

Estudio de variables que afectan al color del efluente de una planta de celulosa Kraft blanqueada

Marcelo Andrés Palma M., José Paz P.
Departamento Ingeniería Química, Universidad de Concepción, CONCEPCION - CHILE
Cecilia Jones Z., Miguel Osses M.
Celulosa Arauco y Constitución S.A.- Planta Arauco, ARAUCO - CHILE.

Resumen

El objetivo de este trabajo es conocer el aporte de color del efluente de las secuencias de blanqueo, al efluente general de planta, estableciendo correlaciones entre las variables de proceso y el color de los efluentes de blanqueo.

En una primera fase del estudio, se utiliza información de planta, tanto la registrada normalmente, como la proporcionada por un muestreo en terreno. En una segunda fase, se verifica las correlaciones obtenidas de la información de terreno con experiencias de laboratorio que simulen las condiciones de planta.

Con el trabajo realizado se verificó que el área de blanqueo es el principal responsable del color, llegando a un aporte del 65%. Se presentan correlaciones que expresan el color (kg/ADt) en función del $kappa$ y DQO (kg/BDt) de la pulpa que ingresa a blanqueo y del *múltiplo de cloro* en blanqueo.

Estas correlaciones son polinómicas con un máximo de cuatro parámetros constantes y cuya diferencia respecto al valor observado no supera al 10%. El análisis de las correlaciones deja de manifiesto una importante participación del múltiplo de cloro y $kappa$, observándose una situación opuesta en el caso del DQO.

Los resultados de laboratorio demuestran de manera satisfactoria las estimaciones de las correlaciones.

Introducción

El color en el efluente es el resultado de la presencia de moléculas de gran tamaño que poseen grupos funcionales que absorben luz en el espectro visible, denominadas grupos cromofóricos (1). Estas estructuras coloreadas se forman durante el proceso de pulpaje y

son las responsables del color café de la pulpa cruda y se encuentran presentes tanto en la fibra como en la lignina que se encuentra dentro de la pared de la fibra, aunque se asume que predominan en la lignina. Aún se desconoce con exactitud las reacciones que ocurren con la lignina que permiten la formación de estos grupos cromofóricos, aunque resulta razonable asumir una participación importante del doble enlace del anillo aromático (2). Considerando que se requiere celulosa blanca, son indeseables estos grupos coloreados, por lo que deben retirarse en el proceso de blanqueo, lo que transforma al efluente de la planta de blanqueo en el principal aporte en color al efluente general (2,3).

Dentro del blanqueo, las 2 primeras etapas contienen típicamente el 90% del color y sólo la extracción alcalina, alrededor del 70-80% tanto para pulpa de conífera como latifoliada. (2,4).

Se conoce también que el color decrece con incrementar la sustitución de dióxido de cloro, al igual que un preblanqueo con oxígeno, decrece el color del efluente entre un 63 a 68% (2).

Por otra parte, considerando una misma secuencia de blanqueo con un mismo grado de sustitución, se presentan cambios de color en el efluente, siendo responsabilidad de las variables de proceso de cada etapa de blanqueo. En este sentido, investigaciones como las de Ted Sai et al.(4). y William Miller (5) responsabilizan al $kappa$ y a la dosificación de cloro (múltiplo de cloro) como principales determinantes de estos cambios. Una situación similar presenta Robert Allison et al. (6), al estudiar el efecto de 5 variables: $kappa$, múltiplo de cloro, sustitución, temperatura y tiempo que los efectos de la temperatura y tiempo resultan despreciables

frente a las 3 restantes variables. Todos los casos corresponden a experiencias de laboratorio, en que se utiliza pulpa lavada en el laboratorio, por lo que no puede apreciarse efecto del arrastre de licor negro.

