

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 NOV. 1978

(19) ES	(11) NUMERO 469736	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 11 MAYO 1978	



ESPAÑA

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

(Case F 2410/mf)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 68084-A/77	(32) FECHA 12 Mayo 1.977	(33) PAIS Italia
--	-----------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D21/20; B01D13/00, 13/02	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "PERFECCIONAMIENTOS PARA LA DESCONTAMINACION DE LOS EFLUENTES ACUOSOS ACIDOS Y ALCALINOS DE UNA INSTALACION DE TRATAMIENTO GALVANICO"
--

(71) SOLICITANTE (S) FIAT Società per Azioni

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Corso Marconi, 10 TURIN (Italia)

(72) INVENTOR (ES) Mario MONTALTO - Luciano PLUCHINO

(73) TITULAR (ES) FIAT Società per Azioni
--

(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
--

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los efluentes acuosos (agua de lavado y soluciones de tratamiento agotadas) de una instalación galvánica contienen compuestos tóxicos, por lo cual la evacuación de los citados efluentes presenta problemas en el plano ecológico. Por otra parte, los compuestos disueltos en dichos efluentes son frecuentemente costosos y por consiguiente merecen ser recuperados.

Actualmente, muchos efluentes industriales son depurables por ósmosis inversa. Sin embargo, los efluentes procedentes de las etapas individuales de un tratamiento galvánico (cromado, cincado, cobreado, etc.) presentan valores pH fuertemente ácidos (inferiores a 1) o fuertemente básicos (superiores a 12) que conducen a una rápida degradación de las membranas semipermeables hasta ahora conocidas en las aplicaciones industriales de la ósmosis inversa. De hecho, para poder trabajar bien y durante mucho tiempo, las membranas conocidas (de acetato de celulosa) requieren un pH de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4,5. Una ventaja de la ósmosis inversa se encuentra en el hecho de que la fracción depurada es relativamente grande con respecto al total del líquido tratado, incluso si se opera a presiones que no sean altas. Sin embargo, la ósmosis inversa no resuelve, como tal, la cuestión de la recuperación de los componentes de alto valor de los efluentes.

Según la presente invención, el problema de la descontaminación de los efluentes acuosos de una instalación de tratamiento galvánico, con la recuperación de los componentes de gran valor, queda resuelto por medio de un proceso compuesto de ósmosis inversa y de electrodiálisis.

Mas exactamente, la invención aporta un proce-

dimiento para la descontaminación de los efluentes acuosos ácidos y alcalinos de una instalación de tratamiento galvánico, caracterizado esencialmente por las operaciones de mezclar el efluente ácido y el efluente alcalino para obtener una solución de partida que tenga un pH de 3,5 a 4,5; someter la citada solución a la ósmosis inversa para obtener agua esencialmente pura y una solución contaminada concentrada; y recuperar de la citada solución concentrada los metales contenidos en la misma por electrodiálisis.

Según una forma ventajosa de realización, una parte de la citada solución concentrada es reciclada a la mezcla de los dos efluentes, de modo a conservar el valor TDS de la citada solución de partida entre 0,75 y 20 g/litro.

En la práctica, los dos efluentes pueden estar constituidos únicamente por las aguas de lavado de las piezas, el volumen de las cuales frecuentemente asciende a varios m³/hora y que proceden respectivamente de los tratamientos alcalinos de desengrasado y de los tratamientos ácidos galvanicos tales como por ejemplo el decapado, el niquelado o el cobreado ácido. Sin embargo, según una forma ventajosa de realización de la invención, para obtener la anteriormente citada solución de partida con un pH de 3,5 a 4,5 es conveniente mezclar juntos posiblemente la totalidad de los volúmenes originales de las aguas de lavado ácidas y alcalinas, y adicionar a la mezcla obtenida los baños ácidos y/o básicos agotados de la anteriormente citada instalación, en proporciones elegidas de modo a obtener el citado pH. Es evidente que al mantenimiento del citado pH contribuye también el reciclado, anteriormente citado, de la solución impura concentrada obteni-

da en la ósmosis inversa.

Operando del modo anteriormente descrito, es posible hacer funcionar la etapa de la ósmosis inversa a una presión tan solo moderadamente alta, del orden de 40 -
5 50 atm, en tanto que simultáneamente la cantidad de la solución impura concentrada a tratar por electrodiálisis permanece relativamente pequeña (típicamente menos de 1/20 de la suma de los efluentes de origen), por lo cual tanto la electrodiálisis como los eventuales tratamientos finales
10 resultan sumamente facilitados y económicos.

