

20150



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**TRATAMIENTO DE EFLUENTES EN LA
INDUSTRIA DE LOS ACABADOS METALICOS**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
DULCE MARIA MARILES AGUIRRE

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1 9 8 8



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

INTRODUCCION

CAPITULO I

PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACION.

1.1) Límites de Descarga.	5
1.2) Reglamento.	9

CAPITULO II

LA INDUSTRIA DE LOS ACABADOS METALICOS

2.1) La Limpieza.	12
2.2) Las Soluciones de Recubrimiento.	14
2.3) Enjuague.	19
2.4) Evitar Pérdidas de Solución.	30
2.5) Elección de los Sistemas de Enjuague	35

CAPITULO III

MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y RECUPERACION

3.1) Separación de Flujos.	40
3.2) Métodos Generales de Tratamiento.	43

3.3) Tratamiento Químico.	48
3.4) Evaporación.	58
3.5) Osmosis Inversa.	60
3.6) Diálisis y Electrodiálisis	61
3.7) Métodos Electroquímicos.	63
3.8) Intercambio Iónico.	64
3.9) Recirculación Controlada.	69

CAPITULO IV

TRATAMIENTO CON INTERCAMBIO IONICO

4.1) Razones para Elegir Intercambio Iónico.	71
4.2) Consideraciones Preliminares de Diseño.	75
4.3) Tratamiento y Recuperación de Niquel.	76
4.4) Tratamiento y Recuperación de Cromo.	80
4.5) Tratamiento y Recuperación de Zinc.	87
4.6) De los Efluentes Acidos y Alcalinos.	91

CAPITULO V

ASPECTO ECONOMICO

A) Tratamiento Químico.	93
5.1) Costo de Reactivos.	93
5.2) Rentabilidad de la Inversión.	96
5.3) Gastos Anuales de Operación.	98
B) Intercambio Iónico.	99

5.4) Costo de Tratamiento.	100
5.5) Costo del Equipo.	101
5.6) Gastos Anuales de Operación.	104
RESUMEN.	106
CONCLUSIONES.	108
BIBLIOGRAFIA.	110

INTRODUCCION

El desarrollo que se ha venido dando en nuestro país, junto con sus beneficios acarrea también una serie de problemas de los cuales no podemos olvidarnos ni dejar de ver. Entre estos se encuentra el de la escasez del agua y el de su contaminación. Agua contaminada es la que proviene del uso industrial, comercial, agrícola, pecuario, municipal o de cualquier otra índole, ya sea pública o privada y que por tal motivo ha sufrido degradación o alteración en su calidad original. El agua que por aumento en la concentración de sales, turbiedad, aparición de color o sabor alguno, presencia de olor o de cualquier sustancia tóxica, proviene de operaciones industriales se llama desecho industrial. Dichos efluentes, deben llevar al igual que todas las aguas contaminadas, un tratamiento antes de su descarga para evitar cambios y daños en el balance biológico de la corriente receptora o para que pueda usarse posteriormente.

La descarga de desechos industriales en los ríos, afecta principalmente corriente abajo, ya que ahí se acumulan altas concentraciones de sustancias contaminantes que en casos extremos pueden destruir la vida acuática y silvestre.

En una nueva fábrica, se debe tomar en cuenta para la elección del sitio de instalación, la relación entre el desecho industrial, el agua que lo recibirá y el costo del tratamiento que se desea aplicar, ya que dicho costo forma parte del gasto total de producción.

El ramo de los acabados metálicos está entre los que producen desechos industriales más tóxicos, aunque estén en cantidades relativamente pequeñas. Clásico ejemplo es la presencia de cianuros en las aguas procedentes de los baños y enjuages de Galvanizado, de Cobre, Oro, Plata, etc, que al mezclarse con un ácido forman ácido cianhídrico cuyos vapores son mortales. El ingerir aún pequeñas cantidades de cianuros puede causar serias lesiones e inclusive la muerte. Entre otras sustancias dañinas procedentes de dichos efluentes pueden citarse los cromatos, el plomo, los ácidos y álcalis, etc.

Se tiene contaminación por sólidos en suspensión principalmente en las soluciones en las cuáles las sales son poco solubles a temperatura ambiente (por ejemplo en los baños de níquel) o cuando al cambiar el pH de la solución, se está provocando la formación de óxidos insolubles o partículas coloidales que causan turbiedad.

La contaminación por temperatura queda eliminada, ya que aunque las temperaturas de los baños pueden tener hasta 70° C, los enjuagues son generalmente a temperatura ambiente.

El tratamiento consiste en eliminar en lo posible todas las formas de contaminación enunciadas anteriormente.

Una secuencia lógica para determinar un tratamiento de efluentes es:

- 1.- Identificar primero los límites de descarga de material contaminante que se desearía tener y conocer los límites de descarga fijados por las autoridades.
- 2.- En base al punto anterior investigar las técnicas de tratamiento de efluentes que podrían aplicarse de acuerdo con el tipo de contaminación que se quiera eliminar.
- 3.- Conocer las limitaciones y ventajas de tales técnicas y escoger la más adecuada.

En el presente trabajo se propone una técnica de tratamiento de efluentes procedentes de tinas de enjuagues de acabados metálicos y también se sugieren alternativas para el ahorro de agua y sales.

Realmente ningún tratamiento de efluentes es conveniente desde el punto de vista económico, pero sabiendo que por ley debe hacerse, se ha de escoger el menos costoso.

CAPITULO I

PREVENCION DE LA CONTAMINACION

1.1) Limites de Descarga.

Se ha discutido mucho sobre límites de descarga razonables, la tendencia de las autoridades es tratar de aplicar límites lo más estrictamente posible, de acuerdo con la tecnología actual, de tal modo que el balance ecológico de los ríos quede completamente inafectado, o en todo caso dar la mínima carga para aguas de alcantarillado.

Al hablar de límites de descarga en conexión con tratamiento de efluentes se debe tomar en cuenta los siguientes puntos:

Primero, en general el elegir límites severos implica tratamientos más costosos y complicados. Segundo, la factibilidad práctica de llevar acabo un límite sin dilución simple depende finalmente de las características de la técnica utilizada.

De cualquier modo la remoción de metales pesados en solución, generalmente se lleva a cabo por precipitación de un compuesto insoluble, el cuál es normalmente un hidroxido. Aquí la dificultad estriba en que éstos materiales insolubles son de

hecho apreciablemente solubles. Este efecto se muestra para algunos metales tóxicos en las figuras (1.1) y (1.2).

Los datos de las gráficas fueron obtenidos por filtración del hidróxido metálico precipitado después de agregar hidróxido de Calcio o de Sodio. En la solución de enjuague se determinó el contenido de metal antes y después de la precipitación por métodos volumétricos. Es interesante notar que los valores de pH para lograr una mínima solubilidad varían de un metal a otro y en algunos casos son muy altos.

Cabe notar que los datos obtenidos en estas dos figuras no son siempre aplicables, ya que cambian de acuerdo a las condiciones en que se lleve a cabo la precipitación, por ejemplo la temperatura, la composición del efluente, el tiempo, etc.

Se pueden presentar serias dificultades si se toman límites muy severos para especies aniónicas tales como Sulfatos, Cloruros, Nitratos y también para sales totalmente disueltas. El problema es que en última instancia no es posible eliminar estas especies, más que sustituyéndolas por otras. Por ejemplo, si el límite de Cloruros es mas bajo que la concentración de descarga, es extremadamente difícil encontrar algo económicamente práctico para lograr tal límite.

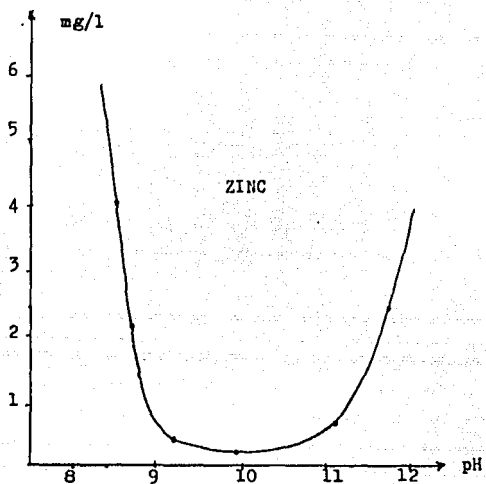


FIGURA I.I a.

CONCENTRACION DE METALES
COMO OXIDOS INSOLUBLES.

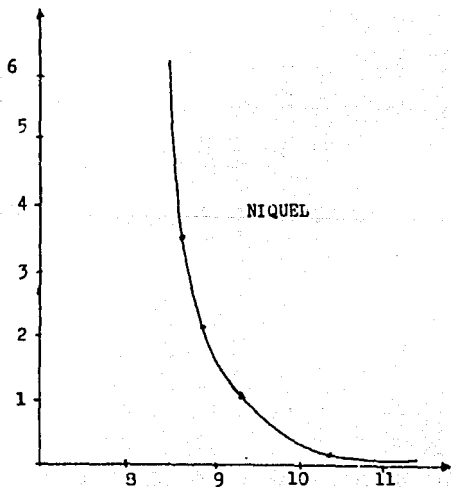


FIGURA I.I b

CONCENTRACION DE METALES
COMO OXIDOS INSOLUBLES

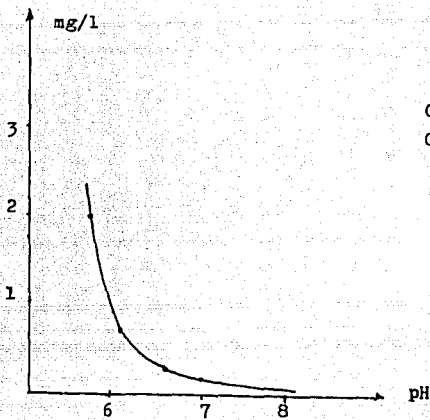


FIGURA 1.2 a.

CONCENTRACION DE CROMO
COMO OXIDO INSOLUBLE

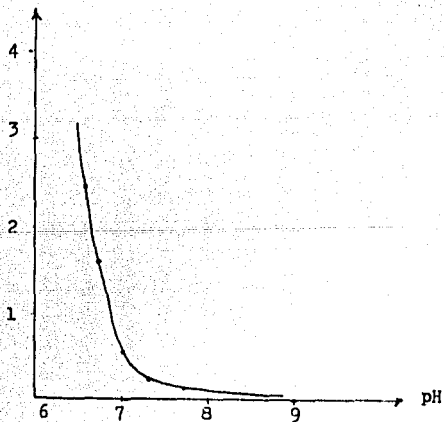


FIGURA 1.2 b.

CONCENTRACION DE COBRE
COMO OXIDO INSOLUBLE.

Por otro lado, y de gran importancia es poner atención en las definiciones de descarga que se aplicarán.

Se reconoce generalmente que si bien son importantes las concentraciones de los contaminantes, son igualmente importantes las descargas totales a los ríos y aguas de alcantarillado. Si las descargas totales se pueden reducir por la aplicación de métodos de conservación y recuperación para minimizar los flujos de descarga, es razonable permitir un incremento correspondiente en las concentraciones de descarga, o al menos a un grado que se simplifique el tratamiento del efluente. La importancia de éste argumento se ha venido realizando por las organizaciones internacionales que tienen que ver con la contaminación, como una contribución práctica de la prevención de la contaminación en una manera económica.

Lógicamente, es peligroso aplicar un solo límite de concentración para cualquier especie dada, sin tomar en cuenta hacia donde va el agua. Todos éstos aspectos deben ser examinados cuidadosamente antes de considerar el tratamiento del efluente. Es claramente necesario tomar en cuenta los límites establecidos en los reglamentos para diseñar el tratamiento de efluentes.

En la siguiente tabla se presentan valores que cumplen con los límites fijados por la Secretaría de Recursos Hidráulicos y que puede usarse confiablemente para diseñar un tratamiento.

Tabla de Límites de Descarga para la Industria de Acabados Metálicos.

	Máximo aceptable p.p.m	Concentración deseable P.P.m
Amoniaco	2.0	1.0
Bario	2.0	1.0
Cadamio	0.1	0.05
Cianuros	0.2	0.1
Cobre	0.5	0.4
Cromo hexavalente	0.1	0.05
Cromo total	0.5	0.1
Fierro	2.0	1.0
Ferrocianuros	0.5	0.4
Niquel	2.0	0.5
Plata	0.1	0.05
pH	5-9	6.5-8.5
Zinc	1.0	0.5
Sólidos totales disueltos 1000		50

1.2) Reglamento.

La Secretaría de Recursos Hidráulicos ha expedido un reglamento para prevenir y controlar la contaminación de las aguas en México. De este reglamento es importante destacar los siguientes puntos :

- Debe darse tratamiento a las aguas para el control de sólidos sedimentables, grasas y aceites, materia flotante, temperatura, pH y sólidos disueltos.

- Los propietarios o representantes de instalaciones que originen las descargas deberán registrarse en esta Secretaría y proporcionar las características del efluente.

- Los representantes de la descarga deberán ajustarla a la siguiente tabla :

Tabla Número 1 de Máximos Tolerables.

I.- Sólidos Sedimentables	1.0 mg/l.
II.- Grasas y Aceites	70.0 mg/l.
III.- Materia Flotante	Ninguna que pueda ser retenida por malla de 3 mm de claro libre cuadrado.

- Se han fijado métodos de muestreo y análisis (Norma Oficial Mexicana) para checar que las descargas se ajustan a la tabla anterior.

CAPITULO II

LA INDUSTRIA DE LOS ACABADOS METALICOS

Los acabados metálicos tiene en la actualidad gran aplicación, su uso principal es para evitar la corrosión y con fines decorativos. Basta con mirar a nuestro alrededor para darnos cuenta de los objetos que tienen recubrimiento metálico; en automóviles y en bicicletas, en ornamentos, botones, hebillas, partes para televisores, radios, etc., la gran mayoría de las partes metálicas que observamos llevan un recubrimiento de un metal resistente, agradable a la vista y a la vez protector, por ejemplo el zinc, el níquel, el cromo, cobre, estaño, etc., su uso depende de la necesidad específica.

Para elegir adecuadamente una forma de tratar las aguas de desecho en la industria de recubrimientos electrolíticos, es necesario conocer: la composición de cada uno de los baños de los diferentes depósitos, la concentración de cada componente en las tinas de enjuague y cual es el ciclo que se lleva a cabo para dar un acabado metálico. Sería inútil tratar de dar aquí todas las formulaciones existentes para cada baño, por

ejemplo, en el caso de níquel se usan diversas especificaciones, pueden ser de altos o de bajos cloruros, de baja concentración de sulfatos, normal o alta, un níquel brillante o semibrillante con un tipo de abrillantador o con varios, sólo se darán los valores más comunes de concentraciones, lo más importante por lo pronto es, conocer los componentes que forman cada solución, para después encontrar la forma de tratarlos. En cuanto a la limpieza de las piezas a recubrir, los diversos ciclos que se aplican se basan en el tipo y cantidad que tenga el material a recubrir.

Antes de aplicar un recubrimiento a una superficie metálica, es fundamental que tal superficie del llamado metal base esté limpia. Los materiales extraños que se encuentran en las superficies metálicas se pueden clasificar de la siguiente forma:

Grasas, que son compuestos aceitosos que fueron aplicados durante el maquinado, troquelado y corte para evitar la corrosión, y otros lubricantes usados durante el pulido y el esmerilado.

Una segunda clase de impurezas son todas las partículas extrañas que puedan adherirse a la superficie metálica. tales como productos abrasivos, pulidores, esmeriladores y cualquier otro tipo de polvos.

Por otra parte existe la contaminación de la superficie debida a compuestos metálicos, tales como óxidos depositados como resultado del vaciado, maquinado o tratamientos térmicos.

2.1) La Limpieza.

Existen principalmente tres métodos para quitar la grasa y los aceites: el primero es usando solventes orgánicos (tales como gasolinas cloradas) y se conoce como desengrase al vapor. El segundo método es utilizando un aceite humectante que al mezclarse con la grasa forma una emulsión fácilmente enjuagable. El tercer método es usando soluciones alcalinas y sales hidrolizables, por ejemplo:



Se prefiere usar los solventes orgánicos para la "pre" limpieza y después una limpieza electrolítica por ser más rápida; aunque si se trata de artículos a granel se prefiere la limpieza por inmersión (ya sea por el segundo o tercer método). La limpieza electrolítica puede ser catódica, o la menos común anódica, o de ambas formas.

La eliminación de óxidos implica generalmente el uso de un ácido: la concentración del ácido, tiempo y temperatura de tratamiento dependen de la clase de óxido y la cantidad presente en la superficie metálica. Frecuentemente se usa el ácido sulfúrico, el nítrico y el clorhídrico.

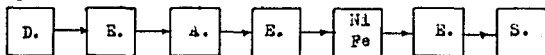
En los últimos años se desarrollaron ciclos de limpieza que han demostrado ser efectivos y por lo tanto se usan normalmente antes de aplicar el recubrimiento metálico. Los diagramas de la fig (2.1) consisten en algunos ciclos de limpieza comunes dependiendo del acabado que se desee dar; como se puede notar existe un gran número de combinaciones metal base/acabado y de igual modo una multitud de ciclos que dependen de cada caso específico.

Nomenclatura para la fig (2.1)

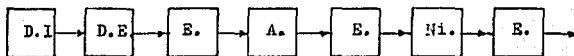
P.D	=	Pre desengrase
D.E.	=	Desengrase electrolítico
b	=	brillante
E	=	Enjuague
Cr	=	Cromo
A	=	Activado
Sn	=	Estaño
S	=	Secado

FIG. 2.1 Secuencia de operaciones realizadas en superficies metálicas para darles diversos recubrimientos.

