

Proyecto LIFE (LIFE 93/E/A 121/E 1523). Tecnologías de vertido cero en la industria de tratamiento de superficies (Parte I)

GASPAR LLORET BOSCA

Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Valencia.

Subdirector-Jefe de Laboratorios del Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME).

LAS PYMES Y

EL PROCESO DE INNOVACIÓN

El proyecto sobre tecnologías de vertido cero en la industria de tratamiento de superficie, liderado por el Instituto de la Mediana y Pequeña Industria de la Generalidad Valenciana (IMPIVA), finalizó recientemente, y los resultados obtenidos superan ampliamente las expectativas que en su momento suscitó su concesión.

Este proyecto, llevado a cabo por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME), responde a uno de los objetivos de la política industrial de la Generalidad Valenciana en el sentido de que una parte importante de la mejora de la competitividad de un sector industrial debe sustentarse en la incorporación de tecnologías.

SUMARIO

El proyecto sobre tecnologías de vertido cero aplicadas a la industria de tratamientos de superficie constituye un hito difícilmente comparable a otros realizados en España en los últimos años.

Es un proyecto demostración, integrado en el programa europeo LIFE, en el que durante cuatro años, y mediante un riguroso trabajo de un equipo de 17 expertos de AIMME en las áreas de tecnología ambiental, química analítica y tecnología de tratamiento superficial, se ha conseguido desmitificar un importante conjunto de tecnologías de reciclaje y vertido cero en sus diferentes aplicaciones industriales.

Este artículo presenta los resultados obtenidos a modo de conclusiones finales muy resumidas.

Palabras clave: Industria del motor, tratamientos de superficie, vertido cero.

Este proyecto, llevado a cabo por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME), responde a uno de los objetivos de la política industrial de la Generalitat Valenciana en el sentido de que una parte importante de la mejora de la competitividad de un sector industrial debe sustentarse en la incorporación de tecnologías.

La innovación es un proceso de cambio constante y creciente en el que las PYMES, debido a su tamaño, pueden encontrarse con dificultades para incorporar esta innovación en su actividad productiva.

Estas dificultades han promovido una estrategia industrial en la que, aprovechando las oportunidades de financiación a través de programas de la Comunidad Autónoma, nacionales o europeos, se consiga una comparación de medios para abordar:

- Proyectos demostración: para la incorporación a nivel piloto de las mejores tecnologías disponibles adaptadas a las necesidades de las PYMES.

- Proyectos de transferencia tecnológica: para que la incorporación de las mejores tecnologías disponibles a nivel piloto pueda hacerse en las propias empresas y buscando como objetivo prioritario que no entrañen costes excesivos.

- Proyectos de validación: para que, una vez que la tecnología ha sido contrastada y transferido su conocimiento, pueda ser incorporada en la empresa no a nivel piloto, sino a nivel real.

Esta estrategia permite a las PYMES el acceso a los resultados en las aplicaciones tecnológicas a unos costes asimilables. De esta forma, sólo cuando los resultados son satisfactorios, es posible afrontar los nuevos retos con una mentalidad más decidida.

De este modo se consigue que los costes se adecúen a un aprovechamiento de oportunidades de escala y las PYMES puedan asumir la incorporación al tren de la innovación y el cambio constante que ello significa.

RECURSOS DEL PROYECTO

El proyecto LIFE sobre «Tecnologías de vertido cero aplicadas a la industria de tratamientos de superficie» se ubica en el escalafón de los proyectos demostración y supone un esfuerzo compartido entre el IMPIVA y AIMME, dirigido hacia las empresas del sector de tratamientos de superficie, representadas por la Asociación Valenciana de Empresas de Recubri-

mientos Metálicos (ASEREM), de la Federación Empresarial Metalúrgica Valenciana (FEMEVAL).

- Promotor: IMPIVA.
- Ejecutor: AIMME.
- Presupuesto: 1,6 millones de ECUs (265 millones de pesetas).
- Duración: 48 meses, desde diciembre de 1993.
- Personal técnico involucrado: 17 técnicos.
- Empresas participantes en el proyecto: 25.

Es preciso indicar que este proyecto ha merecido una especial atención por parte de la Comisión Europea, debido a la colaboración entre la administración, un centro de investigación y las empresas, así como por el elevado número de recursos asignados y la diversidad de aplicaciones investigadas.

OBJETIVOS TECNOLÓGICOS

Los objetivos del proyecto se pueden resumir en la incorporación de las tecnologías más adecuadas para conseguir una fabricación limpia a base de retornar al propio proceso las materias primas perdidas o agotadas y que constituyen la principal fuente de contaminación de este sector: productos químicos y agua.

El proyecto se centra en los cuatro escenarios de fabricación más frecuentes en la Comunidad Valenciana:

- Instalación galvánica de usos industriales: cincado y cromatizado de productos de acero.
- Instalación galvánica de uso decorativo: cobreado, niquelado y cromado de productos de acero.

Este proyecto, ejecutado por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME), responde a uno de los objetivos de la política industrial de la Generalitat Valenciana en el sentido de que una parte importante de la mejora de la competitividad de un sector industrial debe sustentarse en la incorporación de tecnologías.

- Instalación de anodizado y coloreado de perfiles de aluminio para carpintería metálica y automoción.

- Instalación de barnizado de productos de latón o zamak, recubiertos o no.

El objetivo de fabricación limpia o vertido cero del proyecto va acompañado, además, de la comparación de las tecnologías para escoger las más adecuadas al menor coste y conseguir condiciones regulares de fabricación, es decir, niveles de calidad constantes.

Estas tecnologías han sido tanto de membranas como de evaporación y de intercambio iónico.

SÍNTESIS DE RESULTADOS

El resumen de resultados de un proyecto que ha costado de 28 aplicaciones diferentes y cada una de ellas desdoblada en los niveles preindustrial e industrial no es sencillo y puede suponer un problema de comprensión en el que se pierda el hilo del trabajo realizado.

Por ello se presentan los resultados agrupados en dos grandes bloques:

- Procesos que se agotan en el tiempo dando lugar a descargas concentradas y periódicas que deben ser depuradas.

- Aguas de enjuague que contienen productos muy diluidos y cuya depuración debe realizarse de un modo continuo.

Procesos que se agotan con el tiempo

Desengrases. El vertido cero es conseguible con la técnica de microfiltración a unos costes muy asequibles.

Decapados ácidos. Se consigue un vertido casi cero con la técnica de diálisis de difusión ácida. Sus costes asociados son relativamente elevados.

Pasivaciones crómicas. Su regeneración en continuo es posible a través de la técnica de electro-electrodialisis. No se consigue un vertido cero, pero sí minimizar la problemática de un proceso que se agota con rapidez. Sus costes asociados son asequibles.

Baños de cromo. Es posible evitar su envejecimiento a través de la técnica de electro-electrodialisis. Las consecuencias son una minimización de los arrastres a los enjuagues y una sensible reducción de la contaminación. Sus costes son asequibles.

pero el montaje requiere disponibilidad de espacio.

Satinado de aluminio. Se logra reducir la contaminación con la técnica de diálisis de difusión alcalina, pero su rendimiento es bajo. Mediante un proceso de cristalización/gelificación se consigue regenerar el 90 por 100 de la sosa, y con el apoyo de la microfiltración se separa la alúmina resultante. Esta alternativa permite rehabilitar un proceso en decadencia por su problemática ambiental asociada. Se trata de una tecnología fácil de instalar, muy interesante y a unos costes muy asequibles.

Anodizado de aluminio. Se obtiene una importante reducción de su vertido con la técnica de diálisis de difusión ácida. Las mermas son mayores que en el caso de los decapados ácidos, siendo sus costes relativamente elevados.