La electrodiálisis sirve principalmente para recuperar los metales costosos, o eventualmente todos los metales contenidos en los efluentes. Esto puede ser realizado preferentemente con la utilización de una sola
15 membrana permo-selectiva y más exactamente, de una membrana catódica, en la célula de separación o en cualquiera de las células (por ejemplo, dispuestas en serie en compartimientos del flujo de la solución impura). De este modo, - los metales se depositan sobre el cátodo o los cátodos, en tanto que la solución anódica pasa al tratamiento final.
20 El tratamiento final consiste típicamente en la neutralización de los ácidos o de los compuestos ácidos presentes, con una precipitación eventual. Sin embargo, existen casos en los cuales la solución anódica que sale de la electrodiálisis está prácticamente constituida tan sólo de ácido sulfúrico acuoso; un tratamiento final de neutralización y de precipitación puede ser supérfluo entonces, por cuanto el ácido sulfúrico acuoso obtenido puede ser utilizado en otro sitio (particularmente, reutilizado en la misma instalación de tratamiento galvánico).
25 Es evidente entonces que el único efluente final en el proceso según la inven-
30

ción es el agua depurada en la etapa de ósmosis inversa, y que esta agua depurada puede ser reciclada ventajosamente a la instalación de tratamiento galvánico, particularmente a las etapas de lavado de las piezas.

5 En los dibujos adjuntos,
 - la figura 1 es un esquema del procedimiento según la invención, y
 - las figuras 2 y 3 ilustran conjuntamente una forma de realización del procedimiento aplicado a una instalación de cromado decorativo electrolítico.

10 En la figura 1, los efluentes ácido y alcalino son transportados por las tuberías 10, 12, respectivamente a un recipiente de mezcla 14 a través de válvulas de regulación 16, 18. El pH del efluente ácido es inferior a 3,5 y en general inferior a 1. Este efluente puede estar constituido únicamente por las aguas de lavado ácidas, o bien por una mezcla de las citadas aguas con por lo menos un baño agotado de tratamiento galvánico ácido. El pH del efluente alcalino es generalmente superior a 12, y este efluente puede estar constituido únicamente por las aguas de lavado alcalinas o bien por una mezcla de las citadas aguas con por lo menos un baño alcalino agotado de desengrasado o de otro tratamiento. Las proporciones mutuas de los dos efluentes están controladas por un medidor de pH 20, dispuesto en la tubería de descarga 22 del recipiente 14, de modo que el pH de la solución que sale del recipiente sea constantemente de 3,5 a 4,5. Los eventuales productos sólidos de reacción de los dos efluentes en el recipiente 14 son eliminados por un filtro 24 interpuesto en la tubería 22; eventualmente, entre el filtro y el recipiente puede ser intercalado un decantador. El filtrado es bom

beado a presión (por ejemplo 40 atm) a una célula o grupo de células de ósmosis inversa, que posee dos conductos de descarga 28, 30. Por el conducto 28 se descarga agua esencialmente pura que tiene un TSD de aproximadamente 0,01 - 0,005 g/litro, que puede ser reutilizada en la instalación galvánica, como ya se ha dicho. A través del conducto 30 se descarga una solución concentrada que posee un TDS de aproximadamente 150 - 250 g/litro. Una parte de esta solución puede ser reciclada al recipiente de mezcla 14 a través de un conducto de reciclado 32, controlado por una válvula de regulación 34. La parte restante es enviada a un grupo de electrodiálisis 36 para la recuperación de los valores metálicos indicados sencillamente con Me1, Me2,..... Me5. Preferentemente se utiliza una multiplicidad de células recorridas en serie por el líquido y que trabajan con potenciales crecientes para recuperar los metales individuales separadamente sobre correspondientes cátodos de conformidad con sus potenciales electrolíticos. Se pueden así recuperar sucesivamente Cu, Ni, Zn, Cd, etc. Típicamente, en la práctica, la concentración de los iones metálicos en la entrada del sistema 36 es de 15 a 40 g/litro en tanto que la concentración a la salida es de sólo 0,1 - 0,5 g/litro. El líquido que es descargado del sistema 36 es enviado a un recipiente 38, en el cual es neutralizado (por ejemplo, por adición de cal) y decantado. El precipitado es extraído por la descarga 40, en tanto que el líquido clarificado puede ser descargado en este momento al sumidero a través de la descarga 42.

En la figura 2, con 50 se indica conjuntamente una instalación para el cromado decorativo de piezas de hierro. La instalación comprende de modo de por sí conocido

una sección de desengrasado 50A, una sección 50B de decapado, primer níquelado, cobreado ácido y segundo níquelado, y una sección 50C de cromado. La sección 50A implica el empleo de baños alcalinos, para el desengrasado anódico y catódico y por consiguiente suministra afluentes alcalinos constituidos por las aguas de lavado y por los baños agotados. En cambio, la sección 50B opera como es sabido con baños fuertemente (pH 1) y los efluentes están constituidos por baños agotados y por aguas de lavado ácidas. La presente invención se aplica ventajosamente a tratamiento de los efluentes de las secciones 50A y 50B, por lo cual la sección 50C no será tenida en cuenta.

