

406702



F.C. 18-12-74

P.- 51.902

P 211-122

Int. Cl. C02C//D21C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de UDDEHOLMS AKTIEBOLAG

entidad sueca

establecida en Uddeholm, Hagfors, Suecia.

por: "METODO DE PURIFICAR EFLUENTES QUE CONTIENEN LIGNINA, PROCEDENTES DE INDUSTRIAS DE LA MADERA"

(Clase Internacional C07g)

406702

23



La presente invención se refiere a un método para purificar efluentes que contienen lignina procedentes de industrias forestales y afines que trabajan con productos que contienen celulosa, particularmente efluentes procedentes de fábricas de pasta de madera química, por separación y destrucción de la lignina. Se sobreentiende aquí que la expresión lignina implica también derivados de lignina.

El método conforme a la invención ha sido desarrollado en primer lugar para purificar efluentes de blanqueo, pero puede emplearse para tratar también otros efluentes que contienen lignina en la producción de celulosa, tales como efluentes de criba, por ejemplo el agua de retorno procedente de instalaciones de criba al sulfito, los líquidos condensados alcalinos, etc.

La pasta de madera química se blanquea ordinariamente en varias etapas utilizando diversos productos químicos entre los que se incluyen cloro, álcalis, hipoclorito y dióxido de cloro. En el proceso de blanqueo, la lignina y otros compuestos de la madera entran en la disolución. Hasta ahora, los líquidos de lavado procedentes de las diversas etapas del blanqueo han sido descargados generalmente como residuos, aún cuando constituyen una fuente grave de contamina

406702

23



ción, a causa del contenido en lignina y derivados de lignina (ambos serán mencionados como lignina en esta memoria descriptiva) y en productos de degradación que consumen oxígeno, de celulosa y hemicelulosa, las así denominadas sustancias-BOD. Existen dos razones principales por las cuales no se ha puesto en práctica la purificación efectiva de estos líquidos de lavado. En primer lugar, el uso de enormes cantidades de agua es inevitable cuando se blanquea y lava la pasta de madera. Por consiguiente, el contenido en sólidos del líquido de lavado es tan bajo que la evaporación seguida de recuperación y/o destrucción de los sólidos no ha sido considerada económicamente posible. En segundo lugar, el agua de retorno de instalaciones de blanqueo, del tipo que se está considerando, contiene también grandes cantidades de cloruros y no puede, por consiguiente, evaporarse y quemarse juntamente con el líquido de reducción a pasta de madera utilizado, debido a la corrosión, muy rápida, resultante en la unidad de recuperación. La evaporación y combustión de efluentes procedentes de la producción de pasta de madera química blanqueada convencionalmente ha sido, por tanto, imposible hasta ahora por razones tanto económicas como técnicas.

En otros tipos de efluentes, tales como los

406702

23



efluentes de cámaras de criba, los líquidos condensados alcalinos y los efluentes procedentes de instalaciones de blanqueo con oxígeno, los cloruros no constituyen generalmente el problema, pero permanece aún  
5 el problema de los contenidos en lignina y en sustancias-BOD. Por consiguiente, el primer objetivo de esta invención es concentrar y destruir estos productos, particularmente la lignina, de una manera factible técnica y económicamente. El segundo objetivo es con-  
10 centrar los productos mencionados en efluentes que contienen cloruros, sin introducir cloruros u otros iones de halógenos en el concentrado en una proporción tal que surgieran problemas de corrosión.

Para resolver estos problemas y otros que  
15 surgirán en esta memoria descriptiva, la invención es es tá caracterizada, en primer lugar, porque el efluente se trata con una resina fenólica porosa y granular que atrapa la lignina contenida en el agua; porque se eluye la resina; porque el líquido eluido que contiene  
20 el concentrado de lignina se toma y se destruye en la industria propiamente dicha; y porque el efluente que ha sido liberado prácticamente de lignina se desecha por una salida o se recircula. Lo que se dice anteriormente en torno a la lignina es también esencialmente  
25 cierto para las sustancias-BOD.

406702

23



La expresión "resina fenólica" denota un derivado fenólico, preferentemente una resina sintética obtenida por condensación de fenol y un aldehído, preferentemente el formaldehído.

5                    Conforme a una realización preferida de la invención, la resina tiene el carácter de una resina de intercambio iónico debilmente alcalina, que contiene grupos funcionales de aminas terciarias y/o secundarias unidos al esqueleto fenólico. Incluso los grupos  
10                    aminos primarios pueden ser adecuados a este respecto, y existen ciertas indicaciones de que serían aún más apropiados que las aminas terciarias y secundarias. Se han llevado a cabo experimentos satisfactorios con las resinas de intercambio iónico debilmente  
15                    alcalinas vendidas por la Diamond Shamrock Chemical Company, California, EE.UU., con los nombres comerciales de DUOLITE A4-F, DUOLITE A-6, DUOLITE A-7 y DUOLITE S-37. Todas estas resinas tienen matrices fenólicas. La DUOLITE A4-F y la DUOLITE A-6 contienen grupos  
20                    funcionales que consisten principalmente en aminas terciarias, en tanto que la DUOLITE A-7 contiene grupos funcionales que consisten principalmente en aminas secundarias, y la DUOLITE S-37 contiene una mezcla de diferentes grupos aminos. Parece que en todas  
25                    estas resinas también están incorporados en diversos

406702



grados grupos aminos cuaternarios.

También está dentro del alcance de la inven  
ción hacer uso de resinas fenólicas que no están ca-  
racterizadas ordinariamente como intercambiadores ió-  
5 nicos, sino como adsorbentes. Tal resina es una de las  
vendidas por la compañía mencionada anteriormente con  
el nombre comercial de DUCOLITE S-30, resina ésta que  
contiene solamente grupos funcionales hidroxil sobre  
la matriz fenólica. Si bien pueden aplicarse incluso  
10 adsorbentes en el aspecto más amplio de la invención,  
por razones de simplicidad, la expresión intercambia-  
dor iónico será usada en esta memoria descriptiva in-  
cluyendo por tanto el concepto de adsorbente.

Puede obtenerse información adicional de  
15 las resinas mencionadas anteriormente en la firma Dia-  
mond Schamrock Chemical Company, Resinous Products Di-  
vision, Redwood City, California, E.E.UU.

En la realización del método según la inven  
ción, la resina fenólica puede utilizarse como un le-  
20 cho en una o más columnas, a través del cual se pasa  
el agua que se va a purificar. También puede muy bien  
considerarse los procesos continuos.

