



ESPAÑA

9 ENE. 1978
CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 NÚMERO 459947	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 20-6-77	

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
------------------------------	----------	---------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D21C 3/02, 11/10	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO DE REDUCCION A PULPA DE FIBRAS CELULOSICAS
--

71 SOLICITANTE (S) ERCO ENVIROTECH LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2, Gibbs Road- Islington-Ontario-Canada.

72 INVENTOR (ES) Douglas William Reeve.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

1 Los productos químicos clorados, como el cloro y el
dióxido de cloro, se utilizan por lo menos en algunas de las
etapas de blanqueo de la planta y habitualmente se emplea
5 hidróxido sódico en la purificación de la pulpa. Por combi-
nación de los átomos de sodio y cloro de estos productos
químicos, los efluentes de la planta de blanqueo contienen
cloruro sódico que se introduce en la operación de recupe-
ración y regeneración. Como las conversiones químicas reali-
zadas en la operación de recuperación y regeneración no
10 afectan al cloruro sódico, cuando los efluentes líquidos de
la planta de blanqueo se introducen en la operación de recu-
peración y regeneración, el cloruro sódico debe ser retirado
del ciclo para evitar su acumulación allí.

15 Esta invención elimina el cloruro sódico en forma só-
lida de la lejía de reducción a pulpa regenerada antes de
ser reciclada a la etapa de reducción a pulpa. La lejía re-
generada resultante de la operación de recuperación y rege-
neración habitualmente contiene cantidades minoritarias de
20 componentes distintos de los productos químicos activos de
reducción a pulpa y del cloruro sódico.

25 Uno de estos componentes es el sulfato sódico. Este
aparece en la fábrica de pulpa Kraft, donde los productos
químicos activos de reducción a pulpa son el sulfuro sódico
y el hidróxido sódico, debido a la regeneración incompleta
de sulfuro sódico en la regeneración y oxidación del mismo
en la transformación subsiguiente.

30 También se encuentra sulfato sódico en la lejía de
reducción a pulpa de las fábricas que utilizan sosa, donde
el producto químico activo es el hidróxido sódico y es el
resultado de la presencia de azufre en la madera, en el com-

1 bustible comprado, o en el agua de lavado y como contami-
nante de los productos químicos agregados para compensar el
consumo en el ciclo de recuperación y regeneración.

5 Otro componente habitualmente presente en las lejías
de reducción a pulpa es el carbonato sódico. En los proce-
sos de fabricación de pulpa kraft y recuperación y regenera-
ción en las fábricas que utilizan sosa, el fundido formado
en el horno contiene carbonato sódico que es caustificado
para formar el hidróxido sódico de la lejía de reducción
10 a pulpa. La operación de caustificación presenta una eficien-
cia inferior al 100 % y de aquí la presencia de carbonato
sódico no regenerado en la lejía de reducción a pulpa.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 De acuerdo con esta invención, la lejía de reducción
a pulpa que contiene hidróxido sódico y preferiblemente tam-
bién sulfuro sódico como productos químicos activos, cloruro
sódico, carbonato sódico y sulfato sódico, se concentra por
evaporación para depositar sulfato sódico y carbonato sódico
20 junto con cloruro sódico y, después de separar el mate-
rial depositado de la primera evaporación, se recupera el
cloruro sódico en forma sólida por manipulación de la solu-
ción parcialmente concentrada.

25 El material depositado procedente de la primera eva-
poración es por lo menos parcialmente reciclado a la etapa
de horneado mientras que el resto del material depositado,
si hay algo, es reciclado a una fase posterior al horneado
y anterior a la etapa de caustificación. La cantidad de clo-
ruro sódico reciclada a la etapa de horneado en el material
30 depositado reciclado se controla en un nivel que no aumente
indebidamente el efecto del cloruro sódico ya presente sobre

1 los parámetros de la etapa de horneado.

BREVE DESCRIPCION DE LA FIGURA

5 La figura que acompaña a esta memoria es un diagrama de flujo esquemático de una fábrica de pulpa kraft blanqueada, de acuerdo con una realización preferida de la invención.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10 En la figura, las astillas de madera, u otro material fibroso celulósico crudo, se introducen por el conducto 10 en un digestor 12 donde las astillas son cocidas en la lejía de reducción a pulpa introducida por el conducto 14 que contiene sulfuro sódico e hidróxido sódico como productos químicos activos.

