

Modelo de gestión integrada de residuos líquidos en la industria de tratamiento de superficies a través de las MTDs



zero plus

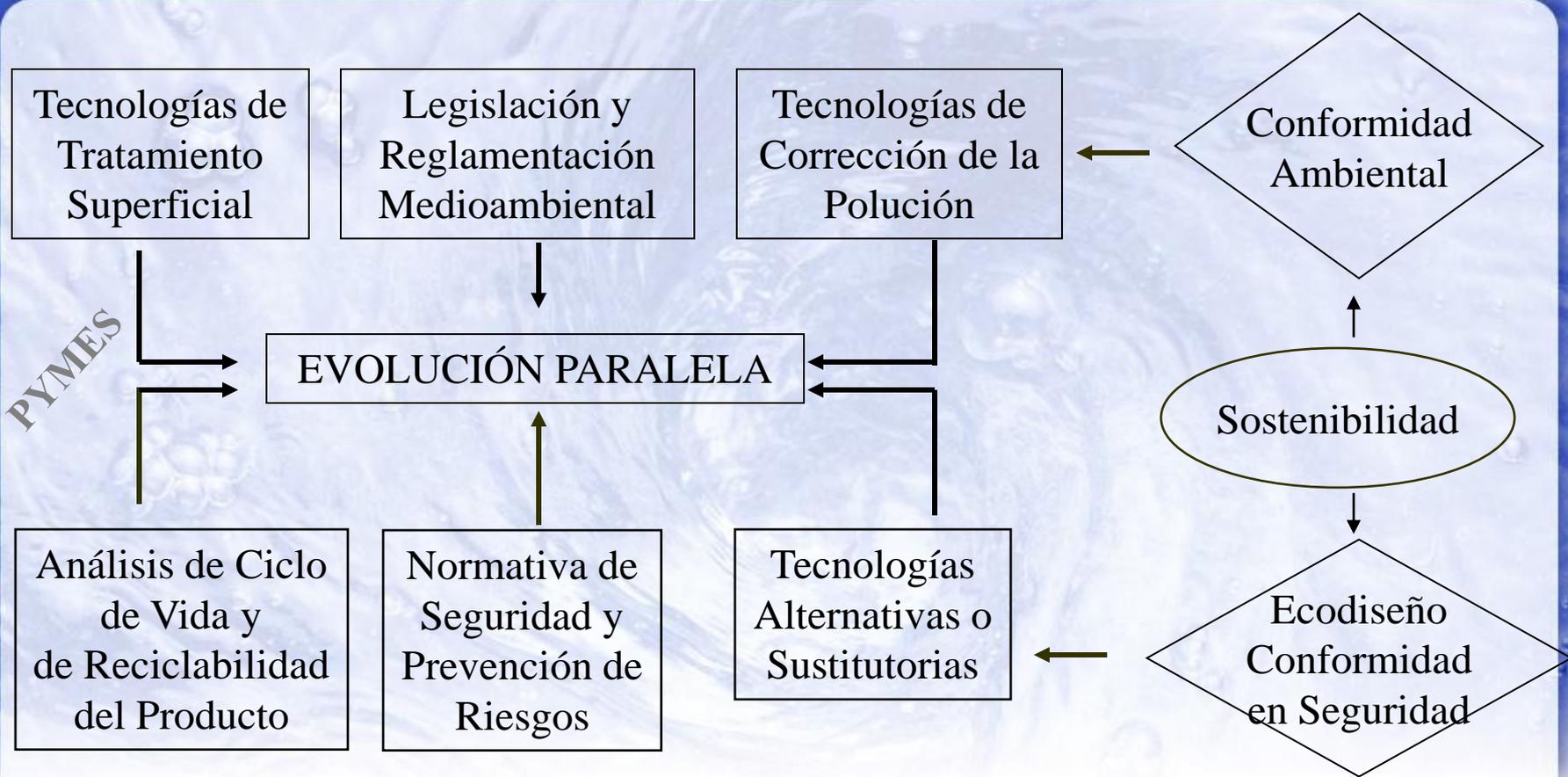
Marco del proyecto Zero Plus

- Programa Life 2005
- Destinatario: Sector de Tratamiento de Superficies
- Regiones involucradas: Comunidad Valenciana (España) y Rhône Alpes (Francia)
- Proyecto demostración Life-Medio Ambiente
- Presupuesto: 2.567.599 €
- Contribución comunitaria: 49,77 %
- Contribución de los participantes: 50,23 %
- Duración: 3 años (1 de diciembre de 2005 a 30 de noviembre de 2008)

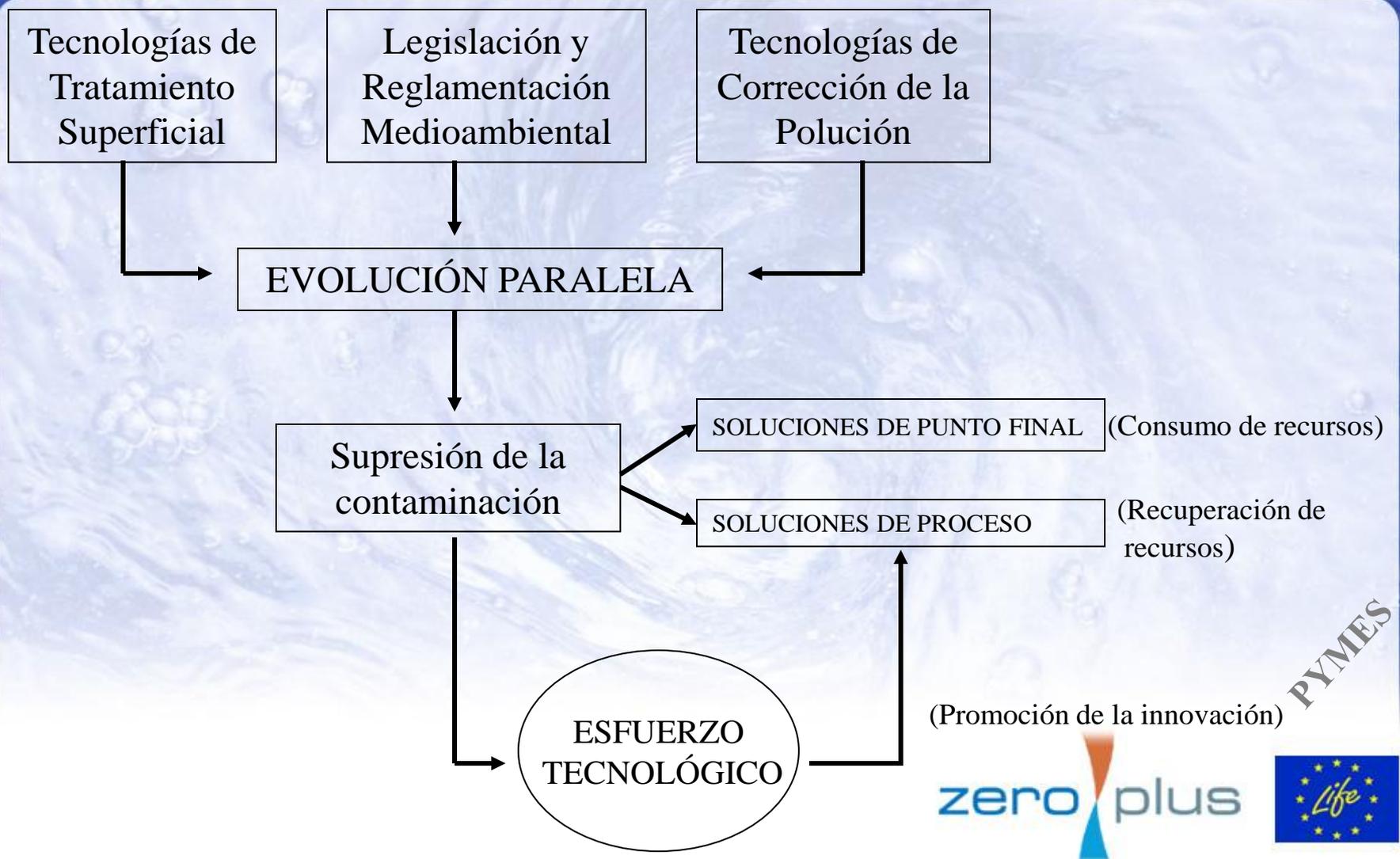
Socios participantes

- **Instituto Tecnológico Metalmecánico (AIMME):** Líder del proyecto. Coordinador. Preindustrialización. Industrialización. Foros.
- **Fundación Comunidad Valenciana-Región Europea:** Difusión del proyecto.
- **Innove Verda:** Elaboración y mantenimiento de la web.
- **Universitat de València Estudi General**
 - **Departamento Economía Aplicada:** Estudios de viabilidad económica.
 - **Departamento Derecho Administrativo:** Estudios de viabilidad legislativa.
- **Galol, S.A.:** Implantación tecnológica, industrialización y modelo de gestión.
- **Anjou Recherche:** Preindustrialización.
- **Générale Des Eaux:** Diagnóstico ambiental y estudios técnico-económicos.
- **ECS International:** Preindustrialización e industrialización.
- **Armines:** Diseminación y estudios de viabilidad legislativa.

Sostenibilidad y evolución tecnológica en T.S.



Conformidad ambiental y evolución tecnológica en T.S.



