(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 529 588**

(51) Int. CI.:

C02F 1/44 (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01)
C02F 9/00 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010 E 10156899 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2236463**

(54) Título: **Procedimiento de osmosis inversa para el procesamiento de agua de lavado que contiene cationes metálicos polivalentes**

(30) Prioridad:

02.04.2009 DE 102009002144

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2015

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

(72) Inventor/es:

BROUWER, JAN-WILLEM;
KRÖMER, JENS;
DIETZ, STEFAN;
EPPLER, HANS-BERNHARD;
IRMSCHER, UDO;
SCHEFFLER, OLAF y
MANDERSCHEID, KARL

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 de osmosis inversa para el procesamiento de agua de lavado que contiene cationes metálicos polivalentes

La presente invención se refiere a un procedimiento para el procesamiento de agua de lavado de la limpieza de componentes tratados químicamente en húmedo, que presentan superficies metálicas al menos parcialmente, que contiene cationes metálicos polivalentes Me_i, en el que al menos una parte del agua de lavado A_0 pasa a través de una etapa de filtración de flujo cruzado F_1 o en cascada un número n de etapas de filtración de flujo cruzado $F_{1...n}$, en el que cada etapa de filtración F_n se alimenta con el material permeado A_{n-1} de la etapa de filtración previa F_{n-1}, y como etapa de filtración de flujo cruzado existe al menos una etapa de osmosis inversa, por medio de la adición al menos de un compuesto orgánico formador de quelato soluble en agua que presenta al menos un grupo fosfonato, de modo que no tiene lugar un bloqueo de la membrana de osmosis inversa, sin embargo al mismo tiempo no se ve influida negativamente la propiedad de separación de la misma, realizándose la dosificación del compuesto formador de quelato de manera controlada y dependiendo de la concentración de los cationes metálicos polivalentes Me_i.

El procesamiento de agua de lavado para la limpieza de componentes tratados químicamente en húmedo es un procedimiento integrado en un proceso total, que tiene como objetivo siempre la facilitación de agua de lavado, o sea el ahorro de agua fresca, y en el caso particular también la facilitación de componentes activos a la etapa de tratamiento químico en húmedo, de modo que se realiza un funcionamiento del proceso total económico y que respete a ser posible los recursos.

Especialmente en la fabricación de carrocerías de la industria automovilística o el pretratamiento de productos semiacabados en la industria suministradora se trata y se limpia a este respecto, se trata previamente de manera protectora frente a la corrosión o se laca entretanto una pluralidad de materiales metálicos. Esto se realiza en la mayoría de los casos en etapas individuales sucesivas, que a su vez en la mayoría de los casos están desacopladas una de otra mediante una etapa de lavado. Entre los materiales metálicos usuales se encuentran además de hierro y cinc también componentes de aluminio o magnesio. El tratamiento químico en húmedo de estos componentes causa que los metales contenidos en los materiales se disuelvan como cationes polivalentes y a partir de la etapa de tratamiento accedan al agua de lavado a través de la película húmeda que se adhiere sobre el componente y a través de las denominadas partes separadas. Los cationes metálicos polivalentes pueden estar contenidos también ya en la propia etapa de tratamiento como componentes activos, por ejemplo en baños de tri-cationes en la fosfatación que contienen iones cinc, manganeso y níquel.

En el procesamiento de agua de lavado del tratamiento químico en húmedo de componentes con superficies metálicas se aplica por tanto separar además de las impurezas habituales tales como tensioactivos, aceites, grasas y sólidos dispersados también cationes metálicos polivalentes a ser posible de manera cuantitativa del agua de lavado para poder realimentar la proporción del agua de lavado libre de estos iones de nuevo al baño de lavado para la limpieza de las superficies. Al mismo tiempo, la proporción de cationes metálicos polivalentes debía contener estos componentes activos de la etapa de tratamiento con tal que puedan reconducirse a ser posible de nuevo para el tratamiento de los componentes.

En el estado de la técnica se conocen distintas técnicas de filtración que permiten principalmente un modo de procedimiento de ese tipo. Mientras que puede separarse del agua de lavado cuantitativamente una parte predominante de los sólidos suspendidos mediante técnicas convencionales de filtración, da buen resultado el procesamiento posterior habitualmente con ayuda de técnicas de filtración de flujo cruzado que permiten una separación dependiente del tamaño y peso molecular de partes constituyentes disueltas y dispersadas del agua de lavado. Así pueden retenerse con la ultrafiltración ya tensioactivos, aceites, grasas y sólidos dispersos con pesos moleculares superiores a 10 kD y tamaños de partícula superiores a 0,01 μm en el material retenido. Con un procesamiento posterior del material permeado de la ultrafiltración por medio de osmosis inversa es posible finalmente la separación y concentración de los cationes metálicos polivalentes y con ello también la recuperación del agua de lavado. Sin embargo existe el problema técnico de que mediante la concentración de los cationes metálicos en el material retenido de la osmosis inversa puede producirse un bloqueo de la membrana de osmosis inversa, cuando se sobrepasan los productos de solubilidad de correspondientes sales metálicas. La concentración en el circuito de material retenido de la osmosis inversa es directamente proporcional al cociente del caudal inicial en la etapa de osmosis inversa y la diferencia del caudal inicial y el caudal del material permeado y se realiza habitualmente con un factor 4-10.

