



# UTILIZACION DE BAÑOS DE DECAPADO AGOTADOS

## Tratamiento físico-químico en la industria de la celulosa

---

M.<sup>ª</sup> LUISA PAYNO HERRERA  
*Escuela Universitaria de Ingeniería  
Técnica de Minas.  
Universidad de Cantabria.*

**E**L agua es, además de un elemento fundamental para la vida, un recurso escaso cuya preservación en cantidad y calidad ha de ser objetivo fundamental y no sólo por el papel singular que el agua desempeña desde el punto de vista ecológico, sino también por la necesidad imperiosa que la actividad humana tiene de él. Así, las industrias de tratamiento de superficie y de producción de celulosa intervienen en el ciclo del agua bajo dos

aspectos: como grandes consumidores y con una gran incidencia en cuanto a la contaminación de los recursos hídricos.

La adecuación de los vertidos de estas industrias a lo dispuesto en las leyes de Aguas y de Residuos Tóxicos y Peligrosos plantea graves problemas técnicos y económicos, tanto en la instalación de los elementos correctores precisos como en la posterior explotación. Es por ello necesario un esfuerzo de inno-

vación técnica en los propios procesos productivos para reducir el consumo de agua y disminuir las cargas contaminantes unitarias. Otra posibilidad consiste en buscar aplicación a los productos residuales.

Con este criterio se plantea el estudio de la posibilidad de utilización de los baños de decapado agotados como reactivo para el tratamiento físico-químico de los efluentes del proceso de blanqueado de pasta de celulosa frente a otras alternativas de tratamiento, en ambos casos tomando como referencia experimental los vertidos de dos industrias próximas en que se efectúan vertidos de las características señaladas.

## ENSAYOS DE FLOCULACION

Se efectuaron los siguientes ensayos de floculación:

- Tratamiento de vertido continuo con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y polielectrolito.
- Tratamiento de vertidos discontinuos con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y polielectrolito.
- Tratamiento de efluentes de blanqueado de celulosa con  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y polielectrolito.
- Tratamiento de efluentes de blanqueado de celulosa con  $\text{SO}_4\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y polielectrolito.

Los dos primeros tuvieron como objetivo el conocer las condiciones de tratamiento de los vertidos, sin aprovechamiento de los baños agotados. Los dos últimos conocer las dosis de los respectivos reactivos antes de efectuar el definitivo ensayo en planta piloto.

## VERTIDOS DE AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DEL DECAPADO

El decapado es una operación previa en los tratamientos superficiales que tiene como objeto preparar la superficie del metal antes de que sea objeto de la protección anticorrosiva (cincado, galvanizado, cromado, etc.).

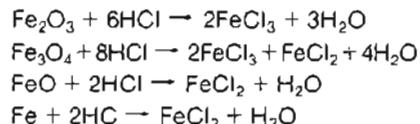
Mediante la operación de decapado se elimina la capa superficial de  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y algo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Además de la disolución de los óxidos y la correspondiente formación de sales ferrosas, tiene lugar un ataque del metal produciendo  $\text{H}_2$  que despega la capa de óxido. La mayor parte del consumo de ácido se produce en la posterior disolución de esta capa de óxido suelta. Como agentes decapantes se utiliza fre-

cuentemente  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en concentraciones que pueden variar entre el 5 y el 20 por 100.

A la par que se produce un consumo del ácido, el baño va aumentando en la concentración de sales ferrosas. Aun con el aporte de cantidades de ácido fresco, la aparición de precipitados impone un límite en la utilización del baño, que una vez agotado debe ser sustituido con un contenido residual en ácido que puede ser del 2-7 por 100 en peso.

En la bibliografía se encuentran datos de composición de baños de decapado tales como los siguientes:

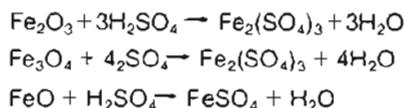
Cuando el decapado se realiza con  $\text{HCl}$ , la velocidad de reacción es más rápida:



El vertido conteniendo  $\text{Fe}^{++}$  provoca un drástico descenso en el nivel de oxígeno disuelto del medio receptor que se consume en la oxidación a  $\text{Fe}^{+++}$ . La precipitación de éste en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  recubre lecho y algas, impidiendo la reoxi-

DECAPADO CON $\text{H}_2\text{SO}_4$				
Producto decapado	$\text{H}_2\text{SO}_4$ libre g/l	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ g/l	Fe g/l	Concentración total $\text{H}_2\text{SO}_4$ g/l
Chapa	37,7	320,0	64,5	151,1
Alambre	25,3	455,0	91,5	186,2
Redondo	3,2	289,0	58,3	105,6
Tubos	41,0	231,0	46,6	122,9
DECAPADO CON $\text{HCl}$				
Producto decapado	$\text{HCl}$ libre g/l	$\text{FeCl}_2$ g/l	Fe g/l	Concentración total $\text{HCl}$ g/l
Galvanización	69,1	361,9	159,4	276,5
Chapa	41,3	258,5	114,2	91,0
Alambre	90,5	261,0	115,0	238,2

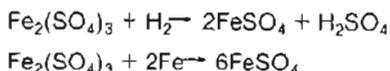
Las reacciones ya comentadas de decapado son:



y también:



El  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  tiene una corta vida:

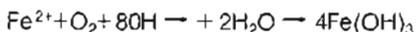


por lo que la sal formada es esencialmente ferrosa.

Las formas en que puede encontrarse el  $\text{Fe}$  es como  $\text{Fe}^{++}$  o iones hidratados del tipo  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dependiendo del pH y del potencial de oxidación-reducción.

Un aumento de potencial, pH o ambos, favorece el paso de las formas disueltas tales que  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  a las precipitadas como  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

La oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  se produce así:



genación por la acción fotosintética. Asimismo, los órganos respiratorios de los peces son impregnados por este precipitado gelatinoso, originando su muerte por asfixia.

## ELEMENTOS LIQUIDOS EN LA INDUSTRIA DE LA CELULOSA

Los procesos de obtención de pasta de celulosa para los posibles diferentes usos, tienen como fundamento la separación de los dos constituyentes básicos de la madera, celulosa y lignina, mediante la solubilización de ésta:

Vegetal + Productos Químicos = Celulosa + Derivados no Celulósicos

Uno de los métodos, denominado del bisulfito, utiliza como reactivo, al que se somete la madera descortezada y astillada, el ataque de una disolución de bisulfito cálcico o magnésico, con exceso de  $\text{SO}_2$  libre.

Desde el punto de vista ambiental, el proceso de cocción tiene una gran importancia, pues es donde tiene lugar la solubilización de la lignina en forma de lejía bisulfitica.

En la etapa de blanqueado se produce la separación última de la lejía residual bisulfítica adherida a la fibra. La secuencia de blanqueado del proceso estudiado es cloración-extracción-hipocloración-sulfonación. Los compuestos formados en la cloración de la lignina se conocen, genéricamente, como cloroligninas.

Desde el punto de vista ambiental, la industria de la celulosa tiene como principales problemas el elevado consumo de agua para sus procesos y la gran carga contaminante.

El tratamiento convencional de los vertidos es inabordable por razones económicas, por este motivo se extienden las medidas para reducir el consumo de agua.

De los distintos sistemas de pas-teados existentes, el del bisulfito cálcico es el que plantea mayores dificultades en cuanto a sus efluentes líquidos. Otros sistemas, como el método Kraft, tienen un balance energético mucho más favorable en el proceso de recuperación de reactivos. La carga contaminante vertida alcanza valores de:

DBO <sub>5</sub>	370 kg/t.p.
SS	70 kg/t.p.
Color	345 kg/t.p.

Además de las cargas contaminantes tan elevadas, suficientes para

causar gravísimos problemas ecológicos, por el extraordinario consumo de oxígeno disuelto, y estéticos, por el color y formación de espumas, es especialmente preocupante la toxicidad asociada a las cloroligninas, por ser carcinógenos y mutágenos, además de altamente tóxicos para las especies piscícolas.

Durante mucho tiempo no fue establecida la naturaleza química de lo que genéricamente hemos denominado cloroligninas. McKague y Leach atribuyeron por primera vez al tetraclorocatecol y al tetracloroguaiacol la mayor contribución a la toxicidad de las cloroligninas. Por su parte, Lindstrom y Nordim, usando GC/MS como técnica analítica, han identificado catorce especies diferentes de derivados clorados fenólicos en los efluentes de blanqueado. Los clorocatecoles predominan en la fase de cloración y los guaiacoles en la de extracción.

La cantidad y proporción de componentes tóxicos en el efluente depende de las condiciones de la operación de blanqueo (dosis de Cl<sub>2</sub>, temperatura, pH, etc.).

#### TRATAMIENTO DE EFLUENTES DEL PROCESO DE DECAPADO

Los numerosos procedimientos de tratamiento de efluentes del proceso de decapado pueden resumirse de la siguiente manera:

- intercambio iónico;
- neutralización, y
- recuperación.

El tratamiento por medio de resinas intercambiadoras no es utilizable en el caso estudiado para el vertido homogeneizado de baños agotados y aguas de lavado, por la elevada concentración de Fe<sup>2+</sup>, lo que supondría una inversión muy elevada y unos costos de operación también muy altos.

Los métodos de recuperación de baños agotados de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se basan, en la mayoría de los casos, en la propiedad que tiene el FeSO<sub>4</sub> de presentar una solubilidad máxima entre 56,56 y 64,8° C. Cuando se enfría una solución, se produce una precipitación de FeSO<sub>4</sub> en forma de monohidrato. Si se calienta la solución, el precipitado es un heptahidrato FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O.

La viabilidad de todos los métodos de tratamiento dirigidos a la recuperación de FeSO<sub>4</sub> han encontrado siempre el inconveniente del mercado limitado para tal producto (herbicida, tratamiento de madera, pig-

*En la industria de la celulosa, además de las elevadas cargas contaminantes, tienen especial importancia por su ecotoxicidad los efluentes producidos en la fase de cloración del blanqueo.*

*El reutilizar como reactivo para tratamiento físico-químico los baños agotados, elimina un problema grave de disposición de fangos.*

*Se consigue disminuir el consumo energético con un tratamiento previo físico-químico.*

*La adecuación de los vertidos de las industrias de decapado y de la celulosa a la legislación de Aguas y Residuos Tóxicos plantea graves problemas técnicos y económicos.*

*La recuperación de las sales de hierro de los baños de decapado agotados, posible técnicamente, sólo es viable en grandes instalaciones.*

mentos minerales, pinturas, curtidos, siderurgia, etc.), en donde ha sido desplazado por otros productos sintéticos más modernos, y por los bajos precios del mineral de Fe.

En la cristalización del FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O se pueden emplear los siguientes sistemas:

- cristalización en frío en columna de enfriamiento,
- cristalización en ciclón y
- evaporación en vacío.

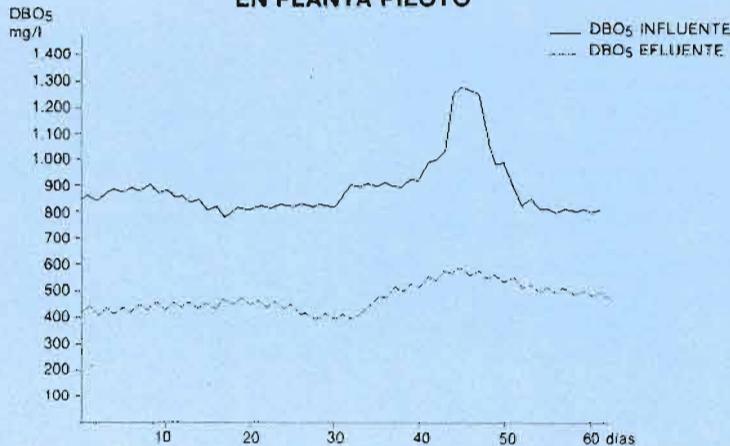
Todos los sistemas comentados no pueden ser utilizados en el caso de que los baños de decapado sean de HCl, ya que el precipitado obtenido, FeCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, absorbe muy fácilmente el agua del aire. Por otra parte, en contacto con el O<sub>2</sub> del aire sufre una oxidación y se transforma en sales básicas de Fe(III) que tienen una utilización muy restringida.

Por ello, para la regeneración de baños de HCl se realiza una etapa de calcinación y otra de condensa-



*El vertido conteniendo ión ferroso produce un drástico descenso en el nivel de oxígeno disuelto del medio receptor.*

**Figura 1**  
**TRATAMIENTO EFLUENTE BLANQUEADO CON Fe<sup>++</sup>**  
**EN PLANTA PILOTO**



ción. El ácido de decapado se nebuliza en el horno y debido a la alta temperatura se evaporan el agua y el HCl, mientras que el FeCl<sub>2</sub> se descompone en FeO y HCl gas. En un separador se precipita el FeO contenido en el gas. En una columna de absorción se obtiene HCl conteniendo de 200-210 g/l que se recircula a la instalación de decapado.

En el caso de optar por el tratamiento por neutralización del vertido homogeneizado, mezcla de vertidos discontinuos y continuos, una línea de tratamiento convencional comprenderá: balsa de homogeneización, dosificación de reactivos, depósito de aireación, decantación, espesador, filtración de fangos y, opcionalmente, filtración del efluente sobre lecho de arena. La posible reutilización de los baños de decapado agotados concentrados implicaría, para el caso estudiado, ade-

más de una reducción en el dimensionamiento de los equipos, especialmente espesador y filtro-prensa, la producción de 7,2 t/día menos de fangos y el ahorro de 2,8 t/día de cal.

#### **TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA FABRICACION DE PASTA DE CELULOSA**

Según se ha visto en el apartado anterior, el primer punto del proceso donde se produce una elevada carga contaminante es en la fase de digestión de la madera, al producirse las leñas residuales bisulfíticas.

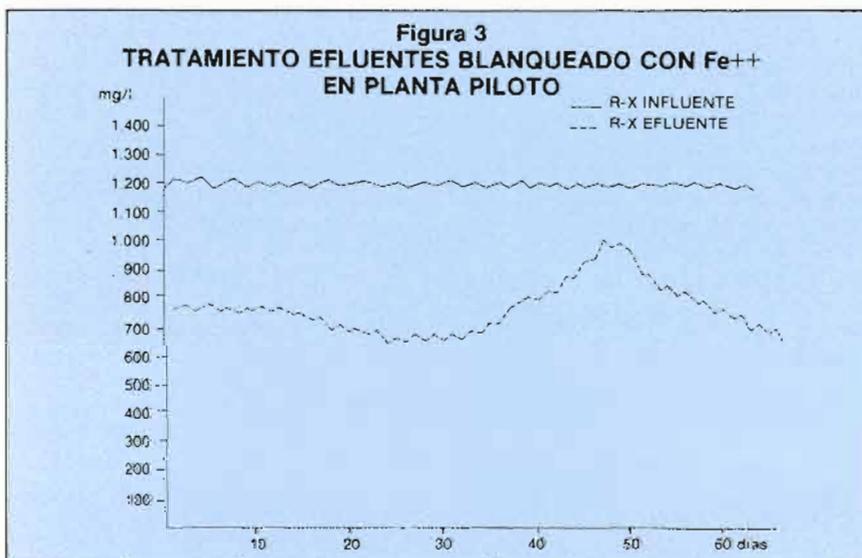
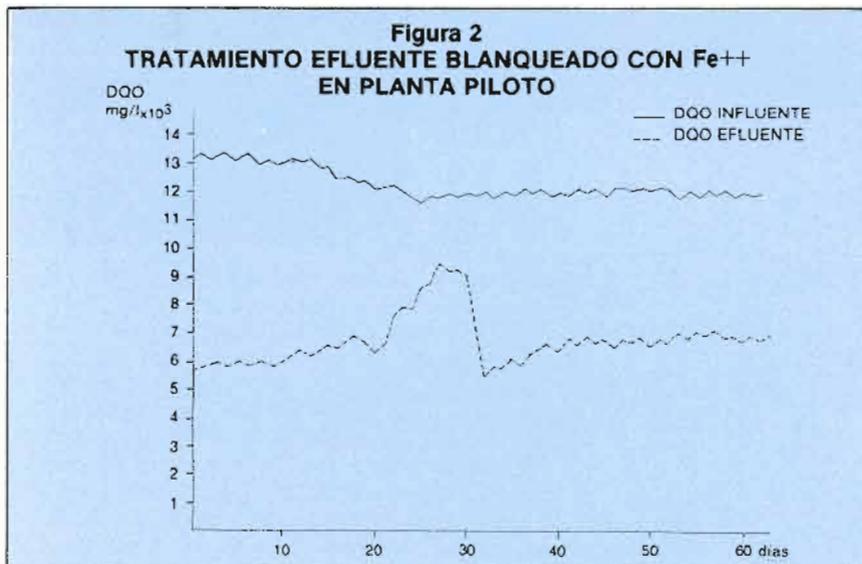
La solución para la eliminación de la carga contaminante, en este caso, consiste en la adopción de medidas internas para aprovechar el poder calorífico de las leñas residuales bisulfíticas. Para ello es preciso, además de un adecuado sistema de la-

vado de la pasta mediante filtración, la concentración de dichas leñas hasta un 55 por 100 y su posterior combustión. En esta fase de concentración por evaporación se producen condensados con un alto contenido en ácido acético que pueden ser objeto de tratamiento mediante digestión anaerobia.

El otro punto del proceso conflictivo en cuanto a carga contaminante, lo constituye el blanqueo de la pasta. Como se ha visto, los efluentes de blanqueo preocupan por su admitida toxicidad, asociada a los clorofenoles, y la posible inhibición de los procesos de depuración biológica.

Los procesos de absorción sobre carbón activo o alúmina presentan una buena eficacia en la reducción del color y componentes tóxicos, pero resultan muy caros y con problemas de corrosión. Los procesos de evaporación están en desuso por ser muy caros y existir la posibilidad de convertir el problema en otro por transferencia de la contaminación al aire, al formarse PCB en la combustión. El intercambio iónico permite una buena reducción del color y de los compuestos clorados, pero su eficacia en la reducción de la DQO es muy pequeña. Se ha intentado resolver también el problema oxidando los derivados fenólicos con ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito, que únicamente proporcionan buenos resultados en cuanto a la eliminación del color. Los métodos de separación por membrana dan buenos resultados a nivel de laboratorio, si bien es necesario profundizar en lo que se refiere al comportamiento de las membranas

En cuanto a procesos de depuración biológicos, existen dos méto-



dos: Attisholz y Enso-Fenox. Este último proceso consta de dos etapas: un primer proceso anaeróbico y un segundo en filtro aeróbico. Se obtienen reducciones del 50-80 por 100 en DBO<sub>5</sub>, 20 por 100 en DQO, 60-90 por 100 en clorofenoles y una reducción moderada del color. La presencia de componentes tóxicos y la alta carga, hacen poco aconsejable el procedimiento convencional de lodos activados. El sistema denominado Attisholz, consta de dos etapas y combina el tratamiento físico-químico con el biológico.

## ENSAYOS DE FLOCULACION

### Efluentes de blanqueo de celulosa. Tratamiento con Cl<sub>2</sub> Fe

A partir de una dosificación de 300 mg/l de Cl<sub>2</sub>Fe y 100 mg/l de Ca(OH)<sub>2</sub>, se ensayaron incrementos sucesi-

vos de 25 mg/l. Además de la dosis óptima se investigó la acción que sobre la eficacia del proceso ejercía el orden en que se añadían los reactivos, la temperatura del proceso y el tiempo de agitación. La eficacia del proceso se refirió a la eliminación de DBO<sub>5</sub>, DQO, color y derivados halogenados del benceno. En concreto, la temperatura, al pasar de 20 a 35 °C, hace disminuir de un 47 al 20 por 100 la eficacia en la eliminación de los derivados halogenados del benceno.

Los mejores resultados se obtienen añadiendo en primer lugar el Ca(OH)<sub>2</sub> y no se aprecia que el tiempo de agitación tenga incidencia alguna sobre la eficacia del proceso. Con una dosis de 720 mg/l de Cl<sub>2</sub>Fe y 285 mg/l de Ca(OH)<sub>2</sub> se obtuvieron unas disminuciones en DBO<sub>5</sub> del 56 por 100; DQO, 62 por 100; derivados halogenados, 47 por 100 y color, 71 por 100.

### Efluente de blanqueo de celulosa. Tratamiento con SO<sub>4</sub> Fe

Se ha seguido un proceso similar al del Cl<sub>2</sub>Fe, sin apreciarse una influencia tan importante de la temperatura.