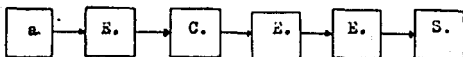
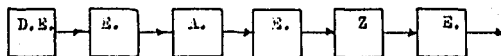
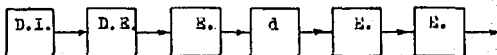
Níquel - Hierro :



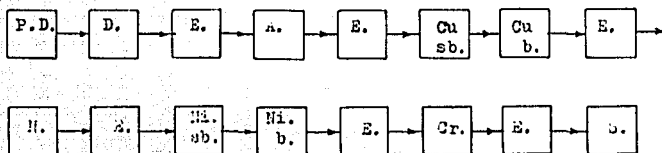
Níquel - Latón :



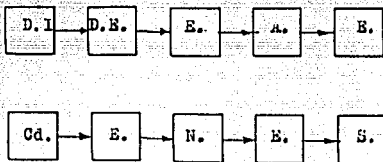
Galvanizado y Cromatizado :



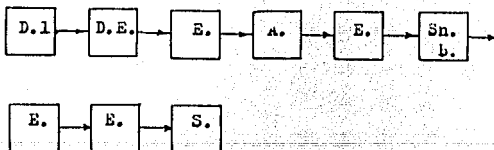
Cobre - Niquel - Cromo :



Cadmio :



Estuño :



Cd	=	Cadmio
a	=	Abrillantado
Fe	=	Fierro
p	=	Pasivado
l	=	laminado
d	=	Decapado
sb	=	semi brillante
N	=	Neutralización
Cu	=	Cobre
Ni	=	Níquel
DI	=	Desengrase por inmersión
L	=	Latón
C	=	Cromatizado
Z	=	Zinc

2.2) Las soluciones de recubrimiento

Los baños de recubrimientos contienen el metal que se desea depositar en forma de sales, el cual generalmente se reestablece por disolución anódica.

Los constituyentes de los baños pueden clasificarse del siguiente modo:

a) Sales inorgánicas simples que son las mas ampliamente usadas, ejemplos son los sulfatos, los cloruros y los nitratos.

b) Sales inorgánicas complejas, por ejemplo los fluoboratos y sulfamatos.

c) Sales orgánicas simples tales como los acetatos.

d) Sales orgánicas complejas cuyo ejemplo mas común son los cianuros.

A continuación se dan las formulaciones de cada uno de los baños mas usados en la industria de los acabados metálicos:

Solución de Niquel Brillante

Sulfato de Niquel	200.0 g/l
Cloruro de Niquel	60.0 g/l
Acido Bórico	45.0 g/l
Abrillantador	varia
pH	4.0

Solución de Niquel semi brillante:

Sulfato de Niquel	250.0 g/l
Cloruro de Niquel	60.0 g/l
Acido Bórico	45.0 g/l
pH	4.0

Baño de Cobre Acido

Sulfato de Cobre	200.0 g/l
Acido Sulfúrico	52.0 g/l
Abrillantadores	1.0 ml/l

Cobre Alcalino

Cianuro de Cobre	75.0 g/l
Cianuro de Sodio libre	13.0 g/l
Hidróxido de Sodio	22.0 g/l
Sal de Rochelle	45.0 g/l
Abrillantador	5.0 ml/l

Baño de Cromo

Acido Crómico	300.0 g/l
Acido Sulfúrico	1.5 g/l
Aditivos	1.0 g/l

Soluciones de Zinc Acido

a) Sulfato de Zinc	225.0 g/l
Cloruro de Amonio	15.0 g/l
Sulfato de Aluminio	30.0 g/l
Abrillantador	1.0 ml/l
pH	4.5

b) Sulfato de Zinc	360.0 g/l
Cloruro de Aluminio	30.0 g/l
Acetato de Sodio	15.0 g/l
Abrillantador	4.0 ml/l
pH	4.5

c) Sulfato de Zinc	410.0 g/l
Cloruro de Aluminio	20.0 g/l
Sulfato de Sodio	75.0 g/l
pH	3.5

Soluciones de Zinc Alcalino

Cianuro de Zinc	55.0 g/l
Cianuro de Sodio	39.0 g/l
Hidróxido de Sodio	60.0 g/l
b) Oxido de Zinc	37.0 g/l
Cianuro de Sodio	84.0 g/l
Sosa Cáustica	60.0 g/l
Abrillantador	4.0 ml/l

Baño de Estaño Alcalino

Estanato de sodio	45.0	g/l
Cianuro de Zinc	11.2	"
Cianuro de Sodio	30.0	"
Hidróxido de sodio	7.5	"

Baño de latón

Cianuro de Cobre	33.0	g/l
Cianuro de Zinc	11.0	"
Cianuro de Sodio	54.0	"
Carbonato de Sodio	30.0	"
Hidróxido de Amonio	2.0	ml/l

Soluciones de cadmio

a) Oxido de Cadmio	32.0	g/l
Cianuro de Sodio	75.0	"
b) Cianuro de Cadmio	41.0	"
Cianuro de Sodio	49.0	"
Hidróxido de Sodio	20.0	"

Soluciones de estaño ácido

Sulfato Estanoso	54.0 g/l
Acido Sulfúrico	100.0 "
Acido Sulfónico de Cresol	100.0 "
Beta naftol	1.0 "
Grenetina	2.0 "

Existen muchos otros baños que no han sido tomados en cuenta porque el depósito con éstos metales abarca menos del 5% del total de el mercado de los acabados metálicos, éstos son los baños de Mercurio, Galio, Indio, Talio, Germanio, Plomo, Arsénico, Antimonio, Bismuto, Molibdeno, Tungsteno, Selenio, Telurio, Manganeso, Tecnesio, Renio, Cobalto, Paladio y Rodio.

2.3) Enjuague.

Se reconoce que un recubrimiento de alta calidad solo es posible cuando se recubre un cátodo limpio con una solución de pureza controlada, pero frecuentemente se olvida el papel que juega el enjuague para asegurar un buen recubrimiento. Un enjuague deficiente anulará el motivo de continuar con el ciclo de recubrimiento, pues causa un trabajo manchado, desprendido, de aspecto desagradable y, por otro lado soluciones contaminadas.

El enjuague es esencialmente una operación de dilución; su objeto es disminuir las concentraciones de las sustancias químicas disueltas sobre la superficie de trabajo hasta un punto tal que sean insignificantes y la pieza tenga un acabado aceptable. Se obtiene un enjuague eficiente cuando la operación se logra con el mínimo uso de agua.

El material que sale del tanque de enjuague deja en éste una cierta cantidad (\emptyset) de solución contaminante que depende en gran parte de la forma de escurrido. Es importante determinar la concentración (C_s) del contaminante en los tanques de enjuague, ya que con esto se determina la efectividad de la operación de enjuagar.

Para enjuagues de un solo tanque como el que se muestra en la fig (2.2) la ecuación simplificada es:

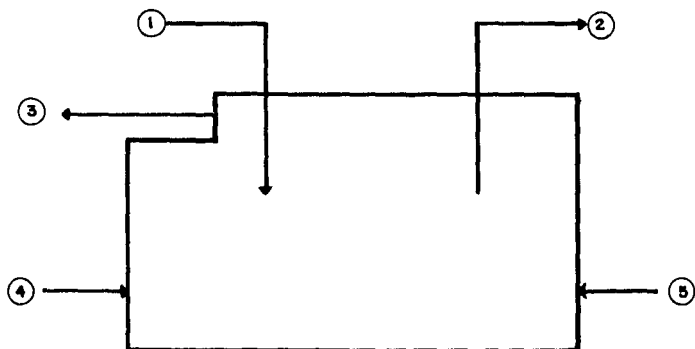
$$C_s = (\emptyset C_p) / W \text{-----} (2.1)$$

En donde:

C_s = Concentración de equilibrio del contaminante en el tanque de enjuagar (g/l).

\emptyset = Volumen que arrastran las piezas hacia el enjuagado por operación (l).

C_p = Concentración de la sustancia contaminante en el baño de recubrimiento (g/l).



- ① ENTRADA DEL TRABAJO
- ② SALIDA DEL TRABAJO
- ③ DERRAME
- ④ ENTRADA DEL AGUA
- ⑤ AGITACION DEL AIRE

Nom: DULCE M. MARILES A.	Tema de Tesis: TRATAMIENTO DE EFLUENTES EN LA INDUSTRIA DE LOS ACABADOS META- LICOS
Esc: U N A M	
Fac: QUIMICA	
Mátric: 7834571-9	Dibujo: FIG. 2.2
Fecha: 13 - 07 - 87	UN SOLO TANQUE DE ENJAJUE

W = Cantidad de agua usada en un intervalo de tiempo (1).

Para sistemas de enjuagado en serie o en paralelo, la ecuación más usada y sencilla es:

$$C_n = (Q/W)^n C_p \text{ ----- (2.2)}$$

en donde:

n = número de tanques de enjuagado

C_n = concentración del equilibrio de la sustancia contaminante en el tanque n

De la ecuación (2.2) se puede obtener la velocidad de flujo de agua fresca Q (l/min) sabiendo que $W = QM$ y siendo M el intervalo de tiempo (min) entre las operaciones de enjuagado, entonces

$$Q = Q/M (C_p/C_s)^{1/n} \text{ ----- (2.3)}$$

La relación C_s expresa el grado de dilución efectuado en el enjuague.

El recíproco de esta expresión es un criterio conveniente acerca de la calidad del enjuague, entre mayor es C_p/C_s mejor es el enjuague.

$$R = C_p/C_s = ((W + Q)/Q)^n \approx (W/Q)^n \text{ ya que } W \gg Q$$

La figura(2.3) es una representación gráfica del equilibrio teórico de las ecuaciones anteriores.

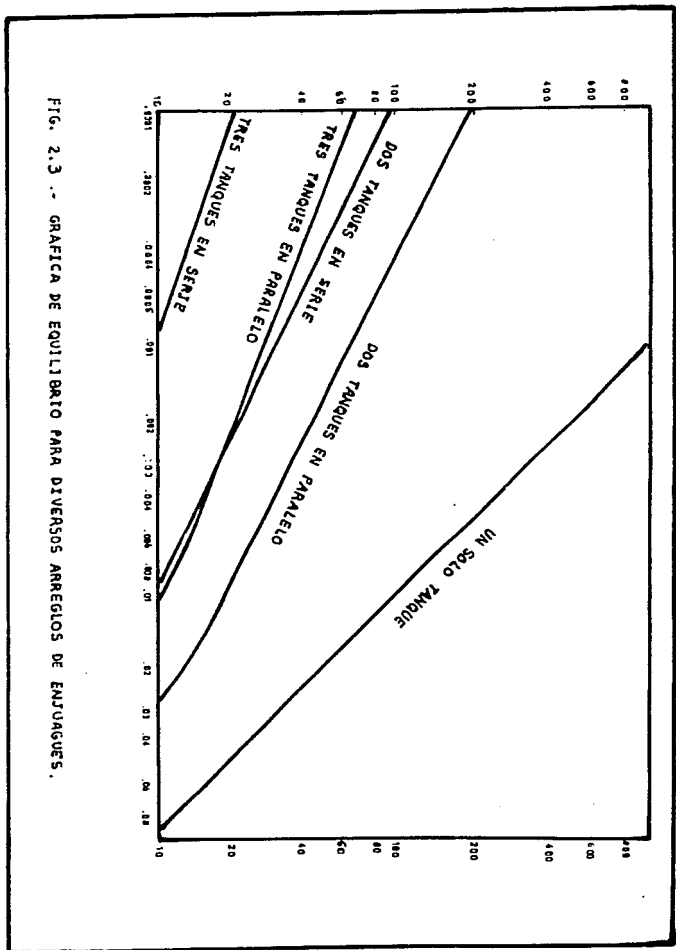


FIG. 2.3 -- GRAFICA DE EQUILIBRIO PARA DIVERSOS ARREGLOS DE ENTUAGUES.

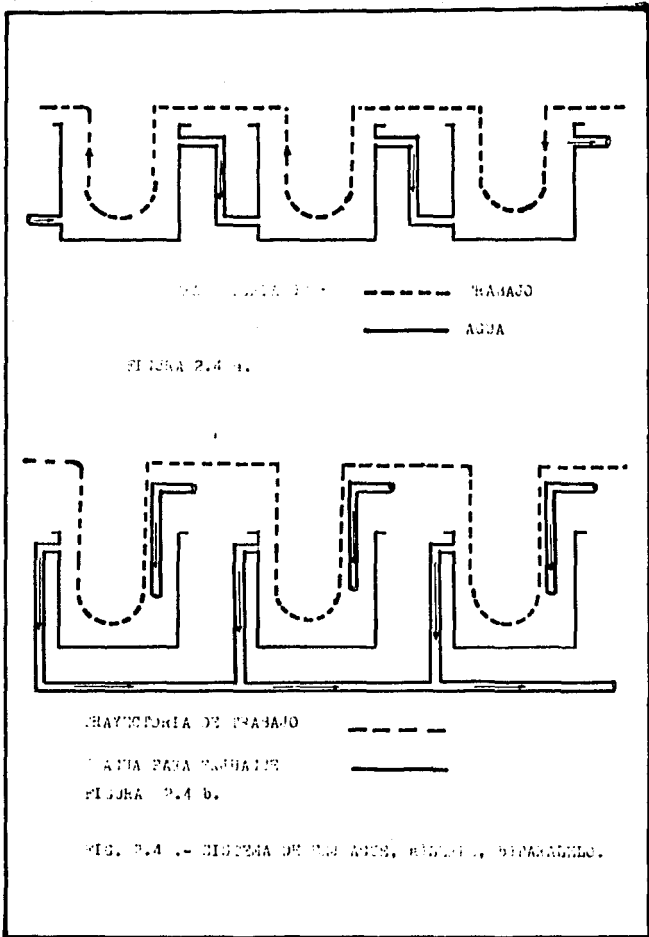
Para enjuagues en paralelo se supone que el flujo en todos los enjuagues es igual y que QT es la suma de éstos.

En la gráfica de la figura 2.4a se muestra un sistema de enjuagado en serie con flujo a contra corriente.

En la figura 2.4b se tiene un sistema de enjuagado en paralelo. Notar que cada tanque tiene alimentación individual de agua fresca.

La tabla 2.1 resume en comparación ambas formas de alimentación del agua.

Tipo de alimentación	Ventajas	Desventajas
Serie	Usa menos agua, excelente para concentrar el efluente	Requiere de una bomba para mantener la cabeza de presión
Paralelo	El agua es alimentada solo con la presión que ya trae	Usa más agua que el sistema en serie



Generalmente se elige el sistema de alimentación en serie cuando se desea tener buen control en la concentración de las sales en las tinajas de enjuagues con el mínimo gasto de agua, y enjuague en paralelo para ahorrar gastos por bombeo.

Para obtener un buen enjuague es necesario lograr tres principios fundamentales.

- 1) Movimiento turbulento relativo entre las piezas de trabajo y el agua.
- 2) Un período de contacto adecuado entre las piezas que se están trabajando y el agua de enjuague.
- 3) Presencia del agua suficiente para reducir la concentración de sales sobre la superficie metálica.

Ahora, se analiza como lograr adecuadamente los principios mencionados.

- 1) La agitación se puede producir de las siguientes formas:
 - a) Por flujo directo del agua sobre las piezas de trabajo.
 - b) Con movimiento manual de las piezas de trabajo.
 - c) Con movimiento mecánico de las piezas de trabajo.
 - d) Por flujo de aire a través del agua.
 - e) Mediante bombeo del agua.
 - f) Con agitación de hélice.
 - g) Mediante agitación vibratoria (ultrasonido)

De las formas de agitación mencionadas se dá a continuación la tabla 2.2 que resume sus ventajas e inconvenientes.

Tipo de movimiento	Ventajas	Desventajas
a) flujo directo de agua	El más usual	gasta demasiada agua
b) Enjuague en aspersión	gasta poca agua y dá un buen enjuagado	No sirve para piezas de geometría complicada.
c) Movimiento manual	es sencillo	La agitación depende del operador.
c) Movimiento mecánico	buena si el tiempo de contacto es largo.	No proporciona verdadera turbulencia.
d) Por flujo de aire	excelente enjuagado debido a las burbujas de aire	Requiere de aire limpio
e) Bombeo de agua	bueno para piezas con forma de tubo	Uso limitado y fácil corrosión en las bombas.

- | | | |
|--------------------------|--------------------|-----------------|
| f) agitación de hélice | para superficies | uso limitado y |
| | de forma escondida | alto costo |
| g) agitación Vibratoria | muy buenos resul- | alto costo de |
| | tados. | energía. |
| h) agitación electrónica | Fácil desprendi- | Requiere de |
| | miento de sales de | condiciones es- |
| | la superficie. | peciales de |
| | | operación. |

De la tabla anterior puede concluirse que la mejor manera de obtener movimiento turbulento entre el agua y las piezas es mediante un flujo de aire a través de la tina de enjuagado. Se recomienda para éste caso usar un filtro que pase el aire limpio y libre de aceites.

2) Un período de contacto adecuado entre las piezas de trabajo y el agua.- El tiempo de contacto depende principalmente de que tan efectiva sea la agitación en el tanque de enjuague.

3) Presencia del agua suficiente para reducir la concentración de las sales sobre la superficie metálica.- Es muy importante conocer la cantidad de agua suficiente para lograr un buen enjuague, ya que de ello depende la reducción de costos por agua y por disposición de efluentes.

Para explicar bien este punto es necesario ver un ejemplo concreto. Este es el caso de una empresa en donde se manejan efluentes ácidos, alcalinos, cianurados, con cromo y con níquel.