El documento EP 1424311 da a conocer un tratamiento de osmosis inversa de múltiples etapas, por ejemplo para la desalinización de agua de mar, en el que puede mantenerse un rendimiento continuo de la membrana de osmosis inversa a base de poliamidas aromáticas mediante la formación de complejos de iones hierro y manganeso con agentes formadores de quelato, sin que se produzca una degradación de la membrana. Sin embargo, el documento EP 1424311 enseña que básicamente no está limitada la adición del agente formador de quelato. Sin embargo en la práctica se muestra que las propiedades de separación de la membrana de osmosis inversa están sujetas claramente a oscilaciones, en particular cuando con dosificación constante del agente formador de quelato varía con el tiempo el flujo de sustancia de cationes polivalentes en el material retenido de la osmosis inversa. La composición

del agua de lavado que va a procesarse varía en el tratamiento de componentes metálicos sin embargo en la mayoría de los casos en igual medida que la composición de los componentes que van a tratarse o las proporciones de superficie de los distintos elementos metálicos de los componentes que van a tratarse, de modo que la enseñanza del documento EP 1424311 debe perfeccionarse.

El documento WO 2006/128730 A1 da a conocer un procedimiento para el procesamiento de aguas residuales industriales que contienen cationes metálicos polivalentes, pasando una parte del agua residual en cascada a través de dos etapas de osmosis inversa y la osmosis inversa que se encuentra en cascada se alimenta con el material permeado de la osmosis inversa previa. Al agua industrial se añaden en este procedimiento los denominados inhibidores de escala, pudiéndose realizar de manera eficaz la dosificación a base de análisis químicos del material retenido.

El objetivo de la presente invención consiste según esto en perfeccionar el procedimiento existente para el procesamiento de agua de lavado de la limpieza de superficies metálicas tratadas previamente por medio de técnicas de filtración de flujo cruzado, en el que tanto debe impedirse en gran parte el bloqueo de la membrana de las etapas de filtración mediante sales metálicas concentradas en el material retenido como debe garantizarse un rendimiento de separación constante de la membrana de osmosis inversa con composiciones oscilantes del agua de lavado, de modo que se permita un funcionamiento económico de las instalaciones existentes para el procesamiento de agua de lavado, que comprende la recuperación eficaz del agua de lavado y componentes activos para el pretratamiento.

Este objetivo se soluciona por un procedimiento para el procesamiento de agua de lavado de la limpieza de componentes tratados químicamente en húmedo, que presentan superficies metálicas al menos parcialmente, que contiene cationes metálicos polivalentes Me_i, en el que al menos una parte del agua de lavado A_0 pasa a través de una etapa de filtración de flujo cruzado F_1 o en cascada un número n de etapas de filtración de flujo cruzado $F_{1...n}$, en el que cada etapa de filtración F_n se alimenta con el material permeado A_{n-1} de la etapa de filtración previa F_{n-1}, y al menos existe una etapa de filtración que representa una etapa de osmosis inversa, en el que el material permeado de la primera etapa de osmosis inversa no pasa a través de ninguna otra etapa de un tipo de filtración de flujo cruzado distinto de la osmosis inversa y la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta esta primera de m etapas de osmosis inversa se mezcla con una cantidad de compuestos orgánicos formadores de quelato solubles en agua que presentan al menos un grupo fosfonato tal que la proporción molar de grupos fosfonatos con respecto a cationes metálicos polivalentes ΣMe_i en el material retenido de la primera osmosis inversa sea mayor de 1:1, sin embargo no mayor de 3:1.

Por filtración de flujo cruzado se designan en la presente invención técnicas de filtración, en las que el agua de lavado que va a filtrarse fluye pasando tangencialmente por una membrana de filtro (“flujo cruzado, *cross-flow*”). El transporte de sustancias que tiene lugar simultáneamente de manera perpendicular a la membrana de filtro provoca que dependiendo de las propiedades de separación específicas de la membrana de filtro se retengan componentes disueltos y/o dispersados (material retenido), mientras que al menos el medio acuoso pasa la membrana debido a la caída de presión dentro de la misma (material permeado). Los procedimientos de filtración de flujo cruzado conocidos por el experto son la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y la osmosis inversa. Estos procedimientos de filtración de flujo cruzado se diferencian esencialmente uno de otro con respecto a su límite de exclusión de tamaño, es decir aquel tamaño de partícula o aquel peso molecular a partir del cual se retienen los componentes dispersados o disueltos por la membrana de filtro.