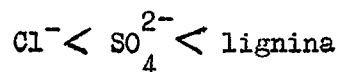
La capacidad de fijación de lignina del inter-  
cambiador iónico depende, entre otras cosas, del anión  
25 con el que se satura, es decir con que se activa, la

406702

23



resina. Se sabe que los iones cloruro tienen normalmen-  
te una afinidad más baja para el intercambiador ióni-  
co que, por ejemplo, los iones sulfato, y que los io-  
nes cloruro pertenecen realmente a los iones que tie-  
5 nen una afinidad más baja para los intercambiadores  
iónicos. Si, bajo la condición de que el efecto según  
la invención se debe realmente a intercambio iónico,  
se disponen los aniones reales en orden de afinidad  
creciente para el intercambiador iónico, se obtiene lo  
10 siguiente:



Para obtener una capacidad elevada, sería  
natural, por consiguiente, saturar el intercambiador  
15 iónico con iones cloruro. Sin embargo, los ensayos han  
demostrado que un intercambiador iónico saturado con  
iones sulfato daba sólo ligeramente menos capacidad  
que uno saturado con iones cloruro. Desde el punto  
de vista de la corrosión es por tanto deseable, en el  
20 proceso conforme a la invención, saturar el intercam-  
biador iónico con iones sulfato (activación con  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), por ejemplo, en vez de con iones cloruro,  
puesto que se evita así la contaminación del líquido  
eluido con cloruro u otros haluros. También pueden uti-  
25 lizarse otros aniones en el mismo sentido, y entre

406702



ellos están incluidos los iones bisulfito (activación con SO<sub>2</sub>-agua). Una característica adicional de la presente invención es, por consiguiente, el hecho de que el intercambiador iónico se activa por tratamiento  
5 con un ácido que no contiene iones cloruro, y preferentemente un ácido que contiene iones sulfato o bisulfito. Expresado de una manera más general, esto quiere decir que el intercambiador iónico, después de la elución, se satura ventajosamente con aniones  
10 que tienen una afinidad más baja para el intercambiador iónico que la lignina, pero una afinidad mayor para el intercambiador iónico que los iones cloruro.

Por lo menos en el caso en donde el efluente tiene un elevado contenido en cloruro, el tratamiento conforme a la invención incluye preferentemente una etapa de lavado, que se explicará adicionalmente más adelante, pero cuya consecuencia característica es que el cloruro u otros haluros pueden ser eliminados esencialmente del intercambiador iónico antes  
15 de su elución. Otra consecuencia de este procedimiento es la de proporcionar una mayor selección del medio de activación, por cuando pueden usarse el cloruro u otros ácidos que contienen halógeno por lo menos en el caso en donde se puede cuidar adecuadamente del  
20 líquido eluido. Por lo tanto, puede utilizarse HCl pa  
25

406702<sub>23</sub>



ra la activación del lecho en este caso. Además, pueden utilizarse en este caso diversos ácidos residuales procedentes de fábricas de pasta de madera, como los ácidos residuales procedentes de las instalaciones de blanqueo y de reducción a pasta, el ácido residual procedente del blanqueo con  $\text{ClO}_2$  y  $\text{SO}_2$ -agua. El lavado del lecho se realizará luego con una disolución de una sal exenta de halógeno, que libera al lecho de la parte principal de los iones perjudiciales - desde el punto de vista de la corrosión -, antes de su elución.

Conforme a un desarrollo adicional de la invención, el tratamiento del efluente con resinas fenólicas se combina con una purificación biológica del efluente, realizándose el tratamiento biológico de manera conocida, por ejemplo, con lodo activado; en lechos biológicos; en estanques aireados, o métodos similares. Los experimentos han demostrado que se puede obtener con esta combinación un efecto purificador sorprendentemente elevado. Si el tratamiento biológico se realiza sobre el efluente antes de su paso a través de los lechos de resina, disminuirá la carga sobre los lechos, aumentando la capacidad de la instalación en términos de efluente tratado.

En el método según la invención se obtiene un líquido eluído que en forma concentrada contiene la

406702



mayor parte de la lignina y una buena parte de las  
substancias-BOD contenidas en el efluente. La inven-  
ción incluye también la destrucción de este concentra-  
do. Conforme a una realización de la invención, se au-  
5 menta adicionalmente el contenido en seco en general  
hasta valores comprendidos entre 55 y 65 %. Luego se  
quema el concentrado resultante en hornos convenciona-  
les del tipo que se emplea en el sistema de recupera-  
ción química de las fábricas de pasta de madera. Pue-  
10 den surgir problemas de viscosidad especialmente en  
la evaporación de los líquidos eluidos procedentes  
del tratamiento de los efluentes del blanqueo de la  
pasta de madera al sulfato. Sin embargo, este proble-  
ma puede resolverse utilizando un desarrollo adicio-  
15 nal de la invención que implica la mezcla del líquido  
eluido con un álcali antes de la evaporación. El lí-  
quido negro al sulfato puede utilizarse al respecto  
con tal que su alcalinidad sea bastante elevada. Si  
no, puede utilizarse aún si se tiene en cuenta una  
20 adición extra de álcali. También es posible combinar  
el líquido eluido, en total o en parte, con un líqui-  
do alcalino en la fábrica de pasta de madera, preferen-  
temente en una fábrica de pasta al sulfato, con lo  
cual el líquido eluido toma parte en el proceso de re-  
25 ducción a pasta. También puede excluirse la evapora-

406702



ción, y el líquido eluído puede utilizarse para diluir un líquido espeso, sobreevaporado, y ajustar así la concentración del mismo, después de lo cual se quema la mezcla.

5                   A partir de la siguiente descripción de los experimentos realizados aparecerán caracterizaciones y desarrollos adicionales de la invención. Aquí se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

10                   La Figura 1, en forma de un diagrama de columnas, ilustra los efectos de purificación obtenidos en un primer experimento;

15                   La Figura 2 ilustra en un diagrama de qué modo puede reducirse el contenido en cloruro del intercambiador iónico antes de la elución, conforme a la invención;

20                   La Figura 3, en forma de un diagrama, ilustra las relaciones de viscosidad en la evaporación del líquido eluído, que contiene lignina, juntamente con el líquido negro;

25                   La Figura 4 muestra un diagrama de un proceso industrial para purificar los efluentes que contienen lignina procedentes de una fábrica de pasta al sulfato, conforme a la invención; y

30                   La Figura 5 muestra el diagrama de un proceso industrial para un sistema de purificación desarro

406702



llado de este tipo.

Experimento 1

Una columna de vidrio, de unos 8 cm de diámetro, se cargó hasta una altura de unos 100 cm con 4,2 l. de un intercambiador aniónico granular y poroso. El intercambiador iónico era de tipo débilmente alcalino, más exactamente, la resina, mencionada anteriormente, vendida con el nombre comercial DUOLITE A-4F, que tenía un esqueleto de fenol-formaldehído sustituido con grupos funcionales intercambiadores de iones, especialmente grupos aminos terciarios.

El experimento se llevó a cabo sobre el efluente procedente de una instalación de blanqueo, de 250 toneladas, de una fábrica de pasta de madera al sulfato. El material de madera era una mezcla de abeto y pino normales. La pasta sin blanquear tenía un índice de cloro de 5,5 aproximadamente. El blanqueo se realizó hasta un brillo de aproximadamente 91% en la región del visible. El procedimiento de blanqueo fue el normal para pastas al sulfato, y la serie de etapas fue como sigue:

- a) Cloración ( $\text{Cl}_2$ )
- b) Extracción con álcali ( $\text{NaOH}$ )
- c) Blanqueo con hipoclorito ( $\text{NaClO}$ )

406702



- d) Tratamiento con dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )
- e) Extracción con álcali ( $\text{NaOH}$ )
- f) Tratamiento con dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )

La mayor parte de las impurezas del efluente total de la instalación de blanqueo se encontraron en el efluente procedente de la primera etapa de extracción alcalina (b), es decir, aproximadamente el 95% de las sustancias coloreadas (lignina), aproximadamente el 75% de las sustancias con un elevado consumo químico de oxígeno (consumo de  $\text{KMnO}_4$ ; las así denominadas sustancias-COD), y aproximadamente el 50% de las sustancias con un elevado consumo biológico de oxígeno (las así denominadas sustancias-BOD). Desde el punto de vista de la conservación del agua, la purificación del efluente procedente de esta etapa es, por consiguiente, de primordial importancia.

