



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 429 800**

⑫ Int. Cl.:

C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)

⑬

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2009 E 09160969 (3)**

⑰ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2130800**

④ Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas de lavado alcalinas**

⑩ Prioridad:

04.06.2008 DE 102008026745

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2013

⑬ Titular/es:

**KOLB CLEANING TECHNOLOGY GMBH (100.0%)
KARL-ARNOLD-STRASSE 12
47877 WILlich, DE**

⑫ Inventor/es:

**POLLMANN, GEORG y
LINKER, CHRISTIAN**

⑭ Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 429 800 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 el tratamiento de aguas de lavado alcalinas

La invención se basa en un procedimiento de tratamiento de aguas de lavado alcalinas procedentes de la fabricación de placas de circuitos impresos, la producción y/o el montaje de placas de circuitos impresos con un alto contenido en estaño disuelto y/o no disuelto.

De la publicación "Wasser, Luft und Boden" 11-12/1999, páginas 36 a 37 se conocen intercambiadores de iones a base de sustancias naturales que eliminan metales pesados de aguas de desecho. Para la eliminación de metales pesados en concentraciones reducidas de agua y agua de desecho se puede usar posteriormente un intercambiador de iones, por ejemplo, a base de sustancias naturales con estructura básica fibrosa. Este dispone, a diferencia de los intercambiadores selectivos usados hasta la fecha con este fin, de un armazón polimérico (matriz) de celulosa y una combinación novedosa de grupos de fijación. Se consideran para este artículo diversas aplicaciones. Por lo tanto, se usa el material, por ejemplo, como sustancia de filtro para "filtros policía" para eliminar restos de plomo y cinc del agua de desecho de una fábrica de tubos de pantalla. Por este artículo se sabe, además, que debido al riesgo para el medio ambiente y para la salud provocado por la mayor parte de los metales pesados, se han establecido condiciones estrictas para el agua de desecho, cuyo cumplimiento, a menudo, solo puede asegurarse con un gasto elevado.

En la práctica se ha impuesto actualmente la precipitación de estos metales pesados mediante cal, ya que, de todas las maneras, la mayor parte de las veces es necesaria una neutralización de ésteres ácidos con un agente de neutralización. Ambos procesos pueden realizarse simultáneamente. Las reacciones de precipitación, no obstante, tienen frecuentemente la desventaja de que, en el caso de algunos metales, debido a su solubilidad limitada o mala separabilidad del precipitado, no se realiza una purificación suficiente. Puede lograrse una eliminación total de sustancias mediante procesos de absorción, siempre que se realice un enriquecimiento de absorbentes y se circule a través de un lecho de filtración adecuado.

En el caso de sistemas de purificación alcalinos se generan, entre otras cosas, aguas de desecho desde el circuito de agua de lavado. Esta agua de lavado está contaminada con metales pesados, por ejemplo plomo, estaño, plata o cobre. Estos metales pesados se separan en un circuito de purificación preconectado del material de purificación y se llevan a solución en forma de hidróxidos u otras sales en el circuito de purificación. Por razones del procedimiento, una parte de la mezcla de purificación contaminada penetra en el circuito de agua de lavado posconectado.

Para poder conducir estas aguas de lavado a la red de canalización pública deben mantenerse unos valores límites correspondientes. Estos se prevén, por ejemplo, para la República Federal Alemana, en un máximo de 2 mg/l de estaño.

En el estado de la técnica se ha propuesto ya llevar a cabo el tratamiento de aguas de lavado con valores límites sobrepasados, por ejemplo, por medio de intercambiadores iónicos de metales, así como de filtros finos mecánicos complementarios, de modo que después de esta filtración/tratamiento no se alcancen los valores límites y pueda realizarse una alimentación indirecta. A este respecto, el estaño y los metales pesados presentes en el agua de lavado se encuentran en forma de complejos oxo o de complejos hidroxilo disueltos, que solo conducen, en el caso de los intercambiadores iónicos conocidos, a un periodo de permanencia corto.

Un procedimiento para el tratamiento de aguas de lavado procedentes de la producción de placas de circuitos impresos con un alto contenido de estaño se describe, por ejemplo, en el documento JP 521 33 835.

Esto significa actualmente para el mercado unos costes altos para el intercambio y la regeneración de los mejores intercambiadores iónicos actuales.

En consecuencia, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento rentable para el tratamiento de aguas de lavado alcalinas procedentes de la fabricación de placas de circuitos impresos, la producción y/o el montaje de placas de circuitos impresos con un alto contenido en estaño disuelto y/o no disuelto.