Con los datos proporcionados se hará el cálculo de la cantidad de agua requerida para uno, dos y tres tanques de enjuagar.

Se considera que se trabajan 100 piezas por ciclo y que cada ciclo es de 10 minutos. Se determinó experimentalmente que el volumen arrastrado por ciclo es de 0.3 litros en promedio y que en todos los casos se obtiene un buen enjuague cuando la concentración final en el enjuague es de 0.07 gramos/litro.

Para el Cromo:

concentración de cromo en el tanque de recubrimiento de ácido crómico = $C_p = 300 \text{ g/l}$

$C_s = 0.07 \text{ g/l}$

$M = 10 \text{ Minutos}$

$Q = 0.3 \text{ l}$

Aplicando la ecuación (2.1) para un solo tanque se tiene:

$W = QM = QC_p/C_s$ de donde $Q = (W C_s)/(M C_p)$

$Q = (0.3 * 300 \text{ g/l}) / (10 \text{ min} * 0.07 \text{ g/l}) = 128.6 \text{ litros/minuto}$

Si se usan dos tanques en serie, el gasto de agua será partiendo de la ecuación (2.3)

$$Q = Q/M (Cp/Cs)^{1/n} = 0.30/10 * (300/0.07)^{1/2}$$

$$Q = 1.96 \text{ litros/minuto}$$

Por lo tanto el gasto de agua para dos tanques en paralelo será:

$$Q_T = 1.96 * 2 = 3.92 \text{ litros/minuto.}$$

Si se decide instalar tres tanques en serie:

$$Q = 0.30/10 * (300/0.07)^{1/3} = 0.49 \text{ l/min}$$

y en paralelo $0.49 * 3 = 1.46 \text{ litros/minuto}$

Como se puede observar el ahorro de agua es sorprendente al instalar más de un tanque de enjuague. En el caso del Cromo es recomendable instalar un tanque de recuperación previo a los tanques de enjuague, con esto las piezas de trabajo se escurren en éste tanque y arrastran menos solución a los enjuagues, llegando a valores de $\theta = 0.1 \text{ g/l}$.

De éste modo:

Para dos tanques en serie, θ disminuye considerablemente:

$$Q = Q/M (Cp/Cs)^{1/n} = 0.1/10 * (300/0.07)^{1/2} = 0.65 \text{ litros/min}$$

Con dos tanques en paralelo:

$$Q = 0.65 * 2 = 1.31 \text{ litros/min}$$

Con tres tanques en serie:

$$Q = 0.1/10 (300/0.07)^{1/3} = 0.16 \text{ litros/min}$$

Con 3 en paralelo:

$$Q = 0.16 * 3 = 0.48 \text{ litros/min}$$

$$Q = (Q_{Cp}) / (M C_s) = (0.32 \text{ l} * 305 \text{ g/l}) / (10 \text{ min} * 0.07 \text{ g/l}) = 139.4 \text{ litros/minuto}$$

$$\text{Con dos tanques } Q = 0.32/10 * (305/0.07)^{1/2}$$

$$\text{en serie } Q = 2.11 \text{ l/min}$$

$$\text{en paralelo } Q = 4.22 \text{ l/min}$$

$$\text{Si se instalan tres tanques: } Q = 0.32/10 * (305/0.07)^{1/3}$$

$$\text{en serie } Q = 0.52 \text{ l/min}$$

$$\text{en paralelo } Q = 1.04 \text{ l/min}$$

Resumiendo en la tabla 2.3 el gasto de agua (l/min):

Enjuague baño de	→		↓			
	un solo tanque	2 tanques en serie	2 tanques en paralelo	3 tanques en serie	3 tanques en para- lelo	
Cromado	128.6	1.96 *	1.31 *	0.49	1.46	
Galvanizado	78.0	1.52	3.00	0.41	1.23	
Niquelado	173.6	2.11	4.22	0.52	1.04	

* con un tanque de recuperacion

2.4) Evitar Pérdidas de Solución

Los consejos para usar la menor cantidad de agua posible y dar un buen enjuague son:

- Usar tanques diseñados para cada proceso en particular.
- Usar mas de un tanque de enjuague cuando sea posible.
- Usar tanques de enjuague del menor tamaño posible pero que permitan el fácil manejo de las piezas de trabajo.
- Tener tanques de enjuague de igual tamaño.
- Agregar un agente humectante a los tanques de enjuague.
- Si se puede, utilizar agua caliente ó tibia para enjuagar.

Otros dos principios fundamentales para minimizar el agua de desperdicio se pueden resumir en:

- I) Dejar que la solución se quede en sus respectivos tanques de origen, y
- II) Regresar a los tanques de recubrimiento toda la cantidad posible de solución que se haya escapado de éstos.

Es necesario que la solución de recubrimiento se mantenga bajo control óptimo, mediante análisis de laboratorio y remoción periódica de impurezas, para evitar tener que tirarla debido a

fuerzas contaminaciones o desbalances. Si por algún motivo es necesario deshacerse de un baño dado, es posible que otra persona lo acepte y lo trate de tal forma que le sea útil.

Las pérdidas por aspersión son pequeñas y se presentan principalmente en los procesos de cromado, éstas se eliminan fácilmente con solo esparcir un polvo "anti-brisa" en el baño, el cual formará una espuma en toda la superficie evitando que el líquido se rocíe.

La mayor parte de las pérdidas son debidas al arrastre, esto es, que si se evita al máximo la pérdida de solución por arrastre, el tratamineto resultará bastante más económmico. Para minimizar las pérdidas por arrastre se propone:

- Usar las soluciones de recubrimiento de la menor concentración posible, en el lugar de las que especifican altas concentraciones, así como mantener la concentración de las sales disueltas, los abrillantadores y aditivos a la minima cantidad que se pueda trabajar para su buen funcionamiento.

- Si no surgen problemas, adicionar un agente humectante en los baños de electrorrecubrimiento y en los de inmersión ácida y cianurada.

- Si hay posibilidad de elegir, usar las sales que produzcan la menor viscosidad en la solución de recubrimiento.

- Sacar las piezas de trabajo de la solución en la posición en la cual el arrastre sea mínimo. Colocar todos los objetos con las superficies planas o ligeramente curvas de tal manera que la solución escurra rápidamente a su tanque original. Colgar las piezas tratando de que ocupen mayor area horizontal que verticalmente. No colgar directamente unas piezas sobre otras, ya que aumenta el area longitudinal de recorrido de la solución.

- Si las piezas tienen superficies huecas en dónde puede almacenarse solución, éstas deben voltearse para que se

escurran así, y después en posición normal, o de ser posible, hacer un orificio en esas partes huecas para que escape por ahí la solución.

- Cuando se puede variar el rango de temperaturas, operar el baño a la temperatura mas alta.

- Usar bastidores completamente forrados y mantenerlos así permanentemente.

- Dar el mayor tiempo posible de escurrimiento a las piezas de trabajo. Las piezas deben de sacarse de la solución lo más lentamente posible y de igual modo los bastidores.

- No agregar al baño de recubrimiento nada que no sea verdaderamente necesario.

Para la recuperación de pérdidas de solución por arrastre, se recomienda la combinación de dos o más métodos de los que a continuación se dan:

- Barras de escurrimiento; las cuáles se colocan arriba del tanque de recubrimiento para colgar ahí los bastidores con las piezas de trabajo y escurra la solución en el mismo tanque durante un lapso de tiempo razonable.

- Superficies para escurrimiento; se colocan entre el tanque de recubrimiento y el siguiente tanque en forma inclinada, tal que

la solución que se gotea en el recorrido de uno a otro tanque regresa a su origen.

- Tanques de rociado; los que se instalan a continuación del baño de recubrimiento. Dentro del tanque, las piezas son rociadas con una niebla de agua, así, la película de sales concentradas escurre rápidamente de las piezas de trabajo. Si se usa agua caliente para el rociado o con un tensoactivo el resultado será mejor.

- Tanques de enjuague con recuperación; es el método más importante debido a su efectividad y simplicidad. El efluente del primer tanque de enjuague puede compensar las pérdidas por evaporación del tanque original o puede mandarse a un tanque de tratamiento.

- Tanques de escurrimiento; van antes del tanque de enjuagado y después del de recubrimiento. En este tanque vacío gotea la solución de la misma concentración que es la solución original, y después de un cierto tiempo es bombeada de regreso al tanque de recubrimiento.

El uso de dos o más métodos asegura prácticamente la completa recuperación de las pérdidas. Por ejemplo, se ha encontrado que con el uso de un tanque de escurrimiento y uno de enjuague, se recupera el 87 % de arrastre total, con dos tanques de

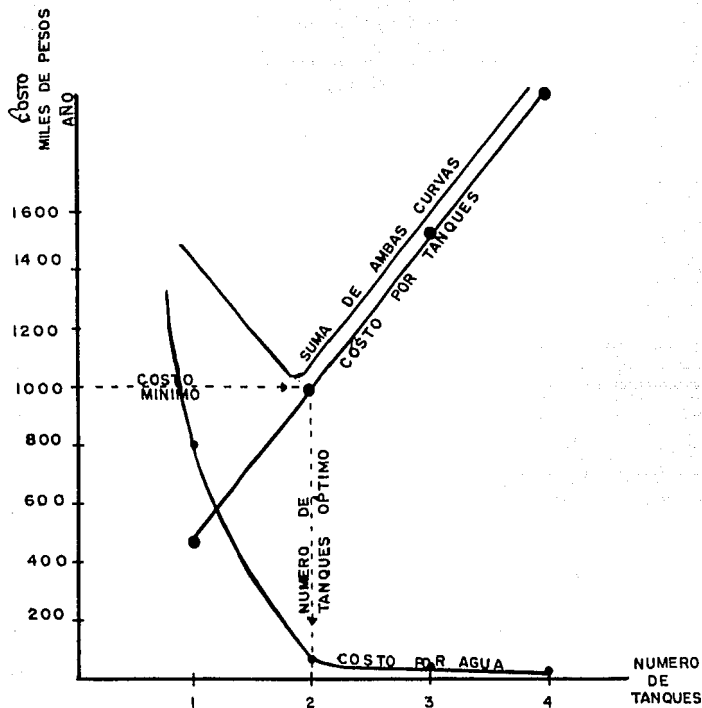
enjuague en serie, podría recuperarse el 96 % del arrastre total, por eso, es preferible como método de recuperación de solución perdida por arrastre el uso de dos o más tanques de enjuague con recuperación.

2.5) Elección de los Sistemas de Enjuague.

Por otro lado es difícil hablar de un promedio en la capacidad de los tanques de recubrimiento, ya que mientras en algunos talleres sólo son de 100 litros, en las grandes plantas se encuentran de 25000 litros, sin embargo es típico encontrar tinajas de 3000 litros, cada una con un enjuague de la misma o menor capacidad.

No es aconsejable elegir tres o más tanques de enjuague porque el ahorrar apenas un litro más por minuto no justifica el costo de los tanques. En la gráfica (2.5) puede observarse la conveniencia de usar dos tanques para enjuagar, en el lugar de tres o más tanques.

El criterio para elegir si los tanques se instalan en serie o en paralelo será la concentración del agua de enjuague que será enviada a tratamiento por intercambio iónico. Esto es, se buscará el acomodo que permita manejar el efluente entre 100 y



GRAFICA 1.5.- DETERMINACION DEL NUMERO DE TANQUES A USAR.

800 miligramos por litro, evitando el uso de tanques de almacenamiento y equipo extra de control de flujo.

Para los enjuagues de Zinc.

En serie, de la ecuación 2.2, se tiene para el primer enjuague:

$$C_1 = (Q/W)C_p = (0.3/(10 * 1.5)) * 182.0 = 3.64 \text{ g/l}$$

y en paralelo, para el primer enjuague:

$$C_1 = (Q/W)C_p = (0.3/(10 * 3.0)) * 182.0 = 1.82 \text{ g/l}$$

La concentración de sales para el sistema en serie es alta para poder manejarse por intercambio iónico, en cambio para el acomodo en paralelo no solo es menor, sino que esta corriente del primer enjuague es mezclada con la del segundo, disminuyendo así la concentración del flujo total.

Para el segundo enjuague en paralelo:

$$C_2 = (0.3/(10.0 * 3.0))^2 * 182.0 = 0.018 \text{ g/l}$$

Así la concentración de las sales mandadas a tratamiento y recuperación será:

$$0.5 * (0.018 + 1.82) = 0.919 \text{ g/l}$$

Para los enjuagues de Niquel.

En serie, para el primer tanque (el que se mandaría a tratamiento),

$$C_1 = (0.32 / (10.0 * 2.11)) * 305.0 = 4.62 \text{ g/l}$$

que también es una concentración muy alta para mandarse a intercambio iónico.

En paralelo, primer tanque:

$$C_1 = (0.32 / (10.0 * 4.22)) * 305.0 = 2.31 \text{ g/l}$$

segundo tanque :

$$C_2 = (0.32 / (10.0 * 4.22)) * 305.0 = 0.017 \text{ g/l}$$

Concentración del efluente que se mandará a tratamiento :
 $0.5 * (2.31 + 0.017) = 1.16 \text{ g/l}$.

Sistema de enjuague para Cromo.

En el caso del cromado se propone instalar antes de los tanques de enjuague uno de recuperación; esto es porque el volumen de arrastre es alto y porque el cromo en altas concentraciones deteriora la resina. La solución del tanque de recuperación es enviada al tanque original, compensando al mismo tiempo las pérdidas por evaporación. El tanque de recuperación debe ser pequeño, pero ha de permitir el fácil manejo de las piezas de trabajo, por ejemplo en este caso será de 1500 litros.

Concentración de sales en el tanque de recuperación.

La concentración de sales en dicho tanque se reduce a la expresión:

$$C_r = (C_p * \phi * t) / V$$

en donde:

C_r = Concentración en el tanque de recubrimiento.

ϕ = Volúmen de arrastre por ciclo.

t = Tiempo

V = Volúmen del tanque de recuperación.

Suponiendo que el agua del tanque de recuperación se regrese al baño original cada semana, $t = 6$ días, y

$$\phi = 0.38 \text{ l/carga} * 6 \text{ cargas/hr} * 8 \text{ hrs/día} = 18.2 \text{ l/día}$$

así,

$$C_r = (300 \text{ g/l} * 18.2 \text{ l/día} * 6 \text{ días}) / 1500 \text{ l} = 21.84 \text{ g/l}$$

entonces el primer tanque de enjuague llevará un arrastre con concentración máxima de sales de 21.84 g/l.

$$\text{En serie : } C_1 = (0.38 / (10.0 * 2.48)) * 21.84 = 0.334 \text{ g/l}$$

$$\text{En paralelo : } C_1 = (0.38 / (10.0 * 4.96)) * 21.84 = 0.167 \text{ g/l}$$

Con la ayuda de tanques de recuperación la concentración de sales en el enjuague ha disminuido considerablemente y puede

manejarse un sistema en serie, que ahorra más agua que el sistema en paralelo y proporciona la concentración adecuada para tratarse por intercambio iónico.

CAPITULO III

METODOS DE TRATAMIENTO Y RECUPERACION.

3.1) Separación de Flujos.

Para todos los tratamientos que se mencionen será necesario separar los flujos de la siguiente forma:

I) Aguas residuales portadoras de cianuro, con las que se pueden mezclar otras corrientes alcalinas si fuese ventajoso.

II) Aguas residuales portadoras de cromatos que pueden ser mezcladas con algunas corrientes ácidas si fuera necesario.

III) Acidos tales como decapadores.

IV) Alcalis tales como limpiadores.

En la figura (3.1) se muestra un diagrama de bloque de efluentes típicos en una planta de acabados metálicos, en donde, se separan los flujos de acuerdo a cada tipo de contaminante, se aplica un tratamiento a cada flujo y finalmente se mezclan éstos flujos después de la descarga. Esto hace que un flujo diluya eventualmente otro, y así, las concentraciones de descarga final son menores de lo que serían si estuvieran en flujos separados.

La ventaja del método mencionado se puede demostrar de la manera siguiente: Suponer que hay tres flujos separados, uno de ellos conteniendo la sustancia contaminante A, sin presencia de las sustancias B y C, un segundo que contiene la sustancia B sin los contaminantes A y C y un tercero con C pero sin A ni B. Después del tratamiento de cada efluente, suponer que las concentraciones mínimas residuales de cada flujo, son respectivamente A_1 , B_1 , C_1 ; si las velocidades de flujo de cada corriente son F_A , F_B y F_C ; entonces las concentraciones finales en el efluente de la mezcla de descarga serán las siguientes:

$$A_m = \frac{F_A}{F_A + F_B + F_C} * A_1$$

$$B_m = \frac{F_B}{F_A + F_B + F_C} * B_1$$

$$C_m = \frac{F_C}{F_A + F_B + F_C} * C_1$$

Entonces es la relación en la velocidad de flujo de cada corriente a la velocidad de flujo de la mezcla total lo que toma gran importancia en la reducción de las concentraciones de descarga bajo un tratamiento mínimo por efecto de dilución mutua. En la figura (3.1) se muestra el principio de separación de flujos antes del tratamiento químico de efluentes.

