

U.S. Serial 871.975  
EX-GB



385251

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE D 21  
SUBCLASE e

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a fa-  
vor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, Pensil-  
vania, U.S.A., relativa a:

"METODO DE DECOLORAR UN EFLUENTE RESIDUAL DE  
LA FABRICACION DE PASTA DE PAPEL Y SIMILARES"

=====

Inventor:        Joannis Paleos

Prioridad:      Solicitud de patente en U.S.A.  
nº 871.975 de fecha 28 Octubre  
1969.

385251



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la decoloración de los efluentes de la fabricación de pasta de papel, particularmente los efluentes del blanqueo de pasta de madera para papel Kraft. --

5. Se conoce que en el blanqueo de la pasta de madera, se utiliza un proceso que comprende el tratamiento con cloro libre, la extracción con sosa cáustica y a continuación el blanqueo con el hipoclorito cálcico o el dióxido de cloro. Los tratamientos químicos separan las ligninas y los taninos de la madera respecto a la fibra celulósica y finalmente son arrastrados con el agua de lavado. Se gastan grandes cantidades de agua de lavado en el blanqueo y en la conversión en pasta de las fibras de madera, lo que da como resultado grandes volúmenes de corrientes de efluentes residuales altamente coloreados.
10. Desde hace mucho tiempo la industria de la pasta de madera viene padeciendo el problema de dichas corrientes de aguas residuales de lavado, y particularmente, el problema de los efluentes coloreados de agua de lavado procedentes del proceso de blanqueo, especialmente en los casos en que dichos efluentes se viertan en ríos o en aguas que sirvan de fuentes de agua para usos municipales o industriales. Este problema se vuelve más acuciante a medida que cada vez más organismos gubernamentales adoptan y aplican leyes más estrictas contra la polución. (El proceso Kraft es bien conocido y se describe, por ejemplo,
- 15.
- 20.



en el libro "Industrias de proceso seleccionadas" de Shreves, publicado por la McGraw Hill Book Company, Inc. 1950, a partir de la página 638). - - - - -

5. La presente invención proporciona un método de decoloración de un efluente residual de la fabricación de pasta de papel, el cual comprende un efluente que resulta del lavado de la pasta blanqueada tratada con lejía cáustica, que comprende decolorar parcialmente dicho efluente con cal, acidular el efluente tratado con cal a un pH de 1-5 y eliminar sustancialmente todos los cuerpos de color restantes del efluente acidulado poniéndolo en contacto con una resina macrorreticular adsorbente. - - - - -

15. Puede regenerarse la resina macrorreticular para eliminar los cuerpos de color adsorbidos y finalmente el efluente de regeneración puede ser quemado en un horno de recuperación junto con las aguas negras del proceso Kraft. En la presente se hace referencia a los cuerpos de color como cuerpos de color orgánicos ya que parecen ser de naturaleza u origen carbónico. No obstante, el uso del término "cuerpos de color orgánicos" no debe interpretarse como una exclusión de la posibilidad de incluir pequeñas cantidades de otros cuerpos de color, por ejemplo, cuerpos o constituyentes de color inorgánicos. - - - - -

25. En una realización preferida, se utiliza un efluente residual ácido coloreado de cloración procedente de una etapa del blanqueo de la pasta para acidular el efluente tratado con cal, preferentemente a un pH de aproximadamente 2-4. Alternativamente,

385251



20

- tivamente, pueden usarse en las acidulaciones los ácidos tales como el clorhídrico o el sulfúrico. Los efluentes residuales de la cloración tienen típicamente un color amarillo y los efluentes residuales de la extracción cáustica tienen típicamente un color marrón oscuro. Hasta la fecha, la técnica viene utilizando principalmente un tratamiento con cal de los efluentes residuales, particularmente del efluente de la extracción cáustica, para reducir el color. Si bien esta técnica tiene sus méritos, adolece de ciertas desventajas, incluida la de tener que usar grandes cantidades de cal, y además, el grado de decoloración ni siquiera se aproxima en eficacia al grado conseguido con la presente invención. Por ejemplo, el filtrado de la extracción cáustica que permanece después de filtrar o separar la cal del efluente de la extracción cáustica, tiene un color marrón o marrón oscuro. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