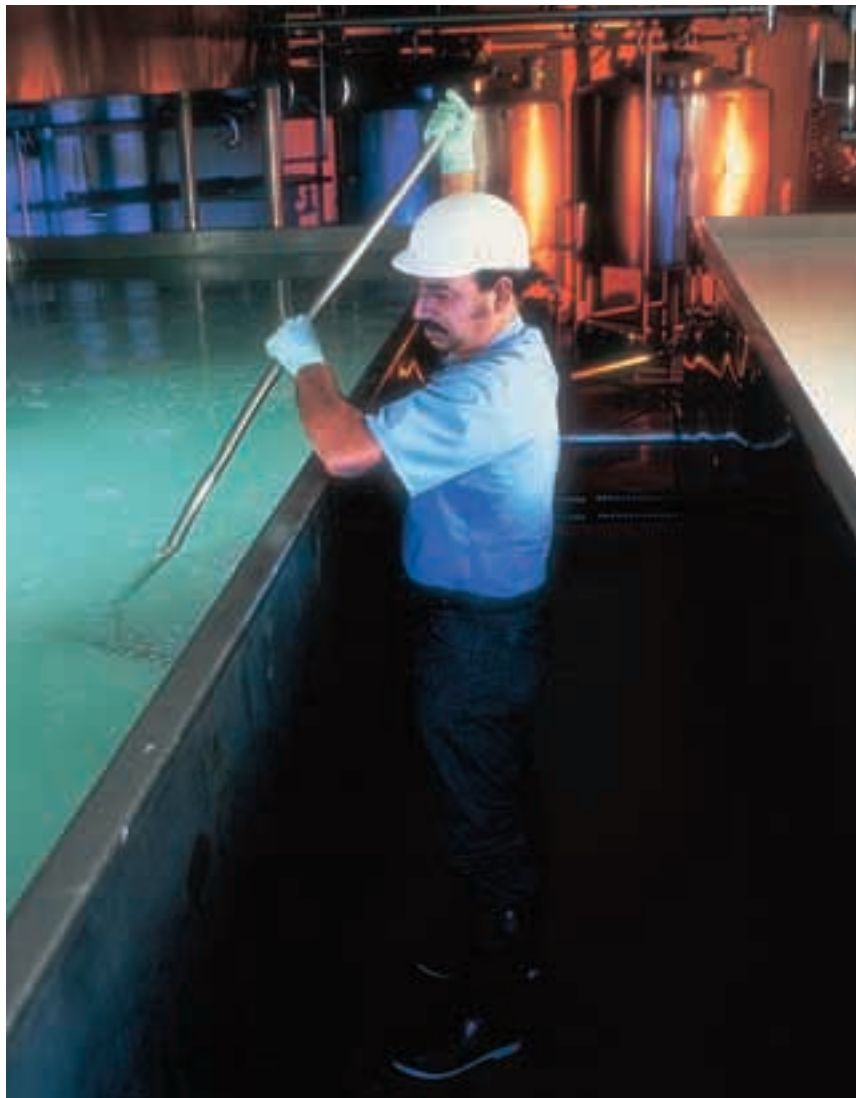
Sellado a ebullición. Se consigue el vertido cero con la técnica de ósmosis inversa acoplada a un sistema de recuperación del calor. Los resultados son muy interesantes debido al ahorro energético que supone, y sus costes son asequibles, aunque el montaje requiere disponibilidad de espacio.

Solventes clorados. Es posible la regeneración del solvente asociando las técnicas de ultrafiltración y pervaporación. No es una tecnología de vertido cero, pero sí consigue un grado de minimización muy importante. Es una solución costosa para una PYME, aunque resulta factible adoptarla como solución centralizada a través de un gestor externo de residuos.

Aguas de cabinas de pinturas. Se logra la regeneración de las mezclas de solventes contenidos asociando las técnicas de ultrafiltración y pervaporación. Esta regeneración es interesante para elevados valores de demanda química de oxígeno, y de escaso interés para valores medios-bajos. En ningún caso se comporta como técnica de vertido cero, pero sí consigue grados de minimización muy importantes con mezclas de elevada demanda química de oxígeno. Es una solución costosa para una PYME, pero puede resultar interesante para el fabricante de la pintura. Igualmente es factible adoptarla como solución centralizada a través de un gestor externo de residuos.

Aguas de enjuague de vertido continuo

Enjuagues de desengrasas. No es factible el vertido cero en los enjuague



Resultados perseguidos: separar todos los productos disueltos en aguas de enjuague y recuperar la totalidad de éstas, reutilizándolas de nuevo en el proceso.

gues procedentes de desengrasas alcalinos, pero sí, en cambio, resulta factible conseguir un vertido casi cero en los de desengrasas ácidos mediante la técnica de ultrafiltración. Sus costes son muy asequibles.

Enjuagues de decapados. Es posible conseguir un vertido casi cero mediante la técnica de ósmosis inversa asociada al montaje indicado para decapados. El conjunto supone unos costes elevados y requiere disponibilidad de espacio.

Enjuagues de cincado cianurado. Permite conseguir un vertido cero mediante la técnica de evaporación al vacío, y sus costes son muy asequibles.

Enjuagues de pasivaciones crómicas. Es posible conseguir un vertido casi cero mediante la técnica de intercambio iónico, siendo muy asequibles sus costes.

Enjuague de cobre ácido. Técnica-

mente es posible alcanzar el vertido cero, aunque en la práctica sólo se puede llegar a un grado de minimización importante. Para ello se incorpora la técnica de ósmosis inversa acoplada a la electrolisis; en este caso, los costes son asequibles.

Enjuague de cobre cianurado. Se obtiene el vertido cero con la técnica de ósmosis inversa acoplada a la evaporación al vacío. Sus costes son asequibles.

Enjuague de níquel. Se consigue el vertido cero con la técnica de ósmosis inversa acoplada a la electrodiálisis de dos compartimentos o a la evaporación al vacío. En función de las características de las instalaciones industriales, puede ser suficiente la ósmosis o se requiere su acoplamiento. 'En función de la opción, los costes pueden oscilar entre asequibles y relativamente elevados.

Enjuague de cromo. Es posible un

vertido casi cero mediante la técnica de intercambio iónico. Los costes son muy asequibles.

Enjuague de satinado de aluminio. No es posible su reciclaje mediante las técnicas probadas en el proyecto, aunque, como consecuencia de la solución incorporada al baño de satinado, su problema se reduce al de unas simples aguas alcalinas reutilizables en la depuración físico-química de efluentes ácidos.

Enjuague de desmutting con nítrico. No se consigue una reducción apreciable de su problemática.

Enjuague de anodizado de aluminio. No es posible reciclar el arrastre de ácido sulfúrico a través de ósmosis inversa, ya que se requiere una neutralización previa para eliminar el aluminio disuelto, y ello consume casi la totalidad de la acidez residual. Sin embargo, la técnica de ósmosis sí permite la recuperación de agua de muy buena calidad para su reutilización como enjuague. Se consigue un grado de minimización muy importante. Sus costes son asequibles.

Enjuague de baño de coloración electrolítica en bronce. No admite la incorporación de una técnica de reciclaje. Una simple filtración reduce significativamente el problema de sus vertidos, que deben ser tratados en depuradora.

Enjuague de sellado en frío. Se consigue el vertido cero con la técnica de ósmosis inversa, siendo sus costes asequibles.

La problemática para conseguir el vertido cero en algunos enjuagues no procede de impedimentos tecnológicos, sino de que su proceso asociado opera a temperatura ambiente. Esta circunstancia hace que no exista pérdida de nivel por evaporación y aparezca una barrera física a la devolución de los líquidos recuperados.

En unos casos, esta situación es salvable, como ocurre en los enjuagues de cinc cianurado, y gracias a opciones muy imaginativas. En otros casos, como el cobre ácido, se puede minimizar el problema a niveles importantes. Sin embargo, en algunos casos aislados, como en *desmutting* con ácido nítrico, se deben buscar soluciones que permitan compatibilizar su vertido con las normas establecidas por la legislación medioambiental como principal objetivo.

