



28

Int. Cl.: <u>C02C</u>

PATENTE DE INVENCION

51.238

408119

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la depuración de los efluentes de la fabricación y blanqueo de pastas de papel químicas y semi-químicas.

Solicitante

DEGREMONT, SOCIETE GENERALE D'EPURATION ET D'ASSAINISSEMENT, entidad francesa, residente en 183, Route de Saint Cloud, RUEIL MALMAISON, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de depuración de las aguas residuales procedentes de la fabricación de pastas de papel químicas y semi-químicas y del blanqueo de estas pastas.

5. Un tratamiento biológico no basta para depurar -

408 119



- las aguas residuales procedentes de la fabricación y del blanqueo de las pastas de papel, los productos no biodegradables que contienen estos -- efluentes no pueden eliminarse por dicho procedimiento en el que los micro-organismos utilizan como alimento la polución denominada justamente
5. biodegradable. Los productos no biodegradables, a veces inertes y poco de tectables, pero frecuentemente nefastos, bien por su efecto tóxico como ciertas sales metálicas o productos orgánicos, bien simplemente por el he
- cho de que son responsables de la coloración del agua, la hacen inadecua- da para un uso ulterior, industrial o doméstico, deben eliminarse por un
10. tratamiento apropiado. Este es el caso de los compuestos a base de ligni na que proceden de la fabricación de la pasta de papel por productos quí- micos: cocción de la madera en medio sólico o sulfítico y blanqueo de las pastas así obtenidas bajo la acción de compuestos clorados con formación de cloroligninas. Estos compuestos orgánicos no biodegradables contaminan
15. las aguas residuales coloreándolas muy fuertemente y haciéndolas de este modo inutilizables.

- Se conoce utilizar, para la eliminación de estos productos no biodegradables, procedimientos químicos que consisten en precipitar sales orgánicas insolubles, por ejemplo sales orgánicas de calcio denominadas
20. organatos de cal a partir de compuestos a base de lignina, estas sales orgánicas insolubles, se separan del efluente por medios físicos tales como la decantación.

- En el transcurso de esta precipitación a la cal, los agrupa- mientos enólicos y fonólicos de las estructuras que portan grupos cromó- foros reaccionan con la cal, en medio fuertemente alcalino, dando sales
25. orgánicas de calcio insolubles que precipitan. Por borboteo de gas carbó nico, se precipita entonces en forma de carbonato, el calcio que queda en solución.

- Este procedimiento químico de precipitación a la cal presen- ta varios incóvenientes:
- 30.

408 119



- el rendimiento es bastante bajo: el procedimiento permite eliminar el 90 % de la coloración y el 70 % de las necesidades químicas en oxígeno (DCO) que caracteriza la polución, biodegradable o no.

5. - la elevada producción de lodos, constituidos por sales de calcio precipitadas, de bajo poder calorífico, necesitan una incineración ulterior hacia 1000°, requiriendo un gran aporte de combustible y haciendo el procedimiento poco económico.

10. Otros compuestos minerales se han utilizado, sin resultado, por ejemplo el sulfato de aluminio. La precipitación de sales orgánicas por el sulfato de aluminio se ha realizado en un solo estadio en la zona de pH de precipitación que permite obtener un rendimiento de decoloración suficiente -del 65 al 75 %- es muy limitada (4,1±0,1). Por encima y por debajo de esta zona, cualquiera que sea la cantidad de sulfato de aluminio añadida, el rendimiento de decoloración no es satisfactorio. Además, 15. esta zona de pH de precipitación permite la obtención de un rendimiento conveniente, siendo muy estrecha, las aguas residuales de blanqueo de pasta de papel cuyo pH se sitúa entre 2 y 2,5 no pueden tratarse por este procedimiento.

20. El procedimiento que constituye el objeto de la invención presenta, sobre estos procedimientos, las ventajas siguientes:

- un mejor rendimiento;
- la recuperación máxima y la reutilización del sulfato de aluminio, de donde se desprende una notable economía;
- la posibilidad de reciclaje del agua tratada en los circuitos de fabricación de la pasta de papel.

25. El procedimiento según la invención consiste en realizar la depuración de las aguas residuales de fabricación y de blanqueo de las pastas de papel químicas y semi-químicas, en dos estadios sucesivos, una parte de las materias no biodegradables de las aguas a tratar se hace precipitar, en un primer estadio, por introducción de sulfato de aluminio -

30.

