



ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



# Desilicación de lejías negras procedentes del pasteado semiquímico de paja de cereal

---

Proyecto Fin de Carrera

Ingeniería Técnica Industrial, especialidad en Química Industrial

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente,  
Grupo de Procesos Termoquímicos



**GPT**  
Thermo-Chemical  
Processes Group

Autor: **Francisco Javier Bentué Garcia**

Director: **Fernando Bimbela Serrano**

Ponente: **José Luis Sánchez Cebrián**

**Curso 2010-2011**

**Marzo de 2011**



A mis padres, mi hermana Beatriz, e Irene





ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



# ÍNDICE

---

## Desilicación de lejías negras procedentes del pasteado semiquímico de paja de cereal

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente,  
Grupo de Procesos Termoquímicos



**GPT**  
Thermo-Chemical  
Processes Group



# Índice de contenidos

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
2.	ANTECEDENTES .....	5
2.1	LA INDUSTRIA PAPELERA.....	5
2.1.1	Consumo de papel.....	5
2.1.2	Alternativas para la obtención de la fibra virgen.....	5
2.2	PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE PASTA DE PAPEL.....	7
2.2.1	Procesos físicos.....	8
2.2.2	Procesos químicos.....	9
2.2.3	Procesos semiquímicos.....	11
2.2.4	Lejías negras.....	12
2.3	PROCESOS DE VALORIZACIÓN DE LEJÍAS NEGRAS.....	12
2.3.1	Combustión de lejías negras.....	13
2.3.2	Alternativas de futuro a la combustión de lejías negras.....	13
2.4	LA LIGNINA.....	14
2.5	PROCESOS DE DESILICACIÓN DE LEJÍAS NEGRAS.....	15
2.5.1	Estudios previos.....	17
2.5.2	Agente desilicante: CO <sub>2</sub> .....	18
3.	MÉTODO EXPERIMENTAL .....	23
3.1	MATERIA PRIMA Y REACTIVOS EMPLEADOS.....	23
3.2	BREVE RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	23
3.3	ESTUDIO PRELIMINAR. SISTEMA EXPERIMENTAL A: REACTOR DE BORBOTEOS.....	24
3.4	SISTEMA EXPERIMENTAL B: REACTOR "TIPO TANQUE", BSTR.....	26
3.4.1	Desilicación con CO <sub>2</sub> puro.....	27
3.4.2	Desilicación con mezcla sintética de gases de combustión.....	29
3.4.3	Reactivo de SPECCEL.....	30
3.5	SISTEMA EXPERIMENTAL C: REACTOR DE COLUMNA CON RELLENO, SCRUBBER.....	32
3.6	RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS EFECTUADOS.....	35
3.7	MEDIDAS ADICIONALES.....	38
3.7.1	Demanda química de oxígeno, DQO.....	38
3.7.2	Espectrometría de Emisión Óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	38
4.	RESULTADOS .....	41
4.1	ESTUDIO PRELIMINAR.....	41
4.2	REACTOR BSTR.....	43
4.2.1	Parte 1: experimentos con CO <sub>2</sub> y lejía negra fresca.....	43
4.2.2	Parte 2: experimentos con CO <sub>2</sub> y lejía negra fresca.....	49
4.2.3	Parte 3: experimentos BSTR_SIM_1, BSTR_SIM_2 y BSTR_SIM_3.....	54
4.2.4	Comparación entre experimentos realizados con CO <sub>2</sub> puro y gas simulado de combustión.....	60
4.3	REACTOR DE COLUMNA CON RELLENO.....	62
4.3.1	Comparación entre el reactor BSTR y la columna de relleno.....	66
4.4	ESTUDIO DE LA DESILICACIÓN CON REACTIVO "SPECCEL".....	69
4.4.1	Comparación entre la utilización del reactivo líquido de SPECCEL y la mezcla de gases de combustión, para el reactor BSTR.....	75
4.5	COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	78
5.	CONCLUSIONES.....	81
6.	TRABAJOS FUTUROS.....	85
	BIBLIOGRAFÍA.....	89
	ANEXOS.....	93
	ANEXO I. CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS DE COMBUSTIÓN DE LIGNINA.....	95
	ANEXO II. CALIBRACIÓN DEL CONTROLADOR Y MEDIDORES DE FLUJO MÁSSICO.....	97





ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



# MEMORIA

---

Desilicación de lejías negras procedentes del  
pasteado semiquímico de paja de cereal

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente,  
Grupo de Procesos Termoquímicos



**GPT**  
Thermo-Chemical  
Processes Group



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



## **1. Introducción y Objetivos.**

El presente proyecto ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente de la Universidad de Zaragoza, y en colaboración con la empresa Straw Pulping Engineering S.L. Dicha colaboración se enmarca en una línea de investigación basada en el aprovechamiento de residuos agrícolas y/o especies vegetales no madereras para la elaboración de la pasta o pulpa papelera, materia a partir de la cual se puede fabricar papel y cartón. Estos materiales sustituyen a la madera como materia prima, lo que además supone una gran ventaja medioambiental.

Existen distintos procesos en la industria papelera para la producción de la pasta de papel destacando, entre otros, el proceso de pasteado semiquímico con NaOH. En dichos procesos normalmente se obtienen, por un lado, la pasta de papel, y por otro los licores agotados de cocción, o lejías negras. Las lejías negras son disoluciones acuosas complejas que contienen los reactivos empleados en la cocción de la materia prima junto con compuestos orgánicos e inorgánicos liberados en la cocción de dicha materia prima: lignina, polisacáridos, compuestos poliméricos de bajo peso molecular, y diversas sales y elementos disueltos o en suspensión (1).

Estas lejías, si bien son biodegradables, por su toxicidad, consumo de oxígeno, poder de enturbiamiento 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 para su posterior aprovechamiento, empleando para ello métodos que sean rentables (2).

El posterior tratamiento de las lejías negras presenta una gran dificultad en las materias fibrosas de origen no maderero, debido principalmente a la presencia de gran cantidad de sílice, que se transfiere al licor durante la digestión.

La existencia de sílice en la lejía negra dificulta su concentración, ya que hace aumentar su viscosidad de manera exponencial, dificultando su fluidez a valores altos de concentración. Ello origina graves problemas operacionales si se intenta alimentar directamente en las calderas de recuperación convencionales para su posterior valorización energética.

Por consiguiente se hace necesario un tratamiento para retirar la sílice sin precipitar la lignina, de forma que sea posible utilizar las lejías negras. Existen algunos estudios previos que han mostrado que la desilicación es técnicamente viable mediante acidificación débil de la lejía para precipitar la sílice, si bien en dichas referencias se detectó la ausencia de un estudio sistemático destinado a la mejora de la transferencia de materia gas-líquido con objeto de mejorar la eficiencia del proceso. Por otra parte, existe una empresa (SILOXY) que comercializa una tecnología basada en el empleo de CO<sub>2</sub> puro proveniente de la combustión de lejías con oxígeno puro, lo que encarece el proceso e incrementa además los riesgos para la seguridad.

Todas las publicaciones encontradas acerca del tratamiento de desilicación de lejías negras relatan las dificultades encontradas durante el proceso, bien por la formación de espumas durante la reacción, bien por lo difícil de retirar la sílice del medio de reacción (3) (4) (5) (6) (7).

El presente proyecto tiene como objetivo principal el estudio de la desilicación de lejías negras producidas como subproducto en el proceso de pasteado semiquímico de paja de cereal, con objeto de permitir la valorización energética de dichas lejías mediante su combustión en las calderas de recuperación que se emplean habitualmente en la industria papelera.

Para la consecución del objetivo principal del presente proyecto se han establecido, además, los siguientes objetivos parciales:

- Diseño, construcción y puesta a punto de tres instalaciones experimentales diferentes, empleando tres tipos de reactores distintos, véase, de borboteo, BSTR y de columna con relleno.
- Estudio de distintas alternativas de desilicación mediante el empleo de distintos agentes desilicantes, como dióxido de carbono, puro o procedente de la combustión, y un reactivo líquido con poder desilicante suministrado por la empresa SPECCEL.
- Caracterización de las lejías negras antes y después del tratamiento de desilicación, mediante mediciones de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y de viscosidad a distintas concentraciones.

# CAPÍTULO 2

# ANTECEDENTES



## **2. Antecedentes**

### **2.1 La industria papelera.**

La industria papelera engloba tres tipos de procesos industriales diferentes, pero relacionados entre sí. El primero de ellos sería el proceso de obtención de la pulpa, encargado de la producción y refinado de la materia prima para ser utilizada en el segundo proceso, el de la manufactura del papel. Su fin industrial es la producción de este material a partir de la citada pulpa. El tercer proceso relacionado es la del reciclaje del papel y otros productos derivados de la celulosa, cada vez con mayor protagonismo.

La materia prima para la producción de papel es la celulosa, en forma de fibra. Existen diferentes vegetales de los cuales se puede extraer esta materia prima para su aprovechamiento en el sector papelerero, como la madera, paja, esparto, bagazo y el bambú, entre otros. De todas estas fuentes, la madera es la más importante, ya que puede ser convertida mediante cualquiera de los diversos métodos de fabricación de pasta, y al mismo tiempo los usos finales de esta pasta son mayores que los de cualquier otra materia fibrosa (8).

En la actualidad, la creciente introducción del papel reciclado dentro del ciclo productivo de la pasta y el papel, está suponiendo un importante beneficio para el medioambiente. A pesar de esto, sigue siendo necesario producir una gran cantidad de pasta virgen, ya que las fibras del papel reciclado se van degradando con cada nuevo ciclo de recuperación y transformación, necesitando la incorporación de grandes cantidades de pasta nueva en el ciclo de producción (9).

#### **2.1.1 Consumo de papel.**

Pese a las predicciones de disminución en el consumo de papel con el auge de la era electrónica, lo cierto es que su consumo está alcanzando niveles extraordinarios, y se ha estimado que tal incremento continuará en las próximas décadas. A comienzos del siglo XXI el consumo global de papel se calculaba en 300 millones de toneladas anuales. En el 2005 había aumentado a 366, y se estima que para el año 2020 alcanzará los 566 millones (10). Este auge del papel ha propiciado el aumento de la celulosa como uno de los principales productos forestales, y está motivando en la actualidad también la aparición de nuevas zonas productoras.

Los actuales índices de consumo pueden suponer un problema medioambiental serio a medio-largo plazo en la medida en que convierten a la industria papelera en una gran consumidora de los recursos naturales y la tala de árboles está provocando problemas ecológicos importantes.

#### **2.1.2 Alternativas para la obtención de la fibra virgen.**

La industria papelera se encuentra inmersa en una constante renovación tecnológica, derivada de la competencia que se ha desarrollado por la

globalización del mercado, costes de energía y escasez de materias primas. Los objetivos se centran en una mayor eficiencia energética, cumplimiento del Protocolo de Kyoto y disminución de la dependencia de las fibras madereras. Esto es, la investigación en otras fuentes naturales no procedentes de la madera para la obtención de la pulpa del papel (11).

España era en el año 2003 el sexto productor de papel de la Unión Europea, contando con 132 fábricas de papel y 15 plantas de celulosa (12). Una parte importante de la industria se dedica a la fabricación de cartón para embalaje. Este sector emplea como materia prima una media de 8 toneladas de papel recuperado y 2 de pasta virgen para la producción de 10 toneladas de papel nuevo que se fabrica para envases y embalajes.

La tendencia actual a la sustitución de fibra virgen maderera por fibra de papel recuperado ha propiciado un gran aumento de los precios de esta materia prima en los mercados internacionales. Se está viviendo una etapa de escasez de papel reciclado debido al fuerte incremento de la demanda por parte de los países de Europa del Este, y sudeste asiático, principalmente China (13). Esta última ha absorbido una parte importante del papel, para ser reciclado allí, con unos costes mucho más bajos que en otros países, gracias a la enorme diferencia en salarios y la deficiente protección del medio ambiente.

Ante la escasez de papel reciclado, y el aumento de precios por la competencia, surge la necesidad de nuevas vías de obtención de fibra, como pueden ser el aprovechamiento de determinados tipos de residuos agrícolas (paja de cereales, sarmiento de vid, bagazo de caña de azúcar, matas de tomate, algodón...) o de cultivos de rápido crecimiento como el *Miscanthus giganteus* (13).

La materia prima más empleada actualmente para la fabricación de papel sigue siendo la madera, y le sigue la fibra reciclada (38%). Sólo un 11.2% del papel fabricado procede de fuentes no madereras. Las fibras de origen vegetal no madereras están aún muy lejos de su potencial (14), aunque desde hace años se vienen haciendo pruebas que están permitiendo el diseño y la construcción de plantas industriales para la producción de pasta de papel a partir de, por ejemplo, la paja de arroz (15). En la Figura 2.1 se puede comprobar que la tendencia a finales del siglo XX, muestra un aumento progresivo del consumo de fuentes de no madereras para la producción de la pulpa o pasta de papel, tendencia que también se ha mantenido en la primera década del siglo actual.

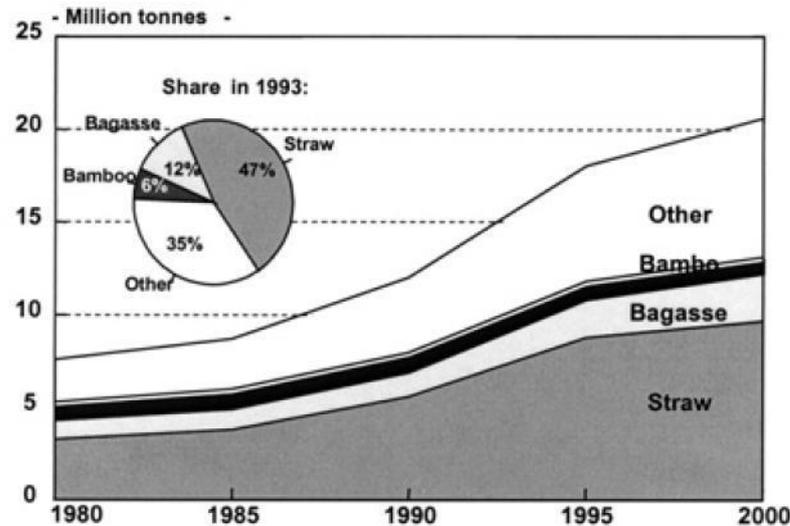


Figura 2.1. Consumo de pulpa no maderera en la producción de papel. Adaptado de (16).

Así pues, el cultivo de especies vegetales y el aprovechamiento de residuos agrícolas, tales como la paja de cereal, tomate, bagazo o bambú, y su posterior aprovechamiento para la producción de la pasta papelera, puede constituir una alternativa viable como sustitución al uso de fibras madereras.

## **2.2 Procesos de producción de pasta de papel.**

La producción de la pasta de papel engloba varias etapas bien diferenciadas, tales como: procedimientos de preparación de las materias primas, procesos de fabricación de pasta, procedimientos de operación de fabricación y tratamiento del papel (desintegración, depuraciones, clarificaciones, bombeo, drenaje, prensado, secado, corte-peso y medida, intercambio de calor en el aprovechamiento de vapor) (8).

La obtención de pasta de celulosa se basa en la separación de las fibras naturales (compuestas básicamente por celulosa) por medios mecánicos o físicos (mediante la acción de molinos y refinadores) y/o químicos (disolviendo la lignina que mantiene unidas a las fibras utilizando algunos reactivos químicos, como por ejemplo la sosa). Dependiendo del tipo de proceso que sea aplicado, se obtiene una pasta diferente tanto en contenido, como en posibles futuras aplicaciones de la misma. En la Tabla 2.1 se pueden observar los diferentes tipos de procesos de producción de la pasta papelera, con su breve descripción:

Tabla 2.1. Procesos de producción de la pasta papelera (17)

Proceso	Tipo de pasta	Descripción
Físico	Mecánica	Desfibrado mediante la acción de dos discos que giran en sentido contrario
	Termomecánica	Procedimiento mecánico, con aplicación de calor para debilitar la unión entre fibras
	Termoquímica	Procedimiento mecánico, con adición de agentes químicos y aplicación de calor
Semiquímico	Sulfito neutro (NSSC)	Tratamiento químico (adición de sulfito y bicarbonato sódicos) previo al desfibrado mecánico
	Alcalina	Degradación de la lignina mediante la acción del hidróxido sódico
Químico	<i>Kraft</i> o al sulfato	Degradación de la lignina mediante una mezcla de sulfuro e hidróxido sódicos
	Sulfito	Degradación de la lignina mediante mezclas de sulfito sódico con distintas bases

### 2.2.1 Procesos físicos.

Los procesos físicos dan lugar a la llamada pasta mecánica, utilizada para la producción de papel y cartón de inferior calidad (8).

Existen etapas mecánicas que separan las fibras de la madera mediante abrasión con molienda y desfibrado con refinadores. Estos métodos no consumen agentes químicos, pero son grandes consumidores de energía y producen pulpas con características mecánicas menores; por ello se reservan para productos poco exigentes como el papel de periódicos, el papel de revistas y las capas internas de cartón para envases. No obstante, estas pulpas requieren a veces de la introducción de una baja cantidad de pulpa química en la mezcla para mejorar la calidad del papel (8).

Como procesos o etapas físicas aplicables a la pasta de papel, cabe destacar el refino y el drenaje. Otra operación adicional podría ser el desfibrado.

El refino consiste en una operación de separación mecánica de las fibras celulósicas en unas fibras aún más pequeñas, que previamente se han hecho pasar por un rodillo de prensa. Las máquinas de refino (de disco o cónicas) se encargan de cortar las fibras, aunque se suele reducir al mínimo el corte de la fibra para mantener una alta resistencia del papel.

El drenaje es la operación de secado por la cual, ya sea por gravedad o con el uso de medios mecánicos, se elimina el agua de las fibras de celulosa.

El desfibrado es la generación de superficies rugosas sobre las fibras celulósicas, por acción mecánica, lo que le confiere resistencia al futuro papel.

### 2.2.2 Procesos químicos.

Los procesos químicos constituyen el grueso de los procedimientos para la producción de las pastas celulósicas. De ellos, el proceso *Kraft* alcalino y el proceso al sulfito (ácido) son los más empleados, siendo el primero el de mayor importancia a nivel mundial y nacional, dado que permite el uso de cualquier tipo de madera. En España, el 100% de las pastas químicas y el 84% del total de las pastas se obtienen a partir del proceso *Kraft* (18), habiendo desaparecido en su totalidad el proceso al sulfito debido a los problemas medioambientales.

#### Proceso Kraft

En la cocción del proceso *Kraft* las astillas se tratan con una disolución de hidróxido sódico (NaOH) y sulfuro sódico (Na<sub>2</sub>S) llamada *lejía blanca*. El sulfuro de sodio es incorporado bajo la forma de sulfato de sodio en el proceso de regeneración del licor de cocción, por lo cual la pulpa *Kraft* suele llamarse “pulpa al sulfato”. Gracias a estos agentes químicos, que degradan la lignina y hacen aumentar el número de puentes de hidrógeno entre las fibras celulósicas, la pasta química *Kraft* presenta mayor resistencia al rasgado y a la ruptura por tracción que los otros tipos de pulpa.

La digestión de los reactivos en dicha lejía tiene lugar a 170°C, siendo un parámetro crítico a controlar, ya que aumenta la velocidad de deslignificación (18). Otro parámetro a tener en cuenta es la cantidad de álcali en la cocción, que por encima del 20% produce una disminución del rendimiento y de la pasta.

Las concentraciones de especies iónicas presentes en la lejía de cocción están determinadas por las siguientes condiciones de equilibrio:



El procedimiento de recuperación de los reactivos (NaOH y Na<sub>2</sub>S) está constituido por las siguientes operaciones:

1. Concentración de la lejía negra
2. Incineración de la lejía negra concentrada
3. Disolución de los productos recuperados (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>S) y adición a la disolución de CaO
4. Caustificación
5. Separación del CaCO<sub>3</sub> y regeneración del CaO por calcinación

Las pérdidas de reactivos en el ciclo se compensan añadiendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el horno de recuperación. La disolución resultante, llamada lejía verde, es necesario someterla a caustificación para transformar el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en

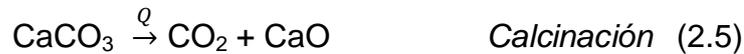
NaOH, el agente activo de la cocción. Por ello se añade CaO, procedente de un horno de cal, con lo que tiene lugar la siguiente reacción:



De esta manera se favorece la disolución del óxido de calcio y la subsiguiente reacción de caustificación:



El precipitado de  $\text{CaCO}_3$  formado se separa del líquido (ahora denominado *lejía blanca*), se lava para recuperar reactivos, se seca y se lleva al horno de cal, donde se calcina para recuperar el CaO y reutilizarlo en la caustificación.



Una vez retirado el  $\text{CaCO}_3$  y otras impurezas de la lejía blanca, ésta se emplea de nuevo en la cocción de la madera, con lo que se cierra el ciclo de aprovechamiento de los reactivos, representado en la Figura 2.2:

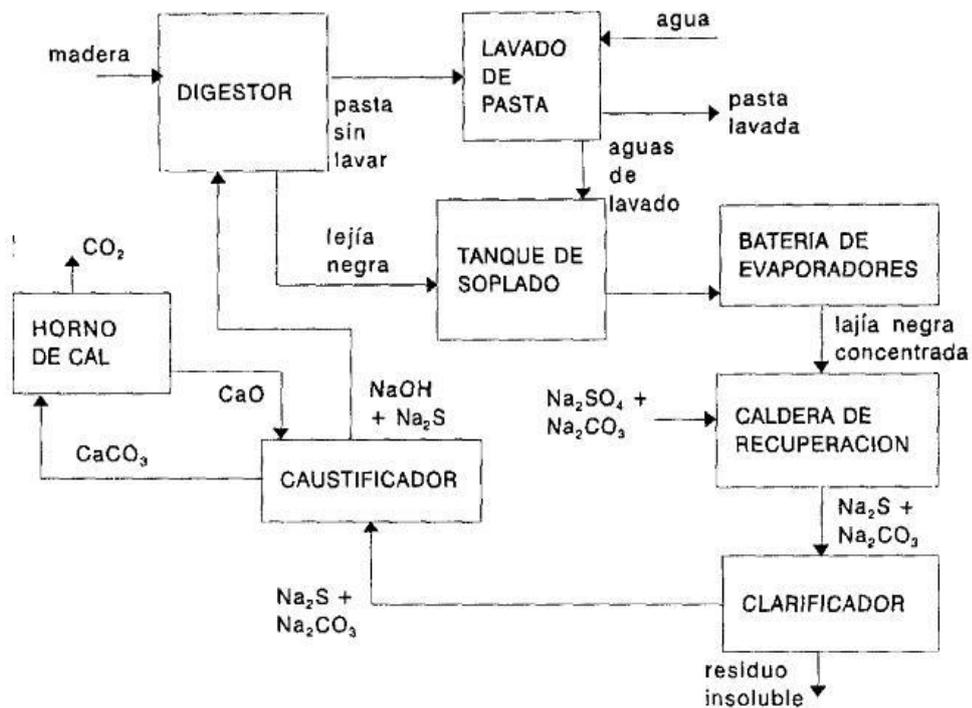


Figura 2.2. Ciclo descriptivo del Proceso Kraft (18)

La pasta *Kraft* tiene como característica más destacada su gran resistencia mecánica, que la hace adecuada en papeles para cartón y embalajes. Esta característica, junto con la posibilidad de recuperar los reactivos químicos de cocción, son las grandes ventajas de este proceso. En contrapartida, produce una pasta más oscura que las pastas al sulfito, y por tanto su blanqueo es más costoso (18).

### 2.2.3 Procesos semiquímicos.

Los procesos de producción de pulpa de papel por medios semiquímicos utilizan tanto etapas de químicas como etapas de procesado mecánico. Los dos tipos de tratamientos son complementarios y aúnan en la pasta final las ventajas de las pastas químicas y de las mecánicas.

De entre los procesos semiquímicos, cabe destacar el que emplea NaOH como agente diluyente para la etapa de la digestión. El proceso “a la sosa” es el más antiguo y simple de todos los procesos de pasteados que se conocen, y puede utilizarse para tratar tanto especies madereras como para diversas materias primas alternativas: residuos agrícolas, residuos agroalimentarios, residuos forestales y vegetales alternativos leñosos o herbáceos de crecimiento rápido, etc. (19)

En este proceso, la lejía de cocción es una disolución de hidróxido sódico, y las pastas obtenidas se caracterizan por la presencia de fibras cortas, fácilmente blanqueables y además, se obtiene un residuo líquido denominado “lejía negra”, que contiene productos de degradación de la lignina y de la hidrólisis de la celulosa, constituidos principalmente por sales sódicas de ácidos orgánicos complejos, y exceso de sosa. Estas lejías negras deben ser sometidas a un proceso de depuración y recuperación de reactivos con la finalidad de reutilizarlas en nuevos procesos de cocción, así como evitar el problema de contaminación que supondría su vertido a aguas naturales.

El proceso consta de una serie de operaciones, algunas de ellas comunes a los distintos procesos de pasteado químicos, que tienen la finalidad de preparar o acondicionar las materias primas (limpieza o depuración para eliminar materiales extraños, descortezado o desfibrado, troceado o reducción de su tamaño para obtener astillas, etc.). A continuación se procede a la etapa de pasteado propiamente dicho en el que la materia prima convenientemente preparada se pone en contacto, en el reactor de digestión, con la lejía de cocción a una temperatura y tiempo fijados previamente. De esta manera se consigue la separación de la celulosa y la lignina. Posteriormente, el material sólido procedente de la cocción se lava y se escurre con la finalidad de eliminar los restos de lejía residual que pueda quedar impregnando esta fracción sólida. De esta manera se obtiene una pasta celulósica cruda que puede ser utilizada como tal o bien ser blanqueada y/o refinada, si la exigencia del producto final así lo requiere. Por otro lado, la fracción líquida residual o lejía negra es enviada a la sección de recuperación y depuración, que consta de diversas etapas u operaciones.

El proceso de pasteado “a la sosa”, se ha empleado para la obtención de pastas celulósicas a partir de muy diversos materiales alternativos a las materias primas convencionales (frondosas y coníferas). Precisamente, a partir de coníferas se ha obtenido la lejía negra utilizada para la elaboración de este proyecto.

#### **2.2.4 Lejías negras.**

Como fruto de la acción del agente químico utilizado en el lejiado se obtiene, por un lado, la celulosa contenida en la materia prima empleada para su posterior uso en la fabricación de papel, y por otro, un producto líquido en el que se encuentra disuelto el reactivo de cocción junto con las fracciones extraíbles del producto de partida, formando lo que se denomina *lejía negra* o *licor negro*.

Así pues, el licor negro es una solución compleja, constituida por varios compuestos orgánicos (lignina, polisacáridos, compuestos resinosos y otros componentes de baja masa molar) e inorgánicos (sales disueltas). La especie maderera o no maderera procesada, y las condiciones de pasteado en el proceso afectarán a la composición química del licor (4).

Uno de los mayores problemas que acarrea el trabajo de estudio de las lejías negras es la formación de espumas en ellas. Esto se debe principalmente a la cantidad de sólidos disueltos, que pueden rodear a las burbujas de aire para disminuir la tensión superficial. Debido a su elevada área superficial, las espumas son termodinámicamente inestables, pero estables cinéticamente (8).

Estas lejías pueden ser dañinas para la calidad del río al que se vierten, pues son tóxicas y poseen un alto consumo de oxígeno y poder de enturbiamiento y sedimentación. Por tanto, interesa recuperarlas para su posterior aprovechamiento, empleando para ello métodos que resulten rentables (2).

Además de la reutilización de los agentes de cocción, el ciclo de recuperación de reactivos permite la eliminación de las lejías negras mediante la combustión de las mismas para producir energía y eliminar un vertido altamente contaminante.