Como alternativa puede recurrirse en el procedimiento de acuerdo con la invención también a la conductividad específica del material permeado como parámetro de control para la dosificación del agente formador de quelato, que para un control de procedimiento permanente se determina de manera continua preferentemente en el material permeado, de modo que pueda adaptarse la dosificación del agente formador de quelato inmediatamente para garantizar un modo de trabajo óptimo de la etapa de osmosis inversa. Para ello, la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta esta primera de m etapas de osmosis inversa debe mezclarse con una cantidad de los compuestos orgánicos formadores de quelato solubles en agua que presentan al menos un grupo fosfonato, no sobrepasando la proporción molar de grupos fosfonatos con respecto a cationes metálicos polivalentes ΣMe_i en el material retenido de la primera osmosis inversa valores para los que la conductividad específica en el material permeado de la primera etapa de osmosis inversa se vuelve mayor de 800 μS/cm, preferentemente mayor de 500 μS/cm.

Ante una superación de estos valores de tolerancia para la conductividad específica del permeado puede reaccionarse en el funcionamiento de este procedimiento de acuerdo con la invención por ejemplo con una interrupción temporal de la dosificación del compuesto formador de quelato, que dura hasta que los valores de conductividad se encuentren de nuevo en el intervalo preferente.

La modificación desventajosa de las propiedades de separación de la membrana de osmosis inversa mediante una elevada proporción de compuestos formadores de quelato en el material retenido de la osmosis inversa ha resultado reversible en la práctica, de modo que se permite una regulación de la dosificación de los compuestos formadores de quelato tal como se ha descrito anteriormente sin que se produzca un daño permanente de la membrana. El

fenómeno de las propiedades de membrana modificadas debido a una elevada proporción del formador de quelato pudo determinarse en particular para membranas de osmosis inversa a base de poliamida, sin embargo un control de la dosificación del agente formador de quelato a través de la conductividad específica del material permeado permite un modo de procedimiento óptimo independiente de la membrana usada de manera específica.

El procedimiento de acuerdo con la invención realiza, tal como se ha descrito ya, el procesamiento de agua de lavado de la limpieza de componentes tratados químicamente en húmedo, que presentan superficies metálicas, en el que el agua de lavado contiene cationes metálicos polivalentes Me_i. Los cationes metálicos polivalentes Me_i se introducen en el agua de lavado a este respecto a través de la película húmeda que se adhiere sobre el componente o partes separadas de la misma y según esto pueden ser tanto componentes activos de la etapa de tratamiento como cationes metálicos de las superficies metálicas del componente tratado. Los cationes metálicos polivalentes Me_i son de acuerdo con la invención cationes contenidos en el agua de lavado con un índice de carga mayor de 1. Los cationes metálicos polivalentes Me_i tienen productos de solubilidad bajos en medios ajustados de manera neutra a alcalina o en presencia de oxoaniones y causan por tanto en el material retenido de la osmosis inversa, en el que tiene lugar una concentración de los cationes metálicos polivalentes disueltos, el bloqueo indeseado de la membrana polimérica de flujo cruzado. Los cationes metálicos polivalentes Me_i típicos, que se introducen en el agua de lavado de manera condicionada por el procedimiento, son cinc, hierro, níquel, cobalto, manganeso, calcio, magnesio y/o aluminio. Éstos proceden o bien del tratamiento químico en húmedo y son componentes activos por ejemplo de un pretratamiento de pasivación (fosfatación) o se introducen en el agua de lavado por un ataque decapante sobre el componente que presenta por ejemplo superficies metálicas de cinc, hierro, magnesio y/o aluminio.

El compuesto orgánico formador de quelato puede añadirse de acuerdo con la invención ya antes de la primera etapa de filtración F_1 o antes de otra etapa de filtración cualquiera F_n al agua de lavado o al agua de lavado que cae en cascada, siempre que se realiza la dosificación en cualquier caso antes de la primera de m etapas de osmosis inversa, siendo m un número entero en el intervalo de 1 a preferentemente no más de 4. Independientemente de antes de qué etapa de filtración se realiza la dosificación, se dosifica de acuerdo con la invención de modo que el producto de solubilidad respectivamente más bajo de todas las sales posibles Me_mX_n de un catión metálico polivalente Me_i en el material retenido de la osmosis inversa es respectivamente mayor que el correspondiente producto iónico de la respectiva concentración de anión X con la concentración del respectivo catión metálico polivalente Me_i en el material retenido de la osmosis inversa, reducida por la concentración de los grupos fosfonato del compuesto orgánico formador de quelato soluble en agua, ponderada con respecto a la proporción de los cationes metálicos Me_i en el contenido total de los cationes metálicos polivalentes ΣMe_i.