PYMES



Significado de conformidad ambiental

Progreso en Conformidad Ambiental

PYMES

Ajuste de la reglamentación a las posibilidades de la empresa

- Directivas residuos, COV, IPPC, etc

Aplicación pragmática de la reglamentación

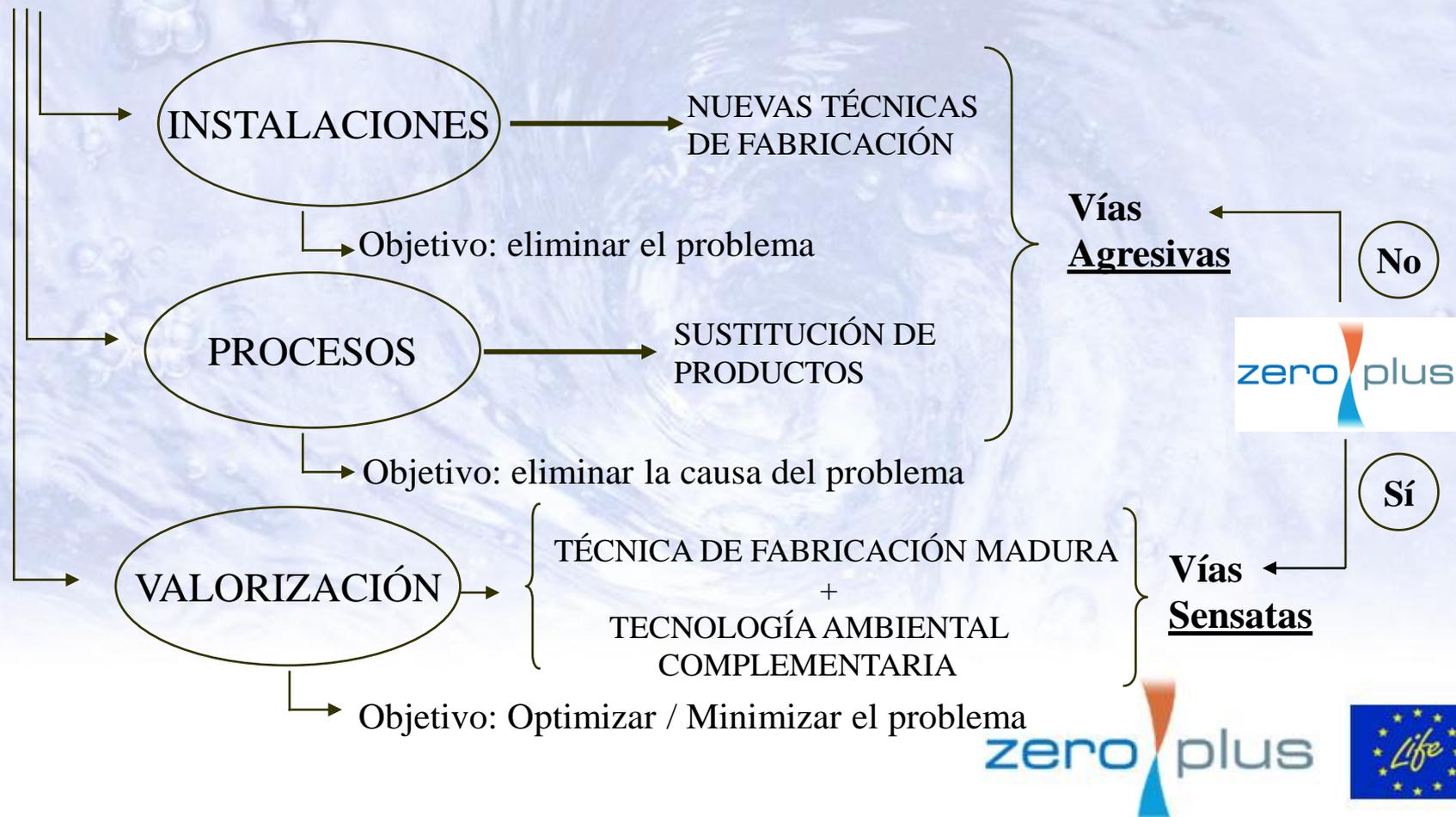
- Restricciones a límites de emisión/vertido

Evolución de procesos a través de la I+D aplicada

- Incorporación de las MTDs

Incorporación de MTDs (conformidad ambiental)

Vías Tecnológicas para Incorporación de MTDs



Ejemplos tipo (conformidad ambiental)

Nuevas técnicas de Fabricación

- Cobreado mediante deposición al vapor por bombardeo electrónico

Sustitución de Productos

- Cobreado en baño alcalino exento de cianuro

Técnica de Fabricación Madura

+

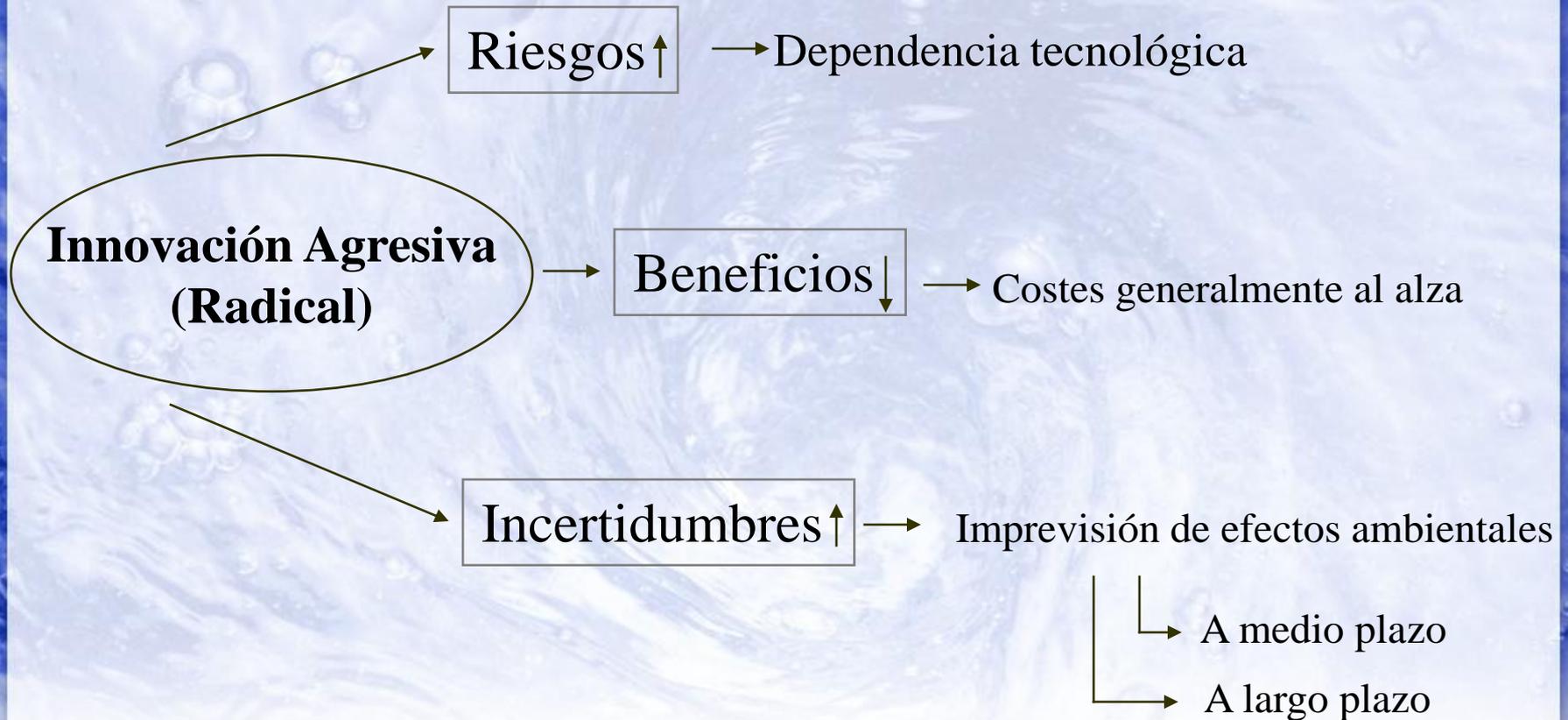
Tecnología Medioambiental Complementaria

- Cobreado en baño alcalino cianurado
+
Evaporación al vacío/Oxidación anódica del enjuague