INCORPORACIÓN DE EMPRESAS

Los resultados obtenidos son de por sí lo suficientemente importantes como para que se hayan incorporado diferentes empresas del sector a pro-

Los objetivos del proyecto se pueden resumir en la incorporación de las tecnologías más adecuadas para conseguir una fabricación limpia a base de retornar al propio proceso las materias primas perdidas o agotadas.

yectos de transferencia de tecnología buscando la realización de las pruebas piloto y la adquisición del conocimiento y del saber hacer en sus propias instalaciones.

En algunos casos se han aprovechado también las oportunidades ofrecidas en el Plan Tecnológico de la Comunidad Valenciana para incorporar proyectos de validación tecnológica en las propias empresas sin pasar por la etapa intermedia de transferencia.

Sin lugar a dudas, el proyecto LIFE sobre «Tecnologías de vertido cero en la industria de tratamientos de superficie» es clave en el futuro desarrollo tecnológico y el proceso de innovación del Sector Metal-Mecánico, así como una referencia emblemática en la política industrial de la Generalidad Valenciana.

DESCRIPCIÓN GENERAL Y PRESENTACIÓN DEL INFORME

INTRODUCCIÓN

Objetivos del proyecto

Dentro del programa europeo LIFE, la Comisión de las Comunidades Europeas aprobó, a finales de 1993, el proyecto LIFE 93/E/A121/E 1523: Tecnologías de vertido cero en la industria de tratamiento de superficies.

Este proyecto, promovido por el Instituto de la Pequeña y Mediana Industria Valenciana (IMPIVA) y realizado y coordinado por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME),

es un proyecto-demostración cuyo objetivo es la aplicación de tecnologías de membranas a la minimización de residuos y vertidos generados en las empresas del metal y particularizado al tratamiento de superficies.

Las principales beneficiadas son, pues, todas las PYMES europeas cuya actividad se relaciona con el tratamiento y recubrimiento de metales: galvanotecnia, anodizado y pintura, siendo de gran implantación, tanto como actividad principal como integrada en otras (lámparas, herrajes, bisutería y, en general, en toda la industria de productos metálicos). Estas actividades industriales tienen una significativa implantación en la Comunidad Valenciana.

Los resultados perseguidos en este proyecto son definir la técnica más adecuada para conseguir el reciclaje de todas las materias primas utilizadas en el proceso de fabricación a su forma inicial, es decir:

- Separar todos los productos disueltos en aguas de enjuague y recuperar la totalidad de estas aguas, reutilizándolas de nuevo en el proceso.
- Concentrar estos productos separados hasta el nivel requerido para su devolución a los baños.
- Regenerar los procesos que se agotan, separando los contaminantes que provocan su transformación en residuos, devolviéndoles sus propiedades iniciales.
- Valorar los contaminantes separados, transformándolos en nuevas materias primas.
- Minimizar aquellos contaminantes separados que por su naturaleza no pueden ser reciclados ni valorados y deben ser destruidos.

El interés despertado por el proyecto en el sector ha sido muy alto, y la Federación Empresarial Metalúrgica Valenciana (FEMEVAL), a través de su Asociación Valenciana de Recubrimientos Metálicos (ASEREM), participa en el mismo con un total de 25 empresas valencianas, en su mayor parte de los subsectores galvanico, de anodizado de aluminio y de lacado.

Se trata, en definitiva, de un proyecto en el que la administración autonómica, las empresas valencianas y un instituto tecnológico han aunado sus esfuerzos para alcanzar dos objetivos clave:

- Conseguir procesos de fabricación con las mejores condiciones de calidad y los mayores niveles de ahorro de materias primas al menor coste posible, siendo escrupulosamente cuidadosos con el medio ambiente.

– Crear un núcleo de desarrollo tecnológico e industrial que pueda servir de modelo a los sectores metal-mecánicos de otras regiones europeas por su capacidad de validación, asimilación e incorporación de tecnologías de fabricación limpias que no entrañen costes excesivos.

Estructura de gestión y ejecución del proyecto

La estructura de gestión y ejecución del proyecto se ha vertebrado a través de las instituciones designadas ante la Comisión como responsables del mismo: IMPIVA y AIMME, y a través de las instituciones que con posterioridad se han integrado al proyecto, como son: FEMEVAL, mediante la Asociación Valenciana de Recubrimientos Metálicos (ASEREM), y la Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

De este modo, la estructura de gestión y ejecución del proyecto ha contado con dos Comités: Comité de Coordinación y Comité Técnico, en cada uno de los cuales las instituciones integrantes han desempeñado unas funciones muy concretas:

- IMPIVA: Promotor del proyecto y proponente principal. Responsable de su difusión a nivel institucional.
- AIMME: Ejecutor del proyecto. Responsable de su difusión entre las comunidades técnica y empresarial.
- FEMEVAL/ASEREM: Beneficiario directo de los resultados del proyecto. Corresponsable de su difusión en la comunidad empresarial.
- UPV: Colaboradora en las funciones de gestión técnica y científica. Responsable de su difusión en la comunidad científica.

La participación de la Universidad Politécnica de Valencia se ha realizado a través de dos convenios de colaboración suscritos con AIMME, uno de carácter genérico y un segundo específico, con el fin de disponer de dos expertos para el apoyo en las tareas científicas y de gestión.

DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS INCORPORADAS

El proyecto implementa de forma combinada diversas tecnologías avanzadas básicamente de membranas, complementadas puntualmente con otras técnicas, tanto térmicas como de intercambio iónico, que han sido utilizadas con éxito en sectores con productos de alto valor añadido, como son la industria química y far-

macéutica, pero que sólo han sido aplicados de forma puntual en la industria del tratamiento superficial. Fundamentalmente se trata de:

Técnicas separativas

- Diálisis de difusión ácida y alcalina: permite la separación de ácidos y sales, o de álcalis y sales, a través de membranas intercambiadoras de iones, regenerando ácidos y álcalis y separando un concentrado residual que contiene las sales de los metales pesados.
- Ósmosis inversa: permite la separación de los iones metálicos y no metálicos sencillos mediante membranas densas y bajo el efecto de una presión.
- Nanofiltración: permite la separación de moléculas orgánicas sencillas, iones complejos y cationes polivalentes mediante membranas mesoporosas y bajo el efecto de una presión.
- Ultrafiltración: permite la separación de macromoléculas y coloides mediante membranas microporosas bajo el efecto de una presión.
- Microfiltración: permite la separación de partículas y coloides mediante membranas microporosas bajo el efecto de una presión.

Técnicas separativas y de concentración

- Electrodialisis de dos compartimentos: permite la separación de so-

luciones salinas bajo la acción de un campo eléctrico en compartimentos separados, de dilución y concentración, mediante membranas intercambiadoras de iones. Esta técnica no busca el apoyo de las reacciones en los electrodos para la consecución de sus objetivos.

– Pervaporación: permite fraccionar mezclas líquidas vaporizándolas a través de una membrana densa en contacto con ellas, reciclando o separando tanto solventes de agua como agua de solventes, así como solventes entre sí.

Técnicas separativas, de concentración y de descontaminación

– Electro-electrodialisis de dos compartimentos: conceptualmente es una técnica muy similar a la electrodialisis de dos compartimentos, pero se diferencia en que busca el apoyo de las reacciones secundarias en los electrodos, permitiendo la eliminación de contaminantes indeseables o la transformación de los mismos en otras especies favorables para el proceso de fabricación.

Técnicas separativas, de concentración y de síntesis

– Electrodialisis bipolar de tres compartimentos: permite la descomposición de una sal en el ácido y el álcali de origen mediante membranas intercambiadoras de iones bipolares,



Uno de los objetivos clave era conseguir procesos de fabricación con las mejores condiciones de calidad y los mayores niveles de ahorro de materias primas, siendo escrupulosamente cuidadosos con el medio ambiente.

separándolos y concentrándolos en compartimentos independientes. Esta técnica permite valorar sales residuales que por su naturaleza no pueden ser recicladas y están destinadas a ser destruidas.