408 119



- en exceso y los precipitados formados se separan entonces de la solución tratada; la solución obtenida, que contiene aun una cierta cantidad de materias no biodegradables se somete entonces, en un segundo estadio, a una floculación por el propio exceso de sulfato de aluminio que queda en solución, tras ajuste del pH a un valor de 5,4 por medio de sosa o de cal, los precipitados y floculatos formados en el transcurso de este segundo estadio se separan, se unen a los precipitados obtenidos en el transcurso del primer estadio y se tratan con el fin de permitir la recuperación del sulfato de aluminio.
- 5.
10. La solución depurada puede someterse ventajosamente a una adsorción sobre carbon activo.
- En el transcurso del primer estadio del procedimiento según la invención, las materias presentes en las aguas residuales alcalinas o ácidas de fabricación y de blanqueo de las pastas de papel químicas y semi-químicas se precipitan en forma de sales orgánicas por adición de sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ en exceso, en medio ácido, el exceso de sulfato de aluminio adicionado permite en el caso de las aguas alcalinas disminuir el pH hasta un valor óptimo de 3,8, pH al cual la precipitación es suficiente, quedando una cierta cantidad de materias no biodegradables en solución; este exceso de sulfato de aluminio adicionado no provoca, en el caso de las aguas ácidas de pH 2 a 2,5, mas que una pequeña precipitación de sales orgánicas. Las cantidades de sulfato de aluminio necesarias son función del pH inicial y del poder tampon del medio tratado. Los precipitados formados -mas o menos importantes según que las aguas tratadas sean inicialmente alcalinas o ácidas- se separan entonces.
- 15.
- 20.
25. En todos los casos la solución que queda contiene aún una cantidad importante de sulfato de aluminio. En el transcurso del segundo estadio del procedimiento según la invención estos excesos de sulfato de aluminio juegan el papel habitual de floculante y permiten, habiéndose llevado el pH a un valor de 5,4 por adición de sosa o de cal, obtener un
- 30.



segundo precipitado en forma de una mezcla de precipitados de sales orgánicas de aluminio y de flocs de hidróxido de aluminio.

5. Estos precipitados y floculatos separados por decantación - por ejemplo o por cualquier otro medio apropiado, unidos a los precipitados obtenidos en el primer estadio del procedimiento, forman un lodo rico en agua y que contiene las materias orgánicas contaminantes en estado de sales de aluminio insolubles. Este lodo se somete a una deshidratación -espesamiento por decantación prolongada y paso por un aparato de centrifugación o de filtración bajo vacío tras acondicionamiento- por lo cual se obtiene un sedimento cuya sequedad está comprendida entre 20 y 25 %.

10. Estos lodos ricos en materias orgánicas se calcinan entonces a una temperatura próxima a 750°C con un pequeñísimo aporte de calor. El residuo mineral obtenido es un polvo blanco compuesto esencialmente por alúmina e impurezas -calcio ó sodio-. La alúmina se redissuelve por ácido sulfúrico según la reacción:



15. y el sulfato de aluminio se regenera en un 93-95%, lo que presenta un interés económico cierto, procediendo el gasto esencial del consumo de ácido sulfúrico cuyo precio es muy inferior al del sulfato de aluminio comercial.

20. Tras extracción de estos lodos, el contenido en aluminio residual de la solución obtenida es inferior a 5 mg/l, sobrepasando la reducción de la coloración el 95 %. Esta fase acuosa depurada fuertemente desembarazada de las materias colorantes se lleva entonces a percolar a través de carbón activo en granos cuya acción adsorbente es tanto mas eficaz cuanto el pH de la solución tratada está mas próximo de 5 a 6. El pH de 5,4, al cual se efectua la segunda fase del procedimiento que constituye el objeto de la presente invención, es particularmente ventajoso para efectuar este tratamiento de terminación sobre carbón activo sin acondicionamiento complementario. Las últimas trazas de residuos coloreados que

25.

30.

