

PROCESO DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES CON RECUPERACIÓN DE SULFUROS, CROMO Y MATERIA ORGÁNICA

SECTOR TECNOLÓGICO AL QUE SE APLICA ESTA INVENCION

Sector de las industrias de curtiembres productoras de cuero a partir de pieles de animales, principalmente de ganado vacuno.

ESTADO DE LA TÉCNICA UTILIZADA HASTA AHORA

Las industrias curtidoras de pieles para producir cuero, generan elevada contaminación por vertimientos de sus aguas residuales que contienen principalmente sulfuros utilizados para el proceso del pelambre o eliminación del pelo de las pieles, cromo empleado para evitar que se descomponga la piel por acción de microorganismos y materia orgánica proveniente de las pieles y de algunos productos químicos utilizados en el proceso productivo como tintas y productos de acabado del cuero [1].

El proceso para producción del cuero consta de las siguientes etapas [2]:

- Lavado de las pieles con un agente de limpieza que puede ser un detergente y enjuague.
- Descarne para retirar la carne que aún está adherida a las pieles.
- Dividido para separar la carnaza o parte interna de la piel y la grasa.
- Pelambre para retirar el pelo de las pieles. Esta etapa consta inicialmente de un remojo en agua con cal para producir un hinchamiento de la piel y posteriormente se adiciona sulfuro de sodio cuya función es el depilado o retiro del pelo de las pieles.
- Desencale para retirar el exceso de cal contenido en las pieles y neutralizarlas. En esta operación se adiciona ácido fórmico y agua.
- Piquelado que es la etapa utilizada para preparar la piel para el curtido. Se adiciona más ácido fórmico y formiato de sodio para que la piel quede en el pH ácido requerido para la siguiente operación correspondiente al curtido.
- Curtido es la etapa requerida para evitar la descomposición del cuero por acción de bacterias y otros microorganismos. Se adiciona sobre el agua del piquelado la sal sulfato básico de cromo, CrOHSO_4 , que suministra el cromo que se combina químicamente con el colágeno de la piel produciendo una estructura molecular estable que no es atacada por microorganismos.
- Recurtido, teñido y acabados es la etapa final en la producción del cuero donde se realiza un tratamiento de las pieles curtidas con más de sal de cromo, tintas, grasas y aditivos que proporcionan las características finales al cuero como color, flexibilidad, olor, brillo y aspecto final.

Los principales contaminantes de las aguas residuales de los procesos descritos anteriormente son el sulfuro que en medio ácido produce ácido sulfhídrico de elevada toxicidad y olor característico a huevo, el cromo catalogado como metal pesado y la materia orgánica proveniente tanto de la

composición de las pieles como de algunos productos adicionados en el proceso productivo del cuero.

Las curtiembres ubicadas en el sector de San Benito en Bogotá y en Villapinzón (Cundinamarca), municipio que recibe las aguas del río Bogotá pocos kilómetros después de su nacimiento en el páramo de Guacheneque, están constituidas principalmente por empresas familiares que operan de manera artesanal con baja tecnificación, careciendo la mayoría de plantas eficientes de tratamientos de aguas residuales [3]. En el resto de Colombia y a nivel latinoamericano la situación de las industrias de curtiembres respecto al tratamiento de sus vertimientos es similar, contaminando cuerpos de agua que a su vez generan contaminación en suelos y cultivos porque algunas de estas fuentes de agua son utilizadas para riego, como es el caso de la zona de La Regadera en Cundinamarca [4]. En países como India, Estados Unidos, Perú y Argentina se han reportado graves problemas de contaminación por vertimientos de las industrias de curtiembres, que reflejan esta problemática ambiental a nivel internacional [5].

