



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 660**

51 Int. Cl.:

C23C 22/86 (2006.01)

C02F 9/02 (2006.01)

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822559 .6**

96 Fecha de presentación : **13.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2118338**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54

Título: **Procedimiento para la obtención de agua desalinizada a partir de agua de limpieza que contiene zirconio.**

30

Prioridad: **05.02.2007 DE 10 2007 006 450**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.04.2011

73

Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72

Inventor/es: **Brouwer, Jan-Willem y**
Krömer, Jens

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 660 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de agua desalinizada a partir de agua de limpieza que contiene zirconio.

En la fosfatación de metales que forma capas para la protección contra la corrosión, a menudo se efectúa tras la fosfatación un lavado con soluciones acuosas que contienen fluoruros complejos de zirconio. Dicho denominado "lavado posterior" o "pasivación posterior" mejora la protección contra la corrosión provocada por la capa de fosfato. Tras este paso de pasivación posterior, las superficies metálicas tratadas se lavan con agua. Se obtiene por ello un agua de limpieza que contiene zirconio que hasta ahora se conducía al tratamiento de aguas residuales.

El agua de limpieza proveniente del procedimiento de fosfatación, que contiene metales pesados y, en el caso de una correspondiente pasivación posterior, también zirconio, usualmente es tratada con una mezcla de una suspensión de hidróxido de calcio ("leche de cal") (ver, por ejemplo, la declaración de patente europea EP0461686A1). La concentración de hidróxido de calcio parcialmente disuelto, pero predominantemente no disuelto en dichas suspensiones usualmente se encuentra en el rango de 10 % en peso. El valor del pH del agua de limpieza se incrementa, a su vez, hasta alcanzar un rango de, aproximadamente, 9 a 11. Los iones de metales pesados y de zirconio en el agua de limpieza se precipitan como hidróxidos y fosfatos y son separados de la suspensión junto con el hidróxido de calcio excedente. Debido al excedente de iones de calcio disueltos, así como de iones de OH^- la conductancia en las aguas residuales decantada en general es de aproximadamente 1000 a, aproximadamente 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tras la neutralización, y en el caso de ser necesario, el agua de limpieza decantada de ese modo se conduce a la instalación de depuración. De esta manera se transporta el agua de limpieza fuera del circuito de agua y se generan costes de eliminación de residuos. Al mismo tiempo, se le debe completar con agua fresca el circuito de agua, lo cual también origina costes. Debido a la elevada carga iónica del agua de limpieza tras la precipitación de la leche de cal, reflejada en la elevada conductancia, el intercambio iónico o la ósmosis de inversión, por ejemplo, no son procesos económicos para obtener agua desalinizada o con poca sal para su reutilización en el circuito de agua de la planta de fosfatación. La presente invención tiene como objeto presentar un procedimiento con el cual el agua de limpieza que contiene zirconio se puede procesar de modo tal que sea posible reutilizarla en el proceso de fosfatación como agua de limpieza.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de agua desalinizada a partir de agua de limpieza que contiene zirconio, con un valor de pH inferior a 6,0, en donde

a) el agua de limpieza es mezclada con una cantidad de solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que no contiene más de 0,1 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no disuelto, con lo cual se incrementa el valor del pH del agua de limpieza hasta alcanzar un valor de 6,2 a 8,0,

b) se separa la precipitación que se forma a partir del agua de limpieza y

c) el agua de limpieza, liberada en el paso b) de la precipitación, es sometida a un procedimiento de intercambio iónico o una ósmosis de inversión.

Las soluciones de lavado posterior, que contienen zirconio, tras la fosfatación, presentan una regulación ligeramente ácida. Si se remueve con agua la solución de pasivación posterior adherida a la superficie metálica, tras la pasivación posterior, el agua obtenida tiene un valor de pH inferior a 6,0. a diferencia del estado actual de la técnica, en el procedimiento acorde a la invención, dicha agua de limpieza no se mezcla con leche de cal, que contiene una gran cantidad de hidróxido de calcio no disuelto, sino con una solución acuosa de hidróxido de calcio que contiene menos de 0,1 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no disuelto. Preferentemente, dicha solución acuosa no contiene en absoluto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no disuelto, y a la vista es totalmente transparente. Preferentemente, la proporción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la solución acuosa se encuentra en el rango de 0,2 a 0,01 % en peso.