Antecedentes Planta Arauco

Línea 1 (L1): produce pulpa Kraft blanqueada de pino o eucalipto con capacidades de 600 y 800 (ADt/d) respectivamente, realizándose una cocción convencional en 7 reactores discontinuos. El blanqueo puede ser del tipo convencional o ECF, teniéndose las siguientes secuencias:

Pino: $O(C_{90}D_{10})E_{OP}D_1E_2D_2$ (estándar)

Eucalipto $O(C_{70}D_{30})E_{OP}D$ (estándar) o $ODE_{OP}D$ (ECF)

Línea 2 (L2): produce pulpa kraft blanqueada de pino con una capacidad de 1330 (ADt/d), realizándose una cocción modificada (MCC) en un reactor continuo. El blanqueo puede ser del tipo convencional o ECF, teniéndose las siguientes secuencias:

Estándar: $O(C_{70}D_{30})E_{OP}D_1E_2D_2$ ECF: $ODE_{OP}D_1E_2D_2$.

Procedimientos y análisis utilizados

Los muestreos realizados involucran simultáneamente las áreas de blanqueo *Línea 1*, *Línea 2* y *efluentes*. Los puntos de muestreo corresponden a los estanques de sello de las 2 primeras etapas de blanqueo y la pulpa que ingresa a blanqueo (véase Fig. 1), además de la entrada a laguna de tratamiento, para el área de efluentes (considerando que se trata de un sistema unificado de tratamiento para ambas líneas de producción).

Análisis de color: El procedimiento corresponde a la norma ABCP 15 (7)

Análisis de DQO: El procedimiento corresponde a la norma SCAN-C18 (8)

Para conocer los valores de otras variables puede recurrirse a la información registrada en planta, ya sea las planillas de operación o el sistema de control distribuido (DCS), con lo cual puede llegar a tenerse los flujos de efluente (desde un balance de materia), además del registro de kappa y dosificación de cloro.

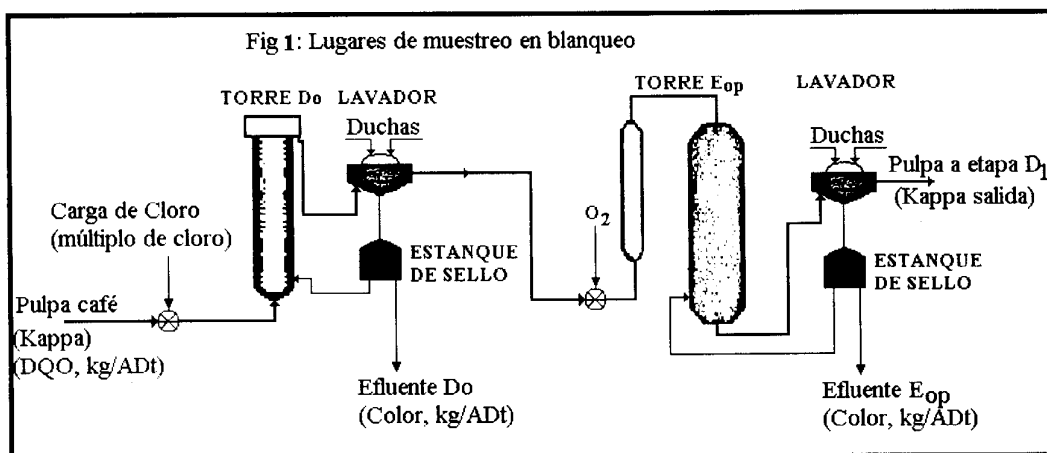


Fig 1: Lugares de muestreo en blanqueo

Resultados

Aporte del color de blanqueo al color total

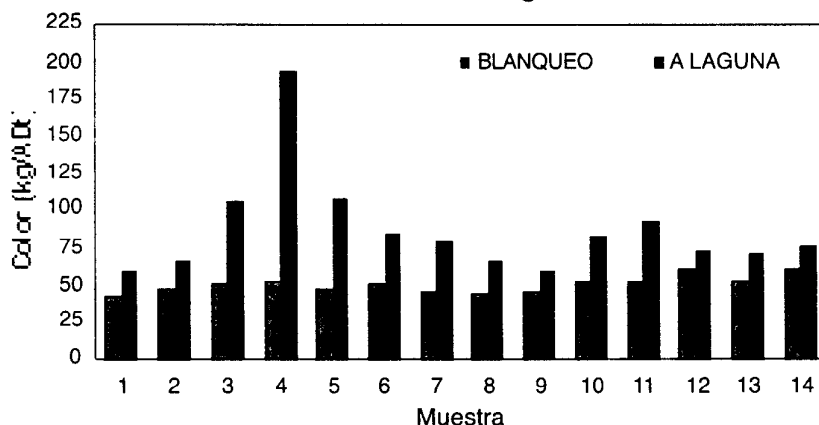
El muestreo se realiza 1 vez por turno (3 turnos por día) durante un periodo de 7 días, con una diferencia de 2 horas entre la muestra a la entrada de la primera torre y las muestras de filtrados.