### **2.3 Procesos de Valorización de Lejías Negras.**

Existen diversos procesos de valorización de lejías negras. Entre éstos, cabe destacar los procesos de gasificación, combustión y oxidación, además de la precipitación de la lignina para su posterior uso. De todos ellos, la combustión es, con diferencia, el más empleado, aunque en los últimos años se vienen estudiando nuevas vías de proceso que lo sustituyan en un futuro. Los principales inconvenientes de los métodos distintos de la combustión radican en los bajos rendimientos, la complejidad de la mezcla de productos de reacción y, en ocasiones, el empleo de catalizadores sensibles al azufre presente en algunos tipos de lejía, como por ejemplo, las lejías provenientes de procesos de tipo *Kraft*. No obstante, se han llegado a conseguir rendimientos de reacción de hasta el 50%, para la síntesis de ciertos compuestos en el caso de la precipitación de la lignina (18).

### 2.3.1 Combustión de lejías negras.

Una vez concentradas las lejías hasta valores de concentración en sólidos en torno al 60% en peso, se inyectan en el hogar de una caldera, en el que las materias orgánicas, compuestas preferentemente por C, O y H, a unos 170°C se descomponen con rapidez, transformándose casi el 70% de su peso, en materias volátiles ricas en CO, H<sub>2</sub> e hidrocarburos, (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>), las que, junto con el CO<sub>2</sub> producido y el vapor de agua procedente de la evaporación del líquido, forman una masa gaseosa de bajo poder calorífico y difícil combustión (2).

Las calderas utilizadas para la combustión de la lejía negra se llaman de recuperación, y son diseñadas para quemar combustibles líquidos, ya que la lejía concentrada aún contiene una cantidad considerable de agua.

Por otro lado, la gran cantidad de sílice presente en las lejías procedentes de fuentes no madereras, puede conllevar el problema obstruir los orificios de la caldera de combustión, bajando el rendimiento de la misma y pudiendo llegar a dejarla inservible.

Otro problema que puede tener la combustión de la lejía negra, es si ésta procede de un tratamiento al sulfito, el azufre contenido en ella puede dar lugar a problemas de corrosión ácida en la caldera.

### 2.3.2 Alternativas de futuro a la combustión de lejías negras.

#### A. La gasificación de lejías negras

La gasificación de la lejía negra es un proceso en el cual ésta es parcialmente quemada con una cantidad sustancial de aire o una mezcla de gases (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>...) (18), convirtiendo la materia orgánica presente en la lejía en un gas de síntesis susceptible de ser utilizado como combustible y permitiendo asimismo una recuperación de los productos químicos del proceso.

Los procesos de gasificación de lejías negras pueden agruparse en procesos a alta y a baja temperatura. Los procesos a alta temperatura trabajan por encima de la temperatura de fusión de los sólidos disueltos en el licor y producen el gas de síntesis junto con un producto fundido, fluido; mientras que los procesos a baja temperatura dan lugar a un producto seco, sólido.

Otros estudios han tratado la gasificación de la lejía negra empleando para ello una mezcla de gases de combustión, como pueden ser el CO<sub>2</sub> o el CO (20), dando como resultado una conversión de los sólidos presentes en el licor en función de la concentración de dichos gases, siendo favorable para valores altos de dióxido de carbono y bajos de monóxido. Además, el valor de dicha conversión también se ve afectado por la temperatura de gasificación.

#### B. Oxidación de lejías negras.

El proceso de oxidación presenta similitudes con la gasificación de lejía negra, si bien la diferencia radica en que el gas empleado es un oxidante gaseoso, como por ejemplo el oxígeno, aunque también se han empleado otros

oxidantes como el nitrobenzeno, óxidos metálicos, dicromato y permanganato en medio ácido, cloro, peróxido de hidrógeno...

Esta tecnología ha sido diseñada para eliminar los compuestos orgánicos presentes en el residuo líquido que pueden crear una Demanda Química de Oxígeno (DQO), lo que lleva a una posible destrucción de la molécula de la lignina para dar lugar a otros productos como la vainillina, de gran importancia en la industria alimenticia (18) (21).

El proceso de oxidación de la leña negra tiene una eficiencia muy elevada en el caso de que se use como corriente gaseosa la de los gases de combustión procedentes de una caldera con un exceso de oxígeno, debido a que el calor contenido en dicha corriente se utiliza, en primer lugar, para evaporar el líquido y, posteriormente, para generar el producto final (21).

## 2.4 La lignina.

Las leñas negras procedentes de los procesos de pasteado químico o semiquímico contienen productos de degradación de la lignina (entre 40 y 50% de los sólidos), siendo éstos los compuestos más abundantes de las leñas. La lignina, en su estado natural, es un polímero ramificado y orientado tridimensionalmente que se encuentra en los tejidos de soporte y conducción de los vegetales, representando entre un 20 y un 30% de su peso (18) (22). En la Figura 2.3 se puede observar la unidad estructural monomérica de la lignina.

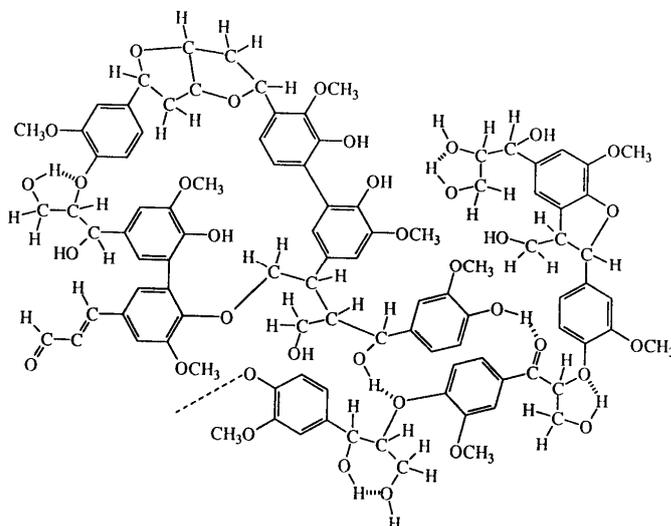


Figura 2.3 Unidad estructural de la Lignina (8)

La lignina contiene varios grupos funcionales, tal y como se aprecia en la Figura 2.3, y, según cuál sea su conformación en la fuente vegetal, la molécula tendrá una disposición espacial diferente, dando lugar a numerosas distribuciones de la lignina. De entre los grupos funcionales, los hidroxilos fenólicos, los hidroxilos bencílicos y los grupos carbonilo se encuentran entre los más importantes para otorgarle a la molécula las características de

reactividad que posee. La ionización de los grupos hidrofílicos es esencial para que la lignina sea soluble en agua, y es un requisito previo para la eliminación de la misma durante la cocción y el lavado de la lejía negra (23).

La reactividad que posee la molécula de la lignina hace que constituya una materia prima y fuente prometedora para la elaboración de numerosos productos en la industria química, tales como alcoholes, azúcares para la industria alimenticia, azúcares para la producción de biofuel por fermentación (24), otros productos intermedios ricos en grupos hidroxilo mediante fraccionamiento químico (25), vainillina (8), numerosos compuesto aromáticos (26), etc.

En la actualidad se está estudiando la aplicación de procedimientos biotecnológicos con los que incrementar el rendimiento de la celulosa en los árboles y la calidad de las fibras de papel, así como disminuir los costes energéticos y químicos en la producción de papel. Por ejemplo, el biopulpeo consiste en la degradación de la lignina antes del pasteo químico mediante un tratamiento biológico con hongos (27).

## **2.5 Procesos de Desilicación de Lejías Negras.**

Como se ha comentado, la presencia de sílice en las fibras no madereras aptas para la producción de pasta de papel (ver Tabla 2.2), causa problemas importantes en el tratamiento de las lejías negras para su posterior valorización mediante combustión en calderas de recuperación, y limita el uso de estas materias primas (28).

Los principales problemas asociados con la presencia de iones silicato en las lejías negras son (21):

- La mala transferencia de calor en las superficies de los evaporadores empleados para la concentración de la lejía.
- Una alta viscosidad de la lejía negra conforme se aumenta su concentración, pues se origina un gran aumento de la viscosidad, como se puede observar en la Figura 2.4.
- La menor conversión del Na(OH) en el proceso de caustificación (ecuación 2.4).
- Otros problemas en los procesos de filtración, lavado y clarificación.
- Además, al ser altamente soluble en disoluciones básicas, su presencia en las lejías negras inhibe la recuperación de los productos químicos en los procesos convencionales (29).

Esos iones silicato presentes en la lejía negra proceden de la fuente no maderera o vegetal empleada para la producción de la pasta de papel, que en proceso de digestión se transfiere al licor. Este tipo de vegetales posee alto contenido en sílice, en forma de SiO<sub>2</sub>, como puede comprobarse en la tabla

2.2, lo que obliga a utilizar un pretratamiento para eliminar la sílice de dichas materias primas, que no es necesario en el caso de la madera (21).

Tabla 2.2. Contenido de  $\text{SiO}_2$  expresado en kg/Tm de residuo seco en fuentes de fibras no madereras

Madera dura de abedul	1
Bagazo	10
Bambú	20-22
Caña	25-50
Paja de trigo	45-80
Paja de arroz	110-160

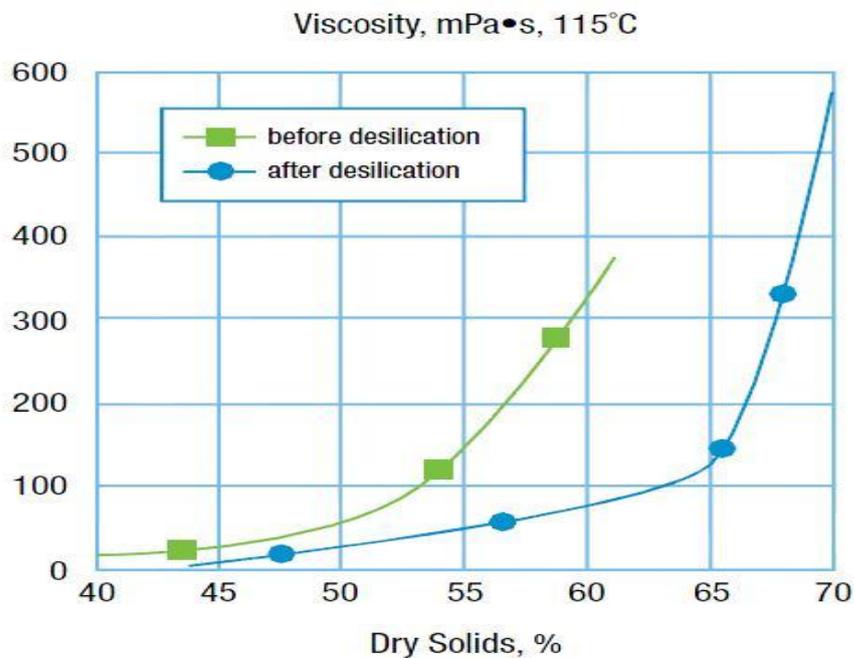


Figura 2.4 Variación de la viscosidad de la leña, antes y después de desilicar (21).

Como puede apreciarse en la Figura 2.4, hay una gran diferencia de viscosidad antes y después de aplicar un tratamiento de desilicación a la leña negra. Para una misma concentración en sólidos, es menor la viscosidad del licor tras ser retirada la sílice.

Durante la concentración del licor negro, el aumento de la cantidad de sólidos cambia su comportamiento reológico, pasando de ser un fluido newtoniano a uno pseudoplástico, extremadamente viscoso (4). Gráficamente, este cambio en el comportamiento se puede apreciar en el punto en el que la curva de viscosidad frente a concentración pasa de ser una línea recta a adquirir la forma de una curva exponencial, lo que describe el rápido aumento en la viscosidad del líquido.

La presencia de la sílice tiene una importante influencia en el comportamiento reológico de la lejía negra, y su retirada supone que para una concentración de sólidos dada la viscosidad del material sea menor (30).

La estrategia más adecuada para precipitar la sílice de las lejías negras es mediante una disminución de la basicidad de la disolución. Cuando el pH de la lejía negra se ajusta a un valor ligeramente básico por la adición de un ácido débil, en dicha disolución el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  disuelto en la lejía libera ácido silícico ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Este ácido forma un hidrogel que precipita como forma coloidal. Es difícil de separar sólo por sedimentación, aunque por calentamiento puede deshidratarse y formar cristales fácilmente filtrables (6).

En la Figura 2.5 puede apreciarse como disminuye el contenido en sílice, en forma de  $\text{SiO}_2$ , con la variación del pH (6):

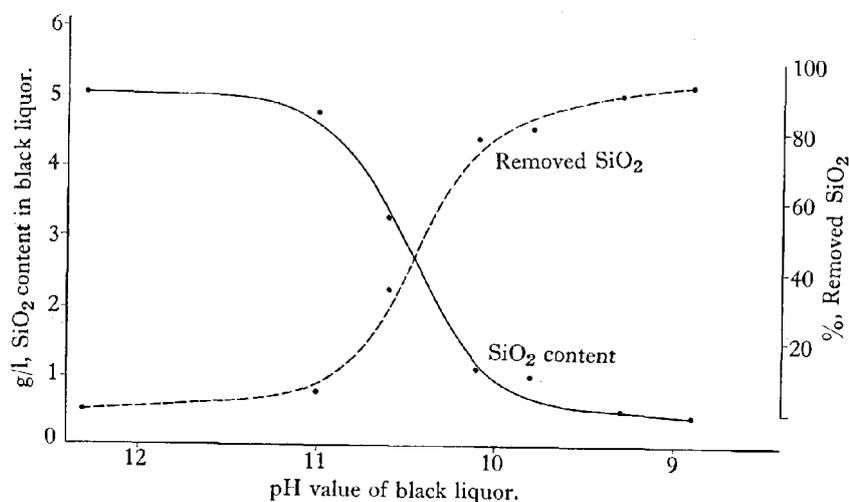


Figura 2.5. Efecto del valor del pH en el contenido de la sílice en la lejía negra (6).

### 2.5.1 Estudios previos.

Se han desarrollado algunos estudios acerca de la desilicación de lejías negras. Entre otros, caben destacar los experimentos desarrollados utilizando dióxido de carbono como agente desilicante, la caustificación en dos etapas, el uso de bases de amonio y potasio, etc. (29). Asimismo, algunos autores han propuesto tratamientos de desilicación previos al pasteado, durante el acondicionamiento de la materia prima, mediante la adición de disoluciones de carbonato de sodio (7) o álcali (31) (32).

El problema a la hora de plantear un proceso de desilicación de lejías negras no reside en la precipitación de la sílice, sino en su posterior filtración y separación física, siendo estas etapas del proceso donde siempre se han encontrado los mayores obstáculos, además de en su propio control (33).

Uno de los estudios más prometedores al respecto fue el llevado a cabo por Gupta (31), en el que se conseguía extraer alrededor del 75% de la sílice procedente del bagazo, que se cocía con una disolución al 2% en  $\text{NaOH}$  y a  $75^\circ\text{C}$ , aunque la cantidad de lignina precipitada era insignificante. A pesar de

los buenos resultados que obtuvieron, nunca llegó a pasar de la etapa del laboratorio (33).

Otro ejemplo es la planta piloto que estuvo operando en Ratka (Hungría) durante varios años, para el tratamiento de paja de arroz (15). A pesar de que conseguía una buena precipitación de sílice, su velocidad de fijación o aglomeración era muy baja y era necesario un proceso de centrifugación. Esta planta piloto tuvo un éxito claro, pero tampoco hubo ninguna comercialización con dicho proceso posteriormente (33).

En la India (34), se diseñó una planta de carbonatación, que trabajaba en tres etapas y conseguía una gran cantidad de precipitados, que podían ser separados por filtración, y que, además, podía emplearse en un rango muy amplio de materiales no madereros. Pero, a pesar de que se lograba retirar un 90% de la sílice, los problemas de formación de espumas y el inadecuado control del pH, contrarrestaban el éxito cuantitativo en la desilicación (33).

Otro estudio propuesto fue la adición de aluminato de sodio o bauxita, de manera que la sílice precipitara como zeolita (35), pero a pesar de que se consiguieron buenos rendimientos en la retirada de sílice y una buena eficiencia, nunca llegó a desarrollarse el proceso con la formación final de aluminosilicatos (33).

### 2.5.2 Agente desilicante: CO<sub>2</sub>.

Para efectuar la desilicación de las lejías negras mediante la disminución del pH se encontraron en la bibliografía estudios anteriores que utilizaban ácidos fuertes como el clorhídrico (HCl) o el sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que bajaban su valor hasta 3 ó 4 unidades, lo que provocaba también la precipitación total de la lignina (8). En cambio, con la utilización de un ácido débil como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se consigue estabilizar el pH en valores ligeramente básicos, que no hacen precipitar la lignina de manera notable (3) (21).

El tratamiento del licor negro con CO<sub>2</sub> para la retirada de sílice ha resultado la aproximación más exitosa a la solución a este problema hasta el momento, junto con la adición de cal, aunque ésta última es menos utilizada (33). Se han realizado estudios en los que el gas concentrado en CO<sub>2</sub> usado en la desilicación es producido en el reactor de oxidación previamente, al quemar la lejía negra con el oxígeno de elevada pureza (en lugar de aire, que tan sólo contiene un 21% de O<sub>2</sub>) en la reacción de combustión (21) (29) (3).

Siguiendo esta estrategia, la empresa Siloxy comercializó una tecnología de plantas para la precipitación de la sílice del licor negro con CO<sub>2</sub>. Para ello, en la desilicación se utilizaba una cantidad sustancial de dióxido de carbono puro, el cual era generado al quemar el propio licor con oxígeno puro. El proceso presentaba ciertas ventajas, si bien tenía el inconveniente de tener que utilizar oxígeno puro en la combustión de las lejías, lo cual supone un incremento de costes junto con los riesgos asociados para la seguridad de la instalación derivados de trabajar con un comburente puro (36) (5).

El estudio sistemático de la precipitación de sílice con dióxido de carbono como agente desilicante de lejías negras en reactores de columna, con burbujeo directo (3) y a alta temperatura es el que ha dado mejores resultados hasta la fecha, mientras que con el uso de reactores de lecho (*Jet Loop Reactor*) (37), a pesar de conseguir un control del pH exacto, se obtenía una mala recuperación de los productos químicos.

La utilización de un ácido débil, que estabilice el pH en valores en torno a 9 ó 10 permite que precipite la sílice junto con una porción mínima de materia orgánica presente en la lejía negra, como la lignina, que comienza a precipitar a pH 12 (8), tal y como muestra la Figura 2.6 (6):

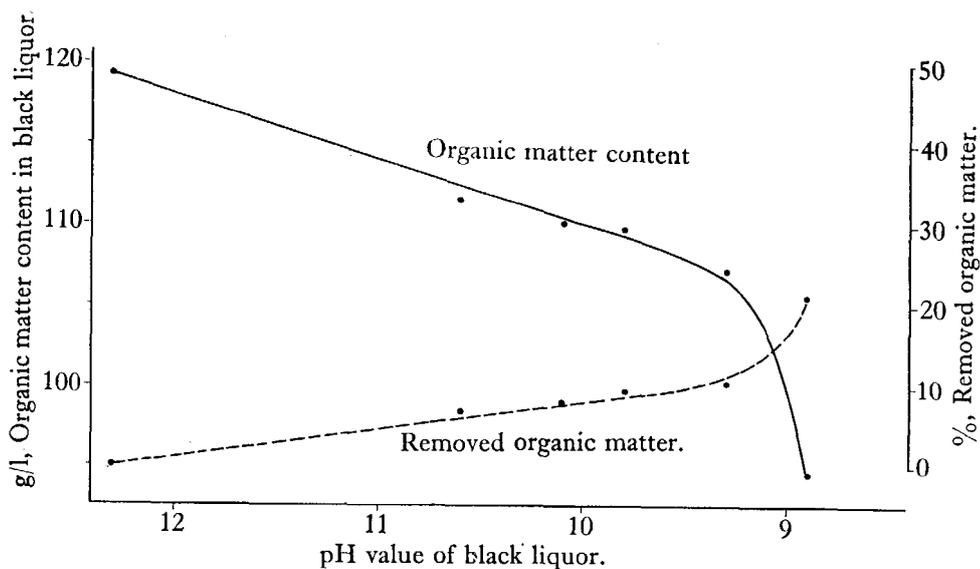


Figura 2.6. Variación de la cantidad de materia orgánica con el pH de la lejía negra (6)

Atendiendo a las variaciones de las cantidades de sílice y materia orgánica presentes y retiradas de la lejía negra, el rango óptimo de pH al que habría que operar sería entre 9,3 y 10,1 (6).

El  $\text{CO}_2$  de baja pureza ha sido utilizado a escala de laboratorio y plantas piloto para producir la precipitación de la sílice. El problema que surge con su uso, es la formación de espumas debido a la gran cantidad de gas inerte que atraviesa el lecho de la lejía.

En cambio, con la utilización de  $\text{CO}_2$  de elevada pureza se eliminan esos problemas de formación de espumas, y se logra un mejor control del pH durante la reacción, bajando éste hasta valores de 8.0-9.0, y eliminando además el estado coloidal intermedio que forma la sílice. Además, se consigue reducir el tamaño del reactor de desilicación, dado que la presión parcial del dióxido de carbono aumenta (21). Con el uso de  $\text{CO}_2$  de elevada pureza, se consigue precipitar hasta un 95% de la sílice disuelta en el licor negro, y se recupera en forma de torta en el filtrado (21), si bien presenta los inconvenientes descritos anteriormente.

La posible utilización de dióxido de carbono proveniente de la combustión de las lejías negras como agente desilicante para las propias lejías negras permitiría el aprovechamiento de este gas, generado en las calderas de

recuperación de las industrias papeleras. Así, se conseguiría la integración de los procesos de desilicación y combustión de la lejía, permitiendo la valorización energética de las lejías negras generadas en el proceso a la vez que se recupera en forma de escorias el NaOH utilizado en el licor de cocción del proceso de pasteado.

El desarrollo de un proceso viable de desilicación de las lejías negras provenientes del pasteado de residuos agrícolas y otras fibras no madereras es por ello imprescindible para poder efectuar la citada valorización energética de estas lejías en las calderas de recuperación. En ninguna de las referencias de la bibliografía encontrada para la desilicación de lejías negras con CO<sub>2</sub> se ha efectuado un estudio enfocado hacia la mejora del fenómeno de transferencia de materia gas-líquido, bien por la introducción de agitación o bien mediante la elección de un reactor adecuado que permita mejorar el proceso de absorción del CO<sub>2</sub> en la lejía.

## CAPÍTULO 3

# MÉTODO EXPERIMENTAL



### **3. Método Experimental**

#### **3.1 Materia prima y reactivos empleados.**

La materia prima utilizada para la realización de los experimentos es lejía negra (también llamada licor negro) procedente de la obtención de pasta de papel a partir de paja de cereal, en este caso trigo. Ésta ha sido suministrada por la empresa Straw Pulping Engineering S.L.

El licor negro utilizado presenta las siguientes características:

Tabla 3.1. Características de la lejía negra utilizada

<b>pH</b>	8,5-10,5
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>, a 18°C)</b>	1,047
<b>Concentración de sólidos (% en peso)</b>	3,5-8,0
<b>DQO (g O<sub>2</sub>/L)</b>	55-65

Como agente desilicante se utilizó gas CO<sub>2</sub> de alta pureza (PRAXAIR, 4.0, 99.99%). Otros gases utilizados fueron N<sub>2</sub> y aire sintético (AIR LIQUIDE, 5.0, 99,999%).

Además, también se utilizó un reactivo líquido con poder desilicante sintetizado y suministrado por la empresa Straw Pulping Engineering S.L.

#### **3.2 Breve resumen de los experimentos realizados.**

Para el estudio de la desilicación de la lejía negra se efectuaron una serie de experimentos, abarcando desde diferentes tipos de reactores, hasta distintos agentes desilicantes, variando en todos ellos el tiempo de contacto, o la dosis de concentración del reactivo.

Así pues, se empleó gas CO<sub>2</sub> puro como agente desilicante en un reactor de borboteo y en uno de tipo tanque o BSTR (Batch Stirring Tank Reactor). También se probó con una mezcla de gases que simularan los de la combustión de lignina en el reactor BSTR y en una columna de relleno tipo SCRUBBER. Por último, se probó un reactivo líquido con poder desilicante en el reactor BSTR. Todos los experimentos realizados, clasificados según el reactor y el reactivo empleado se pueden ver en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2. Breve resumen de los experimentos realizados, en función del reactor y el reactivo empleados.**

<b>Tipo de reactor</b>	<b>Reactivo</b>	<b>Apartado del método experimental</b>	<b>Experimentos codificados</b>
Borboteador	Gas: CO <sub>2</sub>	3.3	LNF_0 BORB_CO2_1 BORB_CO2_2
BSTR	Gas: CO <sub>2</sub>	3.4.1	LNF_1 LNF_2 BSTR_CO2_1 BSTR_CO2_2 BSTR_CO2_3 BSTR_CO2_4 BSTR_CO2_5
	Gas, mezcla simulada: CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub>	3.4.2	BSTR_SIM_1 BSTR_SIM_2 BSTR_SIM_3
	Líquido (SPECCEL)	3.4.3	LNF_3 BSTR_SPECCEL_1 BSTR_SPECCEL_2 BSTR_SPECCEL_3
Columna con relleno	Gas, mezcla simulada: CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub>	3.5	SCR_SIM_1 SCR_SIM_2 SCR_SIM_3

### **3.3 Estudio preliminar. Sistema experimental A: reactor de borboteo.**

Tras una revisión bibliográfica de la literatura relacionada con el tema, se comenzó a diseñar el primer sistema experimental para llevar a cabo las primeras pruebas de desilicación de leña negra. De este modo, se escogió un reactor cilíndrico en el que se pudiera introducir un borboteador para la entrada del gas.

Así pues, se efectuó el montaje del sistema A mostrado en la Figura 3.1 para realizar los ensayos preliminares. Consiste en un reactor cilíndrico de vidrio de 200 mL de capacidad, con un cabezal que dispone de un borboteador de 21 cm de longitud para la entrada del gas en el seno del líquido y una tubería de vidrio de 8 mm de diámetro externo para la salida de gases.

El borboteador utilizado está constituido por un tubo de vidrio de 8 mm de diámetro externo que contaba con un difusor poroso en su extremo. Ambas partes del reactor se conectan mediante una unión esmerilada tronco-cónica 29/32 que garantiza la estanqueidad. Dicho difusor se situaba 2 cm del fondo del reactor, sumergido en el licor negro, de manera que en el momento de introducir el caudal de gas, éste comience a fluir en su seno, en contacto íntimo con la lejía.

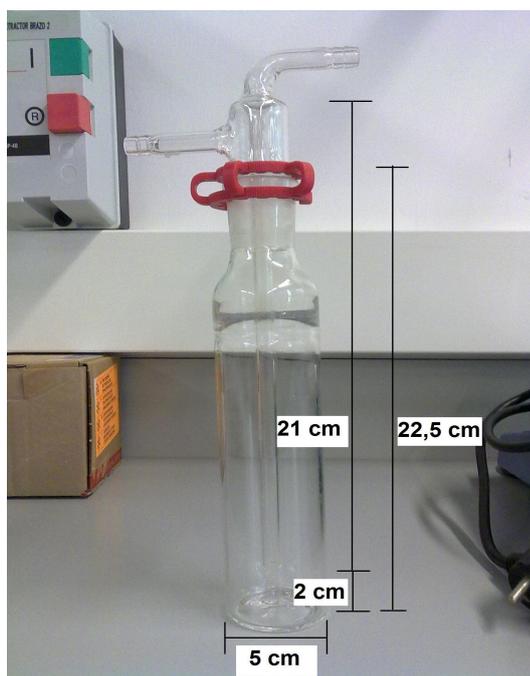


Figura 3.1. Sistema experimental A: Reactor de borboteo

El gas se introduce a través de una tubería de poliamida de 6 mm de diámetro unida a una válvula de aguja que permite regular el caudal de entrada del gas. A la salida del reactor se conectó un burbujímetro para medir el caudal de gas a la salida.

