de iones de lecho mixto que comprende perlas que tienen un diámetro de 0,2 a 0,4 mm según la presente invención permite mejorar considerablemente el servicio DI, manteniendo una meseta de alta resistividad durante toda la vida útil del DI hasta que la resistividad desciende a 1 MΩ·cm.

5

Un intercambiador de iones es una matriz insoluble en forma de pequeñas perlas, fabricada a partir de un sustrato de polímero orgánico (resina de intercambio iónico).

10

Según la presente invención, se utiliza un intercambiador de iones de tipo gel, que comprende una mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico en forma de pequeñas perlas, respectivamente ("lecho mixto").

15

Normalmente, una partícula de intercambio aniónico es capaz de intercambiar aniones hidróxido con aniones en solución. Las partículas de intercambio catiónico son capaces de intercambiar iones de hidrógeno con cationes en solución. En una realización que no forma parte de la presente invención, la mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico también puede incluir partículas de carbón activado que adsorben especies orgánicas cargadas o no cargadas que pueden estar presentes en el agua. En la presente invención, el intercambiador de iones de lecho mixto consta de una mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico.

20

El diámetro de las perlas del intercambiador de iones de lecho mixto es inferior a 0,5 mm. En una realización preferida, el diámetro de las perlas es de 0,2 a 0,45 mm. Este diámetro representa el diámetro de las perlas en su estado regenerado. El diámetro dado representa el diámetro medio de las partículas.

25

Las perlas de intercambio aniónico y las perlas de intercambio catiónico son monodispersas, respectivamente. El tamaño de las perlas se puede determinar mediante instrumentación de técnica de imágenes microscópicas como Camsizer (Horiba Camsizer XL), microscopio Nikon SMZ-2T o microscopio Olympus BX41 con cámara CCD digital DP71 y software de imágenes Cell.

30

A lo largo del documento, el término "resina" o "perla de resina" se usa para el material de intercambio iónico en sí (es decir, las perlas de intercambio iónico), y los términos "lecho de resina" o "capa de resina" se usan para el lecho de resina que se va a usar en un arreglo específico.

35

En la presente invención se pueden utilizar todos los materiales de intercambio iónico conocidos por un experto en la técnica. Normalmente, las resinas de intercambio iónico se basan en copolímeros de estireno y divinilbenceno. La copolimerización de estireno y divinilbenceno da como resultado polímeros reticulados. Después de la polimerización se introducen los sitios de intercambio iónico. Por ejemplo, la sulfonación permite la producción de resinas de intercambio catiónico con grupos de ácido sulfónico y la clorometilación seguida de aminación conduce a la introducción de funciones amino cuaternarias para la producción de resinas de intercambio aniónico. Los procesos de fabricación de resinas de intercambio iónico están bien establecidos y un experto en la técnica está familiarizado con los pasos, reactivos y condiciones adecuados.

40

En una realización preferida, el intercambiador de iones de lecho mixto se basa en estireno divinilbenceno. Más preferiblemente, el intercambiador de iones de lecho mixto se basa en copolímero de estireno divinilbenceno sulfonado (intercambio catiónico) y copolímero de estireno divinilbenceno modificado con grupos amino cuaternarios (intercambio aniónico).

45

Las capacidades típicas de la resina de intercambio aniónico pueden ser, por ejemplo, 1 eq/L y la resina de intercambio catiónico, 2 eq/L. Sin embargo, estos números no son limitantes.

50

Normalmente, los intercambiadores de iones de lecho mixto comprenden una mezcla de intercambiadores de aniones y cationes en una proporción tal que tengan capacidades iguales para ambos tipos de iones.

Las resinas de intercambio iónico con perlas pequeñas disponibles comercialmente son, por ejemplo:

55

- DOW, DOWEX MONOSFERA 99Ca/310, 290 - 317 μm, promedio 307 μm
- DOW, DOWEX MONOSPHERE 99Ca/320, 302 - 352 μm, promedio 317 ±15 μm
- DOW, DOWEX MONOSFERA 99Ca/350, 317 - 382 μm, promedio 347 ±15 μm
- DOW, malla fina DOWEX, malla 50 - 100 (300 - 150 μm)
- Lanxess, Lewatit MDS200H (330 μm)
- Lanxess, Lewatit K6287 (390 μm)
- Mitsubishi, Diaion UBK530K 350 μm,
- Mitsubishi, Diaion MS01SS (350 μm)
- Mitsubishi, Diaion UMA 130J (300 μm).

60

65

Hoy en día, los fabricantes de resinas de intercambio iónico no ofrecen resinas de intercambio iónico de lecho mixto altamente regeneradas listas para usar para la producción de agua pura con un tamaño de perla más pequeño. Las

resinas enumeradas anteriormente normalmente se venden para otras aplicaciones, como la purificación de azúcar y derivados relacionados del jugo de azúcar crudo (resinas de intercambio catiónico) o la purificación de biomoléculas con fines farmacéuticos mediante cromatografía (resinas de intercambio aniónico). Por lo tanto, dichas resinas no regeneradas o resinas que no se tratan para la producción de agua ultrapura tienen que regenerarse y purificarse antes de su uso según la presente invención. Un experto en la técnica conoce bien los pasos necesarios. Por ejemplo, se puede utilizar el siguiente procedimiento: Se llena una columna de preparación con resina y se enjuaga mediante un flujo continuo de agua ultrapura con $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ y $< 5 \text{ ppb}$ de TOC a $> 60 \text{ BV/h}$ ($\text{BV} = \text{volumen del lecho}$, por sus siglas en inglés) durante $> 15 \text{ min}$. Se pasa $\text{HCl } 2\text{N}$ (para intercambiador de cationes) o $\text{NaOH } 2 \text{ N}$ (para intercambiador de aniones) a 4 BV/h durante 1 hora. La columna se enjuaga mediante un flujo continuo de agua ultrapura con $18,2 \cdot \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ y $< 5 \text{ ppb}$ de TOC a $> 60 \text{ BV/h}$ durante $> 15 \text{ min}$. El intercambiador de cationes y el intercambiador de aniones se mezclan en una proporción de isocapacidad de 1/1.

El uso de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas según la presente invención es ventajoso en comparación con el uso de resinas estándar, ya que muestra una caída temprana de la resistividad. Sorprendentemente, la resina de lecho mixto de perlas pequeñas de tipo gel muestra un rendimiento mucho mejor con respecto a la calidad del agua y su capacidad para mantener una resistividad de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ durante un período de tiempo más largo.

La cantidad de resina de lecho mixto de perlas pequeñas se selecciona según el rendimiento cinético del intercambio iónico, independientemente de su aspecto de resistencia a la incrustación. En este sentido, el diámetro y la altura del lecho de resina están determinados por el caudal objetivo de producción de agua ultrapura. Por ejemplo, una resina de intercambio iónico de lecho mixto de perlas pequeñas puede funcionar de manera óptima a una velocidad lineal de $0,89 \text{ cm/s}$, es decir, una columna de 69 mm de diámetro es adecuada para tratar agua con un caudal de 2 L/min . Una resina estándar típica proporciona agua de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (a 15°C) con una altura del lecho de al menos 10 cm , mientras que la resina de intercambio iónico de perlas pequeñas logra la misma calidad a la mitad de la altura del lecho de resina, cuando se aplica una solución de NaCl equivalente a $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, alimentado a la columna. En consecuencia, la altura del lecho de resina de las pequeñas perlas de resina es superior a 5 cm .

El agua se hace pasar además a través de un medio de ultrafiltración, donde el medio de ultrafiltración está situado aguas arriba de dicho intercambiador de iones de lecho mixto.

Según la presente invención se puede utilizar cualquier medio de ultrafiltración (UF) conocido por un experto en la técnica, tales como medios de ultrafiltración sin salida o un medio UF que se puede lavar y/o contralavar, permitiendo regenerar la superficie de la membrana y evitar obstrucciones. En tal caso, normalmente se aplica la filtración de flujo tangencial con una menor recuperación de agua. Preferiblemente, se usa una membrana de ultrafiltración sin salida, por ejemplo, una membrana de ultrafiltración hidrófila sin salida o una membrana de ultrafiltración hidrófoba humedecida. En una realización muy preferida, el medio de ultrafiltración es una membrana de ultrafiltración de fibra hueca. Esta membrana de fibra hueca se prefiere ya que esto permite un volumen minimizado del dispositivo.

Normalmente, el ultrafiltro es una membrana resistente, delgada y selectivamente permeable que retiene la mayoría de las macromoléculas por encima de cierto tamaño, incluidos coloides, microorganismos y pirógenos.

Los ultrafiltros están disponibles en varios rangos selectivos, generalmente definidos mediante su *NMWC* (*peso molecular nominal límite*, por sus siglas en inglés) o *MWCO* (*peso molecular límite*, por sus siglas en inglés), que define la masa molecular mínima de las moléculas retenidas por la membrana en un 90% . Según la presente invención, el límite es de 5 kDa o mayor. En una realización preferida, el límite está entre 10 kDa y 100 kDa .

Se encuentra disponible comercialmente una amplia variedad de límites de peso molecular para membranas UF de lámina plana, por ejemplo:

Membranas UF de hoja plana (disponibles en Merck KGaA, Darmstadt, Alemania):

	Material de membrana	Modelo	Peso molecular límite
Ultracel	celulosa regenerada	PLAC04710	1000 Da
		PLBC04710	3000 Da
		PLCC04710	5000 Da
		PLGC04710	10 000 Da
		PLTK04710	30 000 Da
		PLHK04710	100 000 Da
Biomax	PES	PBCC04710	5000 Da
		PBGC04710	10 000 a
		PBTK04710	30 000 Da
		PBQK04710	50 000 Da
		PBHK04710	100 000 Da

	Material de membrana	Modelo	Peso molecular límite
		PBMK04710	300 000 Da
		PBVK04710	500 000 Da

En una realización preferida, se utiliza una membrana de ultrafiltración de fibra hueca como medio de ultrafiltración. Normalmente, dichos medios de ultrafiltración son un haz de membranas de fibras huecas. El diámetro exterior de las fibras suele estar entre 0,5 y 2,0 mm. Preferiblemente, el diámetro exterior está entre 0,7 y 0,8 mm.

En el campo del tratamiento de agua industrial, las membranas de fibra hueca se utilizan popularmente gracias a la mayor densidad de empaquetamiento de la membrana, en lugar de las membranas de lámina plana. Se requiere fuertemente resistencia química-mecánica, ya que periódicamente se ejecutan lavados/contralavados agresivos y lavados químicos para regenerar la membrana y recuperar la permeabilidad.

Los materiales ventajosos son PVDF y polisulfona.