408 119



hayan podido escapar a la precipitación por el sulfato de aluminio son eliminadas y el efluente se recicla a la fabricación de la pasta de papel:

5. La figura 1 representa un esquema de principio de una instalación para la realización del procedimiento que constituye el objeto de la presente invención:

Para la realización del primer estadio del procedimiento, el efluente a tratar se introduce por 1 en una primera cubeta de precipitación 2 donde se efectúa la inyección del sulfato de aluminio en exceso a partir de la cubeta 3, asegurando una regulación del pH por la cadena de regulación 4. Los precipitados formados se separan en un decantador 5; - los lodos 6 se extraen del fondo del decantador; la solución clarificada 7 es, con vistas a la realización del segundo estadio del procedimiento, introducida en la cubeta 8 donde se efectúa la floculación, con adición de sosa o de cal a partir de la cubeta 9. El pH, una vez alcanza el valor de 5,4 es controlado por la cadena de regulación 10. El líquido así floculado pasa a un segundo decantador 11 que produce, por una parte, un efluente depurado y clarificado 13 y lodos 12. Este efluente depurado al 90 % está fuertemente decolorado (95 %) puede someterse a un tratamiento complementario por adsorción clásica sobre carbón activo. Estos lodos pasan a un mezclador 14 donde se les añaden los lodos 6 procedentes del primer decantador 5. Esta mezcla de lodos 15 se dirige sobre una centrifugadora o cualquier otro dispositivo de deshidratación mecánico 17, bien directamente, bien tras haber sufrido un espesamiento en un aparato apropiado 16; la deshidratación mecánica implica el empleo de un reactivo de acondicionamiento tal como un polielectrolito orgánico, a partir de la cubeta 18.

Los lodos deshidratados se dirigen hacia un dispositivo de incineración 19, mientras que el claro o concentrado se recicla a 17' en cabeza de estación. Las cenizas 20 se recuperan y permiten la reconsti-



5. tución del sulfato de aluminio 21 merced a la adición de ácido sulfúrico 22 en la cubeta de recuperación 23. El sulfato de aluminio recuperado se recibe en el circuito tras adición de una pequeña aporte 24 que compensa las pérdidas. En el caso en que las cenizas contuviesen un exceso de calcio, el depósito eventual del sulfato de calcio 25 sería evacuado al nivel de la cubeta 23.

10. La figura 2 representa una variante del esquema de principio descrito en la figura 1. En el caso en que se obtenga un pequeño precipitado en el primer estadio de precipitación al sulfato de aluminio se puede suprimir la separación intermedia, realizada, en el ejemplo de la figura 1, por medio del decantador 5. El efluente a tratar 1 pasa a la cubeta de floculación 8, el resto del tratamiento permanece idéntico.

15. Las tablas siguientes están destinadas a mostrar los méritos del procedimiento según la invención, por comparación con los resultados obtenidos según la invención y los obtenidos por el procedimiento, únicamente utilizables hasta aquí, a la cal.

20. La tabla I establece una comparación entre los resultados obtenidos por el tratamiento de aguas residuales alcalinas (de sodación) de fabricación de pasta de papel de una parte a la cal, por otra parte el sulfato de aluminio según el procedimiento que constituye el objeto de la presente invención.

Efluente de sodación

	Tratamiento al sulfato de aluminio	Tratamiento a la cal
25. <u>Características del efluente</u>		
<u>bruto</u>		
pH	11,70	11,70
Color	3350	3350
DCO	2400	2400
DBO	430	430
<u>Rendimientos</u>		
Color	95,1	88
DCO	75	69,5

30.

408 119



		Tratamiento al sulfato de aluminio	Tratamiento a la cal
	DBO %	39,5	35
	<u>Características de los lodos</u>		
	peso de los lodos Kg/t pasta de papel	40	200
5.	Contenido en materias minerales % M S (1)	20 a 35	85 a 90
	Contenido en materias orgánicas % M S	65 a 80	10 a 15
	(1) M S - materias secas		
10.	<p>La tabla II establece una comparación entre los resultados - obtenidos por tratamiento de aguas residuales ácidas (de sodación y de cloración) de fabricación y de blanqueo.</p> <p style="text-align: center;"><u>Efluente de sodación y de cloración</u></p>		
		Tratamiento al sulfato de aluminio	Tratamiento a la cal
15.	<u>Características del efluente bruto</u>		
	pH	2,5	2,5
	Color mg Pt/l	1100	1100
	DCO mg O2/l	1090	1090
	DBO mg O2/l		
	<u>Rendimientos</u>		
	Color %	91,4	85
	DCO %	68,5	62
	DBO %	-	-
20.	<u>Características de los lodos</u>		
	Peso de los lodos Kg/t pasta de papel	95	460
	Contenido en materias minerales % M S	40 a 50	90 a 95
	Contenido en materias orgánicas % M S	50 a 60	5 a 10
25.	<p>Se deduce de estas tablas comparativas que los resultados obtenidos por el procedimiento que constituye el objeto de la presente invención son muy superiores a los resultados obtenidos por el procedimiento a la cal y que permiten además una economía notable de inversiones, - de consumo de reactivos, de energía y de entretenimiento.</p> <p style="text-align: center;">- N O T A -</p>		