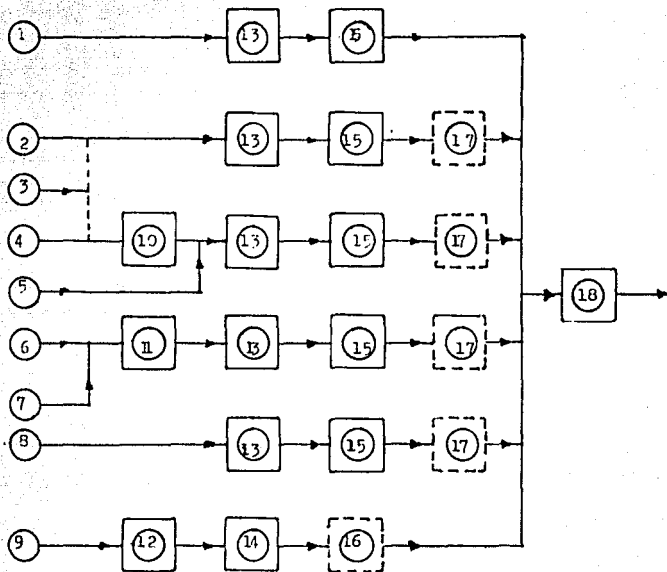


Figura 3.1 .- Principio de separación de flujos antes de un tratamiento químico de efluentes.

En donde los pasos son los siguientes:

- 1.- Enjuagues acidos y alcalinos con fierro disuelto.
- 2.- Enjuagues de Zinc alcalino.
- 3.- Alcalis concentrados y soluciones de cianuro procesadas.
- 4.- Enjuagues de cobre cianurados.
- 5.- Enjuagues de cobre ácido.
- 6.- Enjuagues de cromo
- 7.- Soluciones de acido concentrado (con fierro disuelto) y soluciones de cromo.
- 8.- Enjuagues de níquel.
- 9.- Aceites y emulsiones.
- 10.- Destrucción automática de cianuros.
- 11.- Reducción automática de cromatos.
- 12.- Rompimiento de emulsiones.
- 13.- Precipitación automática de hidróxidos metálicos.
- 14.- Flotación de aceite.
- 15.- Sedimentación
- 16.- Absorción de detergente (destrucción si es necesario)
- 17.- Filtración final
- 18.- Neutralización final.

3.2) Métodos Genrales de Tratamiento.

A continuación se dan dos tablas de métodos generalizados de remoción de impurezas tanto iónicas como no iónicas. Se han de eliminar algunos métodos ya que los efluentes de acabados metálicos no contienen en su mayoría impurezas tales como materia orgánica y en cambio tienen en gran cantidad impurezas inorgánicas, que son los metales con los que se hace el recubrimiento electrolítico, ésto es, los enjuagues contienen Níquel, Cromo, Cobre, Zinc, Cadmio, etc.

Las sustancias mas peligrosas en dichos efluentes son los cianuros y los cromatos, además son comúnmente encontradas, y por lo tanto se les dará interés especial en todos los capítulos. Otro problema siempre presente son aguas muy ácidas o alcalinas y también será necesario la neutralización de cada corriente antes de su salida al drenaje.

Como se puede observar en las tablas, para remover impuerzas de iones metálicos se usa generalmente la precipitación, asentamiento y filtración o al igual que para remover impurezas aniónicas y orgánicas, con el uso de intercambiadores iónicos.

Son entonces dichos métodos los que se tratan en éste capítulo, de acuerdo a los contaminantes encontrados en los

enjuagues de los recubrimientos electrolíticos. Algunos de éstos métodos no solo sirven para neutralizar sustancias tóxicas, sino también para recuperar los metales, y para usar nuevamente tanto el agua tratada como las sales recuperadas

Tabla (3.1).- Métodos de Remoción de impurezas iónicas.

<u>Impurezas</u>	<u>Método</u>
Cationes	
1.-Calcio y Magnesio	a) Proceso cal-carbonato; floculación, precipitación, asentamiento y filtración. b) Suavización por intercambio iónico.
2.-Sodio, Potasio y Amonio	a) intercambio catiónico hidrogeno, si el bicarbonato presente excede la dureza total. b) Desmineralización
3.-Fierro y Magnesio	a) Oxidación (aereación) y precipita- ción, asentamiento (si existen altas cantidades), y filtración (pueden ser necesarios cloro y alcali)

b) Filtración a través de zeolita de Manganeseo.

c) Intrecambio iónico.

4.- Alcalinidad

a) Proceso con cal como en 1(a) pero sin soda ash.

b) Intercambio catiónico Hidrógeno.

c) Intercambio aniónico con cloruro y desalcalinización.

5.- Sulfato, Cloruro

a) Desmineralización.

Nitrato y Fosfato

6.- Sílice

a) absorción por precipitado de hidróxido férrico mediante adición de sulfato férrico, asentamiento y filtración después.

b) Absorción por hidróxido de magnesio, formado cuando se agrega cal; asentamiento y filtración siguiente; (es de gran ayuda agregar magnesia activada con la cal en proceso caliente o frio)

- c) Separación de sales por intercambio aniónico con resina forma hidróxido (desilización).
- d) Desmineralización

7.- Materia orgánica y color. Ver la tabla (3.2)

Tabla (3.2).- Métodos de remoción de impurezas no iónicas.

<u>Impurezas</u>	<u>Métodos</u>
1.- Turbidez y materia suspendida	<ul style="list-style-type: none"> a) Solamente filtración para poca turbidez, adicionando coagulante directamente a los filtros si se desea aclarar el efluente. b) Coagulación, asentamiento y filtración con carbón o arena si existe gran turbidez; la cloración es usualmente benéfica; adición de álcali si se necesita optimizar el valor del pH; y en algunos casos ayuda coagulante.

2.- Color

Igual que en 1(b), pero con adición de arcilla si el agua tiene poca cantidad de materia suspendida.

3.- Materia Orgánica

- a) Igual que en 1(b).
- b) Adición de agentes oxidantes tales como cloro o permanganato.
- c) Absorción con carbón activado.
- d) Absorción con intercambiadores aniónicos.

4.- Silica coloidal

- a) Igual que en 1(b), pero con filtros de cerámica.
- b) Recirculación de chorro de vapor a traves del desmineralizador.

5.- Plankton y bacterias

- a) Igual que en 1(b)
- b) Super cloración

6.- Aceite

- a) Igual que en 1(b)
- b) Adición de floculante y filtración.

7.- Productos de corrosión en condensados

- a) Filtración con filtro ayuda de celulosa.
- b) Intercambio catiónico.

c) Intercambio catiónico para purgas de calentamiento.

d) Filtración combinada con intercambio iónico con desmineralizador de lecho mixto

3.3.) Tratamiento Químico.

3.3.1) Tratamiento para Cromatos.

Se han propuesto varios métodos para tratar los efluentes del cromado, pero el uso general implica la reducción en un medio ácido y la precipitación subsecuente con cal. Se han usado varios agentes reductores cada cual tiene sus ventajas y limitaciones.

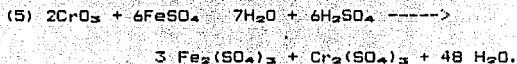
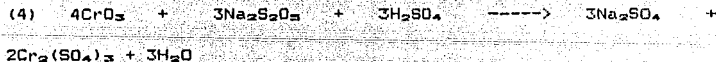
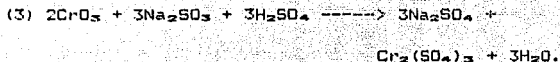
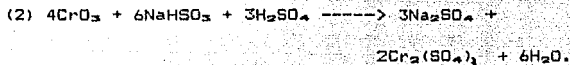
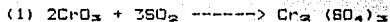
Veamos algunas ventajas e inconvenientes de los reactivos que pueden usarse. Los agentes reductores más comunes son el sulfato ferroso, el dióxido de azufre y el sulfito o bisulfito de sodio.

Es más económico utilizar bisulfito de sodio en el lugar de sulfato ferroso, excepto en el caso en que se cuenta con grandes cantidades de éste último, que procedan del desperdicio del decapado. Si el líquido del decapado se ha usado para reducir

parte de los cromatos y se desea controlar mediante un sistema electrolitico, será necesario completar la reacción con más sulfato ferroso para detectar correctamente el punto final.

Los agentes del tipo sulfito no producen lodo adicional, por otro lado, el uso del sulfato ferroso crea una carga adicional de lodo. En areas cerradas, el bióxido de azufre que pueda escapar de las reacciones del sulfito es nocivo y corrosivo, por lo cual debe ser extraído. El gas de bióxido de azufre usado como tal para reducir, puede comprarse y agregarse en cilindros tipo clorador.

Las reacciones que se efectúan con los diversos agentes reductores son:



Las necesidades teóricas de sustancias químicas y los pesos teóricos de lodo producido por la lechada, pueden calcularse de las reacciones anteriores, tomando como base un kilogramo de ácido crómico.

Se sugiere usar el bisulfito de sodio como reactivo en el tratamiento químico para cromatos, ya que es el más económico aún a pesar del costo de la disposición de lodos.

3.3.2) Tratamiento para Cianuros.

La destrucción de cianuros es de gran importancia por lo que se han propuesto numerosos métodos. En los desperdicios concentrados de cianuros, se genera demasiado calor y se producen reacciones derivadas indeseables y peligrosas, por lo que es necesario realizar la operación lentamente o tratar primero el desperdicio mediante cloración alcalina. La práctica común es mezclar los desperdicios concentrados lentamente y a una velocidad controlada dentro de la corriente diluida.

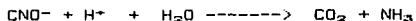
La cloración, que es la más ampliamente usada, consiste en la oxidación de los cianuros, por el ión de hipoclorito (que puede formarse por hipoclorito de sodio o de calcio). Las reacciones que ocurren son:



La mejor práctica, es ajustar a un pH de 8.5 y dejar un tiempo de reacción de una hora. Debe usarse cerca del 10% de exceso de hipoclorito, de lo contrario la destrucción de los cianatos será incompleta.

Estas necesidades para la oxidación del cianato son de cerca del 11% sobre los requerimientos estequiométricos.

Se ha propuesto añadir justamente el hipoclorito suficiente para asegurar la oxidación del cianato, entonces destruir este último por acidificación a un pH de 2 a 3. De acuerdo con la ecuación:



Esto requiere 1.36 kg de H_2SO_4 por kg de NaCN.

El cloro es en si más económico, pero el equipo para la cloración es costoso, por lo que en instalaciones pequeñas se prefiere el hipoclorito de sodio o de calcio aunque este último provoca la formación de lodos y de productos indeseados.

Los metales pesados presentes originalmente son precipitados como hidróxidos o carbonatos en el tratamiento total de cloración.

La cloración total no se presta en si con facilidad para un proceso de tratamiento continuo, ya que los dispositivos de control no son confiables para detectar pequeñas cantidades de cianuro, de cianato, o de cloruro. Por otra parte, si todo lo que se requiere es la conversión al cianato, es posible utilizar un método continuo porque las relativamente rápidas reacciones de la fase del cianato pueden detectarse fácilmente por medio de un instrumento para la reacción de óxido reducción.

3.3.3) Tratamiento para Efluentes Ácidos y Alcalinos.

Gran parte de los efluentes ácidos son producto del líquido decapador usado en las operaciones de limpieza de óxido, y en el activado de las piezas antes del recubrimiento. La mayor parte de los problemas que causan estos desperdicios ácidos se solucionan si se puede hacer un arreglo para que el sistema municipal de drenaje acepte el desperdicio, en cuyo caso se tienen los siguientes gastos:

- a) Un tanque de almacenamiento para regular la descarga del líquido de desperdicio.
- b) Neutralización del ácido para proteger el drenaje y el equipo.

En algunos procesos el sulfato ferroso contenido en el decapador actúa como un coagulante y mejora la clarificación en los tanques primarios de asentamiento y sedimentación.

La otra parte de los efluentes ácidos proceden de los enjuagues de baños ácidos. Debido al costo de neutralización, el tratamiento se hace con alguno de los siguientes reactivos:

CaO	Oxido de Calcio
$\text{CaO}\cdot\text{MgO}$	Oxido de Calcio dolomítico
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de calcio (cal apagada)
$\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{MgO}$	Hidróxido de calcio dolomítico
$\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidrato dolomítico a presión.
CaCO_3	Carbonato de calcio
$\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$	Carbonato de calcio dolomítico.
NaOH	Hidroxido de sodio

La selección del tipo de cal apropiada se basa en tres criterios:

- Costo por tonelada de basicidad disponible
- Reactividad
- Tipo de lodo producido y manejo.

El más económico es el óxido de calcio, pero son más reactivos los productos de alto calcio y por otro lado, se forma menos lodo con las cales dolomíticas.

3.3.4) Tratamiento de Desperdicios Orgánicos.

Estos desperdicios pueden ser aceites y limpiadores a base de emulsiones, pinturas, abrillantadores en pequeñas cantidades y lacas.

El problema de separar del agua éstos sobrantes antes de su disposición o recirculación, consiste en liberar la materia orgánica destruyendo el agente emulsionante y ayudando a la ascensión del desperdicio si éste por naturaleza tiende a subir o, fomentando la precipitación si tal cosa es más conveniente.

La mayor parte de las emulsiones, ya sean líquidos emulsionados, limpiadores emulsionados o aceites solubles, son soluciones de aceite en agua.

Estas llevan una carga negativa en su capa protectora iónica y se les floclula rápidamente si se agrega un electrolito que neutralice dicha carga. Las sales tales como el cloruro de sodio, de calcio, de bario, el cloruro ferroso y férrico, el sulfato ferroso y el férrico, de sodio y de aluminio, han sido usadas solas o en diversas mezclas para destruir los desperdicios emulsionados. Un pH ligeramente ácido ayuda por lo general al rompimiento de la emulsión.

Después de lograr la separación química del aceite y el agua, el problema es la separación física. Si la densidad del

material orgánico liberado es menor que la del agua, la separación se logra por flotación. Si el material orgánico floculado se tiene a una densidad mayor que la del agua, precipitará y entonces se separa por sedimentación.

La precipitación consume más tiempo y equipo más costoso que la flotación, pero la flotación no produce agua tan pura como la obtenida por precipitación.

Es posible hacer una combinación de flotación para quitar la suciedad gruesa y luego sedimentación para la clarificación final, generalmente los efluentes no contienen estos desperdicios orgánicos, solo tienen pequeñas cantidades de aditivos y abrillantadores que se eliminan mediante carbón activado y posterior filtración, no requiere tratamiento severo.

3.3.5) Remoción de Sólidos

Después del tratamiento químico los sólidos precipitados deben eliminarse. En algunos casos es suficiente el solo asentamiento. El asentamiento es por lo general continuo y demanda un mínimo de tres a cuatro horas de retención. Los sistemas de asentamiento pueden ser recipientes de concreto o tanques de acero; se diseñan para permitir la fácil remoción de los lodos asentados, así como para obtener un líquido claro en la descarga, por ejemplo, la forma de pirámide cónica invertida permite el asentamiento de lodos, que se acumulen y se drenen fácilmente.

Los sistemas de asentamiento nunca son 100% eficientes, algunos sólidos siempre pasan en el agua clara a pesar de los mejores diseños; existen trazas de metales disueltos que no se eliminan con asentamiento ni con filtración. Sin embargo, la mayoría de hidróxidos metálicos residuales pueden eliminarse con filtración posterior al asentamiento.

En la filtración se usa comúnmente un filtro de arena medio, éste requiere de enjuague periódico y el lodo de dicha operación usualmente se regresa al sistema de asentamiento.

Se muestra la tabla (3.3) como guía de las concentraciones normales de descarga de metales que se pueden llevar a cabo por

asentamiento con y sin filtración subsecuente usando tratamiento continuo.

Tabla 3.3.- Calidad de descarga para plantas con tratamiento químico automático continuo de algunos metales pesados.

Tratamiento para la remoción del metal	Concentración residual aproximada del metal en la descarga mg/l				
	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn
1)Precipitación de flujos mezclados con Ca(OH) ₂ a pH 8.5-9.0 seguida de asentamiento	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0
2)Como en (1) pero seguido además de filtración	0.2	0.1	0.1	5.0	5.0
3)Precipitación con polielectrolitos se_ guida de asentamiento, filtración e inter_ cambio iónico selectivo	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4)Precipitación indivi_ dual, asentamiento y mezcla.	1.5	1.5	1.5	3.0	3.0

3.4) Evaporación.

La evaporación es el método empleado para llevar las aguas residuales a su punto de ebullición y evaporar agua pura.

El vapor se usa para enjuagues, para producción de energía, condensado para proporcionar calor, o simplemente se pierde en la atmósfera. Los compuestos inorgánicos del residuo pueden ser concentrados suficientemente hasta formar sólidos para reutilizarse en el ciclo de producción o pueden eliminarse fácilmente.

Los principales factores en la selección del método de evaporación son:

- a) Económico.- El valor del residuo utilizable debe ser mayor que el costo del combustible.
- b) Sólidos iniciales disueltos.- Los sólidos disueltos generalmente deben encontrarse en concentraciones superiores a las 100 partes por millón para una evaporación conveniente.
- c) Materias extrañas: No deben existir materias extrañas que causen incrustaciones o corrosión en los evaporadores, tuberías y que tampoco interfieran en la transferencia de calor.
- d) Situación de la contaminación: Las sustancias que se van a eliminar completamente por éste método de evaporación deben

ser tóxicas, aún en infimas cantidades, si no es así, es preferible usar otros métodos.

e) Pérdidas.- El baño original debe sufrir pérdidas considerables por evaporación, para que estas sean compensadas por el líquido concentrado que se regresa.

Se ha evaporado el efluente de enjuagues cianurados para recuperar metal y cianuro reduciendo así el costo del tratamiento de los desperdicios, pero debe instalarse un evaporador para cada proceso de recubrimiento de cianuro usado, pues no es posible la recuperación en líquidos de desperdicio de diferentes baños de recubrimiento metálico cianurados mezclados.

Otro método de evaporación con el cual se ha recuperado más del 90% de las pérdidas de ácido crómico consiste en enviar la solución del primer tanque de enjuague de el baño de cromado (la más concentrada) a un evaporador, al salir de éste, la solución tiene casi la concentración original y se envía al tanque de recubrimiento, mientras que el destilado es usado de nuevo para el enjuague.