Los módulos de membrana de fibra hueca disponibles comercialmente son un ejemplo:

Fabricante	Modelo	Material de membrana	Peso molecular límite	ID/OD	Superficie de la membrana por módulo	Modo de filtración
Toray	HFU-1020	PVDF	150 000 Da (0,01 µm)	NA	29 m2	Afuera-adentro
	HFS-1020	PVDF	(0,05 µm)	NA	29 m2	Afuera-adentro
DOW	FPS-2860	PVDF	(0,03 µm)	0,7/1,3 mm	51 m2	Afuera-adentro
	SFP-2860XP	PVDF	(0,03 µm)	0,7/1,3 mm	51 m2	Afuera-adentro
Asahi Kasei	UNA-620A	PVDF	NA	NA	NA	NA
	LOV-5210	PAN	NA	NA	NA	NA
Membrana	W0S-08N	PES	NA	NA	8,7 m2	Afuera-adentro
Polymem	UF-100L S1	PS	10 000 Da (0,008 µm)	ND/0,7 2mm	4,5 m2	Afuera-adentro
	UF-100L S2	PS	100 000 Da (0,01 µm)	ND/0,7 2mm	4,5 m2	Afuera-adentro
	UF-100L S3	PS	300 000 Da (0,08 µm)	ND/0,7 2mm	4,5 m2	Afuera-adentro
merck milipore	CDUFHF05 K	PS	5000 Da	0,5/0,8 mm	0,4 m2	Afuera-adentro
	CDUFBI00 1	PS	13 000 Da	0,5/0,8 mm	0,15 m2	Afuera-adentro

Los medios de ultrafiltración están situados aguas arriba del intercambiador de iones de lecho mixto, es decir, el agua que se va a purificar pasa por los medios de ultrafiltración antes de pasar por el intercambiador de iones de lecho mixto. En este sentido, los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto están dispuestos preferentemente directamente en serie.

La superficie de filtración de los medios de ultrafiltración normalmente está determinada por su condición de uso. Se espera que tenga una baja caída de presión cuando el filtro sea nuevo y limpio. Entonces la caída de presión aumenta debido a la obstrucción de la membrana debido a la retención de suciedad. La limpieza química y mecánica de la membrana de UF se utiliza a menudo en aplicaciones industriales a gran escala; sin embargo, no es favorable utilizar procesos mecánicos tan invasivos ni la introducción de agentes químicos de limpieza en procesos delicados de producción de agua ultrapura. En consecuencia, el módulo de membrana de UF en la presente realización es típicamente de un solo uso. La superficie de la membrana se elige con una caída de presión inicial muy baja, así como una caída de presión prevista al final de la vida útil del filtro, teniendo en cuenta la permeabilidad de la membrana. Debido a que la permeabilidad de la UF disminuye a baja temperatura, es necesario considerar el rango de temperatura del agua para una correcta determinación de la superficie. Con el rango elegido de UF límite, el diámetro exterior de la fibra y el caudal objetivo 2 L/min, UF la superficie es más de 1 m², preferiblemente > 1,5 m².

La combinación de medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto es muy ventajosa ya que se puede ampliar la vida útil del intercambiador de iones de lecho mixto.

Normalmente, una membrana de UF de fibra hueca se acondiciona húmeda durante la fabricación y debe mantenerse húmeda durante el almacenamiento y la vida útil de uso, ya que una membrana seca se vuelve impermeable al agua. Durante la configuración inicial del cartucho filtrante, así como cuando se produce una entrada de aire accidental, las

burbujas de aire pueden bloquear la superficie activa de filtración. Este aire no puede ser evacuado desde el lado aguas arriba de la membrana. En consecuencia, en tal caso, el caudal de filtración disminuye o se requiere una presión impulsora de filtración más alta. Para evitar tal fenómeno, los medios de ultrafiltración pueden comprender medios de evacuación de aire.

Los cartuchos de ultrafiltración pueden estar equipados, por ejemplo, con una tapa de ventilación (puerto de drenaje/ventilación). La tapa se abre ligeramente durante el primer uso y se abre periódicamente durante la vida útil de los cartuchos cuando se observa una acumulación significativa de aire en los cartuchos para permitir que el aire escape lejos y el líquido llene el cuerpo del cartucho. Alternativamente, el puerto de drenaje/ventilación se puede operar electromecánicamente para automatizar esta acción.

Alternativamente, se puede lograr la evacuación de aire incluyendo una membrana de ventilación hidrófoba en el haz de membranas de fibra hueca hidrófilas (por ejemplo, JP 1985232208, JP 1986196306, JP 1087087702). Se supone que una fuga parcial en el módulo de ultrafiltración todavía permite un rendimiento suficiente de la invención, es decir, la presente invención no requiere la integridad total del módulo UF. Por lo tanto, para la ventilación de aire se puede utilizar una membrana de ventilación hidrófoba con un grado de microfiltración (que tiene un tamaño de pared mayor que la membrana de ultrafiltración).

Alternativamente, cuando una pequeña fuga de derivación es aceptable, la evacuación de aire también se puede realizar creando una derivación continua con un capilar simple, en lugar de utilizar una membrana de ventilación hidrófoba. En tal caso, el rendimiento y la capacidad del método pueden reducirse, pero aun así pueden ser aceptables.

Otra solución alternativa para la evacuación del aire es un tubo de derivación con una válvula de retención de carga de resorte. El fenómeno de bloqueo de aire aumenta la presión interior del UF compartimento abriendo así la válvula de retención para liberar aire en dirección aguas abajo. En tal caso, la presión de apertura del canal de derivación P2 debe ajustarse por debajo de la presión de derivación de seguridad de la bomba P1. Cuando el lado aguas arriba del módulo de UF comprende aire, la presión aguas arriba aumenta hasta alcanzar la presión de apertura P2, lo que provoca la apertura de la válvula de retención y la liberación de presión en la dirección aguas abajo de la membrana de UF. Después de la liberación de aire, la membrana se moja lo suficiente para lograr un caudal de filtración adecuado con una presión transmembrana menor que P2, la válvula de retención de carga y el módulo UF vuelve a ser capaz de filtrar la cantidad completa de agua. En esta realización, el flujo de derivación también se activa si la membrana de UF se obstruye durante el uso, lo que libera una cierta cantidad de agua sin filtrar en la resina de intercambio iónico y el compartimento de carbón activado, lo que degrada ligeramente el rendimiento del cartucho y provoca una ligera disminución en la calidad del agua debido a la dilución del agua sin filtrar con agua filtrada.

En otra realización de la presente invención, los medios de ultrafiltración comprenden por tanto medios de evacuación del aire. Ejemplos de medios para la evacuación de aire son un puerto de drenaje/ventilación, una membrana de ventilación hidrófoba, uno o más tubos capilares y/o un tubo de derivación con una válvula de retención.

El método según la presente invención comprende una etapa de hacer pasar agua a través de un lecho de carbón activado ubicado aguas abajo de los medios de ultrafiltración y opcionalmente aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto.

El carbón activado es capaz de eliminar los compuestos orgánicos disueltos y el cloro. Durante su puesta en funcionamiento, el medio de ultrafiltración puede liberar una cantidad relativamente importante de materia orgánica procedente de su proceso de fabricación. Estos pueden eliminarse ventajosamente mediante carbón activo. Se fabrica carbón activado de partículas porosas de material orgánico que contienen un laberinto de pequeños pares, lo que da como resultado una superficie altamente desarrollada. Las moléculas orgánicas disueltas en agua pueden entrar en los pares y unirse a sus paredes mediante fuerzas de van der Waals. Según la presente invención se puede utilizar carbón activado natural o carbón activado sintético. El carbón activado natural se puede producir tratando productos vegetales como cáscaras de coco molidas y carbonizadas a alta temperatura, lo que da como resultado granos de forma irregular y una elevada extracción de minerales. El carbón activado sintético se produce mediante la pirólisis controlada de perlas esféricas sintéticas. Preferiblemente se utiliza carbón activado sintético.

Según la presente invención, el lecho de carbón activado está situado aguas abajo de los medios de ultrafiltración. Opcionalmente, también puede estar situado aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto.

En otras palabras, son posibles dos alternativas: En una primera alternativa, el lecho de carbón activado puede estar ubicado entre los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto (es decir, el agua pasa por los medios de ultrafiltración, luego por el lecho de carbón activado y luego por el intercambiador de iones de lecho mixto). En una segunda alternativa, el lecho de carbón activado está ubicado después de los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto (es decir, el agua pasa por los medios de ultrafiltración, luego por el intercambiador de iones de lecho mixto y luego por el lecho de carbón activado).

En una realización preferida, el agua pasa a través de un intercambiador de iones de lecho mixto adicional ubicado aguas abajo del lecho de carbón activado.

La presente invención está dirigida además a un método como se define anteriormente, caracterizado porque el método comprende una etapa adicional de tratar agua mediante ósmosis inversa y/o una etapa adicional de tratar agua mediante electrodesionización, donde la etapa de tratar agua mediante la ósmosis inversa y el paso de tratar el agua mediante electrodesionización se realizan antes de la etapa de hacer pasar agua a través del intercambiador de iones de lecho mixto, y también antes de hacer pasar el agua a través de los medios de ultrafiltración.

Un experto en la técnica está familiarizado con las etapas de ósmosis inversa y electrodesionización.

El paso de ósmosis inversa (RO, por sus siglas en inglés) puede eliminar muchos contaminantes del agua, como partículas, bacterias y compuestos orgánicos de peso molecular > 200 Dalton. La RO generalmente se realiza utilizando una membrana semipermeable, rechazando dichos contaminantes. Se aplica presión hidráulica a la solución concentrada para contrarrestar la presión osmótica. El agua purificada se puede recoger aguas abajo de la membrana.

Las membranas RO se fabrican normalmente a partir de acetato de celulosa o compuestos de poliamida de película delgada sobre un sustrato de polisulfona.

La electrodesionización combina la electrodialisis y el proceso de intercambio iónico, lo que da como resultado un proceso que desioniza eficazmente el agua, mientras que los medios de intercambio iónico se regeneran continuamente mediante la corriente eléctrica en la unidad. La electrodesionización permite la eliminación efectiva de inorgánicos disueltos, hasta una resistividad superior a 5 MΩ·cm a 25 °C (correspondiente a un nivel de contaminación iónica total de aproximadamente 50 ppb). Según la presente invención, se prefiere el uso de un módulo Elix® para la electrodesionización.

Los sistemas de purificación de agua que producen agua ultrapura son conocidos y normalmente están formados por componentes periféricos como un marco de soporte, recursos de monitoreo de la calidad del agua, una bomba, válvulas de solenoide y celdas de conductividad y un mecanismo de conexión que monta de manera liberable uno o dos cartuchos de purificación mediante conectores complementarios interacoplados. Dado que con el tiempo los medios de purificación se agotan y/o las membranas se obstruyen, es necesario reemplazarlos oportunamente o en función del consumo de agua.

Por lo tanto, los medios y/o membranas normalmente se empaquetan en cartuchos para facilitar el intercambio correcto de estos medios consumibles desde el respectivo sistema de purificación de agua.