Técnicas de concentración

– Evaporación al vacío: permite concentrar soluciones líquidas a temperaturas muy inferiores a su temperatura de ebullición gracias a la imposición de un vacío parcial. Se trata de una técnica auxiliar que permite alcanzar el grado de concentración requerido para un reciclaje correcto o alcanzar el punto de sequedad si la solución residual no puede ser recuperada. Es una técnica térmica con un bajo consumo energético que, además, permite reciclar toda el agua que evapora.

En todos los casos se han incorporado dos grupos de equipos: prototipos preindustriales y prototipos industriales, de modo que con los primeros puedan ser definidas todas las condiciones y fijadas las variables de proceso más adecuadas en una etapa preindustrial, y en una etapa posterior puedan ser reproducidas estas condiciones con los segundos a nivel industrial.

Técnicas alternativas

Estas técnicas no estaban previstas cuando se definió el proyecto en 1993. Su incorporación se ha realizado a nivel preindustrial, dado que los sobrecostes adicionales no han permitido la implementación de pilotos industriales. En un caso, esta incorporación se justifica por la propia evolución de las tecnologías (nanofiltración) al comportarse en ocasiones como una técnica alternativa de interés a la ósmosis inversa, y en otro caso, esta incorporación se justifica en base a la necesidad de mejorar los resultados obtenidos (intercambio iónico), ya que algunas de las tecnologías previstas en el proyecto, como la de electro-electrodialisis, se han mostrado aún muy limitadas en las aplicaciones proyectadas. De este modo se han utilizado:

- Nanofiltración: como técnica separativa y alternativa a la ósmosis inversa.
- Intercambio iónico: como técnica separativa de concentración y descontaminación alternativa a la electro-electrodialisis.
- Cristalización-gelificación: como

técnica alternativa a la diálisis de difusión alcalina.

CARACTERÍSTICAS DE LOS PILOTOS/PROTOTIPOS INCORPORADOS

Un primer problema del proyecto fue la selección de los pilotos/prototipos más adecuados para los objetivos perseguidos.

En la mayoría de los casos, la inexistencia en el mercado de equipamiento adaptado a las especificaciones requeridas hizo necesaria una primera etapa de definición con los diferentes fabricantes.

De este modo, el parque de pilotos preindustriales e industriales incorporado al proyecto ha sido:

Piloto preindustrial de micro/ultra/nanofiltración y ósmosis inversa

Piloto adaptado a la definición de la membrana más adecuada para la separación de uno o varios componentes y su posterior implantación a nivel industrial.

Este piloto es de tipo plato marco de circulación tangencial y permite caracterizar las membranas mediante la determinación, según el caso, de:

- Su poder de retención absoluto.
- Su umbral de corte molecular.
- Su capacidad de difusión.

Permite realizar estudios de tratabilidad a pequeña escala.

Los resultados obtenidos son de por sí lo suficientemente importantes como para que se hayan incorporado diferentes empresas del sector a proyectos de transferencia de tecnología, buscando la realización de las pruebas piloto y la adquisición del conocimiento y del saber hacer en sus propias instalaciones.

Piloto industrial microfiltración (membranas poliméricas y cerámicas)

Piloto adaptado para la separación de aceites, grasas y reciclaje de desengrasas ácidos y alcalinos mediante membranas poliméricas y cerámicas. Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto industrial de microfiltración (membranas de fibra de carbono)

Piloto adaptado para la separación de aceites, grasas y reciclaje de desengrasas ácidos y alcalinos mediante membranas de fibra de carbono. Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto industrial de ultra/nanofiltración y ósmosis inversa

Piloto diseñado para la realización de una triple función:

– Ultrafiltración: para la separación de aceites y reciclaje de desengrasas, así como la separación de tensioactivos y especies orgánicas procedentes de diferentes enjuagues y desengrasas, mediante membranas poliméricas y cerámicas.

– Nanofiltración: para la separación de pequeñas moléculas orgánicas, cationes polivalentes e iones complejos de diferentes enjuagues mediante membranas poliméricas.

– Ósmosis inversa: para la separación y reciclaje de especies iónicas simples de diferentes enjuagues mediante membranas poliméricas.

Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto industrial de micro/ultrafiltración en versión antideflagrante

Piloto industrial de características diferenciadas de los anteriores. Estas diferencias son:

- Permite trabajar con ultrafiltración o microfiltración, indistintamente.
- Lleva incorporado un sistema antideflagrante para poder trabajar en la separación y reciclaje de solventes con las correspondientes garantías de seguridad.

Permite realizar verificaciones industriales.



Piloto preindustrial de micro, ultra y nanofiltración y ósmosis inversa.

Piloto industrial de nanofiltración/ósmosis inversa

Piloto industrial de características diferenciadas de los anteriores:

- Está preparado para ser adaptado a versión antideflagrante.
- Al trabajar sólo con nanofiltración y ósmosis inversa se han modificado el diseño y las condiciones operativas de la bomba de presión y del sistema de control.
- Con la incorporación del sistema de antideflagración permitirá separaciones de solventes de bajo peso molecular.

Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto preindustrial de diálisis de difusión ácida

Piloto diseñado para el reciclaje de soluciones ácidas que se agotan progresivamente por incremento de su contenido en metales pesados. Se adapta a los decapados ácidos de sulfúrico, nítrico, clorhídrico, fluorhídrico y a los baños de anodizado sulfúrico del aluminio.

Contiene membranas aniónicas y genera soluciones residuales pobres en ácido y ricas en metales pesados. Permite realizar estudios de tratabilidad a pequeña escala.

Piloto industrial diálisis de difusión ácida

Piloto industrial réplica del anterior y dimensionado para los mismos objetivos tanto en decapados ácidos como en baños de anodizado del aluminio. Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto preindustrial diálisis de difusión alcalina

Piloto diseñado para el reciclaje de soluciones alcalinas agotadas. En el proyecto tiene una aplicación exclusiva en los baños de mordentado de aluminio con sosa cáustica. Permite la regeneración de la sosa y la eliminación de una fracción rica en aluminio sódico.

La réplica industrial de este piloto es compleja por tratarse de una tecnología muy avanzada en proceso de perfeccionamiento. Permite realizar estudios de tratabilidad a pequeña escala.

Piloto industrial de diálisis de difusión alcalina

Piloto industrial réplica del anterior. Su fabricación plantea los problemas propios de las tecnologías de reciente

desarrollo contrastadas con un número reducido de casos reales.

El piloto se ha fabricado en dos etapas:

- Una primera de ingeniería y diseño, en la que su concepción básica se modificará en base a las orientaciones derivadas de los resultados obtenidos con el piloto preindustrial.
- Una segunda, con la fabricación definitiva en las condiciones acordadas por el fabricante y el equipo técnico del proyecto.

Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto preindustrial de electrodiálisis de dos compartimentos

Piloto diseñado para la separación y reciclaje de especies iónicas, ya sean simples o complejas, procedentes de enjuagues o de baños diluidos mediante membranas iónicas, tanto aniónicas como catiónicas.

A diferencia de los pilotos de ósmosis inversa, requiere un cierto grado de concentración salina previa. Este condicionante es requerido para obtener un rendimiento farádico aceptable.

Se aplica al proyecto con un doble objetivo:

- Reciclar directamente soluciones con un cierto grado de concentración.
- Concentrar soluciones procedentes de otras técnicas de reciclaje, como ósmosis inversa, limitadas en el grado de concentración conseguible.

Además, la técnica de electrodiálisis compite en el presente proyecto con la técnica de evaporación al vacío en las aplicaciones de concentración por doble motivo:

- En las soluciones a concentrar que contengan compuestos orgánicos desagradables a temperaturas superiores a 50 °C.
- Por una estrategia de comparación de costes energéticos para la consecución del mismo objetivo al menor coste.

Al piloto se le han incorporado electrodos especiales para realizar descolmataciones por inversión de polaridad, sin problemas de fragilización del ánodo por hidrogenación, y evitar los problemas de corrosiones inherentes a condiciones de trabajo variables para optimización de parámetros operativos. El piloto permite realizar estudios de tratabilidad a pequeña escala.