Por tanto debe cumplirse siempre la siguiente relación de acuerdo con la ecuación (I):

$$K(L_i) > c(X_i)^n \cdot [c(Me_i) - \frac{c(Me_i)}{\Sigma c(Me_i)} \cdot c(PO_3)]^m \qquad (I)$$

$K(L_i)$: producto de solubilidad más bajo de una sal Me_mX_n del catión metálico polivalente Me_i en el material retenido de la osmosis inversa (OI)

$c(X_i)$: concentración del anión X_i de la sal Me_mX_n con el producto de solubilidad más bajo en el material retenido de la OI [mol/l]

$c(Me_i)$: concentración del catión metálico polivalente Me_i en el material retenido de OI [mol/l]

$\Sigma c(Me_i)$: concentración total de todos los cationes metálicos Me_i en el material retenido de la OI [mol/l]

$c(PO_3)$: concentración de los grupos fosfonatos del compuesto orgánico formador de quelato en el material retenido de la OI [mol/l]

m, n: factores estequiométricos de la sal Me_mX_n

De manera correspondiente a esta condición para la dosificación del compuesto orgánico formador de quelato es suficiente ofrecer grupos fosfonato en forma del compuesto orgánico formador de quelato exactamente tantos que los respectivos productos de solubilidad más bajos de las sales de los cationes metálicos polivalentes en el material retenido de la osmosis inversa se queden todavía por debajo. De esta manera puede impedirse de manera eficaz el bloqueo de la membrana mediante precipitación incipiente de las respectivas sales. Técnicamente, este modo de procedimiento es sin embargo muy exigente, dado que por un lado las concentraciones de todos los cationes metálicos polivalentes como también las concentraciones de los aniones relevantes, tales como por ejemplo fosfatos y sulfatos, deben monitorizarse analíticamente de manera continua para poder realizar la dosificación del compuesto orgánico formador de quelato de acuerdo con la condición anterior. Si bien, en el funcionamiento de una instalación de filtración con osmosis inversa tras la concentración inicial de los componentes ionógenos se genera rápidamente un estado estacionario en el material retenido, no obstante están sujetas las concentraciones de los cationes metálicos polivalentes a ligeras oscilaciones debido a las composiciones variables de los flujos de sustancia del baño de lavado, de modo que se requiere no obstante un control analítico constante de la composición real del material retenido. Por tanto, en el procedimiento de acuerdo con la invención se alimenta en exceso la composición orgánica formadora de quelato, de manera proporcional con respecto a la condición mencionada anteriormente, al material retenido de la osmosis inversa, mezclándose la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta la primera de m etapas de osmosis inversa con una cantidad de compuestos

orgánicos formadores de quelato tal que la proporción molar de grupos fosfonatos con respecto a cationes metálicos polivalentes ΣMe_i en el material retenido de la primera osmosis inversa sea mayor de 1:1. Durante esta dosificación existe ya un grado de formación de complejos de los cationes metálicos polivalentes mediante el compuesto formador de quelato, que comprende de manera estequiométricamente formal cualquier catión metálico polivalente. Una dosificación de este tipo permite también la adición del compuesto formador de quelato directamente en la parte del agua de lavado A_0, que se extrae para el procesamiento del baño de lavado, dado que mediante la concentración de los componentes ionógenos en el material retenido de la primera etapa de osmosis inversa no se eleva la concentración absoluta de cationes metálicos polivalentes no complejados, libres. Un aumento de este tipo de la concentración absoluta de "cationes metálicos polivalentes libres" mediante concentración en el material retenido de la osmosis inversa puede causar una superación del producto de solubilidad de acuerdo con la ecuación (I) y con ello la precipitación de sales metálicas y un bloqueo de membrana, de modo que la adición del agente formador de quelato, tomándose por base la concentración de equivalentes de grupos fosfonato, se realiza de acuerdo con la invención en más de cantidad estequiométrica con respecto a la concentración de los cationes metálicos polivalentes.

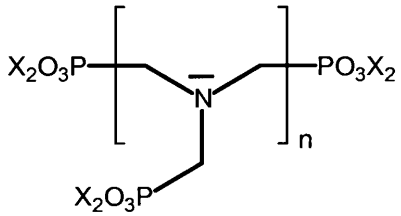
Como alternativa puede recurrirse también al aumento de la conductividad en el material permeado de la osmosis inversa, que se realiza en un exceso de agente formador de quelato, también para la regulación de la cantidad mínima de agente formador de quelato. Así es igualmente preferente un modo de procedimiento de este tipo o control de la dosificación del agente formador de quelato, en el que la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta la primera de m etapas de osmosis inversa se mezcla con una cantidad de compuestos orgánicos formadores de quelato tal que la conductividad específica del material permeado de una primera etapa de osmosis inversa no se queda por debajo del valor 30 μS/cm. Si se queda por debajo este valor empírico de la conductividad específica, el agente formador de quelato no se encuentra en exceso, de modo que puede tener lugar posiblemente un bloqueo de la membrana de osmosis inversa mediante una precipitación de sales de los cationes metálicos polivalentes Me_i y pone en peligro el procesamiento de agua de lavado.