Además, para las distintas uniones de los diferentes tipos de tuberías, se utilizaron uniones rápidas y de bridas de sujeción.

Como materia prima para los experimentos realizados con este reactor, se utilizó lejía negra previamente concentrada al 37%. A esta concentración, se llegó por evaporación de lejía negra fresca, con un contenido en sólidos inicial del 8%, llevándolo a ebullición con la ayuda de una placa calefactora Stuart modelo CC162, manteniendo la temperatura constante con la utilización de un controlador Stuart Set.

Los experimentos llevados a cabo con este reactor están codificados como LNF\_0, BORB\_CO2\_1 y BORB\_CO2\_2, y sus características se presentan en la Tabla 3.4 del apartado 3.6.

### **3.4 Sistema experimental B: reactor “tipo tanque”, BSTR.**

Tras los experimentos previos, se diseñó y construyó un nuevo montaje experimental. Se buscó un reactor de mayor capacidad que el inicialmente utilizado, y que permitiera, además de la entrada y salida del gas, la agitación de la muestra, y la medición de ciertos parámetros de la lejía durante las reacciones, como el pH.

Éste consiste en un reactor esférico, de tipo tanque o BSTR de un litro de capacidad (Figura 3.2), con un borboteador en su interior.

El reactor dispone de 3 bocas u orificios en la parte superior, dos de los cuales se utilizan para la entrada y salida del gas, mientras que la boquilla central se emplea para introducir un pH-metro Hach modelo Sensio 4, para medir la variación del pH durante el transcurso de la reacción.

Al reactor se conecta un borboteador, que consiste en una tubería de poliamida de 6 mm de diámetro que constituye la línea de entrada de gas, y que dispone de un difusor cerámico poroso conectado en el extremo. Una línea de salida de gas idéntica a la de entrada se conecta a un burbujímetro diseñado para medir el caudal de salida del gas. Ambas líneas se unen al reactor con un cabezal tronco-cónico 29/32 que asegura la ausencia de fugas de gas del interior del BSTR.

En el reactor se introdujeron 900 mL de lejía negra fresca con un 8% en sólidos, a tratar en cada experimento, con un tiempo de reacción determinado, de manera que así se pudiera comparar cada experimento según la duración del mismo. Además, se introdujo en el reactor un núcleo magnético para efectuar la agitación del medio de reacción con la ayuda de una placa Stuart modelo CC162, empleando una velocidad nominal de agitación del núcleo de 600 rpm.

El sistema experimental B se muestra en la Figura 3.2:



Figura 3.2. Sistema experimental B: Reactor BSTR

### 3.4.1 Desilicación con CO<sub>2</sub> puro.

Primero se estudió la influencia del reactivo CO<sub>2</sub> como agente desilicante, dado que se encontraron publicaciones en la bibliografía relacionada que relataban estudios sobre la reacción de este gas con lejías negras ( (20), (21), (3), (5)).

Se llevaron a cabo varios experimentos en el reactor BSTR, partiendo de un mismo volumen de lejía negra, 900 mL, y con el mismo caudal de CO<sub>2</sub> de 100 mL N/min, variando únicamente el tiempo de reacción: 30, 60 y 120 minutos. Estos son los tiempos durante los que el gas CO<sub>2</sub> estuvo fluyendo en el seno de la lejía.

Una vez transcurridos estos tiempos de contacto, se procedió a la separación de los sólidos precipitados y el líquido, para lo que se empleó la centrífuga THERMO SCIENTIFIC, MODELO Megafuge16, durante 25 minutos a 4500 rpm, con una duración total de 2 horas hasta que se procesó todo el volumen de lejía. Los sólidos se secaron en estufa a 105 °C y el líquido se llevó a evaporación, para efectuar medidas de viscosidad dinámica a distintas concentraciones, operación que duraba unas 5 horas.

Se midió la demanda química de oxígeno, o DQO, con un fotómetro Macherey-Nagel, modelo PF-12, , tanto de la lejía fresca, como de las muestras desilicadas una vez separadas del sólido precipitado. El método de medida se explica en el apartado 3.7.1.

Para medir la viscosidad se empleó un viscosímetro rotativo de tipo Brookfield, VISCO BASIC PLUS, de la marca FUNGILAB S.A., con un husillo TR-8, conectado a una camisa de refrigeración/calentamiento que permitía efectuar la medición de la viscosidad a la temperatura deseada. Por la camisa se hacía circular el fluido refrigerante o calefactor con ayuda de una bomba peristáltica HEIDOLPH, Pumpdrive5006. La temperatura del fluido se controlaba con ayuda de un baño termostatzado de la marca SELECTA.

Para la medición de las concentraciones en sólidos se empleó la técnica gravimétrica, mediante la cual, por simple diferencia del peso de los crisoles de porcelana empleados, entre la muestra de partida y la desecada, se determinó el contenido en porcentaje de sólidos.

Se midieron viscosidades dinámicas a 25°C y 70°C, exceptuando en algunos experimentos en los que sólo se midió viscosidad a 25°C), El procedimiento consistía en conectar la camisa de recubrimiento del husillo del viscosímetro con un baño de agua fría a 25°C y otro de aceite de silicona caliente a 70°C, siendo ambos fluidos transportados por el sistema mediante la bomba peristáltica. En la probeta de medición del viscosímetro se colocaron 8 mL de lejía negra de cada muestra, conforme se iba evaporando, y de la que se medía análogamente la concentración en residuo seco. Con el husillo TR-8, se trabajó a 100 rpm, aplicando un esfuerzo cortante de  $93 \text{ s}^{-1}$  y consiguiendo medir viscosidades de hasta 500 mPa·s. Para viscosidades mayores se reducía la velocidad de rotación del husillo hasta 60 ó 50 rpm, aumentando el máximo de viscosidad medible hasta 833.3 y 1000 mPa·s, respectivamente.

La razón de medir la viscosidad a dos temperaturas diferentes fue que dichas magnitudes están estrechamente relacionadas, ya que, según la Teoría de Arrhenius, al aumentar la temperatura, disminuye el valor de la viscosidad. La medida de la viscosidad a una sola temperatura no aporta gran información *per se*, mientras que la comparación a dos temperaturas otorga más información y por ello se midió la viscosidad a dos temperaturas, una fría o temperatura ambiente, y otra más caliente. Además, a la hora de utilizar la lejía en una caldera de un proceso industrial, sería necesario saber su comportamiento a la temperatura de 70°C, ya que en dicho proceso, la temperatura alcanzada sería mayor, seguramente.

Siguiendo este procedimiento experimental se realizaron los experimentos codificados como BSTR\_CO2\_1, BSTR\_CO2\_2, BSTR\_CO2\_3 (agrupados en PARTE 1), BSTR\_CO2\_4 y BSTR\_CO2\_5 (agrupados en PARTE 2), cuyas características pueden verse en la Tabla 3.5 del apartado 3.6.

Cada experimento con el reactor BSTR y CO<sub>2</sub> puro como agente desilicante tuvo una duración aproximada de 8-9 horas en total, desde que se ponía a punto la instalación y los reactivos, se comprobaba la ausencia de fugas de gas, se llevaba a cabo la reacción de desilicación, se centrifugaba, se medía la DQO y se evaporaba a la vez que se medía la viscosidad dinámica. La determinación gravimétrica de las distintas concentraciones de sólidos a distintos tiempos de evaporación se efectuaba al día siguiente, tras extraer la muestra de la estufa y haberla dejado enfriando en un cristizador conteniendo gel de sílice, con objeto de evitar un aumento de peso por adsorción de agua en la muestra debida a la humedad ambiental.

### 3.4.2 Desilicación con mezcla sintética de gases de combustión.

Siguiendo con el uso del reactor BSTR, se estudió el efecto de la composición del gas utilizado como agente desilicante sobre la eficacia de la desilicación, y por ello se decidió aplicar a las muestras de lejía negra fresca una mezcla de gases que simulara un gas de combustión de lejías negras. El objeto de utilizar este gas simulado era determinar la viabilidad de emplear directamente el gas obtenido en una combustión con aire de las lejías, evitando así los problemas derivados de emplear oxígeno puro, los cuales ya se han explicado previamente, en el capítulo de Antecedentes (apartado 2.3).

De este modo se efectuaron experimentos en el sistema experimental B utilizando una mezcla de gases que simulaba los gases provenientes de la combustión de lejías negras. La composición del gas de combustión se calculó a partir del análisis elemental de las lejías negras (38) (ver ANEXO I).

Los gases utilizados fueron CO<sub>2</sub> puro, aire sintético (79% de N<sub>2</sub> y 21% O<sub>2</sub>) y N<sub>2</sub>, en las proporciones adecuadas para simular las concentraciones de los gases obtenidos en la mencionada combustión. Tanto el aire sintético como el N<sub>2</sub>, fueron tomados de las líneas disponibles en el laboratorio (AIR LIQUIDE, 5.0, 99,999%). El CO<sub>2</sub> se obtuvo de la bala comercial de CO<sub>2</sub> de alta pureza disponible (PRAXAIR, 4.0, 99.99%).

Los caudales necesarios para los distintos gases utilizados se obtuvieron con la ayuda de tres controladores de flujo másico BRONKHORST HI-TECH F201 que se controlaban con la caja de control modelo FC31 a la que estaban conectados (ver Figura 3.3). El caudal total de la corriente gaseosa se fijó en 100 mL N/min, con una composición del gas de 9,52% de aire sintético, un 75,48% de N<sub>2</sub> y un 15,00% de CO<sub>2</sub>.

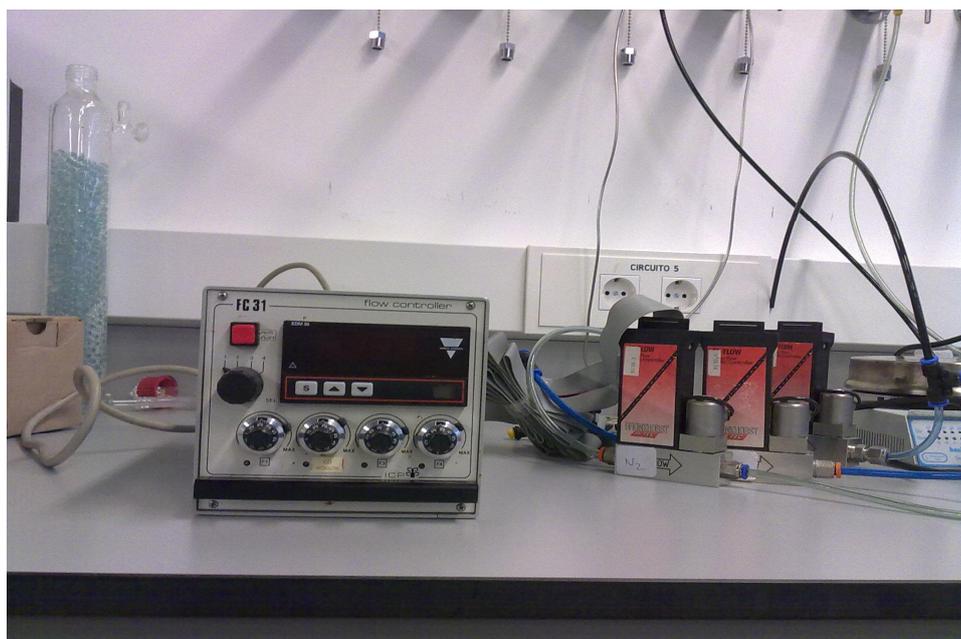


Figura 3.3. Controlador y medidores de flujo másico utilizados

Una vez estuvieron calibrados los medidores con el controlador (ver ANEXO II), se procedió de la misma manera que la descrita anteriormente, con los experimentos en el reactor BSTR para distintos tiempos de contacto (0, 30, 60 Y 120 minutos), pero esta vez utilizando como agente desilicante la mezcla de gases que simulaba el gas de combustión, lograda tras la conexión de las distintas líneas de gas con uniones en "T".

Transcurridos los tiempos de reacción de cada experimento, se efectuó la separación del sólido precipitado mediante centrifugación (centrífuga THERMO SCIENTIFIC, MODELO Megafuge16) durante 25 minutos a 4500 rpm. Los sólidos separados se llevaron a calentar en la estufa a 105°C. El total de la leña empleada para la reacción fue separada del sólido precipitado por centrifugación transcurridas 2 horas.

Se midió la demanda química de oxígeno con el fotómetro Macherey-Nagel, modelo PF-12, de todas las muestras desilicadas una vez separadas del sólido precipitado. El método de medida se explica en el apartado 3.7.1.

A continuación se llevó el líquido a evaporación para tomar diferentes medidas de concentración en sólidos (por gravimetría) y viscosidad a dos temperaturas diferentes, durante 5 horas aproximadamente.

Para medir la viscosidad se empleó el viscosímetro rotativo de tipo Brookfield (VISCO BASIC PLUS, FUNGILAB S.A), con el husillo TR-8, y se midieron viscosidades a 25 y 70°C para una misma concentración en sólidos.

Siguiendo este procedimiento experimental se realizaron los experimentos codificados como BSTR\_SIM\_1, BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3 (agrupados en la PARTE 3) cuyas características pueden verse en la Tabla 3.5.

Cada experimento con el reactor BSTR y la mezcla simulada de los gases de combustión tuvo una duración aproximada de 9 horas, desde que se ponía a punto la instalación y los reactivos, se comprobaba la ausencia de fugas de gas, se llevaba a cabo la reacción de desilicación, se centrifugaba y se evaporaba a la vez que se medía viscosidad a dos temperaturas. Nuevamente, la determinación gravimétrica se efectuaba al día siguiente, conforme al procedimiento ya descrito con anterioridad en el apartado 3.4.1.

### **3.4.3 Reactivo de SPECCEL**

Como estudio adicional para el reactor BSTR, se utilizó un reactivo sintetizado por la empresa Straw Pulping Engineering S.L. con poder desilicante, del que no se dispone de ningún dato referente a su composición química ni otra información adicional, dado que el reactivo está en proceso de patentado. Dicho reactivo fue suministrado diluido al 33%. Se comprobó que el pH del reactivo era fuertemente ácido.

El reactivo en cuestión era líquido, y por ello se ha hecho la distinción en el apartado 3.6 de que los experimentos con éste se realizaban en fase homogénea, a pesar de que con el transcurso de la reacción fuera apareciendo un precipitado sólido en forma coloidal.

Se efectuó la adición de diferentes dosis de dicho compuesto en muestras de lejía negra, de manera que se obtuviera un volumen final de 900 mL. Las concentraciones del reactivo en la reacción aplicadas en la lejía negra fueron 1,0; 1,5 y 2%, y sus distintos volúmenes añadidos se pueden ver en la Tabla 3.3:

**Tabla 3.3. Volúmenes añadidos de lejía y reactivo para cada dosis**

<b>Experimento</b>	<b>Volumen lejía (mL)</b>	<b>Volumen reactivo diluido al 30% (mL)</b>	<b>Concentración reactivo (%)</b>
BSTR_SPECEL_1	873	27	1,0
BSTR_SPECEL_2	860	40	1,5
BSTR_SPECEL_3	845	55	2,0

Para cada experimento, en un vaso de precipitados de 1 litro de capacidad se vertió simultáneamente el licor negro y el reactivo desilicante en su dosis correspondiente, dejando transcurrir la reacción durante 30 minutos a la temperatura de 20°C, con agitación constante mediante un núcleo magnético a 600 rpm y una placa agitadora (Stuart modelo CC162).

Una vez transcurrido ese tiempo, se efectuó la separación del sólido precipitado mediante centrifugación (máquina centrífuga THERMO SCIENTIFIC, MODELO Megafuge16) durante 25 minutos a 4500 rpm. Los sólidos separados se llevaron a calentar en la estufa a 105°C. El total de la lejía empleada para la reacción era separada del sólido precipitado por centrifugación transcurridas 2 horas.

A continuación se llevó el líquido a evaporación para tomar diferentes medidas de concentración en sólidos (por gravimetría) y viscosidad a la temperatura de 70°C, lo que tuvo una duración de 5 horas, aproximadamente. Además de la concentración y medida de viscosidad de las muestras desilicadas con el reactivo líquido, también se efectuó esta etapa con una muestra de lejía negra fresca, sin tratar previamente, de manera que este experimento supusiera la medida del blanco con la que comparar el resto de experimentos.

Como complemento a las medidas efectuadas, se midieron las demandas químicas de oxígeno, DQO, de las muestras de lejía fresca sin tratar, y de las desilicadas, siguiendo el procedimiento que se indica en el apartado 3.7.1., y comprobar así si había coprecipitado una cantidad significativa de materia orgánica.

Siguiendo el procedimiento experimental detallado se realizaron los experimentos codificados como LNF\_3, BSTR\_SPECEL\_1, BSTR\_SPECEL\_2 y BSTR\_SPECEL\_3, correspondientes a distintas concentraciones del reactivo líquido desilicante utilizado, y cuyas características pueden verse en la Tabla 3.6 del apartado 3.6.

Cada experimento con el reactivo desilicante SPECCEL tuvo una duración aproximada de 7-8 horas, desde que se ponía a punto la instalación y los reactivos, se llevaba a cabo la reacción de desilicación, se centrifugaba y se evaporaba midiendo viscosidad mientras tanto.

### **3.5 Sistema experimental C: reactor de columna con relleno, SCRUBBER.**

Se efectuó el diseño, montaje y puesta a punto de un tercer sistema experimental, cambiando tanto el tipo de reactor, como el tipo de contacto gas-líquido (G/L) con el objeto de mejorar la transferencia de materia G/L. Se buscó un contacto más eficiente del agente desilicante con las lejías mediante la introducción de un relleno, dando así lugar a una desilicación más efectiva, y que además evitara la formación de espumas. Para ello se seleccionó un reactor de tipo columna con relleno, o "SCRUBBER", como se muestra en la Figura 3.4. El diseño de la columna se efectuó a partir de la experiencia previa del Grupo de Procesos Termoquímicos al emplear este tipo de reactores en el lavado de los gases producto de la gasificación de lodos de depuradora (39).

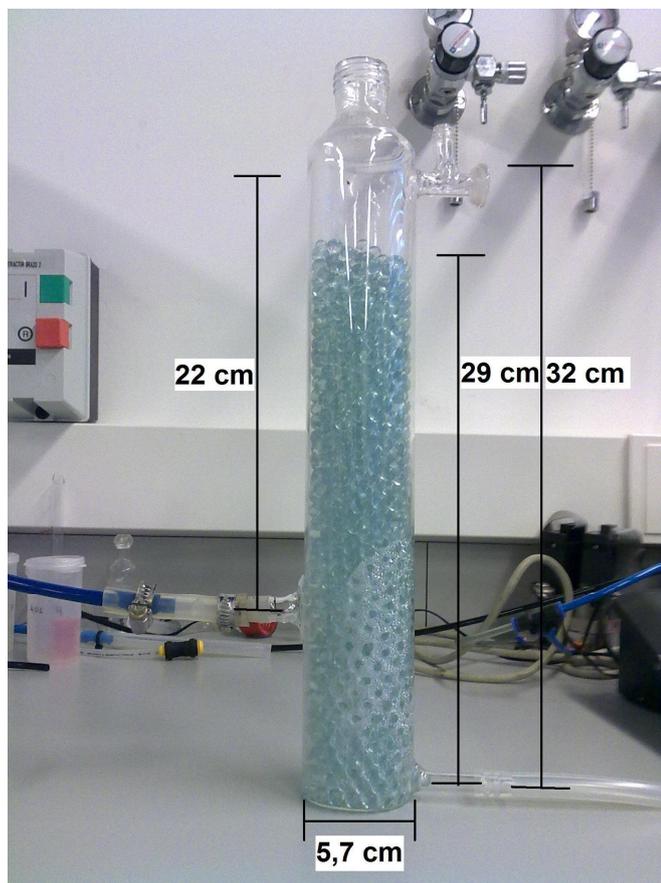


Figura 3.4. Columna con relleno y medidas características.

A la vista de la figura anterior se ve que la altura real del lecho es de 29 cm, si bien, teniendo en cuenta la altura en la que se introduce el gas, su altura efectiva es de 19 cm, ya que es la longitud real en la que produce el contacto efectivo entre el líquido descendente y el gas ascendente en el relleno. La lejía

negra se introduce en la columna por la parte superior del reactor, en forma de ducha a una altura de 3 cm sobre el lecho.

El relleno está formado por esferas de vidrio de 8 cm de diámetro, formando un lecho de  $165,3 \text{ cm}^3$  de volumen total, por los que transcurre la lejía negra.

En la Figura 3.5 se muestra la instalación completa correspondiente al sistema experimental C. Al reactor llega una corriente de líquido por la parte superior, impulsado con la ayuda de una bomba peristáltica, y que entra en contacto en el interior del reactor con una corriente de gas con el agente desilicante que entra por la parte inferior. Por lo tanto, el contacto gas-líquido se efectúa a contracorriente.

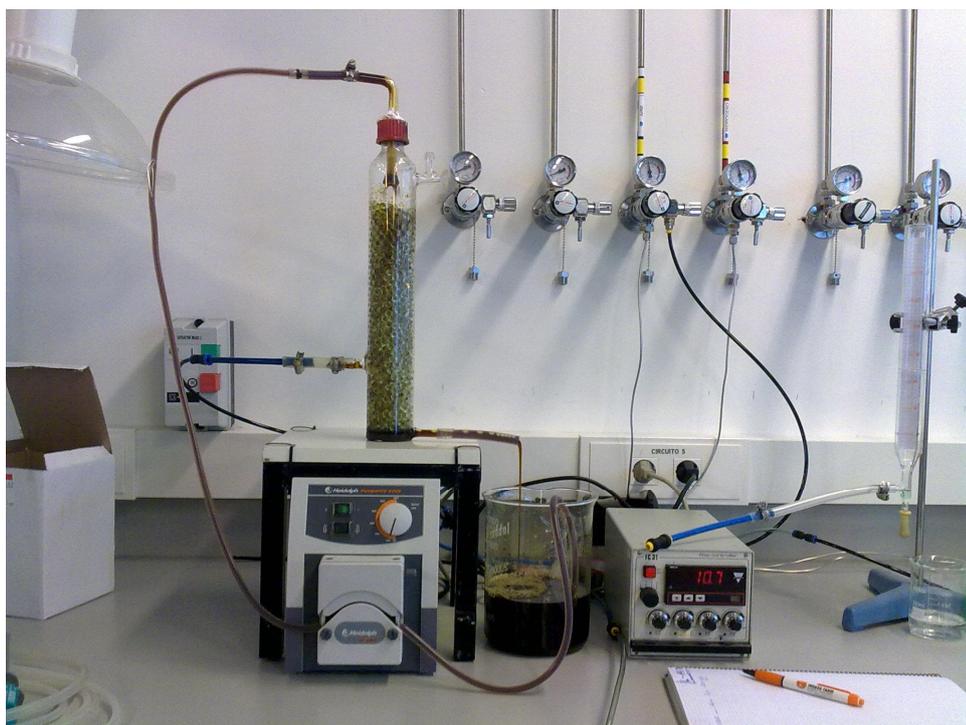


Figura 3.5. Montaje experimental C: Torre de Relleno

La entrada de la lejía negra se efectúa mediante una alimentación en forma de ducha, para lo que se diseñó una boquilla de vidrio de 10 mm de diámetro en la que se practicaron varios orificios circulares de 1 mm de diámetro (ver Figura 3.6). De esta manera se logra una mejor dispersión del líquido al alimentarlo sobre el relleno, asegurándose una mayor distribución del mismo a lo largo de la columna de reacción.



Figura 3.6. Detalle del sistema de alimentación del líquido en el reactor, en forma de ducha.

Para transportar el líquido hasta la parte superior de la columna se empleó la bomba peristáltica, que tomaba la lejía de un vaso de precipitados que contenía 900mL del licor, a la velocidad de 200 rpm. Una vez la lejía atravesaba el reactor, salía por un orificio de la parte inferior cayendo al mismo vaso, para ser recirculado a continuación.

El gas utilizado fue nuevamente la mezcla sintética que simulaba los gases de combustión de ligninas, con un 9,52% de aire sintético, un 75,48% de  $N_2$  y un 15,00 % de  $CO_2$ , y el caudal empleado fue de 100 mL N/min, medidos en condiciones normales. El sistema de alimentación de los gases es el mismo que el descrito en el apartado 3.4.2.

Una vez puesta a punto la nueva planta, se procedió a la realización de los ensayos, en los que se mantuvieron las mismas condiciones de operación entre los distintos experimentos, salvo el tiempo de reacción. Éste se varió entre 30, 60 y 120 minutos.

Una vez transcurrido el tiempo de cada experimento, se efectuó la separación del sólido precipitado mediante centrifugación durante 25 minutos a 4500 rpm. Los sólidos separados se llevaron a calentar en la estufa a 105°C. El total de la lejía empleada para la reacción era separada del sólido precipitado por centrifugación transcurridas 2 horas.

A continuación se llevó el líquido a evaporación para tomar diferentes medidas de concentración en sólidos (por gravimetría) y viscosidad a la temperatura de 70°C, lo que tuvo una duración de 5 horas, aproximadamente.

Cada experimento con el reactor de columna con relleno tuvo una duración aproximada de 8-9 horas, desde que se ponía a punto la instalación y los reactivos, se llevaba a cabo la reacción de desilicación, se centrifugaba y se evaporaba para determinar medidas de viscosidad a distintas concentraciones.

Siguiendo este procedimiento experimental se realizaron los experimentos codificados como SCR\_SIM\_1, SCR\_SIM\_2 y SCR\_SIM\_3, cuyas características pueden verse en la Tabla 3.7.

### **3.6 Resumen de los experimentos efectuados.**

A continuación se presentan las tablas que agrupan todos los experimentos realizados, así como sus características y códigos.

Tabla 3.4 Experimentos realizados en el reactor de borboteo

<b>Experimentos realizados en el reactor de borboteo, sin agitación mecánica</b>					
<b>Experimento</b>	<b>Reactor</b>	<b>Volumen lejía (mL)</b>	<b>Caudal de CO<sub>2</sub> (mL N/min)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Medidas Conc. Vs visc.</b>
<b>LNF_0</b>	Vaso precipitados	2000	0	0min	a 25 °C
<b>BORB_CO2_1</b>	borboteo	50	60	5 min	a 25 °C
<b>BORB_CO2_2</b>	borboteo	25	35	5 min	a 25 °C

Para realizar la tabla resumen de los experimento llevados a cabo en un reactor de mezcla perfecta como los utilizados, se ha hecho la distinción entre el tipo de reacción en cuanto a las fases. Así, los experimentos en fase heterogénea corresponden a los que han empleado gas (CO<sub>2</sub> o mezcla de CO<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) como agente desilicante, y los experimentos en fase homogénea a los que han empleado el reactivo líquido proporcionado por la empresa SPECEL S.L.

Tabla 3.5. Experimentos realizados en el reactor BSTR en fase heterogénea, con agente gaseoso como desilicante.