408 119



la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 3 de Noviembre de 1.971, bajo el número 71.39326, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE LOS EFLUENTES DE LA FABRICACION Y BLANQUEO DE PASTAS DE PAPEL QUIMICAS Y SEMI-QUIMICAS; caracterizandose por lo siguiente:

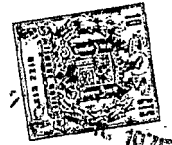
1.- Procedimiento para la depuración de los efluentes de la fabricación y blanqueo de pastas de papel químicas y semi-químicas, por medio de sulfato de aluminio, caracterizado porque una parte de las materias no biodegradables, presentes en las aguas a tratar, se precipita en un primer estadio por adición de sulfato de aluminio en exceso, sometiéndose entonces la solución obtenida, tras separación de los precipitados formados, en un segundo estadio, a una floculación por el exceso de sulfato de aluminio que queda en solución, con ajuste del pH al valor, ó a un valor muy próximo, de 5,4, separandose los precipitados y floculatos formados en el transcurso de los dos estadios del procedimiento y tratados con el fin de permitir la recuperación del sulfato de aluminio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por que los precipitados formados en el transcurso del primer estadio del procedimiento quedan en suspensión en la solución tratada, sometiéndose entonces el conjunto solución-precipitados al segundo estadio del procedimiento.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la cantidad de sulfato de aluminio utilizado en el transcurso del primer estadio en el caso de una solución al-

MM

408 119



calina es tal que el pH de la solución tratada alcance un valor óptimo de 3,8, siendo función esta cantidad del pH inicial y del efecto tampón del medio tratado.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque los precipitados formados, separados por decantación o cualquier otro medio apropiado, se tratan, se deshidratan y se calcinan, tratándose las cenizas obtenidas con ácido sulfurico y reutilizandose.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la solución obtenida se trata por absorción sobre carbón activo.

6.- Procedimiento para la depuración de los efluentes de la fabricación y blanqueo de pastas de papel químicas y semi-químicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrados en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 ABR. 1975

Madrid

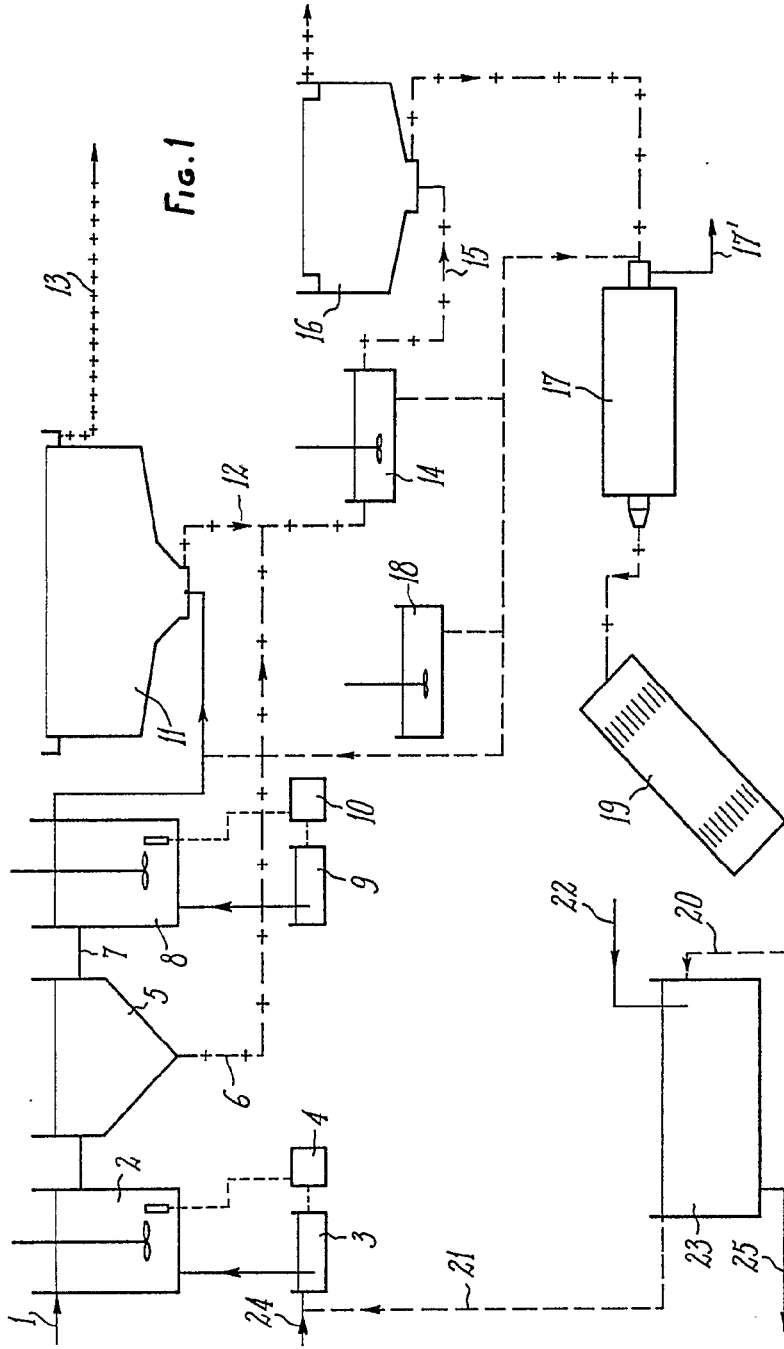
DEGREMONT, SOCIETE GENERALE DEPURATION ET
DASSAINISSEMENT.

J. GOMEZ ACEDES Y MODET

p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

408 119

408 119



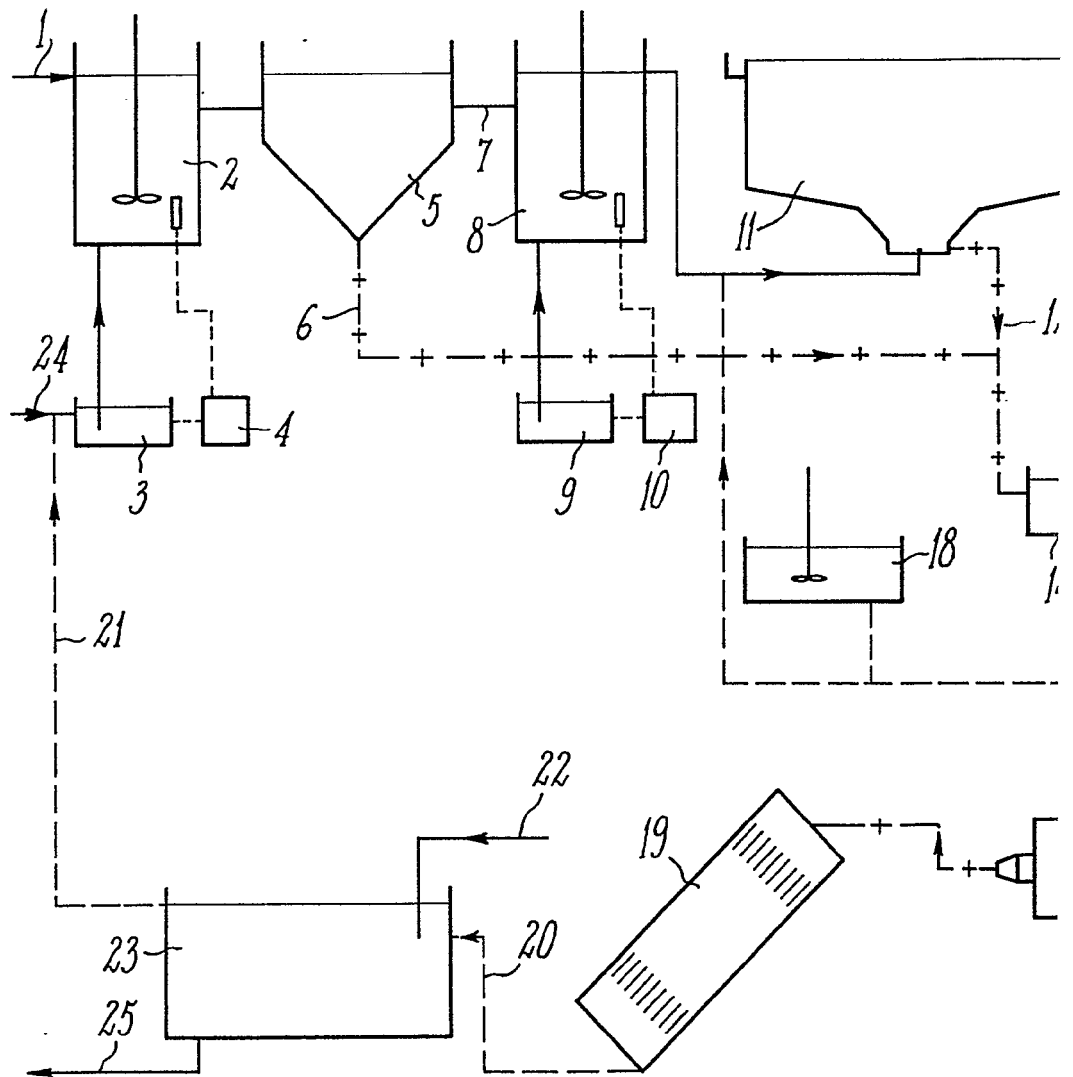
ES
VARIABLE

50 OCT. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y ROJAS
P. R. FERNANDEZ L. GARCIA FERNANDEZ

408 119





408 119

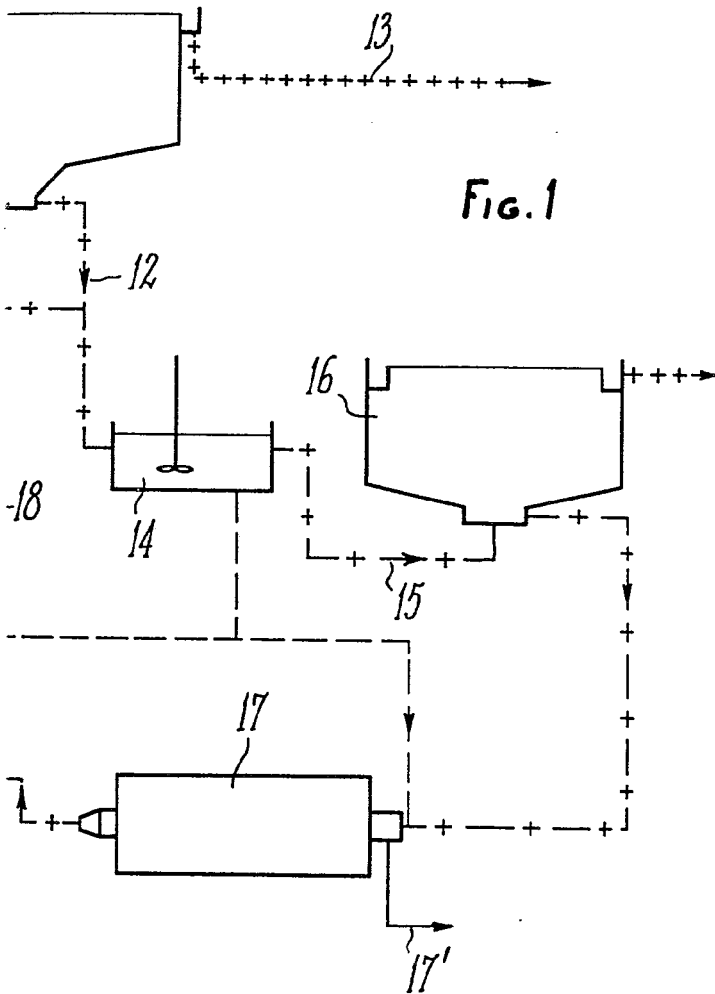


Fig. 1

ESCALA
VARIABLE

30 OCT. 1972

Madrid

L. GOMEZ ACEBO Y INCIET
R. R. Elmedo: L. G. G. Fornáades

408119

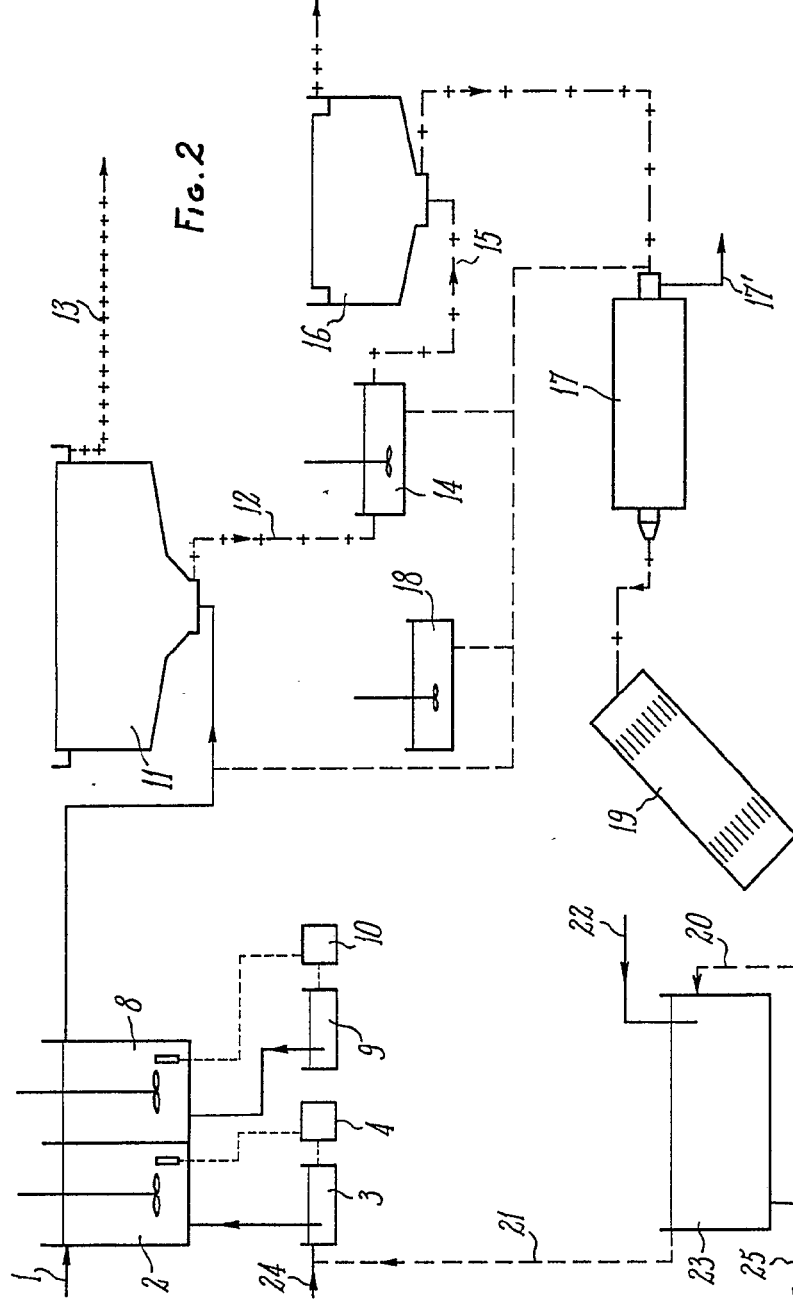


408119.

408119

1972

ESCUELA
VARIABLE

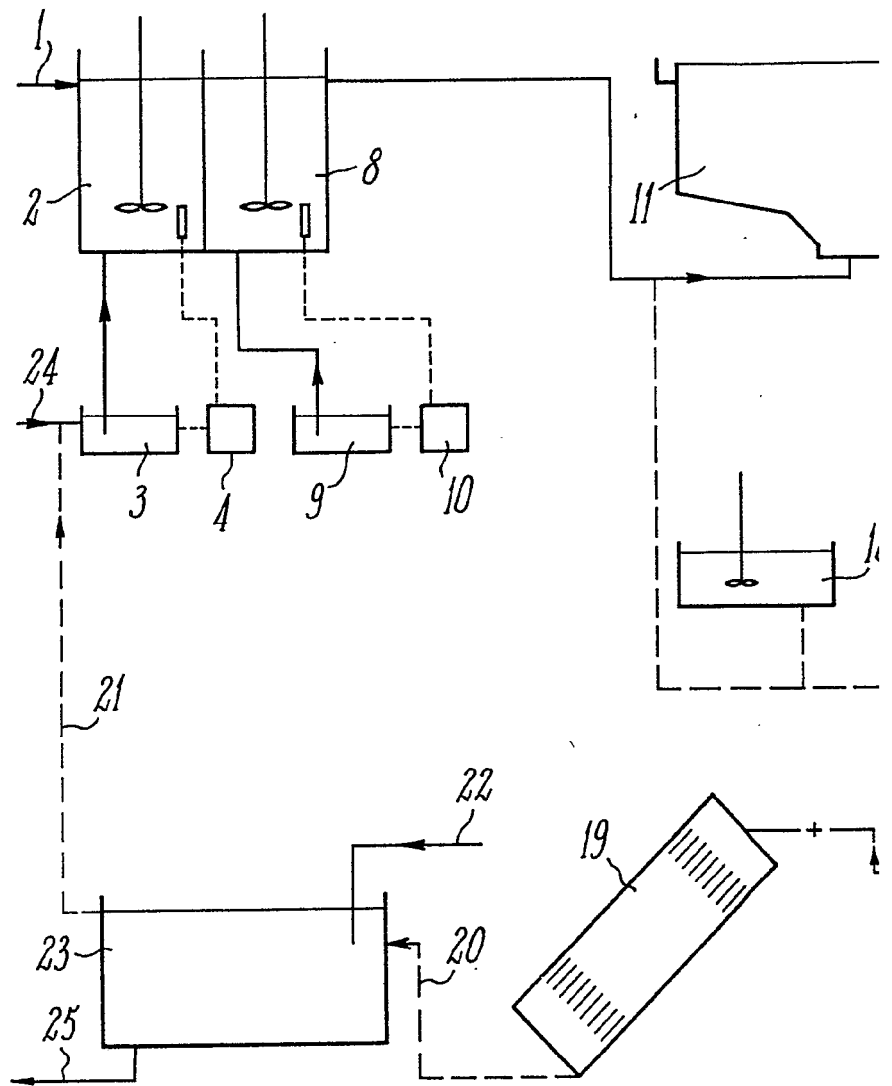


9 0 OCT. 1972

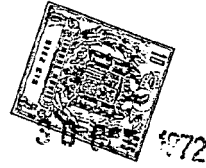
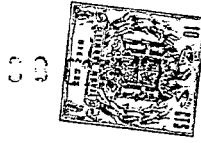
Madrid

A. GOMEZ ACERO Y INSAUPE