Las aguas de lavado alcalinas, con un volumen conjunto de por ejemplo 32 litros/min, son enviadas a través de un conducto 52 a un depósito de almacenamiento 54, en tanto que las aguas de lavado ácidas, con un volumen por ejemplo de 48 litros/min son enviadas a través de un conducto 56 a un recipiente de almacenamiento 58. Los baños alcalinos agotados son descargados por el conducto 60 y recogidos en un depósito 62; de modo análogo, los baños ácidos agotados son descargados por el conducto 64 y recogidos en un depósito 68. Los valores TDS en los recipientes de almacenamiento 54 y 58 son de 0,35 g/litro y 1 g/litro respectivamente. Ambas aguas de lavado (ácidas y alcalinas) son alimentadas continuamente a un recipiente de mezcla 70 a través de válvulas 58A, 54A, controladas por un medidor de pH 72 dispuesto en el conducto 74 de descarga del recipiente 70. En el ejemplo en cuestión, en el recipiente 70 se obtiene un pH de aproximadamente 3,8 mezclando los volúmenes totales de las dos aguas, y la mezcla obtenida presenta un TDS de aproximadamente

0,75 g/litro. A través del conducto 74 salen por consi-
guiente 81,2 litros/min de solución hacia otro recipien-
te de mezcla 76, al cual son alimentados los baños agota-
dos desde los depósitos 62, 68 a través de válvulas de -
5 regulación 62A, 68A. Estas válvulas están controladas por
un medidor de pH 78 situado en el conducto 80 de salida
del recipiente 76, de modo que el líquido en este recipien-
te tenga un pH de 3,5 a 4,5 y un contenido TDS de 0,75
a 20 g/litro. Esto se obtiene típicamente con un cau-
10 dal de 0 a 2 litros/min de baño alcalino agotado, por lo
cual al recipiente 76 afluyen conjuntamente 81 a 83 litros/
min de líquido. A esto se añaden además de 0 a 40 litros/
min de solución concentrada de reciclado, que tiene un TDS
de 20 g/litro, alimentados por el conducto de reciclado 82
15 y la válvula de regulación 84, como se aclarará mejor a con-
tinuación. El excedente de los baños agotados recogidos en
los recipientes 62 y 68 es introducido directamente en el
grupo electrodiálizador por medio del conducto 94. A tra-
vés del conducto de descarga 80 sales por consiguiente 81
20 a 120 litros /min de líquido que posee un TDS de aproxi-
madamente 15 g/litro. Este líquido es bombeado a una bom-
ba 86 a través de un filtro 88, por ejemplo de polipropi-
leno con un diámetro de poro de 3 micrones, a un sistema
de células de ósmosis inversa 90. El sistema puede estar
25 constituido por ejemplo por cuatro módulos DDS tipo 40-28.
8-2 con membrana HY995 (fabricados por The Danish Sugar
Corporation Ltd.). Operando con una presión de 40 atm
se obtienen del sistema 90 de ósmosis inversa de 78 a 110
litros/min de agua depurada que presenta un TDS de tan só-
30 lo 0,02 g/litro y de 3 a 43 litros/min de solución impura
concentrada poseyendo un TDS de aproximadamente 10 g/li-

tro. El agua depurada es reciclada a través del conducto 82 para su utilización en la instalación 50, en tanto que la solución concentrada es descargada a través de un conducto 94, desde el cual se ramifica el conducto de reciclado 82 ya mencionado anteriormente, con lo cual son reciclados de 0 a 40 litros/min de solución concentrada.

Los restantes 3 litros /min prosiguen a lo largo del conducto 94 al grupo electrodiálizador representado esquemáticamente en la figura 3.

Dado que los metales que deben ser recuperados (en el caso específico descrito) son dos: cobre y níquel, el grupo electrodiálizador de la figura 3 comprende dos únicas células indicadas con C-1 o C-2, dispuestas hidráulicamente en serie. Cada célula una membrana aniónico-selectiva M, que divide la célula en dos compartimentos: el anódico SA y el catódico SC. Los ánodos AN-1, AN-2, dispuestos en los compartimentos anódicos, están constituidos por placas de titanio platinado. El cátodo CT-1 de la célula C-1 está constituido por una placa de cobre, en tanto que el cátodo CT-2 de la célula C-2 está constituido por una placa de níquel. La célula C-1 opera a una tensión de 2,5 a 3 Voltios de corriente continua, en tanto que la célula C-2 trabaja a una tensión de 6 - 8 Voltios corriente continua; la densidad de la corriente en la célula C-1 y C-2 es de 350 mA/dm^2 y 700 mA/dm^2 respectivamente.