Un módulo comprende los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento.

Dicho módulo se puede utilizar en un método como el descrito anteriormente.

Las realizaciones preferidas del intercambiador de iones de lecho mixto son las definidas anteriormente.

Normalmente, estos módulos son cartuchos reemplazables que comprenden los medios respectivos. Los módulos pueden tener, por ejemplo, forma de tubos. Para establecer el contacto con el sistema de purificación de agua, los módulos exhiben conectores que permiten una conexión hermética entre los puertos del cartucho y los conectores del sistema. Un conector adecuado se describe como ejemplo en el documento WO 2016/128107 A1.

Dentro del módulo, los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto están dispuestos en serie. Opcionalmente, se puede utilizar una malla o pantalla separadora para mantener el medio en su lugar dentro del módulo y, en el caso de fibras huecas para ultrafiltración, para evitar la obstrucción de las fibras por perlas de resina. El intercambiador de iones de lecho mixto está situado aguas abajo de los medios de ultrafiltración.

En una realización preferida, el medio de ultrafiltración es una membrana de ultrafiltración hidrófila, que comprende opcionalmente medios de evacuación de aire, tales como una membrana de ventilación hidrófoba, uno o más tubos capilares y/o un tubo de derivación con una válvula de retención, como se define anteriormente.

En otra realización preferida, el intercambiador de iones de lecho mixto es un gel de estireno divinilbenceno, como se define anteriormente.

El módulo puede comprender además un lecho de carbón activado, como se define anteriormente. En tal caso, el lecho de carbón activado está situado entre los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto o aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto. Opcionalmente, se puede utilizar una malla o pantalla separadora para mantener el medio en su lugar dentro del módulo.

La altura de los diferentes componentes del tubo se determina como se describe anteriormente. Normalmente, estos están determinados por la calidad del agua de alimentación que se desea lograr y la capacidad del cartucho.

- Por ejemplo, de acuerdo con las especificaciones de resina estándar de UP6150 de Dow (una resina típica mencionada anteriormente), se requiere una altura mínima del lecho de resina de 900 mm mientras que el caudal de servicio está entre 30 y 40 volúmenes de lecho por hora (BV/h) para desionización y pulido con agua ultrapura. Un sistema típico de agua ultrapura de laboratorio está diseñado para dispensar 2 L/min. Un lecho de resina de 3 a 4 L con la altura y el volumen del lecho requeridos para procesar 2 L/min requiere un diámetro interno de columna de 65,2 mm a 75,2 mm con una velocidad lineal (LV) de 1 cm/s a 0,75 cm/s (36 m/h a 27 m/h).
- El mismo cálculo para la resina Lanxess UP1292/1294 con una especificación dada de la altura mínima del lecho de 600 mm y un caudal de 48 BV/h, da como resultado un diámetro óptimo de 73 mm y una velocidad lineal de 0,8 cm/s (28 m/s).
- Los sistemas de agua ultrapura típicos de laboratorio, como Milli-Q, respetan esta regla y dan como resultado un diámetro de columna de 69 mm.
- La altura total del lecho de resina en el cartucho con resina estándar suele estar entre 10 y 60 cm. La resina de intercambio iónico de perlas pequeñas logra la misma calidad con la mitad de la altura del lecho de resina. Por tanto, la altura total del lecho de resina en el cartucho con resina de perlas pequeñas suele estar entre 5 y 30 cm. Preferiblemente, la altura total del lecho de resina está entre 10 y 25 cm. En una realización muy preferida, la altura total del lecho de resina está entre 10 y 20 cm.
- Normalmente, los cartuchos tienen forma de tubo que tiene un diámetro interior de entre 65 y 75 mm, preferiblemente alrededor de 69 mm.
- La presente invención también se refiere a un sistema de tratamiento de agua para producir agua ultrapura que comprende medios de ultrafiltración con un límite de 5 kDa y un intercambiador de iones de lecho mixto que consiste en perlas que tienen un diámetro medio de partícula inferior a 0,5 mm, caracterizado porque el intercambiador de iones de lecho mixto consiste en una mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico, estando monodispersas las perlas de intercambio aniónico y las perlas de intercambio catiónico, respectivamente, donde los medios de ultrafiltración están ubicados aguas arriba de dicho intercambiador de iones de lecho mixto, y está ubicado un lecho de carbón activado aguas abajo de los medios de ultrafiltración y opcionalmente aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto.
- Los sistemas de tratamiento de agua son conocidos en la técnica. Por lo general, comprenden componentes periféricos como un tranvía de soporte, recursos de monitoreo de la calidad del agua, bombas, válvulas solenoides y celdas de conductividad. Cuando los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto se proporcionan en módulos, también se requiere un mecanismo de conexión que monte de manera liberable uno o más de tales módulos mediante conectores complementarios interacoplados.
- Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema de tratamiento de agua como se define anteriormente, donde los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto pueden proporcionarse en un único módulo como se define anteriormente.
- En una realización alternativa, los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto se proporcionan en al menos dos módulos. Por ejemplo, los medios de ultrafiltración pueden proporcionarse en un primer cartucho y la resina de intercambio iónico de lecho mixto en un segundo cartucho. Alternativamente, un primer módulo puede comprender los medios de ultrafiltración y una resina de intercambio iónico de lecho mixto, y un segundo módulo adicional de resina de intercambio iónico de lecho mixto.
- Los módulos pueden proporcionarse individualmente o moldearse juntos.
- El sistema de tratamiento de agua comprende además un lecho de carbón activado, como se definió anteriormente.
- Nuevamente, los medios de ultrafiltración, el lecho de carbón activado y el intercambiador de iones de lecho mixto pueden proporcionarse en un único módulo, como se define anteriormente.
- Alternativamente, en una realización preferida, el lecho de carbón activado se proporciona en un módulo adicional, que comprende el lecho de carbón activado solo o, alternativamente, junto con un intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento.
- Por ejemplo, las siguientes combinaciones de módulos son adecuadas según la presente invención:
- En una primera realización, el sistema de depuración de agua puede comprender dos módulos: El primer módulo comprende medios de ultrafiltración como se define en el presente documento (es decir, una membrana de UF hidrófila) y un intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento. El segundo módulo, ubicado aguas abajo del primer módulo, comprende carbón activado granular y un intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento.

En una segunda realización, el sistema de purificación de agua puede comprender tres módulos: El primer módulo comprende medios de ultrafiltración como se define en el presente documento (es decir, una membrana de UF hidrófila) y un intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento. El segundo módulo, ubicado aguas abajo del primer módulo, comprende un intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento. El tercer módulo, ubicado aguas abajo del primer y segundo módulo, comprende carbón activado granular y un intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento.

En una tercera realización, el sistema de purificación de agua puede comprender dos módulos: El primer módulo comprende medios de ultrafiltración como se define en el presente documento (es decir, un módulo de membrana de UF que se puede lavar a contracorriente) y carbón activado.

El segundo módulo, ubicado aguas abajo del primer módulo, comprende un intercambiador de iones de lecho mixto como se define en el presente documento.

Figuras:

La Figura 1 muestra la configuración experimental que simula las condiciones de incrustación, como se describe en el **Ejemplo 1**.

La Figura 2 muestra la resistencia a la incrustación de diferentes resinas de intercambio iónico mediante el uso de agua de incrustación artificial con ácido húmico (Figura 2A) y agua de incrustación artificial con ácido algínico (Figura 2B) según el **Ejemplo 2**.

La Figura 3 muestra la protección de la resina de intercambio iónico estándar mediante diferentes medios de purificación de ácido húmico (Figura 3A) y ácido algínico (Figura 3B) según el **Ejemplo 3**.

La Figura 4 muestra el efecto del carbón activado según el **Ejemplo 4**.

La Figura 5 muestra la configuración experimental para la prueba según el **Ejemplo 5**.

La Figura 6 muestra la configuración de la prueba (Figura 6A) y los resultados (Figura 6B) de una comparación del uso de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas con una solución de última generación según el **Ejemplo 5**.

La Figura 7 compara el rendimiento de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas con una solución de última generación según el **Ejemplo 6**: la Figura 7A muestra la configuración experimental, la Figura 7B los resultados del experimento.

La Figura 8 muestra la configuración de la prueba (Figura 8A) y los resultados (Figura 8B) del **Ejemplo 7**, probando el uso de medios de ultrafiltración con ventilación hidrófoba.

La Figura 9 muestra el uso de resina de intercambio iónico de lecho mixto de perlas pequeñas en condiciones de servicio DI según el **Ejemplo 8**: La configuración de la prueba se muestra en la Figura 9A, los resultados de la técnica anterior en la Figura 9B y los resultados según la presente invención en la Figura 9C.

Ejemplos

Ejemplo 1: Configuración experimental para simular condiciones de incrustación

Para simular las condiciones de incrustación en el laboratorio, se añade ácido húmico (sal de sodio, Sigma Aldrich) o alginato de sodio (Sigma Aldrich) al agua como compuesto orgánico modelo. El "agua sucia DI (desionizada)" suele ser iónicamente pura, por lo que su resistividad es de al menos 1 MΩ·cm, a veces más de 10 MΩ·cm. Aunque dicha agua parece ser muy pura, puede contener sustancias contaminantes que no son detectables por un medidor de resistividad. En los siguientes experimentos, se utiliza una inyección simultánea en línea de 100 a 400 ppb de ácido húmico o ácido algínico o una mezcla de ambos y NaCl equivalente a 1 MΩ·cm en agua pura para preparar agua incrustante artificial para evaluar medios y soluciones de purificación:

El agua de incrustación artificial se prepara inyectando una mezcla de NaCl (Merck EMSURE®) y ácido húmico (Sigma Aldrich) (concentración: 1 g/L de NaCl, 0,24 g/L de sal sódica de ácido húmico) o una mezcla de NaCl y alginato de sodio (Sigma Aldrich) (concentración: 1 g/L de NaCl, 0,24 g/L de alginato de sodio) en agua purificada mediante un sistema Elix® 100 (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) y posteriormente desionizada mediante un pulidor de maquillaje (cartucho de pulido Quantum TIX, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) con una bomba de inyección precisa (bomba de proceso ISMATEC MCP-CPF + cabezal de bomba PMOCKC). El uso de una proporción definida de NaCl/ácido húmico o alginato en la mezcla permite estimar la concentración final de ácido húmico o alginato midiendo la conductividad objetivo del agua incrustante artificial mediante un sensor de resistividad (Thornton 770MAX) (R1): NaCl 406 ppb (=1 μS/cm), ácido húmico 100 ppb; o NaCl 406 ppb, alginato 100 ppb. Se colocan en serie varios cartuchos que contienen resinas de intercambio iónico, medios adsorbentes y/o dispositivos de filtración. La calidad del agua intermedia y final se controla mediante otros sensores de resistividad (R2 y R3) y un analizador de TOC Anatel A100.