En los ensayos de floculación, los mejores resultados se alcanzaron con 472 mg/l de SO<sub>4</sub>Fe y 220 mg/l de Ca(OH)<sub>2</sub>, añadiéndose este reactivo en primer lugar. La eficiencia del tratamiento en estas condiciones ha sido del 61 por 100 en DBO<sub>5</sub>, 64 por 100 de DQO, 79 por 100 en el color y un 52 por 100 en los derivados halogenados.

Además de las características del flóculo, velocidad de sedimentación, etc., eran superiores a las obtenidas con Cl<sub>2</sub>Fe.

## TRATAMIENTO FISICO-QUIMICO EN PLANTA PILOTO

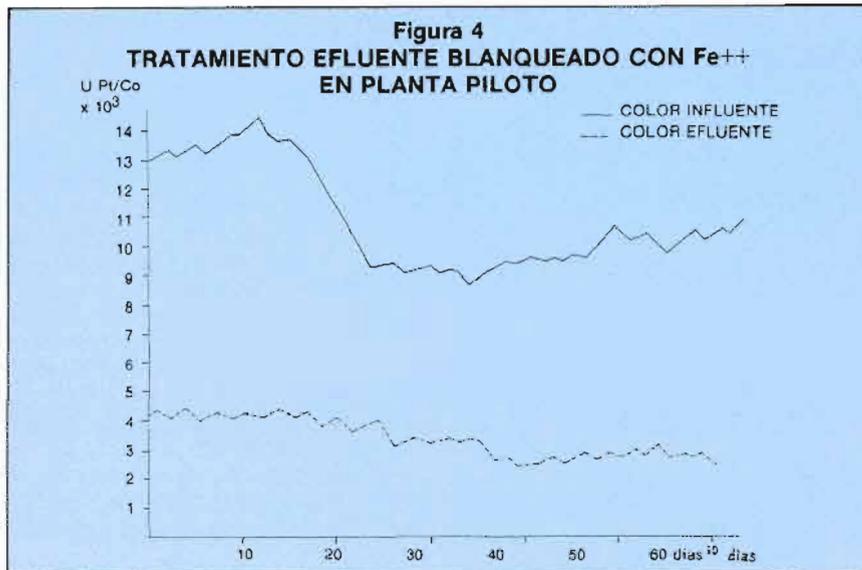
Tomando como base de partida los resultados de los ensayos de floculación (comentados en apartados anteriores) se planteó el pasar a una planta piloto con tratamiento continuo, con el objeto de determinar con mayor precisión el grado de depuración que puede obtenerse mediante un proceso de coagulación-floculación con Fe-II, aplicado a las aguas procedentes del blanqueo de pasta de celulosa, atendiendo a la eficacia en la reducción de la DBO<sub>5</sub>, DQO, color y derivados halogenados. De esta manera se conocerá si los resultados apreciados en los ensayos de floculación se confirman en unas condiciones de operación más próximas a las que podrían ser las reales.

La planta piloto utilizada fue para un caudal de 20 l/hora, y además de bombas peristálticas para dosificación de reactivos y control de pH, disponían de depósitos de coagulación, floculación y decantación.

Se utilizó como reactivo una disolución de ión ferroso procedente de los baños de decapado agotados, con una concentración aproximada de 330 g/l y el influente se mantuvo a temperaturas entre 14 y 24 °C.

Las características del influente tratado han variado entre los siguientes valores:

	Máx.	Min.	Med.
DQO mg/l	13.275	11.816	12.283
DBO <sub>5</sub> mg/l	1.275	783	884
Color u Pt/Co	14.471	8.787	10.214
Derivados halogenados mg/l	1.291	1.180	1.216



obteniéndose los siguientes rendimientos (ver gráficas 1, 2, 3 y 4):

	Máx.	Mín.	Med.
DBO <sup>5</sup>	58%	36%	52%
DQO	62%	22%	47%
Derivados halogenados	49%	12%	40%
Color	73%	66%	68%

Las dosificaciones que mantuvieron de forma constante los mejores resultados fueron:

Fe <sup>++</sup>	680 mg/l
Ca(OH) <sub>2</sub>	215 mg/l
pH	4,3

Mientras que el rendimiento en la eliminación del color se ha mantenido en valores que se pueden considerar altos, y con variaciones mínimas, se observa que la eficacia en la reducción de la DQO y derivados halogenados presenta grandes oscilaciones que además se producen de forma paralela. Estas oscilaciones afectan en menor medida a la DBO<sub>5</sub>, haciendo ello suponer que se trata de compuestos refractarios al tratamiento físico-químico, no biodegradables y que, en consecuencia, tampoco se verían afectados por un tratamiento biológico posterior.