La solución que llega por el conducto 94 contiene típicamente alrededor de 2 g/litro de iones Cu y aproximadamente 4 g/litro de iones Ni y es introducida en el compartimento catódico de la primera célula C-1. El cobre metálico se deposita sobre el cátodo CT-1, en tanto que los aniones (constituidos esencialmente por iones SO_4) atraviesan la membrana M para concentrarse en el líquido de lavado que

aniones (constituidos esencialmente por iones SO_4) atraviesan la membrana M para concentrarse en el líquido de lavado que fluye en el departamento anódico de la célula. La solución que abandona el departamento catódico de la

5 célula C-1 es enviada al departamento catódico de la célula C-2; esta solución contiene tan sólo aproximadamente 20 p.p.m. de iones Cu, en tanto que el contenido de Ni es todavía de 4 g/litro. Entretanto, el líquido de lavado que se descarga del departamento anódico de la célula

10 C-1 es enviado al departamento anódico de la célula C-2. Sobre el cátodo CT-2 se deposita níquel metálico y se separan también los residuos de cobre, en tanto que otras cantidades de aniones pasan a través de la membrana M al departamento anódico de la célula C-2. Por el conducto

15 de salida 100 del departamento catódico SC de la célula C-2 se descarga prácticamente la totalidad del caudal de líquido alimentado a través del conducto 94, es decir, 3 litros/min; pero este líquido de descarga contiene sólo 80 p.p.m. de iones Ni, en tanto que el Cu queda totalmente

20 ausente. Una parte de este líquido, y precisamente 0,5 litro/min, es derivada del conducto 100 a través de un conducto 102, siendo enviada a la entrada del compartimento anódico de la primera célula C-1 en función del líquido de lavado del ánodo. Después de haberse enriquecido de aniones

25 en los dos compartimentos anódicos, el líquido de lavado es descargado de la célula C-2 a través de un conducto 104. Estos dos conductos de descarga 100 y 104 se dirigen a un recipiente colector 106. Generalmente, el recipiente

30 106 serviría para la neutralización y la decantación, igual que el recipiente 38 de la figura 1. Pero, en el caso específico que aquí se considera, el líquido que se

recoge en el recipiente 106 está constituido por ácido sulfúrico diluido impuro. Por consiguiente, en vez de neutralizarlo, es conveniente enviarlo a través de un conducto 108 a un depósito de almacenamiento para la sub-
5 siguiente reutilización, o bien a un equipo de depuración y concentración, para obtener ácido sulfúrico técnico con centrado.

Se entiende que la invención no está limitada a las únicas formas de realización anteriormente
10 descritas. Particularmente, la ósmosis inversa puede ser realizada en dos o más etapas, distintamente combinadas entre sí y operando a presiones convenientemente elegidas para los fines de eficiencia y de economía óptimos. Además, haciendo referencia a la figura 2 por ejemplo, cuan-
15 do los volúmenes totales de las aguas de lavado pueden ser mezcladas juntas dando inherentemente un pH de 3,5 a 4,5, las válvulas de regulación 54A, 58A y el medidor de pH 72 pueden ser omitidos, siendo suficiente la regulación aporta-
20 da a continuación por las válvulas 62A, 68A o por el medidor de pH 78, de los flujos de los baños agotados. Por consiguiente, es evidente que numerosas modificaciones pueden ser realizadas en la práctica sin por ello salirse del espíritu de las reivindicaciones que siguen.

= . =

25

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

30

1.- Procedimiento para la descontaminación de los efluentes acuosos ácidos y alcalinos de una ins-

5 talación de tratamiento galvánico, caracterizado por las operaciones de: mezclar el efluente ácido y alcalino para obtener una solución de partida con un pH comprendido entre 3,5 y 4,5; someter dicha solución a osmosis inversa para obtener agua sustancialmente pura y una solución concentrada; y recuperar de dicha solución concentrada los metales en ésta contenidos mediante electrodiálisis.

10 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque una parte de dicha solución concentrada se recicla a la mezcla de los dos efluentes para mantener el valor TDS de la solución de partida entre 0,75 y 20 g/litro.

15 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los efluentes están constituidos por agua de lavado.

20 4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la solución de partida con el pH entre 3,5 y 4,5 se obtiene mezclando entre sí todos los volúmenes originales del agua de lavado y adicionando a la mezcla obtenida los baños ácidos y/o básicos agotados, de dicha instalación, en proporciones elegidas de modo que se obtenga dicho pH.

