



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

GASPAR LLORET BOSCA

Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Valencia.

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

SUMARIO

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.

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. Con este artículo, segunda parte del publicado en el pasado número (71), se completa dicho proyecto.

Dada la importancia del «Proyecto LIFE» (LIFE 93/E/A 121/E 1523), y debido a su extensión, hemos creído conveniente publicarlo en dos partes: la primera apareció en el pasado número (71, tercer trimestre 1998) cuyo contenido se refería, entre otros, a las PYMES y el proceso de innovación, recursos del proyecto, objetivos tecnológicos, síntesis de resultados, incorporación de empresas, descripción general y presentación del informe (resultados del bloque A-1 y de las tareas correspondientes: A.1.A, A.1.B, A.1.C.1/2, A.1.D y A.1.E.1/2).

En el presente número vamos a publicar los resultados de los bloques A-2, B-1 y C-1, así como los resultados de las tareas correspondientes a dichos bloques, y las tareas C-1.A y C-1.B, con sus resultados.

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

didas en materia orgánica provocadas por la filtración previa del fluido mediante carbón activo.

Igualmente, desde el punto de vista de reducción de costes, se plantea la utilización de la nanofiltración como alternativa a la ósmosis inversa.

Baños de cromo

Los baños de cromo no se agotan nunca, a no ser que se produzcan contaminaciones metálicas excepcionales que alteren su funcionamiento y requieran tratamientos químicos específicos de recuperación. En este caso se generan importantes volúmenes de residuos ricos en cromo hexavalente.

Aunque no se produce un agotamiento del baño, lo que sí ocurre es un envejecimiento y acumulación en el mismo de diferentes especies crómicas no activas, que hacen necesario incrementar la concentración de ácido crómico libre hasta límites muy superiores a su concentración nominal, es decir, suponen el aumento de la concentración desde 200 g/l hasta 400 g/l de cromo hexavalente total.

Esta situación incide negativamente en la problemática propia de los baños de cromo, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, ya que, debido a la elevada densidad de los mismos, se puede arrastrar hacia los enjuagues hasta el 95 por 100 de su contenido en ácido crómico. Esta situación plantea el paradoja de que únicamente alrededor del 5 por 100 del ácido crómico se utiliza en la función deseada, que es el cromado de piezas, pues el resto se pierde.

En el proyecto se pretende realizar la descontaminación, en continuo, de los baños de cromo con el fin de evitar su envejecimiento y mantener dentro de límites estables su concentración nominal (200 g/l de ácido crómico). Se entiende, por tanto, que se persigue estabilizar la viscosidad del baño y minimizar los arrastres hacia las funciones de enjuague posteriores, manteniendo en ellos los niveles de contaminación tan bajos como sea posible y quedando descartada como objetivo la consecución del vertido cero.

En este caso, se ha planteado la utilización de electro-electrodialisis, aunque con una configuración distinta a la usada en los cromatizados, ya

que las membranas más estables no son capaces de resistir un medio oxidante tan fuerte como es el baño de cromo.

Con el fin de obviar la problemática señalada se ha planteado el uso de enjuagues estancos múltiples de recuperación que actúen como ECO. La técnica seleccionada se incorpora en aquella posición de enjuague en que la concentración de ácido crómico es adecuada al límite de resistencia de las membranas. En esta configuración, la descontaminación de las posiciones precedentes se produce por arrastre y sin respetar los tiempos de escurrido preceptivos.

Aguas de enjuagues de baños de cromo

Esta tarea se refiere a los enjuagues corrientes ubicados tras el/los enjuagues estancos de recuperación que arrastran componentes propios del baño de cromo, es decir, metales pesados, ácidos, catalizadores, humectantes y especies no activas de cromo (cromo trivalente, cromatos básicos y óxidos de cromo) que siempre están presentes en los baños usados.



El proyecto de 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.

La problemática de estas aguas se corresponde a la descrita anteriormente para el resto de enjuagues y es idéntica a la reflejada en la Parte I para el caso de los enjuagues de cromatizado; en este caso, la fracción reciclada puede ser devuelta a la posición que interese (recuperaciones o baño) en función del nivel de concentración que deba de mantenerse.

RESULTADOS DE LAS TAREAS

A.2.A. Baños de desengrase alcalino

Este proceso es similar a la tarea A.1.A. Ver, por tanto, la página 23 de nuestro número 71, correspondiente al pasado trimestre.

A.2.B. Enjuagues de desengrase alcalino

En esta tarea sucede lo mismo que en la A.1.B. Ver página 23 del citado número 71.

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

Todo lo relacionado con el desarrollo de estas tareas lo pusimos de manifiesto en las páginas 23 y 24 del mencionado número 71.

A.2.D.1. Enjuagues de baño de cobre ácido

Las aguas de enjuague procedentes de un baño de cobre ácido son regenerables mediante la técnica de ósmosis inversa. Se pueden alcanzar niveles de concentración salina de sulfato de cobre próximos a una razón de dilución de 5, en que el valor del pH se sitúa alrededor de 2, límite de resistencia de las membranas de poliamida. El uso de técnicas de reconcentración, como electrodiálisis o evaporación a vacío, permite alcanzar niveles de concentración elevados; sin embargo, dado que el baño de cobre ácido trabaja a temperatura ambiente y no presenta pérdida de volumen, la aplicación de dichas técnicas carece de interés.

De todo lo anteriormente expuesto se concluye que la técnica de ósmosis inversa:

– *Permite recuperar todas las sales de las aguas de enjuague del baño de cobre ácido, pero éstas no son*

reciclables al baño por un impedimento físico, como es su invariabilidad de volumen.

– *Permite retornar el permeado a las aguas de enjuague para su reutilización.*

– *Debe de ser complementada con una técnica como la electrolisis, que permite recuperar el cobre contenido en el concentrado, valorizándolo como metal.*

– *A la vista de las conclusiones anteriores se pone de manifiesto que una configuración como la propuesta permite alcanzar el vertido cero.*

El uso de la nanofiltración como alternativa a la ósmosis inversa no aporta ninguna ventaja añadida, fundamentalmente porque para niveles altos de concentración en sales las tasas de rechazo son muy bajas, lo cual da origen a un permeado de baja calidad que no es aprovechable para agua de enjuague.

La conclusión expuesta en el punto anterior permite pensar en la utilización de la nanofiltración como técnica de pulido de los efluentes procedentes de los enjuagues de baños de sales simples conteniendo cationes no complejados y en soluciones muy diluidas, como es el caso que nos ocupa, pudiéndose plantear como alternativa de interés para la consecución de un «vertido casi cero» y acorde con las reglamentaciones correspondientes en cada caso.