La configuración experimental se muestra en la Figura 1.

Ejemplo 2: Resistencia a la incrustación de las resinas de intercambio iónico.

Se evalúan diferentes tipos de resinas de intercambio iónico solas con el agua incrustante artificial. Para este propósito,

se prueban resinas de lecho mixto de 20 cm de altura de lecho a una velocidad lineal de 0,89 cm/s con agua incrustante artificial con 100 ppb de ácido húmico y 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en condición de alimentación (A) o agua incrustante artificial con 100 ppb de alginato y condición de alimentación (B) 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, según la configuración experimental descrita en el **Ejemplo 1**.

5 Se prueban las siguientes resinas (Tabla 1):

Tabla 1:

	Tipo	Diámetro del cordón	Referencia de resina	
Resina estándar (comparación)	Tipo gel de estireno divinilbenceno	0,6 - 0,7 mm para intercambiadores tanto aniónicos como catiónicos	Jetpore® (utilizado en Milli-Q cartucho consumible) (Merck KGaA)	
Resina asimétrica (comparación)	Tipo gel de estireno divinilbenceno	0,6 - 0,7 mm para intercambiadores aniónicos, 0,3 - 0,4 mm para intercambiadores catiónicos	MR450UPW (DOW)	
Resina macroporosa (comparación)	Resina macroporosa de estireno divinilbenceno	0,6 - 0,7 mm para intercambiadores tanto aniónicos como catiónicos	IRN9882 (Rohm and Haas)	
Resina de cuenta pequeña	Tipo gel de estireno divinilbenceno	0,3 - 0,4 mm para intercambiadores tanto aniónicos como catiónicos	Intercambiador aniónico K6387 (Lanxess)	Intercambiador catiónico MDS200H (Lanxess)

10 Las resinas de perlas pequeñas no regeneradas que no se tratan para la producción de agua ultrapura se regeneran y purifican de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Se llena una columna de preparación con resina y se enjuaga mediante un flujo continuo de agua ultrapura con 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ y < 5 ppb de TOC a > 60 BV/h (BV = volumen del lecho) durante > 15 min.

15 Se pasa HCl 2N (preparado a partir de HCl al 25 % (EMSURE, Merck KGaA)) (para intercambiador catiónico) o NaOH 2N (preparado a partir de NaOH al 50 % (EMSURE, Merck KGaA)) (para intercambiador aniónico) a 4 BV/h por 1 hora.

La columna se enjuaga mediante un flujo continuo de agua ultrapura con 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ y < 5 ppb TOC a > 60 BV/h durante > 15 min.

20 El intercambiador de cationes y el intercambiador de aniones se mezclan en una proporción de isocapacidad de 1/1.

La resina mezclada se almacena en una bolsa de plástico termosellada o en una botella bien cerrada.

25 El resultado de la incrustación artificial del agua con ácido húmico se muestra en la Figura 2A: Mientras que la resina estándar y la resina asimétrica muestran una caída inmediata de la resistividad debido al impacto del ácido húmico, la resina macroporosa y la resina de lecho mixto de perlas pequeñas aumentan la resistividad al agua. En este sentido, el rendimiento de la resina de lecho mixto de perlas pequeñas es aún mejor, ya que proporciona una mayor calidad del agua y tiene la capacidad de mantener 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ por mucho más tiempo. A pesar de que la resina asimétrica comprende una resina de intercambio catiónico de perlas pequeñas, no proporciona los mismos buenos resultados que la resina de lecho mixto de perlas pequeñas que comprende tanto un intercambiador catiónico de perlas pequeñas como un intercambiador aniónico de perlas pequeñas.

35 El resultado de la incrustación artificial del agua con alginato de sodio se muestra en la Figura 2B:

En el resultado de la prueba se observan tendencias similares a las descritas para el ácido húmico: la resina de lecho mixto de perlas pequeñas es más resistente a la suciedad en comparación con la resina estándar y la resina macroporosa.

Ejemplo 3: Protección de la resina de intercambio iónico estándar mediante diferentes medios de purificación.

40 Dado que se espera que incluso la mejor resina tenga una capacidad limitada con el tiempo en cuanto a resistencia a la incrustación, se lleva a cabo el siguiente experimento para probar su protección potencial mediante otros medios de purificación.

45 Con este fin, en la configuración experimental según el **Ejemplo 1**, se colocan diferentes medios de purificación aguas arriba del lecho de resina de intercambio iónico estándar para comparar su eficacia de protección de la resina de intercambio iónico contra materias incrustantes.

Se prueban los siguientes medios de purificación:

50 Medios de filtración sin salida:

- Membrana hidrófila de PVDF 0,22 µm Merck, Millipak40, cat. Núm. MPGL04SK1 (comparación)
- Membrana hidrófoba de PVDF 0,65 µm Merck, Millipak, Núm. cat. TANKMPK02 (comparación)
- Membrana de fibra hueca de PE hidrofílica de 0,1 µm, Mitsubishi Rayan Sterapore, coche. Núm. 40M0007HP (comparación)
- Fibra hueca de polisulfona UF 13K Dalton, Merck, Biopak, cat. Núm. CDUFBI001
- Fibra hueca de polisulfona UF 5K Dalton, Merck, Pyrogard 5000, cat. Núm. CDUFHF05K

Medios de adsorción:

- Carbón activado granular de coco natural, carbón Jacobi, cat. Núm. PICAHYDRO S 35 (comparación)
- Carbón activado esférico sintético, Kureha, cat. Núm. G-BAC (comparación)
- Resina de intercambio aniónico macroporosa, DOW, cat. Núm. IRA96SBC (comparación)
- Filtro de arena de diatomeas, Merck Polygard CE, cat. Núm. CE02010S06 (comparación)

Nuevamente, los ensayos se realizan con agua de incrustación artificialmente contaminada con ácido húmico (A) o agua de incrustación artificial contaminada con alginato (B) según las condiciones descritas en el **Ejemplo 1**.

Los resultados se muestran en la Figura 3.

En las pruebas realizadas con agua de incrustación artificialmente contaminada con ácido húmico, los medios de ultrafiltración Polysulfon de fibra hueca UF 13K Dalton y Polysulfon de fibra hueca UF 5K Dalton obtienen los mejores resultados en la protección de la resina de intercambio iónico estándar.

En las pruebas con agua incrustante artificial contaminada con alginato, la resina aniónica macroporosa muestra el mejor rendimiento en la protección de la resina estándar. Sin embargo, se espera que las sustancias orgánicas de alto peso molecular, simuladas por el alginato, sólo tengan una importancia mínima en la contaminación orgánica del agua natural.

Ejemplo 4: Efecto del carbón activado

Los medios de ultrafiltración liberan un TOC significativamente alto al inicio. Se supone que las materias orgánicas de la UF son porciones puras extraíbles del polímero de la membrana, así como solventes y aditivos de los procesos de fabricación. Este experimento representa una prueba de enjuague simple del cartucho UF alimentado con agua Milli-Q sin inyección de materia incrustante.

Se utiliza la siguiente configuración: El cartucho UF de 13 kDa (Merck, Biopak, Núm. de catálogo CDUFBI001) seguido de un lecho de resina de intercambio iónico estándar de 20 cm se alimenta con agua Milli-Q a 0,5 L/min. Para demostrar la eliminación de TOC de la UF extraíble con carbón activado, se colocan 8 cm de altura de carbón activado sintético (Kureha G-BAC) entre la UF y el lecho de resina.

Los resultados se muestran en la Figura 4: La adición de carbón activado da como resultado una fuerte reducción del valor inicial de TOC y una reducción adicional del nivel inferior de TOC en un factor de 2 después de la estabilización por enjuague.

Ejemplo 5: Comparación del uso de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas con una solución de última generación

En la siguiente prueba, la combinación de medios se prueba en sistemas de producción de agua ultrapura a escala de laboratorio. Se comparan las siguientes configuraciones:

- Solución de última generación (comparación) para el tratamiento del agua contaminada: Milli-Q® Advantage disponible comercialmente con Q-Gard T3, que comprende un lecho de resina macroporosa, combinado con un cartucho de pulido Quantum TEX (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania), que comprende un lecho de resina de intercambio iónico de lecho mixto estándar y carbón activado sintético.
- Solución según la presente invención utilizando resina de perlas pequeñas como se define anteriormente, con y sin medios de ultrafiltración (Biopak de Merck), y carbón activado.

La configuración experimental se muestra en la Figura 5. Las configuraciones de prueba se ilustran en la Figura 6A.

Se utiliza agua de incrustación artificial con ácido húmico como se describe en el **Ejemplo 1**.

Los resultados se muestran en la Figura 6B: El uso de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas permite un rendimiento similar en cuanto a contenido de TOC y resistividad que la solución de última generación que utiliza resina macroporosa. La adición de medios de ultrafiltración mejora incluso la capacidad del sistema.

Ejemplo 6: Comparación del uso de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas con una solución de última generación

Se compara el rendimiento de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas con una solución de última generación. La configuración del experimento es como se describe en el **Ejemplo 1**. Para este propósito se utiliza un primer cartucho, que contiene el módulo de ultrafiltración (altura 16 cm) y el lecho de resina de intercambio iónico (altura 8 cm), y un segundo cartucho, que contiene carbón activado (12,5 cm) y lecho de resina de intercambio iónico (12,5 cm) (ver Figura 7A).

Las resinas de intercambio iónico utilizadas son resinas de intercambio iónico de lecho mixto de perlas pequeñas según la presente invención y una resina macroporosa.

Los resultados se muestran en la Figura 7B: La combinación de una resina de lecho mixto de perlas pequeñas con medios de ultrafiltración da como resultado el mejor rendimiento.

Ejemplo 7: Uso de medios de ultrafiltración con ventilación hidrófoba.

Se repite el experimento descrito en el **Ejemplo 5**, utilizando un medio de ultrafiltración con una membrana de ventilación hidrófoba. La configuración se muestra en la Figura 8A.

Los resultados se muestran en la Figura 8B: El uso de una membrana de ventilación hidrófoba en los medios de ultrafiltración no reduce significativamente el rendimiento y la capacidad de la resina.

Ejemplo 8: Uso de resina de lecho mixto de perlas pequeñas en condiciones de servicio DI

El siguiente experimento, que no está de acuerdo con la presente invención, demuestra el uso de resina de intercambio iónico de perlas pequeñas que mejora considerablemente la calidad del agua desionizada para servicio. La Figura 9A muestra la configuración de prueba.

Una botella DI de servicio convencional comprende una resina de intercambio iónico de lecho mixto estándar regenerada. La botella está conectada a un grifo de agua y el agua pasa a través de la botella impulsada por la presión del agua del grifo. La Figura 9B muestra una curva típica de saturación de un lecho de resina cuando se opera un lecho de resina de 50 cm de altura a una velocidad lineal de 0,445 cm/s con una conductividad de 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con y sin un pico de materia incrustante (ácido húmico y ácido algínico).