Una refinación del método anterior es utilizando una bomba de vacío para transportar el efluente y la solución regresa al tanque de cromado ya fría por el efecto de la descarga en el

evaporador al vacío; aquí el destilado condensado cae en cascada a través de los tanques de enjuagar.

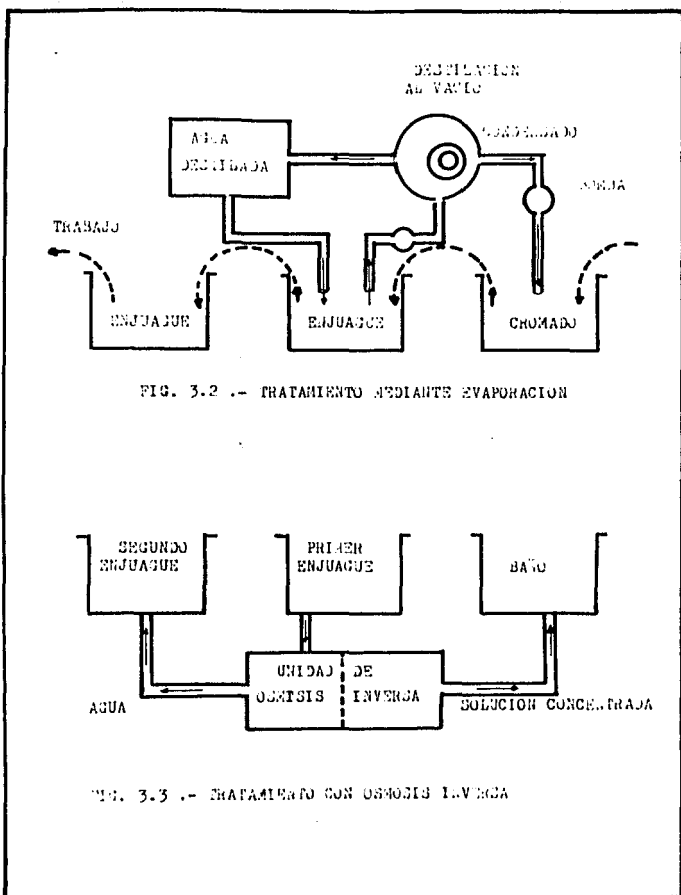
Para mantener la temperatura y conductividad del baño y del evaporador se pueden usar controles automáticos.

En la figura (3.2) se muestra un diagrama típico de un sistema de recuperación mediante evaporación para un proceso batch de cromado.

3.5) Osmosis Inversa.

Este método consiste en aplicar una presión suficiente a un fluido concentrado para vencer la presión osmótica y así forzar al agua a pasar al través de una membrana semi permeable. De éste modo los sólidos disueltos se separan del agua en la que estaban originalmente. La electroósmosis es un proceso similar, solo que es con aplicación de una diferencia de potencial para acelerar el proceso. Este método es usado para separar de agua partículas coloidales como por ejemplo, las dispersiones de aceite en agua que se forman como producto de la limpieza de grasa de las piezas a tratar.

En la figura (3.3) se muestra un diagrama sencillo del uso de la ósmosis inversa en dónde se concentra una sal metálica de un



enjuague. El agua que se purifica es mandada de nuevo a los tanques de enjuagar.

La ósmosis inversa es un método nuevo en el ramo de la galvanoplastia. Aún hay mucho campo por investigar y promete ser de gran ayuda. Mientras tanto las principales desventajas que presenta el método son:

- Tratándose de diferentes sales en la misma dilución, puede suceder que la membrana deje pasar con el agua uno de los iones aunque los demás no pasen.
- Las membranas existentes son notablemente delicadas, no resisten temperaturas que excedan los 38 grados centígrados ni soluciones fuertemente ácidas o alcalinas; necesitan un buen soporte y cuidados. Se requiere filtrar la solución antes de pasarla al proceso porque las membranas se obstruyen fácilmente con aceites y con suciedad.
- Cuando la presión es alta, la membrana pierde permeabilidad.

3.6) Dialisis y Electrodialisis.

Diálisis es la separación de solutos a causa de su distinta difusión al través de membranas. La recuperación implica la separación de un cristal de un coloide. (ver fig. 3.4)

La mayor parte de la membrana está formada de hemicelulosas y el resto comprende pectinas ceras y tintes. Por el dializador pasa

una solución concentrada, por ejemplo de sosa cáustica en contracorriente a un flujo de agua, separados por membranas semipermeables. La sosa cáustica pasa al agua más rápidamente que otras impurezas que contienen las aguas residuales. La concentración de productos cáusticos es siempre mayor en la solución impura que en el agua, el agua que fluye a través de la membrana a la solución cáustica tiende a diluirla.

La cantidad de hidróxido de sodio que se difunde a través del diafragma depende del tiempo, de la superficie dializante, de la diferencia media de concentraciones y de la temperatura, así como de las características de la membrana.

En la electrodiálisis, el proceso dializante es acelerado aplicando una diferencia de potencial a través de la membrana.

Con este método, los iones migran más rápidamente y se extraen del coloide con mayor facilidad.

La electrodiálisis es una operación que requiere de poca atención por parte de los operadores y aunque su uso principal es recuperar las materias primas y reducir el residuo de desperdicio, al mismo tiempo ayuda al tratamiento de aguas.

Con la introducción de membranas resistentes a los ácidos, el sistema de electrodiálisis ha sido utilizado con éxito en la recuperación de ácidos procedentes de tanques de limpieza de

FIGURA 3.5 .- RECUPERACION ELECTROLITICA

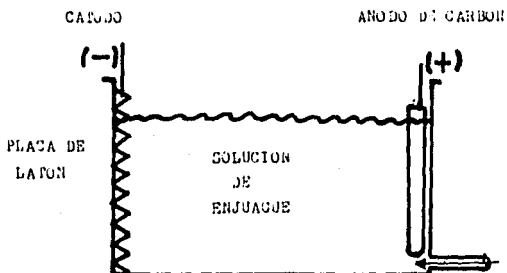
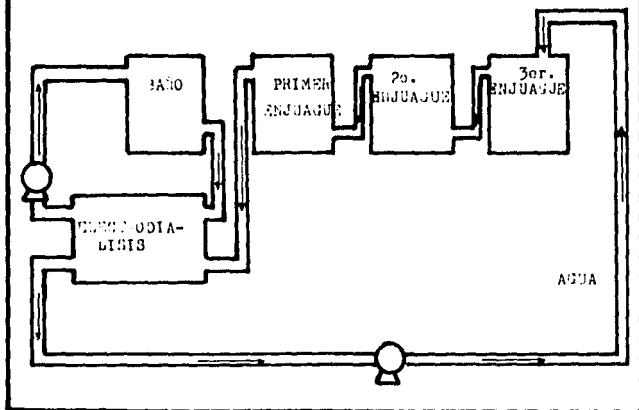


FIGURA 3.4 .- TRATAMIENTO CON ELECTRODIALISIS



óxidos y de otros enjuagues ácidos, en los que se recupera hasta un 80% del ácido.

3.7) Métodos Electroquímicos.

La recuperación electroquímica consiste en depositar el metal de la solución en un cátodo por medio de electrólisis. La ventaja de este método es que es conocido y manejado por el personal de galvanoplastia, ya que el principio es el mismo que se utiliza para dar un acabado metálico, solo que en este caso la electrólisis dura un par de días. El metal se deposita en placas de gran superficie y el agua queda con una concentración pequeña de contaminantes, pero no tanto como para desecharse así, es necesario dar un tratamiento posterior. (ver fig. 3.5)

La recuperación electroquímica no es usual como tal, excepto para metales preciosos; en la recuperación de oro y plata casi cualquier método se justifica. Se va recuperando oro en forma electrolítica y continua instalando ánodos de carbón y cátodos de latón en el primer tanque de enjuagar. Se aplica un potencial de 6 voltios y con agitación moderada. Este método reduce considerablemente las pérdidas de oro. Se ha utilizado la electrólisis en caliente en el tratamiento de cianuros a volúmenes pequeños de desperdicio. El método electroquímico más

que para recuperación sirve para purificar baños de recubrimiento que estén contaminados con trazas de metales extraños. Aparte de recuperación de metales preciosos, la electrólisis no es viable como método de recuperación.

3.8) Intercambio Iónico:

3.8.1) Resinas de Intercambio Iónico.

Primero se dará una explicación somera de como trabajan las resinas de intercambio iónico: Una resina de intercambio catiónico (en la cual se intercambian iones hidrógeno por cationes tales como calcio, níquel, etc.) consiste generalmente en un compuesto polimérico con iones hidrógeno que son fácilmente reemplazables por otros cationes, quedando entonces la resina con el ion metálico que se desea eliminar de la solución tratada. Por ejemplo, el catión Mg^{++} puede substituirse en la resina por dos iones H^+ .

En una resina de intercambio aniónico, un ion con carga negativa, tal como Cl^- puede reemplazar al anión OH^- que se encuentra débilmente ligado al polímero.

Así pues, una solución que contenga aniones y cationes puede pasarse a través de un lecho mixto (tanque con ambas resina y el efluente resultará agua pura.

Las resinas tienen una cierta capacidad para intercambiar cationes o aniones, cuando dicha capacidad se agota con el uso, la resina puede ser regenerada.

Una forma eficiente de regenerar la resina de intercambio catiónico, es pasar a través de esta y en contra corriente un ácido fuerte, por ejemplo HCl, entonces el ion H^+ pasará a formar parte de la resina y el catión que ésta tenía formará una sal con el anión del ácido.

La resina aniónica se regenera con un alcali fuerte, generalmente hidróxido de sodio, y de forma similar se reemplazarán los iones OH^- .

El intercambio iónico tiene muchos usos en la industria de los acabados metálicos:

- 1) Para abastecer parte o todas las necesidades de agua.
- 2) Purificar baños de recubrimientos.
- 3) Conservar metales valiosos.
- 4) Simplificar el tratamiento de efluentes.

3.8.2) Abastecimiento de Agua.

Los desionizadores operan en unidades de sección simple o doble.

En las unidades de doble sección, una sección catiónica remueve los cationes, por ejemplo iones metálicos. Una sección aniónica remueve los aniones, tales como sulfatos,

carbonatos y cloruros. Para producir agua pura es necesario usar una unidad de dos secciones, pero para algunos propósitos especiales solo se requiere la unidad catiónica o la aniónica.

3.8.3) Purificación de Soluciones.

La segunda aplicación de los desionizadores se ilustra en la fig 3.6. Aquí el níquel se recupera de un tanque de desechos y se pasa por la resina catiónica. En la resina se intercambian los iones hidrógeno por los del níquel. Después fuera de la resina se lava el sulfato de níquel obtenido.

Este sulfato de níquel puro es entonces regresado al baño de recubrimiento y el ciclo se repite.

Otra ilustración de este uso de las resinas se ve en la fig 3.7. En este caso, en una línea de cromado, un intercambiador aniónico remueve todo el cromo hexavalente de un enjuague diluido. Cuando la resina de intercambio aniónico es agotada se lava con hidróxido de sodio el cual reemplaza el cromato. El cromato de sodio formado es ahora puesto en la unidad de intercambio catiónico y el efluente resultante es una solución concentrada de ácido crómico. Si la solución no está lo suficientemente concentrada debe ser evaporada antes de regresarse al tanque de recubrimiento.

FIG. 3.6 INTERCAMBIO IONICO EN EL PROCESO DE NIQUELADO

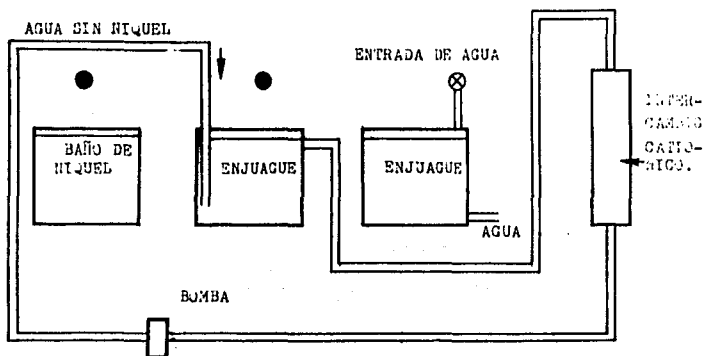
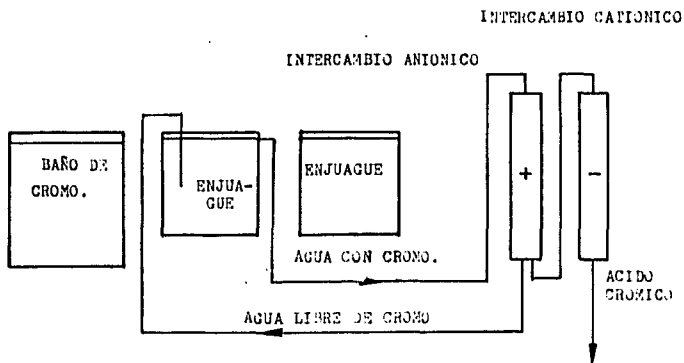


FIG. 3.7 INTERCAMBIO IONICO EN EL CROMADO.



3.8.4) Recuperación de Metales.

El tercer uso, ilustrado en la fig(3.8), está relacionado con un sistema en equilibrio de recuperación de cromo. Aquí las soluciones de enjuague pasan a través de una resina de intercambio catiónico. Antes de que las soluciones regresen al tanque de cromo se remueven impurezas metálicas tales como fierro, cromo trivalente, y cobre. Debe notarse que el cromo hexavalente no es removido, esto es porque dicho cromo existe como cromato, un anión, que al pasar al través de la resina catiónica sigue libre. Si se requiere de evaporación, se puede hacer un arreglo.

3.8.5) Simplificación del Tratamiento.

La cuarta aplicación de los intercambiadores de iones es en la simplificación del tratamiento de efluentes. Es de interés particular para los pequeños talleres de recubrimientos o para plantas grandes pero que manejan una gran variedad de acabados y en donde el agua es escasa o de costo elevado.

En éste sistema, todas las aguas de enjuague de los diversos procesos de recubrimiento se transportan a un tanque de almacenamiento y de ahí se pasan através de un desionizador de doble sección; en la primera sección la parte catiónica

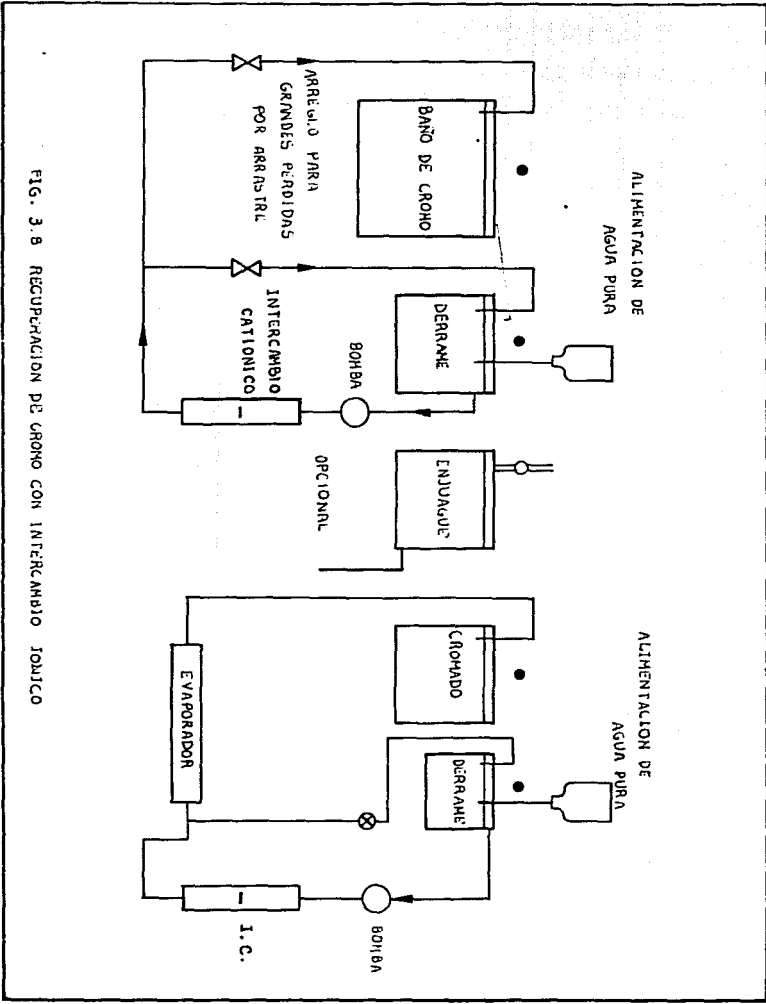


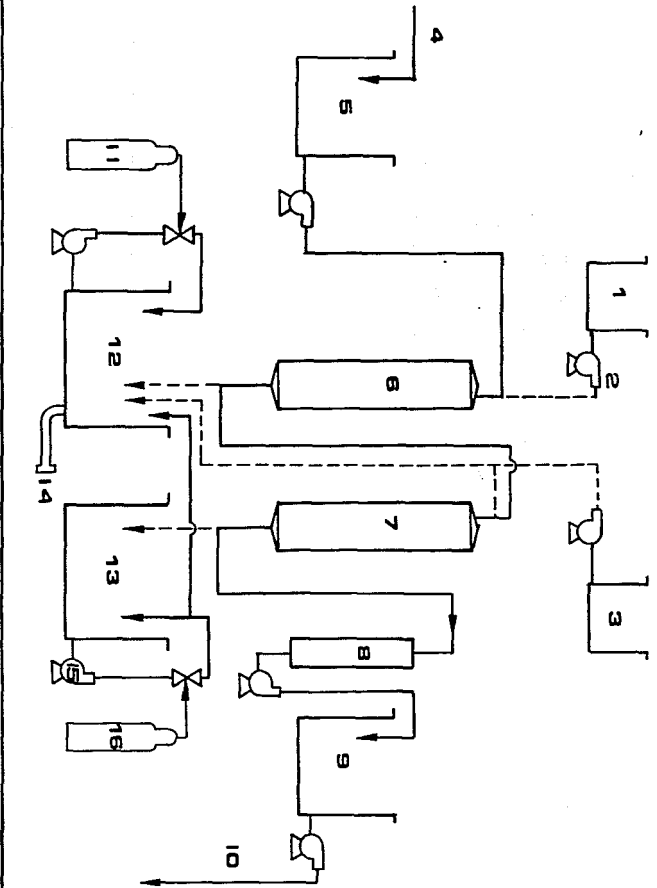
FIG. 3. B RECUPERACION DE CROHO CON INTERCAMBIO IONICO

intercambia la mayoría de los metales pesados, en tanto que en la segunda sección, la parte aniónica remueve cianuros, cromatos, etc. En la figura 3.9 se muestra un esquema simplificado de dicha aplicación.