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 para conseguir condiciones regulares de fabricación, es decir, niveles de calidad constantes.

A.2.D.2. Enjuagues de baño de cobre alcalino

Las aguas de enjuague procedentes de un baño de cobre alcalino son regenerables mediante la técnica de ósmosis inversa.

Se pueden alcanzar niveles de concentración próximos a una razón de dilución de 5, en que el valor del pH se sitúa alrededor de 12, límite de resistencia de las membranas de poliamida. Para conseguir mayores niveles de concentración es necesario utilizar otra técnica auxiliar.

La técnica auxiliar elegida es la evaporación a vacío, aunque con una configuración distinta a la utilizada con las aguas de enjuague de cinc cianurado, ya que en este caso el baño se utiliza a una temperatura de alrededor de 50 °C, y, por tanto, las pérdidas por evaporación son apreciables, con lo cual el baño puede aceptar volúmenes de concentrado procedentes del reciclaje de las aguas de enjuague.

En la configuración propuesta para esta etapa la alimentación de la evaporación a vacío se realiza directamente a partir del rechazo de la ósmosis inversa, consiguiéndose:

1.º Un concentrado que se dirige hacia el baño y que contiene el 99,76 por 100 de los cianuros totales de la alimentación.

2.º Un destilado que, con un contenido máximo de 25 ppm de cianuros, es reutilizable como agua de aporte a partir de la segunda etapa de una función de enjuague en cascada y contracorriente.

Se concluye que la evaporación a vacío permite retornar un concentrado al baño de cobre cianurado y reutilizar el destilado en la función de enjuague.

El acoplamiento de la ósmosis inversa, junto con la evaporación a vacío constituye una técnica de vertido cero para enjuagues de cobre cianurado muy interesante, dado que permite eliminar los módulos de descianuración de las depuradoras físico-químicas.

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 cobre alcalino, ya que las tasas de rechazo obtenidas son muy bajas (alrededor del 20 por 100), incluso en disoluciones muy diluidas.

A.2.D.3. Enjuagues de baño de níquel brillante

Las aguas de enjuague procedentes de un baño de níquel brillante son

regenerables mediante la técnica de ósmosis inversa; sin embargo, no es conveniente alcanzar razones de dilución superiores a 5, ya que a partir de ese valor la tasa de rechazo del ácido bórico desciende hasta alrededor del 75 por 100, con lo cual el permeado tiene una salinidad excesivamente elevada para su reutilización como agua de enjuague. La tasa de rechazo del níquel se mantiene constantemente alrededor del 99 por 100.

Como conclusión conviene decir que la técnica de ósmosis inversa permite el tratamiento de aguas de níquel hasta un límite de reconcentración próximo a una razón de dilución de 5, a partir de la cual es necesario el uso de una técnica complementaria de reconcentración del rechazo obtenido con el fin de dirigirlo al baño.

Para la reconcentración del rechazo procedente de la ósmosis inversa se ha ensayado la electrodiálisis de dos compartimentos como técnica alternativa a la evaporación al vacío. La aplicación de la electrodiálisis presenta el problema de la migración irregular del ácido bórico.

El ácido bórico queda retenido en su totalidad en el compartimento de dilución y es dirigido hacia la alimentación de la ósmosis. Esta configuración obliga a purgas periódicas, ya que un exceso de ácido bórico hace disminuir el caudal del permeado de la ósmosis inversa hasta valores no interesantes. Las purgas se dirigen hacia la cuba del baño de níquel, con lo que el vertido cero queda garantizado, aunque los costes asociados a la electrodiálisis son relativamente altos.

A la vista de los resultados obtenidos con otros enjuagues se puede concluir que la evaporación al vacío sustituye con ventaja a la electrodiálisis como técnica de reconcentración.

Al tratarse de un baño de níquel en el que las pérdidas por evaporación son apreciables es posible dirigir hacia él los concentrados procedentes del sistema propuesto. Los costes de inversión y mantenimiento del sistema ósmosis inversa / evaporación al vacío hacen más atractiva esta configuración que la alternativa ósmosis inversa / electrodiálisis.

El acoplamiento de la ósmosis inversa, junto con la evaporación al vacío, constituye una técnica de vertido cero para los enjuagues de níquel.

El uso de nanofiltración como alternativa a la ósmosis inversa no aporta ninguna ventaja comparativa debido a las bajas tasas de rechazo del níquel en razones de dilución bajas. El ácido bórico sólo alcanza tasas de rechazo del orden del 30 por 100, con



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

lo cual el permeado obtenido no tiene calidad adecuada para ser utilizado en los enjuagues.

La conclusión expuesta en el punto anterior permite pensar en la utilización de la nanofiltración como técnica de pulido en los efluentes procedentes de los enjuagues de baños de sales simples conteniendo cationes no complejados y en soluciones muy diluidas, como es el caso que nos ocupa, pudiéndose plantear como alternativa de interés para la consecución de un «vertido casi cero» y acorde con las reglamentaciones correspondientes en cada caso.

RESULTADOS DE LAS TAREAS

A.2.E.1/2. Baños de cromo y Aguas de enjuague de baños de cromo

Tal y como se ha descrito en el apartado correspondiente a los baños de pasivado crómicos, la técnica de electrodiálisis sólo es aplicable como técnica de descontaminación y exclusivamente con membranas catiónicas de polímeros fluorados, existiendo,

además, otra limitación, y es que no deben de sobrepasarse los 10 g/l de concentración, ya que en caso contrario se produce precipitación de hidróxidos de cromo en el compartimento catódico, debido a la configuración filtro-prensa del equipo disponible en el proyecto (que es la más adecuada para el tratamiento de soluciones diluidas como se ha visto en el caso de los pasivados crómicos).

Hechas las salvedades anteriores, hay que hacer constar que para poder trabajar en las condiciones descritas es necesario incorporar en la línea de cromado una doble o triple posición de enjuague estanco de recuperación, cuidando que en la última posición no se superen los 10 g/l de ácido crómico, con el fin de que sea efectiva la eliminación de las contaminaciones producidas por el cromo trivalente, cobre, cinc y hierro.

La descontaminación del baño de cromo y de los primeros enjuagues de recuperación se consigue mediante un efecto físico de arrastre de baño por parte de las piezas tratadas, aunque los niveles de recuperación de baño son bajos, ya que el esquema propuesto exige remontar

desde los 10 g/l en adelante. Para mejorar el efecto de arrastre conviene reducir los tiempos preceptivos de escurrido.