Para el estudio se realizan 2 muestreos que involucran los distintos tipos de producción de ambas líneas, sin

embargo, para facilitar su comprensión, se presentan los resultados de un solo muestreo, que corresponde a L1 producción Eucalipto-estándar y L2 producción Pino-estándar y, en particular, se presenta el análisis de blanqueo de L2 producción Pino-estándar (L2-STD)

El aporte del color de blanqueo de ambas líneas, al color total del efluente (medido a la entrada de laguna de tratamiento), corresponde a la Fig.2

Fig. 2: Aporte del color de blanqueo al color a la entrada a laguna



Correlaciones para color de blanqueo

A modo de simplificación, se adopta una nomenclatura para el color y las variables de proceso de blanqueo.

Tabla 1: Simbología utilizada en las correlaciones

Símbolo	Significado
y	Color total de planta de blanqueo, kg/ADt
Kappa	Kappa al ingreso a blanqueo.
MCl ₂	Múltiplo de cloro
DQO	DQO de la pulpa al ingreso a blanqueo, kg/BDt
Δ Kappa	Diferencia de kappa entre entrada y salida del blanqueo
K ₀ ,K ₁ ,K ₂ ,K ₃	Coefficientes de las correlaciones (todos parámetros constantes)
F.O.	Sumatoria del cuadrado del error
r ²	Coefficiente de correlación
F _o	Prueba estadística F.

Para la forma de las correlaciones se adoptan las propuestas por literatura (4,6) añadiendo la variable DQO, además se agregan 2 formas no lineales (véase tabla 2). El ajuste se realiza por optimización de los parámetros que minimizan el cuadrado del error entre la ob-

servación y el valor esperado según la correlación. Tal optimización se realiza por el método de gradiente conjugado, con un valor de tolerancia de 0.00001 entre iteraciones.

Tabla 2: Correlaciones probadas

Correlación	Forma
CORR1	$y=k_0+k_1 \cdot \text{Kappa}+k_2 \cdot \text{MCl}_2$
CORR2	$y=k_0+k_1 \cdot \text{Kappa}+k_2 \cdot \text{MCl}_2+k_3 \cdot \text{Kappa} \cdot \text{MCl}_2$
CORR3	$y=k_0+k_1 \cdot \text{Kappa}+k_2 \cdot \text{MCl}_2+k_3 \cdot \text{DQO}$
CORR4	$y=k_0+k_1 \cdot \Delta \text{Kappa}+k_2 \cdot \text{MCl}_2$
CORR5	$y=k_0+k_1 \cdot \Delta \text{Kappa}+k_2 \cdot \text{MCl}_2+k_3 \cdot \Delta \text{Kappa} \cdot \text{MCl}_2$
CORR6	$y=k_0+k_1 \cdot \Delta \text{Kappa}+k_2 \cdot \text{MCl}_2+k_3 \cdot \text{DQO}$

A continuación, se presentan los coeficientes de las correlaciones propuestas, además se presentan la gráfica donde pueden visualizarse el valor observado