<b>Experimentos realizados en el reactor BSTR en fase heterogénea</b>						
<b>Experimento</b>		<b>Reactor</b>	<b>Volumen lejía (mL)</b>	<b>Caudal gas (mL N/min)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Medidas de conc. Vs visc.</b>
<b>PARTE 1</b>	LNF_1	Vaso precipit.	900	Sin desilicar	0	a 25 °C
	BSTR_CO2_1	BSTR	900	100	30	a 25 °C
	BSTR_CO2_2	BSTR	900	100	60	a 25 °C
	BSTR_CO2_3	BSTR	900	100	120	a 25 °C
<b>PARTE 2</b>	LNF_2	Vaso precipit.	900	Sin desilicar	0	a 25 y 70°C
	BSTR_CO2_4	BSTR	900	100	30	a 25 y 70°C
	BSTR_CO2_5	BSTR	900	100	60	a 25 y 70°C
<b>PARTE 3</b>	BSTR_SIM_1	BSTR	900	100	30	a 25 y 70°C
	BSTR_SIM_2	BSTR	900	100	60	a 25 y 70°C
	BSTR_SIM_3	BSTR	900	100	120	a 25 y 70°C

Tabla 3.6 Experimentos realizados en el reactor BSTR en fase homogénea, con el reactivo líquido desilicante de la empresa SPECEL

<b>Experimentos realizados en el reactor BSTR en fase homogénea</b>				
<b>Experimento</b>	<b>Reactor</b>	<b>Volumen (mL)</b>	<b>Concentración reactivo (%)</b>	<b>Medidas de Concentración vs. Viscosidad</b>
<b>LNF_3</b>	Vaso precipitados	900	0	a 70°C
<b>BSTR_SPECEL_1</b>	Vaso precipitados	900	1	a 70°C
<b>BSTR_SPECEL_2</b>	Vaso precipitados	900	1,5	a 70°C
<b>BSTR_SPECEL_3</b>	Vaso precipitados	900	2	a 70°C

Tabla 3.7. Experimentos realizados en el reactor de columna

<b>Experimentos realizados en el reactor de columna</b>					
<b>Experimento</b>	<b>Reactor</b>	<b>Volumen lejía (mL)</b>	<b>Caudal gas (mL N/min)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Medidas conc vs visc</b>
<b>SCR_SIM_1</b>	SCRUBBER	900	100	30	a 25 y 70°C
<b>SCR_SIM_2</b>	SCRUBBER	900	100	60	a 25 y 70°C
<b>SCR_SIM_3</b>	SCRUBBER	900	100	120	a 25 y 70°C

### **3.7 Medidas adicionales.**

#### **3.7.1 Demanda química de oxígeno, DQO.**

A ciertos experimentos se les realizaron también las medidas de demanda química de oxígeno (DQO) para determinar si existía una coprecipitación significativa de la lignina presente en las lejías durante la desilicación, para lo que se empleó un fotómetro, suministrado por PANREAC, con cubetas Nanocolor, 985-023, con rango de medida de DQO entre 1 y 10 g/L O<sub>2</sub>.

Para cada medición, se diluían las muestras de lejía desilicada y sin tratar al 10%. Se añadía 1 mL de esas diluciones a cada probeta de análisis Nanocolor, ya preparadas por el fabricante, con el reactivo en su interior. Éstas se acondicionaban a 148°C durante 2 horas, tal y como señalaba el método analítico y, transcurrido ese tiempo, se dejaban enfriar a temperatura ambiente para a continuación medir la DQO introduciendo las cubetas en el fotómetro y escogiendo el método 023 de dicho instrumento, que permite determinar el contenido de Si (g/L) de la muestra analizada en forma de SiO<sub>2</sub>.

#### **3.7.2 Espectrometría de Emisión Óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).**

Algunas muestras de lejías negras (desilicadas y sin tratar) se llevaron al Laboratorio Central de Análisis de la Universidad de Zaragoza con el objeto de que se llevara a cabo su análisis elemental mediante Espectrometría de Emisión Óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) con objeto de determinar las cantidades de Ca, Cu, Fe, K, Mn, Na, S y Si, si bien el elemento de mayor importancia para el presente proyecto era el Si.

El método analítico de acondicionamiento de la muestra para su posterior análisis mediante ICP-OES consistía en una digestión ácida por microondas.

El equipo (ver Figura 3.7) de espectrometría de emisión óptica en plasma de acoplamiento inductivo ICP utilizado es un PERKIN ELMER, ELAN 6000, provisto de un inyector automático, un ordenador y una impresora.

# CAPÍTULO 4

# RESULTADOS



## **4. Resultados**

A continuación se detallan los resultados de los experimentos realizados, todos ellos siguiendo los procedimientos ya detallados en el capítulo de Método Experimental.

En las figuras mostradas en este capítulo de resultados se han representado los datos correspondientes a las medidas experimentales uniendo dichos puntos mediante líneas que constituyen únicamente una ayuda visual.

### **4.1 Estudio preliminar.**

Para iniciar las pruebas de desilicación se empezó a utilizar un reactor sencillo y pequeño, para observar las características de la lejía negra durante la reacción y su posterior tratamiento. Se consideró necesario llevar a cabo unos experimentos previos para adquirir un mayor conocimiento del comportamiento de la materia prima así como del proceso de desilicación en general.

Inicialmente, se comenzó por concentrar la lejía negra fresca, que poseía un contenido de 8% en sólidos, y tratar de llegar hasta valores más altos, en torno al 50%, para medir su viscosidad, aplicando los procesos de desilicación en estas altas concentraciones.

Conforme se iba evaporando la lejía, se observó que la viscosidad aumentaba rápidamente, tal y como era de esperar dada su naturaleza reológica (se trata de un fluido no newtoniano) (40), lo que imposibilitó la posterior desilicación de la lejía. Ello se debió, posiblemente, al gran aumento de la viscosidad, que hacía que la lejía no fluyera adecuadamente.

Con el experimento LNF\_0, se partió de un volumen de lejía negra de 2 litros y se llevó a evaporación para, posteriormente, desilicar. En este proceso de eliminación de agua se separaron dos muestras con diferente concentración de sólidos: 27 y 37% en peso.

Utilizando la lejía negra de mayor concentración, se procedió a una primera desilicación, dando lugar al experimento BORB\_CO2\_1. En el reactor de borboteo se vertieron 50 mililitros de lejía negra concentrada al 37% y se hizo pasar, a través del seno del fluido, una corriente de 60 mL N/min de CO<sub>2</sub>. En cuanto empezó a fluir el gas por el interior del reactor, se comenzaron a formar espumas que rápidamente ocuparon todo el volumen del reactor, imposibilitando una desilicación efectiva. En la Figura 4.1 se puede apreciar la notable formación de espumas en el seno del reactor.



Figura 4.1. Formación de espumas en el Reactor de Borboteo

Dado el resultado que arrojó el experimento BORB\_CO2\_1, se optó por repetir el procedimiento, pero esta vez reduciendo tanto el volumen de lejía como el caudal de CO<sub>2</sub>.

De este modo, en el experimento BORB\_CO2\_2 se utilizó un volumen de 25 mililitros de lejía negra concentrada al 37%, por el que se hizo pasar un caudal de 35 mL N/min de CO<sub>2</sub>, obteniéndose resultados similares a los del experimento BORB\_CO2\_1.

Debido a que la reacción del gas CO<sub>2</sub> con la lejía concentrada al 37% había dado lugar a la formación de muchas espumas, se desestimó la utilización de la lejía al 27%, y se estudió la posibilidad de realizar los experimentos siguientes adoptando una estrategia distinta, desilicando primero y concentrando después. Asimismo, se consideró la posibilidad de incorporar la agitación del líquido con objeto de favorecer la transferencia del gas en el líquido, favoreciendo su absorción y buscando además reducir la formación de espumas. Además, el aumento del volumen de lejía a tratar era necesario con objeto de poder tratar más lejía de cara a la posterior toma de medidas de viscosidad-concentración, permitiendo así contar con muestra suficiente para efectuar varias medidas. Por todo ello, se consideró oportuno el cambio de reactor y se optó por el diseño y puesta a punto de un reactor de tipo BSTR.

El problema de la formación de espumas en la lejía negra es debido precisamente a la alta concentración en sólidos de la misma, ya que la elevada presencia de éstos favorece la aparición de esas espumas cuando comienza la evaporación del líquido (41) (42).

## **4.2 Reactor BSTR.**

Los experimentos realizados en el reactor BSTR, detallados en el capítulo de Método Experimental, se dividen en tres partes bien diferenciadas, tal y como se puede ver en la Tabla 3.5 del mencionado capítulo.

### **4.2.1 Parte 1: experimentos con CO<sub>2</sub> y lejía negra fresca.**

Tras unas pruebas iniciales se diseñó el Montaje Experimental B (ver Figura 3.2), detallado en el apartado 3.4 del capítulo Método Experimental.

De forma previa a los experimentos planificados se midió la viscosidad de una lejía concentrada previamente al 27 y 37% en sólidos y sin ningún tratamiento de desilicación, constituyéndose el experimento LNF\_1, que se tomó como la medida de blanco para esta tanda de experimentos, es decir, como la medida con la que comparar el resto de los mismos.

Se comenzó por desilicar la lejía negra fresca, sin concentrar, para después de hacerla reaccionar con CO<sub>2</sub> puro, separar el sólido precipitado del líquido, y evaporar éste último.

Para todos los experimentos se utilizó el mismo volumen de lejía negra, velocidad de agitación y caudal volumétrico de CO<sub>2</sub>, siendo distinto el tiempo de contacto de la lejía con la corriente gaseosa. Para los experimentos BSTR\_CO2\_1, BSTR\_CO2\_2 y BSTR\_CO2\_3, se emplearon los tiempos de 30, 60 y 120 minutos, respectivamente.

Para todos los experimentos se dieron los mismos resultados a nivel cualitativo, ya que en ninguno tuvo lugar una formación de espumas excesiva (como se aprecia en la Figura 4.2), ni se observaron anomalías ni fallos del sistema.

La boquilla central del reactor se empleó para introducir el electrodo de medición de pH, con objeto de poder medir la evolución del pH de la lejía con el tiempo de contacto, tal y como se detalló en el apartado 3.4.



Figura 4.2. Detalle de la mínima formación de espumas durante la reacción.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción determinado, se dejó reposar la lejía y observándose como se iba depositando un precipitado de color claro en el fondo del reactor, como se puede ver en la Figura 4.3:



Figura 4.3. Lejía negra al terminar la reacción de desilicación, en la que se observa el precipitado de color claro.

Los ensayos preliminares de filtración con embudo Büchner y trompa de vacío no permitían una adecuada separación del precipitado, por lo que se optó por una separación mediante centrifugación, tal y como se ha descrito en el apartado 3.4 del capítulo 3. Tras la separación del precipitado, el líquido resultante fue sometido a concentración por evaporación y se efectuaron medidas de viscosidad frente a concentración.

Como se aprecia en la siguiente Figura 4.4, con la centrifugación se obtenía una separación óptima de la lejía negra y su precipitado sólido, que se puede ver en la Figura 4.5.



**Figura 4.4.** Detalle de la probeta tras centrifugar, en la que se aprecia el sólido compacto, y el líquido, de color oscuro.



**Figura 4.5.** Detalle de los sólidos precipitados, tras separarlos del líquido y antes de secar.

Conforme se fue evaporando el líquido, se tomaron pares de medidas de viscosidad a 25°C y concentración, ésta última calculada por gravimetría, para representarlo después gráficamente. Los resultados de viscosidad y concentración se presentan en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Resultados Viscosidad-Concentración para experimentos de la Parte 1.

Experimento	Concentración en sólidos (%)	Viscosidad (mPa·s)
LNF_1	27,00	67,00
	37,00	167,00
BSTR_CO2_1	7,06	9,80
	20,25	13,60
	34,24	60,00
	43,25	222,30
	54,44	***
BSTR_CO2_2	6,68	9,00
	12,96	14,50
	24,68	18,70
	44,79	192,00
	47,08	360,00
BSTR_CO2_3	13,33	10,00
	32,30	66,00
	41,17	200,00
	68,00	***

Los valores de viscosidad marcados con \*\*\* corresponden a valores que no se pudieron medir por estar fuera del rango de medida del viscosímetro.

A la vista de los valores numéricos obtenidos, se observa cómo, para cada experimento, al aumentar la concentración en sólidos, aumenta también la viscosidad, siendo los más altos los correspondientes al experimento LNF\_1.

Con estos resultados se dibujó la gráfica “Viscosidad Vs. Concentración”, para cada experimento, como se puede ver en la Figura 4.6:

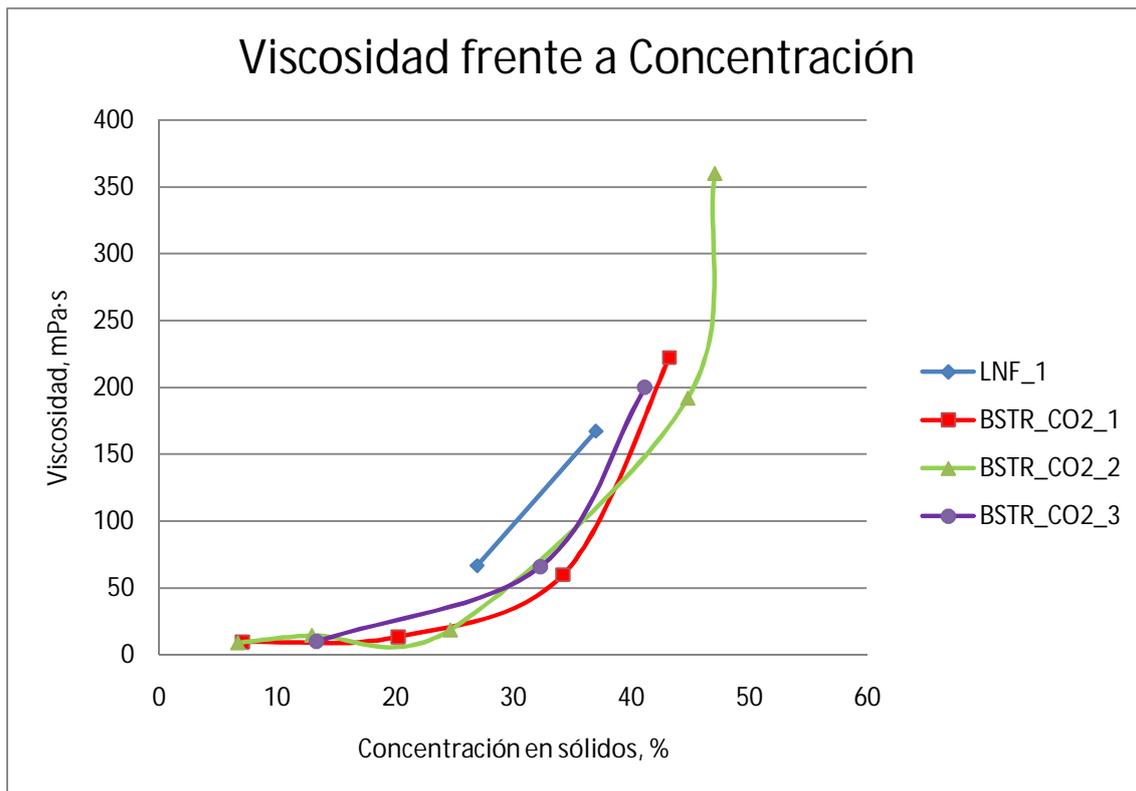


Figura 4.6. Gráfica Viscosidad frente a Concentración, a 25°C.

Si se observan los resultados puede verse que, para una misma concentración en sólidos, la viscosidad disminuye conforme el tiempo de reacción aumenta. Esta tendencia no se observa, en cambio, en el experimento BSTR\_CO2\_3, debido seguramente a algún error de medida durante las pruebas.

Las tendencias observadas en la Figura 4.6, corresponden a la naturaleza de un fluido no newtoniano, que pasa a tener un comportamiento pseudoplástico. Este cambio corresponde con la variación de las curvas, que se da en torno al valor del 30% en sólidos.

Si se observa la Figura 4.6 los resultados permiten concluir que existe una relación entre el tiempo de reacción con CO<sub>2</sub> y la disminución de viscosidad para una concentración de sólidos dada, por lo que pueden efectivamente dar una indicación cualitativa del grado de desilicación, siendo la viscosidad de cada experimento, para una concentración cualquiera, menor que la obtenida en la lejía negra fresca, sin desilicar.

Adicionalmente, también se midieron otros parámetros de la lejía negra, como el pH y la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

El valor del pH tiene influencia en la precipitación de otras especies químicas presentes en la lejía, principalmente la lignina, tal y como se explicó en el capítulo de Antecedentes. Se efectuaron medidas de pH tanto de la lejía negra fresca sin tratar con CO<sub>2</sub>, como del líquido tras reaccionar con dicho gas en los distintos experimentos de desilicación efectuados y tras ser separado del sólido precipitado. Estas medidas se muestran en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Valores de pH en cada experimento.

Experimento	pH
LNF_1	9,67
BSTR_CO2_1	8,23
BSTR_CO2_2	8,19
BSTR_CO2_3	7,63

Los valores de pH obtenidos son ligeramente básicos, y como se puede apreciar, el mayor valor corresponde a la lejía fresca sin tratar con CO<sub>2</sub>, mientras que una vez se hace reaccionar con este gas ácido, el valor disminuye, al acidificarse el licor, siendo el menor de los valores el correspondiente a la reacción de mayor duración y por tanto mayor adición del ácido.

Como complemento a las medidas de viscosidad y pH, se midió la DQO, o Demanda Química de Oxígeno, que es un parámetro relacionado con la cantidad de materia orgánica que hay en una muestra, de tal manera que, valores iguales antes y después de una reacción, indicarán que dicho tipo de materia ha permanecido constante. Por tanto, este parámetro da una idea de la cantidad de materia orgánica precipitada en cada experimento junto con la sílice. Las medidas de DQO se realizaron para cada muestra de lejía, tanto a la fresca como a las tratadas con CO<sub>2</sub>, cuyos valores se muestran en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3. Valores de DQO en cada experimento.

Experimento	DQO (g O <sub>2</sub> /l)
LNF_1	57,3
BSTR_CO2_1	62,3
BSTR_CO2_2	57,3
BSTR_CO2_3	58,4

Como puede verse, los valores que resultaron en la medida de la DQO, se observó que apenas había variación en los valores medidos para la lejía negra sin tratar y las tratadas a distintos tipos de reacción y que, por tanto, el contenido en materia orgánica de las muestras de lejía negra no se había visto afectado por los tratamientos con CO<sub>2</sub>; esto es, la materia orgánica contenida en la lejía negra, como la lignina, no había precipitado en cantidad apreciable.

#### 4.2.2 Parte 2: experimentos con CO<sub>2</sub> y lejía negra fresca.

Dado que las primeras pruebas de desilicación con gas CO<sub>2</sub> en el reactor BSTR dieron buenos resultados, se repitieron las experiencias, pero esta vez midiendo la viscosidad a dos temperaturas, para la misma concentración en sólidos, a 25 y a 70°C, y así observar y comparar el comportamiento de la lejía a dos temperaturas diferentes, una a temperatura ambiente y otra a condiciones más parecidas a las condiciones de operación de las calderas de recuperación. De esta manera, con la mayor de las temperaturas se podría aproximar el comportamiento que tendría la lejía en el proceso industrial real, en el que sí se alcanza esta temperatura de trabajo.

Para estas medidas únicamente se varió el tiempo desde 0 minutos para la lejía sin tratar con CO<sub>2</sub>, a 30 y 60 minutos de reacción con el gas, experimentos que corresponden a los códigos LNF\_2, BSTR\_CO2\_4 y BSTR\_CO2\_5, respectivamente.

Durante el transcurso de los experimentos no se observaron fallos en el sistema experimental, ni formación de espumas durante la reacción de la lejía negra con el CO<sub>2</sub>, ni otros fenómenos reseñables.

Transcurrido el tiempo de reacción del gas con la lejía, se dejó reposando el reactor y, transcurridos unos minutos, se observaba el precipitado de color claro, del mismo modo que se mostró en la anterior Figura 4.3., indicativo de que la acidificación de la lejía con CO<sub>2</sub> había logrado el propósito de precipitar la sílice.

Tras la reacción, se procedió a separar el sólido precipitado del líquido, llevando éste a evaporación para medir concentración en sólidos por gravimetría y la viscosidad a cada valor de porcentaje en residuo seco, a las temperaturas de 25 y 70°C.

Las medidas de viscosidad a las dos temperaturas y concentración en sólidos se presentan en la Tabla 4.4:

**Tabla 4.4. Resultados Viscosidad-Concentración para experimentos LNF\_2, BSTR\_CO2\_4 y BSTR\_CO2\_5**

Experimento	Concentración en sólidos (%)	Viscosidad (mPa-s)	
		A 25°C	A 70°C
LNF_2	7,85	8,70	7,10
	18,88	12,10	11,40
	29,57	24,20	15,10
	49,64	192,00	54,40
BSTR_CO2_4	14,28	7,50	6,50
	18,93	9,50	7,90
	24,89	14,10	10,30
	38,78	53,40	26,80
BSTR_CO2_5	10,60	7,90	6,40
	20,54	8,60	8,20
	29,83	18,20	11,40
	55,23	69,20	37,80

A la vista de los resultados numéricos obtenidos se observa la misma tendencia anteriormente descrita, conforme aumenta la concentración en sólidos lo hace también la viscosidad. Además, para un mismo valor de concentración, es mayor la viscosidad a la menor de las temperaturas.

Con estos datos, se representó la viscosidad frente a la concentración, para cada experimento y a cada temperatura, dando lugar a las Figuras 4.7 y 4.8:

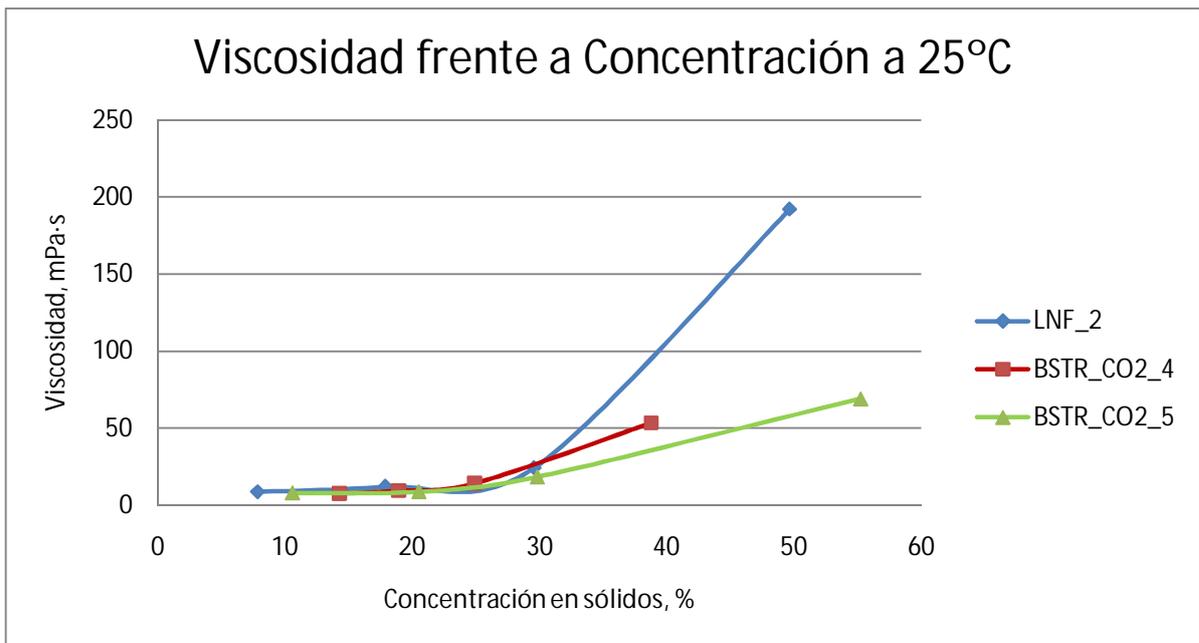


Figura 4.7. Gráfica Viscosidad frente a Concentración, a 25°C.

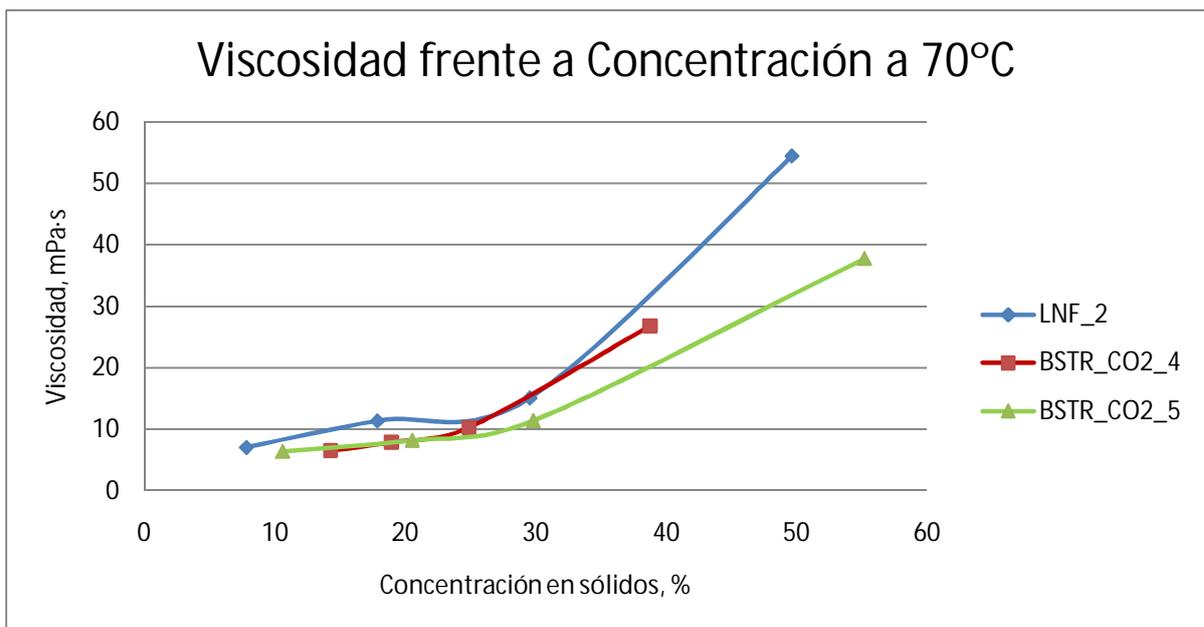


Figura 4.8. Gráfica Viscosidad frente a Concentración, a 70°C.

Como se aprecia, al aumentar el tiempo de reacción del CO<sub>2</sub> con la lejía negra, disminuye la viscosidad, para un mismo valor de concentración de sólidos, como era de esperar, y tal y como se vio en el capítulo de antecedentes (ver Figura 2.4).

Se observa que para los valores más bajos de concentración medidos apenas se aprecian cambios en la viscosidad. Sin embargo, a partir de valores de concentración en torno al 25-30% la viscosidad aumenta exponencialmente

al aumentar la concentración en todos los casos. Este tipo de comportamiento es característico de los fluidos pseudoplásticos.