15 La pulpa resultante pasa por el conducto 16, habitualmente después de un lavado intermedio, a una planta de blanqueo 18 donde la pulpa se somete a las operaciones de blanqueo con soluciones de dióxido de cloro y cloro alimentado por el conducto 20, operaciones de extracción cáustica con solución de hidróxido sódico introducida por el conducto 22 y operaciones de lavado con agua introducida por el conducto 24. La pulpa blanqueada es recuperada de la planta de blanqueo 18 por el conducto 26.

20 En la planta de blanqueo 18, se prefiere emplear la secuencia D/CEDED, donde D/C representa blanqueo con una solución acuosa de dióxido de cloro y cloro, donde el dióxido de cloro proporciona la mayor parte del cloro activo de la solución, D representa blanqueo con una solución acuosa de dióxido de cloro y E representa extracción cáustica con una solución acuosa de hidróxido sódico. Se realiza una operación de lavado entre las etapas consecutivas y después de la

25

30

1 etapa D₂.

5 Los efluentes líquidos de la planta de blanqueo contienen los productos químicos agotados, los materiales extraídos de la pulpa en las operaciones de blanqueo, el agua de lavado agotada y el cloruro sódico procedente de los productos químicos utilizados en la planta de blanqueo. Los efluentes líquidos de la planta de blanqueo 18 pasan a la operación de recuperación y regeneración de la fábrica de pulpa, mostrada esquemáticamente por el conducto único 28 que pasa a la lejía negra resultante del digestor 12 en el conducto 30.

15 Preferiblemente, los efluentes líquidos de la planta de blanqueo 18 son manipulados y pasan al sistema de recuperación de la fábrica de pulpa en la forma descrita con detalle en la solicitud de patente estadounidense número de serie 665.240, presentada el 9 de Marzo de 1976 (J32). Independientemente de la forma de introducción de los efluentes de la planta de blanqueo en el sistema de recuperación, aparece cloruro sódico en el sistema cíclico.

20 La lejía negra que contiene el efluente de la planta de blanqueo pasa por el conducto 32 a un horno 34, generalmente después de concentrada. En el horno, es quemada toda la materia orgánica procedente del digestor y de la planta de blanqueo y presente en los efluentes líquidos que entran en el horno 34 y se obtiene un fundido que contiene carbonato sódico, sulfuro sódico, sulfato sódico y cloruro sódico, siendo el sulfato sódico el resultado de la conversión incompleta en sulfuro sódico.

30 El fundido que sale del horno 34 pasa por el conducto 36 a un disolvedor 38 del fundido en el que se introduce

1 agua por el conducto 40 para disolver el fundido y formar
una lejía verde. Esta última pasa por los conductos 42 y 44
al caustificador 46 donde la mayor parte del carbonato sódico
5 contenido en la lejía verde es convertido en hidróxido
sódico mediante cal recocida introducida por el conducto 48,
siendo separado el carbonato cálcico que precipita por el
conducto 50.

La lejía blanca resultante contiene hidróxido sódico,
sulfuro sódico, cloruro sódico, sulfato sódico y carbonato
10 sódico, típicamente en las siguientes proporciones:

NaOH	7,5 a 9,7 % en peso
Na ₂ S	1,8 a 5 % en peso
Na ₂ CO ₃	1,7 a 3,1 % en peso
NaCl	1,5 a 5 % en peso
15 Na ₂ SO ₄	0,1 a 1 % en peso.

El carbonato sódico presente en la lejía blanca es
debido a la ineficacia inherente de la etapa de caustifica-
ción mientras que el sulfato sódico procede del sulfato sódico
20 que no ha sido convertido en sulfuro sódico en el horno
y de la subsiguiente oxidación del sulfuro sódico.

Aunque el reciclado de la lejía blanca resultante del
caustificador directamente al digestor 12 no es causa de nin-
gún problema práctico en cuanto al sulfato sódico y al car-
bonato sódico se refiere ya que las operaciones de horneado
25 y caustificación controlan respectivamente el contenido de
sulfato sódico y carbonato sódico en la lejía blanca, la con-
centración de cloruro sódico se acumularía con los recicla-
dos sucesivos ya que el cloruro sódico no es afectado por
las diversas operaciones. Por lo tanto, se toman medidas pa-
30 ra retirar el cloruro sódico del sistema en cantidades sus-

1 tancialmente iguales a las introducidas desde el exterior del sistema de recuperación de la fábrica de pulpa, principalmente desde la planta de blanqueo, mientras se evita sustancialmente la pérdida de productos químicos útiles.