- En una realización preferida de la invención, a una corriente del efluente residual de la extracción cáustica que resulta del lavado después de la extracción cáustica y que normalmente tiene un pH de aproximadamente 9 a 11, se le aplica primero un tratamiento de cal al 2% para reducir el color de dicha corriente de 2.000 a 500 unidades de color según la escala colorimétrica Co-Pt (cobalto-platino). La cal reduce los cuerpos de color mediante floculación y/o precipitación de dichos cuerpos. Luego sigue una etapa de filtración para sacar el agua de la lechada del efluente. A continuación se mezcla el filtrado resultante, todavía de color marrón, con un efluente residual de la cloración que tiene un pH de aproximadamente 2-3 y se ajusta la mezcla a un pH de aproximadamente 2-4. El
- 20.
  - 25.

385251 20



- color de esta mezcla es un amarillo intenso y típicamente tiene una densidad óptica de aproximadamente 0,43 a 0,6 medida a una longitud de onda de 500 mμ (milimicras) o una densidad óptica de aproximadamente 0,2 a 0,6 medida a 560 mμ, midiéndose
5. la densidad óptica en el instrumento Espectrofotometro Beckman DU. Una densidad óptica de 0,1 medida a 500 mμ corresponde a 60 unidades de color según la escala Co-Pt y una densidad óptica de 0,1 medida a 560 mμ corresponde a 86 unidades de color según la escala de color Co-Pt. A continuación se hace pasar
10. esta mezcla de efluente de color amarillo intenso a través de un lecho del adsorbente macrorreticular, en que se puede eliminar virtualmente todo el color restante. En dicho proceso, el caudal del efluente residual de la extracción cáustica es típicamente de 1 a 1,5 unidades de volumen/día, el caudal del
15. efluente residual de la cloración mezclado con el efluente tratado con cal es de 5 unidades de volumen/día y el caudal a través de la resina macrorreticular es de 2 galones estadounidenses/2 pies cúbicos/minuto (aproximadamente  $7,57 \frac{1}{0,0566} \text{ m}^3/\text{minuto}$ ). - - - - -
20. En un ejemplo, se mezclan el filtrado residual de la extracción cáustica y el filtrado residual de la cloración en una proporción de aproximadamente 1-5 después de filtrado el exceso de cal. Se realiza la carga de esta corriente sobre una masa o lecho de adsorbente a base de resina macrorreticular en
25. una columna con un caudal de entre 1,0 y 2,0 galones/pie cúbico/minuto ( $3,785 \text{ y } 7,57 \frac{1}{0,0283} \text{ m}^3/\text{min}$  aproximadamente). El adsorbente macrorreticular en este ejemplo es una resina sintética insoluble reticulada de poliestireno utilizada en forma

385251



- de gránulos de malla 20-50 (Granulometría normalizada estadounidense) y se utiliza en una operación de columna bien conocida en la técnica. La resina adsorbente tiene un área superficial de aproximadamente 330 m<sup>2</sup>/g, una porosidad de aproximadamente 0,44 ml/ml y un diámetro medio de poro de unas 85 a 95 unidades Angstrom. Se mide la densidad óptica (0,550) del influente con un pH ajustado de 7,0 en un instrumento Beckman DU a 560 mμ. Se recogen periódicamente fracciones del volumen del lecho y se mide la densidad óptica de estas fracciones para obtener datos del porcentaje de eliminación de color y del porcentaje de fuga. Se da en la Tabla I a continuación un ciclo típico de agotamiento con ilustración de la densidad óptica del efluente y los valores de porcentajes de eliminación del color y de fugas. La eliminación media del color calculada sobre la base del color del influente es de aproximadamente un 80% después de que el lecho ha estado en uso durante un tiempo prolongado. Durante el periodo inicial de su uso, el lecho elimina hasta un 96% o más del color. El resto, o el color no eliminado, se indica como porcentaje de fuga. - - - - -

20.