Se concluye que la técnica de electro-electrodiálisis, utilizando la configuración filtro-prensa, se encuentra muy limitada para su utilización como técnica de descontaminación de los baños de cromado.

Por lo que se refiere a los enjuagues de baños de cromado, las conclusiones son muy similares a las expuestas en el caso de los enjuagues de pasivado crómico. La presencia de menores concentraciones de especies aniónicas, junto al ácido crómico, permite obtener una solución más concentrada de éste (más de 30 g/l), que en el caso de los pasivados. También es posible alcanzar mayores concentraciones de ácido crómico en la recuperación, pero a costa de obtener un agua de menor calidad, con un contenido en Cr (VI) superior a 2 ppm.

Los enjuagues diluidos procedentes de los baños de cromado no son tratables mediante electro-electrodiálisis, el intercambio iónico vuelve a constituir una alternativa muy interesante desde el punto de vista técnico y económico.

Problemas de contaminación presentados

Se presenta a continuación, 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 ácido

Los desengrasantes ácidos tienen una capacidad emulsionante mucho más elevada que los de tipo alcalino. La perfilería es sometida a una variada gama de tratamientos mecánicos antes de llegar al proceso de anodizado, lo que exige un importante aporte de aceite minerales y orgánicos que quedan retenidos en los perfiles en cantidades significativas. En la situación planteada, los desengrasantes de tipo alcalino se agotarían rápidamente, por lo cual la práctica habitual es el uso de los de tipo ácido.

Aunque la vida de los desengrasantes ácidos es superior a la de los de tipo alcalino, la problemática que se presenta cuando se han agotado es semejante, ya que lo que se genera es un vertido discontinuo pero concentrado.

Un desengrasante ácido es una formulación simple que contiene un ácido (generalmente sulfúrico) y agentes humectantes. Las suciedades acumuladas durante su utilización son muy variadas y están constituidas por gran cantidad de aceites, sólidos de distinto tipo, siliconas, restos de colada, óxidos y restos de corrosiones de las piezas. Todo ello hace que, a pesar de ser una formulación más simple que los desengrasantes alcalinos, cuando se agotan constituyen un residuo más complejo de tratar que éstos, por lo cual la problemática que presenta su gestión es mayor.

El proyecto LIFE propone la solución más lógica, que es la del reciclaje, para lo que se plantea la aplicación de técnicas de filtración con membranas, consiguiéndose factores de minimización superiores a 10 que permiten, al mismo tiempo, la gestión externa de las fracciones aceitosas concentradas.

La existencia de estas fracciones impiden llegar al vertido cero, pero el beneficio ambiental y económico es indudable.

Enjuagues de desengrasantes ácidos

La problemática es idéntica a la de cualquier otro enjuague.

El proyecto LIFE plantea su reciclabilidad dado que los arrastres procedentes de las cargas de perfiles son muy importantes. La consecución del objetivo propuesto debe permitir un vertido cero, aunque parcial, ya que el agua recuperada para su reutilización como enjuague presenta una cierta salinidad y acidez, lo que obliga a realizar purgas periódicas.

La tarea plantea la utilización de ultrafiltración como técnica de reciclaje de estas aguas, no debiendo perderse de vista que los objetivos propuestos están ligados a la reciclabilidad del propio desengrase y a la disminución de los niveles de suciedad arrastrados.

Baños de satinado de sosa

Este proceso se conoce también como decapado o matizado de sosa y presenta una problemática singular, ya que sus características provocan la formación de gran cantidad de lodos cuando se realiza el tratamiento físico-químico de las aguas de enjuague posteriores a los baños. Estas circunstancias hacen que el sector industrial del anodizado tienda a sustituir este proceso por otros tipos de matizado, preferentemente mecánicos.

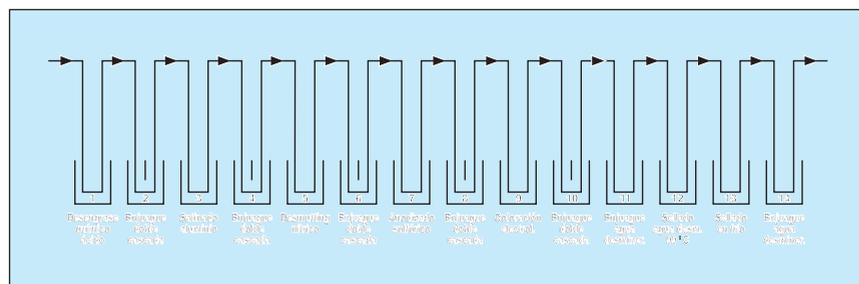
Un satinado de sosa tiene una formulación bastante sencilla a base de álcali, humectante y complejante. Con el fin de evitar el rápido agotamiento de los baños de satinado se han incorporado al mercado los denominados «procesos de larga duración» que utilizan cantidades muy importantes de complejante (tanto en la formulación inicial como en los aportes de mantenimiento), permitiendo mantener elevadas concentraciones de aluminato sin que se produzcan precipitaciones indeseadas del mismo. Se trata de baños con alta concentración de decapante, aunque, a la vez, muy inhibido y en el que el uso produce un aumento progresivo de la viscosidad y genera finos lodos en suspensión, que producen importantes arrastres del enjuague posterior.

Este proyecto plantea el reciclaje de un baño de satinado con bajas

RESULTADOS DEL BLOQUE B-1. INSTALACIONES DE ANODIZADO PARA USOS DECORATIVOS

INTRODUCCIÓN

Esquema típico de una línea de proceso





Para los desengrases, el vertido cero, es conseguible con la técnica de microfiltración a unos costes muy asequibles.

concentraciones de sosas y bajo o nulo contenido en complejantes, regenerando la alcalinidad del baño y retirando en continuo una fracción rica en aluminato por medio de diálisis de difusión alcalina.

La aplicación propuesta genera una fracción rica en aluminato que requiere un tratamiento posterior con una técnica complementaria, como es la cristalización, que permite con posterioridad una recuperación adicional de sosa y la obtención de alúmina sólida fácilmente valorizable o gestionable.

No se trata de una técnica de vertido cero en sentido estricto, pero la aplicación técnica ensayada permite obviar la problemática planteada por este tipo de baños, muy cuestionados en los últimos años y en claro retroceso.

La consecución de los objetivos planteados debe permitir, adicionalmente, trabajar con un baño diluido pero que conserva toda su capacidad de acción, lo que supone múltiples beneficios no sólo en coste de producto, sino también en uniformidad de acabado y ahorro en el tratamiento de residuos y gestión externa de lodos.