5 La lejía blanca resultante del caustificador 46 pasa por los conductos 52 y 54 a un evaporador 56 de primera fase, donde la lejía blanca es sometida a ebullición para concentrarla. La primera fase sólida que precipita es la burkeita, sal doble de sulfato sódico y bicarbonato sódico,
10 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ y carbonato sódico. A medida que prosigue la concentración, estas fases continúan precipitando y cuando la lejía blanca se satura de cloruro sódico, también coprecipita el cloruro sódico. El grado de coprecipitación de cloruro sódico con la burkeita y el carbonato sódico y por lo tanto la contaminación permitida de la burkeita y del carbonato sódico por el cloruro sódico depende de diversos factores que se describirán con más detalle a continuación.

15 La lejía blanca parcialmente concentrada, saturada con respecto al cloruro sódico, al carbonato sódico y al sulfato sódico, se pasa a un segundo evaporador 58 por el conducto 60 para una concentración posterior por ebullición para precipitar una fase sólida constituida predominantemente por cloruro sódico contaminado por carbonato sódico y sulfato sódico.

20 La lejía blanca concentrada resultante del evaporador 58 de la segunda fase pasa por el conducto 62 a la lejía de reducción a pulpa del conducto 14 después de una dilución adecuada a la concentración requerida para la reducción a pulpa mediante la lejía diluyente que se encuentra en el conducto 64.

25 Aunque la lejía blanca concentrada del conducto 62 con-

1 tiene cloruro sódico residual, este último presenta un valor
prácticamente constante debido a la separación de cloruro só-
dico del sistema mediante la evaporación de la segunda fase.

5 La fase sólida separada de la lejía blanca concentra-
da en el evaporador 58 de la segunda fase pasa por el conduc-
to 66 a un lixiviador 68 para ser purificada. En el lixiviao-
dor 68, la mezcla es lixiviada mediante agua introducida por
el conducto 70 que disuelve todo el carbonato sódico y el
10 sulfato sódico junto con algo del cloruro sódico de la fase
sólida, dejando cloruro sódico prácticamente puro que se saca
del lixiviador 68 por el conducto 72.

15 En condiciones estacionarias de operación, la cantidad
de cloruro sódico retirada de la fábrica de pulpa por el
conducto 72 es igual a la cantidad de cloruro sódico introdu-
cida a la operación de recuperación y regeneración proceden-
te de fuentes externas a la fábrica de pulpa.

20 La solución acuosa de carbonato sódico, sulfato sódi-
co y cloruro sódico resultante de la operación de lixiviao-
ción es reciclada por el conducto 74 a la lejía blanca del
conducto 52. Alternativamente, la solución del conducto 74
puede ser alimentada a la lejía verde de los conductos 42 o
44, si se desea.

25 La mezcla sólida de burkeita, carbonato sódico y cloru-
ro sódico separada del evaporador 56 se transfiere por lo
menos parcialmente por los conductos 76 y 78 al horno 34 y
el resto de la mezcla es pasado por los conductos 76 y 80 a
la lejía verde del conducto 42. Por comodidad, la mezcla só-
lida está mostrada como pasando directamente al horno 34 por
el conducto 78. Sin embargo, la mezcla habitualmente es alimen-
30 tada a la lejía negra, por ejemplo en el conducto 30 o 32,

1 antes o después de ser concentrada.

5 Reciclando por lo menos parte de la mezcla sólida del
 conducto 76 al horno 34 por el conducto 68 se consume por
 lo menos parte del sulfato sódico de manera que, en condicio-
 nes estacionarias de operación, la cantidad de sulfato sódico
 en la mezcla es controlada a un nivel prácticamente cons-
 tante.

10 La proporción de carbonato sódico introducida en el
 horno junto con el sulfato sódico consumido en el mismo es
 controlada reciclando parte de la mezcla sólida del conduc-
 to 76 a la lejía verde del conducto 42. Este último reciclaje
 aumenta la concentración de sulfato sódico en la lejía verde
 del conducto 44 por encima del nivel que tendría sin dicho
 reciclaje, de manera que aumenta la proporción relativa de
15 sulfato sódico a carbonato sódico en la lejía blanca del con-
 ducto 52. Por lo tanto, es controlada la carga muerta de car-
 bonato sódico a la que es sometido el horno 34 por el reciclaje
 del conducto 78.

20 El efecto de la presencia de cloruro sódico en el hor-
 no es un factor que determina la cantidad de cloruro sódico
 que ha de haber presente en el conducto 76 y las proporciones
 que han de ser alimentadas al horno 34 y a la lejía verde del
 conducto 42.

25 La introducción del efluente de la planta de blanqueo
 en el sistema de recuperación y regeneración introduce cloru-
 ro sódico en el horno, como se ha mencionado anteriormente.
 El cloruro sódico también puede proceder de otras fuentes
 externas, como en los casos donde las arcillas de madera pro-
 ceden de maderos arrastrados por el mar y cuando se utiliza
30 agua salobre. El cloruro sódico presente en la lejía blanca

1 concentrada de reciclado también es reciclado a través del
horno.

5 Como el cloruro sódico es un material de carga muerta que atraviesa el horno, a medida que aumenta la cantidad de cloruro sódico que pasa por el horno, disminuye la capacidad de este último para aceptar materiales activos, tales como la materia orgánica que ha de ser quemada y los productos químicos de reducción a pulpa agotados, de manera que disminuye el potencial de producción de pulpa.

10 Además, el cloruro sódico se evapora y sublima durante la operación de horneado de manera que un aumento de la carga de cloruro sódico en el horno aumenta la carga de los dispositivos de eliminación de las partículas en los gases, comúnmente precipitadores electrostáticos. Cuando las precipitaciones ya operan a su capacidad de carga máxima, un aumento de las partículas en los gases expulsados, resultante de las mayores carga de cloruro sódico, contribuye a contaminar más el aire.

20 En la fábrica de pulpa que utiliza el procedimiento ilustrado, debe tolerarse una cierta carga de cloruro sódico en el horno, típicamente alrededor de 200 libras (91 kg) de NaCl/tonelada de aire seco (ADT) y a este nivel no se produce ningún efecto adverso sobre los parámetros de la fábrica.

25 La concentración de cloruro sódico tiene poca influencia sobre la preparación de la lejía verde y la formación de la lejía blanca, aunque concentraciones muy elevadas de cloruro sódico producen un mayor peso específico que puede inhibir la separación eficiente de los posos de la lejía verde.

30 Por lo tanto, al coprecipitar el cloruro sódico con la burkeita y el carbonato sódico y reciclar la burkeita con-

1 taminada con cloruro sódico del conducto 76 al horno y a la
lejía verde, debe llegarse a un equilibrio que permita una
alimentación adecuada de sulfato sódico al horno 34 para com-
pensar el sulfato sódico procedente del horno y de las sub-
5 siguientes operaciones, mientras que la carga adicional de
cloruro sódico sobre el horno se mantiene por debajo de un
nivel por encima del cual los efectos adversos de la presen-
cia del cloruro sódico resultarían intolerables y el recicla-
do de sulfato sódico a la lejía verde del conducto 44 no re-
10 sulta demasiado alto. Se prefiere mantener la alimentación
de cloruro sódico al horno del conducto 78 en un valor bajo,
preferiblemente inferior a 100 libras (45 kg)/ADT, todavía
mejor por debajo de 50 libras (27,5 kg)/ADT y por lo tanto
se prefiere utilizar el reciclo partido mostrado en la Fi-
15 gura 1, no solamente para disminuir la carga de carbonato
sódico sobre el horno sino también para reducir la carga de
cloruro sódico sobre el horno cuando la cantidad total de
cloruro sódico en la mezcla del conducto 76 es elevada.

20 La capacidad de aceptar cloruro sódico en la mezcla
precipitada en el evaporador 56 de la primera fase permite
un alto grado de flexibilidad en la operación de dicho eva-
porador. La variación de las composiciones de la lejía blan-
ca y de las condiciones de la fábrica de papel puede hacer
que varíe el punto de saturación de la lejía blanca con res-
25 pecto al cloruro sódico. Haciendo operar el evaporador de
la primera fase de tal manera que el precipitado siempre
contenga cloruro sódico independientemente de las variacio-
nes esperadas en la concentración de la lejía blanca y en
las condiciones de la fábrica de pulpa, con la posibilidad
30 de reducir al mínimo el efecto de dicho cloruro sódico copre-

1 cipitado, se evita la necesidad de un control preciso de la
 evaporación de la primera fase.