TABLA I

Ciclo típico de carga de un filtrado de la extracción cáustica tratada con cal combinado con un filtrado de cloración

Este influente tiene un valor de color de densidad óptica de 0,550. - - - - -

<u>* VL</u>	<u>Densidad óptica del efluente</u>	<u>% de eliminación del color</u>	<u>% de fuga</u>
5	0,02	96	4
20	0,12	78	22

385251



TABLA I (continuación)

<u>VL</u> ‡	<u>Densidad óptica del efluente</u>	<u>% de eliminación del color</u>	<u>% de fuga</u>
30	0,12	78	22
45	0,11	80	20
55	0,11	80	20
60	0,12	78	22
65	0,12	78	22

‡ VL = volumen(es) del lecho.

Se puede lograr de distintas maneras la regeneración del adsorbente macrorreticular utilizado en el arriba citado ejemplo. Ordinariamente, se logra la regeneración más efectiva con soluciones diluidas de hidróxido sódico (aproximadamente un

- 5. 0,2% de NaOH al 1% de NaOH o más). Una ventaja adicional de la presente invención es la capacidad de poder usar como regenerador varias de las corrientes de la misma fábrica. Para esta finalidad, se puede utilizar como regeneradores las corrientes conocidas en la técnica como "aguas blancas" o "aguas de lavado débiles", cuyos análisis se dan a continuación en la Tabla II. - - - - -

- 15. Otra ventaja de la presente invención es la eliminación cómoda del problema de desecho del color, o sea, la corriente de regenerador, después de regenerada la resina adsorbente macrorreticular, que luego contendrá los "cuerpos de color" puede quemarse sola o junto con los excedentes de las "aguas blancas" y/o con las "aguas negras" en un horno adecuado. Asimismo, si se desea, se puede recuperar una parte muy sustancial del cáustico del horno para usarse nuevamente como regenerador. Así,

385251 20



el regenerador puede ser esencialmente un concepto sin repercusiones contables. - - - - -

TABLA II

Análisis de corrientes efluentes utilizadas para la regeneración del adsorbente a base de resina macrorreticular

	<u>Aguas blancas</u> g/l	<u>Aguas de lavado débiles</u> g/l
Total de Na <sub>2</sub> O	92,6	20,8
NaOH como Na <sub>2</sub> O	62,5	13,0
Na <sub>2</sub> S como Na <sub>2</sub> O	18,7	5,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> como Na <sub>2</sub> O	11,3	2,8
NaOH como NaOH	80,6	16,7
Na <sub>2</sub> S como Na <sub>2</sub> S	23,6	6,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> como Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19,4	4,8

- Las resinas macrorreticulares utilizadas como adsorbentes pueden ser de naturaleza alifática o aromática. Cualquiera de los materiales conocidos de este tipo es adecuado. Por ejemplo,
5. pueden usarse polímeros reticulados granulares que contienen de un 2 a un 100% en peso de unidades de uno o más monómeros de reticulación polietilénicamente insaturados tales como resinas macrorreticulares preparadas por la polimerización en suspensión de moléculas polimerizables etilénicamente insaturadas
  10. que comprenden de un 2 a un 100% en peso de al menos un monómero polivinilbencénico preferentemente el divinilbenceno, el trivinilbenceno, los alquildivinilbencenos que tengan de 1 a 4 grupos alquilos (C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) sustituidos en el núcleo bencénico,
  15. o los alquiltrivinilbencenos que tengan de 1 a 3 grupos alqui-

385251



los ( $C_1 - C_2$ ) sustituidos en el núcleo bencénico, o una mezcla de los mismos. Además de los homopolímeros y copolímeros de estos monómeros polivinilbencénicos, uno o más de los mismos pueden ser copolimerizados con hasta un 98% (en peso de la mezcla total de monómeros) de (1) monómeros monoetilenicamente insaturados o (2) monómeros polietilenicamente insaturados que no sean los polivinilbencenos que acaban de describirse, o (3) una mezcla de (1) y (2) y todavía se consigue una resina macroreticular adecuada. Para producir la elevada porosidad y las elevadas áreas superficiales específicas exigidas de las resinas de la presente invención, pueden utilizarse los procesos de polimerización en suspensión conocidos en la técnica, por ejemplo, los procesos dados a conocer en la memoria de patente británica 932.126. - - - - -