Las industrias de curtiembres que realizan tratamientos de sus aguas residuales utilizan inicialmente filtración por rejillas y trampas de grasas; posteriormente coagulantes como alumbre y policloruro de aluminio. El problema es que estos tratamientos no producen aguas tratadas con cumplimiento de los niveles de sus parámetros fisicoquímicos por debajo de los límites máximos permitidos según la legislación ambiental, principalmente respecto a sulfuros, cromo, DQO (demanda química de oxígeno) y DBO₅ (demanda bioquímica de oxígeno) [6]. Los sulfuros pueden ser oxidados a sulfatos utilizando un catalizador como óxido de manganeso, pero su relativo elevado costo y el tiempo requerido de oxidación de 8 horas no incentivan su uso, además de generarse malos olores porque se realiza en un tanque abierto a la atmósfera. Se requieren elevadas cantidades de coagulante para precipitar sulfuros y cromo por su alta concentración en estas aguas residuales y su eficiencia es baja debido a que el pH de las aguas residuales de curtido es muy ácido, entre 3,3 y 3,6, que no es un rango de pH adecuado para la acción de estos sobre el cromo; además su capacidad para coagular materia orgánica es limitada porque el contenido de DQO es superior a 10.000 mg/L sin alcanzar a disminuirlo hasta límites permisibles por debajo de 1.200 mg/L según la resolución 0631 de 2015 porque su principio de acción es por atracciones electrostáticas y la materia orgánica presenta baja polaridad presentando deficiencia de cargas [4]. Por otra parte, el empleo de coagulantes para precipitar sulfuros y cromo genera lodos no biodegradables que evitan su compostaje por el contenido de estos contaminantes impactando negativamente al medio ambiente. Unas pocas empresas utilizan, después de los procesos de filtración y coagulación, un tratamiento biológico con microorganismos para degradar la materia orgánica; pero este proceso requiere elevados tiempos de retención, generalmente varios días; además se necesitan áreas grandes para la acción eficiente de los microorganismos en el agua a tratar, lo que dificulta su implementación industrial [6].

REFERENCIAS

[1] Latorre T., Diego F. Diagnóstico ambiental y programa de control y seguimiento al sector curtiembres del barrio San Benito de la ciudad de Bogotá. Trabajo de Grado para optar al título de Magister en Ingeniería. Universidad de La Salle. Bogotá, 2014. Tabla 3. Pp. 46, 47. Disponible en: <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/16995/TMI.14%20L351d.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

[2] Latorre T., Diego F. Diagnóstico ambiental y programa de control y seguimiento al sector curtiembres del barrio San Benito de la ciudad de Bogotá. Trabajo de Grado para optar al título de Magister en Ingeniería. Universidad de La Salle. Bogotá, 2014. Tabla 3. Pp. 45-49. Disponible en: <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/16995/TMI.14%20L351d.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

[3] Ortiz P., Nidia E. Aprovechamiento de cromo eliminado en aguas residuales de curtiembres (San Benito, Bogotá), mediante tratamiento con sulfato de sodio. Revista Luna Azul. ISSN 1909-2474. No. 40 pp. 117-126. 2015. Disponible en: <http://lunazul.ucaldas.edu.co/index.php?option=content&task=view&id=1003>

[4] Ortiz P., Nidia E. Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales de curtiembres de San Benito, Bogotá. Revista Intekhnia. ISSN 1900-7612. Vol. 7 No. 2 pp. 143-161. 2013. Disponible en: <http://revistas.usantotomas.edu.co/index.php/intekhnia/article/view/452>

[5] Latorre T., Diego F. Diagnóstico ambiental y programa de control y seguimiento al sector curtiembres del barrio San Benito de la ciudad de Bogotá. Trabajo de Grado para optar al título de Magister en Ingeniería. Universidad de La Salle. Bogotá, 2014. Tabla 3. Pp. 31-33. Disponible en: <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/16995/TMI.14%20L351d.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

[6] Latorre T., Diego F. Diagnóstico ambiental y programa de control y seguimiento al sector curtiembres del barrio San Benito de la ciudad de Bogotá. Trabajo de Grado para optar al título de Magister en Ingeniería. Universidad de La Salle. Bogotá, 2014. Tabla 3. Pp. 56-61. Disponible en: <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/16995/TMI.14%20L351d.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los procesos actuales utilizados por las industrias de curtiembres para tratar sus aguas residuales, se basan principalmente en tratamientos primarios de filtración, coagulación y sedimentación que no disminuyen las concentraciones de sulfuros, cromo y materia orgánica a niveles que les permitan cumplir con la normatividad ambiental respecto a los límites máximos permisibles para estos parámetros; además se generan elevadas cantidades de lodos de difícil aprovechamiento por el contenido de sulfuros y cromo. Algunas empresas curtidoras utilizan tratamiento secundario con microorganismos para reducir principalmente el contenido de materia orgánica en las aguas

residuales, pero se requieren grandes áreas de proceso y tiempos de retención de varios días, lo que dificulta la implementación de esta tecnología.