Piloto industrial de electrodiálisis de dos compartimientos

Piloto industrial de características idénticas al piloto preindustrial descrito anteriormente. Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto semi-industrial de pervaporación

Piloto industrial diseñado para la recuperación y reciclaje de solventes orgánicos. Lleva incorporados diferentes módulos mixtos de evaporadores de placas y de membranas hidrófilas e hidrófobas. Con estos módulos se consiguen tres objetivos:

- La purificación de solventes por eliminación del agua que contengan.
- La recuperación de solventes miscibles en agua y que constituyan la fracción minoritaria de una mezcla de agua/solventes.
- La selectividad entre solventes de diferente naturaleza.

El equipo lleva incorporados los dos primeros tipos de módulos, pero con carácter genérico, lo cual permite las separaciones con alto caudal de permeado.

Se dispone de otros dos módulos para las mismas aplicaciones, pero con un mayor grado de selectividad a costa de una reducción en el caudal de permeado.

Igualmente se dispone de un módulo para la aplicación de separación entre solventes por diferencia de selectividades. Permite realizar tanto estudios de tratabilidad como verificaciones industriales.

Piloto preindustrial de electro-diálisis de dos compartimientos

Piloto adaptado para el reciclaje y/o descontaminación de soluciones y enjuagues de naturaleza crómica. Igualmente permite conseguir los mismos objetivos con las soluciones ácidas agotadas o en proceso de agotamiento.

Para el proyecto se ha optado por la configuración filtro prensa por su sencillez de manejo. Permite realizar estudios de tratabilidad a pequeña escala.

Piloto industrial electro-electrodiálisis de dos compartimientos

Piloto industrial réplica del anterior y dimensionado para los mismos ob-

jetivos, tanto en baños como en enjuagues de naturaleza crómica. Igualmente permite conseguir idénticos objetivos con las soluciones ácidas agotadas o en proceso de agotamiento. Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto industrial electrodiálisis bipolar de tres compartimientos

Piloto adaptado para el reciclaje de ácidos y/o álcalis a partir de sales residuales. Contiene membranas bipolares junto con las membranas aniónicas y catiónicas. Permite realizar verificaciones industriales.

Piloto preindustrial de evaporación al vacío

Piloto diseñado para la concentración mediante el vacío parcial y baja temperatura de soluciones recicladas con otros pilotos que no alcancen el grado de concentración suficiente para ser devueltas al proceso, como es el caso de la ósmosis inversa y la electro-electrodiálisis.

También se ha utilizado para recuperar el agua de las soluciones residuales, dando lugar a una solución más concentrada o permitiendo obtener un residuo seco. En el proyecto compete con la electrodiálisis como técnica de reconcentración. Permite realizar estudios de tratabilidad a pequeña escala con la doble opción de concentración o reducción a sequedad mediante la incorporación de un control por tiempo o por densimetría.

El proyecto implementa de forma combinada diversas tecnologías avanzadas básicamente de membranas, complementadas puntualmente con otras técnicas, tanto térmicas como de intercambio iónico, que han sido utilizadas con éxito en sectores con productos de alto valor añadido, como son la industria química y farmacéutica, pero que sólo han sido aplicados de forma puntual en la industria del tratamiento superficial.

Piloto industrial de evaporación al vacío

Se trata de una réplica parcial del anterior, dado que, a nivel industrial, no es posible reunir en un mismo piloto la doble opción de concentración y de reducción a sequedad.

Por interés para el proyecto se ha optado por la versión de concentración. En los casos en que interesase alcanzar un residuo seco, las condiciones serían obtenidas por extrapolación de los resultados conseguidos a nivel preindustrial.

En el presente proyecto compete con la técnica de electrodiálisis. La opción adecuada se tomará en función de los costes energéticos asociados a ambas técnicas.

El piloto ha sido diseñado incorporándole un dispositivo de eliminación de espumas, además de una cámara de condensación alta, para evitar los problemas derivados del arrastre de espumas y cianuros al destilado. Permite realizar verificaciones industriales para concentración de semiconcentrados obtenidos por otras técnicas, como ósmosis y electro-electrodiálisis.

Piloto preindustrial de intercambio iónico

Está constituido por dos columnas: aniónica y catiónica, conteniendo, además, el equipamiento de bombeo y control de caudal.

Se ha utilizado como alternativa a la electro-electrodiálisis en el tratamiento y reciclaje de aguas de enjuague crómicas, dado que el grado de dilución de las mismas no han permitido un rendimiento farádico adecuado en la electro-electrodiálisis.

Los resultados obtenidos a nivel preindustrial son perfectamente extrapolables a nivel industrial.

PRESENTACIÓN DEL INFORME

El informe está dividido en cinco partes:

- Descripción general.
- Bloque A-1. Instalaciones galvánicas de usos industriales.
- Bloque A-2. Instalaciones galvánicas de usos decorativos.
- Bloque B-1. Instalaciones de anodizado para usos decorativos.
- Bloque C-1. Instalaciones de lacado para usos decorativos.

Cada una de las partes que constituyen el informe ha sido estructurada del siguiente modo:

Descripción general

Constituye el presente desarrollo.

Bloque A-1

Describe la aplicación a una instalación galvánica de usos industriales: cincado y cromatizado de piezas de acero al carbono aceitadas y oxidadas. Esta parte contiene:

- Un esquema completo de la línea sobre la que se ha trabajado y una descripción de sus problemáticas ambientales.
- Un resumen de los resultados obtenidos en las tareas del bloque A-1.

Bloque A-2

Describe la aplicación a una instalación galvánica de usos decorativos: cobre + níquel + cromo de piezas de acero dulce aceitadas y oxidadas. Contiene una estructuración idéntica al caso anterior para el bloque A-2.

Las tareas A.2.a/b/c son idénticas a sus correspondientes A.1.a/b/c, dado que han sido utilizados los mismos procesos de desengrase y decapado para los sustratos de acero al carbono y de acero dulce.

Bloque B-1

Describe la aplicación a una instalación de anodizado del aluminio para usos decorativos: anodizado y coloración electrolítica de bronce con sales de estaño. Contiene una estructuración idéntica a los casos anteriores para el bloque B-1.

Bloque C-1

Describe la aplicación a una instalación de lacado para usos decorativos: lacados/barnizado por proyección electrostática de productos y semiproductos en zamak o latón no recubiertos y pulidos o con recubrimientos metálicos. La estructuración del bloque C-1 difiere al establecido por los casos anteriores.

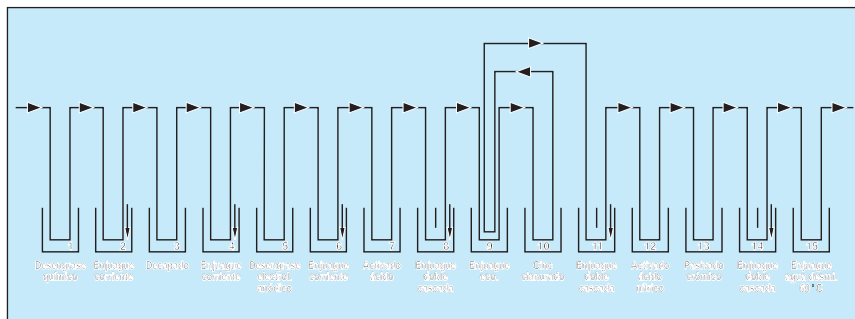
Esta diferencia radica en que no sigue una secuencia sistemática de procesos, sino que se centra en las posibilidades que pueden dar lugar a un volumen importante de residuos en este tipo de instalaciones:

- El desengrase por solventes clorados.
- La cabina de pintado con cortina de agua.

RESULTADOS DEL BLOQUE A-1. INSTALACIONES GALVÁNICAS DE USOS INDUSTRIALES

INTRODUCCIÓN

Esquema típico de una línea de proceso



Problemas de contaminación presentados

A continuación se presenta, de modo resumido, la problemática que suscita la gestión de los baños de proceso agotados y las aguas procedentes de los enjuagues posteriores, junto con los sistemas de tratamiento tradicionales, frente a las alternativas planteadas por el desarrollo de las aplicaciones propuestas a lo largo del proyecto.