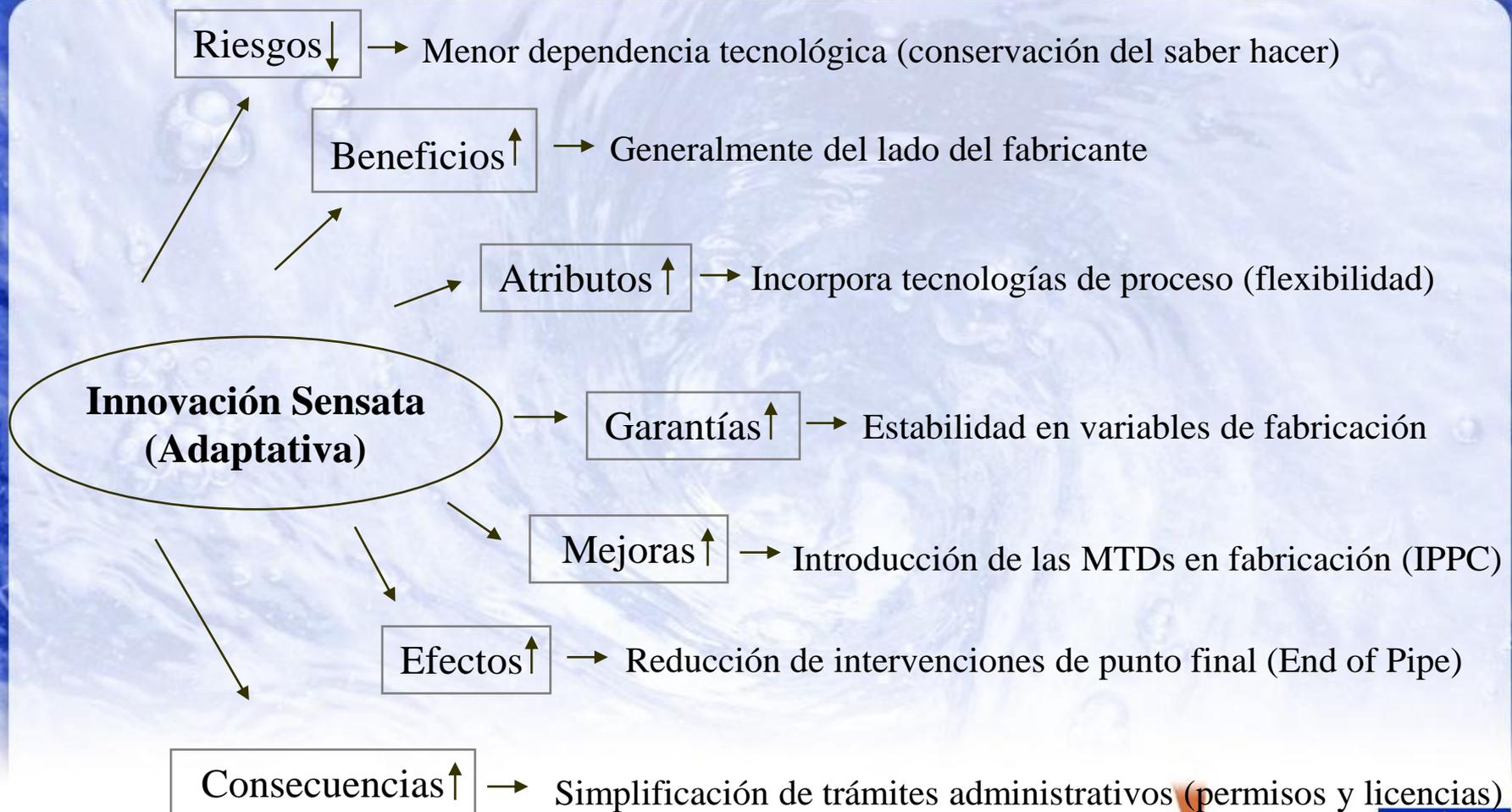
PYMES

PYMES

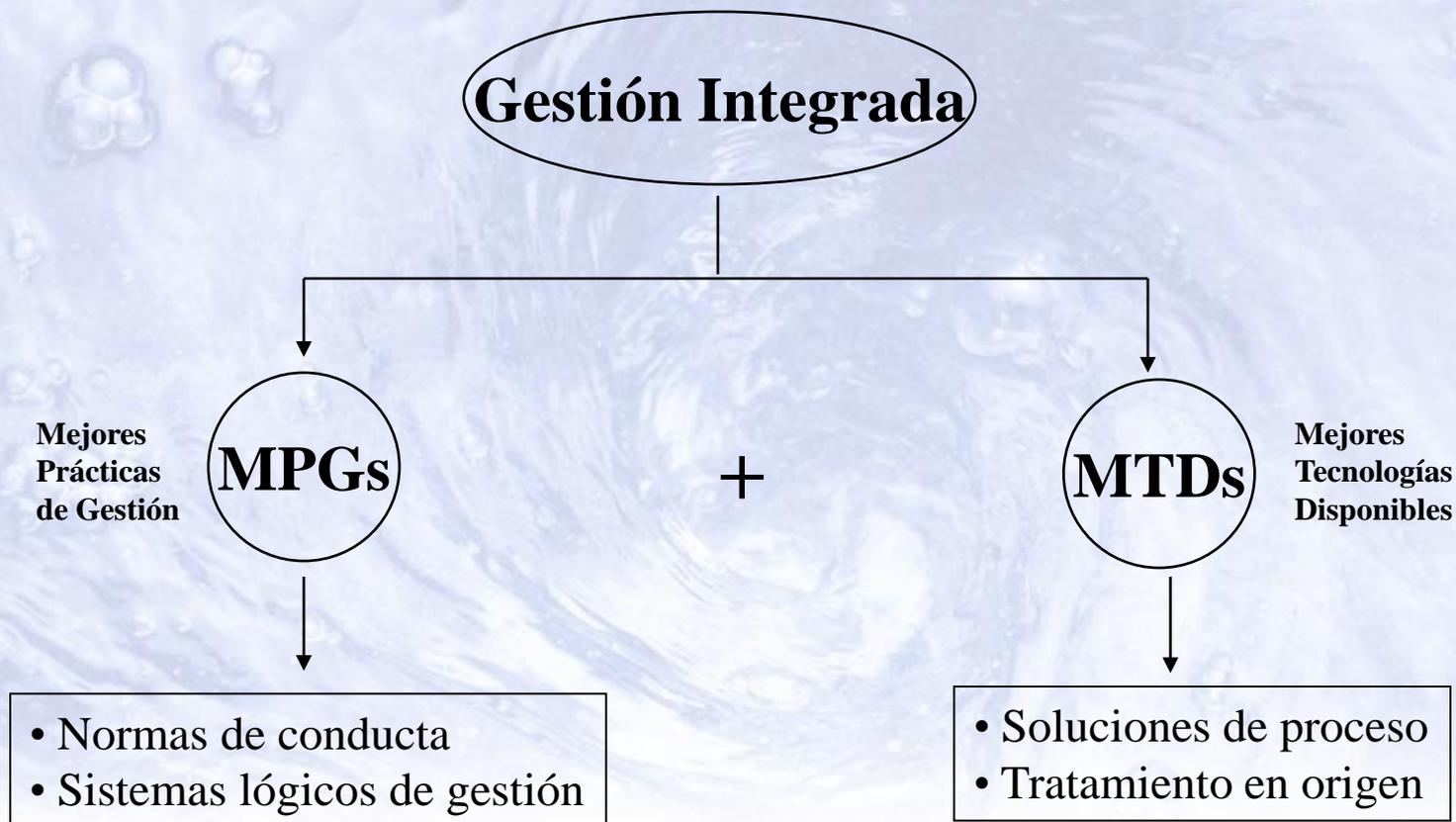
Conductas de la Innovación (conformidad ambiental)



Conductas de la innovación (conformidad ambiental)



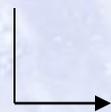
Significado de gestión integrada



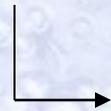
Significado de MPG

MPG

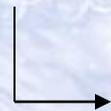
→ **Mejores Prácticas de Gestión**



No hay tratamiento en origen



Establecen un programa de mejora continua



Incorporan criterios de buenas prácticas

- Separación de flujos
- Recogida selectiva
- Gestión externa

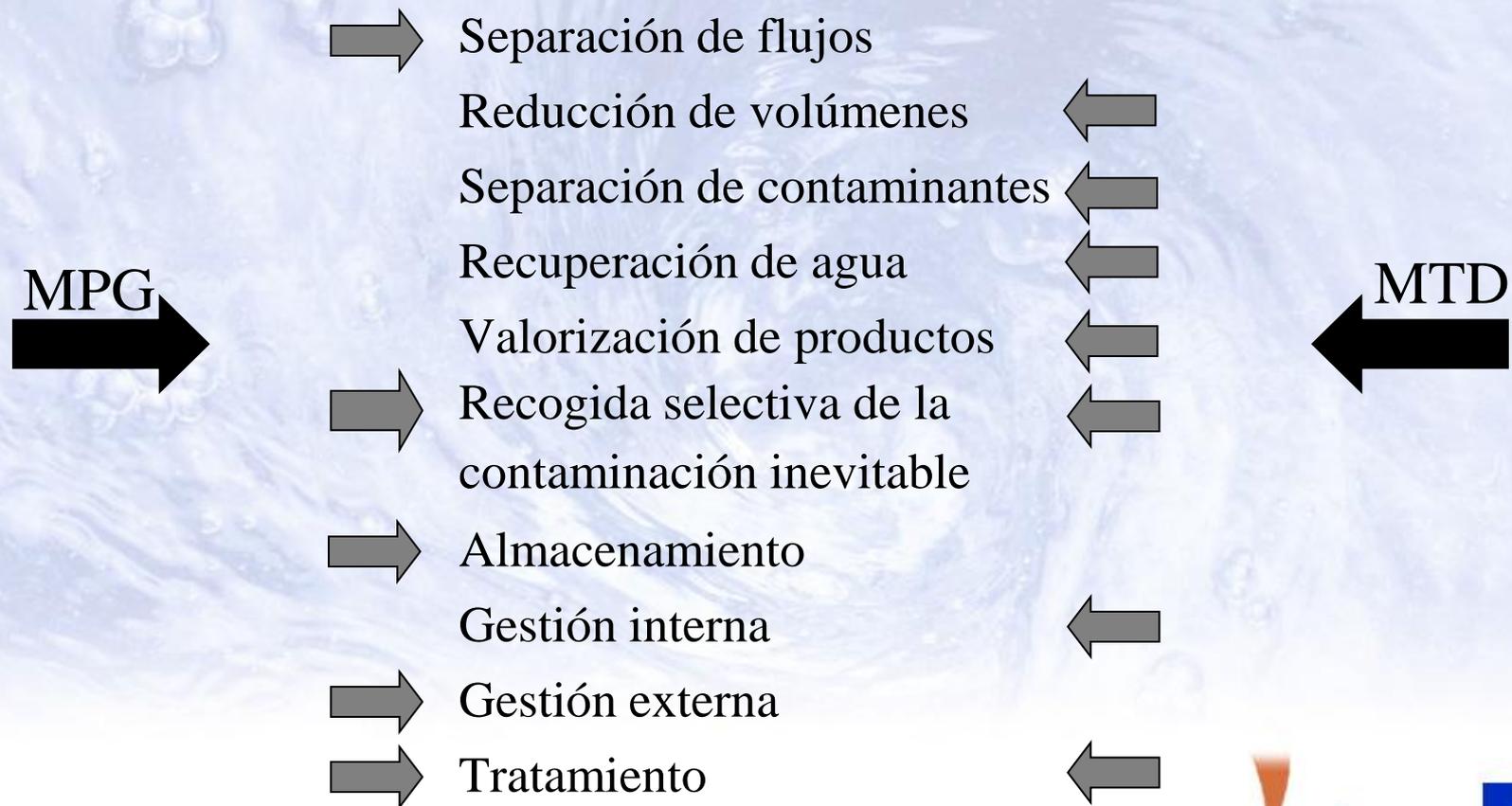
Significado de MTD

MTD

→ **Mejores Tecnologías Disponibles**

- ↳ Sí hay tratamiento en origen
- ↳ Aplicación de tratamientos diferenciados con tecnologías adecuadas
- ↳ Permiten la separación de la materia recuperable
- ↳ Incorporan secuencias de proceso
 - Reducción de volúmenes
 - Separación de contaminantes
 - Recuperación de agua
 - Reutilización de productos
 - Gestión de la contaminación inevitable
 - ↗ Interna (EDAR)
 - ↘ Externa (vía MPG)