Este experimento está destinado a mostrar de que modo puede llevarse a cabo esta purificación, conforme a la invención, utilizando el intercambiador iónico fenólico mencionado anteriormente. Un objeto del experimento era también el analizar la capacidad del intercambiador iónico y el contenido en cloruro del líquido eluido. Se llevaron a cabo un gran número de ciclos siguiendo el orden indicado a continuación.

406702

23 00



- α) Entrada de efluente procedente de la primera etapa de extracción alcalina (etapa b anterior).
- β) Lavado con agua.
- γ) Elución con disolución de NaOH 2N.
- 5 δ) Lavado con agua.
- ε) Activación con disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N.
- ψ) Lavado con agua.

La fase del intercambiador iónico tenía un pH de 5 durante el experimento. Resultó que la capacidad del intercambiador iónico aumentó linealmente cuando el pH de la disolución entrante (el efluente) fue disminuído desde 11 hasta 5 por adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Añadiendo más ácido a la disolución entrante no se observó incremento adicional de la capacidad. Para incrementar la capacidad de la columna de intercambiador iónico, el pH del efluente entrante debe ser disminuído hasta pH 5 ó, como mínimo, un valor comprendido entre 5 y 8, antes del tratamiento con el intercambiador iónico. Un inconveniente de un pH demasiado bajo de la disolución entrante es que puede causar a veces obstrucción del intercambiador iónico. En tales casos, el pH de la disolución entrante debe ser, por consiguiente,  $\geq$  8, aún cuando esto reduce en cierto grado la capacidad de intercambio del intercambiador iónico.

25 En la determinación del efecto purificador

406702



de la columna de intercambio iónico, el efluente pro-  
cedente de la primera etapa de extracción alcalina de  
la instalación de blanqueo (etapa b anterior) se pasó  
a través de la columna hasta que la concentración de  
5 substancias que consumen  $KMnO_4$  en el líquido filtrado  
había aumentado hasta un punto de ruptura correspon-  
diente al 30% de la concentración del efluente entrante  
(etapa A en el ciclo de tratamiento). El efecto  
purificador es evidente a partir del diagrama de la  
10 Figura 1, en donde las columnas de la izquierda en cada  
par de columnas representan efluentes sin purificar,  
y las columnas de la derecha en el diagrama representan  
efluentes purificados, con respecto a la  
primera etapa de extracción alcalina (etapa b, rayada  
15 horizontalmente en el diagrama). Es evidente, a partir  
del diagrama, que el efecto purificador medio alcanza  
aproximadamente el 85% con respecto a las substancias  
que consumen permanganato, en el efluente procedente  
de la primera etapa de extracción alcalina. Con res-  
20 pecto al color (lignina), el efecto purificador es  
también del 85% aproximadamente, en tanto que las substancias-  
BOD, estimadas como  $BOD_7$ , se reducen al 50%  
aproximadamente. Calculado sobre el efluente total  
procedente de la instalación de blanqueo, el consumo  
25 de permanganato se disminuye en 60% aproximadamente;



406702

la lignina, en 75%; y el BOD<sub>7</sub>, en aproximadamente 25%.  
Por lo tanto, el experimento demuestra que con sólo  
un grado moderado de esfuerzo purificador pueden obte-  
nerse buenos resultados de purificación, los cuales,  
5 no obstante, pueden mejorarse aún purificando también  
otros efluentes además del procedente de la primera  
etapa de extracción alcalina.

Después de alcanzar el mencionado punto de  
ruptura correspondiente al 30% de la concentración de  
10 substancias que consumen KMnO<sub>4</sub> de la disolución en-  
trante, el intercambiador iónico se lavó con agua,  
etapa  $\beta$ , después de lo cual el intercambiador iónico  
se eluyó con 2 l. de disolución de NaOH 2N, etapa  $\gamma$ ,  
luego se lavó con agua nuevamente, etapa  $\delta$ , a conti-  
15 nuación se activó con 2 l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, etapa  $\epsilon$ , y fi-  
nalmente se lavó con agua de nuevo, etapa  $\varphi$ . Al ana-  
lizar el líquido eluído se comprobó que el cloro li-  
gado a la lignina se adsorbía sobre el intercambiador  
iónico en el mismo grado que la propia lignina, en  
20 tanto que la parte principal de los cloruros atravesaba  
ba el lecho con el agua. Por lo tanto, se obtuvo una  
cierta separación de los cloruros y de la cloro-ligni-  
na, que en la práctica es un requisito previo para que  
el método sea empleado con éxito. Sin embargo, el lí-  
25 quido eluído poseía contenidos en cloruros más eleva-

406702



dos que los deseados con respecto a los riesgos de co  
rosión en relación con la manipulación del líquido  
eluido, es decir, en la evaporación y el quemado, en  
primer lugar.

5

Experimento 2.

El fin de este experimento es desarrollar  
el procedimiento conforme a la invención de modo que  
el contenido en cloruros del líquido eluido sea dismi  
10 nuído hasta un nivel aceptable con respecto a los  
riesgos de corrosión. Como intercambiador iónico en  
este caso se utilizaron 5 l. de la resina, menciona-  
da anteriormente, que se vende con el nombre comer-  
cial de DUOLITE A-7 y que, al igual que la resina se-  
15 gún el Experimento 1, consta de un esqueleto de fe-  
nol-formaldehido, pero en donde los grupos funciona-  
les de intercambio iónico consisten principalmente  
en grupos aminos secundarios. El intercambiador ióni-  
co tenía también en este caso un tamaño granular de  
20 0,177-0,420 mm de diámetro.

El efluente fue del mismo tipo que en el  
Experimento 1, y el tratamiento se llevó a cabo em-  
pleando el mismo ciclo  $\alpha$ - $\beta$  que en ese experimento, só-  
lo con la diferencia de que se añadió una etapa más  
25 de lavado,  $\beta'$ , después de la primera etapa de lavado

406702

23



con agua, etapa  $\beta$ . Esta etapa de lavado  $\beta'$  consistió en un lavado de la columna de intercambiador iónico con una disolución de una sal esencialmente exenta de haluros, a saber, una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1N, de la cual los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  tienen una afinidad más elevada para el intercambiador iónico que los iones cloruro. Después del lavado con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se añadió otro lavado con agua, etapa  $\beta''$  en la Figura 2.

En el diagrama de la Figura 2, la cantidad de iones cloruro en el lecho de intercambiador iónico ha sido expresada como una función del volumen de disolución, expresado como el número de volúmenes equivalentes de lecho añadidos al lecho durante las etapas  $\beta, \beta', \beta''$  y  $\gamma$ , es decir, durante el lavado antes de la elución y durante la propia elución. Es evidente, a partir del diagrama, que el contenido en iones cloruro puede reducirse desde 29 g a aproximadamente 23 g durante el primer lavado con agua. Sin embargo, lavando con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 N, el contenido en iones cloruro puede reducirse más drásticamente hasta 3 g aproximadamente, lo cual está ilustrado en el diagrama. El lavado complementario con agua, etapa  $\beta''$ , no dió un efecto adicional. El líquido eluido contenía, pues, 3 g de iones cloruro. Originalmente se introdujeron con el efluente 67 g de iones cloruro, de los cua-

406702

23



les 29 g fueron adsorbidos sobre el intercambiador  
iónico y 30 g fueron separados directamente. Calcula-  
do sobre la concentración total de cloruros en el  
efluente entrante, procedente de la primera etapa  
5 de extracción alcalina, se separaron 64 g por 67 g  
de iones cloruro, lo que corresponde al 96%. El efec-  
to purificador por lo demás corresponde a los resulta-  
dos obtenidos en el Experimento 1.