Acorde a la invención, al agua de limpieza que contiene zirconio se le agrega sólo una cantidad de solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tal que el valor de pH del agua de limpieza sólo se incremente hasta alcanzar un valor de 6,2 a 8,0, especialmente, un valor en el rango de 6,5 a 7,5. Es decir que, acorde a la invención, se evita un valor de pH de, aproximadamente, 9 a 11, como es usual en la precipitación clásica de leche de cal según el estado actual de la técnica. Se ha comprobado que a pesar de este valor de pH reducido en el rango de 6,2 a 8,0 y la correspondiente cantidad reducida de hidróxido de calcio agregado, los iones de zirconio del agua de limpieza se eliminan bastante en la precipitación obtenida. Esta precipitación obtenida se separa del agua de limpieza. Esto es posible con técnicas convencionales, como el filtrado o la centrifugación. Se pueden utilizar para ello, por ejemplo, filtros de bolsa o de grava. El agua de limpieza liberada de este modo de la precipitación que contiene zirconio puede ser sometida ahora a un procedimiento conocido con el cual se obtiene agua bastante desalinizada o completamente desalinizada. Puede tratarse de un proceso de intercambio iónico o una ósmosis de inversión, conocidos como tales en el estado actual de la técnica para la desalinización del agua.

A diferencia de ello, sin la separación acorde a la invención de los iones de zirconio del agua de limpieza no es posible obtener agua desalinizada a partir del agua de limpieza no tratada que contiene zirconio a través del proceso de intercambio iónico o la ósmosis de inversión. Aunque ello se logre a corto plazo, se ha demostrado que en el caso de una concentración de zirconio en el agua de limpieza no tratada en una magnitud de, aproximadamente 2 a 10 mg/l se bloquean rápidamente las resinas de intercambio iónico o las membranas de ósmosis de inversión. Esto puede deberse a la formación de precipitaciones que contienen zirconio en la concentración de los iones de zirconio. Según el tratamiento acorde a la invención, el agua de limpieza liberada de los iones de zirconio aún presenta una proporción de zirconio inferior a 0,1 mg/l. En el caso de una desalinización amplia de esta agua de limpieza, con procedimientos de intercambio iónico u ósmosis de inversión, no se observó ningún bloqueo en tiempos de uso relevantes en la práctica.

Preferentemente, en el paso a) se controla la adición de la solución de Ca(OH)_2 , de modo que se alcanza, en lo posible, un valor de pH de 7,0. Esto puede ser controlado automáticamente a través de una unidad de medición y dosificación que contiene un electrodo de pH. Es decir que no se requiere un control manual del procedimiento, lo cual aumenta la economía. En las pruebas se ha comprobado que para alcanzar el valor de pH deseado sólo se debe agregar una cantidad tal de solución acuosa de Ca(OH)_2 para que el agua de limpieza presente una conductividad eléctrica de no más de 200 $\mu\text{S/cm}$, inclusive, de no más de 100 $\mu\text{S/cm}$. Esta conductancia reducida indica una baja concentración de iones, de modo que se pueden implementar los denominados procedimientos de desalinización de manera económica.

En el procedimiento acorde a la invención se utiliza, preferentemente, una solución acuosa de Ca(OH)_2 , que contiene 0,01 a 0,14 % en peso, especialmente, 0,05 a 0,12 % en peso de Ca(OH)_2 . Dichas concentraciones son especialmente adecuadas para conservar los valores límite de pH y la conductividad eléctrica en el caso de la dosificación automática controlada por el pH.

Para el procedimiento acorde a la invención, en principio es indistinto en qué proceso se obtiene el agua de limpieza a tratar que contiene zirconio. El procedimiento acorde a la invención fue desarrollado y evaluado para agua de limpieza obtenida en una fosfatación de superficies metálicas y una posterior pasivación con soluciones de pasivación que contienen zirconio. Acorde a ello, el procedimiento acorde a la invención está, preferentemente, **caracterizado porque** en el caso del agua de limpieza se trata de agua de limpieza obtenida en el lavado de superficies metálicas tratadas tras una fosfatación con una solución de pasivación con zirconio. Para dichas aguas de limpieza es característico que antes del tratamiento acorde a la invención presenten una concentración de zirconio en el rango de 0,5 a 20 mg/l y, especialmente, en el rango de 1 a 10 mg/l. Por ejemplo, el agua de limpieza puede presentar una proporción de zirconio en el rango de 2 mg/l antes del tratamiento acorde a la invención.

El valor económico de la presente invención radica en que el agua de limpieza que contiene zirconio no debe ser extraída y eliminada, como ocurría hasta ahora, sino que se procesa hasta obtener agua desalinizada y se puede utilizar nuevamente en el proceso de producción. Por ello, es muy económico que se utilice el agua desalinizada obtenida en el paso c) para la preparación de soluciones de procesos o para el lavado de superficies metálicas durante el procedimiento de tratamiento de conversión, especialmente, para la fosfatación.

La ventaja de la presente invención radica entonces en que se eliminan menos aguas residuales de los procesos para el tratamiento de superficies metálicas y, correspondientemente, se debe agregar menos agua fresca. Esto protege los recursos e incrementa la economía.