En la presente invención, este se logra mediante un procedimiento para el tratamiento de aguas de lavado alcalinas procedentes **de la fabricación de placas de circuitos impresos, la producción y/o el montaje de placas de circuitos impresos** con un alto contenido de estaño disuelto y no disuelto, **caracterizado porque** las aguas de lavado

- 50 (a) se ajustan en una primera etapa a un valor del pH en el intervalo de 4,5 a 6,5 para precipitar un hidróxido de estaño mediante la adición de un ácido inorgánico no oxidante,
- (b) se deja coagular el precipitado de hidróxido de estaño obtenido según la etapa (a),
- (c) se separa el hidróxido de estaño precipitado según la etapa (b) con una cascada de filtros mecánica y

(d) el filtrado se somete a un procedimiento de intercambio iónico **con un intercambiador de iones con una matriz de celulosa y grupos de fijación** para eliminar el contenido total de estaño hasta 2 mg/l.

Con la ayuda de la presente invención es posible tratar aguas de lavado alcalinas procedentes de la **fabricación de placas de circuitos impresos, la producción y/o el montaje de placas de circuitos impresos** de un modo

5 rentable, pudiendo también cumplir, simultáneamente, las estrictas condiciones para aguas de desecho. Por lo tanto, con ayuda del procedimiento según la invención es posible reducir la cantidad total de estaño a un nivel inferior al límite prescrito de 2 mg/l. Además, con ayuda de la presente invención también se reducen las cantidades de otros metales pesados hasta el intervalo de cantidades permitido.

10 En una primera etapa las aguas de lavado más o menos fuertemente alcalinas, que además de estaño también contienen, dado el caso, otros metales pesados disueltos y/o no disueltos, se acidifican a un valor del pH en el intervalo de 4,5 a 6,5. A este respecto, los iones estaño en forma de complejos oxo e hidroxilo precipitan como hidróxido de estaño. Dado el caso, es útil usar coadyuvantes de floculación o coadyuvantes de coagulación conocidos de por sí para lograr un precipitado de gran volumen. Estos precipitados que contienen particularmente hidróxido de estaño se separan después con un sistema de filtro comercialmente habitual. **A este respecto, se usa**

15 una cascada de filtros mecánica, que consta de tres o más unidades de filtro. De este modo, se ha comprobado que son particularmente ventajosas unidades de filtro con tamaño de poro decreciente de 5 µm, 1 µm a 0,2 µm. Las aguas de lavado filtradas de este modo se someten después a un procedimiento de intercambio iónico conocido de por sí para eliminar la cantidad de total de estaño hasta una concentración de 2 mg/l. A este respecto, también se reduce la carga de otros metales pesados de forma correspondiente a las exigencias legales. Como

20 intercambiadores de iones se usan aquí los intercambiadores iónicos ya conocidos por el estado de la técnica con una matriz de celulosa y grupos de fijación, tal como se han descrito en la introducción.

El procedimiento según la invención es, por lo tanto, en general, un procedimiento de tratamiento de agua de lavado que contiene estaño, atractivo y técnicamente reproducible, mediante un intercambiador iónico.

25 El origen de las aguas de lavado del procesamiento de metales es siempre de interés cuando este presenta cantidades correspondientemente altas de metales pesados. Por lo tanto, el agua de lavado procede particularmente de la fabricación de placas de circuitos impresos, la producción y/o el montaje de placas de circuitos impresos.

30 En particular, el contenido alto de estaño se genera en el vehículo portador, la producción de placas de circuito impresas, en la limpieza de máscaras, errores de impresión, grupos constructivos, marcos de soldadura, piezas de máquinas, cajas, revistas y rejillas. Una de las fuentes principales de una carga de estaño aumentada se encuentra en el procesamiento de estaño de soldaduras, que actualmente se usa habitualmente como soldadura exenta de plomo. En consecuencia, se debe dedicar una atención particular al contenido de estaño.

35 El valor del pH de las aguas de lavado alcalinas es ajusta mediante la adición de un ácido inorgánico no oxidante. Los ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético o ácido cítrico son ciertamente adecuados, en principio, del mismo modo para ajustar el valor del pH, pero aquí se debe temer parcialmente una acomplejación de los 40 iones de metales pesados, en particular de los iones estaño, en caso de ácidos polipróticos. Además, mediante la adición de ácidos orgánicos aumenta la carga total de componentes orgánicos. El uso de ácidos oxidantes provoca que se oxide el Zn^{2+} disuelto a Zn^{4+} , que, no obstante, tiene una solubilidad mejor que el Zn^{2+} . En el sentido de la presente invención se usa de modo particularmente preferente ácido fosfórico como ácido inorgánico no oxidante. En caso de usar ácido clorhídrico debe tenerse en cuenta que mediante el mismo se aumenta la carga de cloro en el agua de desecho de un modo negativo.