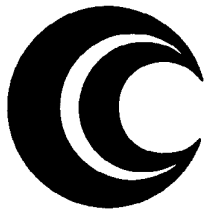
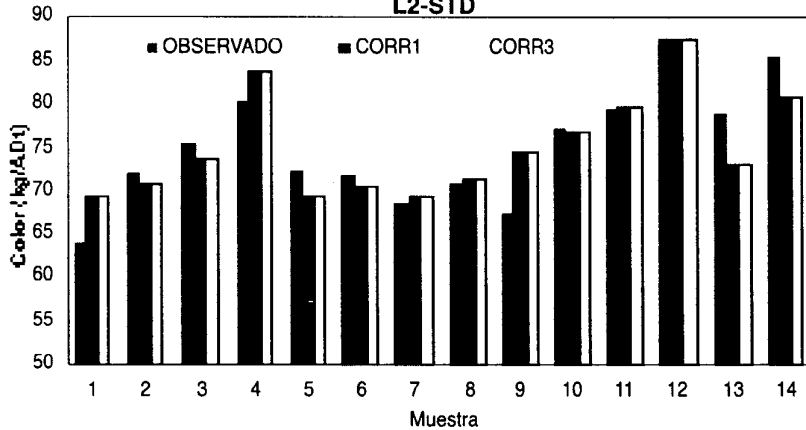
y las estimaciones de las correlaciones 1 y 3 (para simplificar el gráfico, además de ser las formas propuestas en literatura).

Tabla 3: Coeficientes para L 2-STD

CORR	k0	k1	k2	k3	F.O.	r ²	Fo
CORR1	27.7	0,0	255,9	0,0	166,1	0,73	15,02
CORR2	14,9	0,9	328,0	-4,6	166,0	0,73	9,11
CORR3	28,1	0,0	254,7	0,0	166,1	0,73	9,11
CORR4	38,6	-0,6	242,9	0,0	162,8	0,74	15,44
CORR5	27,5	0,3	304,9	-4,9	162,6	0,74	9,36
CORR6	38,5	-0,6	243,3	0,0	162,8	0,74	9,35

Fo(0,01, 2,14) =6,51 y Fo(0,01,3,14)=5,56

Fig. 3: Estimaciones de color blanqueo (kg/ADt) para L2-STD



Convert S.A.

Insumos para Industrias de Celulosa, Papel y Convertidores

SANTIAGO
Santa Magdalena 75, Of.1202
Casilla 519-V Correo 21
Fonos: 3347099 -234 3444
334 7097 Fax: 231 5144
e-mail: convert@ctcinternet.cl

CONCEPCION
Angol 436, Of. 706
Fono: (41) 523089
Fax: (41) 523093

Especialidades Químicas para Industrias de Papel Tissue
QUAKER CHEMICAL B.V., Holanda

Discos enteros y segmentados, Guarniciones Cónicas para Refinadores, BRUNO, Brasil.

Fiebras Húmedas, Telas Secadoras y de Formación, FELTRI MARONE, Italia.

Resinas y Adhesivos para Industrias de Papel y Celulosa, WIPAC, Italia.

Especialidades Químicas para Industrias de Celulosa y Papel
SERVO B.V., Holanda

Elementos Cerámicos de desgote para mesa plana, CERASIV Feldmuehle, Alemania.

Encolantes Sintéticos para Size Press y Dispersiones Encolantes para masa, VAN BAERLE & CIE, Alemania.

Prensas de tornillo de alta consistencia para pasta de Celulosa, OPTIMUM FILTRATION, Canadá.

Ceras Compuestas y Adhesivos termofusibles para Industrias de Secadoras, PARAMELT, Alemania.

Elementos de desgote para mesa plana en polietilenos cerámicos WEFAPRESS, Alemania.

Equipos Clasificadores Fibra, Centricleaners y Filtros Presurizados, FIEDLER, Alemania.

Raspadores y Portaraspadores KANENG IND, Canadá.

Mallas metálicas y no metálicas para lavado de fibras para Filtros, WIRETEC, Brasil.

Canalones para el transporte de pasta de celulosa, WIPAC, Italia.

Blanqueos de laboratorio

Con el fin de verificar las estimaciones de las correlaciones, se realizan ensayos que simulan las condiciones tanto de reacción como de lavado, especialmente para Línea 2, se tienen las condiciones

mente esta última operación, en la cual se genera el efluente de la etapa (como referencia, véase Fig. 4)

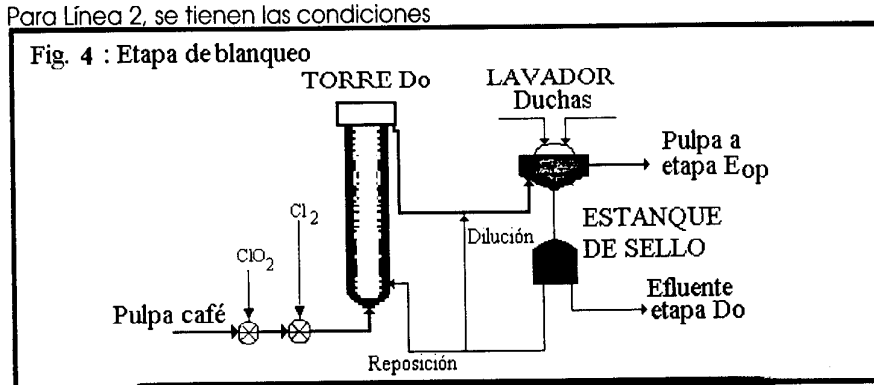


Tabla 4: Condiciones de lavado y recirculación de filtrados para Línea 2.

Etapa Filtrado	Función	Objetivo (Criterio)	Cantidad, (lt) ^(*)	
Do	Etapa Do	Reposición	Llevar a consistencia de 10% para reacción	1,5
	Etapa Do	Dilución	Llevar a consistencia de 1,2% para lavado	20
	Etapa D1	Duchas	Factor de dilución ≈ 6 (m ³ /ADt)	1,5
Eop	Etapa E2	Reposición	Llevar a consistencia de 10% para reacción	1,5
	Etapa Eop	Dilución	Llevar a consistencia de 1,2% para lavado	20
	Etapa E2/Agua	Duchas	Factor de dilución ≈ 6 (m ³ /ADt)	0,75 / 0,75

(*) Para 250 (g) secos de pulpa a blanquear

Tabla 5: Características de la pulpa, múltiplo de cloro y color (kg/ADt) de laboratorio y correlación (CORR1).

Blanqueo	Kappa	DQO (kg/BDt)	Múltiplo de cloro	Laboratorio,	Correlación
L2-STD (1)	15,7	6,11	0,18	73	74
L2-STD (2)	15,7	6,11	0,22	81	85

Conclusiones y discusiones

Se verifica que el blanqueo es el principal aporte de color al efluente de la planta, llegando al 65%. Aunque deja de manifiesto la sensibilidad de la medición de color ante derrames o fugas en áreas de proceso.

Considerando las limitaciones en cuanto a la representatividad de las variables a correlacionar (proceso continuo con elevados tiempos de residencia), se aprecia un comportamiento aceptable de las correlaciones, con diferencias respecto al observado, que no superan al 10%.

Para todas las combinaciones de producción de ambas líneas, al comparar CORR1 y CORR3 no se aprecia una importante participación de la variable DQO, aunque merece revisión la técnica utilizada en su medición.

Un adecuado diseño de la simulación de laboratorio permite verificar satisfactoriamente las correlaciones de blanqueo.

Las correlaciones de blanqueo permiten realizar estimaciones de color a la entrada a laguna, considerando que todas las fluctuaciones de color a laguna sean responsabilidad exclusiva del blanqueo. Aunque estas estimaciones serían útiles sólo como referencia para las combinaciones de producción estudiadas.

Referencias

- Braasch D., Winter R., Tappi J. 81(7)149-156 (1998)
- Dence C., Reeve D., *Pulp Bleaching - Principles and Practice*, TAPPI PRESS (1993)
- Prýke D., Ellender R., P&P Can. 95:6 T230 (1994)
- Tsai T., Phillips J., Tappi J. 77(8)149-157 (1994)
- Colodette J., Robles Y., *Celulosa y Papel* 14(5) (1998)
- Allison R., McFarlane., *Appita* 43(4)289-294 (1990).
- ABCP 15, Associação Brasileira de Celulose e Papel (1987)
- SCAN-C18, Scandinavian Pulp, Paper and Board (1991)