10 Experimento 3

Este experimento se refiere al desarrollo  
de la invención en que el tratamiento del efluente  
con la resina fenólica se combina con una purifica-  
ción biológica del efluente. El fundamento de este  
15 desarrollo de la invención es que se ha conocido pre-  
viamente que la lignina residual procedente de la ma-  
nufactura de pasta de madera a pesar de su origen,  
es biológicamente tan estable que, incluso después  
de grandes períodos de tiempo, puede encontrarse nue-  
20 vamente como material orgánico en un sistema acuoso.  
Por consiguiente, la plena degradación biológica del  
contenido en carbono orgánico del sistema es rara,  
o por lo menos la degradación, después de un cierto  
tiempo, transcurre con extrema lentitud. Se dice que  
25 la lignina residual en el efluente ha pasado a ser



406702

"estabilizada".

En este experimento se darán a conocer los resultados obtenidos después del tratamiento de un agua que contenía lignina "estabilizada", en un tratamiento bioquímico. Diversos efluentes que contienen lignina residual se estabilizan primeramente por tratamiento bioquímico del agua en una instalación de laboratorio. Después del tratamiento bioquímico, se trata con sulfato de aluminio (100 mg/l) una muestra de efluente, y se separan por sedimentación las impurezas precipitadas. Una segunda muestra del efluente que contiene lignina, estabilizado bioquimicamente, se trata mediante el paso a través de una columna que contiene la resina DUOLITE A-4F. El tratamiento con la resina tuvo lugar al pH existente, sin ajustar, que estaba comprendido entre 7,8 y 8,2. Se llevaron a cabo ensayos sobre 5 efluentes diferentes que contenían lignina, identificados en la tabla 1 siguiente, y sobre este material después del tratamiento con sulfato de aluminio, o del tratamiento con DUOLITE A-4F se determinó el color y la concentración de carbono orgánico y de sustancias que consumen permanganato, para cada tipo de efluente como material estabilizado bioquimicamente. Los resultados se dan en la tabla 1, en la que se emplean los siguientes símbolos:

406702

23



OB: Efluente que está sin tratar después de la estabilización bioquímica del contenido en lignina.

5 F : Efluente que, después de la estabilización bioquímica del contenido en lignina, se purificó por precipitación con sulfato de aluminio seguida de sedimentación.

JB : Efluente que, después de la estabilización bioquímica del contenido en lignina, se purificó con DUOLITE A-4F de acuerdo con la invención.

10 El tratamiento del efluente estabilizado bioquímicamente con la resina fenólica conforme a la invención dió como resultado una reducción substancialmente completa del color del efluente en la región visible, independientemente del tipo de efluente. La  
15 precipitación química con sulfato de aluminio (100 mg/l) dió una reducción inferior en 20-35%. Con respecto al contenido orgánico de los efluentes, mostrado por el contenido en carbono orgánico y el índice de permanganato, las diferencias entre los diferentes tipos  
20 de efluente son apreciables. La lignina procedente de la etapa alcalina y la lignina con sulfato forman un grupo especial. Para este grupo, la precipitación química con sulfato de aluminio da un resultado peor que el tratamiento con DUOLITE, debido posiblemente  
25 te a la presencia en esta lignina de material de peso



406702

5 molecular bajo, que es difícil de eliminar por precipitación química. También los efluentes procedentes del blanqueo con oxígeno, de la reducción a pasta al sulfato y del blanqueo con cloro (la etapa del cloro) mostraron un buen índice de reducción del color (reducción de la lignina) al purificarlos por medio de la resina fenólica conforme a la invención.

Tabla 1

Tipo de efluente	Color, Pt mg/l (% de reducción)			Carbono orgánico, mg/l (% de reducción)			Consumo de $KMnO_4$ , mg/l (% de reducción)		
	OB	F	JB	OB	F	JB	OB	F	JB
Efluente procedente de la etapa alcalina en la instalación de blanqueo	102,0	15,4 (84,9)	0 (100)	21,0	7,5 (64,3)	3,5 (83,3)	84,5	28,0 (66,9)	10,9 (87,1)
Efluente procedente del blanqueo con oxígeno	101,0	16,0 (84,2)	0,4 (99,6)	17,5	5,0 (71,4)	4,8 (72,5)	110,0	17,0 (84,5)	12,5 (88,6)
Efluente con sulfito	42,3	13,9 (67,2)	0,7 (98,4)	19,2	8,5 (55,7)	4,9 (74,5)	128,0	37,0 (71,1)	14,9 (88,4)
Efluente con sulfato	57,0	10,4 (81,7)	0,8 (98,6)	10,5	5,0 (52,4)	4,8 (54,3)	52,0	18,0 (65,4)	15,8 (69,6)
Efluente procedente de la etapa de cloración en la instalación de blanqueo	54,5	12,1 (77,8)	0,6 (98,9)	15,0	8,0 (46,7)	8,8 (41,3)	61,0	26,0 (57,4)	33,1 (45,7)

23 OCT 1972



406702

Experimento 4

Por evaporación del líquido eluído que se obtiene a partir del tratamiento con la resina fenólica conforme a los experimentos 1 y 2, se obtienen las siguientes viscosidades a 90°C si la evaporación se lleva a cabo para contenidos diferentes. Para el 47% de contenido en seco, la viscosidad era de 200 centipoises, y para el 60% de contenido en seco se obtuvo una pasta, es decir, viscosidad infinita. En la combustión en el tipo de hornos presentes en las fábricas de pasta de madera, los líquidos negros son pulverizados hacia el interior del horno, con lo cual el contenido orgánico del licor mantiene la combustión. Esto requerirá un contenido en seco de 55 - 65%, preferentemente de 60 - 65%. Para hacer posible la pulverización a través de las toberas, se requiere una viscosidad no demasiado elevada. Por lo tanto, es obvio que la elevada viscosidad del líquido eluído evaporado constituye un problema que ha de resolverse para hacer posible la evaporación y la combustión del líquido eluído en los hornos disponibles.

A este efecto, el líquido eluído se mezcló con el líquido negro en diferentes concentraciones, después de lo cual la mezcla se evaporó hasta el 60% de contenido en seco. Resultó que en un caso se pudo mez-

406702



clar con el líquido negro hasta el 10% de líquido eluído sin que la viscosidad de la mezcla evaporada excediese de 110 centipoises a 90°C. En otro caso, la viscosidad se incrementó desde 120 centipoises, a 0% de líquido eluído en el líquido negro, hasta 195 centipoises a 10% de líquido eluído en el líquido negro (línea de trazos en el diagrama de la Figura 3).