Normalmente, se observa una meseta de resistividad alta cuando no se inyecta materia orgánica, mientras que se observa una meseta de resistividad corta o nula cuando se agrega materia incrustante. A esto le sigue una segunda meseta de resistividad intermedia hasta la saturación del lecho de resina. Independientemente del grado de contaminación orgánica, la resistividad finalmente converge al mismo valor de capacidad (BV = volumen del lecho, es decir, 1 BV es un volumen equivalente al volumen del lecho de resina), lo que indica que la contaminación afecta la cinética del intercambio iónico, pero no influye. la capacidad total de retención de iones hasta un punto de ajuste de 1 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$.

En la misma configuración experimental, se añaden medios de ultrafiltración aguas arriba y un lecho de resina de lecho mixto de perlas pequeñas de 10 cm se añade aguas abajo a un lecho de resina de lecho mixto estándar de 40 cm (700 $\mu\text{S}/\text{cm}$; velocidad lineal: 0,445 cm/s).

El resultado se muestra en la Figura 9B: Debido a la protección por UF y resina de perlas pequeñas, se puede mantener una meseta de alta resistividad durante toda la vida útil del servicio DI hasta que la resistividad caiga a 1 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$. Esta solución no mejora la capacidad de volumen de agua, pero permite producir agua con una calidad máxima hasta que finalmente la calidad cae drásticamente por saturación de resina.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir agua purificada que comprende una etapa de hacer pasar agua a través de un intercambiador de iones de lecho mixto que consiste en una mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico, donde el diámetro medio de partícula de las perlas del intercambiador de iones de lecho mixto es inferior a 0,5 mm, y las perlas de intercambio aniónico y las perlas de intercambio catiónico son monodispersas, respectivamente, caracterizado porque el agua se hace pasar además a través de un medio de ultrafiltración con un límite de 5 kDa o mayor, donde el medio de ultrafiltración está ubicado aguas arriba de dicho intercambiador de iones de lecho mixto, y caracterizado porque el método comprende una etapa adicional de hacer pasar agua a través de un lecho de carbón activado ubicado aguas abajo de los medios de ultrafiltración y opcionalmente aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua purificada es agua ultrapura.
3. Un método según una o más de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el intercambiador de iones de lecho mixto está basado en estireno divinilbenceno.
4. Un método según una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el medio de ultrafiltración es una membrana de ultrafiltración hidrófila sin salida.
5. Un método según la reivindicación 1 ó 4, caracterizado porque los medios de ultrafiltración comprenden medios de evacuación del aire.
6. Un método según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el método comprende una etapa adicional de tratar agua mediante ósmosis inversa y/o una etapa adicional de tratar agua mediante electrodesionización, donde la etapa de tratar agua mediante ósmosis inversa y la etapa de tratar el agua mediante electrodesionización se realizan antes de la etapa de pasar agua a través del intercambiador de iones de lecho mixto, y también antes de pasar el agua a través de los medios de ultrafiltración.
7. Un sistema de tratamiento de agua para producir agua ultrapura que comprende medios de ultrafiltración con un límite de 5 kDa o mayor y un intercambiador de iones de lecho mixto que consiste en perlas que tienen un diámetro medio de partículas de menos de 0,5 mm, caracterizado porque el intercambiador de iones de lecho mixto consiste en una mezcla de partículas de intercambio aniónico y partículas de intercambio catiónico, siendo las perlas de intercambio aniónico y las perlas de intercambio catiónico monodispersas, respectivamente, donde el medio de ultrafiltración está ubicado aguas arriba de dicho intercambiador de iones de lecho mixto, y un lecho de carbón activado está ubicado aguas abajo de los medios de ultrafiltración y opcionalmente aguas abajo del intercambiador de iones de lecho mixto.
8. Un sistema de tratamiento de agua según la reivindicación 7, caracterizado porque los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto se proporcionan en un único módulo.
9. Un sistema de tratamiento de agua según la reivindicación 7, caracterizado porque los medios de ultrafiltración y el intercambiador de iones de lecho mixto están dispuestos en al menos dos módulos.
10. Un sistema de tratamiento de agua según una o más de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende además un lecho de carbón activado, donde el lecho de carbón activado se proporciona preferiblemente en un módulo adicional, que comprende el lecho de carbón activado y opcionalmente un intercambiador de iones de lecho mixto que comprende perlas que tienen un diámetro medio de partícula inferior a 0,5 mm.
11. Un sistema de tratamiento de agua según una cualquiera o más de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque el medio de ultrafiltración es una membrana de ultrafiltración hidrófila, que comprende opcionalmente medios para la evacuación del aire, tales como una membrana de ventilación hidrófoba, uno o más tubos capilares y/o un tubo de derivación con una válvula de retención.
12. Un sistema de tratamiento de agua según una o más de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque el intercambiador de iones de lecho mixto está basado en estireno divinilbenceno.