La solución propuesta en la solicitud de esta patente, plantea una secuencia de procesos de tratamiento de las aguas residuales de curtiembres con recuperación del sulfuro y su reutilización en el mismo proceso de pelambre de las pieles donde fueron generados, recuperación del cromo que puede ser reutilizado en los procesos de curtido y re-curtido de las pieles y recuperación de aproximadamente el 60% de la materia orgánica que puede ser compostada para producir abono, obteniéndose agua residual tratada con concentraciones de sulfuro, cromo y materia orgánica por debajo de los límites máximos permisibles, después de tratamiento final con menor cantidad de coagulantes y floculantes respecto al proceso habitual. Otra ventaja adicional de este procedimiento propuesto es la reducción considerable de generación de lodos respecto al procedimiento actual de tratamiento de las aguas residuales de industrias de curtiembres y estos se obtienen libres de sulfuros y cromo; además no se requiere tratamiento biológico con bacterias que representa una significativa ventaja porque su uso exigiría grandes áreas y tiempos de reacción. El agua tratada puede ser reutilizada en los procesos de lavado o en el de pelambre de las pieles disminuyendo el elevado consumo de agua de estas industrias.

Breve descripción de la invención

Se realiza un tratamiento secuencial de las aguas de todos los vertimientos generados en el proceso de producción de cuero en las industrias de curtiembres provenientes de lavado de pieles, pelambre, desengale, curtido, re-curtido, teñido y acabados. Se recuperan los sulfuros para ser reutilizados en el proceso de pelambre de pieles, el cromo para reutilizarse en los procesos de curtido y re-curtido y aproximadamente el 60% de la materia orgánica que puede compostarse para producción de abono, realizando un tratamiento final con coagulantes y floculantes obteniéndose agua tratada con parámetros de sulfuros (inferior a 1 mg/L), cromo total (inferior a 1 mg/L), DQO (inferior a 1.200 mg/L) y DBO₅ (inferior a 600 mg/L) por debajo de los límites máximos permisibles y con potencial de reúso del agua en los mismos procesos de curtición.

Los sulfuros son extraídos de las aguas residuales ajustando pH del agua a 6 o menor para generar ácido sulfhídrico que es evacuado en estado gaseoso mediante agitación del agua por un sistema de compresor que dosifica aire que a su vez produce la salida de los gases de sulfuro y los conduce hasta un tanque que contiene solución de hidróxido de sodio o soda cáustica que reacciona con el ácido sulfhídrico produciendo sulfuro de sodio que es la misma materia prima utilizada para el pelambre de las pieles. El pH ácido del agua residual permite a su vez que se insolubilice aproximadamente el 60% de la materia orgánica que se separa del agua por sedimentación después de retirar completamente el contenido de sulfuros. La materia orgánica precipitada se lava con agua para retirar el contenido de cromo y así puede ser utilizada para producir compost y el agua generada de estos lavados ingresa a la planta de tratamiento de las aguas residuales. Posteriormente, el agua libre de sulfuros y de parte de la materia orgánica, pasa a otro tanque donde se dosifica solución de soda cáustica hasta ajustar el pH entre 8 y 9 para precipitar el cromo como hidróxido, finalmente se realiza un tratamiento con cloruro férrico o con ferrato de potasio

como coagulante a pH entre 5 y 6 y dosificación entre 100 y 200 mg/L que debe ser determinada por prueba de jarras, y adicionando polielectrolito catiónico como floculante o coadyuvante de floculación entre 1 y 5 mg/L determinando la cantidad más adecuada también por ensayo de jarras; después de la formación de los flóculos y la sedimentación de los mismos, se pasa el agua a otro tanque donde se ajusta el pH entre 7 y 8 y se adiciona policloruro de aluminio como segundo coagulante entre 20 y 50 mg/L y polielectrolito aniónico como floculante entre 1 y 5 mg/L, dejando nuevamente flocular y sedimentar, obteniéndose finalmente el agua tratada con parámetros de sulfuros, cromo y materia orgánica por debajo de los límites máximos permisibles. El hidróxido de cromo precipitado se regenera por adición de ácido sulfúrico para obtener la sal sulfato básico de cromo posibilitando su reutilización en los procesos de curtido y re-curtido de las pieles.