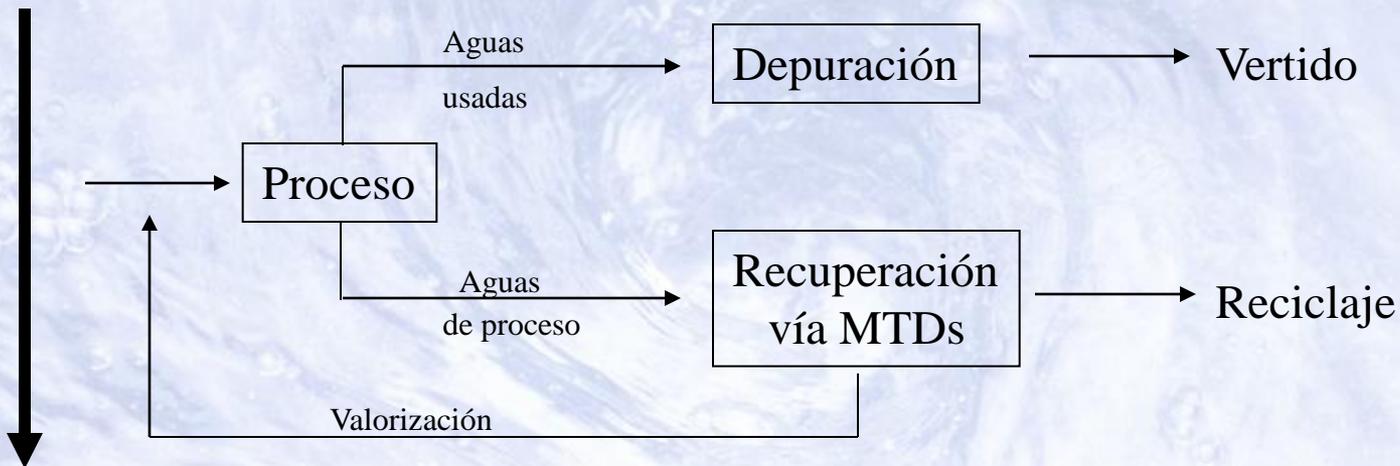
Secuencias de la gestión integrada



Objetivos del proyecto

**OBJETIVO
TEÓRICO**

Obtención de un **vertido cero** mediante la **integración de MTDs** constituyendo un **sistema recuperativo** y permitiendo la **reutilización de todas las aguas de proceso**

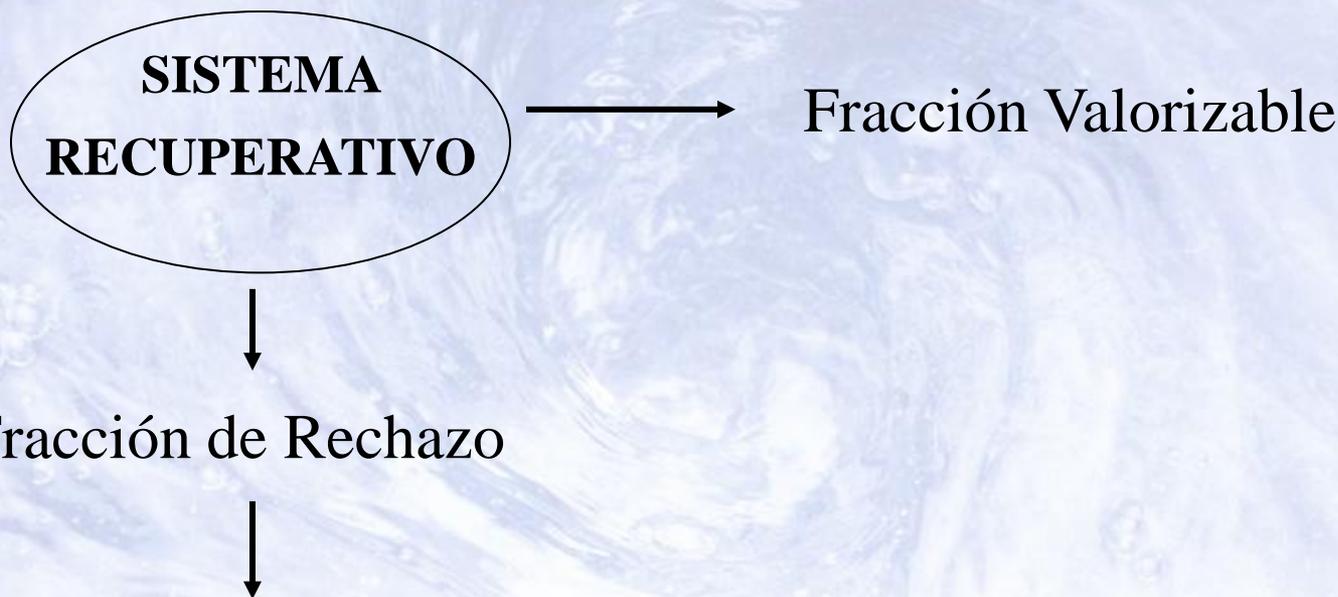


CONSECUENCIA

Generación de un sistema de fabricación limpia por **eliminación de riesgos ambientales**

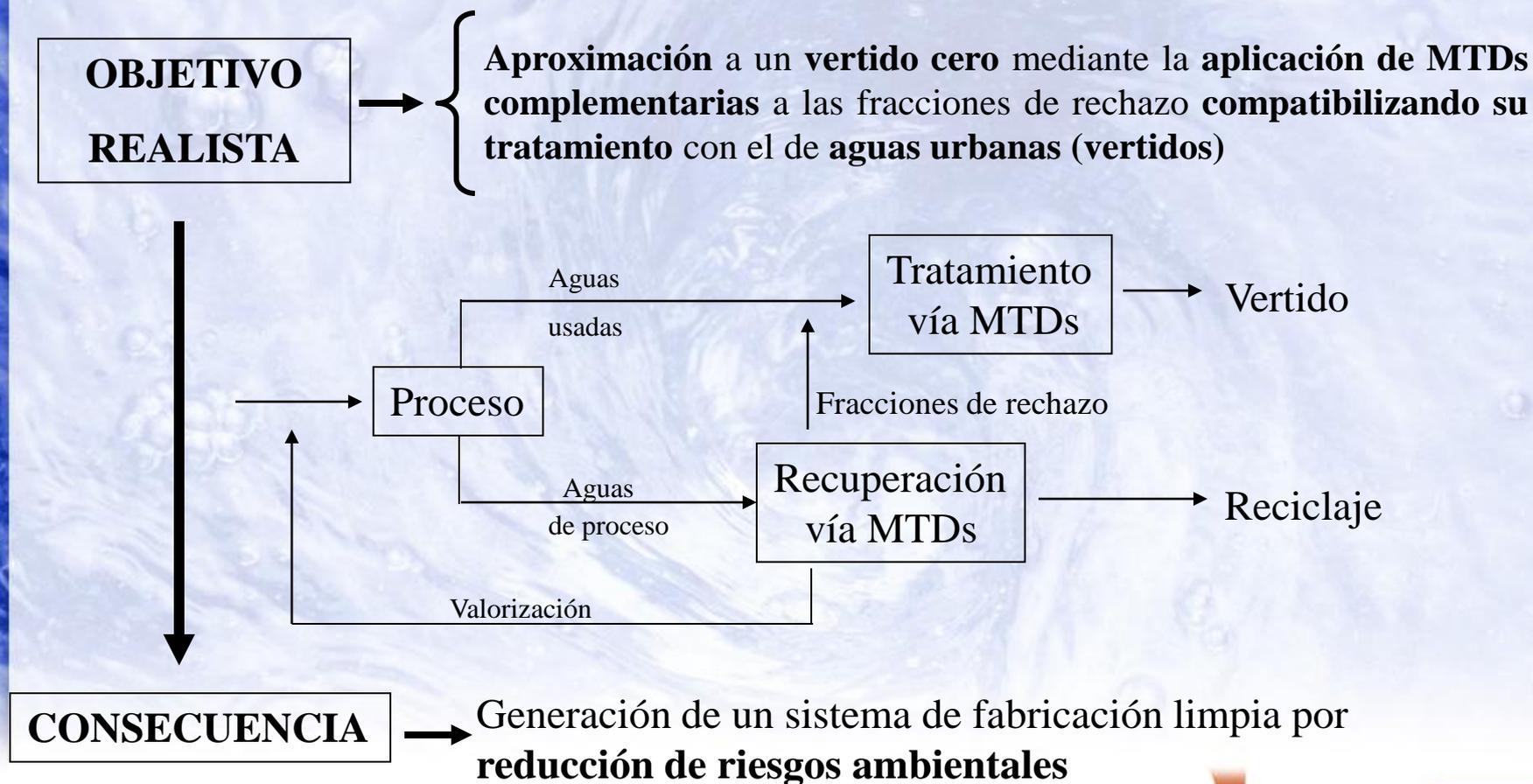
Objetivos del proyecto

- El **vertido cero** es un ideal difícilmente accesible debido a la existencia de **fracciones de rechazo (concentrados)**