El control de la dosificación de HEDP por medio de la conductividad en el material permeado de la osmosis inversa ofrece además la ventaja de un control de procedimiento óptimo. Si se encuentran concretamente en el agua de lavado adicionalmente sólidos dispersados, por ejemplo hidrolizados de zirconio o titanio o carbonatos insolubles de calcio, entonces pueden estabilizarse éstos mediante la presencia del agente formador de quelato al nivel de nanoescala ("efecto desincrustante, *anti-scaling*"). Al mismo tiempo está a disposición con ello sin embargo una proporción más baja de agente formador de quelato para la formación de complejo de los cationes metálicos polivalentes Me_i, de modo que en la determinación analítica del contenido total de agentes formadores de quelato dependiendo del procedimiento de determinación se selecciona siempre una dosificación demasiado baja, que eventualmente no es suficiente para contrarrestar el bloqueo de la membrana de osmosis inversa de manera eficaz y permanente.

El empeoramiento de las propiedades de separación de la membrana de osmosis inversa originado mediante un exceso demasiado alto de compuestos formadores de quelato y la migración unida a ello de partes constituyentes ionógenas en el material permeado de la osmosis inversa se evita de acuerdo con la invención mediante el control de la proporción molar de grupos fosfonato del agente formador de quelato con respecto a la cantidad total de cationes metálicos polivalentes. De acuerdo con la invención se mezcla por tanto la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta la primera de m etapas de osmosis inversa con una cantidad de compuestos orgánicos formadores de quelato tal que la proporción molar de grupos fosfonatos con respecto a cationes metálicos polivalentes ΣMe_i en el material retenido de la primera osmosis inversa no sea mayor de 3:1.

Los compuestos orgánicos formadores de quelato solubles en agua, que presentan al menos un grupo fosfonato, se seleccionan preferentemente de ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfórico) (DTPMP) y/o ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBM-AM) así como sus sales alcalinas o de amonio. Se prefiere especialmente ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) para la formación de complejo de tales cationes metálicos polivalentes que se introducen en el agua de lavado a partir del tratamiento de fosfatación de superficies metálicas, por ejemplo iones cinc, hierro, manganeso, calcio, aluminio y níquel.

Adicionalmente puede seleccionarse el agente formador de quelato de compuestos de amina que corresponden a la fórmula estructural general (A):



(A)

en la que n es al menos 1, sin embargo no mayor de 8 y preferentemente 3, y los sustituyentes X independientemente entre sí se seleccionan de átomos de hidrógeno, cationes de metales alcalinos, iones amonio, compuestos de amonio cuaternario o restos alifáticos con no más de 4 átomos de C, preferentemente de átomos de hidrógeno y cationes de metales alcalinos.

A esto pertenecen como representantes explícitos de esta clase de compuestos ácido nitrilotris-(metilen-fosfónico), ácido etilendiamin-tetrakis-(metilenfosfónico), ácido dietilentriamin-pentakis-(metilenfosfónico), ácido trietilentetramin-hexakis-(metilenfosfónico), ácido tetraetilenpentamin-heptakis-(metilenfosfónico), ácido pentaetilenhexamin-octakis-(metilenfosfónico), ácido hexaetilenheptamin-nonakis-(metilenfosfónico) y ácido heptaetilenoctamin-decakis-(metilenfosfónico) así como sus sales de amonio y/o de metales alcalinos parcial y completamente neutralizadas.

Debido a sus propiedades de separación excelentes, en el procedimiento de acuerdo con la invención al menos para la primera etapa de osmosis inversa se prefieren membranas que se basan en un material compuesto que contiene al menos una poliamida. Tales membranas de poliamida se preparan habitualmente mediante polimerización de fase límite de fenilendiaminas con haluros de ácido sobre materiales porosos y se describen por ejemplo en el documento EP 0316525.

Para la separación de compuestos poliméricos, sólidos dispersados, tensioactivos y aceites, que acceden al agua de lavado por ejemplo como residuos de aceites de mecanizado o de aceites protectores frente a la corrosión sobre las superficies metálicas del componente, del agua de lavado se prefiere el uso de etapas de ultrafiltración en el procedimiento de acuerdo con la invención. De acuerdo con esto, durante el paso en cascada de la parte del agua de lavado A_0 a través de un número n de etapas de filtración de flujo cruzado $F_{1...n}$ existe al menos una etapa de ultrafiltración, realizándose cualquier ultrafiltración en la cascada antes de la primera osmosis inversa.

Al menos una de estas etapas de ultrafiltración tiene en otra realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención un límite de exclusión inferior a 100 kD, de manera especialmente preferente inferior a 40 kD, para realizar de la manera más completa posible la separación de tensioactivos y aceites del agua de lavado, dado que éstos pueden originar en el material retenido de la osmosis inversa igualmente un bloqueo de la membrana de osmosis inversa.

El reprocesamiento del agua de lavado de componentes tratados químicamente en húmedo incluye preferentemente además que el material permeado del agua de lavado de la última etapa de osmosis inversa se realimente directamente al agua de lavado para la limpieza de componentes tratados químicamente en húmedo. El material permeado de la última etapa de osmosis inversa tiene una baja carga de iones y una baja conductividad específica de preferentemente no más de 800 μS/cm, de manera especialmente preferente no más de 500 μS/cm y puede realimentarse por tanto directamente al agua de lavado.