Descripción detallada de la invención

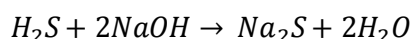
El proceso propuesto para el tratamiento de las aguas residuales de producción de cuero en las industrias de curtiembres (ver Figuras 1 y 2) es el siguiente:

Los vertimientos alcalinos de los procesos de lavado de pieles, pelambre y desencale se vierten en un tanque del filtro 1 (Figuras 1 y 2) que contiene una serie de mallas de mínimo 2 (dos) granulometrías diferentes, malla 20 (2 en Figuras 1 y 2) y malla 50 (3 en Figuras 1 y 2) código mesh (número de orificios por pulgada lineal) y de allí pasan a un homogeneizador 4 (Figuras 1 y 2) con tapa hermética, provisto de un sistema de agitación conformado por un compresor 5 (Figuras 1 y 2) y distribuidor 6 (Figuras 1 y 2) para dosificación de aire.

Enseguida se alimentan al filtro 1 los vertimientos ácidos de los procesos de curtido, re-curtido, teñido y acabados, que luego pasan al homogeneizador 4 tapado a través de un ducto o tubería.

Se cierra la válvula de alimentación al homogeneizador 4. Se dosifica ácido que puede ser sulfúrico concentrado contenido en un tanque 7 (Figuras 1 y 2), por un ducto provisto con válvula en la parte superior del homogeneizador 4. Se acciona el interruptor del compresor 5 que dosifica aire al homogeneizador 4 durante 30 segundos. Mediante otro ducto con válvula ubicado en la parte inferior del homogeneizador 4, se extrae una pequeña cantidad de agua para verificar que el pH esté ácido. Cuando el pH sea igual o inferior a 6 se acciona el interruptor del compresor 5 y se abre la válvula de un ducto colocado en la parte superior del homogeneizador 4 que se ensambla con un tanque 8 de recuperación de sulfuros (Figuras 1 y 2) para la evacuación de los gases de ácido sulfhídrico generados por las aguas ácidas. El tiempo requerido para la evacuación de los gases de sulfuros es de 90 minutos. Estos gases se recogen en un tanque 8 que contiene solución de soda cáustica o hidróxido de sodio de concentración 3M.

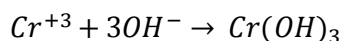
La reacción química entre el ácido sulfhídrico, H_2S , y el hidróxido de sodio, $NaOH$, en el tanque de recuperación de sulfuros 8 (Figuras 1 y 2), donde se genera sulfuro de sodio, Na_2S , que es el mismo reactivo utilizado para el proceso del pelambre y por consiguiente puede ser reutilizado en este proceso, es la siguiente:



La acidez del agua y la agitación permiten que parte de la materia orgánica se insolubilice. Después el agua del homogeneizador 4 pasa a un sedimentador 9 (Figuras 1 y 2) donde la materia orgánica 10 (Figuras 1 y 2) precipita. El tiempo de precipitación y compactación de la materia orgánica es de 2 (dos) horas, sin embargo se recomienda un tiempo de retención en esta etapa del proceso de 4 (cuatro) horas para alcanzar mayor compactación de ésta.

Se abre una válvula ensamblada a un ducto, colocada entre la parte media y la parte inferior del sedimentador 9, para extraer el agua que pasa a otro sedimentador 11 (Figuras 1 y 2). Se dosifica solución de hidróxido de sodio o soda cáustica contenida en un tanque 12 (Figuras 1 y 2) de concentración 3M para ajustar el pH entre 8 y 9. Se agita durante 1 minuto para homogenizar y se verifica el pH. El cromo 13 (Figuras 1 y 2) se precipita como hidróxido de cromo (III). El tiempo de retención para este proceso es de 2 (dos) horas. La precipitación del cromo en este proceso es relativamente rápida debido a que previamente se ha precipitado la mayor parte de la materia orgánica cuyo contenido en exceso retardaría la precipitación del hidróxido de cromo y se requeriría un tiempo aproximado de 24 horas.