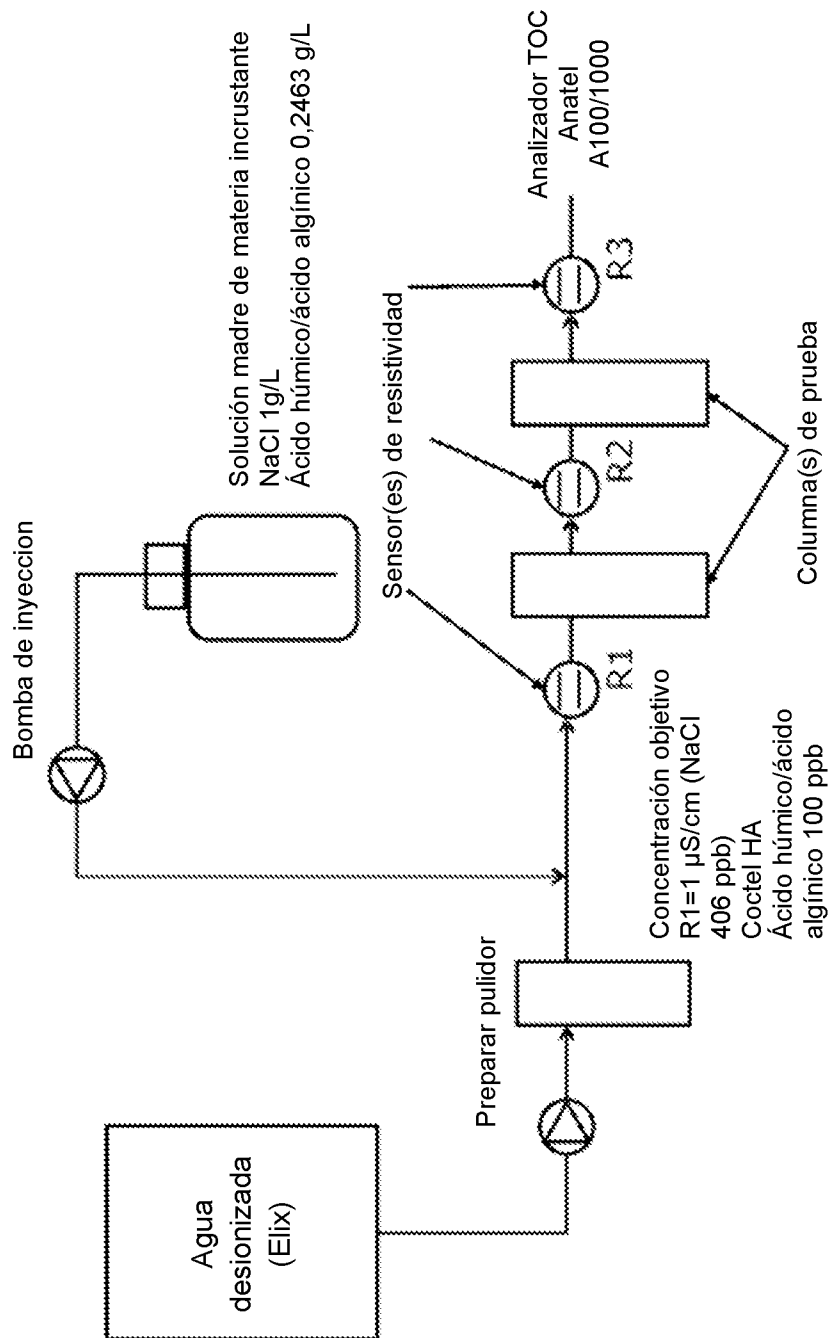


Fig. 1

Desafío de ácidos húmicos Perlas de resina de 20 cm

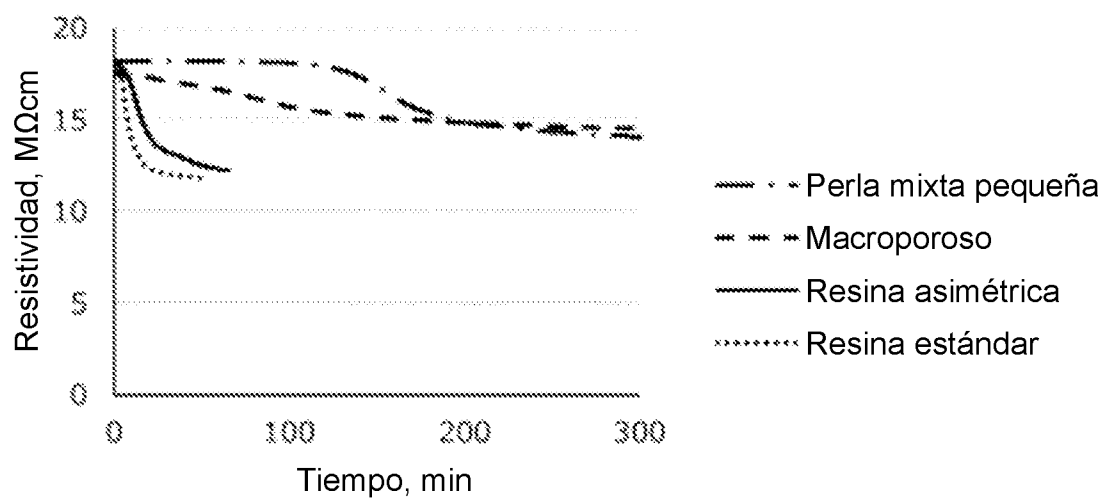


Fig. 2A

Desafío de ácido algínico Perlas de resina de 20 cm

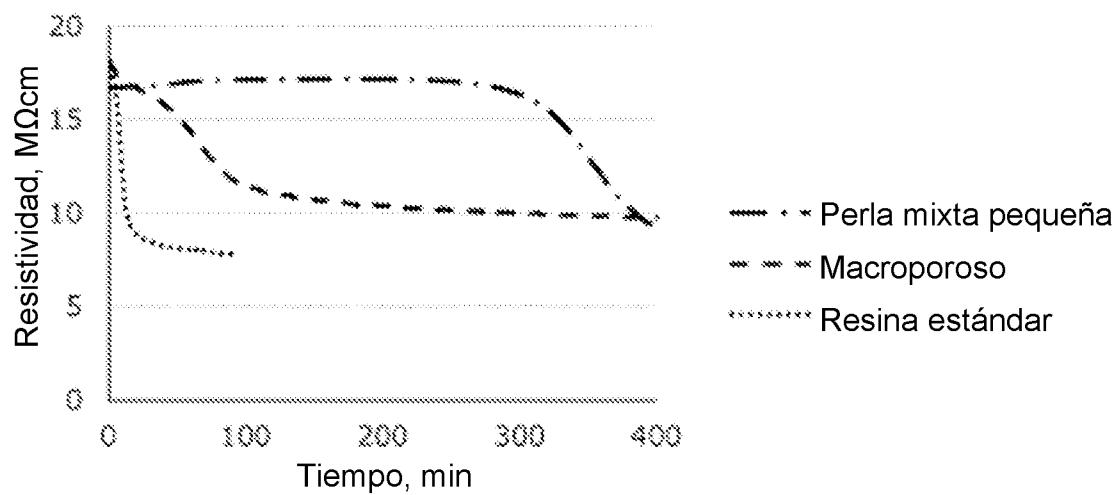
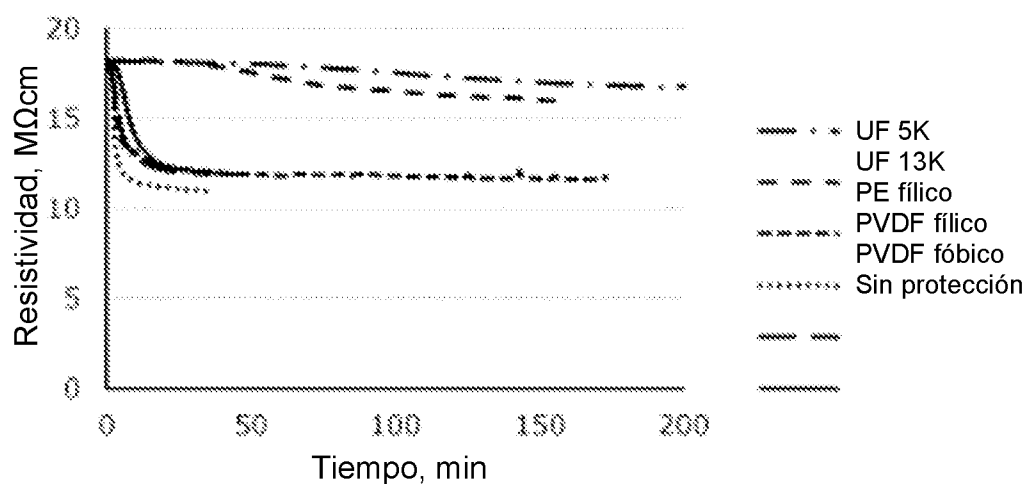


Fig. 2B

Resistencia al ácido húmico, resina estándar protegida por medios de filtración



Resistencia al ácido húmico, resina estándar protegida por medios de absorción

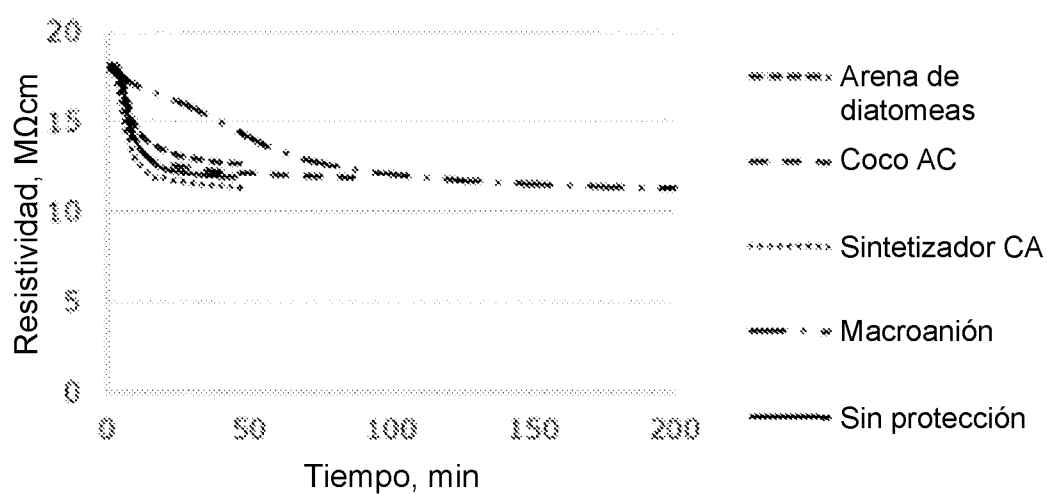
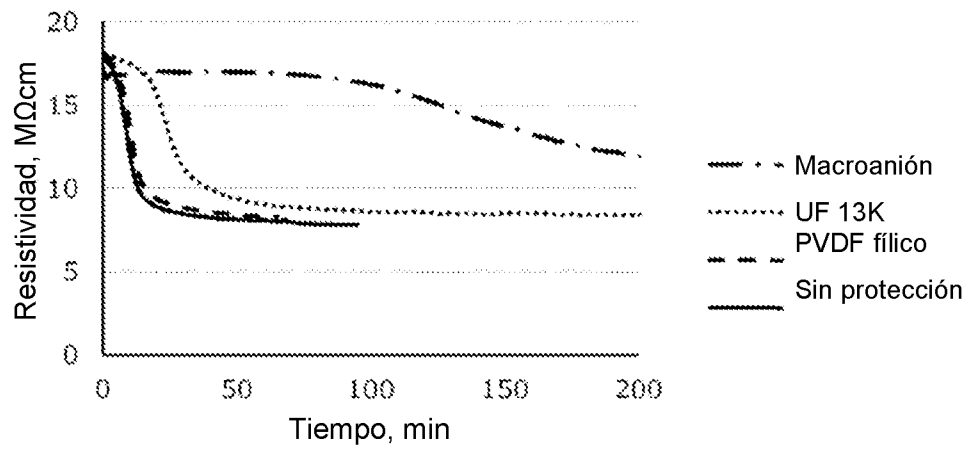
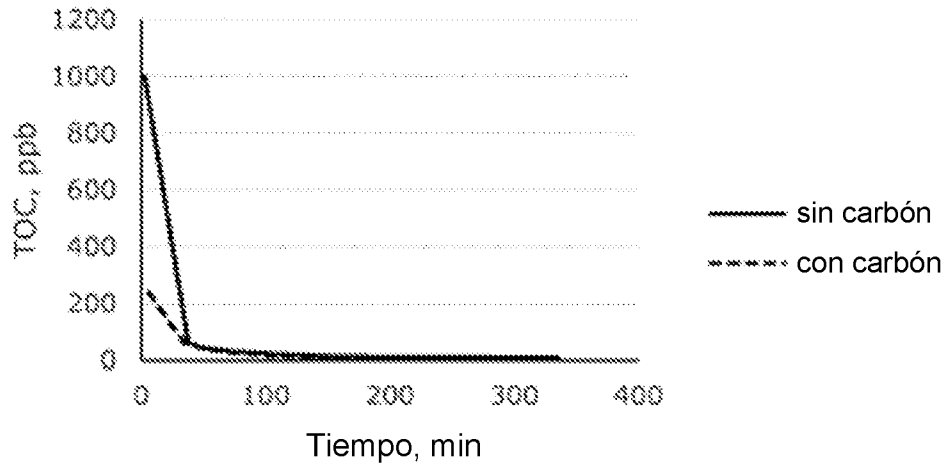