Fig 3.9. Tratamiento de efluentes con intercambio iónico.

- 1) Acido sulfúrico.
- 2) Bomba.
- 3) Sosa cáustica.
- 4) Agua de los tanques de enjuague.
- 5) Almacenamiento de agua de enjuague.
- 6) Unidad de intercambio catiónico.
- 7) Unidad de intercambio aniónico.
- 8) Cambiador de calor.
- 9) Almacenamiento de agua pura.
- 10) Agua pura hacia los tanques de enjuague.
- 11) Agente reductor SO_2 o $NaHSO_3$
- 12) Tanque de tratamiento de efluentes ácidos
- 13) Tanque de tratamiento de efluentes alcalinos
- 14) Salida al drenaje
- 15) Bomba de circulación
- 16) Agente oxidante, cloruro u otro.

FIG. 3.4 SIMPLIFICACION DEL TRATAMIENTO DE EFUEGENTES CON INTERCAMBIO IONICO



El agua pura producida va a un tanque de almacenamiento (si el agua está muy caliente puede necesitarse un intercambiador de calor antes de dicho tanque) y de ahí es bombeada hacia los diferentes tanques de enjuague según sea necesario.

Después de un periodo de operación, las resinas de intercambio iónico serán regeneradas y quedarán listas de nuevo para su uso.

3.9) Recirculación controlada.

La recirculación controlada es un sistema en el cual las aguas de enjuagues son tratadas y regresadas al proceso de enjuagado y cuyo fin es el ahorro de agua.

Primeramente las corrientes son separadas de acuerdo al tipo de contaminante que tengan, después son tratadas por separado y posteriormente pueden mezclarse para regresarse al proceso de enjuague.

Cuando el tratamiento del efluente se hace con reactivos químicos, el agua difícilmente podrá recircularse más de 30% ya que el contenido de sólidos disueltos que trae afectaría en poco tiempo la calidad del enjuagado. Si el tratamiento se hace mediante intercambio iónico el agua podría recircularse casi al 100%

Para regresar un mayor porcentaje de agua, se recomienda por otro lado, usar mas de un tanque de enjuague a contracorriente y altas velocidades de flujo.

La cantidad de agua recirculada al proceso estará limitada por la concentración de sales disueltas que tolere el proceso de enjuague. La tabla 3.3 es una guía de las concentraciones aceptadas para enjuagar y la concentración obtenida con recirculación controlada

	CN mg/l	Cr mg/l	Ni mg/l
Conc.del efluente	1.0	1.5	3.0
Límite requerido	50.0	70.0	70.0

CAPITULO IV
TRATAMIENTO CON INTERCAMBIO IONICO.

4.1) Razones para Elegir Intercambio Iónico.

En este capítulo se desarrolla un método factible y económico para el tratamiento de aguas procedentes de enjuagues de acabados metálicos que funciona para la mayoría de las plantas de recubrimientos metálicos existentes en México.

Se hizo un estudio entre 70 plantas de recubrimientos electrolíticos en el Distrito Federal en 1986, el resultado obtenido se resume en la tabla 4.1. El primer punto de la tabla 4.1 se refiere al porcentaje que ocupa cada tipo de baño dentro del total de los encontrados, el segundo es el número de plantas que usan ese baño de el total de las entrevistadas.

Tabla 4.1. Distribución de los diversos acabados metálicos.

	<u>Tipo %</u>	<u>No. Usuarios</u>
Niquel	41	49
Zinc	18	35
Cromo	13	35
Cobre alcalino	7	21
Oro	6	05

Latón	4	02
Cobre ácido	3	04
Otros cianurados *	5	14
Otros	3	07

* Plata, Estaño, Cadmio, etc.

De esta tabla se deduce la importancia del tratamiento y recuperación del Niquel, Zinc y Cromo. Algunos enjuagues Cianurados como son los de Cobre Alcalino, Latón y Estaño, reciben un tratamiento similar al del Zinc.

Se hablará entonces de una planta que maneje efluentes con cromo, Niquel y Cianuros.

El tratamiento propuesto consiste en el uso de lechos de intercambio iónico en el lugar del tratamiento químico convencional o de otros métodos. Las principales razones por las que se ha elegido intercambio iónico son en resumen las siguientes:

- Para obtener agua de la calidad que se requiere, el tratamiento químico debe de ir acompañado de filtración, sedimentación y manejo de lodos, lo cual implica costos muy elevados en la compra e instalación del equipo necesario. Mas aún, el tratamiento químico automático no justifica su inversión debido a la

pequeña cantidad de efluentes manejados en las plantas de acabados en México.

- El método de evaporación está restringido a efluentes de características peculiares tales como altas concentraciones de sales en el efluente, fuertes pérdidas del metal y pequeñas velocidades de flujo. Por otro lado, el costo del equipo su instalación y mantenimiento es bastante costoso.

- El proceso de Electrodialisis es un proceso lento que maneja flujos muy pequeños. Las membranas son costosas, delicadas y su tiempo de vida útil es corto. El agua obtenida no es de alta calidad.

- En la ósmosis inversa tampoco se obtiene agua con las concentraciones deseadas, es lento, las membranas no resisten altas concentraciones, presiones, temperaturas ni rangos extremos de pH, y requieren cambiarse en poco tiempo. Para obtener agua libre de sustancias dañinas es necesario combinar este tratamiento con algún otro.

- Los métodos electroquímicos ayudan a la recuperación de metales, pero para obtener agua casi libre de sustancias tóxicas se necesitaría de un tiempo exageradamente largo, así como un alto costo de energía eléctrica. Por otro lado el efluente

tratado con este proceso no puede tirarse, pues aún no cumple con las normas que especifica la ley.

- El rango de concentraciones y flujos de los efluentes de acabados metálicos es tal que se puede manejar eficientemente con las resinas de intercambio iónico.

- El tratamiento por intercambio iónico no requiere de posterior manejo y disposición de lodos.

- El tratamiento con intercambio iónico permite recuperar los metales contenidos en el efluente, de tal forma que pueden utilizarse nuevamente como sales en el proceso de recubrimiento.

- El tratamiento con intercambio iónico permite recircular a los enjuagues gran parte del agua tratada.

- El espacio necesario para los lechos de intercambio iónico es mínimo; mucho menor que en otros métodos de tratamiento.

- El funcionamiento del equipo de lechos de intercambio iónico es similar a los usuales en la planta de galvanoplastia, lo que hace más fácil su operación para los trabajadores.

- El uso de lechos de intercambio iónico ha demostrado ser viable en plantas de acabados metálicos ya instaladas en países como Estados Unidos e Inglaterra.

- La eficiencia de captura de las resinas de intercambio iónico es extremadamente alta. La flexibilidad del intercambio iónico para tratar y recuperar metales le hace bastante atractivo.

4.2) Consideraciones Preliminares de Diseño.

Se va a suponer que en todos los casos el 70% del agua tratada será recirculada, esto es, que solo el 30% del agua de los enjuagues contendrá los cationes y aniones que tiene el agua cruda, tales como Calcio, Magnesio, Sodio, Sulfatos, Nitratos y Carbonatos; el otro 70% es agua desmineralizada por el mismo proceso de intercambio iónico.

El cálculo de las unidades de intercambio iónico no se hará como normalmente se acostumbra, determinando un total de cationes igual a un total de aniones; porque no es lo más importante eliminar los iones que el agua de la llave traía originalmente, sino los iones metálicos que adquiere en el enjuagado.

Entonces solo se tomará para el cálculo la concentración en los enjuagues de los metales tóxicos; también se supondrá un factor de eficiencia de 0.7 ya que la resina no es 100% eficaz ni selectiva.

La selectividad de las resinas varía de la siguiente manera:

- Se incrementa al aumentar la valencia del ión.

- Aumenta entre mayor es el número atómico del ion.
- Cambia de acuerdo al tipo de resina elegida.
- Los metales que se intercambiarán, Níquel, Cromo y Zinc tienen mayor peso molecular y mayor carga que los otros iones que contiene el agua por lo cual son preferentemente intercambiados en las resinas, además se eligen resinas adecuadas para cada uso.

En la figura(4.1) se muestra el sistema general de tratamiento. Las corrientes procedentes de los enjuagues de Galvanizado, al igual que las corrientes de enjuagues de Níquel y de Cromo, antes de pasar por el sistema de intercambio iónico pasan por un filtro de arena a presión.

Después de pasar por el filtro de arena, la corriente ya puede enviarse al correspondiente sistema de intercambio iónico.

4.3) Tratamiento y Recuperación de Níquel.

La mezcla de las dos corrientes de enjuague de Níquel tiene las siguientes características:

Contenido total de sales	1.16 g/l
Concentración de Níquel	390.0 mg/l = 664 mg/l CaCO_3
Velocidad de flujo	4.22 l/min = 2025.6 l/día
Temperatura	menor a 40°C

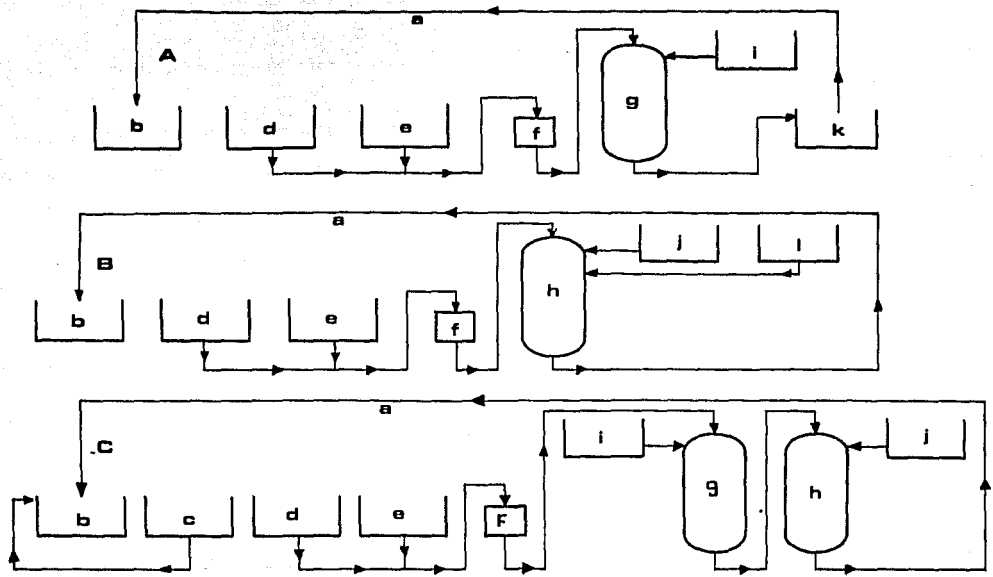


FIG. 4.1 - TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON INTERCAMBIO IONICO
 EN UNA PLANTA DE ACABADOS METALICOS

Figura 4.1 .- Sistema de Tratamiento con Intercambio Ionico para
(A) Niquel; (B) Zinc ; (C) Cromo.

- a) Solución concentrada de regreso al baño original.
- b) Baño de recubrimiento.
- c) Tina de recuperación.
- d) Primer enjuague.
- e) Segundo enjuague.
- f) Filtro.
- g) Intercambio Cationico.
- h) Intercambio Aniónico.
- i) Acido sulfúrico como regenerante.
- j) Hidróxido de Sodio.
- k) Ajuste de pH.
- l) Sulfo cianuro de sodio.

Para tratar el Níquel se debe usar una resina catiónica fuertemente ácida, puede ser por ejemplo la Amberlite 200, que cuenta con excelente estabilidad física y resistencia a la oxidación la cual tiene las siguientes propiedades:

Capacidad de la resina	88.00 g CaCO_3 /l
Regenerante	H_2SO_4 al 10%
Flujo de servicio	2.0 l/min/dm ²
Cama mínima de resina	60 cm
Hinchamiento	26 %
Camara de expansión	0.5 vol. Resina
Rango de pH	0 - 14
Temp max. de operación	150°C

La capacidad real de la resina será por el factor de eficiencia ya mencionado:

$$88.00 * 0.70 = 61.6 \text{ g } \text{CaCO}_3/\text{l de resina}$$

Por lo que el volumen necesario de resina será:

$$\text{Vol resina} = (2025.6 \text{ l} * 0.664 \text{ g/l})/61.6 \text{ g } \text{CaCO}_3/\text{l de resina}$$

$$\text{Vol resina} = 21.83 \text{ l de resina.}$$

El volumen real de la resina es debido al factor de hinchamiento:

$$21.83 * 1.26 = 27.5 \text{ l.}$$

De acuerdo a la recomendación del fabricante la altura mínima del lecho debe de ser de 60 cm

$$\text{Vol de resina / cama de resina} = 27.5 \text{ dm}^3 / 6.0 \text{ dm}^2$$

$$\text{Area transversal} = 4.58 \text{ dm}^2$$

Con esto podemos calcular el diámetro del tanque, si:

$$D = \sqrt{(A * 4) / 3.1416}$$

$$D = \sqrt{(4.58 \text{ dm}^2 * 4.0) / 3.1416} = 2.41 \text{ dm}$$

$$\text{Diámetro} = 24.1 \text{ cm.}$$

$$\text{Diámetro comercial} = 25.0 \text{ cm.}$$

$$\text{Camara de expansión} = 27.5 * 0.5 = 13.75$$

$$\text{Volumen total de la unidad} = 13.75 + 27.50 = 41.25 \text{ dm}^3$$

La altura de la unidad será entonces:

$$\text{volumen total / Area transversal}$$

$$41.25 \text{ dm}^3 / 4.58 \text{ dm}^2 = 9.0 \text{ dm}$$

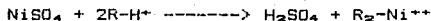
$$\text{altura de la unidad} = 90 \text{ cm.}$$

$$\text{altura comercial existente} = 96 \text{ cm.}$$

El proceso tiene un ciclo que consta de las siguientes etapas:

- Servicio: El agua de enjuague de Niquel pasa desde arriba a través del lecho de resina catiónica fuertemente ácida ciclo Ácido a un flujo de 4.2 litros/minuto. Los iones de Niquel son

intercambiados por los iones hidrógeno de la resina y el agua de enjuague sale libre de Níquel, con una concentración aproximada de 1.0 mg/l, esta corriente se recirculará en un 70 % a los enjuagues y el 30 % se eliminará. La reacción que ocurre es la siguiente:



-Retrolavado.- El retrolavado es un enjuague con agua desmineralizada en flujo ascendente durante 15 min, este paso es para que la cama de resina se dilate y se eliminen si hay sustancias sólidas en suspensión. El flujo de retrolavado es de 2 l/min.

- Regeneración.- La regeneración de la resina se hace pasando desde arriba una solución de ácido sulfúrico diluida al 10% durante 25 o 30 min. Aquí los iones de Níquel que había en la resina se cambian ahora por los iones hidrógeno de la solución regenerante y esta solución sale con el Níquel como Sulfato. Dicha solución concentrada de Sulfato de Níquel se ajusta hasta un pH de 3.0- 3.5 con Carbonato de Níquel y posteriormente es enviada de regreso al baño original. La reacción en esta etapa es:



- Enjuague.- Esta etapa consiste en hacer pasar agua natural en flujo descendente (durante 20 minutos) para eliminar el exceso de ácido en la resina. El agua ácida se manda a ajuste final de pH antes de tirarse.

4.4) Tratamiento y Recuperación de Cromo.