Ejemplos de ejecución

En primer lugar, se verificó si el agua de limpieza obtenida en la práctica, tras una pasivación posterior de superficies metálicas fosfatadas con una pasivación posterior con zirconio, puede ser desalinizada sin otro tratamiento adicional. Sin embargo, se observó una coloración blancuzca en la resina del intercambiador aniónico, que es un indicador de la formación de precipitaciones que contienen zirconio. Esto podría producir un bloqueo de la columna del intercambiador aniónico tras un tiempo muy breve de uso. Basándonos en esta observación, se intentó posteriormente reducir la proporción de zirconio mediante un tratamiento previo del agua de limpieza. Sin embargo, tras el tratamiento previo buscado, la proporción de iones disueltos en agua debería ser tan reducida que la conductancia del agua de limpieza no supere un valor de 200 $\mu\text{S/cm}$, especialmente, de 100 $\mu\text{S/cm}$. De esta manera, se desea hacer posible una posterior desalinización de bajo costo.

En las demás muestras, se utilizó un agua de limpieza proveniente de la práctica, obtenida tras la fosfatación y posterior pasivación, con una solución de pasivación posterior que contiene zirconio. Dicha agua de limpieza presentaba un valor de pH de 4,0, una conductancia de 48 $\mu\text{S/cm}$ y una proporción de zirconio de 2,0 mg/l. En una muestra de comparación se agregó a dicha agua de limpieza una cantidad tal de solución al 10 % de Na(OH) que el valor de pH aumentó a 7,1. El agua de limpieza presentaba una conductancia de 153 $\mu\text{S/cm}$. La proporción de zirconio permanecía, a su vez, invariable. Dicha muestra de comparación demuestra que un sencillo incremento del valor de pH en un rango neutro no es suficiente para la precipitación de los iones de zirconio del agua de limpieza.

5 En una muestra correspondiente al procedimiento acorde a la invención se agregó al agua de limpieza original una cantidad de solución al 0,1 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que el valor de pH aumentó a 7,0. El agua de limpieza presentaba una conductancia de 86 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tras filtrar la precipitación obtenida mediante un filtro de banda azul, el agua de limpieza aún presentaba una proporción de zirconio inferior a 0,1 mg/l. Dicha agua de limpieza tratada previamente pudo ser desalinizada sin problemas a través del intercambio iónico, sin que se observara una coloración blancuzca en el intercambiador aniónico tras un tiempo de uso relevante en la práctica.

10 En otra muestra comparativa se mezcló el agua de limpieza acorde al estado actual de la técnica con una suspensión al 10 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La adición se detuvo tras alcanzar un valor de pH de 7. Sin embargo, en este punto aún no se había alcanzado el equilibrio de disolución de la suspensión. Por el contrario, el valor de pH siguió incrementándose con el tiempo, inclusive sin agregar otra suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicional hasta alcanzar un valor de 10,4, lo cual se puede explicar debido a la continuidad de la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendido. Tras el filtrado de la precipitación que se obtiene eventualmente y del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no disuelto, a pesar de que el agua de limpieza también presentaba una concentración de zirconio de sólo menos de 0,1 mg/l, la conductancia era de 298 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La conductancia elevada, en comparación con el procedimiento acorde a la invención, que indica una mayor proporción de iones disueltos, hace menos económica una posterior desalinización de dicha agua de limpieza a través del
15 intercambio iónico o la ósmosis de inversión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de agua desalinizada a partir de agua de limpieza que contiene zirconio, con un valor de pH inferior a 6,0, en donde
- 5 a) el agua de limpieza es mezclada con una cantidad de solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que no contiene más de 0,1 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no disuelto, con lo cual se incrementa el valor del pH del agua de limpieza hasta alcanzar un valor de 6,2 a 8,0,
- b) se separa la precipitación que se forma a partir del agua de limpieza y
- c) el agua de limpieza, liberada en el paso b) de la precipitación, es sometida a un procedimiento de intercambio iónico o una ósmosis de inversión.
- 10 2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agua de limpieza en el paso a) es mezclada con una cantidad tal de solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que presenta una conductividad eléctrica de no más de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferentemente, de no más de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
3. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el paso a) contiene 0,01 a 0,14 % en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 15 4. Procedimiento acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso del agua de limpieza se trata de agua de limpieza obtenida en el lavado de superficies metálicas tratadas tras una fosfatación con una solución de pasivación con zirconio.
5. Procedimiento acorde a una o múltiples de la reivindicación 1 a 4, **caracterizado porque** antes del paso a), el agua de limpieza presenta una concentración de zirconio en el rango de 0,5 a 20 mg/l.
- 20 6. Procedimiento acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el agua desalinizada obtenida en el paso c) es utilizada para la preparación de soluciones de procesos o para el lavado de superficies metálicas durante el procedimiento de tratamiento de conversión.