25 5.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución anódica resultante de la electrodiálisis se somete a tratamientos de neutralización o precipitación.

30 6.- Procedimiento para la descontaminación de los efluentes acuosos ácidos y alcalinos de una instalación de tratamiento galvánico.

Según se describe y reivindica en la

presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 11 MAYO 1978.

p.a.

p.p. LAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

mc.

FIG. 1

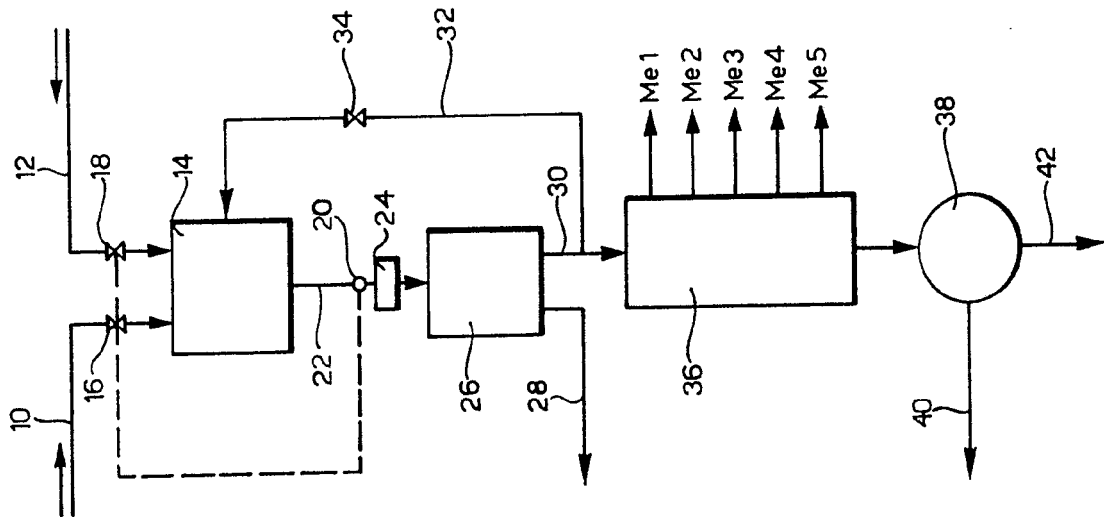


FIG. 2

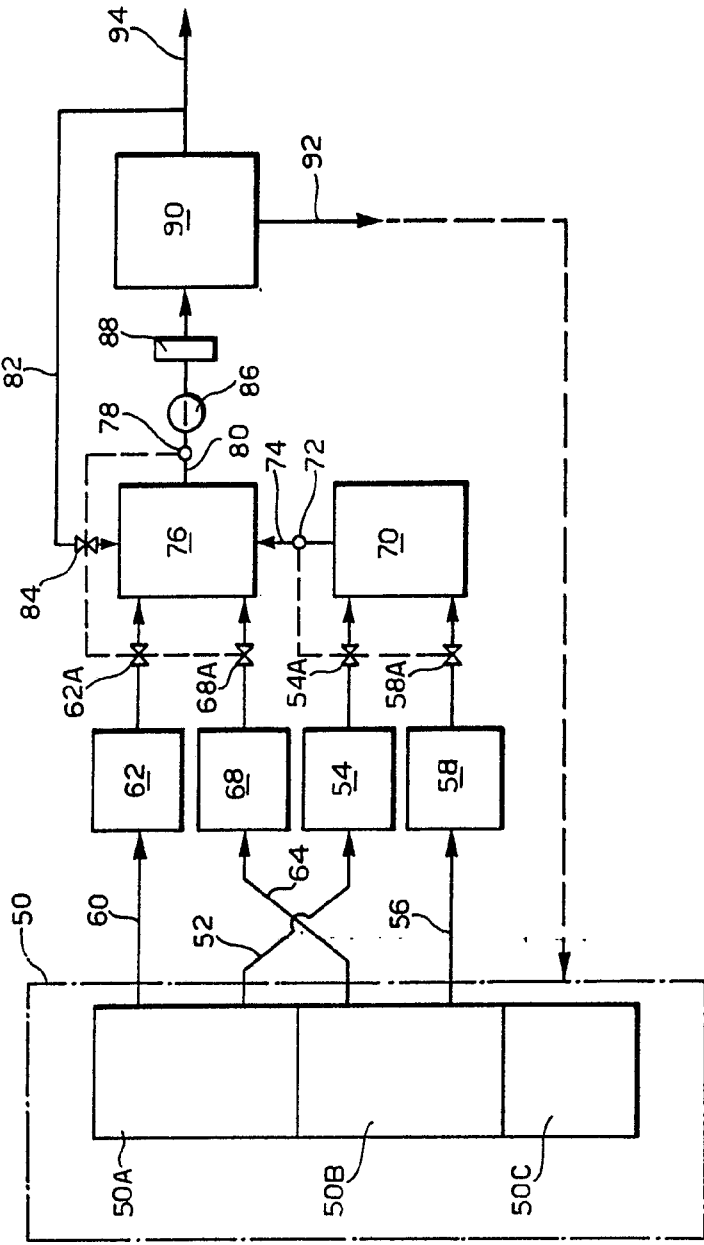


FIG. 3

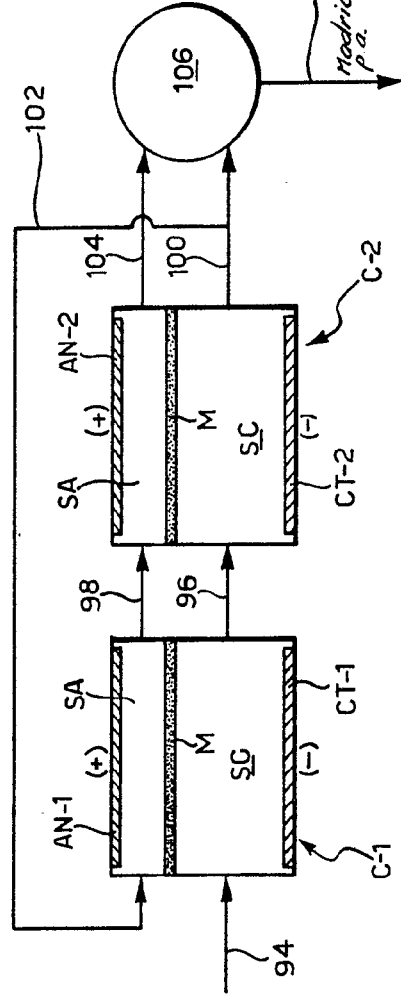


FIG. 1

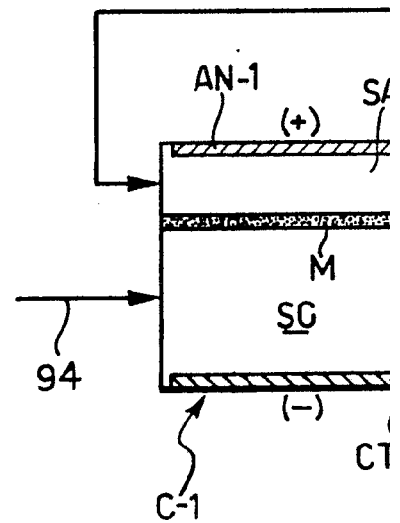
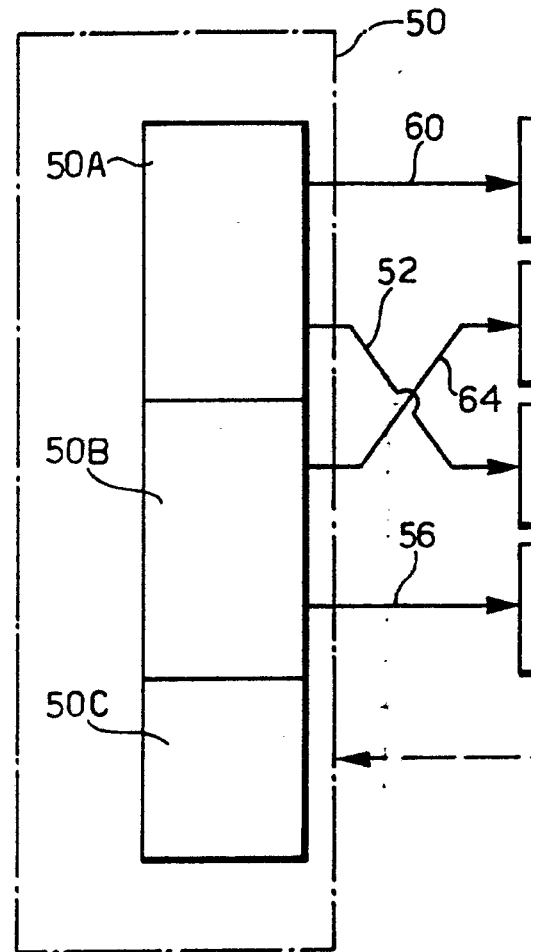
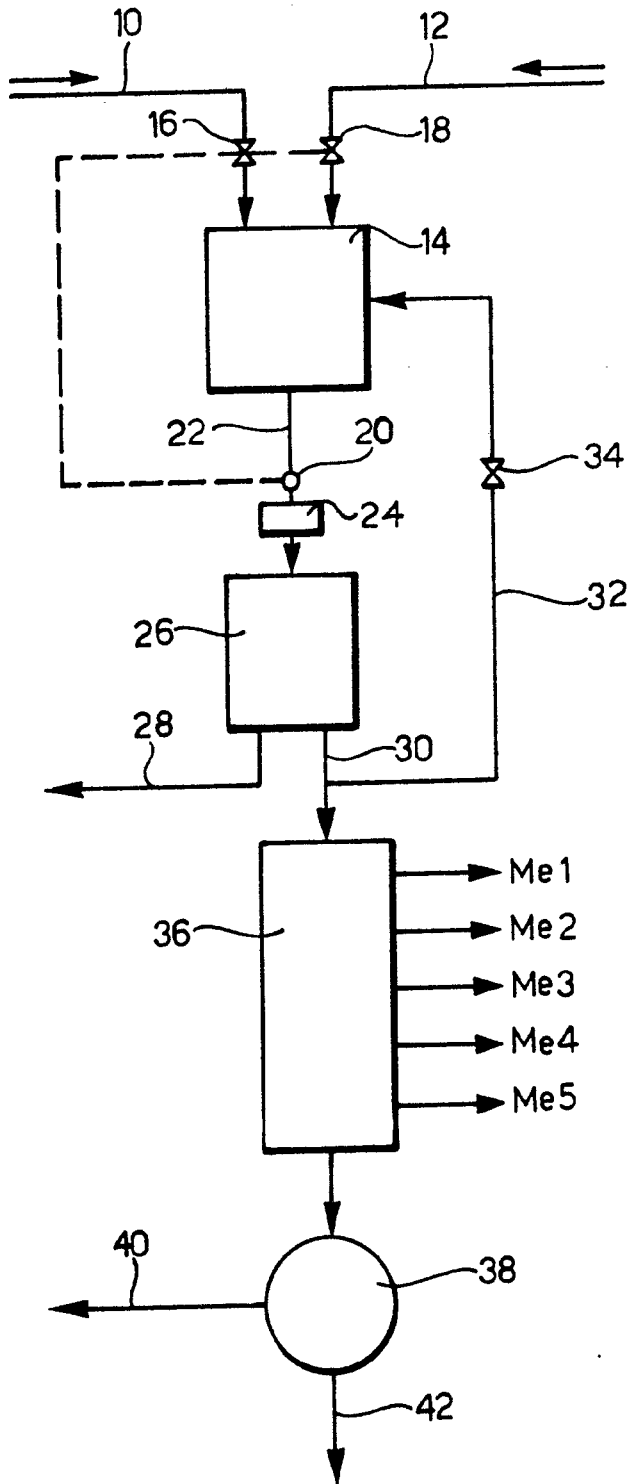