Enjuagues procedentes del baño de satinado de sosa

Su problemática coincide con la señalada para todos los enjuagues, aunque en este caso agravada por la gran cantidad de lodos en suspensión arrastrados desde los baños de satinado, especialmente si se trata de baños de larga duración.

El proyecto plantea la reciclabilidad de estos enjuagues, a pesar de las dificultades que plantea la elevada alcalinidad, gran contenido en sólidos y presencia de aluminatos que pueden llegar a colmatar las membranas.

Con el uso de nanofiltración podría obviarse el problema de la elevada alcalinidad; sin embargo, las otras dos circunstancias que condicionan la tratabilidad de los enjuagues están ligadas a los resultados que pueden conseguirse en el tratamiento de los baños de satinado.

Enjuagues procedentes del baño de desmutting con nítrico

El *desmutting* con ácido nítrico constituye una etapa intermedia entre todo proceso alcalino y el baño de

anodizado sulfúrico, y tiene como finalidad la eliminación del smutt, que es un polvo de color oscuro que se forma sobre las aleaciones de aluminio-silicio-magnesio y cobre, y que está constituido fundamentalmente por sílice, óxidos metálicos y compuestos intermetálicos.

El baño de *desmutting* suele formularse con ácido nítrico al 50 por 100 y no se agota nunca; sin embargo, los arrastres hacia el enjuague hacen que éstos contengan cantidades apreciables de ácido. La problemática que presenta el tratamiento de los enjuagues deriva del hecho de que en la etapa de neutralización de la depuradora físico-química no se eliminan los nitratos, ya que todas sus sales son solubles, lo cual representa un grave problema, especialmente en zonas con restricciones en cuanto al vertido de nitratos.

La práctica habitual consiste en alcanzar grados de dilución importantes que haga compatible la concentración de nitratos con los límites establecidos para su vertido.

Además de la problemática señalada, la reciclabilidad de los enjuagues está limitada por el hecho de que los baños de *desmutting* con nítrico tra-

bajan a temperatura ambiente y se diluyen progresivamente pero sin pérdida de nivel, con ello se produce un problema físico para la devolución del ácido recuperado.

La única posibilidad de reciclaje de los concentrados obtenidos pasa por la posibilidad de obtener un semiconcentrado de ácido nítrico que pueda ser valorizado en otros usos.

En esta tarea se plantea el uso de ósmosis inversa para reconcentrar parcialmente, hasta el límite del pH permitido por las membranas, las aguas de los enjuagues. Igualmente, como técnica alternativa se ha planteado la utilización de nanofiltración, que permite trabajar en valores de pH próximos a cero, a pesar de que las tasas de rechazo de los aniones monovalentes es baja para esta técnica.

Baños de anodizado con ácido sulfúrico

Es un baño de formulación muy simple, ya que está constituido exclusivamente por ácido sulfúrico en concentraciones del orden de 200 g/l. Su problemática responde a la de los procesos que se agotan progresivamente, en este caso por el aumento en la concentración de aluminio disuelto. El agotamiento se produce con cierta rapidez, ya que el límite de concentración de éste en el baño se sitúa en 18-20 g/l.

El tratamiento del baño agotado es sencillo, pues se trata en depuradora físico-química por medio de neutralización y precipitación. El único problema planteado es la gran cantidad de lodos que se generan en este tratamiento, ya que las elevadas concentraciones de sulfatos requieren el uso de lechada de cal para su reducción.

El planteamiento del proyecto LIFE es idéntico al realizado en el caso de los decapados de ácido sulfúrico (Parte I) y supone una solución muy aceptable, ya que la utilización de diálisis de difusión ácida permite el baño en unas condiciones de trabajo estables y, aunque no se consigue el vertido cero, sí que se alcanzan factores de minimización superiores a 10.

La diálisis de difusión ácida, como se ha indicado en el caso de los decapados, presenta grandes expectativas de incorporación en el sector por sus ventajas sobre las tecnologías al uso, como es el caso del retardo iónico.

En cualquier caso, las expectativas creadas están ligadas al coste de los componentes de esta técnica, funda-

Sin lugar a dudas, el proyecto LIFE sobre «Tecnologías de vertido cero en la industria de tratamientos de superficie» es un proyecto clave en el futuro desarrollo tecnológico y en el proceso de innovación del sector metalmeccánico.

mentalmente 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 de anodizado sulfúrico

La problemática que presentan las aguas de enjuague del anodizado sulfúrico es similar a la de los enjuagues que siguen a los decapados con ácido sulfúrico (ver Parte I); por tanto, el planteamiento realizado en este caso es idéntico al descrito en dichos casos, es decir, un pretratamiento para la precipitación del aluminio presente y la utilización de ósmosis inversa en el tratamiento de las aguas de enjuague con el fin de lograr su reutilización y la reconcentración del ácido arrastrado, que será conducido a la alimentación de la diálisis de difusión ácida. Al igual que en la etapa homologada de la Parte I, las fracciones que acumulan la mayor parte del aluminio y una parte del ácido sulfúrico serán tratadas en depuradora físico-química. Por último señalar que se plantea la utilización de la nanofiltración como técnica alternativa a la ósmosis inversa.

Enjuagues de baños de coloración electrolítica a base de sales de estaño

El baño de coloración electrolítica a base de sales de estaño presenta en su composición sulfato de estaño, ácido y un estabilizador que evita la oxidación del estaño divalente al tervalente.

El enjuague de este baño contiene los mismos componentes, aunque en forma diluida, y no constituye un vertido problemático, ya que se requiere una simple operación de neutralizado y precipitación.

El reciclaje de estas aguas se prevé problemático, ya que, al tratarse de un medio diluido, el estaño divalente se hidroliza con facilidad y da lugar a problemas de colmatación en las membranas utilizadas en la técnica propuesta, en este caso ósmosis inversa.

Baños de sellado con agua en ebullición

El sellado de la capa anódica es un proceso mediante el cual se colmata el poro de ésta por hidratación de la alúmina. El baño usado con mayor frecuencia es de agua desmineralizada en ebullición.

Durante el proceso de hidratación de los poros se expulsan hacia el exterior los restos contenidos en los mismos y constituidos fundamentalmente por sulfatos, acidez residual, alúmina, aluminio y sílice. La progresiva acidificación e incremento de conductividad llegan a inhibir el efecto aislante de la operación de colmatado y la inutilización del baño.