Baños de desengrase alcalino

Su problemática responde a la propia de un proceso que se agota con el tiempo y genera descargas discontinuas de residuos concentrados que requieren complejos sistemas de descontaminación, debido a los diferentes componentes del propio baño y a la suciedad de las piezas acumulada en el mismo, que se presenta tanto en forma de sólidos de distinto origen (pasta de pulir, partículas metálicas, restos de soldadura, etc.) como de líquidos impregnantes (aceites y grasas de protección, fluidos de corte y mecanizado, etc.), separado todo ello por la acción del baño.

La dificultad de tratamiento de un residuo tan complejo hace complicado el uso de sistemas físico-químicos de depuración, habiéndose optado en muchos países por la vía de la evapo-incineración. Esta solución, ya de por sí problemática en España, por la contestación social que ocasiona, se ve agravada en Valencia debido a la inexistencia de instalaciones, lo que obliga a una movilidad importante de los residuos del tipo señalado.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, es necesario resaltar que el planteamiento del proyecto LIFE supo-

ne la incorporación de filtración con membranas y aporta una solución muy aceptable, ya que el reciclaje de un desengrase permite incrementar su vida útil, consiguiéndose factores de minimización superiores a 10 que permiten gestionar externamente sólo las fracciones con alto contenido en grasas y aceites.

Enjuagues de desengrases

Todo enjuague posterior a un baño, de la característica que fuere, se justifica por la necesidad de eliminar los restos del propio baño adherido a las piezas antes de proseguir con otros procesos que, de otro modo, se verían perjudicados.

De este modo, un enjuague de desengrase por el hecho de recibir arrastres del propio baño participa de la problemática señalada para éstos, pero con la particularidad de que se da en forma más diluida y de un modo continuo.

El proyecto tiene como objetivo eliminar el problema del vertido continuo, devolviendo los componentes arrastrados desde el baño al mismo y reutilizando las aguas de enjuague recuperadas.

Independientemente de que la consecución del objetivo propuesto sea factible, hay que resaltar que el reciclaje del desengrase minimiza los arrastres hacia los enjuagues, de modo que la tratabilidad del mismo en la depuradora físico-química mejora extraordinariamente debido a la eliminación del efecto acumulativo de los arrastres. Todo ello hace que el cumplimiento de los objetivos propuestos en esta tarea esté ligado a los planteados en el caso de los baños de desengrase.

Baños de decapado ácido

Su problemática responde a la propia de un proceso que se agota con el tiempo y genera descargas discontinuas de residuos concentrados.

Un baño de decapado ácido contiene básicamente un ácido (sulfúrico, clorhídrico o nítrico en función de la naturaleza de las piezas), inhibidores que permiten controlar el proceso y humectantes. Una vez agotado, su tratamiento es relativamente fácil y consiste, generalmente, salvo en el caso del baño en base nítrico, en un proceso de neutralización y posterior precipitación, originándose un elevado volumen de lodos que deben ser gestionados externamente, con toda la problemática que ello supone.

En el desarrollo del proyecto, los resultados obtenidos permiten calificar la diálisis de difusión ácida como «mejor tecnología disponible» (B.A.T.), y con grandes expectativas de incorporación al sector por sus ventajas sobre otras tecnologías usadas hasta el momento, como el retardo iónico. En cualquier caso, las expectativas creadas están ligadas al coste de los componentes de esta técnica, fundamentalmente al de las membranas necesarias, y, por tanto, la designación como «mejor tecnología disponible que no entrañe costes excesivos» (BATNEEC) está condicionada al hecho de que los costes asociados a la aplicación sean competitivos frente a otras técnicas alternativas.

Enjuagues procedentes de baños de decapado ácido

La problemática de los enjuagues del decapado de ácido es idéntica a la planteada para los propios baños, tal y como sucede para cualquier tipo de enjuague, con la salvedad de que los vertidos se presentan en forma diluida y de modo discontinuo.

En el proyecto se plantea retornar los arrastres del decapado, en la mayor concentración posible, a la alimentación de la diálisis, planteando, además, la reutilización del mayor volumen de agua posible en la propia función de enjuague.

La existencia al final de la línea de tratamiento propuesta de una fracción de carácter ácido y rica en hierro hace necesario un tratamiento físico-químico de la misma. En este proyecto, en el que se busca el vertido cero final en los decapados y sus enjuagues, se plantea el procesamiento de las aguas salinas procedentes de la depuradora físico-química por medio de electrodiálisis de tres comparti-

mentos con membrana bipolar, para la recuperación de hidróxido sódico y ácido sulfúrico, así como la reducción del contenido salino del agua.

Agua de enjuague de baños de cincado cianurado

Su problemática corresponde a la descrita anteriormente para los enjuagues; en este caso los componentes arrastrados están constituidos por metales pesados, álcalis, complejantes, purificadores y materia orgánica de diversa naturaleza en concentraciones superiores a las permitidas por la legislación.

Aunque no se trata de un vertido problemático, su tratamiento obliga a incorporar un módulo de descianuración y a la separación de las aguas cianuradas del resto de los vertidos, es decir, de un sistema de recogida y tratamiento específico.

El proyecto LIFE persigue como objetivo la recuperación de los arrastres cianurados y su reciclaje total al baño, así como la reutilización de las aguas de enjuague como nuevas aguas de aporte, consiguiendo el vertido cero y evitando la necesidad de incorporar un módulo de descianuración en la depuradora físico-química. La tarea ha supuesto la aplicación de diversas alternativas, resultando la evaporación a vacío la más adecuada para la consecución de los fines propuestos.

Baños de cromatizado

Los cromatizados se aplican a las superficies cincadas con el fin de pro-

El proyecto tiene como objetivo eliminar el problema del vertido continuo, devolviendo los componentes arrastrados desde el baño al mismo y reutilizando las aguas de enjuague recuperadas.

porcionarles una protección anticorrosiva adicional que incrementa las prestaciones del producto en condiciones de servicio. El tratamiento consiste en capas que se obtienen por formación de cromatos sobre la superficie del cinc mediante un proceso químico que disuelve parte del metal y transforma el cromo hexavalente en trivalente.

La problemática generada por el proceso se debe al agotamiento del principal componente del baño, cuya vida efectiva es muy corta, ya que se trata de un baño de baja concentración que, además, no admite demasiadas dosificaciones de refuerzo y que, por tanto, ocasiona descargas discontinuas pero frecuentes del baño agotado.

La formulación de este tipo de baños contiene básicamente sales de cromo hexavalente, ácidos, activadores o catalizadores y humectantes. Durante su utilización disminuye la presencia de cromo hexavalente, que pasa a la forma trivalente, que no es activa en el proceso y actúa como contaminante. Al mismo tiempo se incrementa el contenido de cinc y hierro en el baño, que son elementos contaminantes del mismo procedentes de las piezas que contribuyen a su agotamiento.

El residuo constituido por el baño agotado es tratable en depuradora físico-química por medio de un módulo específico de descromatación en el que se transforma el cromo hexavalente residual en cromo trivalente como paso previo a la neutralización y precipitación en forma de hidróxido.

Este proyecto persigue la regeneración de las soluciones agotadas mediante la eliminación de los metales contaminantes y la transformación del cromo trivalente en hexavalente, es decir, la devolución del baño agotado a sus condiciones originales y la disminución de su volumen por medio de un proceso de reconcentración, como técnica complementaria que ayude a la reducción de costes de gestión interna.

Los objetivos propuestos han supuesto la incorporación de la técnica de electro-electrodiálisis en una de las etapas más complejas del proyecto, ya que ha habido que ensayar, y destacar, numerosas configuraciones descritas en la literatura científica por resultar inviables desde el punto de vista práctico.

Agujas de enjuague de cromatizado

Su problemática corresponde a la descrita anteriormente para los enjuagues. En este caso, el proyecto LIFE

persigue como objetivo la recuperación y posterior concentración de sales arrastradas por los enjuagues para su devolución al baño. El planteamiento es semejante al caso de los cromatizados, persiguiendo, además, la reutilización del agua como aporte a los enjuagues.