La reacción química entre el cromo contenido en el agua residual y el hidróxido de sodio suministrado, para producir el precipitado de hidróxido de cromo, es la siguiente:

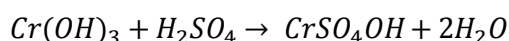


Después de obtener el hidróxido de cromo precipitado, se abre una válvula ensamblada a un ducto, colocada entre la parte media y la parte inferior del sedimentador 11, para extraer el agua que ingresa a otro sedimentador 14 (Figuras 1 y 2) donde se realiza un tratamiento con cloruro férrico o con ferrato de potasio como coagulante contenido en el tanque 15 (Figuras 1 y 2) con dosificación entre 100 y 200 mg/L que debe ser determinada por prueba de jarras ajustando el pH del agua entre 5 y 6; el agua se agita durante 10 minutos a 100 rpm y se adiciona polielectrolito catiónico contenido en el tanque 16 (Figuras 1 y 2) como floculante o coadyuvante de floculación entre 1 y 5 mg/L determinando la cantidad más adecuada también por ensayo de jarras, se agita el agua durante 5 minutos más a 20 rpm; se detiene la agitación y se deja sedimentar durante 30 minutos. Después de la formación de los flóculos y la sedimentación de los mismos, se pasa el agua a otro tanque 17 donde se ajusta el pH entre 7 y 8 y se adiciona policloruro de aluminio contenido en el tanque 18 como segundo coagulante dosificando entre 20 y 50 mg/L a 100 rpm durante 5 minutos y se adiciona polielectrolito aniónico contenido en el tanque 19 (Figuras 1 y 2) como floculante entre 1 y 5 mg/L agitando a 20 rpm durante 5 minutos, dejando nuevamente sedimentar en reposo durante 30 minutos. Finalmente, el agua sobrenadante pasa a un tanque de almacenamiento 20 (Figuras 1 y 2) obteniéndose agua tratada libre casi en su totalidad de sulfuros (inferior a 1 mg/L), cromo total (inferior a 1 mg/L), DQO (inferior a 1.200 mg/L) y DBO₅ (inferior a 600 mg/L) por debajo de los límites máximos permisibles para vertimientos de curtiembres según la resolución 0631 de 2015 que establece los siguientes límites: sulfuros máximo 3 mg/L, cromo total máximo 1,5 mg/L, DQO máximo 1.200 mg/L y DBO₅ máximo 600 mg/L. Esta agua tratada puede verse cumpliendo los estándares de calidad para vertimientos. Sin embargo esta agua

puede ser reutilizada en los procesos de lavado o en el pelambre de las pieles, disminuyendo el consumo de agua que es elevado en las industrias de curtiembres.

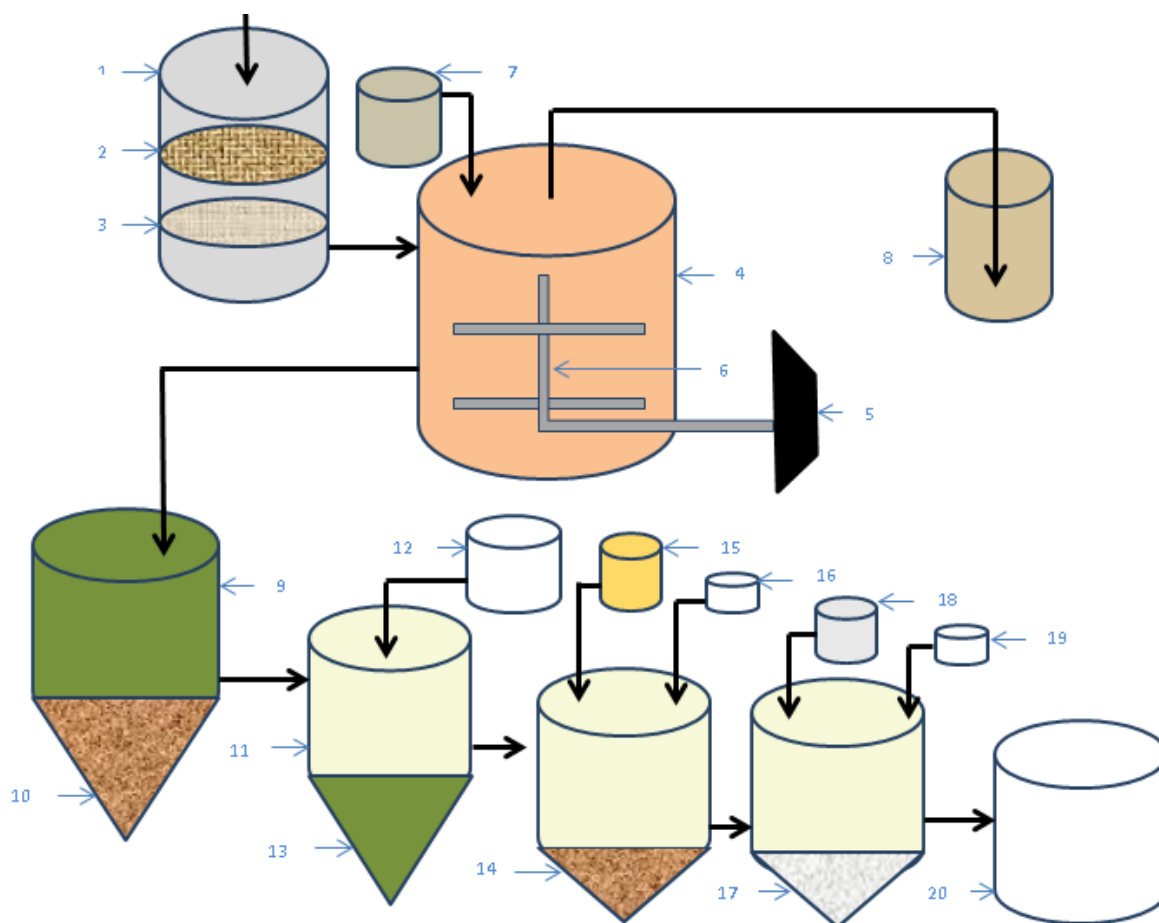
La materia orgánica precipitada 10 en el primer sedimentador 9, se pasa a otro tanque donde es lavada 3 (tres) veces con agua. De esta manera se retira el cromo que pudiera estar contenido en esta materia orgánica. Así puede utilizarse esta materia orgánica libre de sulfuros y de cromo, para producción de abono orgánico. Los vertimientos provenientes de este proceso de lavado se dosifican al inicio del proceso de la planta de tratamiento del agua en el filtro 1.