La adición de determinados taponantes, citrato o acetato amónico, retrasan la degradación del baño, pero no lo evitan, con lo que al final el baño de sellado se agota irremediablemente y debe de ser sustituido.

La restitución de los baños de sellado tienen un coste elevado debido al gran volumen de agua desionizada necesaria (10 m³ en adelante), y a la energía calorífica requerida para alcanzar el punto de ebullición en ellos.

El planteamiento del proyecto consiste en la separación en continuo de los contaminantes del baño mediante la aplicación de ósmosis inversa.

Este planteamiento representa, inicialmente, un problema, que es el de la temperatura límite de las membranas, que obliga a llevar la temperatura del sellado, antes de su tratamiento, hasta unos 25 °C, lo cual supone una pérdida casi total de las calorías del baño. La solución adoptada con-

siste en la implantación de un intercambiador de calor capaz de recuperar la energía calorífica del baño, permitiendo, tras el paso del mismo por el equipo de ósmosis inversa, su devolución a una temperatura que suponga una caída térmica moderada.

Las aguas de rechazo de la ósmosis inversa pueden ser reutilizadas en la alimentación de enjuagues no críticos de la línea: desengrases y satinados. Este sistema permite un ahorro muy importante frente a los procedimientos utilizados habitualmente y constituye un sistema que podría considerarse prácticamente como de vertido cero.

Baños de sellado en frío y enjuague de agua osmotizada

Algunas instalaciones incorporan procesos de sellado en frío con el fin de reducir los costes energéticos.

El sellado en frío es una solución salina a baja concentración de sales de níquel. Dado que la superficie del aluminio puede adquirir una tonalidad verde, se añaden ciertos productos capaces de cubrir esta coloración, fundamentalmente sales de cobalto y colorantes de tipo orgánico en niveles de ppm. Los arrastres al enjuague diluyen el baño y hacen necesarias reposiciones frecuentes, lo cual obliga al tratamiento de estas aguas en la depuradora físico-química.

El planteamiento del proyecto en este punto consiste en la recuperación de las sales, mediante ósmosis inversa, en niveles de concentración que hagan posible su dosificación discontinua y controlada al baño. Por otra parte, la reutilización del permeado como agua de aporte a la misma función de enjuague cierra el ciclo de reciclaje, con lo que se consigue el vertido cero del sistema.

RESULTADOS DE LAS TAREAS

B.1.A. Baños de desengrase ácido

Los baños de desengrase ácido 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 ventajas 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 aluminio no suponen una limitación para las membranas de grafito, contribuyendo, además, a romper parcialmente la emulsión de aceite y dando lugar a una mayor recuperación de tensoactivo.

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.

B.1.B. Enjuagues de desengrase ácido

Los enjuagues de los desengrases ácidos sí son tratables mediante la técnica de ultrafiltración, ya que la concentración micelar que contienen permiten obtener tasas de rechazo de tensoactivo del 95-98 por 100 y de retención de aceite superiores al 99 por 100. El pH del permeado obtenido es de 3,5, lo cual permite que las piezas de aluminio no sean atacadas al reutilizarlo como agua de enjuague.

Aunque el desengrase trabaja a temperatura ambiente, el efecto de



Piloto industrial de pervaporación con membranas hidrófilas e hidrófobas.

arrastré es muy importante, lo cual hace que puedan unirse el rechazo de la ultrafiltración de las aguas de enjuague con la alimentación de la microfiltración del propio desengrase.

La conclusión es que la combinación de técnicas de microfiltración para desengrasar ácidos y de ultrafiltración para sus aguas de enjuague constituye una técnica de vertido cero, ya que los aceites separados, una vez concentrados, pasan a constituir un residuo que debe ser gestionado externamente.

B.1.C.1. Baños de satinado de sosa

La diálisis de difusión alcalina presenta un rendimiento muy bajo, ya que sólo permite recuperar un 30 por 100 de la sosa.

El 70 por 100 de la sosa restante, que contiene la mayor parte del aluminio, debe ser tratado con una técnica auxiliar que permita retirar el aluminio por cristalización. Una vez conseguido este objetivo, se podrá realimentar la diálisis de nuevo.

El tratamiento del rechazo de la diálisis con un aditivo gelificante consigue unos resultados sorprendentes, hasta el punto de que suponen una alternativa de gran interés frente a la diálisis. De hecho, una de las principales conclusiones es que la técnica de diálisis de difusión alcalina pierde todo su interés frente a esta alternativa.

El replanteamiento supone abordar el problema en dos etapas: en primer lugar, debe provocarse la precipitación de la alumina, y en segundo lugar, realizar su separación por medio de microfiltración. De este modo se consigue la regeneración de un 85-90 por 100 de la sosa, con una eliminación del 65 por 100 del aluminio contenido en ella.

La minimización obtenida es consecuencia del elevado grado de regeneración del baño y de que, debido a ello, el baño de satinado puede trabajar a concentraciones de sosa muy inferiores a las nominales, consiguiéndose, además, unas condiciones de trabajo muy regulares.

Esta alternativa supone en sí misma un nuevo proyecto de desarrollo, que conviene tratar fuera del contexto del presente proyecto LIFE.

El interés de esta vía viene dado por la reevaluación que supone para un proceso industrial muy cuestionado en los últimos años, debido a los problemas de generación de lodos que ocasiona el tratamiento físico-químico de los baños de satinado.

B.1.C.2. Enjuagues de satinado de sosa

El reciclaje de las aguas posteriores al satinado de aluminio no es posible mediante técnicas de membrana, como ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa, debido a la deposición de aluminio sobre las membranas.

La disminución en el consumo de sosa, que permite la regeneración del baño de satinado mediante un proceso de cristalización-gelificación, permite minimizar los arrastres hacia los enjuagues.

Valorar los beneficios de un proyecto de este tipo es muy difícil, debido, en gran parte, a que hay miles de empresas que se pueden beneficiar de él. El beneficio puede llegar a ser incalculable si se ejecuta adecuadamente la fase de divulgación de sus resultados.

De este modo se reduce el consumo de agua de los enjuagues y, además, al evitar el arrastre de sólidos en suspensión, estas aguas alcalinas son perfectamente reutilizables en la neutralización de aguas de tipo ácido.

Como consecuencia, se reduce igualmente el dimensionado del módulo de neutralización de la depuradora físico-química y la generación de lodos; todo ello lleva a un incremento en el factor de minimización global para el satinado de aluminio y su enjuague.