Inicialmente se planteó la utilización de ósmosis inversa combinada con electro-electrodialisis; sin embargo, se ha demostrado que las membranas de ósmosis inversa son incapaces de soportar la progresiva concentración de un oxidante como el ácido crómico. Como alternativa se ha utilizado el intercambio iónico,

consiguiéndose los dos objetivos perseguidos en una sola tecnología, con unos costes asociados reducidos.

RESULTADOS DE LAS TAREAS

A.1.A. Baños de desengrase alcalino

Los baños de desengrase alcalino pueden ser reciclados a través de microfiltración o ultrafiltración.

La utilización de ultrafiltración permite una separación prácticamente total de los aceites; sin embargo, los costes de equipamiento, instalación y

explotación, así como una menor velocidad de reciclaje y grado de recuperación de los componentes del baño, hacen que esta técnica compita con desventaja frente a la microfiltración.

En el caso de la microfiltración, las membranas de grafito compiten con ventaja frente a las de tipo cerámico debido a que pueden llegar a duplicar el factor de minimización respecto de ellas.

La presencia de concentraciones elevadas de hierro no supone una limitación para las membranas de grafito.

Se concluye que la vida de un desengrase pasa a ser, teóricamente, ilimitada con la ayuda de las técnicas de microfiltración. Sin embargo, hay que hacer constar que la separación de aceites contaminantes supone una merma en los componentes del desengrase que deben reponerse para garantizar su buen funcionamiento.

A.1.B. Enjuagues de desengrase alcalino

En el tratamiento de los enjuagues no se consigue la misma eficacia que en el caso de los baños, ni aun utilizando ultrafiltración, debido a las bajas tasas de rechazo que se presentan como consecuencia del efecto de dilución.

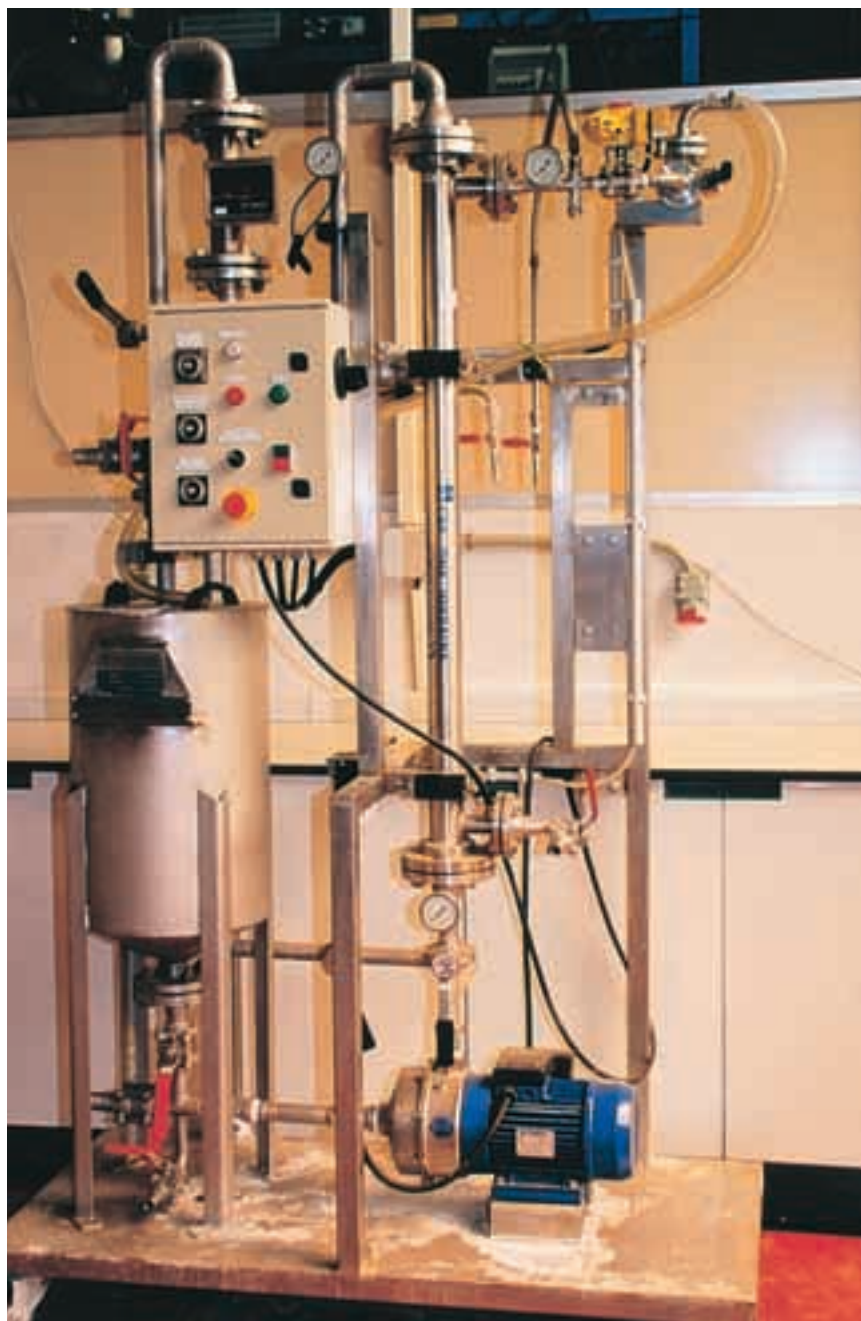
La utilización de flujos mixtos de desengrase/enjuague, que se planteó para incrementar la concentración micelar y aumentar el rendimiento de la operación, tampoco es una opción rentable, ya que supone la utilización de elevadas proporciones de desengrase (razones de dilución inferiores a 20) con el único objetivo de recuperar agua.

A pesar de lo anteriormente expuesto, el tratamiento de los desengrases beneficia a las aguas de enjuague, ya que éstas reciben un arrastre mínimo de aceite, por lo cual su paso por la depuradora no acarrea los problemas clásicos de inhibición de la floculación por presencia de aceites.

Se concluye que el vertido cero no es alcanzable para las aguas de desengrase, aunque sí se mejora su tratabilidad en depuradora físico-química.

A.1.C.1/2. Baños de decapado ácido y enjuagues de decapado ácido

La diálisis de difusión ácida permite recuperar un 70 por 100 del ácido del baño de decapado, evitando su ago-



Piloto industrial de microfiltración con membranas de fibra de carbono.

tamiento progresivo y, por tanto, su transformación en residuo peligroso. La solución recuperada permite trabajar en perfectas condiciones tras el aporte del 30 por 100 del ácido rechazado.

Para una instalación industrial real, con una mayor superficie de membranas, y, por tanto, con una menor velocidad de circulación, la tasa de recuperación de ácido se sitúa en valores del 80-90 por 100.

La solución de ácido recuperado contiene únicamente un 30 por 100 del hierro que contamina el baño de decapado.

La técnica de diálisis de difusión ácida permite mantener indefinidamente la vida de un decapado sulfúrico de hierro, aunque requiere aportaciones de ácido del 10-20 por 100. Las adiciones de ácido necesarias son tanto menores cuanto mayor es la superficie de las membranas utilizadas.

La fracción de ácido rechazada, que presenta un alto contenido en hierro, debe ser tratada en depuradora mediante un proceso de neutralización y precipitación del hidróxido de hierro. Se ha ensayado la aplicación de la técnica de electrodiálisis de tres compartimentos con membrana bipolar a la solución de sulfato sódico resultante con el fin de conseguir el vertido cero; sin embargo, sólo es posible recuperar un 70 por 100 de hidróxido sódico y un 35 por 100 de ácido sulfúrico puros.

No es posible alcanzar un vertido cero mediante la aplicación de la electrodiálisis de tres compartimentos equipada con membrana bipolar, como técnica auxiliar, aunque sí se reduce la concentración residual de sulfatos.