Además está previsto también el reciclaje de los cationes metálicos polivalentes concentrados en el material retenido de la primera etapa de osmosis inversa en el procedimiento de acuerdo con la invención para el procesamiento de agua de lavado, de modo que preferentemente se reconduce el material retenido de la primera osmosis inversa a la etapa de tratamiento químico en húmedo.

Ejemplo de realización:

Como ejemplo de aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención sirve el procesamiento de agua de lavado de un baño de limpieza y desengrasado alcalino (Ridoline® 1536, empresa Henkel) para carrocerías de automóviles en una instalación de fosfatación. Los parámetros de baño específicos se determinaron analíticamente y se correlacionaron con el impedimento de un bloqueo de la membrana de osmosis inversa por un lado y las propiedades de separación de la misma membrana por otro lado.

En la figura 1 está representada esquemáticamente la cadena de procedimiento para el procesamiento de agua de lavado. Del agua de lavado se extrae a este respecto un caudal V_1 de 1150 l/h y se alimenta al recipiente de trabajo W1 de la ultrafiltración, del cual se alimenta a su vez la etapa de ultrafiltración F_1 con un caudal igual de grande V_1. El material retenido concentrado que contiene aceite, tensioactivos y sólidos del baño de limpieza y desengrasado B1 se desecha con un caudal V_1^R de 50 l/h, mientras que el material permeado de la etapa de ultrafiltración F_1 se alimenta al recipiente de trabajo de la osmosis inversa W2 con el caudal V_1^P, alimentándose al mismo tiempo un caudal igual de grande V_2 a la etapa de osmosis inversa F_2. El material retenido de la etapa de osmosis inversa F_2 que contiene una disolución concentrada de los cationes metálicos polivalentes Me_i se evacúa con un caudal V_2^R. Los cationes metálicos polivalentes Me_i se separan por decapado de las superficies metálicas de la carrocería de automóviles previamente en el baño alcalino de limpieza y desengrasado y se introducen en el agua de lavado a través de la película húmeda adherida y partes separadas de la carrocería. El material permeado de la osmosis inversa se realimenta con el caudal V_2^P de 950 l/h al baño de agua de lavado B2. Adicionalmente se alimenta al baño de agua de lavado B2 continuamente agua desionizada con el caudal V_e. En la figura esquemática 1 están representados únicamente los caudales netos. En el procedimiento técnico se conduce en el circuito adicionalmente una parte del volumen de los recipientes de trabajo $W_{1, 2}$ a través de la respectiva etapa de filtración $F_{1, 2}$, de modo que se ajusta en el respectivo material retenido una concentración estacionaria de compuestos retenidos. La

dosificación del agente formador de quelato ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP) se realiza en el recipiente de trabajo de la ultrafiltración W1 como disolución acuosa neutra al 31 % del agente formador de quelato con el caudal V_{HEDP}.

La ultrafiltración en la etapa de filtración F_1 se realizó con presión de funcionamiento de 4 bar a través de una membrana a base de poliétersulfona FK20-FO-FUS0382 (Microdyn-Nadir GmbH) con un límite de exclusión de 30 kD.

La osmosis inversa en la etapa de filtración F_2 se realizó con presión de funcionamiento de 20 bar a través de una membrana a base de poliamida FILMTEC BW30-365 (The Dow Chemical Company).

Para la determinación de las propiedades de separación de la membrana de osmosis inversa como función del contenido en agente formador de quelato (tabla 1) se determinan analíticamente los componentes relevantes en el material retenido y material permeado de la etapa de ultrafiltración como instantáneas estacionarias en la instalación de procesamiento de agua de lavado y se miden la conductividad específica correspondiente así como el valor de pH.

De la tabla 1 se desprende en primer lugar que se impide de manera eficaz un bloqueo de la membrana de osmosis inversa para todas las composiciones del material retenido (R1-R4) en presencia del agente formador de quelato HEDP, ascendiendo la proporción molar de grupos fosfonato del agente formador de quelato $c[PO_3]$ con respecto a la cantidad total de cationes metálicos polivalentes $c[\Sigma Me_i]$ a al menos 1,3. Sin embargo en ausencia de HEDP en el material retenido R1, o sea a las concentraciones allí existentes de cationes metálicos polivalentes, tiene lugar un bloqueo de la membrana.

Con proporción molar creciente $c[PO_3] : c[\Sigma Me_i]$, el rendimiento de separación de la membrana de osmosis inversa se reduce constantemente, de modo que las concentraciones de iones en el material permeado y con ello la conductividad del permeado aumenta constantemente. En particular se eleva la permeabilidad para aniones y cationes metálicos monovalentes. Para satisfacer los requerimientos del agua de lavado, se prefiere por tanto dosificar únicamente HEDP al agua de lavado antes de la etapa de ultrafiltración tanto que la conductividad específica no sobrepase 0,5 mS/cm y/o la proporción molar $c[PO_3] : c[\Sigma Me_i]$ no sobrepase el valor 3:1. Si se sobrepasa el valor para esta proporción en el material retenido R4, aumenta la concentración de los cationes metálicos polivalentes en el material permeado P4 significativamente. La permeabilidad de la membrana con respecto a los cationes metálicos polivalentes aumenta de manera evidente claramente con un exceso de HEDP de este tipo.