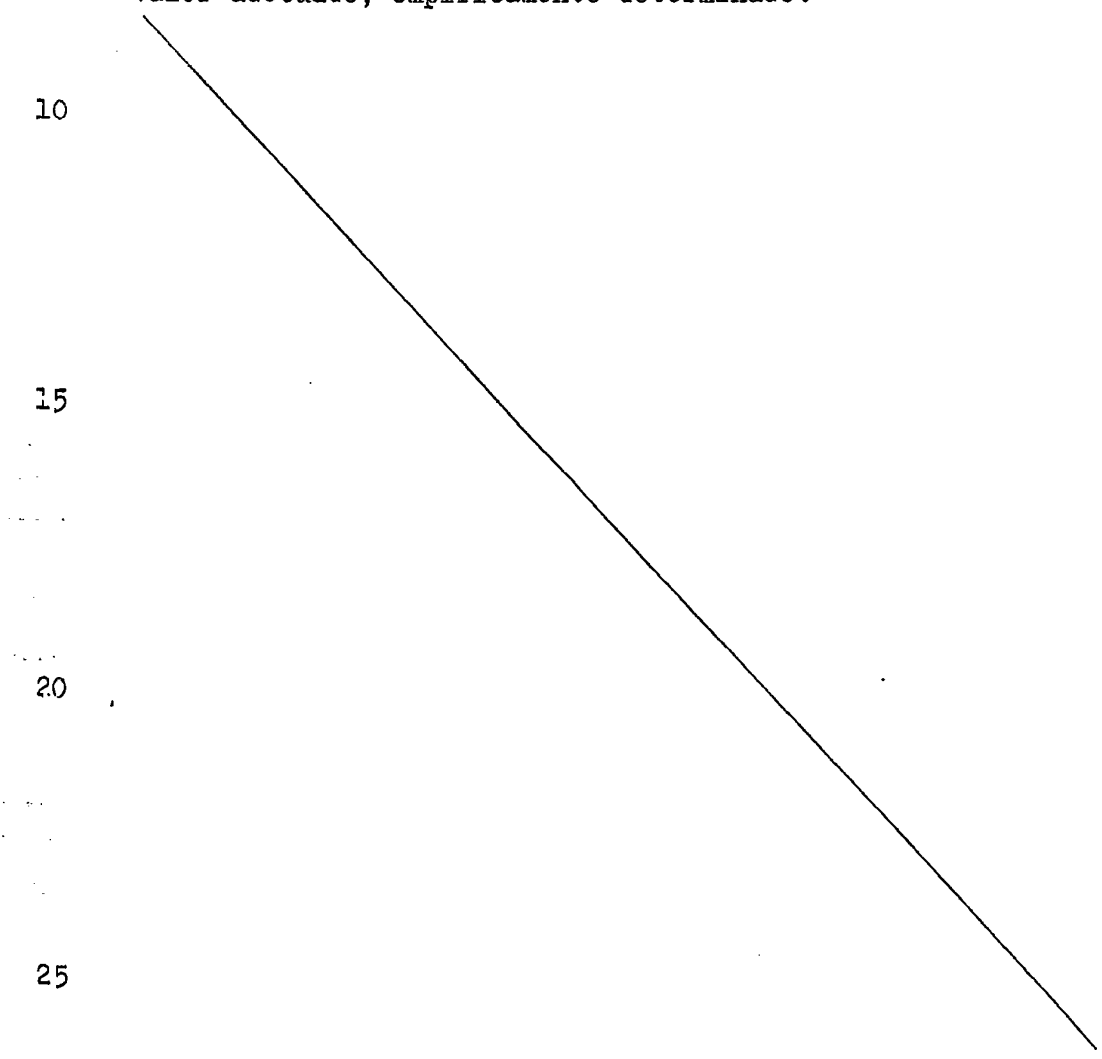
A fin de conseguir un mejor control de la viscosidad, se llevaron a cabo experimentos con adición extra de álcali en forma de NaOH. Antes de la adición, el líquido eluído tenía un contenido en seco de 11,0% y un pH de 7,3, en tanto que el líquido negro, que se evaporó previamente un poco, tenía un contenido en seco del 23,3% y un pH de 12,1. El álcali efectivo del líquido negro era de 7,6 equivalentes-gramo de NaOH/l. Los resultados de los experimentos aparecen en la tabla 2 y, en las líneas continuas, en el diagrama de la Figura 3. Los valores de pH de la tabla 2 representan valores obtenidos después de la evaporación.

En el diagrama de la Figura 3, la viscosidad a 90°C ha sido representada gráficamente como una función del porcentaje de líquido eluído en la mezcla de líquido negro y de líquido eluído, para contenidos en seco del 60% y del 65%. En ambos casos, la viscosidad se incrementó rápidamente para concentraciones crecientes

406702



de líquido eluído, curvas  $A_1$  y  $A_2$ . Por otra parte, cuando se añade el álcali extra, la viscosidad disminuye de forma notable para una concentración creciente de líquido eluído dentro del margen experimental, curvas  $B_1$  y  $B_2$ . La solución del problema de la viscosidad representaría, por consiguiente, una regulación de la alcalinidad del líquido que ha de ser evaporado, hasta un valor adecuado, empíricamente determinado.



14.10.72

23 OCT 1972

406702

Tabla 2

Número de la muestra	Líquido eluido % en peso	Líquido negro % en peso	NaOH g/kg de líquido eluido	Contenido en seco % en peso	Viscosidad, cp		pH
					(70°C)	(90°C)	
1	0	100	0	55	98	44	13,1
				60	310	100	
				65	2100	300	
2	5	95	0	55	105	45	13,0
				60	290	91	
				65	1700	310	
3	10	90	0	55	90	40	13,1
				60	326	109	
				65	2265	434	
4	20	80	0	55	86	40	13,0
				60	340	120	
				65	2250	490	
5	5	95	10	55	90	38	13,3
				60	370	110	
				65	1500	335	
6	10	90	10	55	90	36	13,3
				60	290	96	
				65	1600	310	
7	20	80	10	55	79	34	13,3
				60	230	76	
				65	1050	280	

406702

23



### Discusión

Los experimentos efectuados han demostrado que el tratamiento conforme a la invención produce ciertos efectos deseables que pueden utilizarse en la práctica para purificar los efluentes, que contienen lignina procedentes de fábricas de pasta de madera química. También es evidente que el tratamiento según la invención puede adaptarse a las circunstancias específicas que prevalecen en cada caso particular. A continuación se discutirán con cierto detalle algunas aplicaciones del procedimiento conforme a la invención y posibles desarrollos asociados del procedimiento.

La Figura 4 representa un diagrama de proceso industrial que muestra la purificación de un efluente, que contiene lignina, procedente de una fábrica de pasta de madera al sulfato. A partir de una instalación de blanqueo con un filtro 1 de lavado y un filtro 2 de atrapamiento de fibras, el efluente a ser purificado es conducido a una columna de intercambiador iónico, designada como 3. El agua purificada es conducida hacia el interior del recipiente 4, en tanto que el líquido eluido es conducido a un recipiente 5. Para la manipulación posterior del líquido eluido se indican varias alternativas en el diagrama de proceso industrial. Según una primera alternativa, el líquido eluido es sumi-

406702

23



nistrado a una unidad de evaporación 6, y desde ésta a una unidad de combustión 7. En este caso, de manera preferente se mezcla el líquido eluído con líquido negro procedente del proceso de reducción de la madera a pasta, y posiblemente se añade álcali extra, después de lo cual se evapora y se quema la muestra.