45 De modo particularmente preferente, en el sentido de la presente invención, se ajusta un valor del pH en una primera etapa del procedimiento según la invención a un valor en el intervalo de 5,0 a 6,0, debido a que en este intervalo la solubilidad del hidróxido de estaño es la más reducida.

50 Después de la adición de un reductor del pH a las aguas alcalinas se deja coagular el precipitado de hidróxido de estaño obtenido. Esto tiene lugar, por ejemplo, debido a que el precipitado se deja en agitación un tiempo determinado o, por ejemplo, también, mediante la adición de coadyuvantes de coagulación. De modo particularmente preferente, en el sentido de la presente invención, se lleva a cabo la coagulación en el transcurso de hasta 2 h, en particular en el transcurso de hasta 15 min. De modo particularmente preferente, en el sentido de la presente invención, esta se lleva a cabo a temperatura ambiente. No obstante, dado el caso, también es posible enfriar o también calentar la dispersión que presenta el precipitado.

55 El hidróxido de estaño precipitado se separa en la etapa del procedimiento (c) con un filtro, usándose una cascada de filtros mecánica. Las cascadas de filtros correspondientes con varias etapas en el intervalo micrométrico están comercialmente disponibles.

En la última etapa del procedimiento se alimentan las aguas de lavado alcalinas que se desean tratar después de la separación del precipitado de hidróxido de estaño a una columna de intercambiadores de iones que sea adecuada para fijar los metales pesados disueltos, en particular el estaño. Estos intercambiadores de iones contienen resinas formadoras de quelatos de modo conocido, dado el caso selectivas, que están especializadas en la eliminación de

metales pesados, en particular estaño en pequeñas concentraciones. En la presente invención se usan columnas de intercambiadores de iones a base de celulosa con grupos de fijación.

El procedimiento mencionado anteriormente puede usarse, en particular, en sistemas de purificación de procesamiento de metales y tratamiento de metales, por ejemplo para fabricantes de productos electrónicos en sistemas totalmente automatizados

5 El transcurso de la realización puede representarse, por ejemplo, tal como sigue:

10 Mediante un grifo esférico de alimentación se bombean las aguas de lavado alcalinas desde las instalaciones del cliente mediante liberación en un recipiente de alimentación, cuyo estado de llenado se vigila. Dado el caso, a este recipiente de alimentación se le añade un estabilizante de agua mediante una bomba de dosificación cuando el último aumento de cantidades de alimentación ha sobrepasado un periodo en el que no se haya realizado un bombeo a un recipiente de proceso. Con esto debe lograrse, cuando el recipiente de alimentación no se opere durante un periodo largo, que mediante la adición de estabilizante de agua al agua de lavado no se formen gérmenes en el recipiente de alimentación.

15 Cuando el recipiente de alimentación alcanza una cantidad definida, se llena el recipiente de proceso mediante una bomba y un filtro. En este punto se añade mediante otra bomba un reductor del pH, siendo necesario al lograr un valor del pH indicado anteriormente, por ejemplo de 5, un periodo de permanencia de por ejemplo 20 min, con lo que se coagulan los hidróxidos de iones de metales pesados, en particular el hidróxido de estaño. Este periodo es necesario para eliminar por filtración el precipitado con un seguimiento parcialmente mecánico.

20 A continuación se alimentan después aguas de lavado ácidas a columnas de intercambiadores iónicos que ya son conocidas en el estado de la técnica.

Con la ayuda de la presente invención es posible aumentar el periodo de permanencia en el intercambiador iónico de un modo múltiple, en particular de 3 a 15 veces.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de aguas de lavado alcalinas procedentes **de la fabricación de placas de circuitos impresos, la producción y/o el montaje de placas de circuitos impresos** con un alto contenido de estaño disuelto y/o no disuelto, **caracterizado porque** las aguas de lavado

 - 5 (a) se ajustan en una primera etapa a un valor del pH en el intervalo de 4,5 a 6,5 para precipitar un hidróxido de estaño **mediante la adición de un ácido inorgánico no oxidante**,
 - (b) se deja coagular el precipitado de hidróxido de estaño obtenido según la etapa (a),
 - (c) se separa el hidróxido de estaño precipitado según la etapa (b) con una cascada de filtros mecánica
 - 10 (d) el filtrado se somete a un procedimiento de intercambio iónico **con un intercambiador de iones con una matriz de celulosa y grupos de fijación** para eliminar el contenido total de estaño hasta 2 mg/l.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se ajusta el valor del pH mediante la adición **de** ácido fosfórico.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** se ajusta el valor del pH en el intervalo de 5,0 a 6,0.
- 15

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la coagulación se lleva a cabo en el transcurso de hasta 2 h, en particular en el transcurso de hasta 15 min, preferentemente a temperatura ambiente.