Adicionalmente se distingue del análisis químico del material retenido y material permeado que el empeoramiento de las propiedades de separación de la membrana de osmosis inversa con proporción elevada de agente formador de quelato discurre de manera específica de iones y la permeabilidad de la membrana aumenta predominantemente para cationes monovalentes y aniones de carbonato. El rendimiento de separación para los cationes metálicos polivalentes y aniones fosfato se empeora únicamente de manera insignificante.

Tabla 1
Parámetros de análisis del material retenido y material permeado de la osmosis inversa con proporciones crecientes del agente formador de quelato ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP) con respecto a la cantidad total de los cationes metálicos polivalentes ΣMe_i

		Material retenido				Material permeado			
		R1	R2	R3	R4	P1	P2	P3	P4
HEDP total[&]	[mg/l]	370	700	1100	2300	<10	10	<10	75
HEDP unido*	[mg/l]	370	659	928	941	-	-	-	17
HEDP libre #	[mg/l]	-	41	127	1359	<10	<10	<10	58
conductividad específica	[mS/cm]	7,7	8,4	10,2	12,7	0,08	0,5	0,8	1,4
pH		10,2	10,0	10,0	10,0	9,9	9,8	9,9	9,9
CO_3	[mg/l]	2200	1700	4900	3800	25	230	400	440
PO_4	[mg/l]	870	980	1400	1600	<10	30	70	140
Zn	[mg/l]	5	46	54	110	< 1	< 1	<1	2
Fe	[mg/l]	140	160	220	160	<1	<1	<1	3
Al	[mg/l]	5	26	42	58	<1	<1	<1	1
K	[mg/l]	3143	3700	4800	5200	30	180	270	430
$c[PO_3] : c$	[ΣMe_i]	1,3	1,5	1,7	3,3	-	-	-	-
Bloqueo de membrana		no §	no	no	no	-	-	-	-

&	determinado por medio de cromatografía de iones (Carbo Pack, empresa Dionex) en el gradiente de KCl que contiene EDTA 3,2 mM tras la calibración con una disolución patrón de HEDP
*	calculado como cantidad equivalente de carga de $HEDP^{4-}$ con respecto a la cantidad total ΣMei de los cationes polivalentes Zn^{2+}, Fe^{3+} y Al^{3+}
#	calculado como diferencia de HEDP total y HEDP unido
§	material retenido 1 conducido en ausencia de HEDP para el bloqueo de la membrana de osmosis inversa (conductividad específica en el material permeado 1 sin HEDP aproximadamente 20 μS/cm)

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el procesamiento de agua de lavado de la limpieza de componentes tratados químicamente en húmedo, que presentan superficies metálicas al menos parcialmente, que contiene cationes metálicos polivalentes Me_i, en el que al menos una parte del agua de lavado A_0 pasa a través de una etapa de filtración de flujo cruzado F_1 o en cascada un número n de etapas de filtración de flujo cruzado $F_{1...n}$, en el que cada etapa de filtración F_n se alimenta con el material permeado A_{n-1} de la etapa de filtración previa F_{n-1} y al menos existe una etapa de filtración que representa una etapa de osmosis inversa, en el que el material permeado de la primera etapa de osmosis inversa no pasa a través de ninguna otra etapa de un tipo de filtración de flujo cruzado distinto de la osmosis inversa, caracterizado por que la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta esta primera de m etapas de osmosis inversa se mezcla con una cantidad de compuestos orgánicos formadores de quelato solubles en agua, que presentan al menos un grupo fosfonato, tal que la proporción molar de grupos fosfonatos con respecto a cationes metálicos polivalentes ΣMe_i en el material retenido de la primera osmosis inversa es mayor de 1:1, sin embargo no mayor de 3:1.

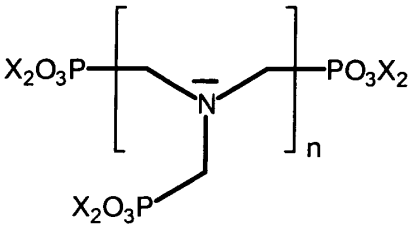
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en la parte del agua de lavado A_0 o en el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta la primera de m etapas de osmosis inversa sólo está contenida una cantidad de compuestos orgánicos formadores de quelato tal que la conductividad específica del material permeado de una primera etapa de osmosis inversa no sobrepasa el valor de 500 μS/cm.

3. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta la primera de m etapas de osmosis inversa se mezcla con una cantidad de compuestos orgánicos formadores de quelato solubles en agua tal que el producto de solubilidad respectivamente más bajo de todas las sales Me_mX_n posibles en el material retenido de la osmosis inversa de un catión metálico polivalente Me_i es respectivamente mayor que el correspondiente producto iónico de la respectiva concentración de anión X con la concentración del respectivo catión metálico polivalente Me_i en el material retenido de la osmosis inversa, reducida por la concentración de los grupos fosfonato del compuesto orgánico formador de quelato soluble en agua, ponderada con respecto a la proporción de los cationes metálicos Me_i en el contenido total de los cationes metálicos polivalentes ΣMe_i.