FIG. 2

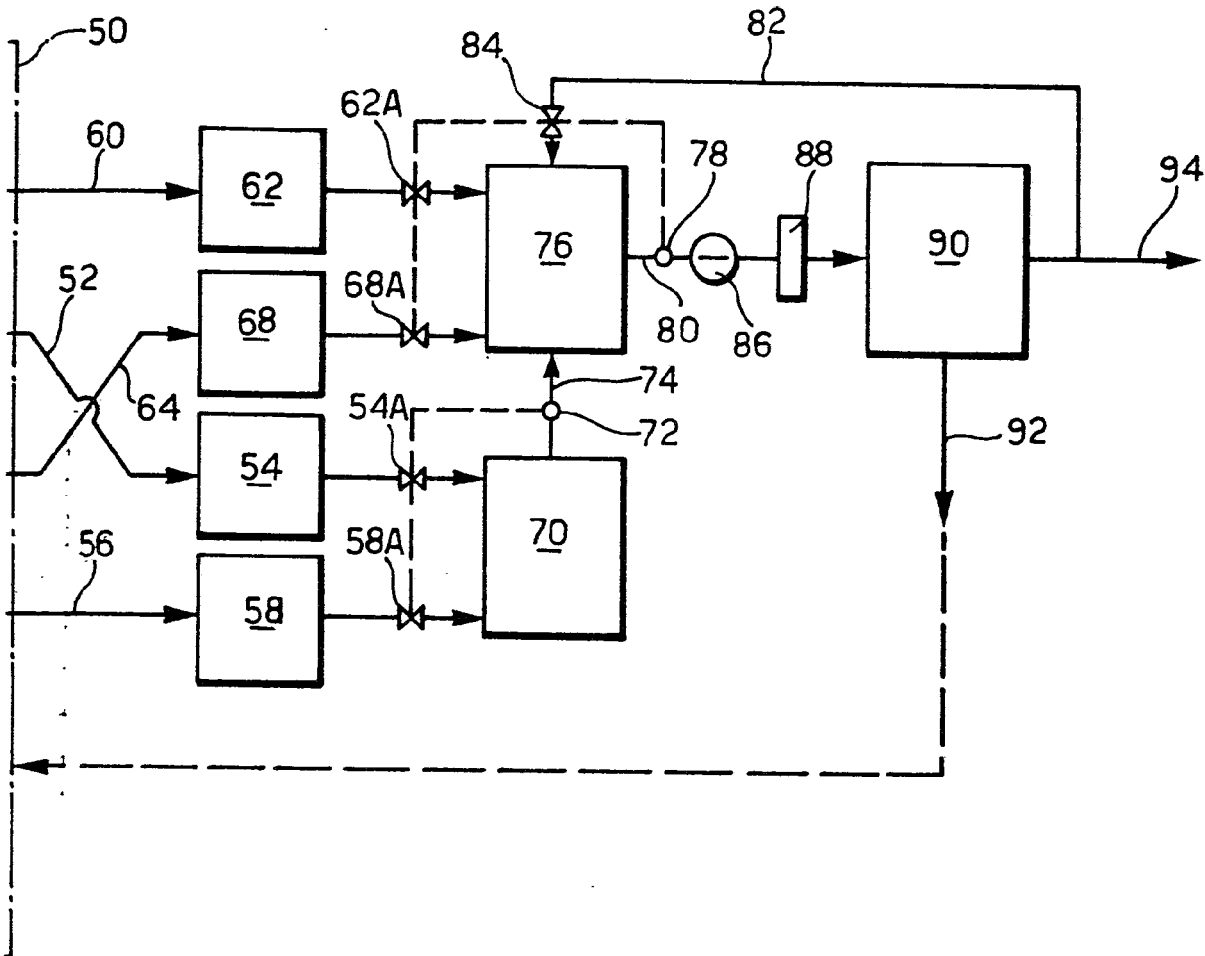
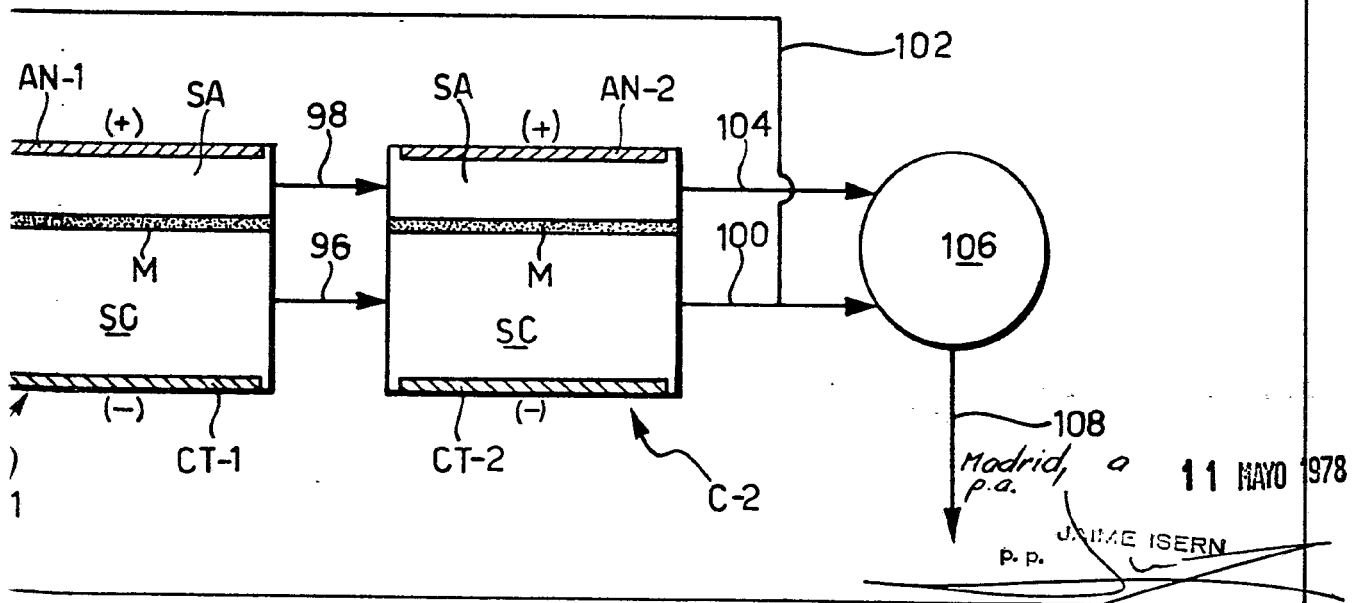


FIG. 3



Madrid, a 11 MAYO 1978
 p. p. J. NIETO ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO