

RECUPERACION DE LAS LEJIAS NEGRAS DE LA INDUSTRIA DE LA CELULOSA

Por Felipe Peñalba

Desde el año de 1954, vengo publicando, en la revista "MUNIBE" del Grupo de Ciencias Naturales Aranzadi, diversos trabajos acerca del problema que el desarrollo industrial plantea a los ríos guipuzcoanos, cuya pureza, en grado conveniente a las posibilidades tecno-económicas, interesa mantener para bien de la sociedad a la que pertenecen. El caso presenta una gran complejidad, por la variedad de calidades de aguas residuarias de vertido, creando un problema que preocupa a todo el mundo, hasta tal punto, que se ha constituido un organismo internacional para su estudio, tanto en lo que afecta a legislación sobre la materia, como a métodos a aplicar por cada industria para purificar sus aguas residuales antes de verterlas al río.

La finalidad de este trabajo es resumir cuanto llevo publicado sobre el método, a mi juicio, más eficaz, para solucionar el problema en lo que a la industria papelera atañe.

Ante todo, debo indicar que no sólo es la industria papelera la causante del estado actual de algunos ríos, pues también lo son todas las industrias *que usan las aguas fluviales y las vierten a un grado de pureza inferior al que los reciben*, por lo que al estudiar la purificación de un río deben tenerse en cuenta la totalidad de las aguas residuarias que se vierten al mismo.

Condición imprescindible para resolver un problema es, sin duda alguna, conocer los datos que lo determinan con la máxima claridad, ya que de lo contrario no existe posibilidad de hallar la solución al mismo. Esto, en el caso de un río, exige conocer, por una parte, las características que debe reunir el agua del mismo para que

su vida activa sea factible; por otra, las exigidas a las aguas residuarias a verter para que no causen daño alguno, teniendo en cuenta las posibilidades de auto-depuración del río al que se devuelven aquéllas. Ambos puntos serán tratados en esta revista por otra firma, por lo que nada digo sobre los mismas.

ACCION DE LAS AGUAS RESIDUALES

Al fin de hilvanar este trabajo, creo conveniente exponer la acción de las aguas residuarias sobre la calidad del agua de un río, especialmente en lo que a su vida activa se refiere, acción que puede resumirse como sigue:

- a) Consumo de oxígeno
- b) Grado de toxicidad
- c) Poder de enturbiamiento
- d) Poder de sedimentación

Para que exista vida activa en un río, es condición básica que el agua del mismo provea el oxígeno necesario para el desarrollo de su flora y fauna, haciéndolo con el que dicha agua absorbe en el recorrido del río, sobre todo en las zonas turbulentas. Cuando las aguas residuarias contienen materias que absorben oxígeno, y la velocidad de asimilación de éstas es mayor que la correspondiente a aquéllas, la vida activa deja de existir, salvo que el volumen del agua que lleva el río sea capaz de proveer las necesidades totales de oxígeno. Este efecto desoxigenante se acentúa si las aguas residuales enturbian las del río hasta el punto de impedir el paso de la luz solar hasta el lecho de este, debido a que las plantas, al no recibir luz, dejan de suministrar el oxígeno que bajo la acción de la misma producen, aminorando las disponibilidades de este gas en el agua del río.

Otra causa de la desaparición de la flora y fauna de un río es la toxicidad de las aguas residuarias vertidas al mismo, pues su acción puede ser tan corrosiva que ataque a los organismos básicos de aquellas, destruyéndolos rápidamente. Por último, cuando los vertimientos contienen sólidos en suspensión, según sea la naturaleza de éstos, pueden perjudicar más o menos a la vida del río por acción directa o indirecta, reacciones entre las materias vertidas por las diversas industrias, pero en todos los casos da lugar a sedimentaciones que según su importancia pueden causar graves daños al río.

Refiriéndome a los efectos de las aguas residuales papeleras sobre la calidad del agua de un río, veo que entre los productos que actúan, como acabo de decir, se hallan las materias incrustantes que han sido separadas de la celulosa por el proceso del lejiado, los productos orgánicos derivados de la acción del cloro, etc., restos del agente químico empleado en el lejiado, idem de cloro, fibras celulósicas, materias minerales, etc.

Ahora bien, las materias contenidas en las aguas residuarias papeleras son mucho menos activas que las habidas en otras aguas, hecho comprensible si se tiene en cuenta el enérgico tratamiento de las lejías desincrustantes; mas cuando aquéllas se ponen en contacto con aguas fecales u otras residuales, cuyo contenido en productos activos es elevado, reaccionan entre sí con formación de CO_2 , SH_2 , etc., con desprendimiento de olores propios de todo proceso de descomposición. Este mismo hecho puede producirse si dos productos de naturaleza orgánica contenidos en las aguas residuarias, por causas diversas decantan en el lecho del río, y por las mismas razones se exponen a la acción solar, iniciándose procesos de putrefacción con todas sus consecuencias, favorecidos en algunos casos por la temperatura del agua del río.

Mas no todas las aguas residuales papeleras tienen la misma influencia sobre la calidad del agua del río al que se vierten, por lo que me parece conveniente clasificarlas a fin de deducir las conclusiones que de su composición se deduce.

CLASIFICACION DE LAS AGUAS RESIDUALES PAPELERAS

Pueden concretarse en los grupos siguientes :

- 1.º Lejías negras derivadas de la operación del lejiado.
- 2.º Aguas sobrantes del lavado de la celulosa.
- 3.º Aguas sobrantes del lavado después del blanqueo.
- 4.º Aguas sobrantes de la fabricación de la hoja de papel.

LEJIAS NEGRAS

Como fruto de la acción desincrustante del agente químico utilizado en el lejiado, se derivan, por un lado, la celulosa contenida en la materia prima empleada para su fabricación, por otro, las materias incrustantes que acompañan a ésta las que incorporadas al líquido empleado en el lejiado forman lo que se llama lejía negra, cuya concentración en productos sólidos en suspensión y disolución es función de la relación liquido-sólido utilizada en el lejiado, de la composición de la lejía, del vapor condensado en la lejiadora, del remordimiento en celulosa, etc. Esta concentración puede variar desde el 16/18% hasta el 24%, calculándose como media una incorporación al líquido de unos 1.500 kgs. de sólidos por tda. de celulosa.

Estas lejías por su toxicidad, consumo de oxígeno, poder de enturbamiento y sedimentación, son las que más daño causan a la calidad del agua del río al que se vierten, sobre todo si el volumen de éste es reducido, por lo que interesa recuperarlas empleando para ello un método rentable.

AGUAS SOBRANTES DEL LAVADO DE LA CELULOSA

Recien producida la celulosa se halla mezclada con la lejía negra de la que debe separarse para obtenerla al máximo de pureza. Esta separación se efectúa por lavado de la celulosa con su contenido de lejía negra, empleando a este fin: filtros de vacío, deslejiadoras, prensas sin fin, etc., llevando a efecto la operación de un modo metódico para que la concentración de la lejía a separar del circuito de fabricación para su recuperación sea máxima, pues así el consumo de calor para su concentración al límite requerido para su combustión será mínimo.

Para alcanzar este objetivo es imprescindible concretar un balance de líquidos sólidos en movimiento durante la operación de lavado, fijando los factores que siguen:

- a) Concentración de la lejía negra en sólidos en el momento de la descarga de la lejiadora.
- b) Idem. de la lejía negra a recuperar.
- c) Pérdida de sólidos en el líquido que acompaña a la celulosa al final de la operación del lavado.

Ante todo, hay que procurar que la concentración de la lejía negra en el momento de la descarga de la lejiadora, sea la máxima compatible con la calidad de la celulosa a producir, ya que de ésta depende la de la lejía negra a recuperar. A este fin procede concretar de antemano la composición de la lejía blanca a emplear en el lejiado, el vapor a condensarse durante esta operación, la relación líquido-sólido, etc., y caso de que deba añadirse líquido al proceso de fabricación, hacerlo con lejía negra ya recuperada. Actuando así, es posible alcanzar concentraciones en sólidos superiores al 20% de contenido seco.

Concretada esta concentración se determina el factor de dilución del sistema de lavado, del que deduciremos la de la lejía negra a separar del circuito de fabricación para su recuperación.

Esta, cualquiera que sea el método de lavado, siempre que éste se efectúe de un modo metódico, puede, para las concentraciones en la lejiadora antes indicadas, ser del 14/16%, lo que hace posible alcanzar un rendimiento térmico positivo, es decir que con el calor suministrado por los residuos sólidos de las lejías negras podemos producir el vapor necesario para concentrarlo al límite necesario para su combustión, mas un sobrante para las necesidades de la fábrica.

Junto con el cálculo de la concentración de la lejía a recuperar, se determina la pérdida de producto sólido en el líquido que acompaña a la celulosa al final del lavado. Este contenido sólido, es el que se vierte al río a una concentración que depende de las operaciones subsiguientes a las del lavado. Cuando a continuación de este se depura la celulosa, como a tal fin se la diluye por debajo del 1% para concentrarla de nuevo, empleando en la dilución agua clara o aguas re-

siduarias procedente de tratamientos posteriores, las sobrantes que se vierten al río tienen aproximadamente las características que se detallan:

Color	marrón claro
Contenido sólido en suspensión ...	1 a 3 gms. por lt.
Reacción	ligeramente alcalina
Consumo de oxígeno	apreciable

Analizadas estas aguas, vemos por simple observación que su grado de clarificación es suficiente para verterlas al río, ya que dejan pasar la luz solar necesaria a la vida activa de éste; tiene una reacción ligeramente alcalina su pH no llega a 8.5, por tanto su toxicidad se halla dentro de las exigidas por los organismos internacionales, pero su consumo de oxígeno exige, para verterlos a ríos cuyo volumen de agua es insuficiente para auto-depurarlas, someterlas a una aireación natural o artificial al objeto de neutralizar aquel consumo de oxígeno

AGUAS SOBRANTES DEL LAVADO DESPUES DEL BLANQUEO

Depurada la celulosa, se la somete al proceso de blanqueo en forma discontinua, casi siempre en pilas horizontales, o continua en varias fases, intercalando en cada una de ellas una sección de lavado. Concluida la operación de blanqueo, se neutraliza el baño por medio de ácidos, etc., etc., y se lava la celulosa para eliminar los productos derivados de la acción del cloro sobre las materias incrustantes que aún después del lavado acompañan a la celulosa, idem de degradación de ésta por la acción del cloro, etc., a las que se unen fibras celulósicas que atraviesan el tamiz que llevan los aparatos de lavado. Como es lógico, tratándose de un blanqueo en forma discontinua, al iniciarse el lavado el contenido de aquellos productos en las aguas sobrantes es máximo, reduciéndose a medida que avanza la operación de lavado.

Según los cuidados prestados a la neutralización del baño de blanqueo, las aguas sobrantes pueden tener reacción ácida, así como cloro libre, mas usando los nuevos métodos de neutralización se consigue eliminar el cloro libre, presentando las aguas sobrantes una reacción alcalina. Estas aguas residuarias, neutralizando el baño en debida forma, son aptas para verterlas al río por su contenido sólido y toxicidad, pero su consumo de oxígeno exige una aireación previa para eliminar su acción desoxidante.

Efectuando la operación de blanqueo en continuo en varias fases: cloruración, tratamiento alcalino, idem de hipoclorito, etc., con las fases de lavado respectivas, en este caso las aguas de lavado resultantes de la cloruración pueden tener reacción ácida o alcalina, según que aquella sea totalmente ácida o ácida de corta duración

seguida de una alcalinización. Las restantes aguas residuales presentan una reacción alcalina, salvo las procedentes de la fase de neutralización del baño de blanqueo, que pueden ser ácidas. Debido a que el factor de diluición del sistema de lavado es menor que en el caso anterior, el contenido sólido en suspensión es algo mayor, pero el factor primordial de impurificación o mejor dicho de ataque a la flora y fauna del río, reside en el consumo de oxígeno de dichas aguas, por lo que es imprescindible oxigenadas para neutralizar aquel consumo.

AGUAS SOBRANTES DE LA FABRICACION DEL PAPEL

Contienen esas aguas sobre todo fibras celulósicas, cuyo valor hace que su recuperación sea rentable, por lo que todas las fábricas disponen de aparatos de recuperación, por flotación, decantación, filtración, etc. Acompañan además a aquellas aguas, materias minerales restos de sulfato de alúmina, resina, colorante, etc. Ahora bien, como consecuencia de esta recuperación el contenido sólido en suspensión es bajísimo, y aunque presentan una reacción ácida, ésta se halla dentro de las normas internacionales, por lo que su toxicidad es inapreciable, así como su consumo de oxígeno debido a la composición de los residuos sólidos que acompañan a estas aguas residuales.

RESUMEN DE LAS AGUAS SOBRANTES PAPELERAS

Concluimos de lo hasta ahora dicho; que las aguas residuarias papeleras que más daños causan al río al que se vierten, son los lejías negras, derivadas en la operación del lejiado, por las razones expuestas al hablar de las mismas. Ahora bien, separándolas del circuito de fabricación para su recuperación termo-químicas, puede evitarse el vertimiento de éstas al río, con lo que se elimina la causa principal de los perjuicios ocasionados por las aguas residuales papeleras.

Respecto a las restantes aguas papeleras, nos encontramos con que las procedentes de la fabricación de la celulosa, sobre todo empleando método de neutralización del baño de blanqueo modernos presentan una reacción alcalina, mientras que la correspondiente a las aguas de la fabricación del papel, es ácida. Mezclando ambas, cabe su neutralización y auto-purificación, resultando como media unas aguas de las características aproximadas siguientes :

Color	claro con tendencia a marrón
Contenido sólido por litro.		1 á 2 gr.
pH	casi neutro
Consumo de oxígeno.....		apreciable

Aireando estas aguas de modo que su consumo de oxígeno se reduzca o suprima, pueden echarse a un río, cuyo volumen de agua es insuficiente para auto-depurarlas, sin que causen graves daños a su flora y fauna, sobre todo si la mezcla de las diversas aguas se efectúa en un depósito que permita regular el vertimiento.

RECUPERACION TERMO-QUIMICA DE LAS LEJIAS NEGRAS

Cuanto digo sobre este asunto, lo refiero, siempre, a lejías derivadas de un tratamiento alcalino de la materia celulósica bruta, que es el método empleado por la industria papelera guipuzcoana, pues si aquel fuera ácido, la rentabilidad sería dudosa, tanto por el costo de la instalación, como por la impracticabilidad de la recuperación química.

Cabe utilizar varios métodos para la recuperación de las lejías negras, pero, a mi juicio, el más apropiado a nuestra industria papelera es el referente a la recuperación termo-química, la que la integran las operaciones fundamentales que sigue:

- 1.^o Concentración de las lejías negras formadas en la operación del lejiado hasta el límite previsto para su combustión.
- 2.^o Combustión de los residuos sólidos de las lejías negras.
- 3.^o Recuperación del agente químico empleado en el lejiado que, en forma de cenizas, queda como residuo de la combustión.

CONCENTRACION DE LAS LEJIAS NEGRAS

Utilizando métodos de lavado racionales, puede llegarse a concentraciones del 14/16% de contenido seco en las lejías recuperadas, para lo cual es conveniente establecer de antemano el balance de líquido-sólido durante el transcurso del lavado.

Ahora bien, para que la combustión de las lejías negras sea factible, es imprescindible concentrarlas hasta el 55/60% de contenido seco, operación que, casi siempre, se efectúa en dos fases:

- 1.^a Fase.—Concentrar del 14/16% hasta el 45/50% en un grupo de evaporadores de múltiple efecto.
- 2.^a Fase.—Idem del 45/50% al 60/65% en concentradores por contacto directo.

Interesa en cada caso particular concretar aquellas concentraciones, realizando un balance térmico, en algunos casos, incluso, energético, a fin de determinar las más convenientes, no sólo bajo el punto de vista térmico, sino también de uniformidad de la marcha de la instalación.

Dado que en el número 4 de la revista "MUNIBE" del año 1960 describí con todo detalle estas operaciones, así como las perturbaciones que en las mismas pueden producirse, invito a mis lectores a leer este trabajo al objeto de no repetir cuanto digo en aquél.

COMBUSTION DE LAS LEÑAS NEGRAS

Concentradas las leñas negras hasta aproximadamente el 60/65 % de contenido seco, se inyectan en el hogar de una caldera, diseñada a este fin, en el que las materias orgánicas, compuestas preferentemente por C, O₂ y H₂, a unos 170° se descomponen con rapidez, transformándose casi el 70% de su peso, en materias volátiles ricas en CO, H y C_nH_m las que, junto con el CO₂ producido, más el vapor de agua procedente de la evaporación del líquido, forman una masa gaseosa de bajo poder calorífico y difícil combustión; lo que unido a que la temperatura de régimen debe mantenerse entre ciertos límites, determinados por la temperatura de fusión de las cenizas y por la de sublimación del sodio, hace que la conducción de una caldera para quemar leñas negras, requiera más cuidados que los exigidos por calderas que quemen otros combustibles.

Por otra parte, en las calderas de pequeña producción, la relación superficie-volumen del hogar es mayor que en las de gran producción, lo que obliga a estructurar la caldera de modo que: la combustión se mantenga con regularidad, la reducción del sulfato a sulfuro sea máxima, las pérdidas por sublimación y arrastre con las gases de la combustión mínimas; inyectando la leña de manera que se forme una capa protectora de ceniza solidificada sobre la parte baja de los tubos y la superficie del hogar. Además, el recubrimiento de refractario ha sido reducido a un mínimo, con lo que las reparaciones del mismo quedan casi suprimidas. También, aquella estructuración permite realizar la limpieza de la caldera de un modo eficiente, factor esencial debido a la tendencia de la materia mineral a adherirse a las paredes de los tubos de la caldera.

Podría extenderme más sobre los problemas que presenta la combustión de las leñas negras, pero como de ello trate en el referido número de esta revista, no considero de interés repetirlo aquí.

RECUPERACION DEL AGENTE QUIMICO EMPLEADO EN EL LEÑADO

Interesa, como es lógico, que la recuperación química sea máxima, para lo cual se debe procurar lo que sigue:

- a) Recuperar al máximo las leñas negras, evitando pérdidas de todo orden.

- b) Conducir la combustión de modo que las pérdidas por sublimación y arrastres con los humos, sean mínimas.
- c) Idem tratándose de un lejiado al sulfato que la reducción de éste a sulfuro sea máximo.
- d) Recuperar las partículas que acompañan a las humos, utilizando métodos rentables.

Todos estos puntos han sido tratados con minuciosidad en esta misma revista.

Concibiendo la instalación como he descrito, se puede trabajar con toda uniformidad con un rendimiento en la recuperación química superior al 80%, haciendo uso de recuperadores ciclónicos, eléctricos, etc., de las partículas que arrastran los gases de la combustión según datos prácticos recibidos de una fábrica, cuya instalación de recuperación es de las características siguientes:

Lejías negras de madera, bambú, etc.	
Concentración inicial de la lejía	14%
Grupo de evaporadores de cuádruple efecto.	
Concentración a la salida de éste	50/55%
Concentrador por contacto directo.	
Concentración a la salida de éste	60/65%
Caldera con hogar incorporado.	
Producción de vapor por hora	4.000kgs.
Presión del vapor	16atas.
Poder calorífico superior residuos secos	3.600
Vapor disponible para la fabricación.	25/30%

Estos resultados no deben extrañarnos, pues existen centenares de instalaciones de recuperación de las lejías negras que trabajan con toda uniformidad y no existe razón técnica alguna para que no se obtengan idénticos resultados en las de pequeña producción, pues el rendimiento de una instalación no es función de su capacidad sino del grado de aprovechamiento de la misma, en todos los sentidos.

Naturalmente que una instalación de gran producción dará una rentabilidad mayor que otra pequeña, porque el costo de la instalación no es proporcional a la producción y sí, en cambio, el importe de la recuperación termo-química; más ello no significa que no sean rentables las instalaciones pequeñas, siempre que se lleven a efecto en las mejores condiciones económicas.

Respecto a este interesantísimo tema, nada nuevo debo añadir a lo ya dicho en mis trabajos anteriores en los que se estudia este punto con todo detalle, refiriéndolo exclusivamente a la instalación de recuperación, como se deduce de su examen, sin incluir los elementos para el lavado de la celulosa, que dependen de los medios que dispongan las respectivas Empresas, ni los de producción de energía eléctrica, que nada tienen que ver con la instalación de re-

cuperación, salvo que al aumentar el consumo de vapor en la industria, puede ser rentable producir energía con dicho vapor.

Finalizado este trabajo, tuve la suerte de visitar la instalación de recuperación termo-química que la Sociedad TORRAS HONSTECH tiene montada en su fábrica de SARRIA DEL TER, Gerona, en la que fuimos recibidos con la máxima cordialidad, lo que me obliga a expresarles mi más cordial agradecimiento, no sólo por habernos autorizado la visita, sino también por la amabilidad con la que nos recibieron.

Ante todo, felicito a la citada Sociedad y al personal técnico de la misma por la ingente labor desarrollada en la puesta a punto, plenamente satisfactoria, de aquella instalación, así como por los trabajos de investigación referentes a leñas con gran contenido de sílice, llevada a efecto en una época en que las dificultades de todo orden eran máximas, lo que les supuso realizar un esfuerzo que solamente cabía vencerlo, disponiendo de una capacidad técnica elevada, unida a una voluntad firme.

Aquella instalación de recuperación termo-química de leñas negras se diferencia de las empleadas actualmente en las partes siguientes:

1.º Empleo del método de precipitación de la lignina por medio de CO_2 para facilitar la combustión del contenido seco de las leñas negras.

2.º Combustión de la leña en hogar no incorporado a la caldera.

Señalan como ventajas de este procedimiento las siguientes:

- a) Baja temperatura en el horno de combustión.
- b) Empleo de material refractario corriente.
- c) Rendimiento elevado en la reducción del sulfato.
- d) Débiles arrastres de partículas en los humos.
- e) Facilidad de adaptación a pequeñas instalaciones.

Analizada esta instalación con toda objetividad y sin otro fin que el de contribuir a la solución del problema de la recuperación termo-química de las leñas negras en las mejores condiciones de rentabilidad, a mi juicio, avalado por la opinión de técnicos especialistas y datos prácticos de instalaciones en marcha, creo que con las calderas modernas de recuperación con hogar incorporado, debido a la evolución en su estructuración durante estos últimos años, se alcanzan resultados por lo menos, tan buenos como los logrados en la instalación TORRAS-XUCLA, porque en aquéllos puede conducirse la combustión de modo que las condiciones de trabajo sean las apropiadas para lograr el máximo rendimiento en la reducción del sulfato, mínimas las pérdidas por sublimación y arrastres en los humos, y aunque el recubrimiento refractario del hogar exige el uso de cromita, limitándose este a la base del hogar, su costo es reducido,

así como el de las reparaciones a ejecutar, resulta un conjunto más sencillo y económico que empleando calderas con hogar no incorporado.

Ahora bien, dado que es posible alcanzar un contenido seco en la lejía con el concentrador por contacto directo tan alto como empleando la precipitación de la lignina más este concentrador, y por lo tanto, similares las posibilidades técnicas de la combustión, el uso de calderas, con o sin hogar incorporado, dependerá de la rentabilidad de ambos tipos de calderas y si bien la tendencia actual es la de trabajar con hogar incorporado, habrá casos en los que será más rentable no incorporar el hogar, e incluso, no hacer uso de la recuperación térmica, como indico en mis trabajos publicados en esta revista.

Conclúyese de todo lo dicho, la necesidad de estudiar el problema en cada caso particular, de acuerdo con las características especiales del mismo, al objeto de elegir la instalación más apropiada tanto bajo el punto de vista técnico, como de regularidad de funcionamiento, para idéntica rentabilidad.

San Sebastián, agosto de 1961
Felipe Peñalba