La corriente del primer enjuague de Cromo se va a tratar con una resina de intercambio aniónico, ya que el Cromo se encuentra como el anión CrO_4^{2-} . Las características de este efluente son:

Velocidad de flujo	3.92 l/min = 1882.0 l/día
Concentración de Cromo (VI)	334.00 mg/l = 287.0 p.p.m. como CaCO_3

Se puede usar por ejemplo la resina de intercambio aniónico IRA-93 de Rohm and Haas, que tiene alta resistencia a la oxidación y a la contaminación orgánica, cuenta con gran vida de operación y se aplica en la remoción de aniones de ácidos fuertes, tal como el del ácido crómico, posee las siguientes propiedades:

Capacidad de intercambio	60.0 g CaCO_3 /l
Hinchamiento	23.0 %
Cámara de expansión	0.5 Vol. de resina
Cama de resina mínima	60.0 cm
Flujo de servicio	1.0 a 6.0 l/min/dm ²

Enjuague	3.0 a 7.0 l/dm ³
Rango de pH	0.0 a 9.0

Cálculo de la dimensiones de la unidad de intercambio aniónico para tratamiento del Cromo:

Suponiendo por eficiencia un factor de 0.70, la capacidad de la resina es: $60.0 * 0.7 = 42.0$ g de CaCO₃/l

El volumen de la resina aniónica es:

$$\text{Vol. de resina} = (1882.0 \text{ l} * 0.287 \text{ g CaCO}_3) / 42.0 \text{ g CaCO}_3$$

$$\text{Vol. de resina} = 12.86 \text{ litros}$$

Por causa del hinchamiento de la resina, (experimentalmente el fabricante ha calculado un valor de 23 %) su volumen real es:

$$\text{Vol. real de resina} = 12.86 * 1.23 = 15.82 \text{ litros}$$

El area transversal del tanque se determina dividiendo el volumen real de resina entre la cama de resina recomendada.

$$\text{Area transversal} = 15.82 \text{ dm}^3 / 6.0 \text{ dm} = 2.63 \text{ dm}^2$$

El diámetro de la unidad se puede calcular a partir del área transversal:

$$D = \sqrt{(4.0 * A) / 3.1416} = \sqrt{(4.0 * 2.63) / 3.1416}$$

Diámetro = 18.3 cm

El volumen total de la unidad se calcula tomando en cuenta que el tanque debe llevar un espacio libre equivalente al 50 % del espacio que ocupa la resina, entonces:

$$\text{Volumen total} = 1.5 * \text{Vol. de resina} = 1.5 * 15.82$$

$$\text{Volumen total} = 23.73 \text{ litros}$$

Por lo que la altura total de la unidad es,

$$\text{volumen total} / \text{area transversal}$$

$$\text{altura del tanque} = 23.73 \text{ dm}^3 / 2.63 \text{ dm}^2 = 9.02 \text{ dm}$$

$$\text{altura del tanque} = 90.2 \text{ cm.}$$

$$\text{altura comercial existente} = 96.0 \text{ cm.}$$

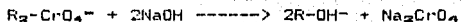
El ciclo del intercambio aniónico en éste caso es :

- Servicio. La corriente de enjuague del cromado pasa a través de la resina de intercambio aniónico, cambiando sus iones CrO_4^{2-} por la base libre de la resina. El efluente sale de la unidad con una concentración de Cromo de aproximadamente 1.0 mg./l, y es recirculado en un 70 % a las tinas de enjuague de cromado. El flujo de servicio en éste caso es 3.92 l.p.m. / 2.63 dm², esto es 1.49 l.p.m./dm². La reacción que se lleva a cabo es:



- Retrolavado. Esta operación se lleva a cabo con agua desmineralizada en flujo ascendente a una velocidad de 3.5 l.p.m./dm² durante 10 minutos. Se eliminan posibles sólidos suspendidos y la cama de resina se expande facilitando así la regeneración.

- Regeneración. La unidad aniónica se regenera con una solución de Hidróxido de Sodio al 4%, pasan aproximadamente 30 litros de solución en un lapso de 60 minutos es decir 0.5 l.p.m. Por la parte inferior de la columna se obtiene una solución concentrada de Cromato de Sodio, la cual pasará posteriormente por una unidad de intercambio catiónico para cambiar los iones Sodio por Hidrógeno y obtener Acido Crómico que ya podrá enviarse al baño original. La reacción de la regeneración es:



- Enjuague. El enjuague de la celda aniónica se hace con agua descationizada procedente de la unidad de intercambio catiónico.

El enjuague lento dura aproximadamente 15 minutos y el enjuague rápido es de una hora. Después de esta operación la unidad de intercambio aniónico queda lista para usarse.

Al salir el efluente de la celda de intercambio aniónico lleva el Cromo en forma de Cromato de Sodio, por lo que debe pasarse por una unidad de intercambio catiónico para poder obtener el Acido Crómico deseado.

Se usará una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida altamente resistente a la oxidación y gran capacidad, por ejemplo la Amberlite IR-124 de Rohm and Haas con matriz de estireno divinilbenceno que como aplicación particular tiene la de recuperación de metales de baños de cromado y aguas de enjuague.

Características de la resina:

Capacidad de intercambio	110.0 g CaCO ₃ /l
Rango de pH	0-14
Temperatura max. operación	120.0° C
Hinchamiento	23.0 %

El efluente a tratar contiene en pequeñas cantidades impurezas metálicas como los cationes Hierro, Cobre, y Niquel, los que deben tomarse en cuenta. Las características del efluente son:

Concentración de cationes como CaCO_3 297.0 mg/l

Velocidad de flujo 3.92 l/min = 1882.0 l/día

La capacidad de la resina será tomando en cuenta una eficiencia de 70 % de :

$$110.0 * 0.7 = 77.0 \text{ g CaCO}_3/\text{l de resina}$$

El volumen de resina requerido para regenerar una vez al día es:

$$\text{Vol. resina} = (1882.0 \text{ l} * 0.297 \text{ g CaCO}_3/\text{l}) / 77 \text{ g CaCO}_3/\text{l}$$

$$\text{Vol. resina catiónica} = 7.26 \text{ litros.}$$

Debido al hinchamiento de la resina su volumen real es:

$$\text{Vol. real} = 7.25 \text{ l} * 1.23 = 8.92 \text{ l}$$

Tomando en cuenta una altura de cama mínima de 50 cm para el buen funcionamiento de la unidad, se tiene:

$$\text{Area transversal del tanque} = 8.92 \text{ dm}^3 / 5.0 \text{ dm}$$

$$\text{Area transversal del tanque} = 1.78 \text{ dm}^2$$

Conociendo el area transversal se calcula el diámetro:

$$\text{Diámetro} = \sqrt{(4 * A) / 3.1416} = \sqrt{(4 * 1.78) / 3.1416}$$

$$\text{Diámetro} = 15.0 \text{ cm}$$

El espacio libre que debe llevar el tanque de intercambio iónico será 0.6 veces el volumen de la resina por lo que:

$$\text{Cámara de expansión} = 0.6 * 8.93 = 5.36$$

y el volumen total de la unidad es así: $8.93 + 5.36 = 14.29$ l
entonces la altura total del lecho será:

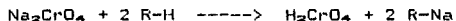
$$\text{altura total} = 14.29 \text{ dm}^3 / 1.49 \text{ dm}^2 = 9.59 \text{ dm}$$

$$\text{altura total del tanque} = 96.0 \text{ cm}$$

Existe tanque comercial de 96.0 cm.

En la unidad de intercambio catiónico se verifica el siguiente ciclo:

- Servicio. El enjuague del cromado procedente del tanque de resina aniónica pasa por esta unidad de intercambio catiónico en donde cambia los iones Sodio que tenía por iones Hidrógeno de la resina. La reacción que se lleva a cabo es:

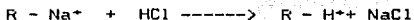


Se obtiene a la salida una solución concentrada de Acido Crómico que es enviada de regreso al baño original de Cromo. La concentración de ésta solución es menor que la de del baño de

cromado, pero así compensa al mismo tiempo las pérdidas por evaporación que sufre el baño. El servicio se hace durante un turno completo.

- Retrolavado. El retrolavado va en flujo ascendente durante 15 minutos a una velocidad de 2.0 l.p.m/dm^2 a temperatura ambiente con agua descalcificada.

- Regeneración. Este paso se hace con Acido Sulfúrico o Clorhídrico al 5% , se recomienda un flujo 0.2 litro de agua por litro de resina por minuto, esto es, 1.44 litros de ácido diluido por minuto durante 30 minutos. La reacción es:



- Enjuague. El enjuague de la unidad catiónica se hace en flujo por gravedad con agua natural. El enjuague lento se hace durante 15 minutos a 0.6 l.p.m. El enjuague rápido es de 40 minutos a una velocidad de 2.4 l/min. Después de este enjuague la resina queda lista para usarse de nuevo.

4.5) Tratamiento y Recuperación de Zinc.

Al salir del filtro de arena a presión la corriente de agua a tratar paso por una unidad de intercambio aniónico para

recuperar el metal, tratar el Cianuro y obtener agua libre de sustancias dañinas.

El efluente de los enjuagues de Zinc tiene una concentración total de sales de 0.92 g/l, lo que equivale a 274.0 mg/l de $Zn(CN)_4^{2-}$ expresados como $CaCO_3$; con un flujo de 3.0 l/min = 144 l/día (un turno). Se puede utilizar exitosamente la resina de intercambio aniónico fuertemente básica Amberlite IRA-400 de Rhom and Haas cuyas características son:

Hinchamiento	22%
Límite de pH	Ninguno
Temperatura máxima	60.0° C
Altura mínima del lecho	60.0 cm
Capacidad de intercambio	70.0 g $CaCO_3$ /l resina

La capacidad real de la resina es debido al factor de eficiencia de :

$$70.0 * 0.7 = 49.0 \text{ g } CaCO_3/l.$$

El volumen de la resina es igual a:

$$(0.274 \text{ g } CaCO_3/l \text{ agua} * 1440.0 \text{ l agua}) / 49.0 \text{ g } CaCO_3/l \text{ resina}$$

$$\text{Volumen de resina} = 8.05 \text{ litros}$$

Debido al hinchamiento de la resina su volumen real será:

$$8.05 \text{ l} * 1.22 = 9.8 \text{ litros}$$

De acuerdo a la recomendación del fabricante se diseñará con una altura mínima del lecho de 60.00 cm, así el área transversal del tanque es:

$$9.8 \text{ dm}^3 / 6 \text{ dm} = 1.63 \text{ dm}^2$$

El diámetro del tanque es así:

$$\text{Diámetro} = (4.0 * 1.63) / 3.1416 = 1.44 \text{ dm}$$

$$\text{Diámetro} = 14.4 \text{ cm}$$

Diámetro comercial = 15.0 cm.

En el diseño del tanque se debe considerar un 50% más de volumen debido a la expansión de la resina.

$$\text{Vol. de tanque} = 9.8 \text{ l} * 1.5 = 14.7 \text{ litros}$$

La altura del tanque con dicho volumen calculado es:

$$\text{Altura del tanque} = 14.7 \text{ dm}^3 / 1.44 \text{ dm}^2 = 10.18 \text{ dm}$$

$$\text{Altura del tanque} = 1.02 \text{ metros.}$$

La altura comercial es de 1.0 m.

El ciclo de este proceso consta de los siguientes pasos:

- Servicio. La corriente de los enjuagues de Zinc se hace pasar por la resina de intercambio aniónico fuertemente básica, aquí se intercambia los iones $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ del enjuague por iones OH^- de la resina, saliendo así de la unidad una solución de NaOH que puede mezclarse con los enjuagues ácidos para su neutralización.

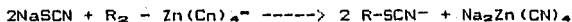
La reacción que se efectura en esta etapa es la siguiente:



- Retrolavado. Este enjuague se hace en flujo ascendente desde 2.5 hasta 4.0 l.p.m/dm² con agua desmineralizada durante unos 20 minutos.

- Regeneración. La etapa de regeneración consta de dos partes, primero se hace pasar por la resina una solución al 5% de tiocianato de sodio por gravedad y posteriormente una solución de hidróxido de sodio diluida al 5% también desde la parte superior de la unidad. Al pasar el NaSCN por la resina, cambia los aniones Zn(CN)_4^{4-} por SCN^- ; de la columna sale una solución concentrada de $\text{Na}_2\text{Zn(CN)}_4$ que es enviada de nuevo al baño de galvanizado. La resina queda de la forma R-SCN^- y cuando pasa el hidróxido de sodio por ésta, se tendrá de nuevo R-OH^- obteniéndose por la parte inferior la solución de NaSCN para usarse otra vez. La etapa no se hace directamente con NaOH porque la eficiencia de regeneración solo se lograría en un 15%.

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



- Enjuague. Para eliminar el exceso de álcali en la resina se enjuaga la celda con agua desmineralizada, primero lentamente durante 15 minutos a un flujo de 0.05 l.p.m./dm² por minuto, y después con un enjuague rápido de 0.4 litros de agua por cada litro de resina por minuto.

4.6) De los Efluentes Acidos y Alcalinos.

Los efluentes ácidos y alcalinos no se tratarán por intercambio iónico ya que su concentración es bastante alta (entre 20 y 200 gramos por litro) y por que en este caso es más sencillo y económico hacer una neutralización con adición de reactivos químicos.

Se tienen para cada baño de recubrimiento dos tanques de desengrase y uno de activado de la misma capacidad.

Los desengrases tienen una concentración promedio de 80 g/l de hidróxido de sodio, equivalente a una solución 2.0 N;

La solución para activar tiene un 20% de ácido sulfúrico, equivalente a una concentración 8.0 N; esto es, cada 4 tinas de desengrase podrán neutralizar solamente una de activado, como cada proceso tiene solamente dos tanques de desengrase por cada

uno de ácido, al mezclarse las corrientes, el efluente quedará aún ácido y será necesario hacer un ajuste de pH con sosa o con carbonato de sodio antes de tirar al desagüe. El tanque de tratamiento tendrá una capacidad de 10 000 litros. El tanque de reactivo alcalino contendrá una solución al 50% de hidróxido de sodio, se necesitarán 300 litros de salmuera para neutralizar; entonces el tanque de reactivo se va a diseñar con una capacidad de 500 litros. Se necesita además un pH metro con su electrodo, el equipo de agitación y el de bombeo de las soluciones. Se anexa un diagrama del sistema de neutralización en la fig(4.7.) Por otro lado, ésta mezcla contiene grasa en pequeñas cantidades la cual hay que separar por floculación y flotación o sedimentación después de un día de reposo.

Fig.(4.7) Tratamiento de efluentes ácidos y alcalinos:

- 1) Entrada de efluentes ácidos.
- 2) Tanque de reactivo alcalino.
- 3) Válvula o bomba de dosificación automáticamente controlada.
- 4) Electrodo medidor de pH.
- 5) pH metro controlador.
- 6) Recipiente de tratamiento.
- 7) Descarga del efluente ya neutro.
- 8) Entrada de efluente alcalino.

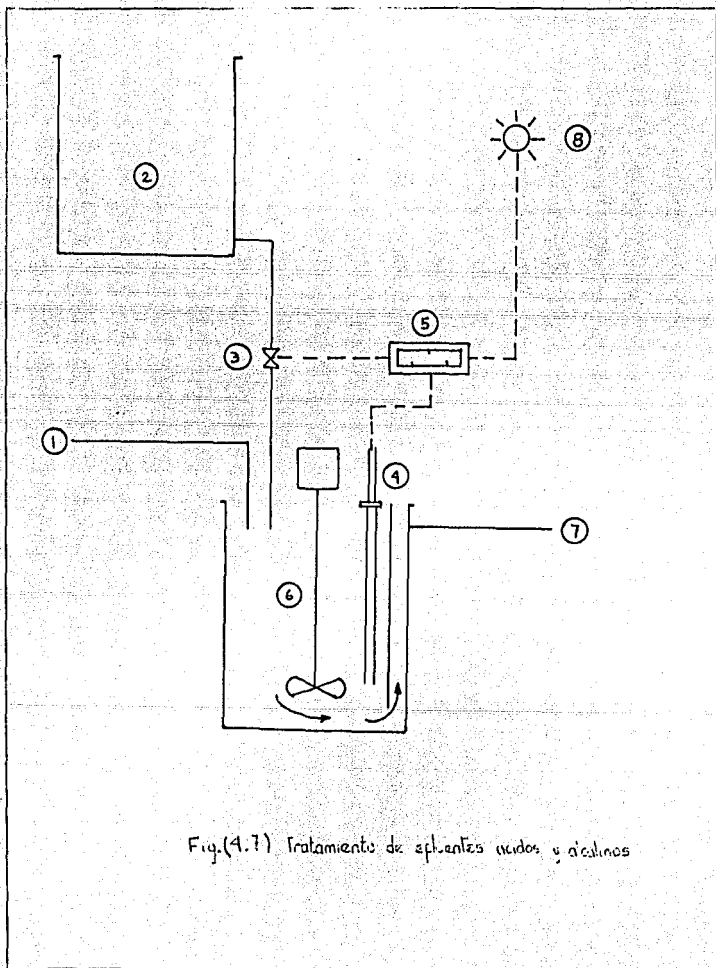


Fig.(4.7) Tratamiento de efluentes ácidos y alcalinos

CAPITULO V
ASPECTO ECONOMICO.

A) TRATAMIENTO QUIMICO.

En éste último capítulo se hace un estudio económico comparativo entre dos métodos. El primero es el tratamiento químico y la razón es porque se cree que es el método más económico de tratamiento y el otro es intercambio iónico, que de acuerdo a la tesis es el más económico y conveniente. La evaluación económica se hace en pesos mexicanos al mes de Julio de 1987.

5.1) Costo de Reactivos.

Como se ha visto en el capítulo tercero, el tratamiento químico consiste en:

- Para cromatos, reducción con bisulfito de sodio y posterior precipitación con sosa cáustica u óxido de calcio.
- Para los metales pesados, precipitación con sosa cáustica.
- Para los cianuros, oxidación con cloro.
- Para la neutralización de corrientes ácidas, NaOH o carbonato de sodio o calcio.

Después de la precipitación y clarificación del agua, se hace la filtración de lodos y su disposición.

Costo de tratamiento químico.