Fig. 3A

Resistencia al ácido algínico, resina estándar protegida por el medio

**Fig. 3B**

UF + resina estándar de 20 cm, curva de enjuague de TOC



UF + resina estándar de 20 cm, curva de enjuague de TOC

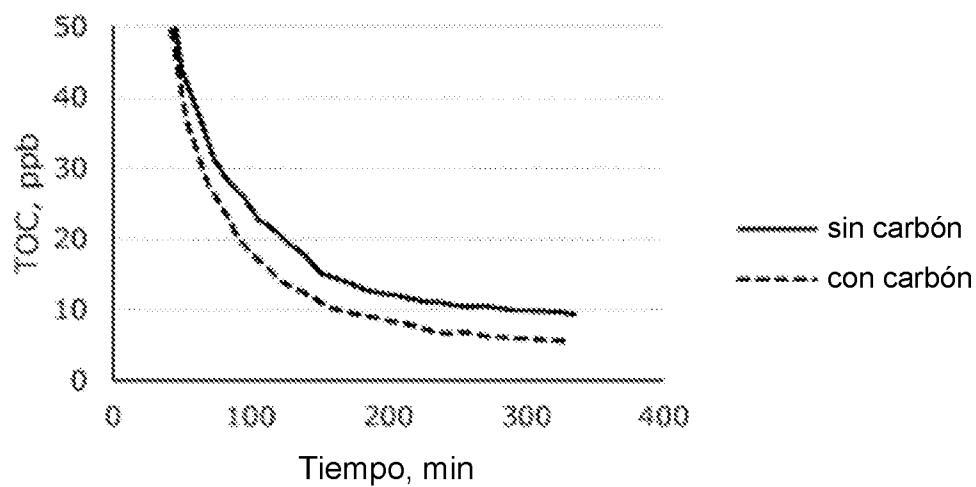


Fig. 4

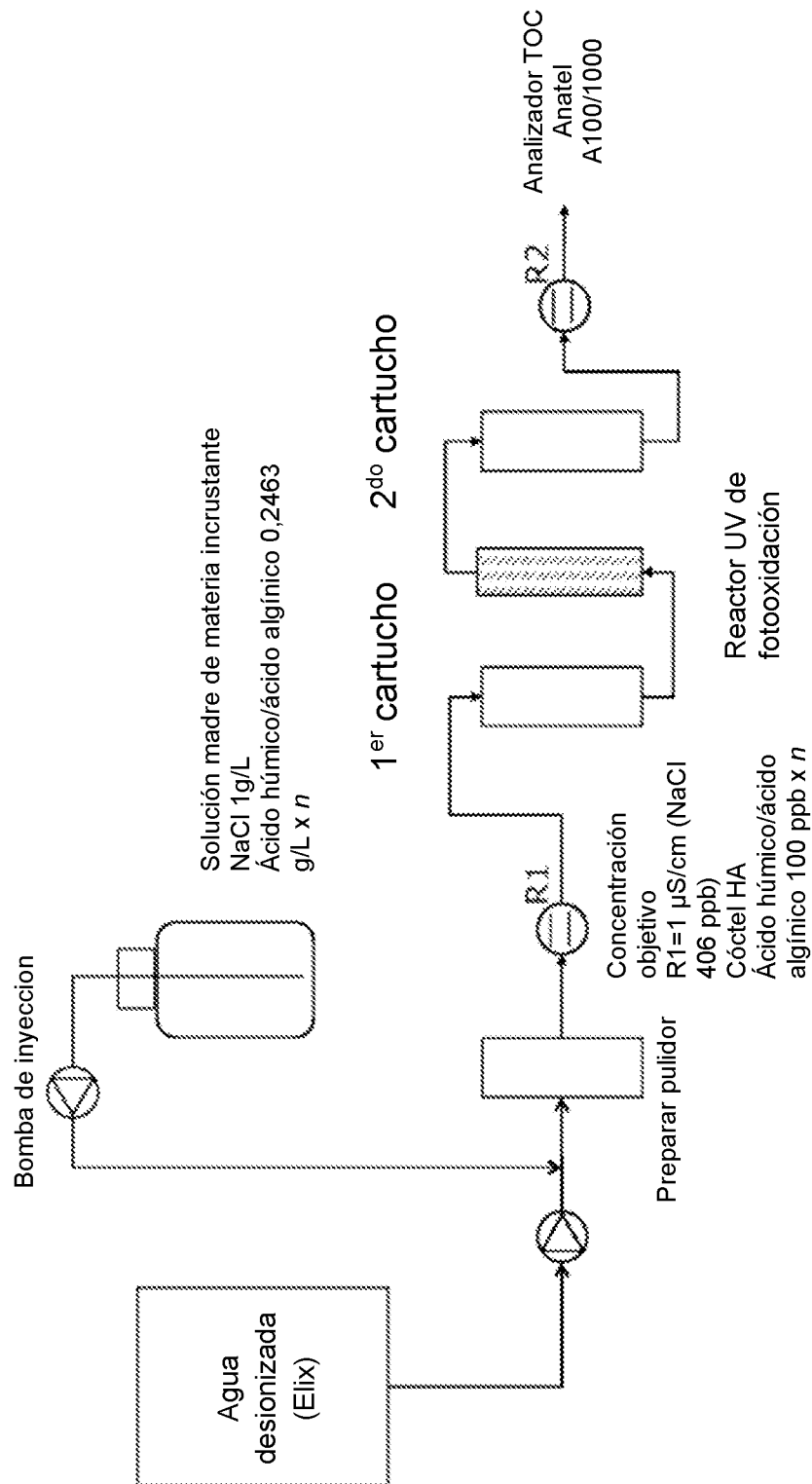


Fig. 5

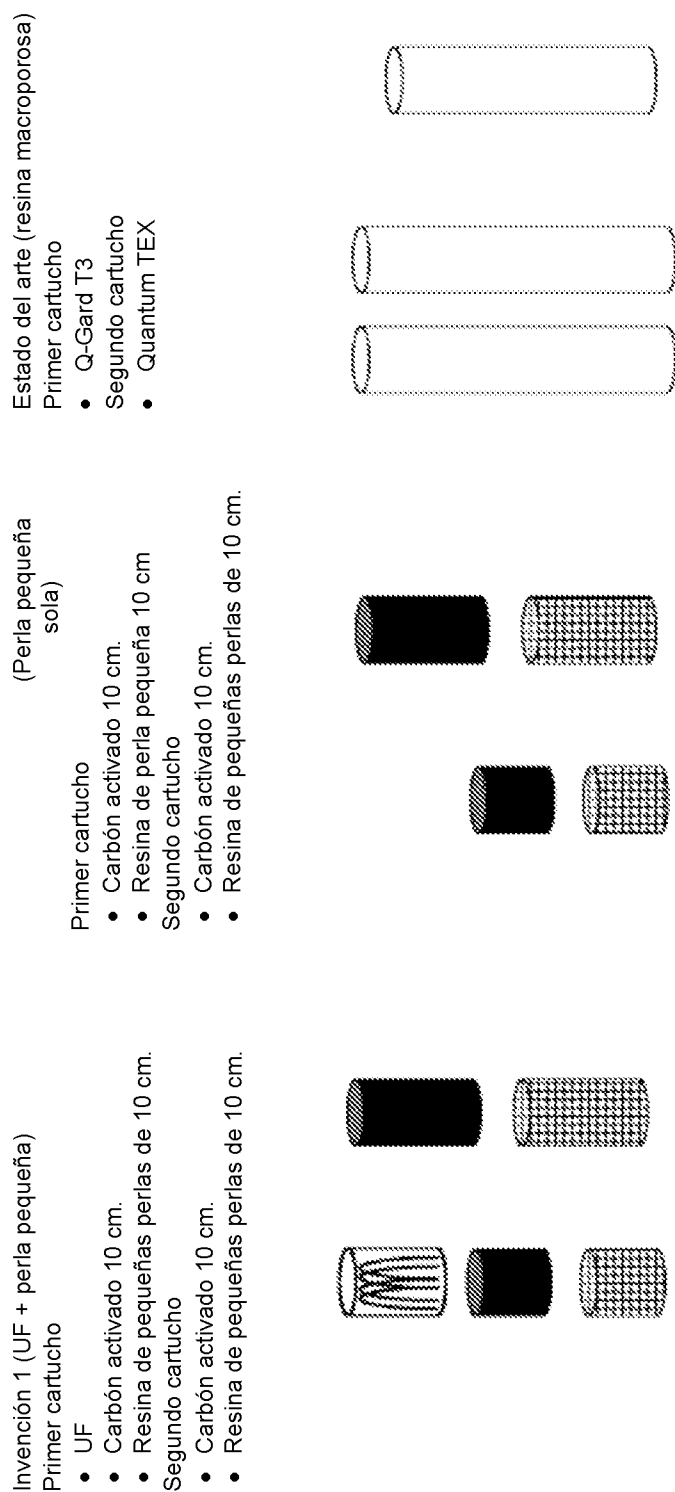
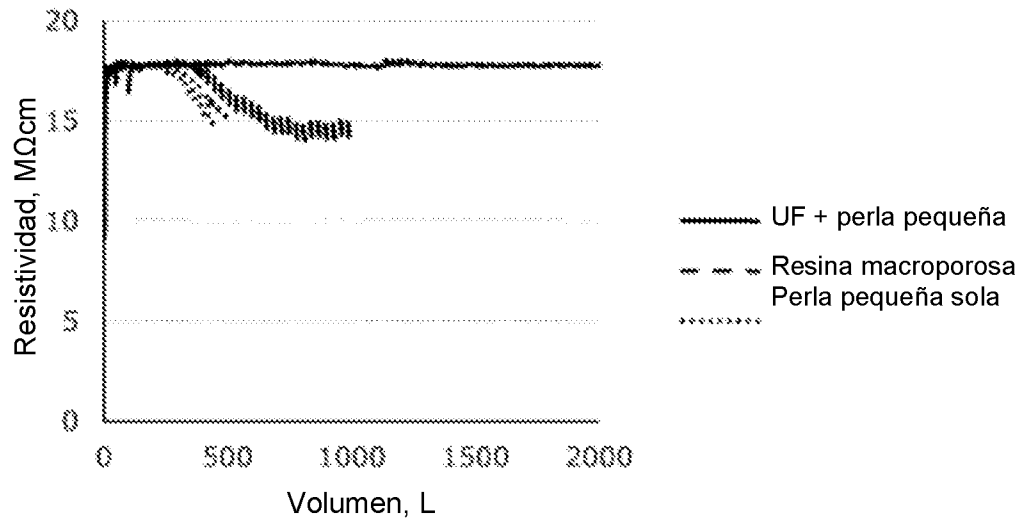


Fig. 6A

Rendimiento del cartucho, resistividad



Rendimiento del cartucho, TOC

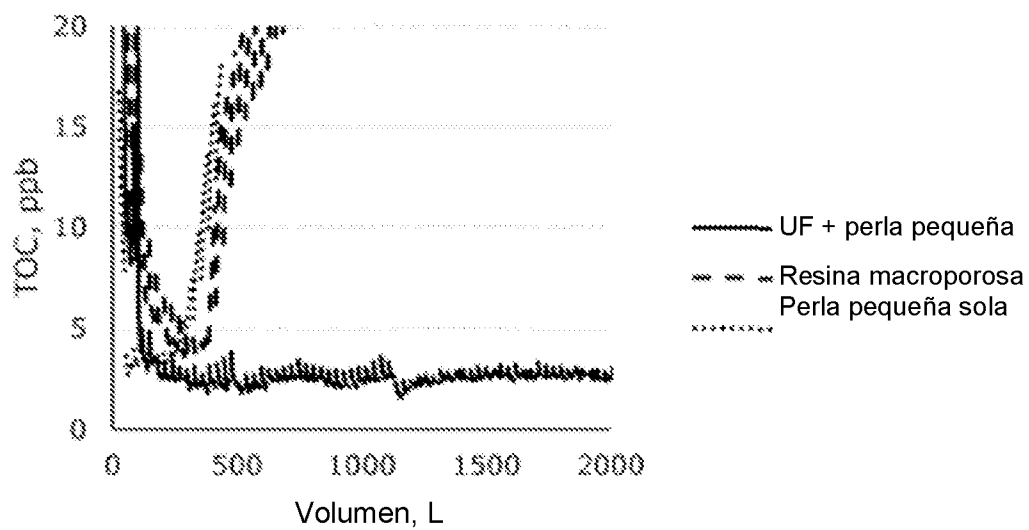


Fig. 6B

Invencción (UF + perla pequeña)

Primer cartucho

- UF

- Resina de perla pequeña 8 cm

Segundo cartucho

- Carbón activado 12,5 cm

- Resina de perla pequeña 12,5 cm

Estado del arte (resina macroporosa)