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la parte del agua de lavado A_0 o el agua de lavado $A_{1...n-m}$ que cae en cascada desde allí hasta la primera de m etapas de osmosis inversa se mezcla con una cantidad de compuestos orgánicos formadores de quelato tal que la proporción molar de grupos fosfonato con respecto a cationes metálicos polivalentes ΣMe_i en el material retenido de la primera osmosis inversa es mayor de 1:1.

5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos orgánicos formadores de quelato se seleccionan de ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBMAM) así como sus sales alcalinas o de amonio.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que los compuestos orgánicos formadores de quelato adicionalmente se seleccionan de compuestos de amina que corresponden a la fórmula estructural general (A):



(A)

en la que n es al menos 1, sin embargo no mayor de 8 y preferentemente 3 y los sustituyentes X independientemente entre sí se seleccionan de átomos de hidrógeno, cationes de metales alcalinos, iones amonio, compuestos de amonio cuaternario o restos alifáticos con no más de 4 átomos de C, preferentemente de átomos de hidrógeno y cationes de metales alcalinos.

7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la membrana de la primera etapa de osmosis inversa está fabricada de poliamidas.

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el paso en cascada de la parte del agua de lavado A_0 en un número n de etapas de filtración de flujo cruzado $F_{1...n}$ existe al

menos una etapa de ultrafiltración, realizándose cada ultrafiltración en la cascada antes de la primera osmosis inversa.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que se usa al menos una etapa de ultrafiltración con un límite de exclusión inferior a 100 kD, preferentemente inferior a 40 kD.

10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material permeado del agua de lavado de la última etapa de osmosis inversa se realimenta directamente al agua de lavado para la limpieza de los componentes tratados químicamente en húmedo.

11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material retenido de la primera etapa de osmosis inversa se reconduce a la etapa de tratamiento químico en húmedo.

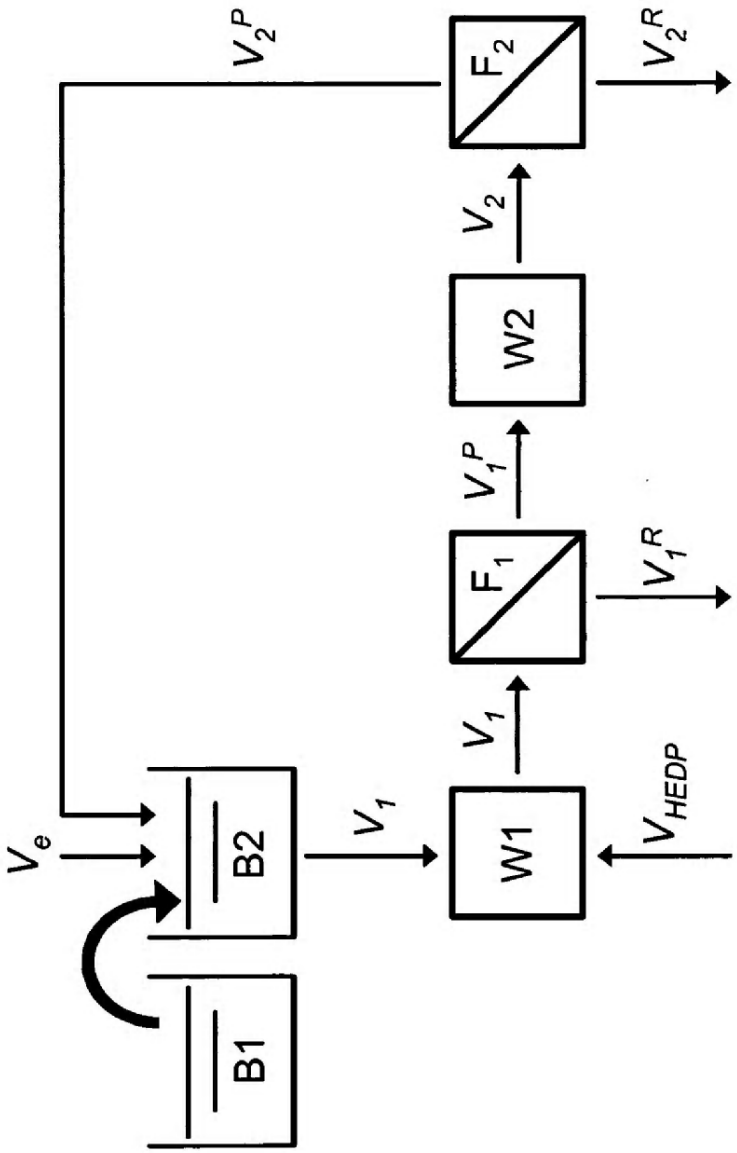


Figura 1