CONTAMINACIÓN RESIDUAL INEVITABLE

Objetivos del proyecto



Condiciones exigibles a las MTDs del proyecto

- Coste como elemento diferenciador esencial →

BATNEEC

“Que no entrañe excesivo coste” ←

- Vigencia temporal
- Acomodación a singularidades
 - Territoriales
 - Empresariales
- Madurez y contrastación (No incipienca)
- Sencillez y fiabilidad
- Aceptación social
- Versatilidad ante la evolución de normas y reglamentos

Objeto y campo de aplicación

QUÉ

➤ Protección del acero

➤ Cobre + Níquel + Cromo
➤ Aleación Cinc-Níquel

➤ Tecnología madura: baños galvánicos

➤ Incorporación de las MTDs para la prevención de la contaminación en origen

PARA QUÉ

➤ Comportamiento anticorrosivo
➤ Usos industriales

➤ Aplicaciones a bajo y medio espesor

➤ Ventajas competitivas frente a tecnologías emergentes

➤ Binomio de competitividad junto a las tecnologías maduras

Procesos de la instalación de cobre + níquel + cromo

PROCESOS QUIMICOS

➤ Procesos que se agotan
(generan descargas concentradas y periódicas)



-Desengrase

-Decapado

➤ Procesos que no se agotan →

-Cobre cianurado

-Níquel

-Cromo

PROCESOS FÍSICO-QUIMICOS

➤ Enjuagues → Generan descargas diluidas y continuas

Transmiten arrastres a sus enjuagues asociados

Procesos de la instalación de aleación cinc-níquel

PROCESOS QUIMICOS

➤ Procesos que se agotan
(generan descargas concentradas y periódicas)



-Desengrase
-Decapado
-Cromatizados

➤ Procesos que no se agotan →

-Cinc-níquel
-Sellante

PROCESOS FÍSICO-QUIMICOS

➤ Enjuagues → Generan descargas diluidas y continuas

➤ Tratamientos térmicos → Pueden generar emisiones gaseosas (según fuente energética)

Transmiten arrastres a sus enjuagues asociados

Contaminación típica asociada a cada proceso

- **Desengrase:** DQO, aceites y grasas, tensioactivos, especies orgánicas diversas, sales minerales, metales pesados y alcalinidad.
- **Decapado:** DQO, tensioactivos, especies orgánicas inhibidoras, sales minerales, metales pesados y acidez
- **Cobre Alcalino:** DQO, cianuro, cobre y alcalinidad
- **Níquel:** DQO, níquel, boro, otros metales pesados, especies orgánicas y acidez
- **Cromo:** Cromo(VI), otros metales pesados y alcalinidad
- **Cinc-Níquel:** DQO, níquel, cianuro, nitrógeno, especies orgánicas y alcalinidad
- **Cromatizado:** Cromo(VI), cinc, hierro y acidez

Resultados esperados del proyecto

- **Regeneración en origen de aguas de proceso**
 - Baños no agotados: valorización de componentes y agua
 - Enjuagues reutilizables: valorización de agua
 - Reducción de volumen de residuos

- **Tratamiento en origen de fracciones de rechazo**
 - Reducción de toxicidad de la contaminación inevitable
 - DQO vertido final compatible con aguas urbanas
 - Supresión de requerimientos de gestión externa
 - Supresión de concentrados destinables a incineración

Zero Plus es un proyecto demostración

MTD

→ Incorporación de tecnologías aspirantes a MTD* a nivel piloto

Conducta

→ Evaluación a escala del comportamiento de las soluciones diseñadas mediante prototipos

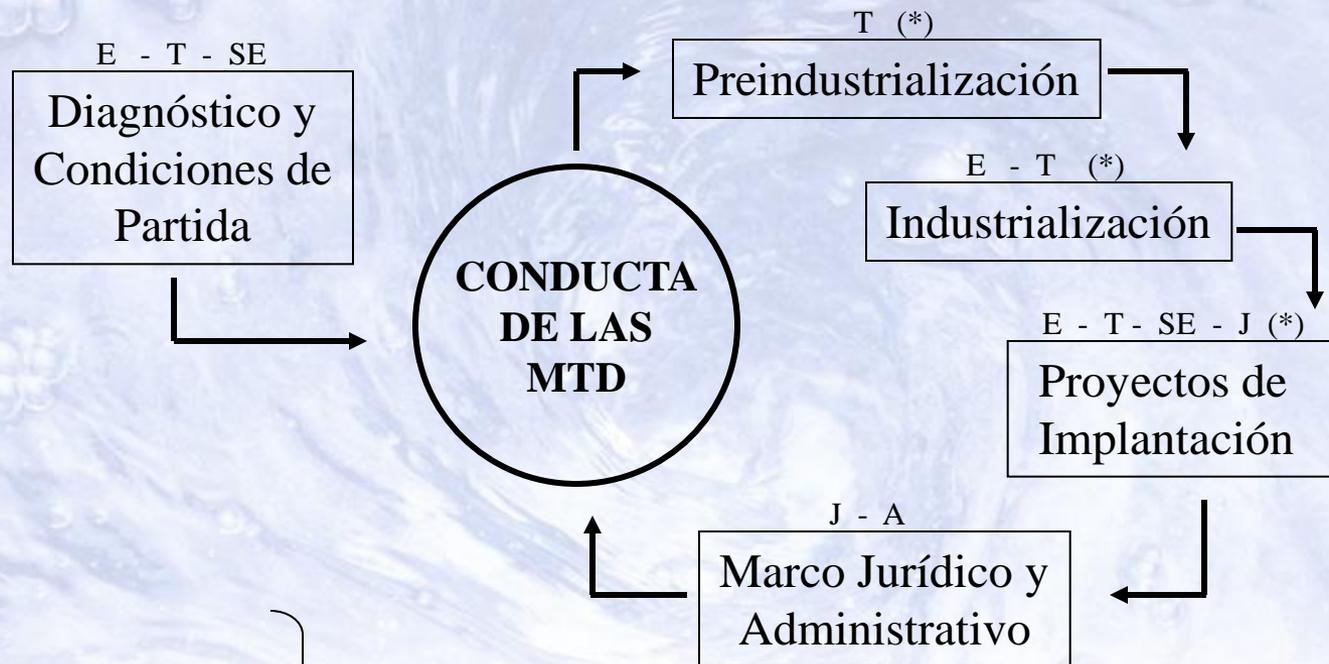
Proyectos de implantación

→ A partir de los resultados satisfactorios

- ↳ Concepción y diseño de la solución
- ↳ Estudio técnico-económico
- ↳ Estudio de viabilidad
- ↳ Adecuación con AAI (instalación existente)

- * Una tecnología por sí sola **no es aspirante a MTD**
La MTD **no se puede desagregar** del proceso donde se aplica
El comportamiento de la MTD está ligado a la **magnitud del problema** que resuelve

Núcleo del proyecto e implicaciones



E: Empresa

T: Expertos Tecnológicos

SE: Expertos Socioeconómicos

J: Expertos Jurídicos

A: Administración

Integrantes de
los Foros

(*) Tarea concluyente

Preindustrialización



Industrialización



Desarrollo de proyectos (uno por implantación)



*AAI: Autorización Ambiental Integrada

Proyectos de implantación

Concepción y diseño

- ↳ Organigrama de tratamiento
 - ↳ Previsión y descripción de material y equipamiento
 - ↳ Dimensionado según volúmenes y flujos contaminantes
 - ↳ Previsión de espacio unitario
 - ↳ Evaluación de costes
 - ↳ Inversiones
 - ↳ Explotación
 - ↳ Requerimientos de implantación

Proyectos de implantación

Estudio de viabilidad

- ↳ Evaluación de costes monetarios
 - ↳ Depreciación de los costes de capital
 - ↳ Evaluación de costes no monetarios
 - ↳ Comparación de coste-eficacia con posibles alternativas
 - ↳ Cálculo de períodos de retorno
 - ↳ Evaluación de la viabilidad

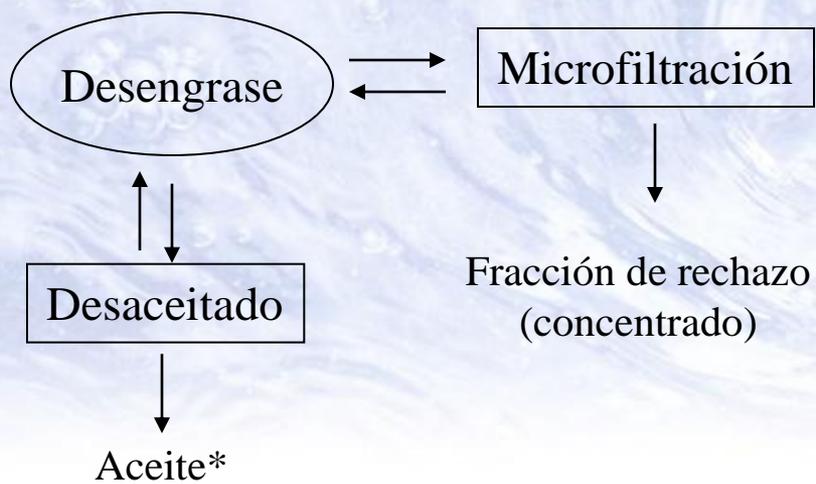
Proyectos de implantación

Adecuación con AAI

- ↳ Foro de expertos
 - ↳ Intercambio de información
 - ↳ Patrones de conducta de las MTD
- ↳ Enunciado de criterios de evaluación (suplencia reglamentaria)
- ↳ Situación respecto requerimientos AAI
 - ↳ Instalación existente
 - ↳ Modificación no substancial
- ↳ Ventajas de las MTD proyectadas
- ↳ Propuestas de límites de emisión
- ↳ Conclusiones sobre vinculación sectorial de las MTD