5 Es posible separar cloruro sódico de la lejía blanca
 parcialmente concentrada del conducto 52 por otro método
 distinto de la evaporación en la segunda fase antes mencio-
 nada. Así, la lejía blanca parcialmente concentrada puede
 ser enfriada para precipitar cloruro sódico prácticamente
 puro de la lejía blanca enfriada. Después de separar el clo-
10 ruro sódico precipitado, la lejía blanca enfriada puede ser
 reciclada a la fase de digestión después de una dilución
 adecuada o puede ser evaporada todavía más para precipitar
 más cloruro sódico en mezcla con carbonato sódico y sulfato
 sódico, siendo reciclada la mezcla precipitada a la lejía
 verde del conducto 42 o del conducto 44 o a la lejía blanca
15 del conducto 52, mientras que la lejía blanca concentrada es
 reciclada al digestor después de una dilución adecuada.

20 Por lo tanto, esta invención describe la operación
 de una fábrica de papel en la que se retira el cloruro sódico
 y se evitan las pérdidas de productos químicos útiles. Es
 posible introducir modificaciones dentro del alcance de la
 invención.

 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento de reducción a pulpa de fibras
 celulósicas que comprende un ciclo de reducción a pulpa y
 regeneración que incluye las siguientes etapas:

 (a) poner en contacto las fibras celulósicas con una
 lejía de reducción a pulpa que contiene hidróxido sódico;

 (b) separar la lejía agotada de reducción a pulpa de

30

1 la pulpa;

(c) hornear la lejía agotada para formar un fundido que contiene carbonato sódico;

5 (d) disolver el fundido para formar una solución acuosa del fundido;

(e) caustificar la solución de fundido para formar una lejía blanca que contiene hidróxido sódico, cloruro sódico introducido en el ciclo como contaminante o subproducto, carbonato sódico y sulfato sódico y

10 (f) utilizar por lo menos parte de la lejía blanca para proporcionar por lo menos parte de la lejía de reducción a pulpa;


las mejoras que se caracterizan por:

15 (g) concentrar por lo menos parte de la lejía blanca y depositar de la misma el cloruro sódico, el sulfato sódico y el carbonato sódico;

20 (h) devolver por lo menos parte del sulfato sódico y del carbonato sódico mezclado con parte del cloruro sódico depositado al ciclo, en una fase posterior a la evaporación de la lejía blanca y anterior al horneado de la lejía agotada;

25 (i) devolver cualquier parte del sulfato sódico y del carbonato sódico mezclados con parte del cloruro sódico depositado, no devuelta en la etapa (h), al ciclo en una etapa posterior al horneado de la lejía agotada y anterior a la caustificación de la solución del fundido y

(j) recuperar parte del cloruro sódico depositado.

30  2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de cloruro sódico recuperada es sustancialmente igual a la cantidad de cloruro sódico intro-

1 ducida en el ciclo.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque solamente parte del sulfato sódico y del carbonato sódico mezclados con parte del cloruro sódico depositado es devuelta al ciclo en una fase posterior a la evaporación de la lejía blanca y anterior al horneado de la lejía agotada y el resto del sulfato sódico y del carbonato sódico mezclados con parte del cloruro sódico depositado es devuelto al ciclo en una fase posterior al horneado de la lejía agotada y anterior a la caustificación de la solución de fundido para controlar la cantidad de carbonato sódico y de cloruro sódico introducida en el horno.

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado porque toda la lejía blanca es concentrada mediante las siguientes etapas sucesivas:

(k) concentración de la lejía blanca por evaporación de la misma para depositar una mezcla de burkeita, carbonato sódico y cloruro sódico que constituye el sulfato sódico y el carbonato sódico mezclados con parte del cloruro sódico depositado;

(l) separar la mezcla de la lejía blanca parcialmente concentrada resultante y

(m) manipular la lejía blanca parcialmente concentrada para separar de la misma el cloruro sódico recuperado.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque la etapa de manipulación (m) consiste en evaporar la lejía blanca parcialmente concentrada para producir la deposición de una mezcla de cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico, separar la mezcla depositada de la lejía blanca concentrada resultante, lixiviar la mezcla depo-

Handwritten signature

30

1 sitada separada para disolver la totalidad del carbonato só-
dico y del sulfato sódico y parte del cloruro sódico y de-
jar cloruro sódico sólido puro que se separa de la solución
acuosa resultante como cloruro sódico recuperado y reciclar
5 la solución acuosa a la lejía blanca o a la solución de fun-
dido.