Según un segundo método alternativo de utilizar el líquido eluído procedente del tratamiento del efluente de una fábrica de pasta de madera al sulfato, de acuerdo con la invención, el líquido eluído se suministra a una unidad de evaporación para el líquido residual de sulfito procedente de la reducción a pasta en una fábrica de pasta al sulfito. El líquido eluído se utiliza aquí como agente de neutralización, preferentemente junto con otras sustancias de neutralización para ajustar el pH, tales como hidróxidos y/o amoníaco, y finalmente se quema juntamente con el líquido residual evaporado.

Como una alternativa más, se ha introducido en la Figura 4 la posibilidad de volver a suministrar el líquido eluído al intercambiador iónico a través del tubo 10.

En la Figura 4 se han indicado como aditivos químicos:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como líquido de lavado,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como activador y  $\text{NaOH}$  como eluyente. Sin embargo, podrían

406702

23



seleccionarse naturalmente otros aditivos químicos. Como líquido de lavado pueden utilizarse otras disoluciones de sales esencialmente exentas de halógenos, pero es preferible el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puede obtenerse a  
5 partir de la recuperación del aceite de tall procedente de las espumaciones jabonosas. También podría emplearse el precipitado procedente del electrofiltro en la unidad de recuperación de la instalación de pasta de madera, regulándose la concentración del precipitado por dilución con agua. Otros posibles líquidos de  
10 lavado son el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y el  $\text{MgSO}_4$ , preferentemente el último en relación con las fábricas de pasta de madera al sulfito en que se utiliza magnesio como base.

Pueden utilizarse otros productos, aparte del  
15  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como agentes de activación para el intercambiador iónico, por ejemplo  $\text{SO}_2$  procedente de gases de chimenea, ácidos residuales procedentes de la producción de  $\text{ClO}_2$ , etc. Con respecto al intenso efecto de eliminación de iones cloruro obtenido por lavado con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
20 también puede ser posible el uso del  $\text{HCl}$  como activador, por ejemplo en forma de agua de retorno procedente de la etapa de cloración en la instalación de blanqueo. En ese caso se gana el efecto adicional de la eliminación de la lignina procedente de la etapa de clora-  
25 ción.

14.10.72



406702

Ordinariamente se elige el NaOH como eluyente cuando la invención se aplica a los efluentes procedentes de las fábricas de pasta de madera al sulfato y de las fábricas de pasta de madera al sulfito con sodio de base. Cuando la invención se aplica a fábricas de pasta de madera al sulfito, en general la elución del intercambiador iónico se lleva a cabo preferentemente con  $\text{NH}_3$  en lugar de NaOH. El líquido eluido puede evaporarse luego juntamente con el líquido negro y quemarse en las unidades existentes sin añadirse ningún sodio extra al proceso. También puede emplearse el  $\text{NH}_3$  como eluyente en lugar del NaOH, tanto en fábricas de pasta al sulfato como en las de pasta al sulfito, en el caso en que la capacidad de evaporación y combustión está ya esencialmente explotada. El líquido eluido se evapora y se quema, pues, separadamente, es decir, no juntamente con los líquidos negros evaporados, siendo esto posible porque el líquido eluido, a través de la base combustible  $\text{NH}_3$ , estará esencialmente exento de compuestos no combustibles.

La Figura 5 representa un diagrama de proceso industrial que muestra la purificación de efluentes, que contienen lignina, procedentes de una fábrica de pasta de madera al sulfato, con tres columnas de intercambiador iónico montadas en serie y adaptadas para un



406702

funcionamiento continuo. Por lo demás, el diagrama de  
proceso industrial corresponde principalmente al de  
la Figura 4. Para hacer más claro el diagrama de pro-  
ceso industrial, no se han indicado las válvulas en  
5 el sistema de tuberías, aunque están presentes natu-  
ralmente en la instalación. Además, las trayectorias  
principales de los contaminantes a través del proceso  
han sido indicadas con líneas más gruesas que los tu-  
bos para la adición y retirada de los diferentes pro-  
ductos químicos.

10

Todas las alternativas descritas anteriormen-  
te, pueden combinarse además con el tratamiento biológi-  
co descrito en relación con el Experimento 3.

La presente solicitud que corresponde a las  
15 presentadas en Suecia, con fecha 16 de Septiembre de  
1.971, bajo el Número 11726/71, Estados Unidos de Amé-  
rica, con fecha 1 de Marzo de 1972, Nº 230.722 y Sue-  
cia, fecha 19 de Julio de 1972, Nº 9468/72, se acoge  
a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto  
20 sobre Propiedad Industrial.

25

406702<sup>3</sup>



5

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Método para purificar efluentes que contienen lignina, procedentes de industrias de la madera y de industrias afines en las que se trabaja con productos que contienen celulosa, especialmente efluentes procedentes de fábricas de pasta de madera química, por separación y destrucción del contenido en lignina,  
20 caracterizado porque se trata el efluente con una resina fenólica porosa y granular que atrapa la lignina contenida en el agua; porque se eluye la resina; porque se lleva a cabo en la industria propiamente dicha y se destruye en ella el líquido eluído que contiene  
25 el concentrado de lignina; y porque el efluente que ha

14.10.72

406702



sido liberado prácticamente de lignina se desecha por una tubería de salica o se recircula.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agua efluente proviene de una instalación de blanqueo.

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el agua efluente proviene de una instalación de blanqueo de fábrica de pasta de madera al sulfito o al sulfato.

4.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por el hecho de que la resina es una resina de fenol-formaldehído.

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la resina es un intercambiador aniónico débil cuyo esqueleto lleva grupos funcionales aminos, principalmente aminas secundarias y/o terciarias.

6.- Método según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que los grupos funcionales consisten principalmente en restos aminos primarios.

7.- Método según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado por el hecho de que los grupos funcionales son del tipo primario así como del secundario y/o terciario.

25  
14.10.72

8.- Método según la reivindicación 4, carac-



406702

terizado por el hecho de que el esqueleto de la resina no contiene grupos funcionales aminos de ningún tipo, sino solamente grupos hidroxilo.

5 9.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por el hecho de que la resina se activa con aniones tales que tienen una afinidad más baja para la resina que la lignina, pero una afinidad más elevada que la que tienen los iones cloruro.

10 10.- Método según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que dichos aniones consisten en iones sulfato y/o bisulfito.

15 11.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por el hecho de que se ajusta el pH del efluente a un valor comprendido entre 5 y 8 antes del tratamiento con la resina.

20 12.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por el hecho de que se ajusta el pH del efluente a un valor  $\geq$  8 antes del tratamiento con la resina.

25 13.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado por el hecho de que la resina se lava con una disolución de una sal que está esencialmente exenta de halógenos, a fin de eliminar los haluros de la mezcla resina-líquido después del

25  
24.10.72



406702

tratamiento del efluente con la resina, pero antes de su elución.

14.- Método según la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que dicha disolución de sal consiste en una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en agua, preparada preferentemente a partir de un precipitado en el electrofiltro de la unidad de recuperación de la fábrica de pasta de madera.

15.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, caracterizado por el hecho de que la purificación del efluente con dicha resina se combina con un tratamiento bioquímico del efluente.

16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que el tratamiento bioquímico se lleva a cabo antes del tratamiento del efluente con la resina.

17.- Método según la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que el tratamiento bioquímico consiste en un tratamiento en estanques aireados.

18.- Método según las reivindicaciones 1-17, caracterizado por el hecho de que el líquido eluido que contiene la lignina concentrada se mezcla con álcali.