El cromo precipitado puede ser regenerado adicionando solución de ácido sulfúrico concentrado en proporción estequiométrica. Así la sal de cromo sulfato básico de cromo, $CrSO_4OH$, obtenida se puede reutilizar en el proceso de curtido. La reacción química de la regeneración del cromo para su reutilización en el curtido, es la siguiente:



Un esquema del proceso se presenta a continuación:

Figura 1. Esquema del proceso de tratamientos de aguas residuales de curtiembres con recuperación de sulfuros, cromo y materia orgánica



Descripción de etapa o unidad en la Figura 1:

1. Tanque del filtro
2. Malla 20 código mesh (20 orificios por pulgada lineal) en acero inoxidable
3. Malla 50 código mesh (50 orificios por pulgada lineal) en acero inoxidable
4. Homogeneizador o tanque de agitación para generar salida de gases de ácido sulfhídrico y simultáneamente la insolubilización de parte de la materia orgánica a pH < 6 durante 90 minutos
5. Compresor de aire para el sistema de agitación del agua en el tanque homogeneizador
6. Distribuidor de aire para agitación del agua en el tanque homogeneizador
7. Tanque para dosificación de ácido sulfúrico concentrado
8. Tanque con hidróxido de sodio o soda cáustica para recuperación de sulfuros donde se produce sulfuro de sodio que puede ser reutilizado para el pelambre de las pieles en el proceso de producción de cuero
9. Sedimentador para precipitación de la materia orgánica
10. Materia orgánica precipitada
11. Sedimentador para precipitación de cromo
12. Tanque para dosificación de solución de soda cáustica o hidróxido de sodio 3M
13. Hidróxido de cromo precipitado
14. Floculador/sedimentador donde se dosifica cloruro férrico o ferrato de potasio de 100 a 200 mg/L como coagulante y polielectrolito catiónico como floculante entre 1 y 5 mg/L
15. Tanque con solución de coagulante cloruro férrico o ferrato de potasio
16. Tanque con solución de polielectrolito catiónico como floculante
17. Floculador/sedimentador donde se dosifica policloruro de aluminio de 20 a 50 mg/L como coagulante y polielectrolito aniónico como floculante entre 1 y 5 mg/L
18. Tanque con solución de coagulante policloruro de aluminio
19. Tanque con solución de polielectrolito aniónico como floculante
20. Agua tratada

El diagrama de bloques del proceso de tratamiento de aguas residuales de curtiembres es el siguiente:

Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de tratamiento de aguas residuales de curtiembres con recuperación de sulfuros, cromo y materia orgánica