A este hecho se le ha prestado gran atención puesto que las características del efluente tras el tratamiento físico-químico no lo hacen apto para su vertido a un medio receptor, siendo una de las soluciones que habitualmente se proponen el combinar el tratamiento físico-químico con un tratamiento biológico, haciendo aquél las veces de tratamiento primario, de manera que, además de conseguir una mayor eficacia, se consiga un menor consumo energético en la fase biológica.

En principio, la disminución en la

eficacia de la reducción de la DQO y derivados organohalogenados no guardaba relación alguna con las variaciones que experimentaban los valores de dichos parámetros en el influente. Analizando la posible relación que tuviera el hecho objeto de análisis con las condiciones de operación en la fase de blanqueo, se pudo comprobar que los descensos en la eficacia iban relacionados con una mayor concentración de Cl<sub>2</sub> libre en el vertido utilizado como influente en la planta piloto, lo que hizo suponer que durante el tiempo de almacenamiento proseguían algunas de las reacciones típicas de la cloración e hipocloración, dando lugar a compuestos polisustituídos más refractarios al tratamiento. Ensayada la eliminación del Cl<sub>2</sub> por adición de SO<sub>2</sub> antes del almacenamiento, se logró estabilizar el proceso en condiciones de rendimiento próximas a los valores medios obtenidos.

## CONCLUSIONES

— El tratamiento de los baños de decapado agotados mediante neutralización-decantación, implica un elevado consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> y la producción de una cantidad ingente de fangos, cuya disposición, por las características de residuos tóxicos y peligrosos de los mismos, plantea graves problemas de índole técnica y económica, al ser necesario un vertedero de seguridad.

— La recuperación de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeO, es técnicamente viable sin dificultades, pero únicamente en el caso de grandes instalaciones puede resultar económicamente rentable.

— Los efluentes del proceso de blanqueo de la pasta de celulosa plantean graves problemas de color, de-



manda de oxígeno y singularmente por la toxicidad asociada a las denominadas cloroligninas.

— El tratamiento físico-químico de dichos efluentes de blanqueo con sales de Fe-II proporciona resultados aceptables en la eliminación de DBO<sub>5</sub>, DQO, color y derivados halogenados que, combinados con un tratamiento biológico posterior, se presenta como la más viable de todas las alternativas que hoy existen para dichos efluentes.

— Los baños de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizados por el decapado, una vez agotados y saturados en sales de Fe-II, son un buen reactivo para el tratamiento físico-químico de los efluentes del blanqueo de pasta de celulosa. Su utilización permite el tratamiento separado de las aguas de lavado del proceso de decapado, con un contenido mucho más bajo en concentración de Fe-II, evitando la grave problemática de consumo de reactivos y de producción de fangos que se acarrea en el tratamiento conjunto, además de permitir una reducción en el dimensionamiento de las instalaciones. Para su utilización como reactivo es preciso adoptar las medidas oportunas para evitar la presencia de otros metales procedentes de operaciones de tratamiento superficial.

La dosificación de cloro y en concreto, el nivel de Cl<sub>2</sub> residual libre en el efluente final, condiciona la eficacia del tratamiento debido a que prosiguen las reacciones típicas de cloración e hipocloración que dan lugar a compuestos polisustituídos que hacen disminuir la eficacia del tratamiento. Este problema puede evitarse con la adición de SO<sub>2</sub>.

## BIBLIOGRAFIA

- MEINCK, F.: Les résiduares industrielles. Masson etc., 1970 Nemerow. Aguas residuales industriales. Blume. 1977.
- ECKENFELDER, W. W.: L'eau dans l'industrie. Entreprise Moderne. Paris. 1972.
- Disposal of Waste pickling liquors. Purdue Univer. 1978.
- The Bleaching of Pulp. Tappi. Monogral. 1973.
- Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WPCF. 14Th. Ed. 1975.