Como ya se comentó en la Tabla 4.4, para una misma concentración, es mayor la viscosidad medida a la menor temperatura, tal y como puede verse en la Figura 4.9:

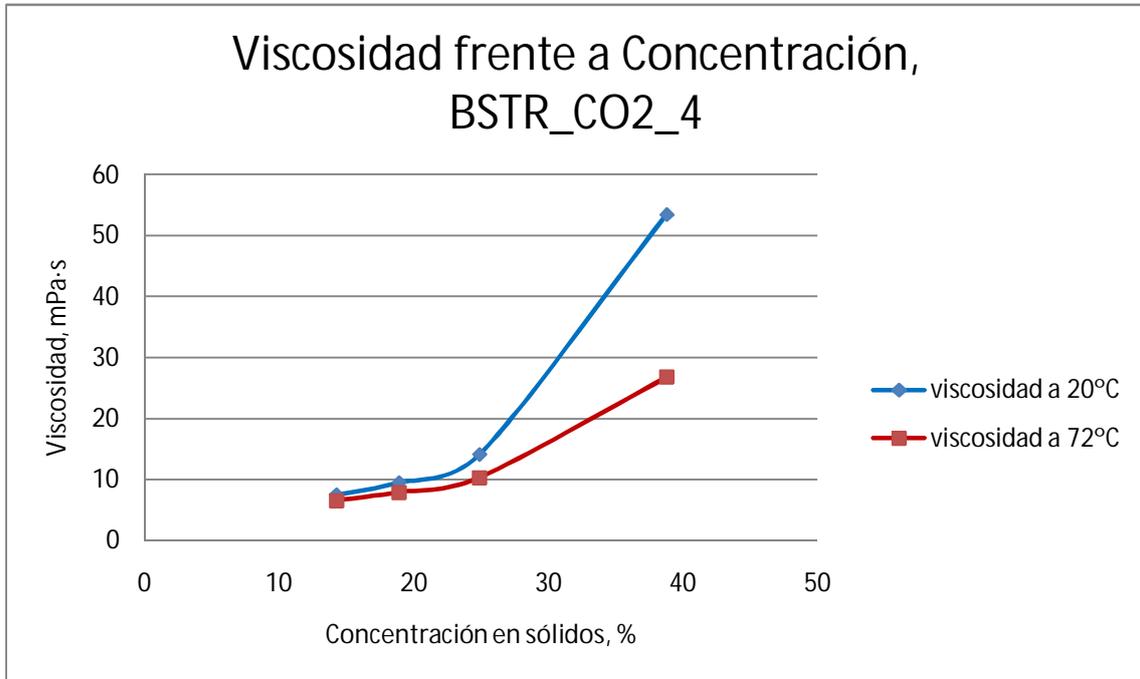


Figura 4.9. Comparación de la viscosidad medida a dos temperaturas en un mismo experimento

Además, también se midió el pH durante el tiempo de la reacción, introduciendo el electrodo en una de las bocas del reactor BSTR (ver Figura 3.2 ó 4.2). El seguimiento del pH de la lejía negra durante las reacciones se muestra en la Figura 4.10:

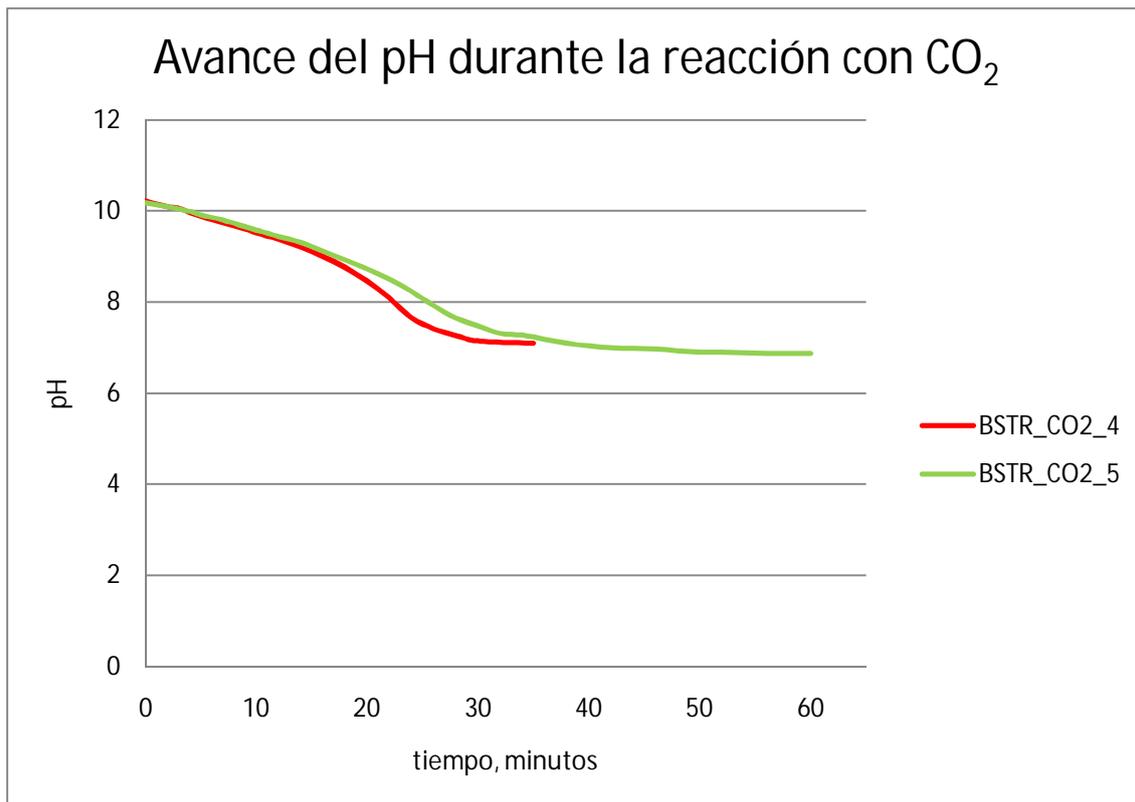


Figura 4.10. Variación del pH durante el transcurso de la reacción.

Como se puede apreciar en la gráfica, conforme transcurre la reacción de adición del CO<sub>2</sub>, al ser este gas un ácido, el pH disminuye progresivamente hasta estabilizarse en un valor constante en torno a los 25 minutos, a partir del cual se mantiene constante tanto para la reacción que dura 30 minutos, como para la que dura 60. Este valor al que se estabiliza está en torno a 7 (7,10 para el experimento BSTR\_CO2\_4, y 6,87 para BSTR\_CO2\_5). Los valores de pH medidos para ambos experimentos son prácticamente idénticos para toda la duración del experimento más corto, BSTR\_CO2\_4, lo que verifica la buena reproducibilidad del sistema experimental.

Nuevamente, se midió el parámetro de la DQO, para comprobar que no había habido precipitación de especies orgánicas. Estos resultados se pueden ver en la Tabla 4.5:

Tabla 4.5. Valores de DQO en cada experimento.

Experimento	DQO (g O <sub>2</sub> /l)
LNf_2	39,4
BSTR_CO2_4	40,3
BSTR_CO2_5	44,9

A la vista de los resultados de la DQO, cuyo valor medio es 41,5 g O<sub>2</sub>/l, se observa que el contenido en materia orgánica de la lejía negra se mantiene prácticamente constante, es decir, que no había precipitado lignina en cantidad apreciable.

#### 4.2.3 Parte 3: experimentos BSTR\_SIM\_1, BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3

Tras comprobar que la desilicación con CO<sub>2</sub> dio buenos resultados se realizó una nueva tanda de experimentos, pero esta vez con una mezcla simulada de los gases de combustión de una caldera de recuperación como las habitualmente utilizadas en la industria papelera. Con estos experimentos se pretendió analizar la posibilidad de integrar la desilicación de las lejías negras dentro de su proceso global de tratamiento, con el fin de aprovechar el propio CO<sub>2</sub>, que generaría su combustión.

De este modo, se realizó un nuevo grupo de experimentos con el gas de síntesis simulado de la combustión, variando únicamente el tiempo de reacción, de 30, 60 y 120 minutos, codificados como BSTR\_SIM\_1, BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3, respectivamente.

En concreto, se calculó la composición que tendría el gas de chimenea resultante de quemar lignina a partir del análisis elemental de ligninas encontrado en la bibliografía (43), y asumiendo un exceso de aire del 10% respecto del estequiométrico. Así, se obtuvo la composición que puede verse en la Tabla 4.6. Esta composición fue calculada siguiendo el procedimiento detallado en el Anexo I.

Tabla 4.6. Composición en volumen del gas procedente de la combustión de lignina.

Gas	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
% en volumen	2	83	15

A partir de este resultado, y dado que se querían repetir las condiciones de los experimentos anteriores, se calibraron los medidores de flujo másico con el controlador (ver Anexo II) y se ajustaron hasta lograr un caudal similar al utilizado hasta el momento, de 100 mL N/min en total. Así pues, se trabajó con estos caudales de gas, que pueden verse en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Caudales reales correspondientes a cada línea de gas.

Línea de gas	Aire sintético	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Caudal (mL N/min)	9,9	77,6	14,3

Durante el desarrollo de los experimentos no se observó ningún tipo de fallo en el sistema del montaje, ni incidencias durante la reacción que fueran reseñables, tales como formación de espumas.

Finalizados los tiempos de reacción, y tras esperar unos minutos para que se produjera la decantación de los sólidos, se observaron en todos los experimentos el precipitado de color claro, del mismo modo que se ve en la Figura 4.3. Se procedió a separar el sólido precipitado del líquido, llevando éste a evaporación para medir concentración en sólidos por gravimetría y la viscosidad a cada valor de porcentaje en residuo seco, a las temperaturas de 25 y 70°C.

Los resultados de estos experimentos se compararon con los del experimento LNF\_2, y se presentan en la Tabla 4.8:

**Tabla 4.8. Resultados Viscosidad- Concentración para experimentos LNF\_2, BSTR\_SIM\_1, BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3.**

Experimento	Concentración en sólidos (%)	Viscosidad (mPa·s)	
		A 25°C	A 70°C
LNF_2	7,85	8,70	7,10
	18,88	12,10	11,40
	29,57	24,20	15,10
	49,64	192,00	54,40
BSTR_SIM_1	5,37	7,10	5,80
	12,10	8,90	6,30
	27,26	15,90	10,40
	42,12	81,50	35,20
	46,40	101,10	41,00
BSTR_SIM_2	9,80	6,70	6,20
	16,07	7,90	7,10
	22,54	10,00	8,00
	45,38	50,20	25,90
BSTR_SIM_3	6,26	4,90	4,30
	14,50	5,90	5,10
	24,68	8,20	6,70
	40,88	31,30	20,30
	49,90	49,90	27,10

Estos resultados, se pueden ver representados en dos figuras de viscosidad frente a concentración, cada una a una temperatura de medida, que corresponden con las Figuras 4.11 y 4.12 que se presentan a continuación:

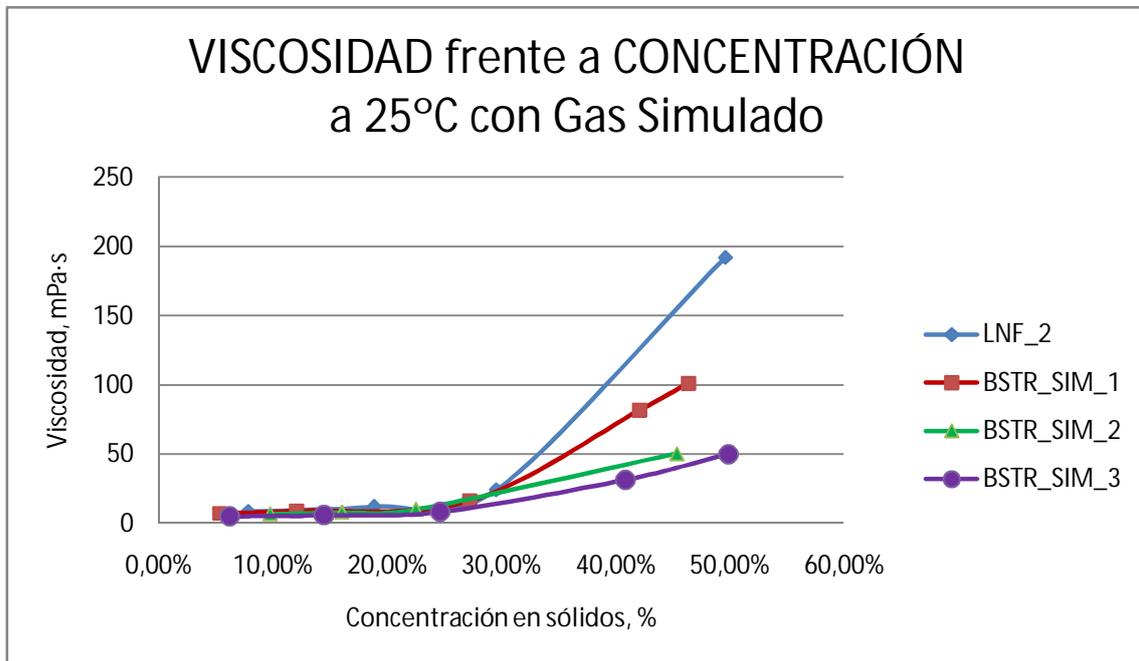


Figura 4.11. Gráfica Viscosidad frente a Concentración, a 25°C.

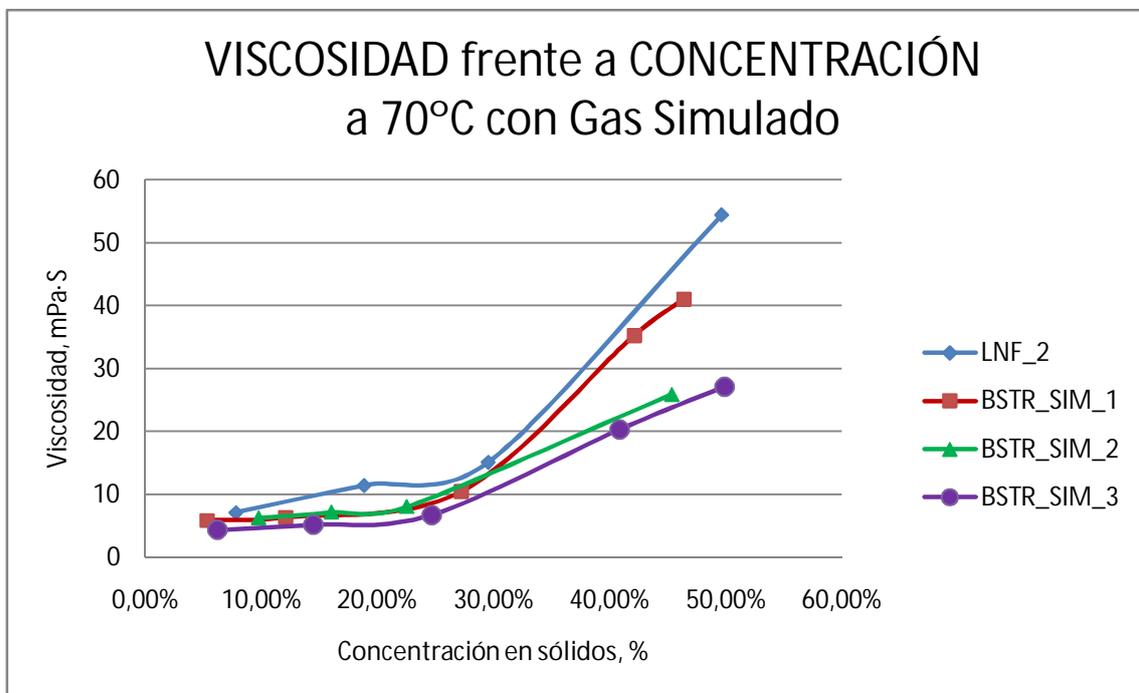


Figura 4.12. Gráfica Viscosidad frente a Concentración, a 70°C.

Como se puede observar en las dos figuras, 4.11 y 4.12, la tendencia que siguen las curvas es similar a la observada en las anteriores figuras 4.7 y 4.8, conforme aumenta el tiempo de reacción disminuye la viscosidad para una concentración de sólidos dada.

Más detalladamente, la figura 4.12 permite concluir que, al haber una diferencia mínima en los resultados de viscosidad entre los experimentos de 0 y 30 minutos, a este tiempo no se produce una desilicación a nivel cuantitativo. Lo mismo sucede al comparar los experimentos BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3, en los que la mínima diferencia de viscosidad a una misma concentración en sólidos indica que no se produce un incremento significativo en la desilicación al incrementar el tiempo de reacción de 60 a 120 minutos, como puede verse en las figuras 4.11 y 4.12. Nuevamente, las viscosidades medidas a la temperatura de 25°C son mayores que las tomadas a 70°C.

Estos resultados permiten contemplar la posibilidad de integrar el proceso de desilicación de la lejía negra en el proceso de aprovechamiento energético de las propias lejías negras mediante combustión, con el fin de aprovechar los gases derivados de la misma para aportar energía al sistema y a la vez efectuar la desilicación de la misma.

Los resultados obtenidos en los experimentos BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3, cuyos valores de viscosidad a 70°C y concentración en sólidos se sitúan en torno a los 20-30 mPa·s (cP) y un 40-50% en sólidos, se sitúan en la Figura 4.13 aún lejos del rango óptimo de operación que se encuentra a partir del 60% de concentración en sólidos y una viscosidad de 30 mPa·s medida a 140°C.

Sin embargo, si se ajustan los datos del experimento BSTR\_SIM\_2 a la gráfica de una exponencial, resulta la ecuación  $y=3,6765 \cdot e^{4,1694 \cdot x}$ , y al sustituir el valor de 0,6 en "x" (60% en concentración de sólidos), se obtendría finalmente una viscosidad de 44,86 mPa·s (cP), situándose de este modo en el rango de operación óptimo para la caldera de recuperación.

Por tanto, si se extrapolan los valores obtenidos en los experimentos BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3 y se determina la viscosidad de las muestras desilicadas para una concentración igual a la mínima requerida en las calderas, se puede concluir que el tratamiento de desilicación es efectivo y que permitiría alimentar las lejías tratadas en calderas de recuperación.

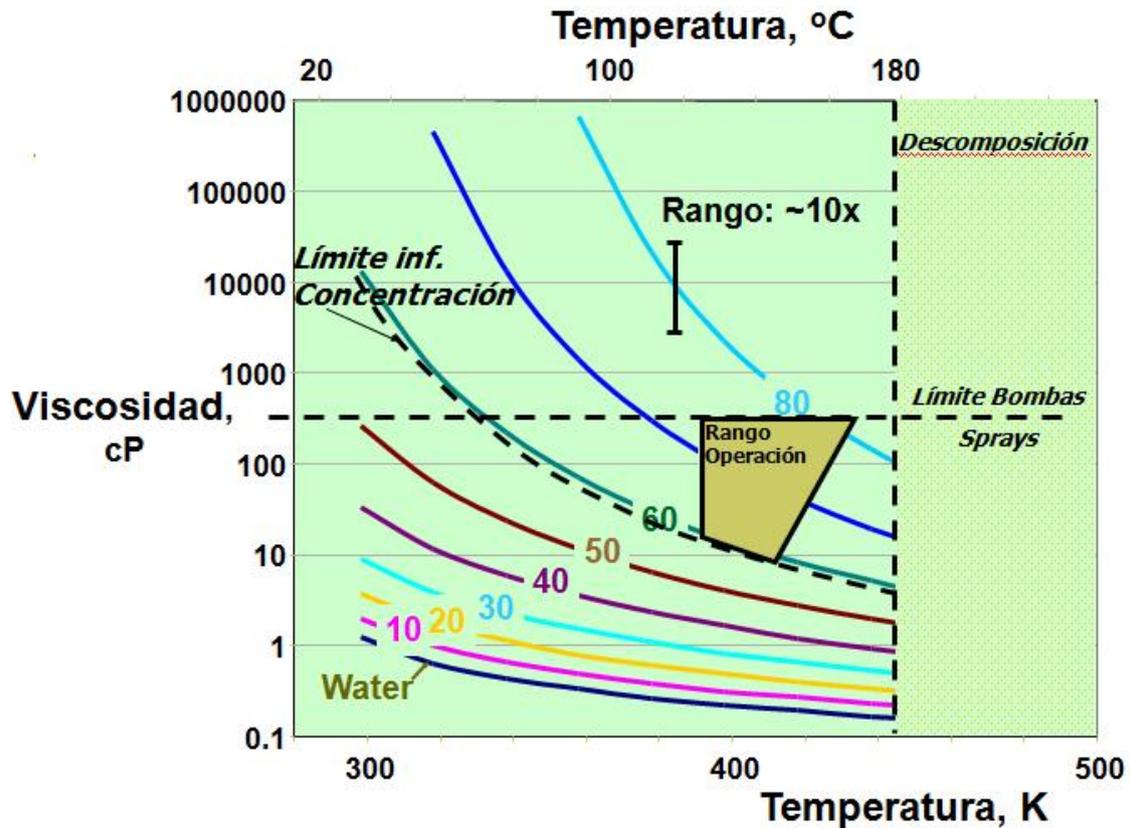
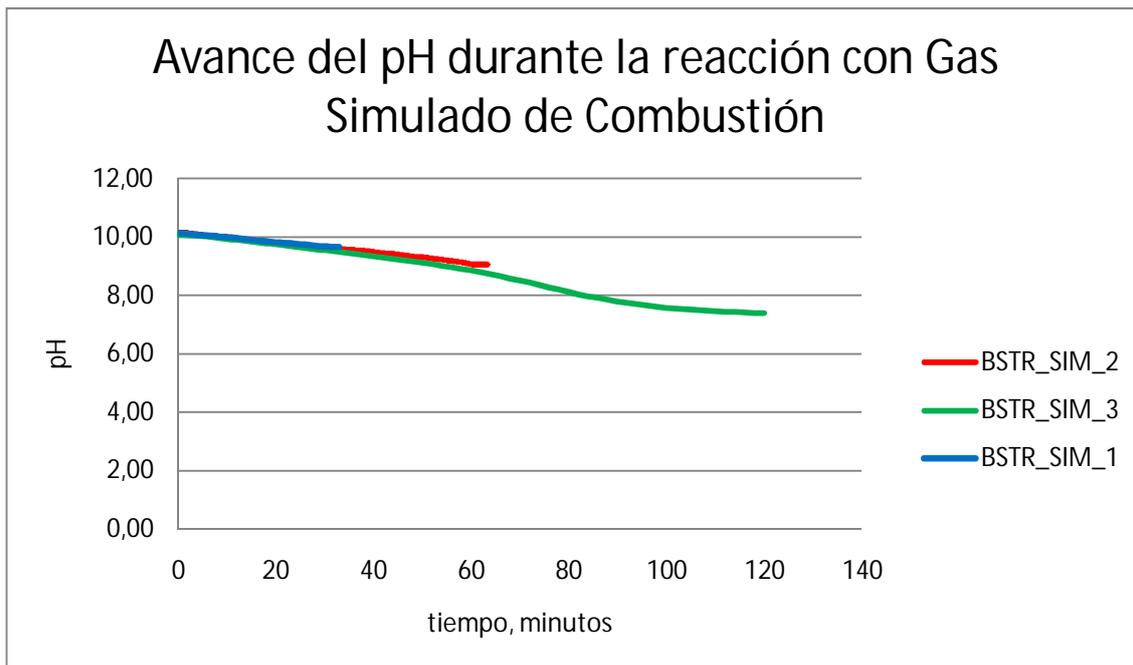


Figura 4.13. Rango de operación óptimo para la recuperación de leña negra en una caldera.

Además, también se midieron otros parámetros como el pH o la DQO. En el caso del pH, cuya gráfica se presenta a continuación, en la Figura 4.14, se observa cómo la variación de éste con el tiempo de reacción en los experimentos BSTR\_SIM\_1 y BSTR\_SIM\_2 es totalmente idéntica, y muy similar a la obtenida para el experimento BSTR\_SIM\_3, lo que permite concluir que hay una buena reproducibilidad en el sistema experimental.



**Figura 4.14. Variación del pH durante el transcurso de la reacción.**

A la vista de las variaciones del pH para cada experimento, se aprecia que ni en el caso de BSTR\_SIM\_1, ni en el BSTR\_SIM\_2, se llegaba a estabilizar esta magnitud. En cambio, para el caso BSTR\_SIM\_3, el pH ya se encontraba estabilizado en valores en torno a 7,4, tal y como ocurría para los experimentos realizados con CO<sub>2</sub> puro (BSTR\_CO2\_4 y BSTR\_CO2\_5) cuyos valores de pH se mantenían constantes a 7,1.

El tiempo al que se comenzaba a estabilizar el pH para el experimento de 120 minutos de duración se encuentra en torno a los 85 minutos, y corresponde con el tiempo al cual se puede dar por finalizada la reacción del CO<sub>2</sub> con la lejía negra.

Asimismo se midió la Demanda Química de Oxígeno, como parámetro de medida de la cantidad de materia orgánica que había en las diferentes muestras procedentes de cada experimento. Los datos resultantes de dicha medida se muestran en la Tabla 4.9:

**Tabla 4.9. Valores de DQO en cada experimento.**

Experimento	DQO (g O <sub>2</sub> /l)
LNf_2	39,4
BSTR_SIM_1	37,1
BSTR_SIM_2	36,2
BSTR_SIM_3	35,0

A la vista de los resultados, pudo suponerse que la cantidad de materia orgánica en las diferentes muestras de lejía negra apenas había cambiado, siendo en el experimento BSTR\_SIM\_3, el de mayor tiempo de reacción (mayor adición de CO<sub>2</sub>) y menor pH final, en el que se obtuvo el menor valor de DQO.

#### 4.2.4 Comparación entre experimentos realizados con CO<sub>2</sub> puro y gas simulado de combustión.

Se ha efectuado una comparación de los resultados obtenidos con CO<sub>2</sub> puro y con la utilización del gas simulado de combustión. Para ello, se representaron en una misma gráfica los experimentos BSTR\_SIM\_1 y BSTR\_SIM\_2 frente a los experimentos BSTR\_CO2\_4 y BSTR\_CO2\_5, respectivamente, emparejándolos de este modo por su mismo tiempo de reacción, 30 y 60 minutos.

Los resultados pueden verse en las Figuras 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 a continuación:

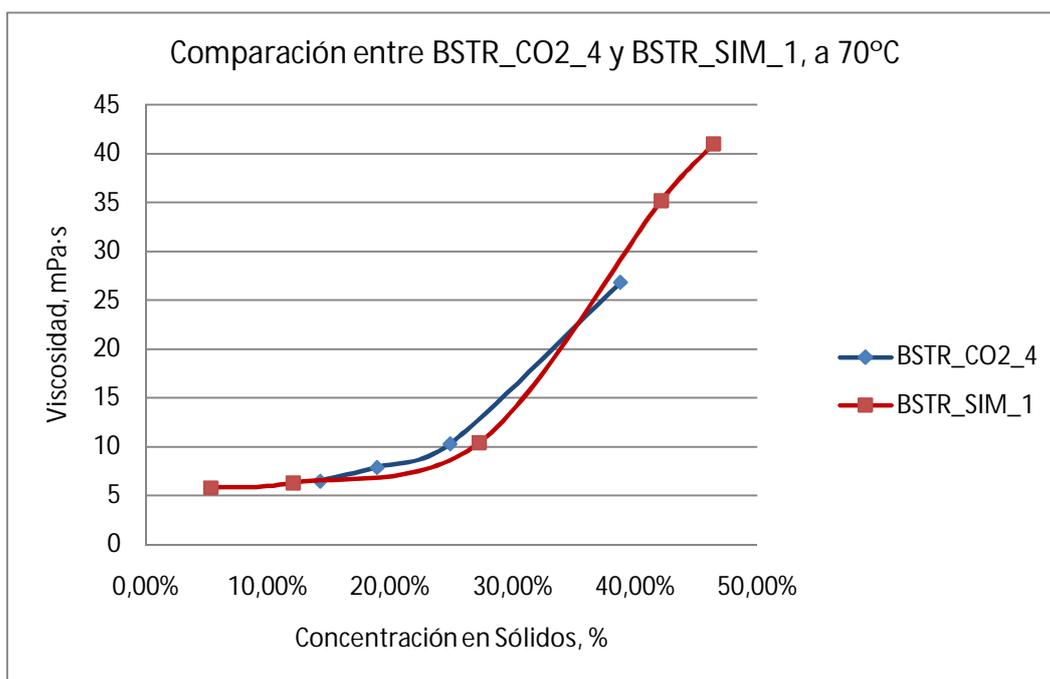


Figura 4.15. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción.

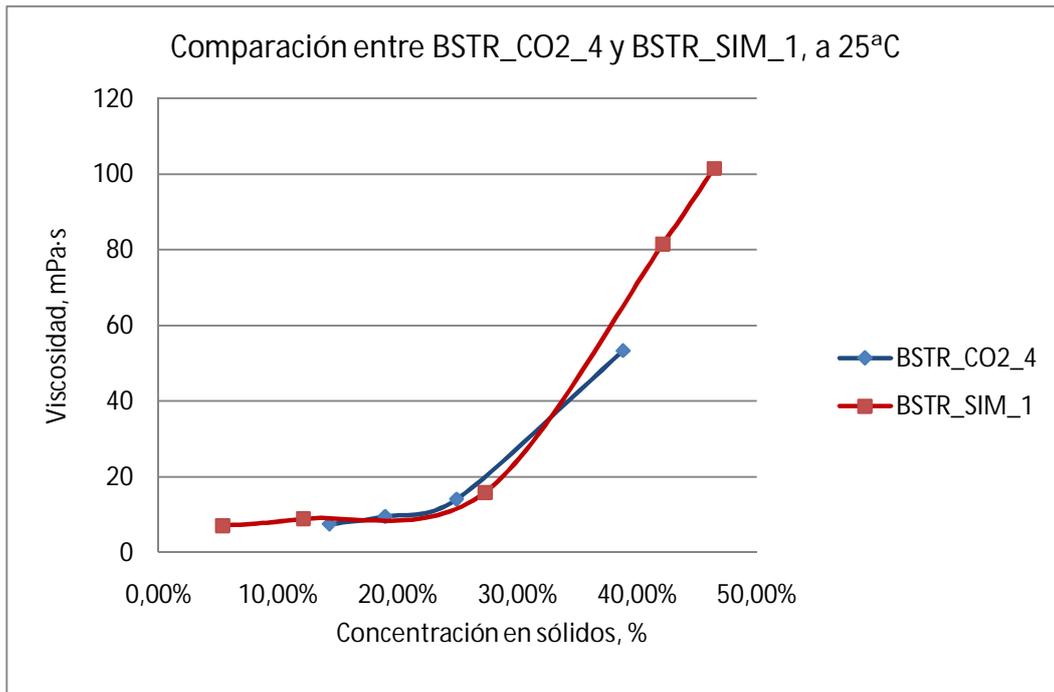


Figura 4.16. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción.

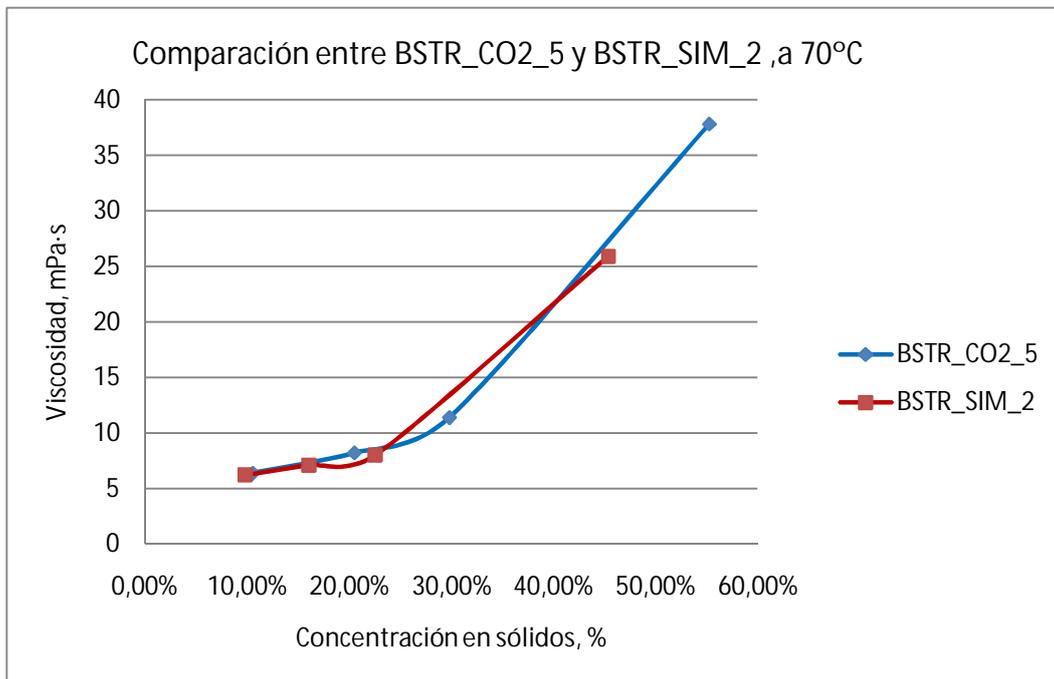


Figura 4.17. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

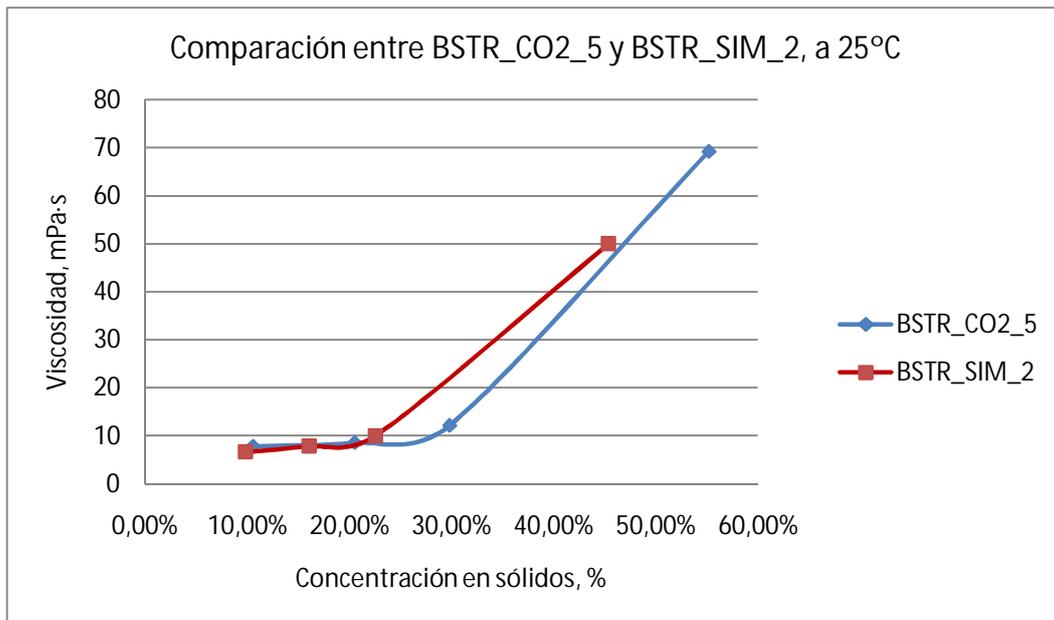


Figura 4.18. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

A la vista de las anteriores figuras, se puede comprobar cómo no se aprecia una variación notable en las curvas de viscosidad-concentración al cambiar el agente desilicante. Esto significa que al pasar de utilizar el  $\text{CO}_2$  puro a emplear una mezcla de gases simulados de combustión, con  $\text{CO}_2$  y oxígeno en exceso respecto del estequiométrico, la reacción no ha cambiado excesivamente y que, por consiguiente, se podría emplear el gas simulado de la combustión de lignina para una posterior desilicación, dado que no aparecían problemas de formación de espumas y que los valores de disminución de viscosidad de ambos experimentos son muy similares.

Así pues, dado el resultado obtenido, el proceso de desilicación de lejías negras podría estar perfectamente integrado dentro de un proceso global de tratamiento de éstas, para el aprovechamiento energético del gas procedente de su oxidación o combustión, así como sirviendo simultáneamente como agente desilicante en la etapa de retirada de la sílice.

### 4.3 Reactor de columna con relleno.

Tras los resultados obtenidos en los experimentos en el reactor BSTR, que indicaban el buen funcionamiento de ese montaje experimental, utilizando el gas simulado de combustión, se estimó oportuno diseñar un nuevo montaje, cambiando el tipo de reactor. Con el sistema experimental C se pretendió mejorar el contacto G/L, utilizando como reactor una torre de relleno, tratando de favorecer así la transferencia de materia G/L (44), lográndose de este modo una desilicación más eficiente, sin formación de espumas.

Se seleccionó para el sistema experimental C un reactor de columna con relleno, tipo *scrubber*, tal y como quedó especificado en el apartado 3.5 del Método Experimental, y como se puede apreciar en la Figura 3.4.

Se utilizó el mismo volumen de lejía negra que en el resto de los experimentos, 900 mL, y se hizo circular en continuo por el reactor de relleno, a contracorriente con la mezcla de gases de combustión, de la misma composición que la empleada en los experimentos BSTR\_SIM\_1, BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3, especificada en el ANEXO I.

Se emplearon los tiempos de contacto de 30, 60 y 120 minutos, para los experimentos SCR\_SIM\_1, SCR\_SIM\_2 y SCR\_SIM\_3, respectivamente, cuyos resultados de viscosidad a 25 y 70°C para distintas medidas de concentración en sólidos, se presentan en la Tabla 4.10:

**Tabla 4.10 Resultados Viscosidad- Concentración para experimentos LNF\_2, SCR\_SIM\_1, SCR\_SIM\_2 y SCR\_SIM\_3.**

Experimento	Concentración en sólidos (%)	Viscosidad (mPa·s)	
		A 25°C	A 70°C
LNF_2	7,85	8,70	7,10
	18,88	12,10	11,40
	29,57	24,20	15,10
	49,64	192,00	54,40
SCR_SIM_1	8,18	16,00	15,50
	18,49	21,30	19,60
	29,03	25,10	19,90
	38,30	62,50	43,20
	48,86	257,00	106,20
SCR_SIM_2	9,47	13,30	10,10
	16,22	16,20	13,00
	21,28	21,00	15,20
	30,87	31,90	21,30
	43,70	130,20	70,80
SCR_SIM_3	8,23	10,10	9,70
	14,30	13,50	12,50
	29,83	23,40	16,40
	37,12	50,10	33,70
	52,87	100,20	70,00

Con estos datos obtenidos, se han representado las curvas de viscosidad frente a concentración en sólidos para los experimentos llevados a cabo con la torre de relleno. Dichas gráficas corresponden a las Figuras 4.19 y 4.20, donde se representan los valores de viscosidad medidos a 25 y 70 °C respectivamente:

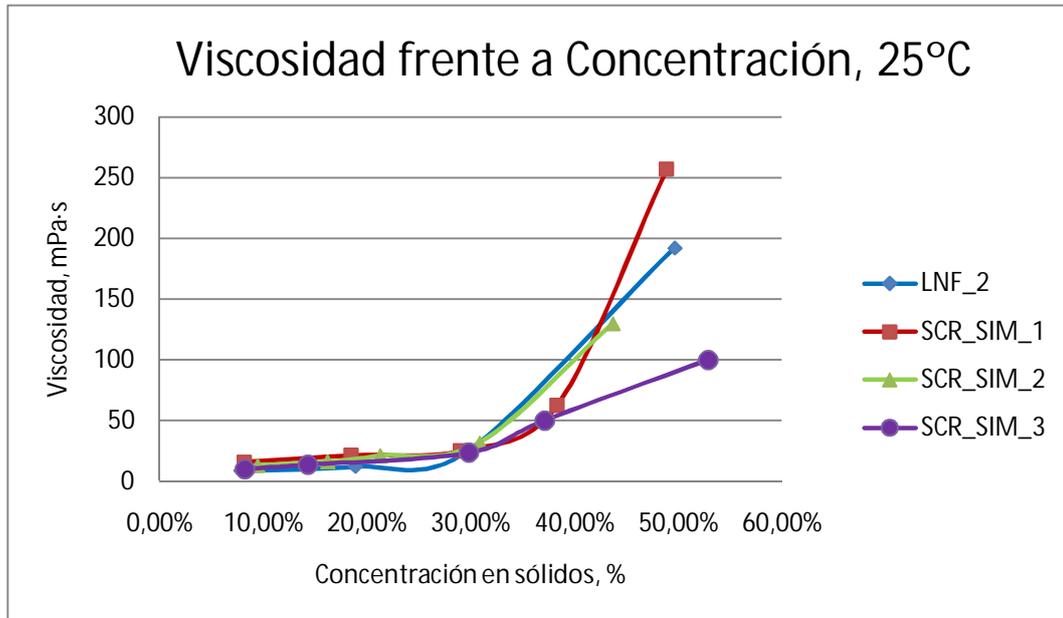


Figura 4.19. Gráfica Viscosidad frente a Concentración.

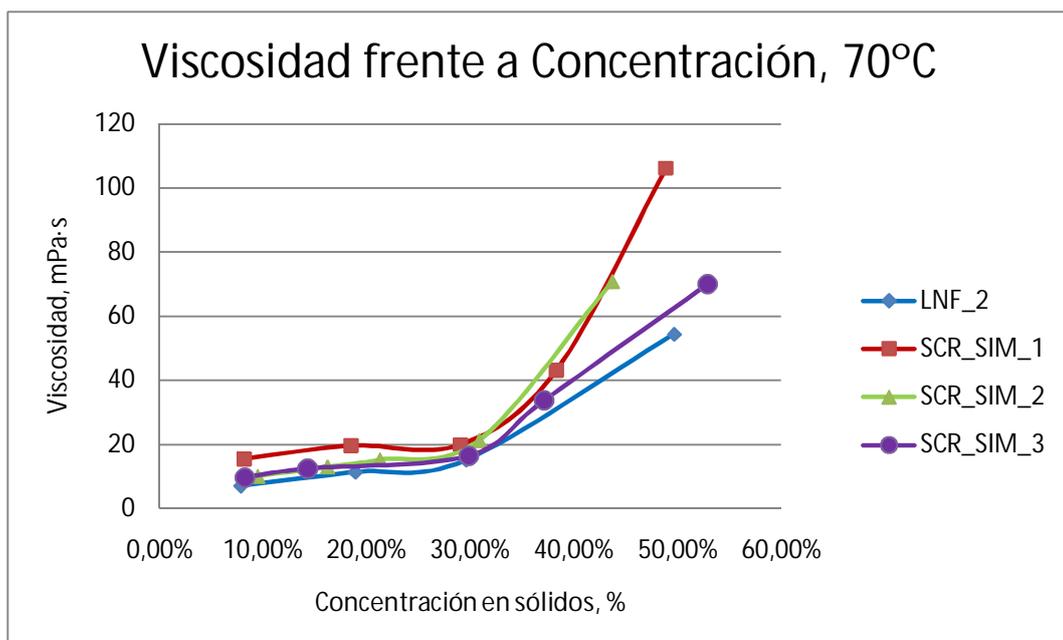


Figura 4.20. Gráfica Viscosidad frente a Concentración.

A la vista de las figuras, se observa cómo la desilicación no se ha producido en los términos esperados, ya que las tendencias seguidas por las curvas de cada experimento no se corresponde con los resultados obtenidos en los anteriores experimentos, en los que conforme se aumentaba el tiempo de reacción se disminuía la viscosidad para una concentración en sólidos dada.

Además, al compararse los experimentos realizados en la torre de relleno con los del experimento LNF\_2, de lejía negra sin desilicar, se ha obtenido un resultado ilógico, ya que, como ya se ha explicado anteriormente, (ver capítulo 2, apartado 2.5), al desilicar la lejía, deberían darse valores de viscosidad inferiores que para lejía sin tratar, a una concentración dada. Este comportamiento puede atribuirse o bien a la inexistencia de una desilicación significativa con este sistema experimental, independientemente del tiempo de reacción, al error experimental en las mediciones efectuadas, o incluso a una combinación de ambas causas.

Dado que los resultados de desilicación empleando como reactor la torre de relleno no habían sido del todo satisfactorios, se decidió enviar unas muestras de lejía negra fresca y desilicada al Laboratorio Central de Análisis de la Universidad de Zaragoza, para la determinación de la cantidad de sílice en dichas muestras, por medio de una Espectrometría de Emisión Óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) (ver Apartado 3.7.2). Así, se mandaron analizar muestras de lejía negra fresca sin tratar, junto con muestras desilicadas durante 60 y 120 minutos, correspondientes éstas últimas a los experimentos SCR\_SIM\_2 y SCR\_SIM\_3 con objeto de verificar si efectivamente se había producido una desilicación notable.

Los resultados de la cantidad de sílice determinada por el mencionado análisis se muestran en la Tabla 4.11:

**Tabla 4.11. Resultados de la determinación de sílice por análisis ICP**

<b>Muestra</b>	<b>Concentración de Si (mg/g)</b>
<b>Lejía negra sin tratar</b>	0,164
<b>SCR_SIM_2</b>	0,120
<b>SCR_SIM_3</b>	0,084

A la vista de los resultados obtenidos se observó que efectivamente existía desilicación de las muestras de lejía negra, reduciéndose a la mitad el contenido en sílice con el experimento de 120 minutos de duración. Esto parece indicar que las medidas de viscosidad frente a concentración correspondientes a la Tabla 4.10 y las Figuras 4.18 y 4.19 se han visto afectadas de algún error experimental.

En cualquier caso, se demostró con estos primeros experimentos de desilicación en la torre de relleno que este montaje experimental no había funcionado dando los resultados lo suficientemente satisfactorios que cabía esperar. Es preciso, por ello, continuar trabajando en la optimización del

sistema experimental C para mejorar la eficiencia de la desilicación en posteriores estudios.

#### 4.3.1 Comparación entre el reactor BSTR y la columna de relleno.

Para comparar los resultados obtenidos con la utilización del gas simulado de combustión en el reactor de columna y en el reactor BSTR, se representaron en una misma gráfica los experimentos BSTR\_SIM\_1, BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3 frente a los experimentos SCR\_SIM\_1, SCR\_SIM\_2 y SCR\_SIM\_3, respectivamente, emparejándolos de este modo por su mismo tiempo de reacción.

Los resultados pueden verse en las Figuras de la 4.21 a la 4.26, a continuación:

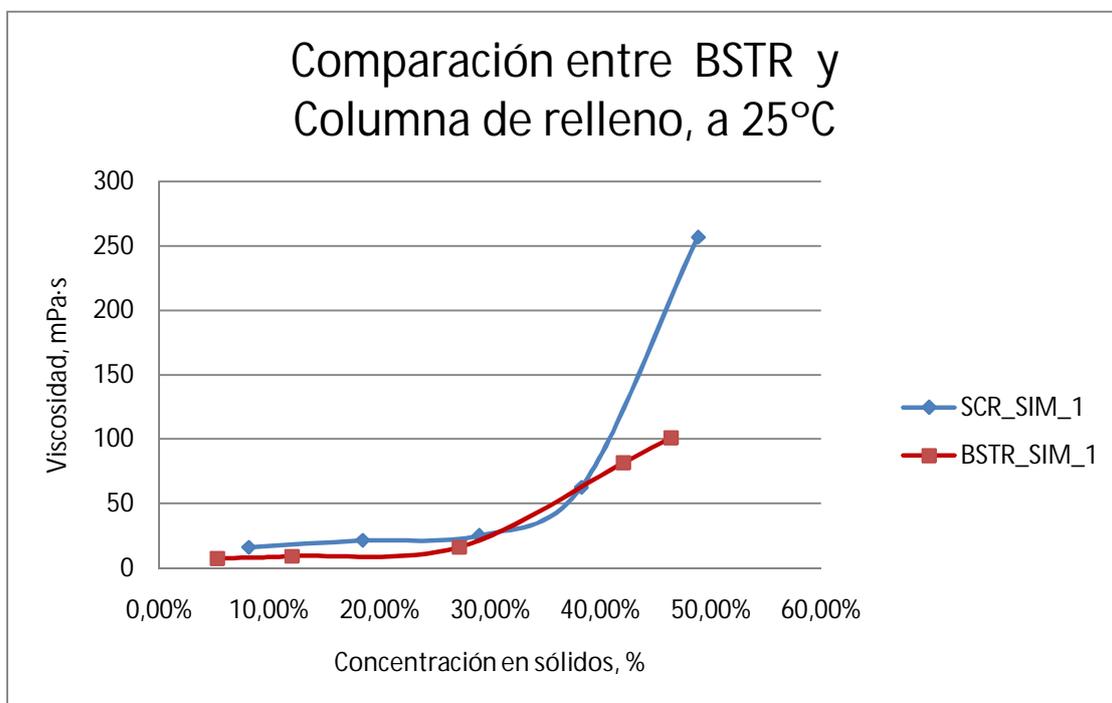


Figura 4.21. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

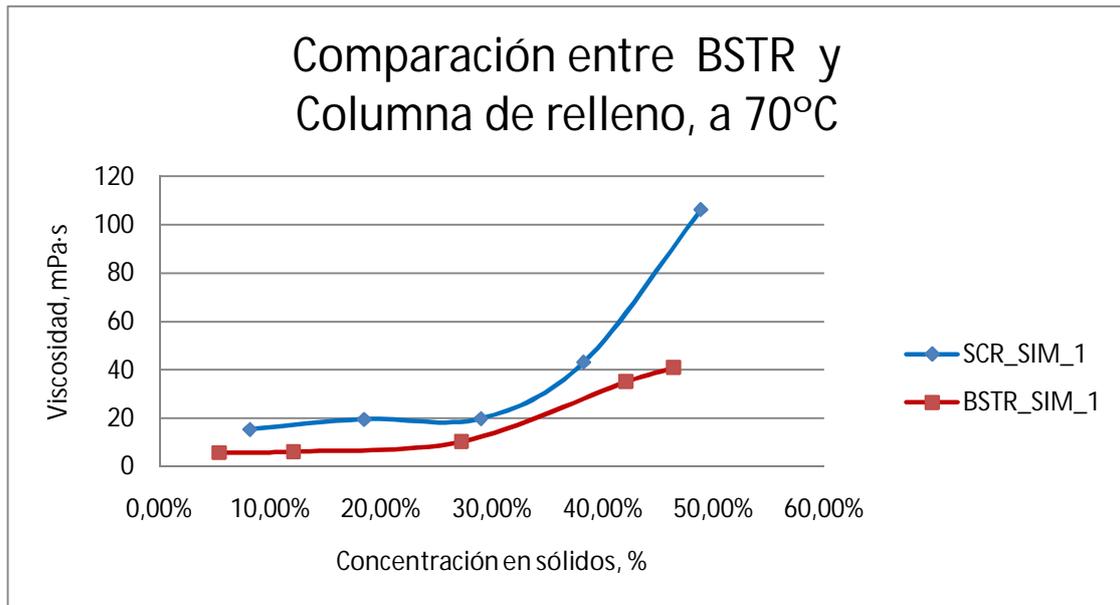


Figura 4.22. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

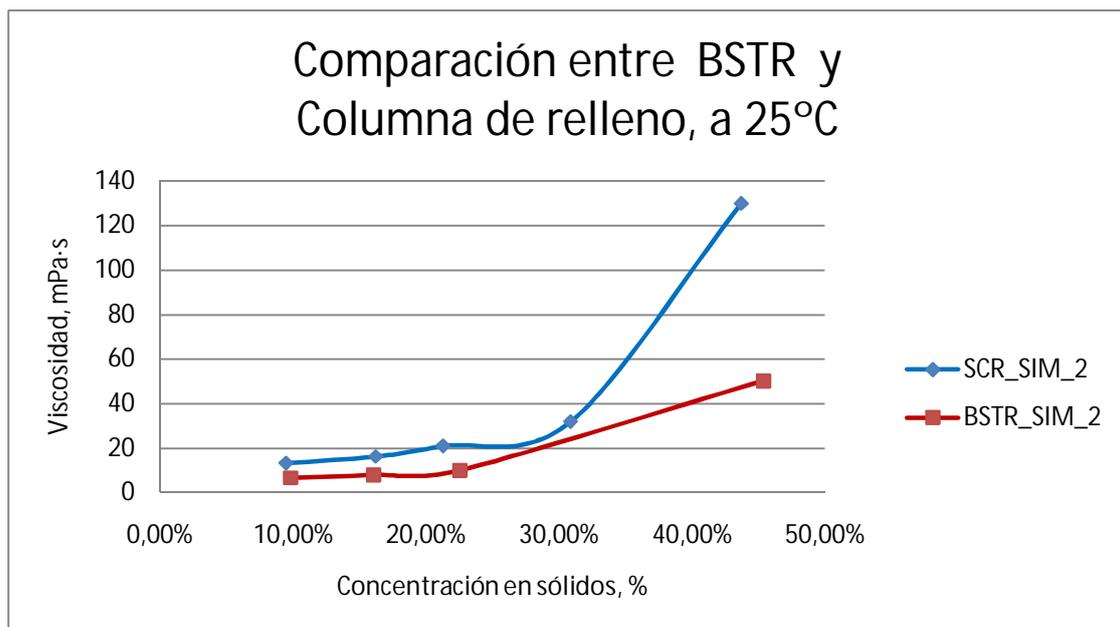


Figura 4.23. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

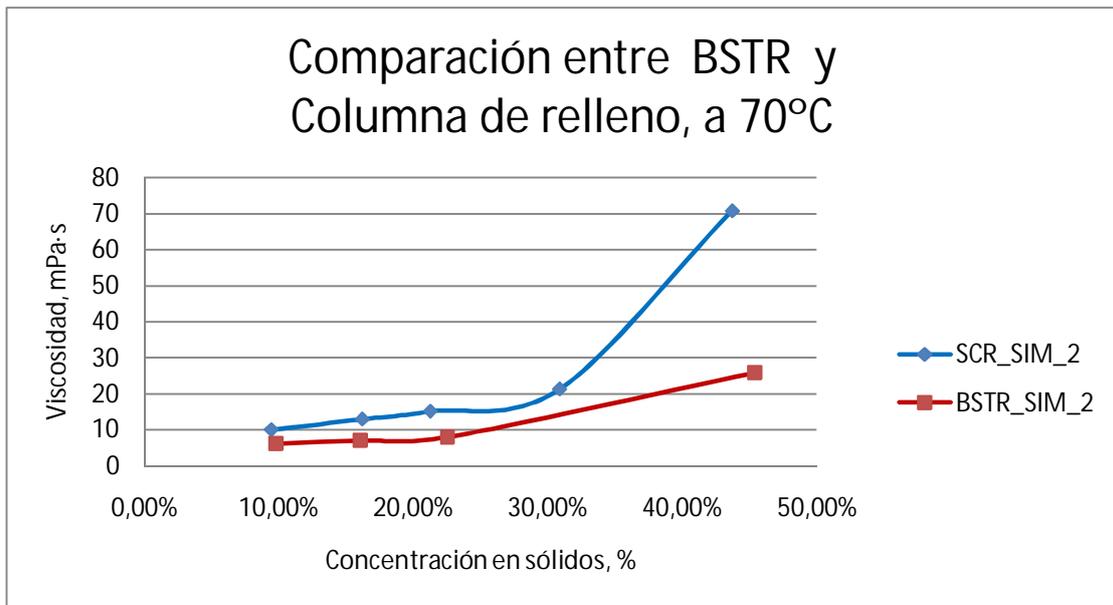


Figura 4.24. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

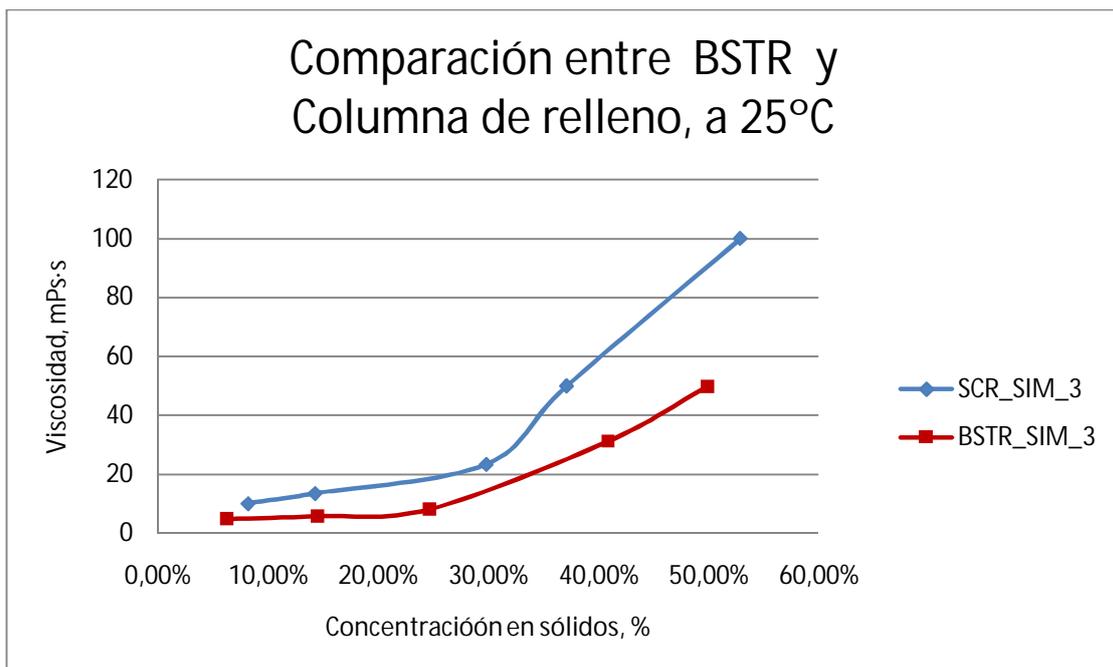


Figura 4.25. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

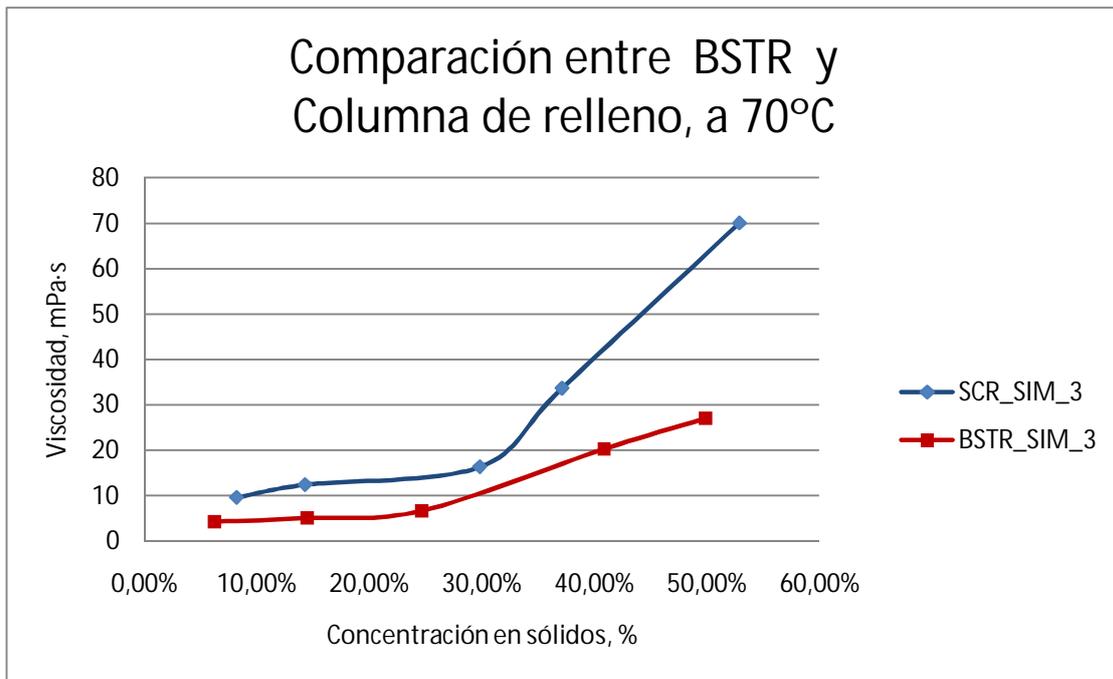


Figura 4.26. Comparativa para dos experimentos con un mismo tiempo de reacción

A la vista de las anteriores gráficas, se observa que con la utilización del reactor de columna con relleno, tipo SCRUBBER, no se mejora la desilicación de la lejía negra con respecto al uso del reactor BSTR, con el mismo agente desilicante.