A la vista de lo anteriormente expuesto se manifiesta que para este caso concreto el coste asociado a la utilización de la técnica citada no justifica su aplicación.

Por lo que se refiere a los enjuagues posteriores al baño de decapado, los resultados obtenidos permiten señalar que su tratamiento por medio de diálisis de difusión ácida no es rentable debido a que su alto grado de dilución ocasiona una elevada pérdida de rendimiento en el proceso.

Como alternativa a la diálisis de difusión ácida se plantea el tratamiento de los enjuagues por medio de ósmosis inversa con el fin de utilizar el permeado como agua de enjuague, enviando el concentrado a la alimentación de la diálisis, a modo de flujo mixto, junto al propio baño de decapado.

Las principales beneficiadas son, pues, todas las PYMES europeas cuya actividad se relaciona con el tratamiento y recubrimiento de metales: galvanotecnia, anodizado y pintura, siendo de gran implantación, tanto como actividad principal como integrada en otras (lámparas, herrajes, bisutería y, en general, en toda la industria de productos metálicos).

La aplicación descrita en el párrafo anterior hace necesario un proceso previo de neutralización del enjuague a pH = 4 para eliminar el hierro contenido por precipitación. Esta neutralización tiene como finalidad salvaguardar las membranas, que quedarían inutilizadas si el hierro se precipitase sobre ellas.

La utilización de ósmosis inversa en el tratamiento de los enjuagues junto con la aplicación de la diálisis de difusión ácida en el tratamiento de los baños de decapado ácido constituyen un sistema de reciclaje muy interesante, ya que consigue la reutilización de un 80-90 por 100 del ácido sulfúrico y la recirculación total del agua de enjuague.

Hay que tener en cuenta también que, aunque no es posible alcanzar el vertido cero, sí se alcanza un valor muy próximo. El hecho de que el montaje resulte complejo, al requerir la combinación de dos técnicas, y de que los costes asociados sean relativamente altos lo hacen atractivo, preferentemente para grandes instalaciones, como alternativa a la depuración físico-química de los decapados sulfúricos, ya que, además, el volumen de fangos producidos se reduce hasta un 80-90 por 100.

Cabe señalar, por último, que la utilización de nanofiltración como alternativa frente a la ósmosis inversa no es adecuada, a pesar de su menor coste de explotación, ya que la recuperación de ácido es mucho menor y por ello la calidad del permeado em-

peora, no siendo posible su reutilización en los enjuagues.

A.1.D. Aguas de enjuague de baños de cincado cianurado

En el planteamiento inicial de esta tarea se proponía la aplicación de ósmosis inversa; sin embargo, la elevada alcalinidad de estas aguas (pH = 12,5) y el límite de aplicación de la técnica, que en el caso de las membranas más resistentes se sitúa alrededor de pH = 12, hace que los límites de concentración en el rechazo se sitúen en razones de dilución de 40-50, que son valores inadecuados para su retorno al baño.

Por este motivo, la aplicación de la ósmosis inversa en el reciclaje de aguas de enjuague de baños de cincado cianurado se encuentra muy limitada, ya que el pH de las aguas se sitúa en el límite de resistencia de las membranas en el mismo punto de alimentación.

La alternativa al planteamiento inicial se ha buscado en la técnica de evaporación al vacío, utilizando un flujo mixto en la alimentación del evaporador a partir de dos corrientes: una, procedente del baño, y la otra, del propio enjuague. De este modo se consigue:

1.º Un concentrado, retornable al baño, que contiene el 99,98 por 100 de los cianuros totales del flujo mixto.

2.º Un destilado que contiene 2 ppm de cianuros y que es perfectamente reutilizable como agua de enjuague.

La utilización de flujos mixtos de baño y enjuague tratados por medio de evaporación al vacío permite retornar un concentrado adecuado al baño de cincado sin sobrepasar su volumen nominal, permitiendo, además, reutilizar el destilado como agua de enjuague. De este modo se salva la barrera física al reciclaje que supone la imposibilidad de retorno a un baño frío, que no tiene pérdida de nivel por evaporación.

La evaporación al vacío, utilizada con la configuración propuesta, constituye una técnica de vertido cero para los enjuagues de cinc cianurado, con un bajo consumo energético y, consecuentemente, con unos costes operativos muy interesantes para instalaciones de tipo industrial.

La utilización de nanofiltración como técnica alternativa a la ósmosis inversa no es viable en el caso de las aguas de enjuague procedentes de baños de cincado cianurado, ya que las tasas de rechazo obtenidas son



Piloto industrial de evaporación al vacío. Capacidad de evaporación: 400 litros/día.

muy bajas (alrededor del 20 por 100), incluso en disoluciones muy diluidas.

A.1.E.1/2. Baños de cromatizado y Aguas de enjuague de cromatizado

La técnica de electro-electrodiálisis permite la regeneración por descontaminación de los baños de pasivación crómica o cromatizados, que se agotan progresivamente.

Sólo mediante la utilización de membranas de polímeros perfluorados ha sido posible demostrar la efectividad de esta aplicación. Dado que del tipo citado sólo existen membranas catiónicas, la aplicación debe abordarse como un proceso de descontaminación/regeneración, no siendo posible la configuración de recon-

centración, donde son necesarias membranas perfluoradas pero de carácter aniónico.

Se concluye que la vida de un pasivado crómico pasa a ser, teóricamente, ilimitada al ser posible su descontaminación en continuo por medio de la técnica de electro-electrodiálisis con membrana fluorada de tipo catiónico.

Durante el proceso de descontaminación existe una merma de ácido crómico, debida a la separación del cromo trivalente, que es eliminado junto con los restantes cationes contaminantes, fundamentalmente cinc y hierro, que posteriormente deben ser dirigidos hacia el sistema de depuración correspondiente.

Aunque el vertido cero no es con-seguible, sí que se alcanza un factor

superior a 10 en cuanto a la minimización en la producción de los mismos. La merma en cromo hexavalente es la que impide, en la práctica, un factor de minimización superior.

Los enjuagues de pasivados crómicos no permiten su tratamiento mediante electro-electrodiálisis. Su elevado grado de dilución provoca un rendimiento farádico muy bajo, que conduce, a su vez, a un elevado coste energético en el proceso.

Las técnicas de ósmosis inversa y nanofiltración tampoco son aplicables para reconcentrar enjuagues y compatibilizarlos con el baño de cromatizado, ya que niveles de cromo hexavalente de 1 g/l deterioran las membranas que constituyen los módulos de forma irreversible.

Ante la imposibilidad de tratar los enjuagues mediante las técnicas descritas se ha incorporado al proyecto una técnica, cuya utilización no estaba prevista inicialmente, que hace posible realizar la reconcentración del enjuague diluido hasta niveles que permiten su compatibilización con el baño de cromatizado. Se trata del intercambio iónico.

Esta técnica se introduce inicialmente como tratamiento previo para alcanzar una concentración adecuada en la aplicación posterior de electro-electrodiálisis; sin embargo, los resultados obtenidos son tan interesantes que aconsejan la eliminación de la electrodiálisis, pasando a utilizarse el intercambio iónico como técnica primaria de reciclaje.

La configuración propuesta supone el tratamiento, en continuo, de los enjuagues a través de una secuencia de resinas catiónica fuerte/aniónica débil. Dicha secuencia permite separar los cationes contaminantes (columna de resina catiónica fuerte) y recuperar el cromo hexavalente, retenido en la columna de resina aniónica débil, en concentración adecuada y como cromato tras la regeneración de la misma.

Posteriormente, el paso del cromato regenerado por la columna catiónica fuerte, ya regenerada, hace posible su transformación en ácido crómico.

Se concluye que el tratamiento de los enjuagues de baños de pasivado por medio de intercambio iónico constituye una alternativa muy interesante, tanto desde el punto de vista económico como tecnológico.

La aplicación de esta técnica en el tratamiento de los baños de cromatizado no es adecuada, ya que la elevada concentración de sales conduce a un rápido agotamiento de las resinas. ■