Aplicación A-1 Desengrase

- Objetivo 1 : - Regenerar desengrase neutro
 - Reducir arrastre de aceite a enjuague
- Dificultad : Alto contenido en tensioactivos no iónicos
- MTD de base: Desaceitado a banda + microfiltración tangencial
- Organigrama :



* Aceite: Contaminación inevitable (gestión externa)

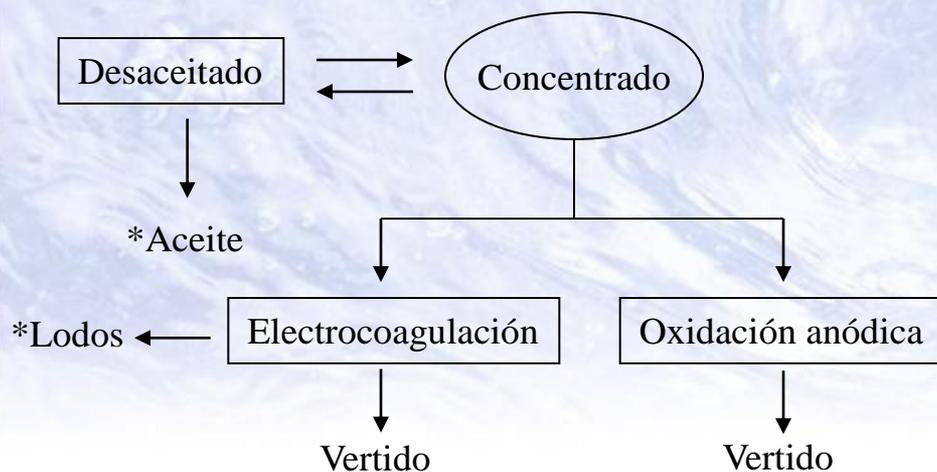
► Opciones a dilucidar

- Membranas de microfiltración
 - 1) Membranas cerámicas (alúmina + titania)
 - 2) Membranas minerales (carbono + circonia)

Aplicación A-1 Desengrase

- **Objetivo 2** : - Reducir DQO a límites de vertido (<500 mg/l)
- Suprimir tratamiento de rotura ácida
- **Dificultad** : Elevado nivel de DQO en fracción de rechazo
- **MTD complementaria:** 1) Electrocoagulación
2) Oxidación anódica catalítica

➤ Organigrama :



*Aceite y lodos: Contaminación inevitable (gestión externa)

**MMO: Óxidos Metálicos Mezclados

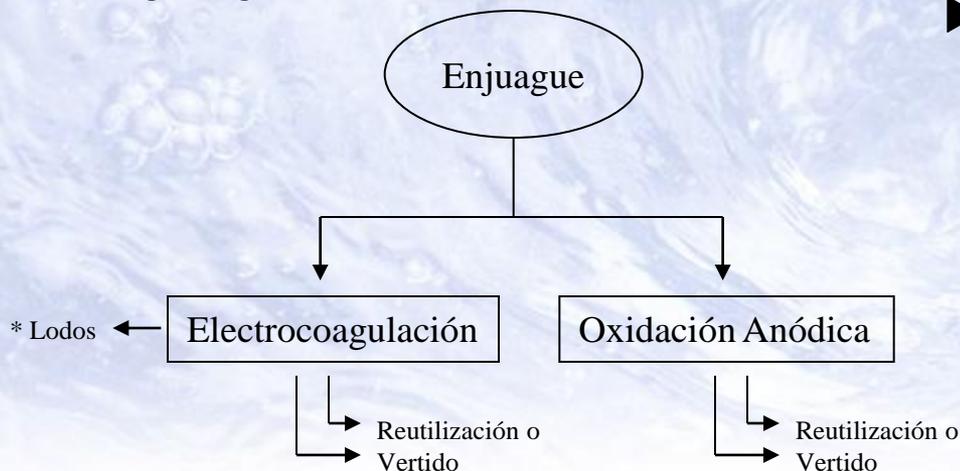
**BDD : Diamante Dopado con Boro

► Opciones a dilucidar

- Electrocoagulación
 - 1) Ánodos de Fe
 - 2) Ánodos de Al
- Oxidación anódica catalítica
 - 1) Celda abierta y ánodos MMO**
 - 2) Celda cerrada y ánodos BDD**
 - 3) Ensamblaje mixto 1) + 2)

Aplicación A-1 Enjuague de Desengrase

- Objetivo 3 : - Reducir DQO a límites de vertido (<500 mg/l)
 - Valorizar aguas de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Elevado nivel de DQO en el enjuague
- MTD de base: 1) Electrocoagulación
 - 2) Oxidación anódica catalítica
- Organigrama :



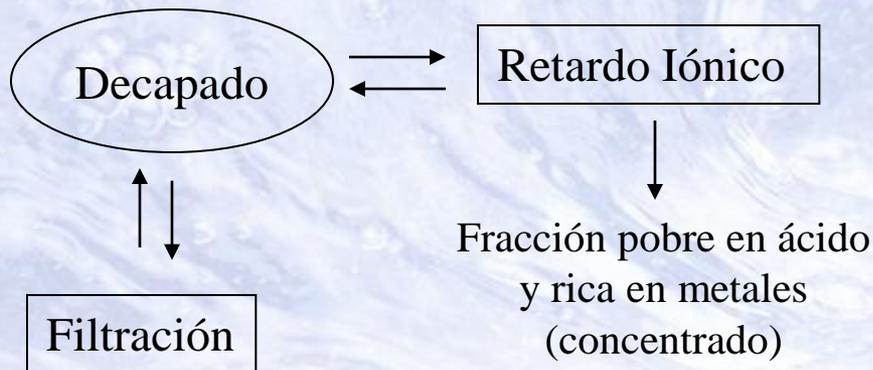
► Opciones a dilucidar

- Desaceitado previo de enjuague (necesario en condiciones actuales)
- Ánodos de electrocoagulación (en principio como en desengrase)
- Configuración oxidación anódica (en principio como en desengrase)
- Destino final en función del nivel de DQO alcanzado

* Lodos: Contaminación inevitable (gestión externa)

Aplicación A-2 Decapado

- Objetivo 1 : - Regenerar decapado sulfúrico
 - Reducir arrastre de ácido y metales a enjuague
- Dificultad : Posible interferencia de tensioactivos e inhibidores
- MTD de base: Filtración a cartucho + Retardo iónico
- Organigrama :

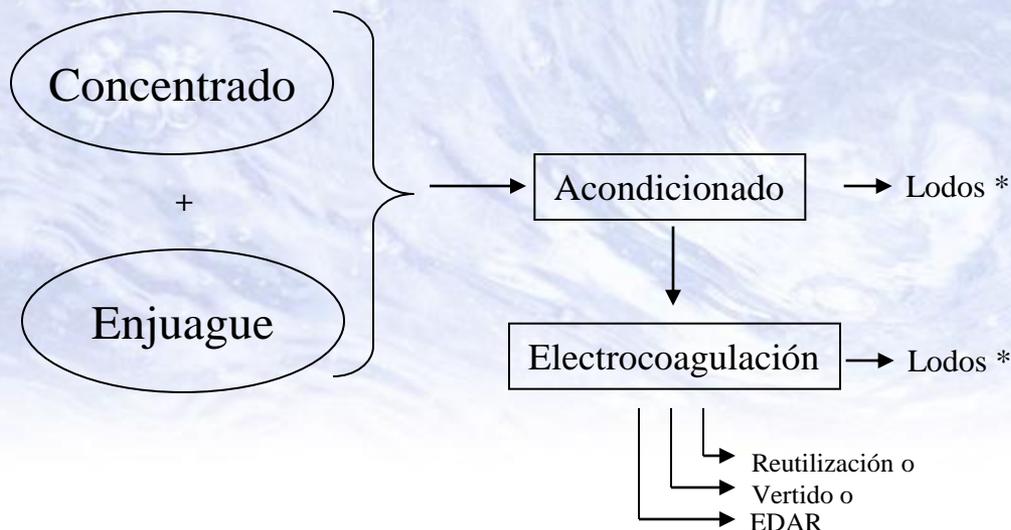


► Opciones a dilucidar

- Resinas aniónicas
- Tipo de resina a utilizar

Aplicación A-2 Concentrado de Retardo + Enjuague Decapado

- Objetivo 2 : - Reducir DQO a límites de vertido (<500 mg/l)
- Reducir metales pesados a niveles de vertido
- Valorizar aguas de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Enjuague multiuso (incluyendo desengrase electrolítico)
- MTD complementaria: Electrocoagulación
- Organigrama :



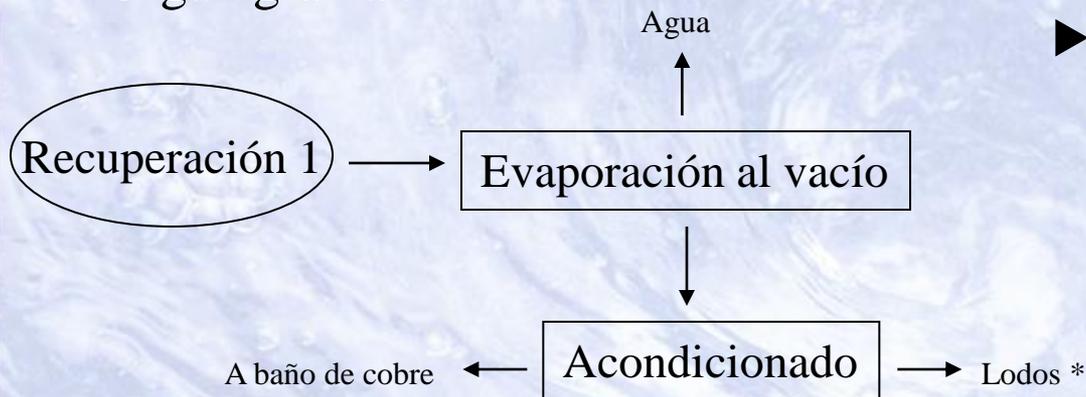
► Opciones a dilucidar

- Ánodos de electrocoagulación
 - Ánodos de Fe
 - Ánodos de Al
- Destino tras electrocoagulación
 - En función del contenido en sulfatos