B.1.D. Enjuagues procedentes del baño de desmutting con nítrico

La ósmosis inversa permite reciclar las aguas procedentes del enjuague del desmutting con ácido nítrico, aunque nunca en concentraciones superiores a las correspondientes a una razón de dilución de alrededor de 1.000, que, con un pH de 2, representa el límite de resistencia de las membranas de poliamida, tal y como se ha señalado en otros apartados. Estas circunstancias condicionan las características del rechazo que constituye una solución diluida de ácido nítrico.

Se concluye que, aunque la recuperación del ácido nítrico es viable, su reciclaje al proceso es inviable y sólo puede ser planteada la valorización del rechazo para usos distintos del original, circunstancia que condiciona la viabilidad del vertido cero.

Los ensayos de nanofiltración realizados han puesto de manifiesto que las tasas de rechazo del ácido nítrico son muy bajas: del orden del 40 por 100 para razones de dilución de 1.000, y del orden del 25 por 100, para razones de dilución de 500.

Por tanto, llegamos a la conclusión de que la nanofiltración no es una alternativa a la ósmosis inversa para el tratamiento de aguas de enjuague de desmutting con ácido nítrico.

B.1.E.1/2. Baños de anodizado con ácido sulfúrico y Enjuagues de anodizado sulfúrico

La diálisis de difusión ácida permite recuperar un 60 por 100 del ácido del baño de anodizado, evitando su agotamiento progresivo y, por tanto, su transformación en residuo peligroso. La solución recuperada permite trabajar en perfectas condiciones tras el aporte del 40 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 orden del 80. La solución de ácido recuperado contiene únicamente del orden del 5 por 100 del aluminio, que contamina el baño de anodizado.

Se concluye que la técnica de diálisis de difusión ácida permite mantener indefinidamente la vida de un baño de anodizado, aunque requiere aportaciones de ácido del 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 aluminio, debe ser tratada en depuradora mediante un proceso de neutralización y precipitación del hidróxido de aluminio. Se ha ensayado la aplicación de la técnica de electrodiálisis de tres compartimentos con membrana bipolar; sin embargo, los costes de la técnica no justifican su concurso como técnica complementaria para conseguir el vertido cero, ya que, además, sólo es posible recuperar del orden del 35 por 100 del ácido sulfúrico puro.

Por tanto, 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 alcanza un grado de minimización importante dados los volúmenes que se utilizan en las cubas de anodizado.

Por lo que se refiere a los enjuagues posteriores al baño de anodizado, 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.

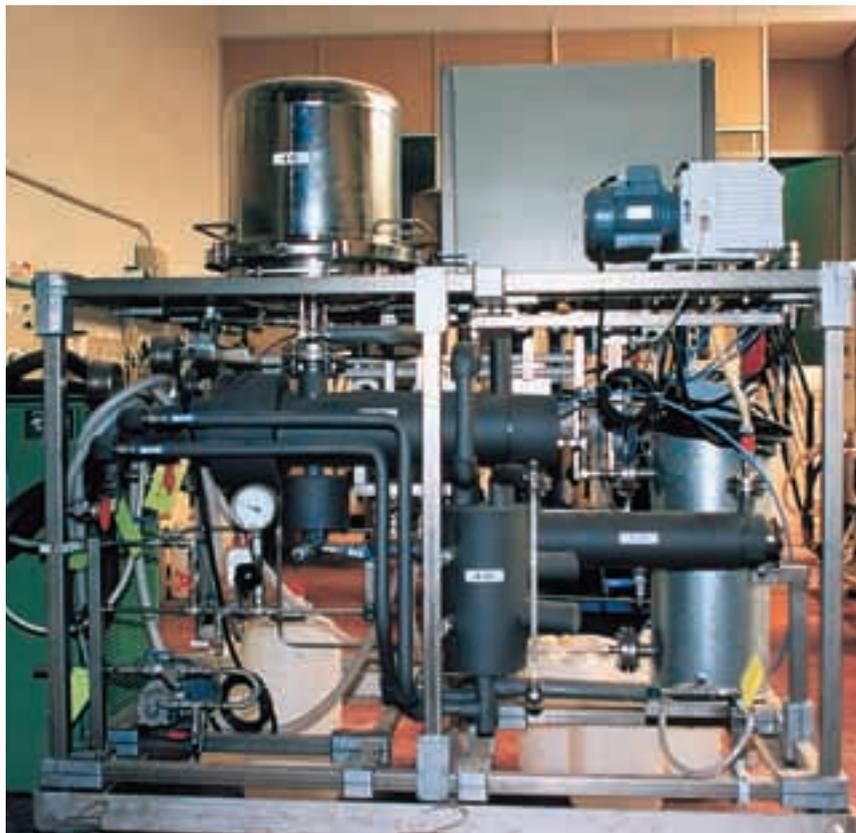
Como alternativa a la diálisis de difusión ácida se plantea el tratamiento de los enjuagues por medio de ósmosis inversa con el fin de utilizar el permeado como agua de enjuague, enviando el concentrado a la alimentación de la diálisis a modo de flujo mixto junto al propio baño de anodizado.

La aplicación descrita en el párrafo anterior hace necesario un proceso previo de neutralización del enjuague a pH = 5-6 para eliminar el aluminio contenido por precipitación. Esta neutralización tiene como finalidad salvaguardar las membranas, que quedarían inutilizadas si el aluminio precipitase sobre ellas.

Ello representa una desventaja frente al mismo proceso ensayado con decapados ácidos, ya que en el pH requerido para la precipitación cuantitativa del aluminio la solución resultante apenas presenta acidez que pueda ser reconcentrada mediante ósmosis inversa.

De este modo, la conducción del rechazo de la ósmosis hacia la alimentación de la diálisis pierde el interés que inicialmente se preveía.

La ósmosis inversa permite, en cambio, la recuperación del agua de enjuague posterior al baño de anodizado, previa neutralización y precipitación cuantitativa del aluminio, consiguiéndose un permeado de elevada calidad, con tasas de rechaza-



Piloto industrial de ultrafiltración, en versión antideflagrante, con membranas poliméricas y cerámicas.

zo del 95 por 100 para los sulfatos residuales.

No es posible alcanzar el vertido cero en las aguas de enjuague procedentes del baño de anodizado, pero sí lo es su regeneración y reutilización como agua de enjuague.

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, como consecuencia, la calidad del permeado empeora, no siendo posible su reutilización en los enjuagues.

B.1.F. Enjuagues de baños de coloración electrolítica a base de sales de estaño

El estaño presente en las aguas procedentes de los baños objeto de estudio en esta tarea se encuentra en suspensión, debido a que en ellas se produce precipitación de hidróxidos y sales de estaño (IV).