15. Son ejemplos de los monómeros del di- y trivinilbenceno alquil-sustituidos adecuados los distintos viniltoluenos, y los divinilxilenos, diviniletilbencenos, 1,4-divinil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 1,3,5-trivinil-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-divinil-2,3,6-trietilbenceno, 1,2,4-trivinil-3,5-dietilbenceno y 1,3,5-trivinil-2-metilbenceno. - - - - -

25. Ejemplos de otros monómeros polietilenicamente insaturados adecuados arriba citados son: divinilpiridina, los divinilnaftalenos, el ftalato de dialilo, diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de etilenglicol, divinilsulfona, los éteres polivinilo o polialilo de glicol, de glicerol, de pentaeritritol, de los derivados monotio y ditio de los glicoles y de resorcinol, divinilcetona, divinilsulfuro, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de dialilo,



- carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, sebacato de divinilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, tricarbailato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N-etilendiacrilamida, trivinilnaftalenos y polivinilantracenos. Alternativamente, el polímero reticulado ("cross-linked") macrorreticular puede comprender esencial y únicamente materiales alifáticos; por ejemplo, puede comprender un 2-100% en peso de unidades de tri
5. metacrilato de trimetilolpropano, comprendiendo el resto, preferentemente, un monómero polar tal como un acrilato del tipo mencionado a continuación, acrilonitrilo, etc. - - - - -
- 10.

- Son ejemplos de los monómeros monoetilenicamente insaturados adecuados arriba citados: el metilacrilato, el etilacrilato, el propilacrilato, el isopropilacrilato, el butilacrilato, el ter-butilacrilato, el etilhexilacrilato, el ciclohexilacrilato, el isobornilacrilato, el bencilacrilato, el fenilacrilato, el alquilfenilacrilato, el etoximetilacrilato, el etoxietilacrilato, el etoxipropilacrilato, el propoximetilacrilato, el propoxietilacrilato, el propoxipropilacrilato, el etoxifenilacrilato, el etoxibencilacrilato, el etoxiciclohexilacrilato, y los esteres correspondientes del ácido metacrílico, etileno, propileno, isobutileno, diisobutileno, estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo. Los monómeros polietilenicamente insaturados que contengan sólo un grupo etilenicamente insaturado polimerizable, tales como el isopreno, el butadieno y el cloropreno pueden utilizarse también. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

385251



La proporción preferida del monómero de reticulación poli-  
 etilénicamente insaturado es de un 8 a un 25% en peso de la  
 mezcla total de monómeros a base de la cual se prepara la re-  
 sina. La polimerización en suspensión suele producir la resi-  
 na en forma de gránulos que tienen un tamaño global de gránu-  
 lo del orden de 0,1 mm a aproximadamente 3 mm de diámetro me-  
 dio. La resina en forma de gránulos es muy útil para el proce-  
 so de adsorción de la invención. En este proceso, el material  
 o la sustancia que se separa o se concentra es adsorbida sobre  
 la superficie de las partículas de resina y la efectividad del  
 proceso depende de la presencia de una elevada relación entre  
 área superficial y peso de la resina. - - - - -

La resina macrorreticular utilizada en el proceso de la  
 invención responde preferentemente a una granulometría de ma-  
 lla 16 a malla 100 (Granulometría normalizada estadounidense)  
 pero para algunas finalidades especiales, las partículas de re-  
 sina pueden ser tan pequeñas como de malla 400 (37 micras). - -

Las resinas macrorreticulares se caracterizan por la pre-  
 sencia por toda la matriz polimérica de una red de microcana-  
 les o poros "extragelulares". Si bien estos microcanales son  
 muy pequeños, son grandes en comparación con los llamados po-  
 ros de los geles reticulados homogéneos convencionales. Las re-  
 sinas macrorreticulares adecuadas para su uso en la invención  
 pueden tener áreas superficiales específicas de hasta 2.000 m<sup>2</sup>/  
 g o más. - - - - -

De modo general, como quiera que las resinas macrorreticu-  
 lares se utilizan para calentar efluentes acuosos, preferente-