* Lodos : Contaminación inevitable (gestión externa)

Aplicación A-3: Enjuagues de Cobre Cianurado

- Objetivo 1 : - Regenerar baño arrastrado a recuperación 1
 - Valorizar agua de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Concepción termodinámica de la instalación
- MTD de base: Evaporación al vacío
- Organigrama :



► Opciones a dilucidar

- Caudal de alimentación de evaporación
- Requerimientos de reposición de agua (baño y enjuague de recuperación)
- Requerimientos de acondicionado:
 - Eliminación de metales parásitos
 - Eliminación de carbonatos
 - Reposición de cianuros

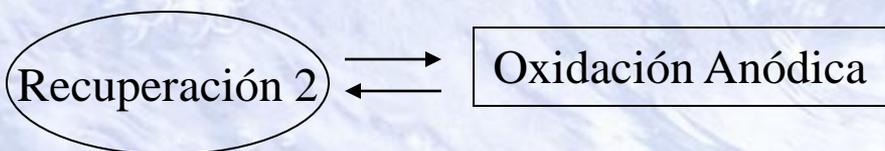
*Lodos : Contaminación inevitable (gestión externa)

Aplicación A-3 Enjuagues de Cobre Cianurado

- Objetivo 2 : - Eliminar arrastres de cianuro
 - Reducir DQO a límites de vertido (< 500 mg/l)
 - Recuperar cobre metal arrastrado
 - Valorizar agua de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Grado de dilución de los cianuros
- MTD complementaria: Oxidación anódica catalítica
- Organigrama :

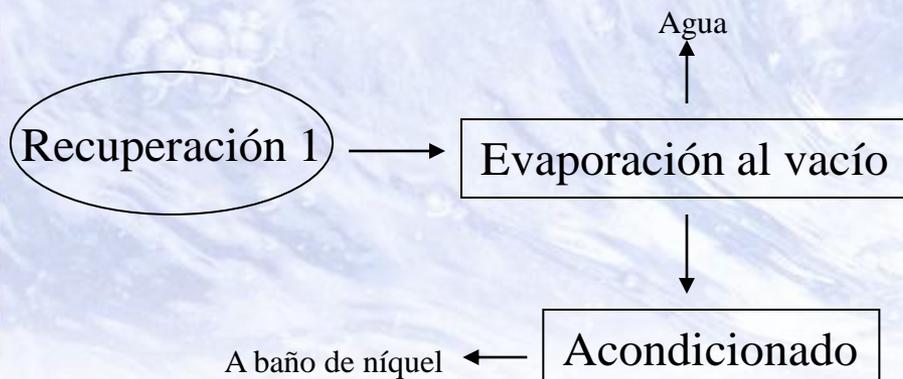
► Opciones a dilucidar

- Dimensionado enjuague recuperación 2
- Oxidación anódica catalítica
 - Ánodos MMO de base Ir
 - Ánodos MMO de base Sn



Aplicación A-3: Enjuagues de Níquel Brillante

- Objetivo 1 : - Regenerar baño arrastrado a recuperación 1
 - Valorizar agua de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Ausencia de experiencias similares (baños ácidos)
 - Concepción termodinámica de la instalación
- MTD de base: Evaporación al vacío
- Organigrama :



► Opciones a dilucidar

- Caudal de alimentación de evaporación
- Requerimientos de reposición de agua (baño y enjuague de recuperación)
- Necesidad de incluir un objetivo 2 mediante MTD complementaria
 - Intercambio iónico selectivo u
 - Electrolisis selectiva a baja densidad de corriente

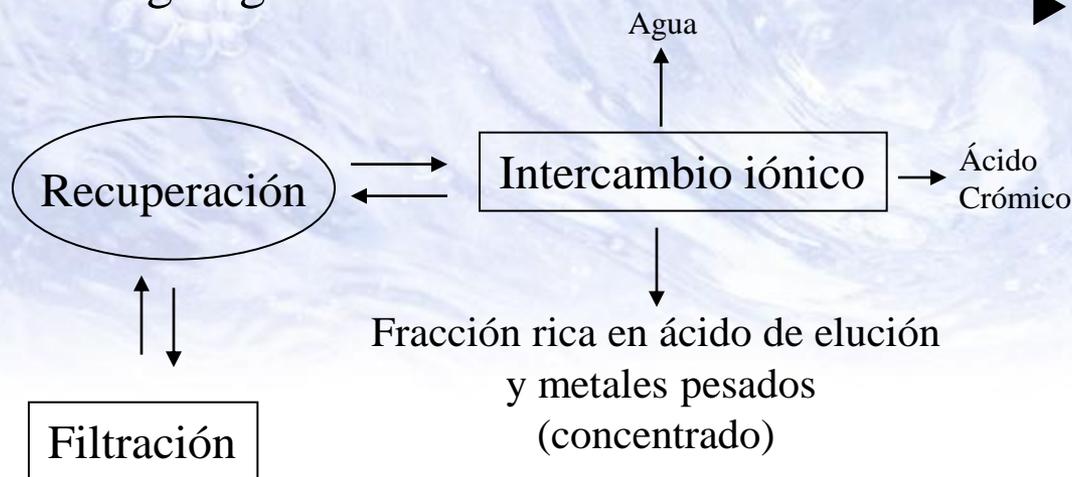
Aplicación A-5 Enjuagues de Cromo Decorativo

- Objetivo 1 : - Valorizar baño arrastrado a recuperación
 - Reutilizar como activación o acabado complementario
 - Descontaminar de metales parásitos
 - Valorizar agua de enjuague vía reutilización

Dificultad : Dependencia de la calidad del agua con la concentración máxima alcanzable de ácido crómico

➤ MTD de base: Filtración a cartucho + intercambio iónico de flujo alterno

➤ Organigrama :



► Opciones a dilucidar

- Resinas aniónicas y catiónicas
 - Tipo de resinas a utilizar
- Concentración máxima de ácido crómico recuperable
- Calidad exigible al agua recuperada
- Tipo de ácido utilizable en regeneración de resina catiónica

Aplicación A-5 Concentrado de Intercambio Iónico

- Objetivo 2 : - Recuperar ácido de regeneración de resina catiónica
- Dificultad : - Tipo de ácido utilizado en la regeneración
- MTD complementaria: Retardo iónico
- Organigrama :

► Opciones a dilucidar

- Resinas aniónicas
- Tipo de resinas a utilizar



* Rechazo: Contaminación inevitable (gestión interna en EDAR)

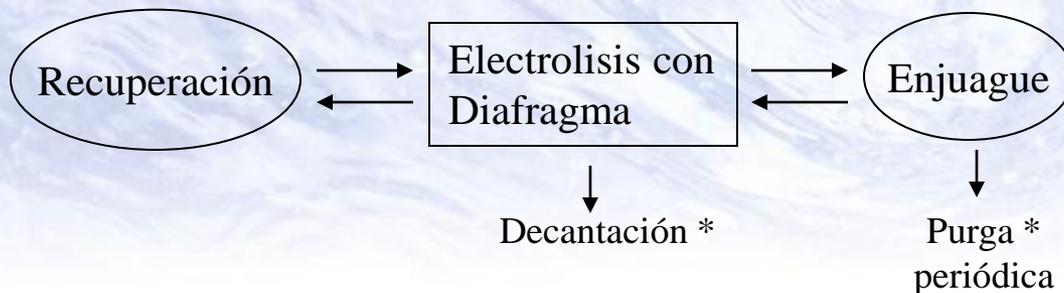
Aplicación A-5 (Alternativa)

Enjuagues de Cromo Decorativo

- Objetivo 1 : - Devolver a recuperación ácido crómico arrastrado
 - Concentrar en recuperación ácido crómico arrastrado
 - Descontaminar metales parásitos
 - Valorizar agua de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Mantener desmineralización en enjuague final
- MTD de base: Electrolisis con diafragma
- Organigrama :

► Opciones a dilucidar

- Naturaleza de los cátodos
 - 1) Rejilla de titanio
 - 2) Rejilla de acero inox
- Concentración máxima de ácido crómico
- Comparación con alternativa (intercambio iónico de flujo alterno)



* Decantación: Contaminación inevitable (gestión externa)

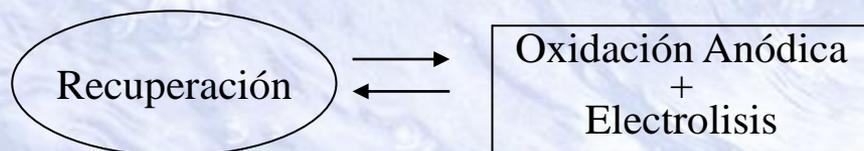
* Purga periódica: Contaminación inevitable (gestión interna en EDAR)

Aplicación A-6 Enjuagues de Cinc-Níquel Alcalino

- Objetivo 1 : - Reducir a DQO a límites de vertido (<1000 mg/l)
 - Destruir complejantes aminados y subcomplejos cianurados
 - Reducir metales pesados a niveles de vertido
- Dificultad : Estabilidad de los amino y cianocomplejos
- MTD de base: Oxidación anódica catalítica + Electrolisis
- Organigrama :