Simplemente, por medio de filtración es posible eliminar la materia en suspensión y disminuir la concentración de estaño (IV) hasta niveles que

hacen posible su reutilización como agua de enjuague de calidad adecuada. Sin embargo, la acidez creciente de estas aguas requiere purgas periódicas hacia la depuradora con el objetivo de realizar su neutralización.

El tratamiento de las aguas filtradas a través de ósmosis inversa o de nanofiltración no resulta factible, ya que las sales de estaño (IV) precipitan sobre la superficie de las membranas en forma de hidróxidos, produciendo su colmatación y, por tanto, su inutilización.

El vertido cero no resulta factible en las aguas de enjuague de los baños de coloración electrolítica a base de estaño, ya que no es posible incorporar ninguna de las técnicas de reciclaje propuestas en el proyecto.

B.1.G. Baños de sellado con agua en ebullición

El reciclaje del agua de sellado en ebullición por medio de la aplicación de ósmosis inversa es factible sólo si se resuelve el problema que supone el hecho de que la temperatura del agua que debe ser tratada excede,

en mucho, la temperatura máxima que son capaces de soportar las membranas.

En el sistema de tratamiento propuesto se ha solucionado la problemática citada en el apartado anterior por medio de la utilización de un intercambiador de calor, previo al equipo de ósmosis inversa, que permite adecuar la temperatura de entrada del baño a la entrada del equipo y reutilizar hasta el 90 por 100 de las calorías extraídas del fluido tratado para recalentar el permeado obtenido antes de su devolución al baño de sellado. El sistema requiere un pequeño aporte calorífico para devolver el baño a la temperatura de uso.

Por medio de la instalación descrita, un agua de sellado con una conductividad de 3.000 μs da lugar a un permeado con una conductividad inferior a 50 μs , que es totalmente reutilizable.

La ósmosis inversa permite reciclar completamente las aguas de sellado agotadas.

Por su parte, el rechazo de la ósmosis que contiene más del 99 por 100 del contenido salino del baño tratado es compatible con alguno de los enjuagues no críticos, que incorpora la línea de anodizado, como, por ejemplo, el baño de desengrase anterior al satinado con sosa, o en el propio enjuague del satinado. Esta opción permite el vertido cero y es mucho más económica que la incorporación de un sistema de evaporación al vacío para concentrar el rechazo hasta sequedad.

La ósmosis inversa permite alcanzar el vertido cero en los baños de sellado a ebullición. Además, permite conseguir un importante ahorro energético y hace innecesaria la evacuación de los mismos, ya que la aplicación técnica propuesta permite la eliminación, en continuo, de las sales contaminantes y el aprovechamiento del rechazo en otras etapas del proceso.

B.1.H. Baños de sellado en frío y enjuague de sellado

El reciclaje del enjuague posterior a un baño de sellado en frío mediante ósmosis inversa permite devolver las sales de níquel y cobalto al baño de sellado y reutilizar el permeado como agua de enjuague.

Dado que este tipo de baño trabaja con una concentración salina baja (5 g/l), es posible alcanzar concentraciones salinas compatibles con el baño mediante procesos de reconcen-

tración del rechazo por medio, a su vez, de ósmosis inversa.

Aunque el baño de sellado en frío trabaja a temperatura ambiente, se producen importantes pérdidas de volumen por arrastre de las propias piezas. El método de trabajo descrito permite reponer el nivel de baño mediante el aporte al mismo del rechazo de la ósmosis inversa.

La ósmosis inversa permite el vertido cero de las aguas de enjuague de los sellados en frío al hacer posible la reutilización del rechazo como aporte salino al propio baño de sellado y permitir el reciclaje del permeado como agua de aporte al enjuague.

RESULTADOS DEL BLOQUE C-1 INSTALACIONES DE LACADO PARA USOS DECORATIVOS

INTRODUCCIÓN

Problemas de contaminación presentados

Se presenta a continuación, de modo resumido, la problemática que suscita la gestión de los desengrases clorados agotados y las aguas procedentes de las cabinas de pintura, junto con los sistemas de tratamiento tradicionales, frente a las alternativas planteadas por el desarrollo de las aplicaciones propuestas a lo largo del proyecto.

Disolventes clorados agotados

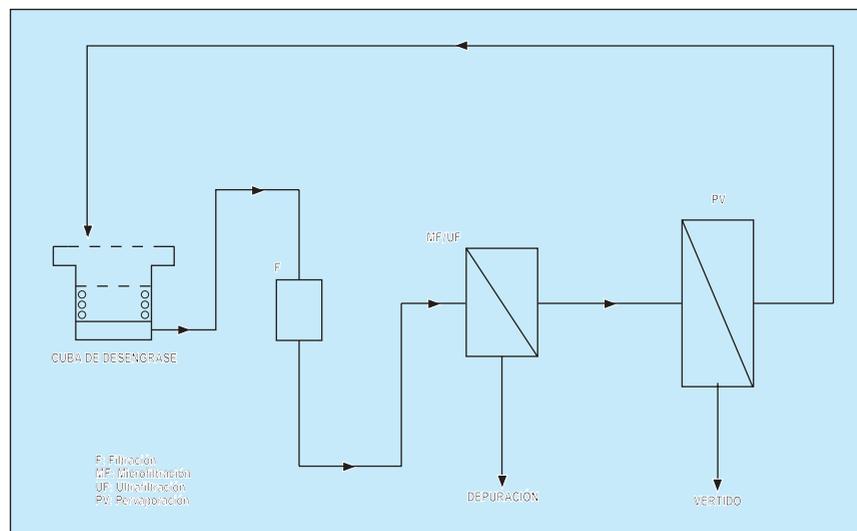
El sistema de desengrase por medio de solventes clorados es utilizado por su buen poder de disolución de aceites, grasas, ceras, pastas de pulir, etc. Las cubas de desengrase utilizan generalmente tricloroetileno u otros solventes, y en la actualidad disponen de sistemas de destilación capaces de separar fracciones ricas en suciedad de fracciones de solvente listo para reutilizar. El resto pastoso es gestionado externamente como residuo.

En el proceso descrito existen sistemas de condensación del solvente arrastrado por las piezas; sin embargo, la condensación de humedad ambiental provoca la incorporación de gotas de agua al solvente, y si éste no está adecuadamente estabilizado con aceptores ácidos se pueden formar pequeñas cantidades de ácido clorhídrico que atacará a las piezas.