19.- Método según la reivindicación 18, ca-

25

14.10.72



406702

racterizado por el hecho de que el líquido eluído se mezcla con una disolución alcalina, por ejemplo líquido de la reducción a pasta procedente de la fábrica de pasta de madera al sulfato.

5 20.- Método según la reivindicación 19, caracterizado por el hecho de que se añade álcali extra a dicha disolución, después de lo cual el líquido eluído se evapora y se quema juntamente con dicho álcali.

10 21.- Método según la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que por lo menos una porción del líquido eluído es suministrada a una disolución alcalina en la fábrica de pasta de madera, preferentemente en la cámara de digestión, después de lo  
15 cual participa en el proceso de formación o reducción a pasta.

20 22.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-21, caracterizado por el hecho de que el líquido eluído se añade total o parcialmente a un líquido espeso, preferentemente sobreevaporado, como un regulador de concentración del mismo, después de lo cual se quema la mezcla.

25 23.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, caracterizado por el hecho de que se conduce el líquido eluído, en total o en parte, a una in

23



406702

una instalación para la evaporación del líquido residual  
procedente de una fábrica de pasta de madera al sulfi  
to, actuando el líquido eluido como un agente de neu-  
tralización para dicho líquido residual de sulfito.

5                   24.- Método según una cualquiera de las rei  
vindicações 1-23 para el tratamiento del efluente  
procedente de una fábrica de pasta de madera al sulfato  
o de fábrica de pasta de madera al sulfito a base  
de sodio, caracterizado por el hecho de que la elución  
10 se lleva a cabo por medio de una disolución alcalina  
a base de sodio.

15                   25.- Método según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1-23 para el tratamiento del efluen-  
te procedente de una fábrica de pasta de madera al  
sulfito, caracterizado por el hecho de que la resina  
se eluye con amoníaco, después de lo cual el líquido  
eluido se evapora y se quema juntamente con el líquido  
residual de sulfito.

20                   26.- Método según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1-23 para el tratamiento del efluen-  
te procedente de fábrica de pasta de madera química  
con una capacidad de combustión en esencia totalmente  
explotada, caracterizado por el hecho de que la resina  
se eluye con amoníaco y que el líquido eluido y el  
líquido de formación o reducción a pasta se evaporan  
25

14.10.72

406702

23 OCT 1972



y destruyen separadamente.

27.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-26, caracterizado por la disposición de la resina en forma de un lecho en una o más columnas.

5

28.- Método de purificar efluentes que contienen lignina, procedentes de industrias de la madera.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, 23 OCT. 1972

P.A.