Este resultado demuestra que, o bien que las condiciones de operación en el sistema experimental C no han sido optimizadas, o bien ese tipo de reactor, con ese tipo de relleno, no proporciona unos buenos resultados en la desilicación.

Por tanto, el mejor reactor para las reacciones de desilicación de todos los utilizados en el presente proyecto es el de tipo BSTR, ya que proporciona una mayor disminución de la viscosidad frente a la misma concentración en residuo seco en las condiciones experimentales ensayadas.

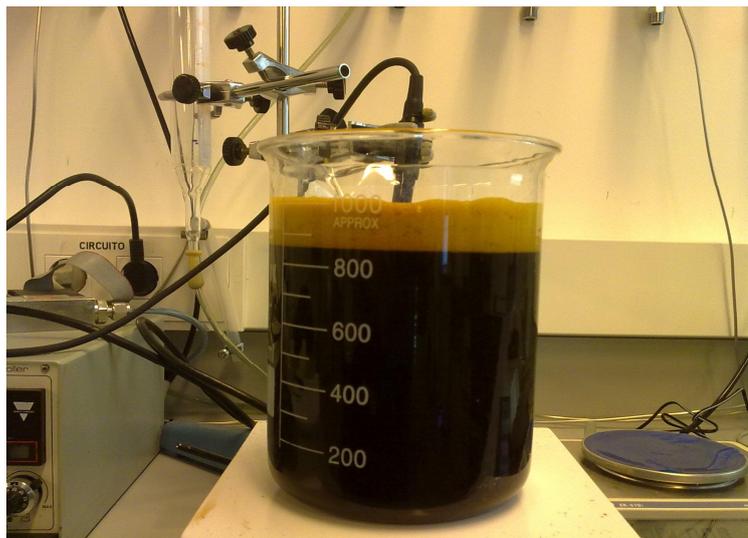
#### **4.4 Estudio de la desilicación con reactivo "SPECCEL".**

Adicionalmente se estudió la desilicación de lejías negras, mediante la acción de un agente líquido, sintetizado y proporcionado por la empresa SPECCEL S.L., y del cual no se pueden facilitar datos acerca de su composición puesto que está en proceso de patentado.

En estos experimentos, al tener una lejía procedente de un *batch* diferente a la utilizada anteriormente, también hubo que medir concentración y viscosidad de la misma sin tratar, en lo que se codificó como el experimento LNF\_3. A partir de éste, y dado que el reactivo a utilizar ahora era líquido, y no gaseoso como en los casos anteriores, se mantuvo constante el tiempo de reacción en 30 minutos, y se variaron las dosis de concentración del reactivo

entre 1, 1.5 y 2%, para los experimentos, BSTR\_SPECEL\_1, BSTR\_SPECEL\_2 y BSTR\_SPECEL\_3, respectivamente, tal y como ya se detalló en la Tabla 3.6 del capítulo de Método Experimental.

Desde el primer momento de la adición del reactivo líquido a la leña, en cualquiera de los tres experimentos de desilicación (BSTR\_SPECEL\_1, BSTR\_SPECEL\_2 y BSTR\_SPECEL\_3), se observó una significativa formación de espumas durante los primeros minutos de las reacciones, mucho mayor que en los experimentos de desilicación previamente mostrados, desapareciendo a los 10-15 minutos. Estas espumas pueden verse en la Figura 4.27:



**Figura 4.27. Detalle de formación de espumas al utilizar el reactivo líquido de la empresa SPECEL.**

Una vez finalizado el tiempo de reacción con la agitación de los reactivos (30 minutos) se procedía a la separación del licor negro y el precipitado coloidal que aparecía.

En todos los experimentos anteriores a la desilicación con el reactivo líquido de SPECEL, tras centrifugar y retirar las probetas de la máquina, se observaba perfectamente cómo el sólido quedaba compactado en el fondo de las mismas, completamente separado del líquido negro (ver Figura 4.4). En este caso, a la hora de sacar las probetas de la máquina centrífuga, no se observaba tal compactación, sino más bien una especie de gel o espuma coloidal formada por los sólidos precipitados, como puede verse en la Figura 4.28, que en seguida se separaban para quedar suspendidos en el líquido.



**Figura 4.28. Detalle del precipitado formado tras centrifugar las muestras desilicadas con el reactivo líquido de SPECCEL.**

Por ello, además de la centrifugación, que únicamente sirvió para separar el grueso de los sólidos del líquido, se utilizó un tamiz para filtrar el líquido y separar de éste las partículas sólidas que quedarán suspendidas.

Además de estas diferencias con los experimentos anteriores que utilizaban otro tipo de agente desilicante, se observó una característica distinta en el experimento BSTR\_SPECEL\_3, correspondiente a la dosis de mayor concentración empleada en este bloque de experimentos (2%).

Al finalizar los 30 minutos en los que la lejía negra estuvo en contacto con el reactivo líquido en constante agitación, y tras reposo, se observó cómo el producto no poseía un color oscuro, negro, como en todos los experimentos, ni tampoco se veía un precipitado significativo, sino que en la disolución se observaba turbidez, debido a los sólidos suspendidos en ella. Además, al introducir las probetas en la máquina centrífuga no se obtuvo ningún tipo de separación, tal y como puede verse en la Figura 4.29.



Figura 4.29. Detalle de la turbidez de la lejía obtenida en el experimento BSTR\_SPECEL\_3, en la que no se aprecia separación del sólido tras centrifugar.

Finalmente los sólidos se consiguieron separar con el tamiz y se llevaron a secar a la estufa, a  $105^{\circ}\text{C}$ , y el líquido se comenzó a evaporar en la placa calefactora Stuart modelo CC162 para medir viscosidades a la temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$  para una concentración en sólidos determinada.

Rápidamente, en cuanto se comenzó a evaporar la lejía, cuya turbidez seguía presente, se comenzaron a formar espumas que llegaron incluso a rebasar el borde del vaso de precipitados donde se evaporaba, siendo preciso retirarlas durante la operación. Transcurrido un tiempo, en el que además se aumentó el grado de agitación de la muestra, desaparecieron las espumas de la lejía. Estas espumas formadas pueden verse en la Figura 4.30:

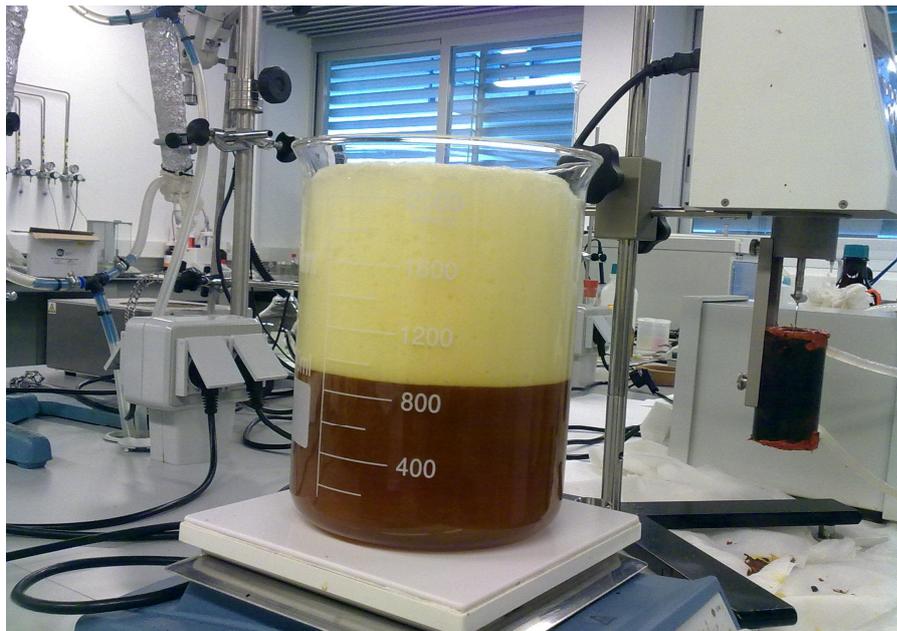


Figura 4.30. Detalle de formación de espumas excesivas durante la concentración del licor desilicado en el experimento BSTR\_SPECEL\_3.

Conforme se fueron evaporando las distintas lejías negras desilicadas procedentes de cada uno de los experimentos con el reactivo, además de la que se hizo sin tratar con el agente líquido de SPECEL (LNF\_3), se fueron tomando medidas de viscosidad a la temperatura de 70°C y a la vez, las pertinentes medidas de concentración en sólidos, por el método gravimétrico de la diferencia entre el residuo seco y el líquido.

Los pares de medidas concentración-viscosidad se exponen en la Tabla 4.12, a continuación, para cada experimento con el reactivo de la empresa SPECEL, BSTR\_SPECEL\_1, BSTR\_SPECEL\_2 y BSTR\_SPECEL\_3, así como la medida del blanco de esta tanda, LNF\_3.

**Tabla 4.12. Resultados Viscosidad- Concentración para experimentos LNF\_3, BSTR\_SPECEL\_1, BSTR\_SPECEL\_2 y BSTR\_SPECEL\_3.**

<b>Experimento</b>	<b>Concentración en sólidos (%)</b>	<b>Viscosidad a 70°C (mPa-s)</b>
<b>LNF_3</b>	23,14	10,00
	29,87	18,70
	38,41	66,00
	53,36	316,60
<b>BSTR_SPECEL_1</b>	16,05	6,00
	22,33	8,10
	46,46	60,10
	66,52	543,70 (*)
	74,82	***
<b>BSTR_SPECEL_2</b>	20,50	6,00
	25,34	9,70
	50,93	94,40
	69,17	486,00 (*)
	74,56	***
<b>BSTR_SPECEL_3</b>	7,43	3,30
	9,97	4,00
	19,31	5,10
	31,98	15,30
	39,70	24,00

A la vista de los resultados numéricos obtenidos, se aprecia la misma tendencia observada en los anteriores casos, que la viscosidad de la lejía aumenta conforme aumenta la concentración en sólidos, siendo este aumento más acentuado a partir de una valor en torno al 30% en sólidos.

Los valores de viscosidad marcados con \*\*\* corresponden a valores que no se pudieron medir por estar fuera del rango de medida del viscosímetro. Además, los valores marcados con (\*) no se han representado en la siguiente figura para obtener una mayor claridad en la misma.

A partir de estos valores obtenidos se dibujó la gráfica Viscosidad Vs. Concentración que se presenta en la Figura 4.31:

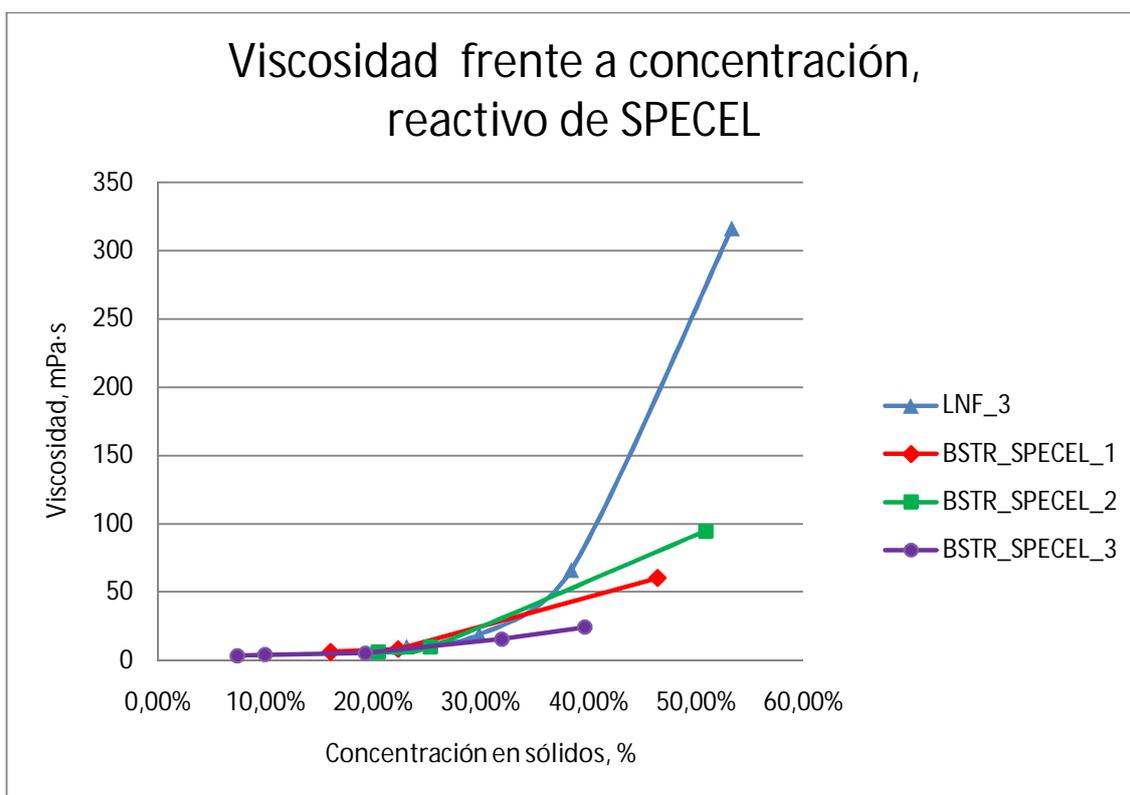


Figura 4.31. Gráfica Viscosidad frente a Concentración, a 70°C.

Tal y como puede verse en la Figura 4.31, los resultados obtenidos para la desilicación de lejía negra con el reactivo líquido proporcionado por la empresa SPECEL son satisfactorios porque se ha obtenido un sustancial descenso de la viscosidad en todos los experimentos conforme se ha aumentado la dosis de reactivo utilizada.

Además, la tendencia observada es la esperada, ya que para una misma concentración, es mayor la viscosidad del experimento de menos dosis de reactivo (BSTR\_SPECEL\_1) y menor la del que emplea mayor cantidad del mismo (BSTR\_SPECEL\_3), estando las tres curvas de los experimentos de desilicación por debajo de la curva correspondiente a los datos de LNF\_3, de

lejía fresca sin tratar con el agente desilicante. En la tendencia que siguen todas las curvas se observa un aumento exponencial de la viscosidad a partir de la concentración de 25 ó 30%, si bien para el experimento correspondiente a la mayor dosis (2% de reactivo), apenas hay aumento de la viscosidad.

Para los experimentos del estudio de la desilicación con el reactivo líquido se midió la demanda química de oxígeno, y tener una indicación del grado de precipitación de materia orgánica que había habido durante las reacciones. De este modo, se midió la DQO siguiendo el método analítico detallado en el apartado 3.7.1, obteniéndose los resultados que se muestran a continuación, en la Tabla 4.13:

**Tabla 4.13. Valores de DQO en cada experimento.**

<b>Experimento</b>	<b>DQO (g O<sub>2</sub>/l)</b>
<b>LNF_3</b>	49,4
<b>BSTR_SPECEL_1</b>	48,1
<b>BSTR_SPECEL_2</b>	48,0
<b>BSTR_SPECEL_3</b>	47,7

A la vista de los resultados de la medición de la DQO, se pudo suponer que no hubo una precipitación significativa de la materia orgánica de la lejía negra, como la lignina, y que el contenido de materia orgánica en la muestra de lejía permaneció constante.

#### **4.4.1 Comparación entre la utilización del reactivo líquido de SPECEL y la mezcla de gases de combustión, para el reactor BSTR.**

Para realizar una comparación entre la utilización del reactivo líquido de la empresa SPECEL y el empleo del gas simulado de combustión de lignina, se representaron las siguientes figuras, relacionando los valores de viscosidad (medida a 70°C) obtenidos para cada concentración en cada experimento.

Así pues, se comenzó por comparar los experimentos que utilizaron el gas simulado de la combustión de lignina BSTR\_SIM\_1, BSTR\_SIM\_2 y BSTR\_SIM\_3, correspondientes a los tiempos de reacción de 30, 60 y 120 minutos, con los experimentos BSTR\_SPECEL\_1, BSTR\_SPECEL\_2 y BSTR\_SPECEL\_3, respectivamente. De esta forma, quedaron comparados ambas tandas de experimentos de menor a mayor tiempo o dosis.

A continuación se presentan las figuras que representan las distintas parejas de experimentos:

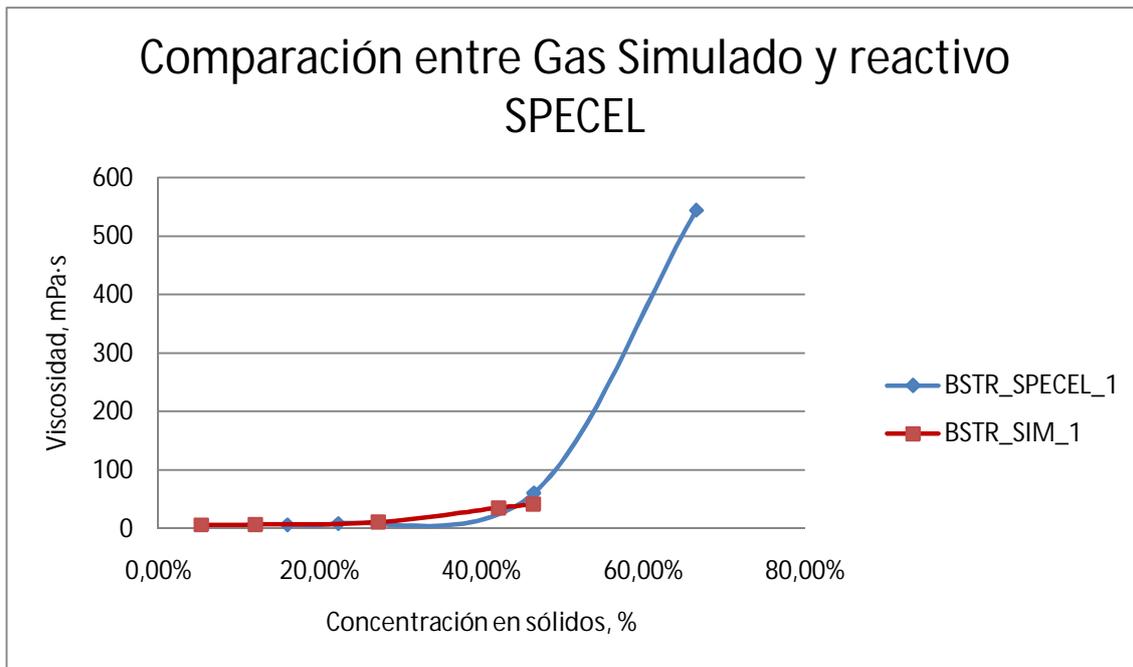


Figura 4.32. Comparación entre el uso del reactivo de SPECCEL al 1% y el gas simulado de combustión durante 30 minutos.

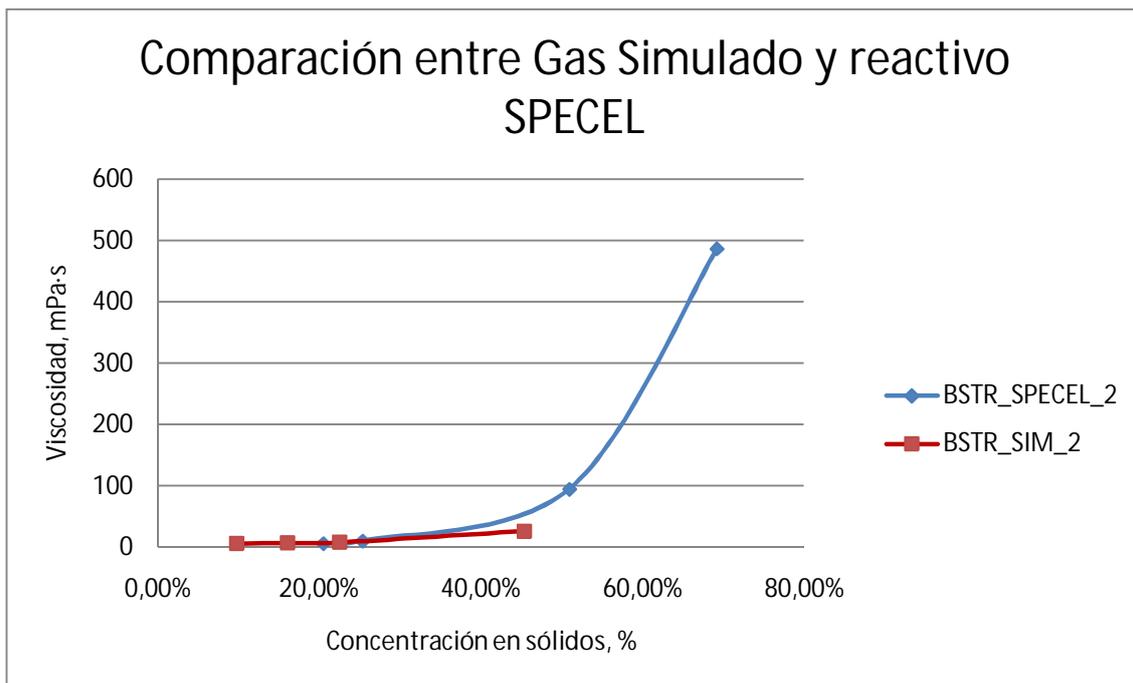
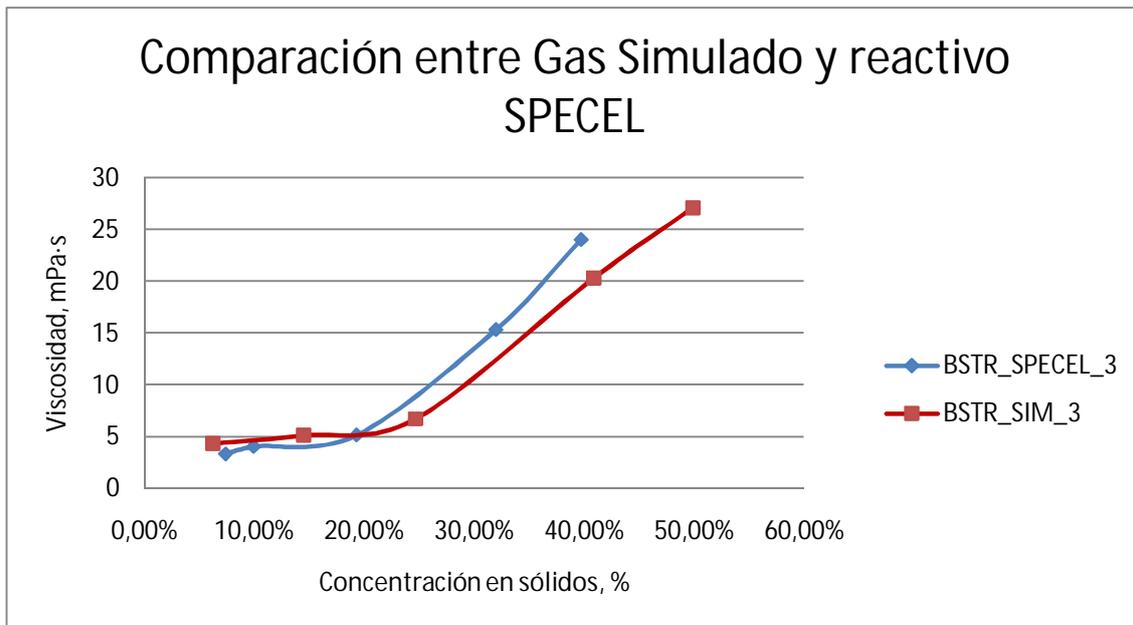


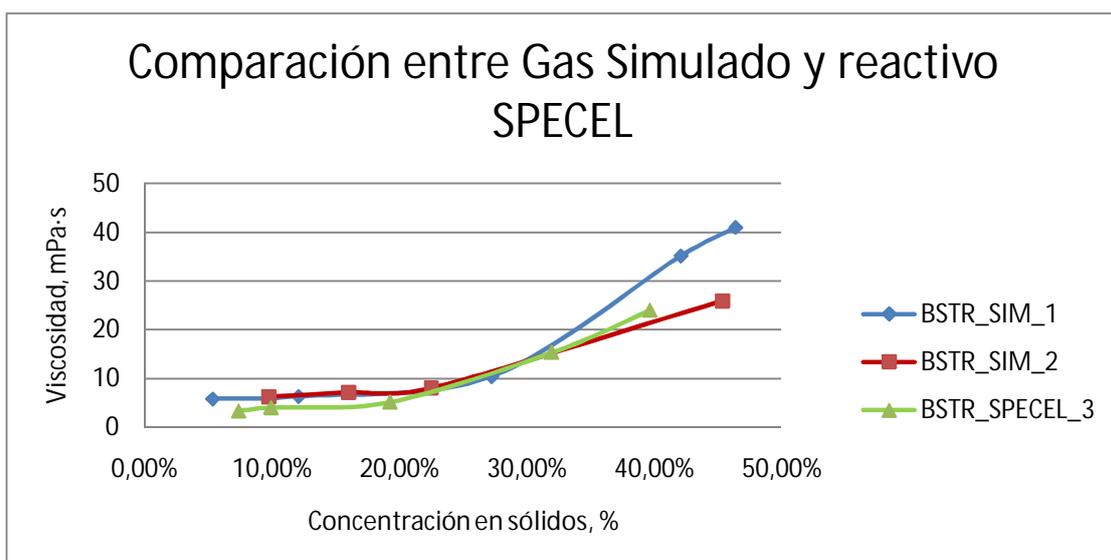
Figura 4.33. Comparación entre el uso del reactivo de SPECCEL al 1,5% y el gas simulado de combustión durante 60 minutos.