Este problema se incrementa en talleres que utilizan el tricloroetileno en fase vapor como procedimiento de secado de piezas mojadas antes de su barnizado o lacado, ya que ocasiona volúmenes importantes de solventes no aptos para desengrasar piezas y que deben ser gestionados como un residuo de tratamiento complejo y costes elevados.

El proyecto plantea la recuperación y reciclaje de los solventes agotados en una instalación adecuada, siempre externa a la planta, que permita la recuperación de volúmenes importan-

TAREA C.1.A. TRATAMIENTO DE DISOLVENTES CLORADOS AGOTADOS ESQUEMA DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO PROPUESTO



tes por acumulación de partidas de distinta procedencia. El planteamiento se dirige hacia instalaciones de reciclaje de interés colectivo y plantea la utilización de la técnica de pervaporación con membrana hidrófoba para la deshidratación completa de los solventes, evitando los problemas que se derivan de la formación de mezclas azeotropas, consiguiéndose una aplicación de vertido cero.

Aguas procedentes de cabinas de pintura

Las cabinas de lacado/barnizado de pinturas líquidas por proyección electrostática incorporan un sistema de retención de las vesículas de pinturas sobrantes por arrastre en cortina de agua.

El agua utilizada se recoge en un depósito anejo y es recirculada hasta que alcanza unos valores de DQO que la inhabilitan para el uso descrito. El tratamiento más extendido de estas aguas consiste en la adición de floculantes, que permiten separar las resinas, sólidos y resto de componentes de la pintura y que posteriormente son gestionados externamente.

Esta práctica sólo resuelve parte del problema, ya que las aguas siguen conteniendo las mezclas de solventes que intervienen en la formulación de las pinturas e impiden su vertido. El escaso PCI (poder calorífico inferior) de la mezcla impide su incineración.

El proyecto LIFE plantea la recuperación y reciclaje de las aguas que contienen los solventes de modo que sea posible su reutilización en las condiciones iniciales. Para ello se ha previsto la utilización de pervaporación con membranas hidrófilas, que permiten la separación de los solventes orgánicos contenidos en el agua, con lo cual, si se obvia la etapa inicial de floculación, se conseguirá incorporar una técnica de vertido cero.

RESULTADOS DE LAS TAREAS

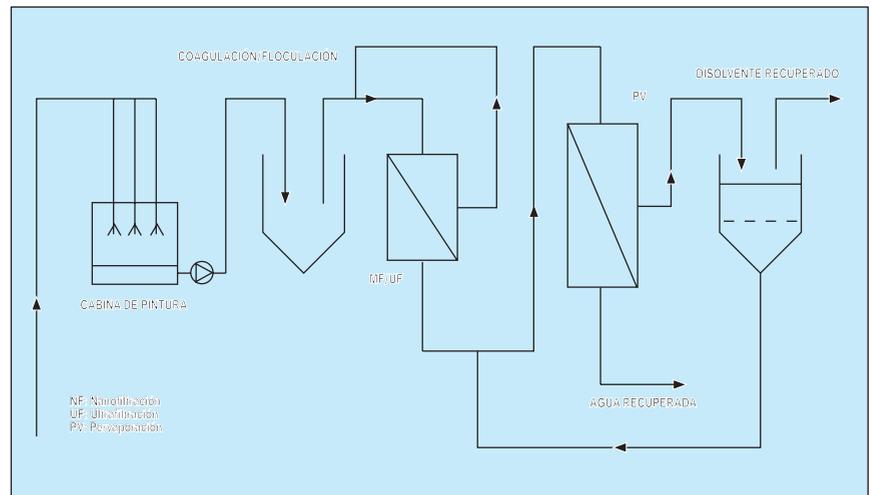
C.1.A. Tratamiento de disolventes clorados agotados

La pervaporación permite la eliminación de la mayor parte del agua contenida en los solventes clorados y, consecuentemente, es una técnica interesante para su regeneración.

La pervaporación, sin embargo, no permite la consecución de un tricloroetileno totalmente anhidro, y por ello deben ser caracterizados los conteni-

TAREA C.1.B. TRATAMIENTO DE AGUAS PROCEDENTES DE CABINAS DE PINTURA

ESQUEMA DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO PROPUESTO



dos en estabilizantes y aceptores ácidos para su posterior reposición.

Para obtener un tricloroetileno totalmente anhidro es necesario recurrir a otras técnicas, como es el caso de la destilación, por lo cual la pervaporación no puede competir con ella para esta aplicación.

Los costes inherentes a la pervaporación no son asumibles por empresas de tamaño mediano o pequeño, pero sí se presenta como una técnica de interés para gestores externos de residuos.

C.1.B. Tratamiento de aguas procedentes de cabinas de pintura

La pervaporación permite la separación y reciclaje de los solventes contenidos en el agua procedente de las cabinas de pintura, previa floculación y separación de los sólidos contenidos. Los resultados obtenidos son muy buenos en aquellos casos en los que los valores de DQO son muy elevados (del orden de 800 g/l), típicos de las aguas que recogen los restos de limpiezas de útiles e instalaciones con solventes. El rendimiento de la separación es en tales casos superior al 98 por 100.

Los resultados son peores en aquellos casos en que el valor de DQO es intermedio (del orden de 1-5 g/l), más propios de aguas con baja carga de restos de pintura. El rendimiento de la separación oscila entre el 30 y el 50 por 100 por término medio.

En todos los casos, el valor residual de DQO se encuentra lejos de los límites máximos de vertido y, dado que el rendimiento de la separación decae cuanto mayor es el contenido de agua de la mezcla, ello obliga a asociar técnicas de reconcentración (generalmente destilación o evaporación) para aumentar el valor de DQO y obtener un rendimiento mayor.

Por ello, la técnica de pervaporación no resulta de interés para las pequeñas y medianas empresas de tratamiento de superficies, ya que a sus limitaciones en el rendimiento hay que unir su elevado coste.

Sí resulta muy interesante para instalaciones con residuos de DQO muy elevada, caso de los fabricantes de pinturas, y donde la aplicación de la pervaporación permite recuperar las mezclas residuales de solvente-agua para su reaprovechamiento como materia prima.

Igualmente es una técnica de interés para la gestión externa de residuos de esta naturaleza, ya que permite incrementar el poder calorífico de los permeados de cara a su valorización energética.

En todos los casos, el agua separada tiene una DQO excesivamente elevada para pensar en la utilización de la pervaporación como técnica de vertido cero. La pervaporación, para el objetivo perseguido, siempre se comporta como una técnica de minimización con unos costes asociados excesivamente elevados para la mayor parte de las empresas de tratamiento de superficies. ■