c/ P. Elvado, 1. Cuad. Perdomiz

408 119.

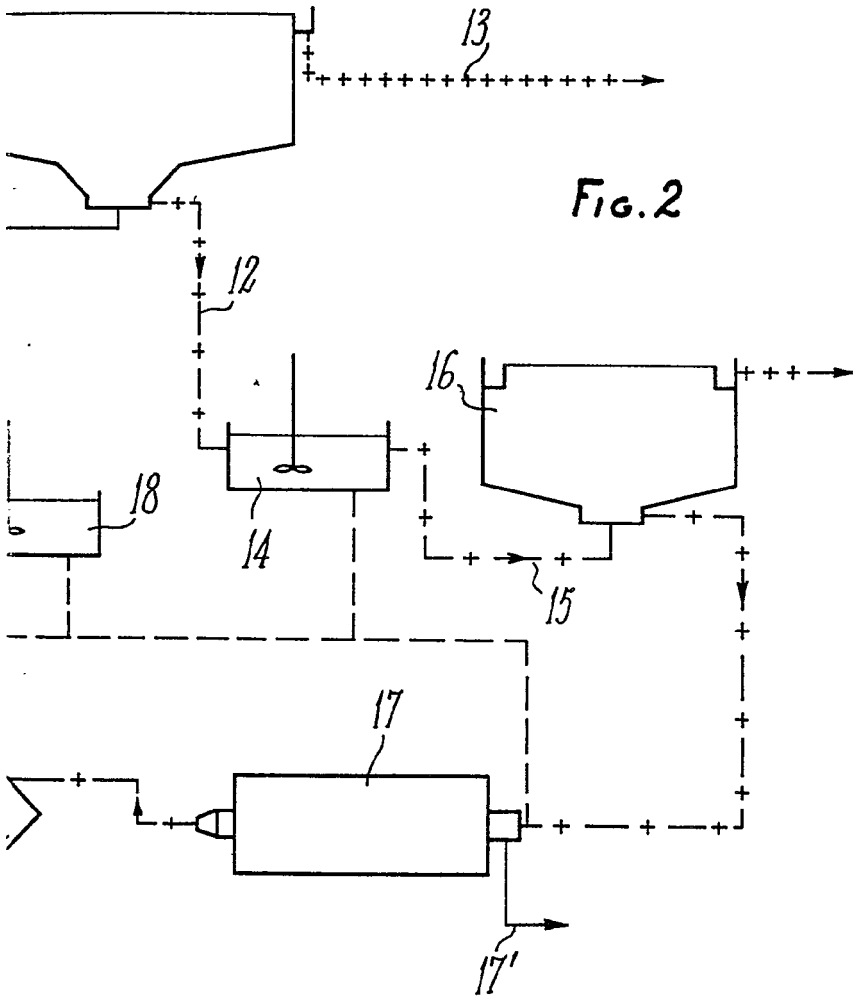


408119



408 119

FIG. 2



ESCALA
VARIABLE

30 OCT. 1972

Madrid

S. GOMEZ ACEDO Y MOYET
E. Elzabedo L. Goetz Fernández

[Handwritten signature]