**Figura 4.34. Comparación entre el uso del reactivo de SPECEL al 2% y el gas simulado de combustión durante 120 minutos.**

En la Figura 4.34 se observa que ambas curvas se asemejan mucho más que las observadas en las Figuras 4.32 y 4.33. En éstas no se pudieron comparar ambos experimentos, dado que las medidas de viscosidad de las pruebas con gas simulado no alcanzaban los valores obtenidos con el reactivo líquido.

El BSTR\_ SPECEL\_3 corresponde al de mayor dosis de reactivo utilizada (2%), así como el experimento BSTR\_SIM\_3 también corresponde al de mayor tiempo de reacción (120 minutos). En la figura 4.34 se representaron el resto de los experimentos BSTR\_SIM\_1 y BSTR\_SIM\_2 frente a BSTR\_SPECEL\_3.



**Figura 4.35. Comparación entre el uso del reactivo de SPECEL al 2% y el gas simulado de combustión durante 30 minutos.**

En las tres últimas figuras, se observa cómo la desilicación con la mezcla de gases durante 30 minutos resultó menos efectiva que la utilización del reactivo de SPECCEL al 2%, pero que en cambio esta dosis de reactivo líquido desilicó de manera muy similar a la mezcla de gases durante 120 minutos.

Conforme se aumenta el tiempo de reacción del gas simulado de combustión se observó una tendencia de mejora en la efectividad de la desilicación con respecto a la obtenida con el reactivo de la empresa SPECCEL en su dosis al 2%.

#### **4.5 Comparación de los resultados obtenidos.**

Comparando los resultados obtenidos en cada una de las partes, pertenecientes a los diferentes procesos de desilicación en los que se han utilizado 3 reactores diferentes y otros tantos tipos de agentes desilicantes, se comprueba que los mejores valores de desilicación se obtienen para el reactor BSTR, con el uso del gas simulado de la combustión de la lignina. Dicho de otro modo, sería factible llevar a cabo una desilicación efectiva con el gas simulado de una combustión, sin excesiva formación de espumas y sin la necesidad de recurrir a CO<sub>2</sub> puro como postula SILOXY (42).

Si se comparan los experimentos de desilicación en el reactor BSTR con la utilización de CO<sub>2</sub> puro y la mezcla de gases de combustión, se observa que apenas hay diferencias entre unos y otros (ver Figuras 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18), lo que significa que la mezcla de gases podría sustituir al gas CO<sub>2</sub> puro como agente desilicante, dado su menor coste y lográndose de este modo el aprovechamiento de los gases resultantes de la combustión de la lignina y la consiguiente integración del proceso.

Al comparar la utilización de la mezcla gaseosa de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con el reactivo SPECCEL (Figura 4.32 a la 4.35), con el que también se obtuvieron unos buenos resultados en la desilicación (Figura 4.31), se observa que la mayor dosis de éste resulta más efectiva que el menor tiempo de reacción con el gas simulado, e igual de eficiente que la reacción de mayor duración con el gas.

Atendiendo al distinto tipo de reactor utilizado para la mezcla de los gases de la combustión, el BSTR y la columna con relleno, esta última no dio unos resultados como cabía esperar, ya que la desilicación era menos eficiente que con el reactor BSTR, para los mismos tiempos de reacción (ver Figura 4.19 a la 4.26).

En cuanto a la facilidad de separación, los experimentos que utilizaban el agente desilicante líquido SPECCEL confería las mayores dificultades para esa etapa, ya que no se conseguía una compactación del sólido en la etapa de centrifugación para su posterior separación óptima, y siempre fue necesario una filtración con un tamiz.

# CAPÍTULO 5

# CONCLUSIONES



## 5. Conclusiones

El presente proyecto tenía por objetivo principal el estudio de la desilicación de las lejías negras procedentes del pasteado semiquímico de paja de cereal llevado a cabo para la producción de papel destinado a cartonaje. Se han estudiado diferentes tipos de reactores, empezando por uno de borboteo, uno de tipo tanque o BSTR, y finalmente una planta a escala de laboratorio con un reactor de torre de relleno. Además, se han estudiado diferentes agente desilicantes, como una corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> puro, otra que simulara los gases de combustión de la lignina, con CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y un agente líquido de poder desilicante sintetizado por la empresa SPECCEL.

Las principales conclusiones que se han obtenido en el presente proyecto son las siguientes:

- La preconcentración de las lejías negras hasta valores elevados de concentración de sólidos (superiores al 10%) para su posterior desilicación conlleva toda una serie de problemas operacionales, tales como una excesiva formación de espumas o de carácter fluidodinámico por una elevada viscosidad. Por ello, resulta más adecuado efectuar el tratamiento de desilicación antes de efectuar la concentración de las lejías negras.
- Conforme aumenta el tiempo de reacción del CO<sub>2</sub> con la lejía negra, aumenta el grado de desilicación de la lejía negra, en lo que empíricamente se verifica al darse una disminución de la viscosidad de la lejía para una concentración de sólidos dada.
- La utilización de una mezcla de gases que simula los gases de salida característicos de una combustión de lignina procedente de lejías negras ha mostrado una eficacia en la desilicación similar a la lograda con una corriente de CO<sub>2</sub> en un reactor discontinuo de tipo tanque con agitación, BSTR.
- El empleo de un reactor de tipo tanque, BSTR, da mejores resultados de desilicación que una columna con relleno, lográndose menores valores de viscosidad para una concentración de sólidos dada y para una misma dosis de agente desilicante.
- Empleando un caudal de 100 mL N/min de CO<sub>2</sub> puro para tratar un volumen de 900 mL de lejía negra con una concentración del 7% de sólidos en un reactor de tipo BSTR, se puede alcanzar una desilicación adecuada para tiempos de reacción en torno a 85 minutos, sin producirse una precipitación significativa de la materia orgánica contenida en la lejía.
- Con la utilización del reactivo desilicante SPECCEL se obtienen unos resultados también satisfactorios, igualándose el mejor de

los resultados con el empleo de gas simulado de combustión en el reactor BSTR.

- Utilizando el reactivo desilicante SPECEL con una concentración del 2% sobre un volumen total de 900 mL de lejía negra con una concentración en sólidos del 4% en un reactor discontinuo de tipo BSTR se lograba una desilicación efectiva tras 30 minutos de reacción. Sin embargo, la separación de sólidos se ve dificultada por la excesiva formación de espumas generada.
- Los experimentos de desilicación empleando CO<sub>2</sub> puro en un reactor de columna tipo SCRUBBER no dieron lugar a una desilicación significativa de la lejía ni siquiera a los valores más altos de tiempos de reacción estudiados en el presente proyecto. Es preciso, por lo tanto, efectuar una optimización de las condiciones operacionales del proceso para el reactor de columna con relleno, principalmente rediseñando el sistema de alimentación de tipo ducha para introducir el líquido a la columna.
- La integración en el mismo proceso de la desilicación y la posterior combustión de las lejías tratadas resulta factible, planteando una alternativa ventajosa al proceso comercial de SILOXY, que requiere de la utilización de CO<sub>2</sub> puro proveniente de la combustión de lejías con O<sub>2</sub> puro.

# CAPÍTULO 6

# TRABAJOS FUTUROS



## 6. Trabajos futuros

Una vez finalizado el presente proyecto se plantean nuevas vías para continuar la investigación iniciada con éste, siguiendo en la línea de la reacción de desilicación y acoplamiento de ésta dentro del proceso global de tratamiento del mencionado residuo.

Una de las propuestas consiste en la mejora y optimización del estudio de la desilicación en el reactor de columna con relleno, prestando especial atención al diseño del sistema de alimentación de líquidos de tipo ducha, así como probando distintos tipos de relleno. También sería necesario replantear el dimensionamiento de la columna.

Igualmente se propone llevar a cabo las reacciones de desilicación realizando previamente una preconcentración de la lejía hasta un valor en torno al 15%, por ejemplo, lo suficientemente alto para lograr una desilicación más eficiente de líquido a tratar, pero tampoco tan elevado como para dar lugar a la excesiva formación de espumas o a los problemas fluidodinámicos detectados con la preconcentración a valores más elevados de contenido de sólidos en la lejía.

Dados los datos encontrados en la literatura relativos a la desilicación de licor negro, se propone también realizar las reacciones manteniendo la temperatura del licor a una temperatura mayor que a la que se han realizado los experimentos del presente proyecto. Por ejemplo, hacer reaccionar el agente desilicante con la lejía a 70 °C en el caso de que sea factible, con objeto de encontrarse próximo a las condiciones de operación en el proceso de combustión en las calderas de recuperación, logrando así la integración de ambos procesos.

Por último, vistos los prometedores resultados alcanzados con la mezcla de gases que simulaban los gases de la combustión, se propone el estudio con una mezcla real de gases producto de la combustión de ligninas, para lo cual sería interesante el diseño, construcción y puesta a punto de una instalación experimental a escala de laboratorio para la desilicación y combustión simultánea de lejías negras.



# CAPÍTULO 7

# BIBLIOGRAFÍA



## **Bibliografía**

1. Cardoso, M., Oliveira, É. D. de y Passos, M. L. *Chemical composition and physical properties of black liquor and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills*. Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 88, págs. 756-763, Sao Carlos, Brasil, Elsevier, 2009.
2. Peñalba, F. *Recuperación de lejas negras de la industria de la celulosa*. San Sebastián, 1961. págs. 109-116.
3. Mandavgane, S.A., Paradkar, G.D. y Subramanian, D. *Desilication of agro based black liquor using bubble column reactor*, Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 65, págs. 603-607, julio de 2006.
4. Ferreira, C. E. S., Cardoso, M. y Oliveira, E. D. *Reducción de viscosidad del licor negro de eucalipto*. Universidad Federal de Minas Gerais. Departamento de Ingenieria Química. Belo Horizonte, 2004. págs. 8-15.
5. Myreen, B.A. *A new approach to the non-wood black liquor problem*. Seattle, Washington, 2001. TAPPI Pulping Conference.
6. Ono, Kazuki y Tsuji, Hisao. *Removal os Silica from de Black Kiquor of Bamboo Sulphate Pulpilng: Removal of Silica by lowering the pH value with sulphuric acid.*, Bulletin of the University of Osaka Prefecture, Vol. 19, págs. 26-30, Osaka, 1967.
7. Pekarovic, J., Kalamazoo, M.I. y Pekarovicova, A. *Process for removing silica from cellulosic material*. 0225852 A1 US, octubre de 2006.
8. Biermann, Christopher J. *The Handbook of Pulping and Papermaking*. 2ª. San Diego, Academic Press, 1996.
9. Odriozola, V. *"Impactos de la producción de papel"*. Informe Greenpeace Argentina. Buenos Aires, Abril 1997.
10. Villalonga, J.C. *"Presente y futuro de la industria de la celulosa"*. Greenpeace Argentina. Buenos Aires, 2006.
11. Naciones Unidas. *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*. 1998.
12. ASPAPEL, para Greenpeace España. *"Cómo reducir y optimizar el uso y reciclaje del papel"*. 2004.
13. Marín, F., Sánchez, J.L., Arauzo, J., Fuertes, R., Gonzalo, A. *Semichemical pulping of Miscanthus giganteus. Effect of pulping conditions on some pulp and paper properties*. Thermochemical Processes Group, Aragon Institute of Engineering Research (I3A), University of Zaragoza. Zaragoza : Bioresource Technology, 100, 2009. págs. 3933-3940.
14. Jiménez, L., Jiménez, R., Rodriguez, A., Calero, A. *Materias primas no madereras para la fabricación de papel.*. Sao Paulo, Brasil, año 2002.

15. Kopfmann, K. y Hudeczek, W. *Desilication of blanck liquor: pilot plant tests*, TAPPI Journal, Vol. 71, págs. 139-147, octubre de 1988.
16. Saijonkari-Pahkala, K. *Non-wood plants as raw material for pulp and paper*. Jokioinen, Finlandia, año 2001.
17. Centro de Innovación y Servicios Tecnológicos de Madera de Galicia. [www.cismadeira.com](http://www.cismadeira.com).
18. Villar Gutierrez, J.C. *Tratamiento de leñas negras del proceso Kraft: precipitación, separación y oxidación de los sólidos*. Madrid, Memoria Tesis Doctoral, año 1995.
19. Sánchez Serrano, R. *Aprovechamiento integral del Hesperaloe funifera mediante fraccionamiento de sus componentes*. Córdoba, Tesis Doctoral, año 2010.
20. Gea, G, Sánchez, J.L., Murillo, M.B., Arauzo, J. *Kinetics of CO2 Gasification of Alkaline Black Liquor from Wheat Straw. Evolution of CO2 Reactivity with Solid Conversion and Influence of Temperature on the Gasification Rate*. Thermochemical Processes Group (GPT), Aragón Institute of Engineering Research (I3A), University of Zaragoza. Zaragoza : Ind. Eng. Chem. Res., págs. 6583-6590, año 2005.
21. Wearing, J. *SILOX black liquor desilication. Technology for pulp and paper mills*. Dublin, Ireland, año 2007.
22. Prado, M. del, Ballesteros, M. y Negro, M.J. *Biorrefinerías: Situación Actual y Perspectivas de Futuro*. GENOMA ESPAÑA/CIEMAT, año 2008.
23. Sundin, Jonas. *Precipitation of Kraft Lignin under Alkaline Conditions*. Estocolmo, Tesis Doctoral, año 2000.
24. Chen, Fang y Dixon, Richard A. *Lignin modification improves fermentable sugar yields for biofuel production*, Nature Publishing Group, Nature Biotechnology, Vols. 25, 7, págs. 759-761, julio de 2007.
25. Ragauskas, A. J., and cols. *The Path Forward for Biofuels and Biomaterials*. 484, Washington : American Asociation for the Advancement of Science, Vol. 311, págs. 483-489, año 2006.
26. Ho, C. L., Wang, E. I. C. y and Su, Y. C. *Tetrahydrofurfuryl Alcohol (THFA) Pulping of Rice Straw*. Taiwan : Taylor & Francis Group, LLC, Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 29, págs. 101-118, año 2009.
27. Xu, Y., Hanna, M.A. y Isom, L. *"Green" Chemicals from renewable Agricultural Biomass -A Mini Review*. The Open Agriculture Journal, Vol. 2, págs. 54-61, Nebraska, Lincoln, año 2008.
28. Gea, G., Sánchez, J.L., Murillo, M.B., Arauzo, J. *Thermal Degradation of Alkaline Black Liquor from Wheat Straw. 2. Fixed-Bed Reactor Studies*. Thermochemical Processes Group (GPT), Aragón Institute of Engineering Research (I3A), University of Zaragoza, págs. 3233-3241, Zaragoza, 2003.

29. Pekarovic, J., Pejarovicova, A. y Fleming, P. D. *Two-step straw processing - a new concept of silica problem solution*. Department of Paper Engineering, Chemical Engineering and Imaging Western Michigan University, págs. 1-10.
30. Ikram, M., Kashmiri, M.A. y Ali, B. *Chemistry of wheat-and rice- rstraw based CTMP black liquor*. Tappi Journal, Vol. 6, págs. 3-8, año 2007.
31. Gupta, H.K., Shivhare, P., Roy, T.K. and Rao, N.J. *Alkalyne extraction of bagasse to get rid of silica*. IPPTA, pág. 29, año 1997.
32. Chute, W. y Vichnevsky, S. *Chemimechanical desilication of nonwood plant materials*. 7364640 B2 US, 29 de abril de 2008.
33. Covey, G., Rainey, T. y Shore, D. *The potential for bagasse pulping in Australia*. Auckland, Nueva Zelanda : Appita Journal, 2005.
34. Judt, M. *Successful operation of industrial desilication plant in India straw*. Peterborough, UK, Opportunities and Innovations, session 7, paper 2, año 1990.
35. Bohmer, V.J. *Silica Removal from nonwood pulping.*, TAPPI Journal, Vol. 116, noviembre de 1984
36. Myrén, B. *A Novel Recovery Process for Small-Scale Non-Wood Pulp Mills*. Tampa, Florida . Proceedings from the 1998 TAPPI International Chemical Recovery Conference, año 1998.
37. Mandavgane, S.A., Paradkar, G.D., Varu, J., Pamar, R., Subramanian, D. *Desilication of agro based black liquor and green liquor using jet loop reactor.*, Indian Journal of Chemical Technology, págs. 606-610, Nagpur, India, 2007.
38. Gea, G., Murillo, M.B. y Arauzo, J. *Thermal degradation of alkaline black liquor from straw: thermogravimetric study*, Industry Engineering Chemical Resources, Vol. 41, págs. 4714-4721, año 2002.
39. Gil-Lalaguna, N., Fonts, I., Gea, G., Murillo, M.B., Lázaro, L. *Reduction of Water Content in Sewage Sludge Pyrolysis Liquid by Selective Online Condensation of the Vapors*, Energy and Fuels, DOI:10.1021/ef101024j., Zaragoza, año 2010.
40. Ferreira, C. E. S., Cardoso, M. y Oliveira, E. D. *Reducción de viscosidad del licor negro de eucalipto*. Universidad Federal de Minas Gerais. Departamento de Ingenieria Química, año 2004.
41. Myreen, B.A. *A new approach to the non-wood black liquor problem*, TAPPI Pulping Conference, 2001.
42. Wearing, J. *SILLOXY black liquor desilication. Technology for pulp and paper mills*, año 2007.





ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



# ANEXOS

---

## Desilicación de lejías negras procedentes del pasteado semiquímico de paja de cereal

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente,  
Grupo de Procesos Termoquímicos



**GPT**  
Thermo-Chemical  
Processes Group



### **ANEXO I. Cálculo de la composición del gas de combustión de lignina.**

Para calcular la composición de un gas que simulara la corriente de gases producto de una combustión de lignina, se dispuso del análisis elemental encontrado en la bibliografía (38). En concreto, dicho análisis era el procedente de una lejía negra de un proceso a partir de plantas fibrosas o paja:

Tabla I.1. Composición elemental en porcentaje en masa en residuo seco

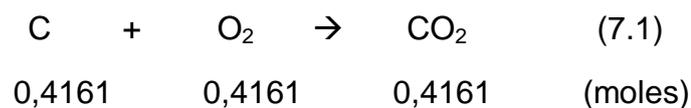
Elemento	C	H	N	Resto
Contenido, % en peso	39,1	4,5	1,0	55,4

A partir de este análisis, se calculó la composición relativa en moles, teniendo únicamente en cuenta el contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno, tal y como se presenta en la Tabla 7.2:

Tabla I.2. Composición molar de la lejía negra.

Elemento	C	H	N
Composición, % moles	41,61	57,47	0,92

Una vez se tuvo la composición relativa de la lejía negra, se procedió a realizar las cuentas con las reacciones de combustión parciales, ajustando los correspondientes coeficientes estequiométricos. Se tomó como base de cálculo un mol de lejía negra, considerando además un exceso de aire del 10% respecto del estequiométrico, y no se tuvieron en cuenta las posibles formaciones de  $\text{NO}_x$  ni carbonatos por ser despreciables frente a las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  obtenidas.



Así pues, los moles necesarios, teniendo un 10% de exceso de oxígeno serán:

$$n_{\text{O}_2, \text{estequiométrico}} = 0,5597 \text{ moles de oxígeno estequiométrico}$$

$$n_{\text{O}_2, \text{exceso}} = 0,5597 \cdot 1,10 = 0,6157 \text{ moles de oxígeno en exceso}$$

$$n_{\text{aire}} = \frac{0,6157}{0,21} = 2,93 \text{ moles de aire totales}$$

$$n_{N_2} = 2.93 \cdot 0,79 = 2,3143 \text{ moles de } N_2$$

$$n_{CO_2} = 0,4161 \text{ moles de dióxido de carbono}$$

$$n_{\text{Gas Combustión}} = n_{N_2} + n_{CO_2} = 2,7864 \text{ mol de gas simulado de combustión}$$

Con estos datos, se puede calcular ya la composición que tendrá el gas simulado de combustión:

**Tabla I.3. Composición del gas simulado de combustión**

<b>Compuesto</b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
<b>% mol, (vol.)</b>	2	83	15

De esta manera, puesto que se emplea un caudal total de 100mL N/min de gas de combustión simulado en cada experimento de desilicación, se tendrán los siguientes caudales de gases:

- $Q_{CO_2} = 15 \text{ mL N/min de } CO_2$
- $Q_{\text{aire}} = \frac{2 \text{ mL}}{0,21} = 9,5 \text{ mL N/min de aire sintético}$
- $Q_{N_2} = 83 \text{ mL N/min} - 9,52 \text{ mL N/min} \cdot 0,79 = 75,48 \text{ mL N/min de } N_2$

Con estos valores, quedaron determinados los puntos de operación de las tres corrientes de gas a utilizar para simular el gas procedente de una combustión de lignina y a introducir en el controlador conectado a los medidores de flujo másico.

## **ANEXO II. Calibración del controlador y medidores de flujo másico.**

Para la obtención de la corriente de gas simulado de los gases de combustión de lignina, con una composición específica, se empleó un controlador conectado a tres controladores de flujo másico (ver Figura 7.2), cada uno para regular el caudal de cada corriente de gas: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y aire sintético.

Se efectuó el calibrado de los tres controladores de flujo másico previamente a su utilización en los experimentos. Para ello, se conectaron cada una de las líneas de gas con cada uno de los controladores, y éstos con la caja de control.



**Figura II.1. Controlador FC31 utilizado, en el que se aprecian la pantalla de lectura y las 4 ruletas pertenecientes a los distintos canales.**

La caja de control disponía de 4 canales, de los que sólo se utilizaron 3 (uno para cada línea de gas) que fueron calibrados en todo el rango de su fondo de escala. Para ello, se fue midiendo el caudal de gas que proporcionaba cada porcentaje apertura respecto del fondo de escala de cada controlador, obteniéndose así la recta de calibrado para cada controlador. Para la medida del caudal de gas se empleó un burbujímetro, a la salida de la línea.



Figura II.2. Medidores de flujo másico.

Se procedió así para cada uno de los canales, midiendo a 29.90, 59.90 y 99.90% del fondo de medida, obteniéndose así los datos que se muestran en las Tablas 7.4, 7.5 y 7.6:

Tabla II.4. Valores obtenidos en la calibración del canal 1, para el CO<sub>2</sub>.

CANAL 1, CO <sub>2</sub>		
Fondo escala controlador	Q, mL/min	Q, mL N/min
29,90%	40,00	37,27
59,90%	75,00	69,88
99,90%	125,00	116,47

Tabla II.5. Valores obtenidos en la calibración del canal 3, para el aire sintético.

CANAL 3, AIRE SINTÉTICO		
Fondo escala controlador	Q, mL/min	Q, mL N/min
29,90%	15,00	13,98
59,90%	30,00	27,95
99,90%	50,00	46,59

Tabla II.6. Valores obtenidos en la calibración del canal 4, para el N<sub>2</sub>.

CANAL 4, N <sub>2</sub>		
Fondo escala controlador	Q, mL/min	Q, mL N/min
29,90%	53,57	49,91
59,90%	107,14	99,83
99,90%	187,50	174,70

Una vez se tuvieron las medidas de cada canal, y fue dibujada la recta de calibrado de cada una (ver Figura 7.3), se procedió a definir los puntos de operación de cada canal, dada la composición del gas de combustión deseada que había sido calculada previamente (ver Anexo I), y que se presentan en la Tabla 7.7:

**Tabla II.7. Puntos de operación fijados para cada línea de gas.**

PUNTOS DE OPERACIÓN		
Fondo escala controlador	Q, mL N/min	GAS
20,30%	9,91	AIRE
44,70%	77,64	N2
10,70%	14,26	CO2

Dado que la caja de control sólo permitía incrementos de 3 décimas en los puntos de consigna de los controladores, no se pudo ajustar al 100% en los puntos de operación teóricos, obtenidos en el Anexo I, por lo que se ajustaron los puntos de consigna de manera que dieran el valor más próximo al deseado.

**Tabla II.8. Puntos de operación de cada canal del controlador, con sus respectivos caudales.**

	% CONTROLADOR		Q, mL N/min	Q, mL/min	% REAL
	AIRE SINTÉTICO	0,20	20,33	9,91	10,64
N2	0,45	44,78	77,65	83,33	44,7
CO2	0,11	10,69	14,26	15,31	10,7
GAS COMBUSTI SIMULADO			101,82		

A continuación se presenta la Figura 7.3, en la que se pueden ver las 3 rectas de calibrado, así como cada uno de los puntos de operación pertenecientes a las mismas.

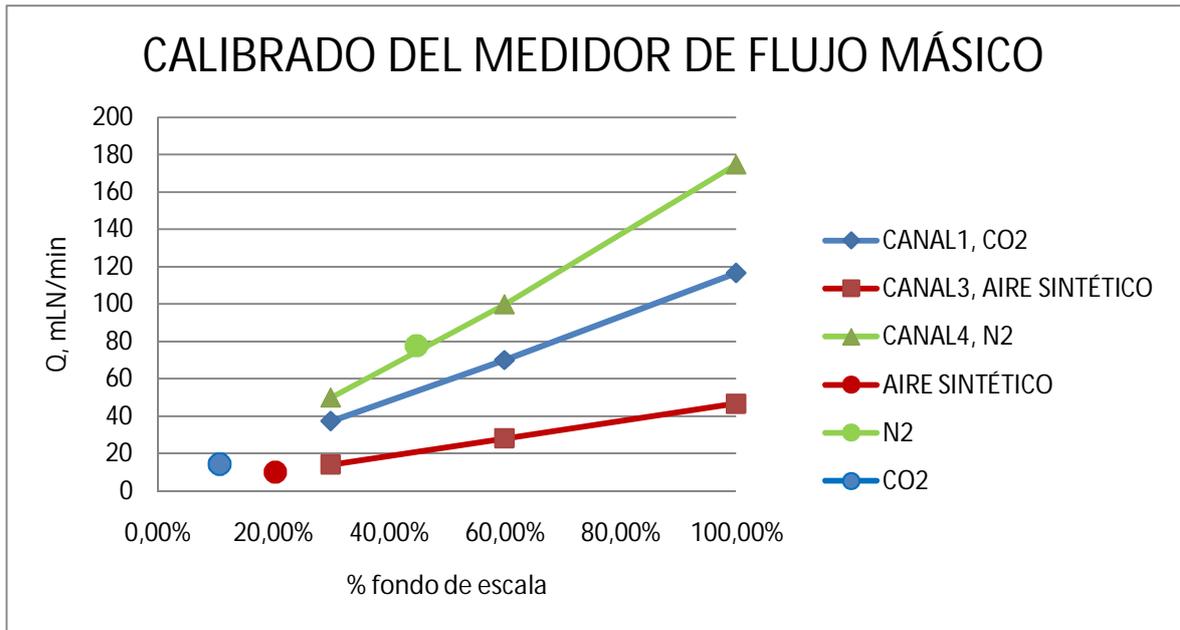


Figura II.3. Rectas de calibrado y puntos de operación definidos.