385251 20



mente no son extremadamente hidrofobas o repelentes del agua. Asimismo, las resinas macrorreticulares son de forma preferente sustancialmente no ionógenas. Las resinas preferidas son resinas reticuladas que tengan parámetros de solubilidad (expresada en las unidades

5.

$$\sqrt{\frac{\text{calorias}}{\text{centimetro cúbico}}}$$

de al menos 8,5 y las que tengan estos parámetros hasta 15 o más son satisfactorias. Las resinas preferidas son sustancialmente no ionógenas, tienen una porosidad de al menos un 10%

10.

un área superficial específica de al menos 10 m<sup>2</sup>/g y no son hinchadas apreciablemente por el líquido que se ha de decolorar. Preferentemente la resina adsorbente macrorreticular tendrá un área superficial del orden de 50 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, siendo

15.

la gama más preferida de 100 a 500 m<sup>2</sup>/g. El diámetro medio del poro también tiene cierta importancia y, para los mejores resultados, debe ser del orden de unos 500 Å a unos 1.000 Å y más preferentemente, de unos 750 Å a unos 4000 Å. Las propiedades físicas de las resinas adsorbentes macrorreticulares, por ejemplo

20.

porosidad, área superficial, tamaño de los poros, etc, pueden ser determinadas de acuerdo con las técnicas normales practicadas; por ejemplo, véanse las páginas 153-167 del libro titulado "Polimeros de Oxidación-reducción" de Cassidy y Kun, copyright 1965, publicado por la Interscience Publications, de

25.

Nueva York, Nueva York. - - - - -  
Además de los efluentes de blanqueo de pasta de Kraft o al sulfato, el proceso de la presente invención es aplicable también a los efluentes de blanqueo al sulfito que tienen pro-

385251



piedades parecidas y que también contienen cantidades molestas de cuerpos de color orgánicos. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus terri-

5. torios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Método de decolorar un efluente residual de la fabricación de pasta de papel y similares, que comprende un efluente resultante del lavado de pasta blanqueada tratada con lejía cáustica, caracterizado porque comprende el decolorar parcialmente dicho efluente con cal, el acidular el efluente tratado con cal hasta un pH de 1-5 y el eliminar sustancialmente todos los cuerpos de color restantes del efluente acidulado poniéndolo en contacto con una resina macrorreticular adsorbente. - -

15. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el efluente tratado con cal es acidulado hasta un pH de aproximadamente 2-4 mezclándolo con un efluente residual coloreado de la cloración procedente de una etapa del blanqueo de la pasta. - - - - -

20. 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la resina adsorbente macrorreticular es regenerada con una solución de hidróxido de metal alcalino para eliminar los cuerpos de color del adsorbente. - - - - -

25. 4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el regenerador es el hidróxido sódico. - - - - -

385251

20



5.- Método según la reivindicación 3, caracterizado por-  
que el regenerador es una corriente subproducto de la fábrica  
de pasta. - - - - -

5. 6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado por-  
que el regenerador es una corriente de "aguas blancas" o de  
"aguas de lavado débiles". - - - - -

7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado por-  
que se quema la corriente agotada de regenerador en un horno.

10. 8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones ante-  
riores, caracterizado porque la resina adsorbente macrorreti-  
cular tiene la forma de pequeños gránulos, y porque la resina  
tiene una porosidad de al menos el 10% y un área superficial  
específica de al menos 10 m<sup>2</sup>/g. - - - - -

15. 9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado por-  
que la resina adsorbente macrorreticular tiene un área super-  
ficial del orden de 50 a 1.000 m<sup>2</sup>/g. - - - - -

10.- Método según la reivindicación 9, caracterizado por  
que el adsorbente es una resina macrorreticular aromática. - -

20. 11.- Método según la reivindicación 9, caracterizado por  
que el adsorbente es una resina macrorreticular alifática. - -

12.- Método según cualquiera de las reivindicaciones an-  
teriores, caracterizado porque la resina macrorreticular es  
sustancialmente no ionógena. - - - - -

13.- "METODO DE DECOLORAR UN EFLUENTE RESIDUAL DE LA FA-

385251 20



BRICACION DE PASTA DE PAPEL Y SIMILARES". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 20 OCT. 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

maf.