- Tratamiento químico para el ácido crómico (por kg)

sustancia	consumo	costo unitario	costo \$/kg tratado
Acido crómico	1.0 kg	2750.00/Kg	2750.0
Bisulfito de sodio	1.5 kg	630.00/Kg	940.0
Sosa caustica (50%)	2.3 kg	220.00/Kg	510.0
disposición de lodos	6.6 kg	250.00/Kg	1650.0
total \$			5850.0

-Costo de tratamiento químico para 1 kg de sulfato de Níquel.

sustancia	consumo	costo unitario	costo/kg
Sulfato de Níquel	1	2800/kg	2800.0
Sosa caustica (50%)	0.3	220/kg	70.0
disposición de lodos	1.15	250/kg	290.0
total \$			3160.0

-Costo de tratamiento químico por kg de cianuro de sodio.

sustancia	consumo	costo unitario	costo/kg NaCN
cianuro de sodio	1.0	2000	2000.0
cloro	6.2	113	700.0
disposición de lodos	7.2	250	1800.0
total \$			4500.0

-Costo de tratamiento químico por kg de óxido de Zinc.

sustancia	consumo	costo unitario	costo/kg
Oxido de Zinc	1.0	1500	1500.0
sosa caustica (50%)	0.3	220	70.0
Disposición de lodos	1.2	250	300.0
			total \$ 1870.0

-Costo de tratamiento químico para los efluentes ácidos.

sustancia	consumo	costo unitario	costo /kg
Acido sulfúrico	1.0	110	110.0
Hidróxido de calcio	1.2	50	60.0
			total 170.0

Se va a tomar como base un año de 260 días hábiles.

el costo del tratamiento químico será para Niquel en un año:

$1 \text{ kg}/1000\text{g} * 1.16\text{g}/\text{l} * 4.22 \text{ l}/\text{min} * 60 \text{ min}/\text{hr} * 8 \text{ hr}/\text{día}$
 $260 \text{ día}/\text{año} = 610.9 \text{ Kg}/\text{ano.}$

$610 \text{ kg}/\text{año} * 3160 \text{ $}/\text{Kg.} = \$ 1,930,510.00 \text{ por año.}$

Para el cromo, gasto anual de tratamiento químico =

$0.383 \text{ g}/\text{l} * 3.92 \text{ l}/\text{min} * 60 \text{ min}/\text{hr} * 8 \text{ hr}/\text{día} * 260 \text{ días}/\text{año}$
 $= 187400 \text{ g}/\text{año.}$

$187.4\text{Kg}/\text{año} * 5,850 \text{ $}/\text{Kg} = 1,096,113.00 \text{ $}/\text{año}$

- Gasto anual de tratamiento químico para el efluente del galvanizado =

$0.920 \text{ g/l} * 1 \text{ kg/1000 g} * 3.92 \text{ l/min} * 60 \text{ min/hr} * 8 \text{ hr/día} * 260 \text{ días/año} = 450.0 \text{ Kg/año.}$

$450.0 \text{ kg/año} * (4,500 + 1,870) \text{ \$/Kg} = \$ 2,866,500.00 \text{ año}$

- Gasto anual de tratamiento químico para efluentes ácidos:
(suponiendo cambio de desengrasas y activadores mensualmente)

$2880 \text{ kg/año} * 220 \text{ \$/kg} = \$ 633,600 \text{ por año}$

- Gasto total anual por concepto de tratamiento químico.

1,930,510.00

+ 1,096,113.00

+ 2,866,500.00

+ 633,600.00

Total \$ 6,526,723.00 (Redondeado \$6,526,000.00)

5.2) Rentabilidad de la Inversión (en Tratamiento Químico)

El equipo para tratamiento químico consta de :

1 Filtro tipo "Y" de 60 cm. de diámetro,

cuerpo malla de acero inoxidable.

\$1,250,000.00

- 1 Tanque de tratamiento para los enjuagues de Cromo de forma cilíndrica vertical de 0.8 m de diámetro * 1.5 m de longitud en fibra de vidrio. \$ 210,000.00
- 1 Tanque de tratamiento para los enjuagues de Galvanizado de forma cilíndrica vertical de 1.0 m. de diámetro * 2.0 m. de longitud de fibra de vidrio. \$ 400,000.00
- 1 Tanque para tratamiento de los enjuagues de Níquel de forma cilíndrica vertical de 1.5 m. de diámetro * 2.0 m. de longitud de fibra de vidrio. \$ 530,000.00
- 1 Tanque de neutralización de corrientes ácidas de forma vertical con capacidad para 10 metros cúbicos fabricado en acero al carbón. \$1,625,000.00
- 2 Tanques de almacenamiento para reactivos fabricados en fibra de vidrio de 61 cm. de diámetro y 76 cm. de parte recta fondo cónico, tapa plana. \$ 650,000.00

1 Cilindro clorador marca Advance con capacidad de 900 Kg. con válvulas y tapas.	\$3,300,000.00
2 Bombas dosificadoras marca Chem-Tech. con capacidad de 0 a 57 gal/día con cabezal de P.V.C. y fibra de vidrio.	\$1,410,000.00
1 Equipo para precipitación que consta de cuatro tanques (uno para cada una de las corrientes en tratamiento), de fondo cónico con boquillas en fibra de vidrio.	\$6,300,000.00
1 Sistema de medición y control de pH marca Signet Scientific con electrodo y sensor.	\$1,700,000.00
Instalación del equipo (10 %)	\$1,737,000.00
Total en equipo	\$19,112,000.00

5.3 Gastos Anuales de Operación (de Tratamiento Químico).

Depreciación (5% de la inversión)	\$ 868,700.00
Mantenimiento (2% de la inversión)	\$ 347,500.00
Energía eléctrica	\$ 125,000.00
Tratamiento químico	\$ 6,526,700.00

Mano de obra	\$ 1,700,000.00
suma por gastos de operación	\$ 9,567,900.00
Utilidad Bruta	\$ 00.00

En resumen, para tratamiento químico se tiene:

Inversión en equipo	\$ 19,112,000.00
Gasto anual de operación	\$ 9,567,900.00

B) INTERCAMBIO IONICO.

El equipo para tratamiento con intercambio iónico consta de una unidad para tratamiento de Niquel, dos unidades para tratar los enjuagues de Cromado y una más para los enjuagues del Galvanizado; tres tanques para dosificación de regenerantes, un filtro de arena a presión y los accesorios necesarios para su funcionamiento. Cabe recalcar que en el tratamiento por intercambio iónico las sales son enviadas al baño original, por lo tanto no estén incluidas en el costo de tratamiento. Esta es una de las grandes ventajas del intercambio iónico. Por otro lado, el tratamiento de las corrientes Ácidas no puede hacerse por intercambio iónico debido a la concentración tan alta (hasta 200 g/l) de ácido, es preferible tratarlas químicamente que hacer una dilución 1 a 500. A este tanque llegarán las corrientes producto del enjuague de los lechos de intercambio

iónico y las de los desengrasados de cada proceso. El ahorro por concepto de agua se determinará suponiendo que el 70% del agua tratada se va a regresar a los enjuagues.

5.4) Costo del tratamiento (con Intercambio iónico).

Gastos por kg de ácido crómico:

sustancia	consumo	costo/unidad	costo/kg
Acido sulfúrico (93%)	2.8 kg	110.0/kg	310.0
Sosa cáustica (50%)	4.3 kg	221.0/kg	950.0
Carbonato de bario	0.07kg	880.0/kg	60.0
Agua desionizada	173.0 l	540.0/1000 l	90.0
Electricidad	2 kw-hr	50.0/kw-hr	100.0
			costo total \$1510.00/kg

Gastos por kg de sulfato de Niquel

	consumo	costo/\$ unidad	costos \$ kg
ácido sulfúrico (93%)	0.69 kg	110.0/kg	70.0
sosa cáustica (50%)	1.06 kg	220.0/kg	230.0
agua desionizada	478 l	543.0/1000 l	260.0
electricidad	1 kw-hr	50.0/kw-hr	50.0
			\$ 610.00 kg

Costo por kg de tetraciano ciccato de sodio tratado;

Na Zn (CN)₄

sustancia	consumo	costo/unidad	costo/kg
Hidroxido de sodio	0.65 kg	220.0	143.0
agua desionizada	270 *	540.0/1000 l	147.0
electricidad	1 kw-hr	50.0/kw-hr	50.0
		Total	\$ 340.00

Costo anual del tratamiento con intercambio iónico:

Enjuagues de Niquelado 610 kg/año * 610 \$/kg = \$ 372,100/año.
Enjuagues de Cromado 187 kg/año * 1510 \$/kg = \$ 282,370/año.
Enjuagues de Galvanizado 450 kg/año * 340 \$/kg = \$ 153,000/año.
Neutralización de corrientes ácidas
2880 kg/año * 220 \$/kg = \$ 633,000/año.

Total = \$1,441,070/año.

5.5) Costos de Equipo (de Intercambio Iónico).

1 Columna de intercambio catiónico de

25 cm. de diámetro * 96 cm. de

altura con tapas bridadas, incluye

válvulas y tubería todo de P.V.C.

\$3,210,000.00

1 Columna de intercambio aniónico
(para Cromo) de 19 cm. de diámetro
* 96 cm. de altura, con tapas bridadas
fabricada en P.V.C., incluye válvulas
y tubería. \$1,700,000.00

1 Columna de intercambio catiónico
(para Cromo) de 15 cm. de diámetro *
96 cm. de altura , con tapas bridadas
hecha de P.V.C., con válvulas y tu-
bería incluidas. \$1,050,000.00

Una columna de intercambio aniónico
(para Zinc) de 15 cm de diámetro y
96 cm de altura , con tapas bridadas
fabricada en P.V.C. con válvulas y
tuberías incluidas \$1,700,000.00

22 Litros de resina de Intercambio
catiónico Amberlite 200 \$ 168,000.00

13 Litros de resina de Intercambio
aniónico IRA-93 de Rohm and Haas \$ 300,000.00

8 Litros de resina de Intercambio
Catiónico IR-124 de Rohm and Haas \$ 42,000.00

8 Litros de resina de Intercambio aniónico IRA-400.	\$ 164,000.00
Total parcial	\$8,334,000.00
1 Tanque para neutralización de corrientes ácidas de forma ver- tical con capacidad para 10 metros cúbicos de acero al carbón.	\$1,625,000.00
3 tanques de almacenamiento de soluciones regenerantes fabricados en fibra de vidrio de 61 cm de diámetro y 76 cm de parte recta fondo cónico tapa plana.	\$ 975,000.00
1 Filtro tipo Y de 60 cm. de diáme- tro , cuerpo y malla de acero inoxidable.	\$1,250,000.00
1 medidor de pH	\$ 870,000.00
Inversión en equipo	\$13,054,000.00

Instalación (10% de la inversión)	\$1,305,000.00
Total parcial en equipo	\$14,359,000.00

5.6) Gastos anuales de operación (para Intercambio Iónico):

Depreciación (5 % de la inversión)	\$287,000.00
Mantenimiento (2 % de la inversión)	\$718,000.00
Mano de obra (10 % de la inversión)	\$1,436,000.00
Tratamiento por Intercambio Iónico	\$1,441,000.00
Costo total anual de operación	\$3,882,000.00

Ahorro de Agua (si se recircula un 70%) enjuagues de:

Níquel: $2025 \text{ l/día} * 0.7 * 260 \text{ días/1 año} = 368,550 \text{ l/año}$

enjuagues de

Cromo: $1882 \text{ l/día} * 260 \text{ días/1 año} * 0.7 = 342,524 \text{ l/año}$

enjuagues de

Zinc: $1440 \text{ l/día} * 260 \text{ días/1 año} * 0.7 = 262,080 \text{ litros}$

Total 973,153 litros/año

$973.153 \text{ m}^3/\text{año} * 50 \text{ pesos/m}^3 = 48,600.00 \text{ \$/año}$

ahorro por recirculación de agua \$48,600.00

Entonces se tiene:

Gasto total por inversión de equipo \$14,359,000.00

Gasto total anual de operación \$ 3,882,000.00

Comparando con el tratamiento químico se tiene el siguiente ahorro :

Inversión en equipo: \$19,112,000.00 - \$14,359,000.00

Ahorro en equipo para intercambio iónico = \$4,753,000.00

Gastos anuales de operación : \$9,567,900.00 - \$3,882,000.00

Ahorro anual mediante intercambio iónico = \$5,685,900.00

Con estos resultados se concluye que el intercambio iónico es el método que proporciona un tratamiento con resultados de alta calidad para efluentes procedentes de la industria de los acabados metálicos, y que al mismo tiempo es el más económico.

RESUMEN

Partiendo del hecho de que, los Desechos Industriales no deben tirarse sin recibir un tratamiento previo; se hace un estudio para encontrar la forma más adecuada y económica de tratarlos, con un enfoque a la Industria de los Acabados Metálicos.

Se investigan primero los Reglamentos fijados para las condiciones que debe llevar un efluente antes de ser descargado a los alcantarillados, ríos o mares; se da una guía de Límites de descarga para aguas contaminadas principalmente con metales y, algunos ejemplos de Normas de Control.

En el segundo capítulo se menciona como es el proceso para dar un acabado metálico, la limpieza y la importancia de un enjuague adecuado. Se dan principios útiles para evitar al máximo pérdidas en las soluciones de recubrimiento, ya que esto repercute directamente en el costo del tratamiento.

El tercer capítulo muestra los Métodos que pueden usarse en el Tratamiento de Efluentes con Contaminantes Metálicos. Se enfatiza en el Tratamiento Químico porque es casi el único que se utiliza en nuestro país y, en el Intercambio Iónico, porque es de acuerdo a esta Tesis el más económico y el mejor.

En el capítulo cuarto se explica como sería el tratamiento con Intercambio Iónico para una planta común en donde hay enjuagues de banos de recubrimientos que contienen Níquel, Cianuros, Zinc, Cromo y otros contaminantes .

A grosso modo, el tratamiento consiste en cambiar los iones indeseables que contiene el agua de los enjuagues por los iones inocuos de la resina , así el efluente ya puede tirarse o recircularse. Al regenerar la Resina los metales regresan a su tanque original y se usan de nuevo.

El último capítulo es un estudio económico comparativo entre el tratamiento con reactivos Químicos y el Intercambio Iónico. El costo del Tratamiento con Intercambio Iónico es menor tanto en Inversión de Equipo como en gastos de operación.

CONCLUSIONES

1.- Es necesario que las Industrias de Acabados Metálicos eviten en lo posible pérdidas en sus soluciones de recubrimiento, ya que éstas contienen sustancias contaminantes tales como Níquel, Cromo, Zinc, Cobre, y otros metales, así como cianuros y rangos extremos de pH. Los efluentes que han de tirarse deben recibir un tratamiento previo.

2.- En una planta de Recubrimientos Metálicos se debe de buscar la forma de perder la menor cantidad posible de solución de recubrimiento ya que ésto afecta directamente al costo del tratamiento.

3.- Existen varios métodos de tratamiento para efluentes contaminados con sales metálicas como son, Evaporación, Ósmosis Inversa, Electrodialisis, Tratamiento Químico e Intercambio Iónico; de ellos, casi el único que se ha utilizado siempre es el Químico, aunque para obtener un efluente con la calidad que especifican las autoridades es necesario contar con equipo de costo elevado.

En este estudio se ha visto que el Intercambio Iónico tiene grandes ventajas en la Industria de los Acabados Metálicos como son :

- El agua que sale de tratamiento tiene una calidad superior a la de los demás métodos sin necesidad de un tratamiento auxiliar, por lo que puede recircularse.

-La solución concentrada de sales metálicas, producto del Intercambio Iónico, puede regresarse al baño original ahorrando así costos por reactivos.

-Simplifica el tratamiento.

El Tratamiento de Efluentes en la Industria de los Acabados Metálicos es más económico con el uso de Resinas de Intercambio Iónico que con los demás métodos de tratamiento , incluso el tratamiento químico.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Amberlite "Tabla de propiedades físicas y aplicaciones de resinas de intercambio iónico.
Química Trepic S.A. México.
- 2) Boyer, Frova, Meyer, Priester, Schafer
Betz Handbook of Industrial Water Conditioning
sexta edición Pennsylvania E.E.U.U. (1962)
- 3) Blum W., Hogaboom G.
Galvanotecnia y Galvanoplastia
Edit. Continental cuarta edición en Español (1982)
- 4) González Díaz A.
Tesis; Diseño de un sistema para recuperación de agua de lavado en una planta de electro-recubrimientos.
POLITECNICO ESQUJE (1976)
- 5) Graham K.A., Pinkerton H.L.
Manual de Ingeniería de los recubrimientos Electricos Cia.
Edit. Continental Segunda edición en español (1967)
- 6) Gupta, Johnson, Mindler, Schlossel (symposium) separation
of Heavy Metals and other trace contaminants " The use of ion
Exchange for Treating Waste Waters and Recovering metal Values
Form Electroplating operations.

- AICHE Symposium Series Vol.81 (1985)
- 7) Karrs S, Buckley D.M, Steward F.A.
Plating and surface Finishing " Ion Exchange for Metal Recovery, a Discussion of trade-offs
Abril (1986)
- 8) Kirk R.E, Othmer D.F.
Enciclopedia de Tecnología Química
Edit UTHEA primera edición en Español, México (1966)
- 9) Kushner B.J.
Water and Waste Control for the plating shop
Gardner Publications inc. E.E.U.U. (1976)
- 10) Mattock D.G.
Modern Techniques in effluent and water Treatment:
Effluent control Inc. Limited England (1970)
- 11) Nadeau T., Dejak M.
Plating and surface finishing " Copper, Nickel, and Chromium recovery in a Jobshop.
- 12) Salinas Martinez A.
tesis: Estudio de un sistema para tratar el agua residual de un area de galvanoplastia para su reutilización individual.
Politecnico Nacional. ESQUIJE (1980)

13) Instituto Mexicano del Petroleo

curso: Tratamiento de Aguas Industriales

expositor: Ing. Jorge Cuellar

lugar: Refinería de Salina Cruz Oaxaca

Subdirección de desarrollo Profesional.

14) Grande Flores Luciano

Tesis : Estudio de las necesidades de agua en una planta de recubrimientos metálicos.

I.P.N. ESQUIJE. (1976).