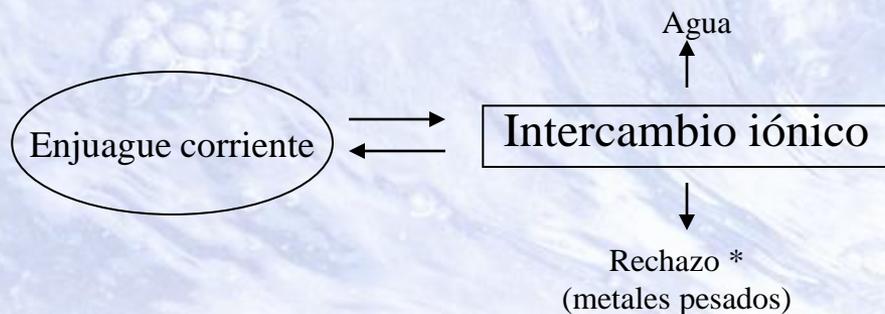
► Opciones a dilucidar

- Márgenes de pH a respetar en recuperación
- Tipo de ácido a utilizar en regulación pH
- Tipo de mediador a utilizar en electrolisis



Aplicación A-6 Enjuagues de Cinc- Níquel Alcalino

- Objetivo 2 :- Eliminar metales pesados arrastrados de recuperación
 - Valorizar agua de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Estabilidad de los amino y cianocomplejos
- MTD Complementaria: Intercambio iónico
- Organigrama :



► Opciones a dilucidar

- Resinas catiónicas (y aniónicas)
- Tipo de resinas a utilizar

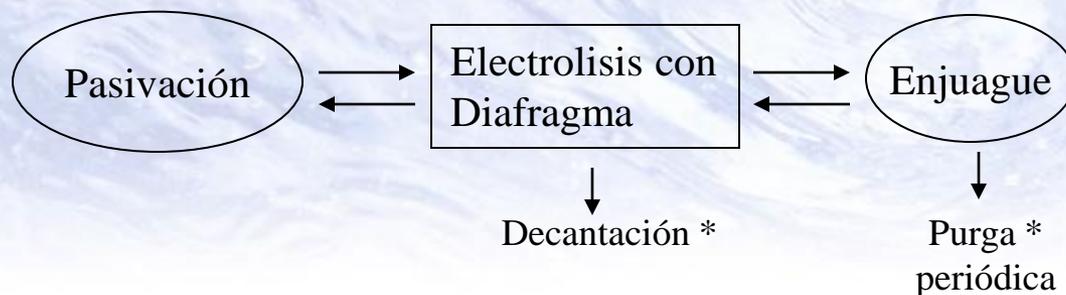
* Rechazo: Contaminación inevitable (gestión interna en EDAR)

Aplicación A-7 Pasivación Crómica Amarilla (Cromo VI) y Enjuague

- Objetivo 1 : - Regenerar baño de pasivación: transformación Cr(III) a Cr(VI)
 - Descontaminar metales parásitos
 - Valorizar agua de enjuague vía reutilización
- Dificultad : Configuración de celda para evitar sobreconcentración de Cr (VI) y subconcentración en Cr (III)
- MTD de base: Electrolisis con diafragma

Nota: no se considera el intercambio iónico de flujo alterno como alternativa al no regular las concentraciones de Cr (VI) y Cr (III)

➤ Organigrama :



▶ Opciones a dilucidar

- Configuración celda electrolisis
- Naturaleza de los cátodos
 - 1) Rejilla de titanio
 - 2) Rejilla de acero inox
- Concentraciones Cr (VI) y Cr (III)

* Decantación: Contaminación inevitable (gestión externa)

* Purga periódica: Contaminación inevitable (gestión interna en EDAR)

Resumen de las MTD involucradas en Zero Plus

- **Tecnologías de pretratamiento y acondicionado**
 - Filtración a banda
 - Filtración a cartucho
 - Desaceitado a banda
- **Tecnologías separativas**
 - Microfiltración (membranas cerámicas y minerales)
 - Ultrafiltración (membranas cerámicas y minerales)
- **Tecnologías separativas de descontaminación**
 - Electrolisis: Electrodeposición metálica (cátodos de rejilla y de musgo)
 - Electrolisis: Oxidación anódica catalítica (ánodos MMO y BDD)

Resumen de las MTD involucradas en Zero Plus

- **Tecnologías de concentración**
 - Evaporación al vacío
- **Tecnologías separativas de concentración y descontaminación**
 - Retardo iónico
 - Intercambio iónico
 - Intercambio iónico de flujo alterno
 - Electrolisis compartimentada con diafragma composite
- **Tecnologías de descontaminación**
 - Electrolisis selectiva
 - Electrocoagulación con ánodos solubles (hierro o aluminio)
 - Depuración físico-química (neutralización y precipitación)

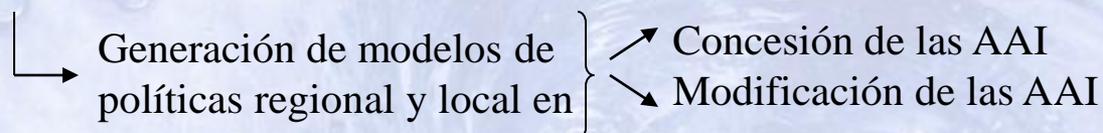
Índices de conducta de las MTD involucradas en Zero Plus

Índices de conducta establecidos para las MTD

- Volumen de agua recuperado sobre volumen total procesado
- Nivel de recuperación de componentes de baños
- Nivel de prolongación en vida útil de baños que se agotan
- Grado de concentración de DQO en fracciones separadas
- Índice de eliminación de DQO en aguas de proceso
- Índice de eliminación de metales pesados en aguas de proceso
- Grado de compatibilidad con tratamiento biológico (destrucción de DQO)
- Factor de concentración volúmica de contaminación residual inevitable

Marco jurídico y administrativo del proyecto Zero Plus

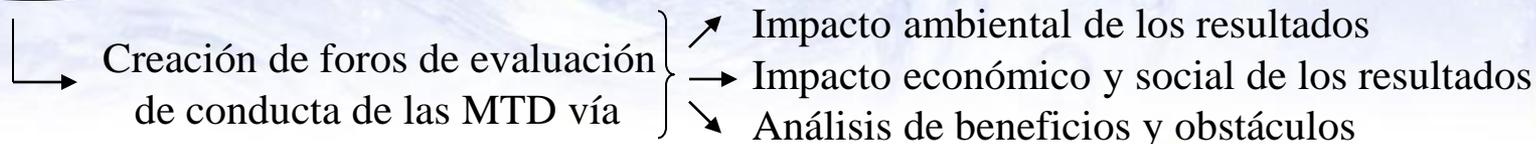
Desarrollo de estrategias alrededor de IPPC



Consecución de acuerdos voluntarios sectoriales



Herramienta base del Proyecto Zero Plus



Aproximación a los beneficios del proyecto Zero Plus

Beneficios Directos

- **Reducción de la contaminación en origen**
 - ↳ Incorporación de tecnologías de proceso
 - ↳ Eliminación de metales pesados
 - ↳ Eliminación de DQO refractaria al tratamiento biológico
- **Contribución a la valorización y el reciclaje**
 - ↳ Reducción del riesgo de diluciones encubiertas
 - ↳ Reducción del nivel de toxicidad hasta límite de vertido
- **Tratabilidad física de residuos sin incorporación de reactivo**
 - ↳ Tratabilidad de cócteles de contaminantes
 - ↳ Ausencia de subproductos colaterales

Aproximación a los beneficios del proyecto Zero Plus

Beneficios Directos

- **Introducción de alternativas a la incineración o evapo-incineración**
 - ↳ Residuos líquidos de elevada DQO
 - ↳ Transformación de la DQO persistente en intrínsecamente biodegradable.
- **Reducción del consumo de recursos: agua, materia y energía**
 - ↳ Reducción del volumen de la contaminación inevitable
 - ↳ Reutilización del agua en óptimas condiciones de uso
 - ↳ Recuperación de reactivos
 - ↳ Optimización de las condiciones operativas de los procesos de fabricación
- **Simplificación de la gestión interna de residuos**
 - ↳ Reducción del volumen de la contaminación inevitable
 - ↳ Reducción de los costes de gestión (instalaciones, dimensiones y espacio)
 - ↳ Reducción de los niveles de peligrosidad del tratamiento

Aproximación a los beneficios del proyecto Zero Plus

Beneficios Directos

- **Contribución a la mejora de condiciones de seguridad y salud en el trabajo**
 - ↳ Reducción de la movilidad de los residuos
 - ↳ Reducción de los requerimientos de almacenaje
 - ↳ Reducción de las necesidades de gestión externa de residuos
- **Contribución a los criterios de sostenibilidad resultantes de IPPC**
 - ↳ Incorporación de las MTD en el sector de tratamiento de superficies
 - ↳ Expansión de la innovación en los ámbitos regional y local

Aproximación a los beneficios del proyecto Zero Plus

Beneficios Indirectos

- **Refuerzo del enfoque integrado en la prevención de la contaminación**
 - ↳ Supresión de la toxicidad asociada a la generación de subproductos colaterales
 - ↳ Consecución de beneficios vinculados a la calidad del agua y el aire
 - ↳ Reducción de la polución ligada a la incineración o la regeneración térmica
- **Eliminación de la alarma social por uso de tecnologías de fácil gestión e implantación**
 - ↳ Contribución a la calidad de vida y bienestar del entorno
 - ↳ Acomodación a las singularidades territoriales
- **Capacidad de adaptación a cualquier realidad empresarial**
 - ↳ Acomodación a las singularidades empresariales
 - ↳ Adopción de soluciones a costes competitivos
 - ↳ Compatibilidad con el ciclo de inversiones habitualmente practicable

Evolución del proyecto Zero Plus y resultados alcanzados

➤ Consultas en página web del proyecto

www.zeroplus.eu

➤ Mayor nivel de información

- Contacto : Gaspar Lloret
- Teléfono : (34) 96 131 85 59
- E-mail : glloret@aimme.es