Alberio de Lizasoain  
Por

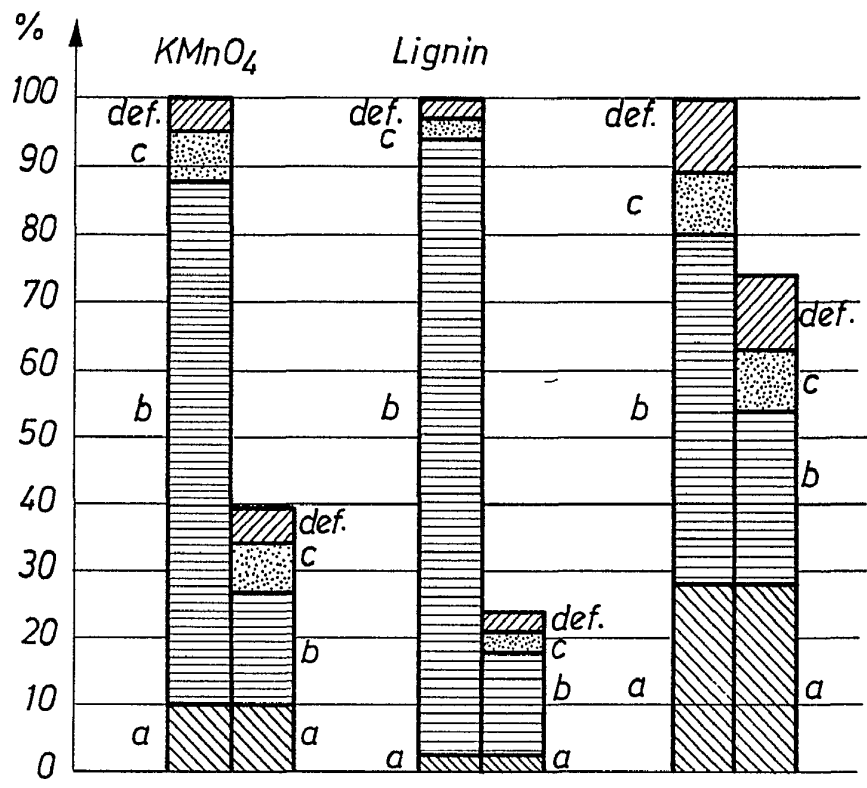
14.10 72/RTA.-

406702

23 OCT 1972



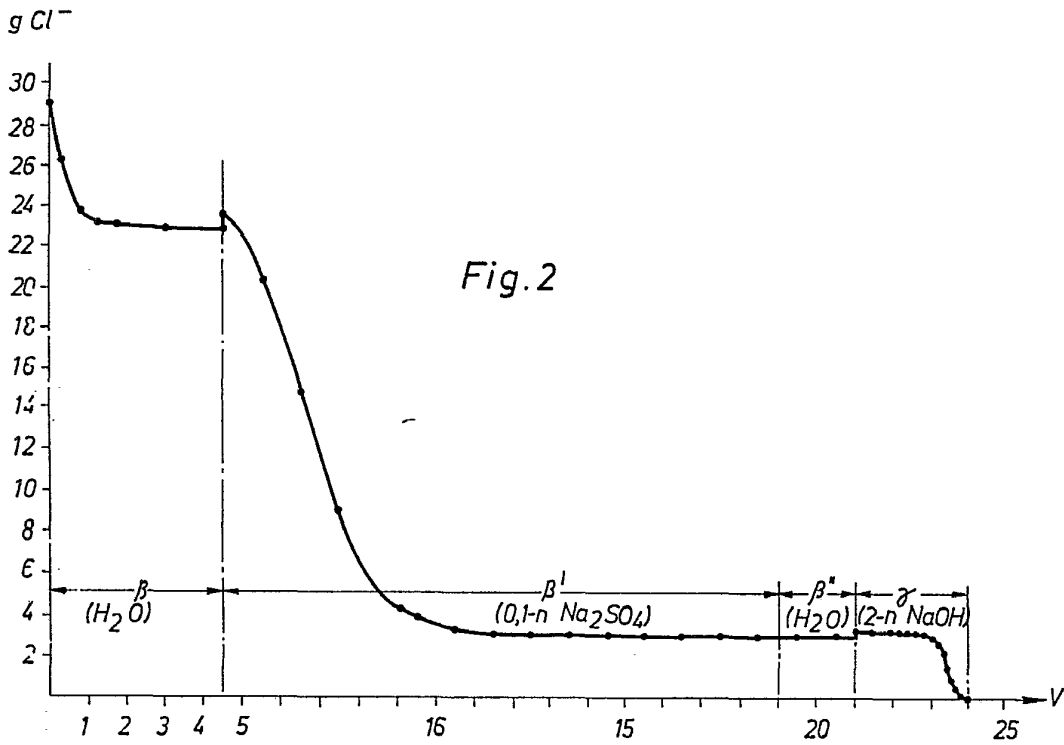
Fig.1



*Handwritten signature*

406702

23 00

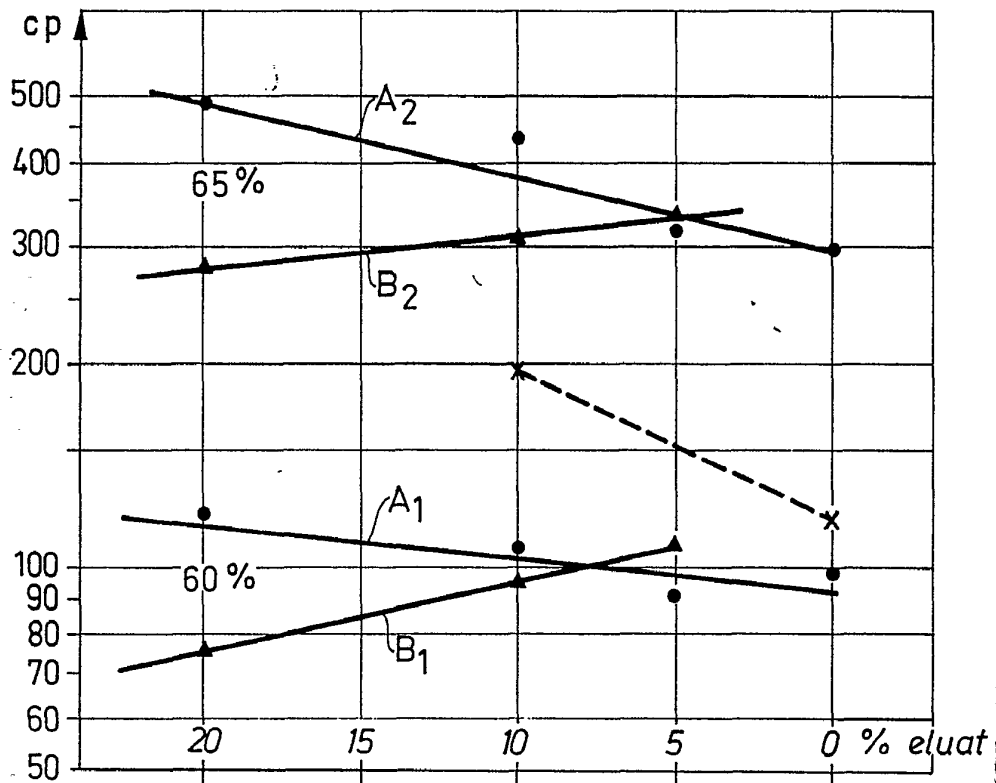


Alberio de *[Signature]*  
For Podar

406702



Fig.3

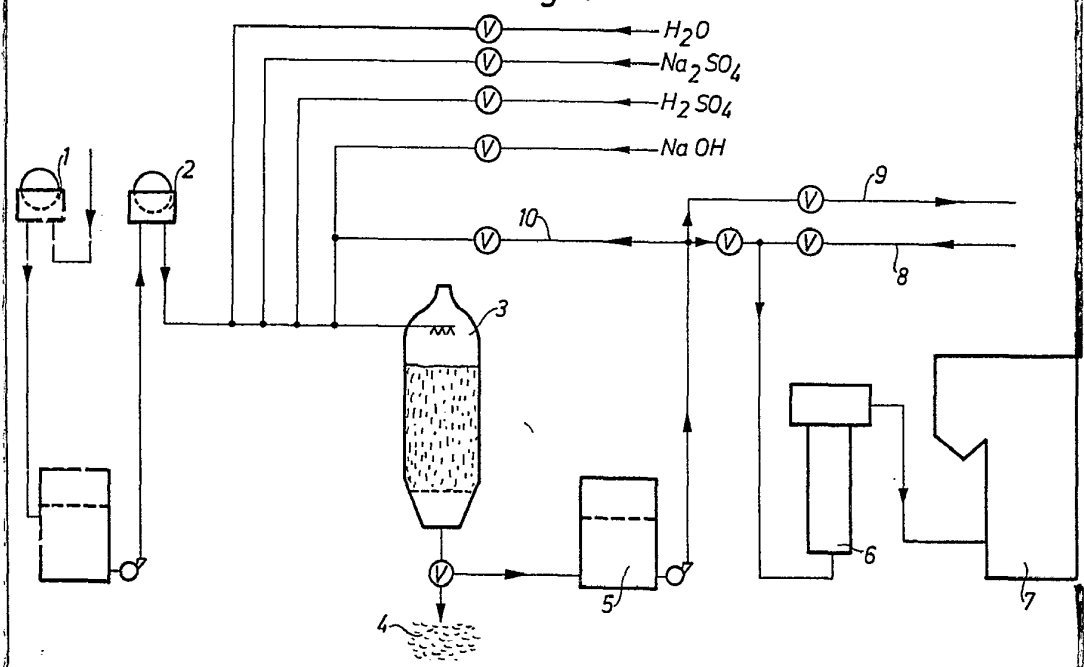


Albert...  
cat Pader

406702



Fig. 4



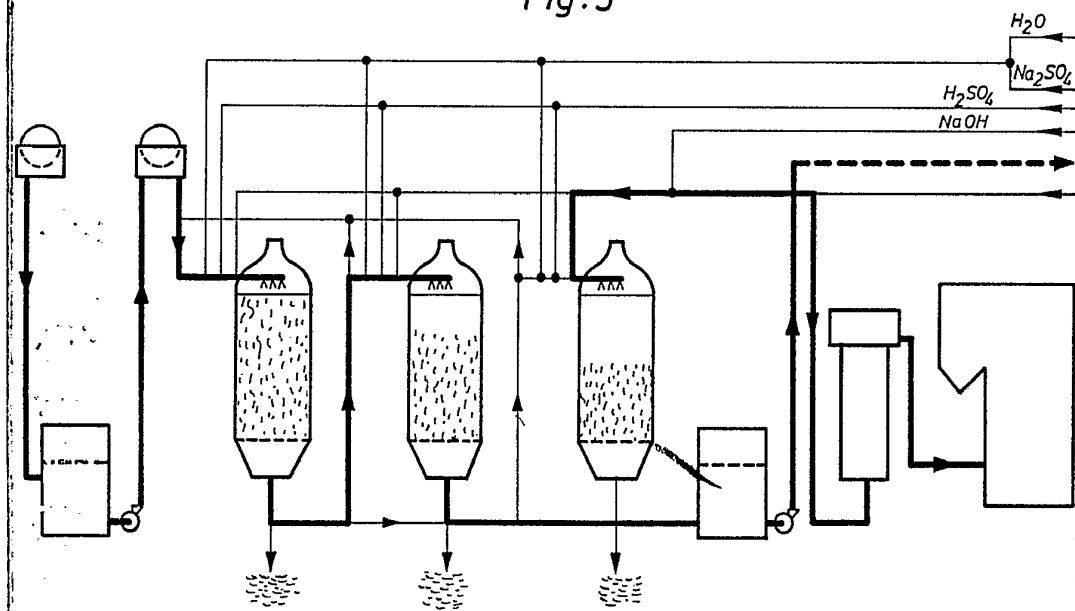
Patent  
D. H. ...  
New York

406702

23



Fig. 5



For Ref: *[Signature]*