Primer cartucho

- Q-Gard T3

Segundo cartucho

- Quantum TEX

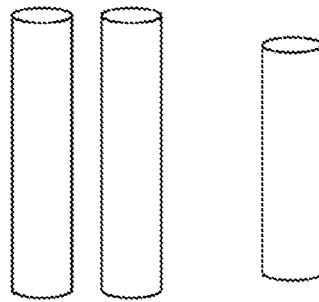
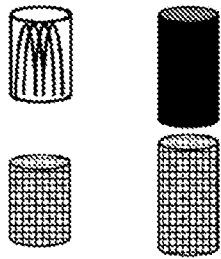
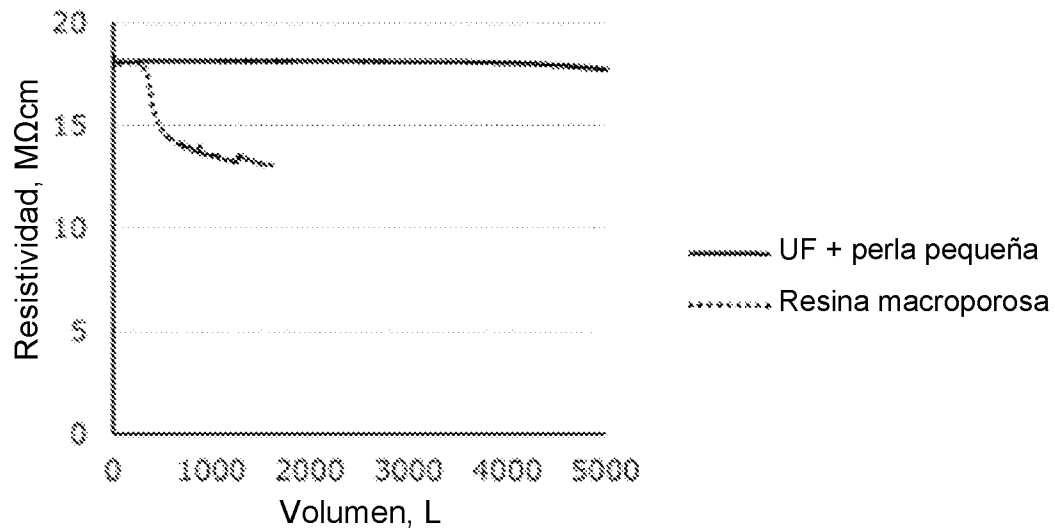


Fig. 7A

Rendimiento del cartucho, resistividad



Rendimiento del cartucho, TOC

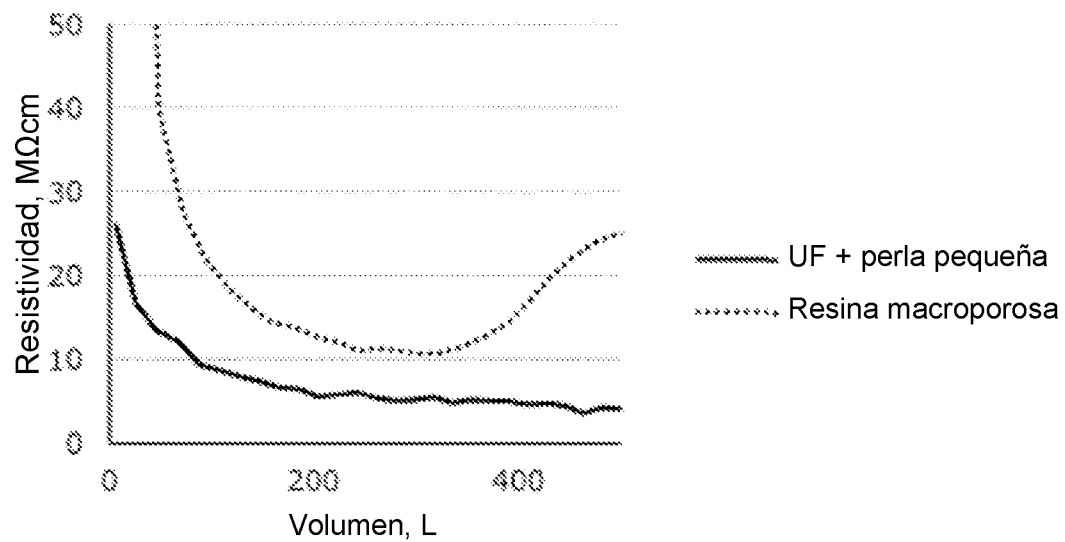


Fig. 7B

Invencción (UF + perla pequeña)
 Primer cartucho
 • UF+ventilación hidrofóbica MF
 • Resina de perla pequeña 8 cm
 Segundo cartucho
 • Carbón activado 12,5 cm
 • Resina de perla pequeña 12,5 cm

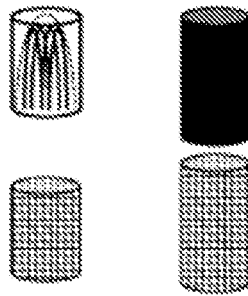


Fig. 8A

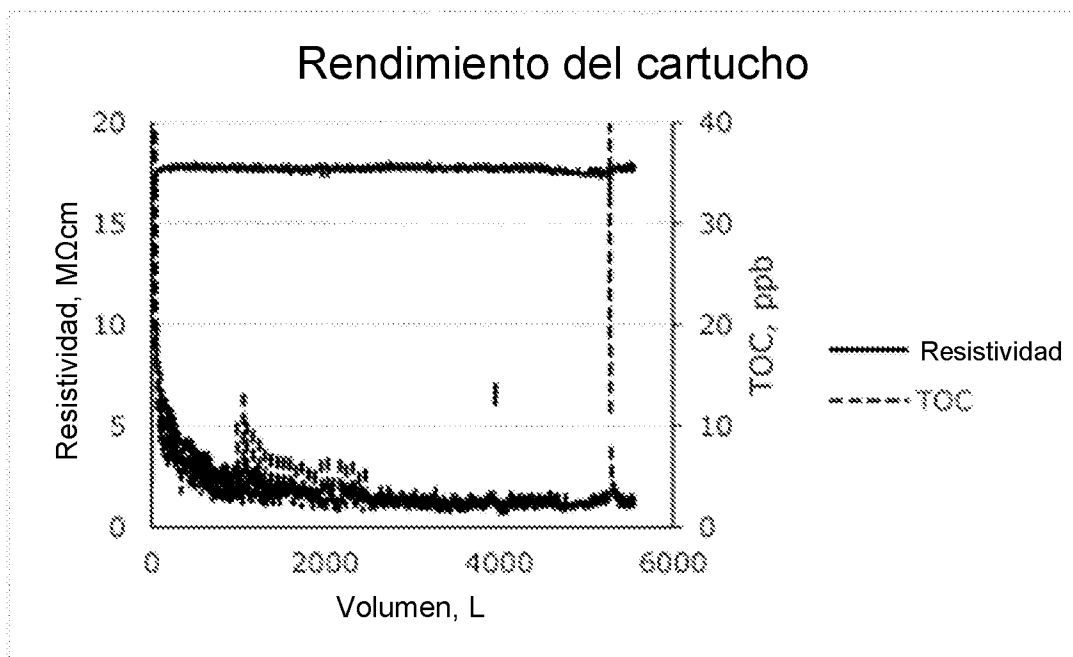


Fig. 8B

(UF + resina estándar +
resina de perla pequeña)

- UF
- Resina estándar 40 cm
- Resina de perla pequeña 10 cm

Estado del arte

- Resina estándar 50cm

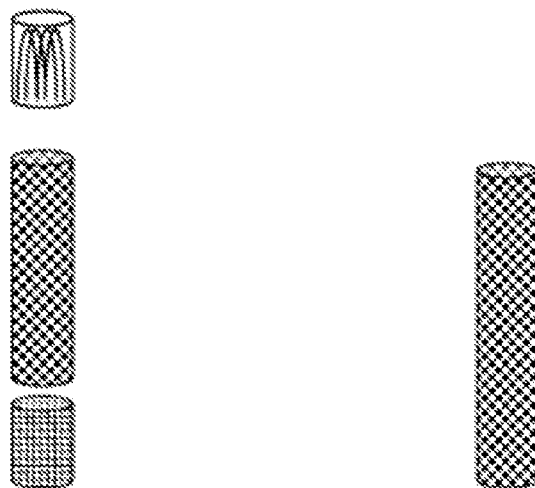


Fig. 9A

Botella DI H 50 cm, alimentación de agua del grifo 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$

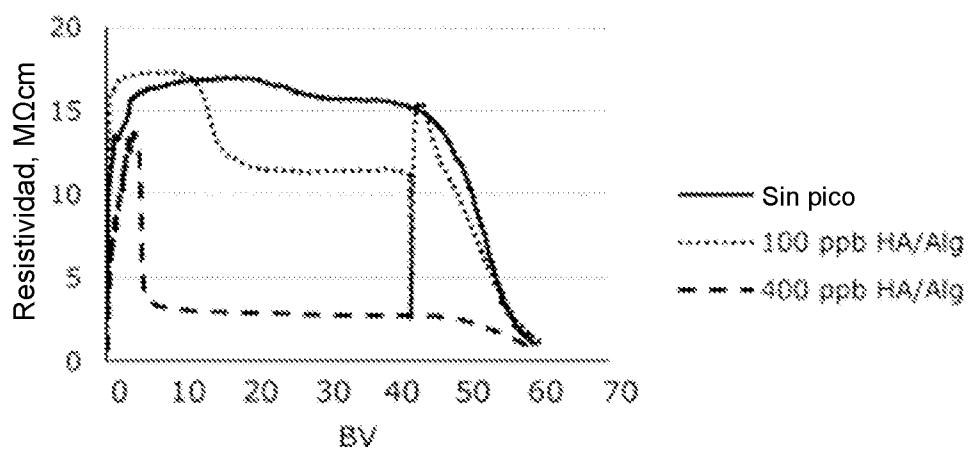


Fig. 9B

UF + combo resina H 50 cm, alimentación de agua
del grifo 700 μ S/cm con pico orgánico

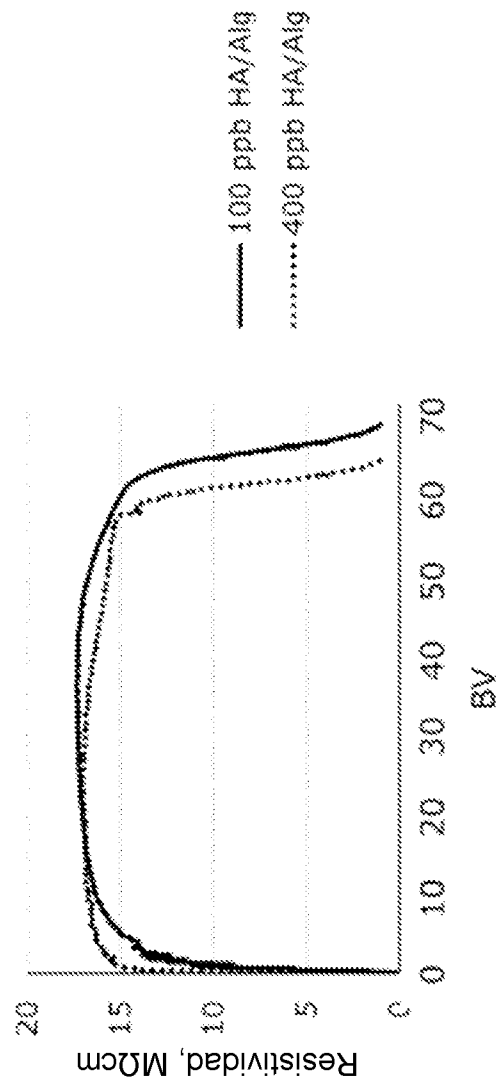


Fig. 9C