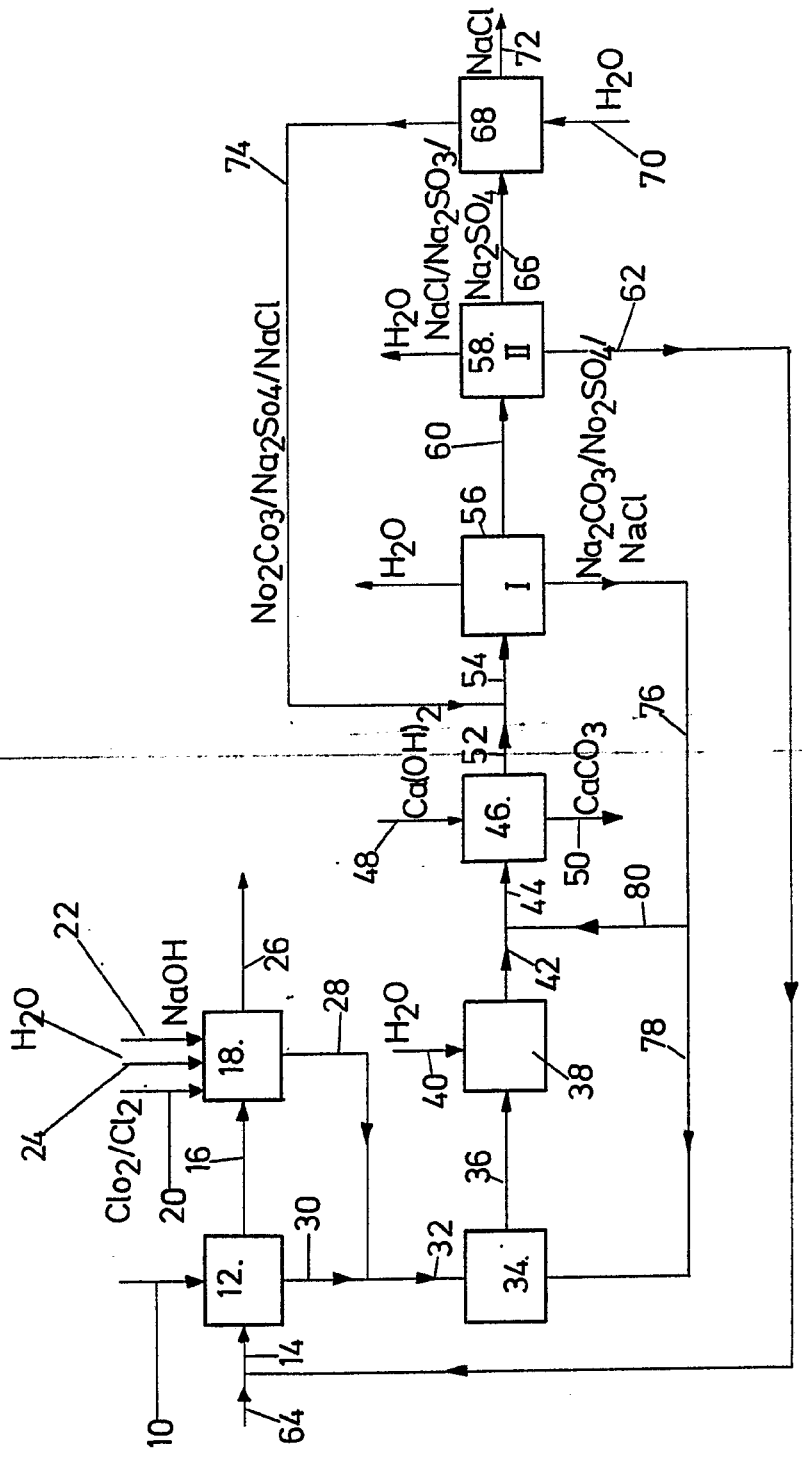
6. Un procedimiento según la Reivindicación 4, ca-
racterizado porque la etapa de manipulación (m) consiste en
enfriar la lejía blanca caliente parcialmente concentrada
10 para precipitar cloruro sódico prácticamente puro y separar
el cloruro sódico prácticamente puro de la lejía blanca en-
friada como cloruro sódico recuperado.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, ca-
racterizado porque la lejía blanca enfriada se evapora para
15 producir la precipitación de una mezcla de cloruro sódico,
carbonato sódico y sulfato sódico, la mezcla precipitada se
separa de la lejía blanca concentrada resultante y la mezcla
separada se recicla a la lejía blanca o a la solución de
fundido.

20 8. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE REDUCCION A PULPA DE FIBRAS CELULOSICAS.

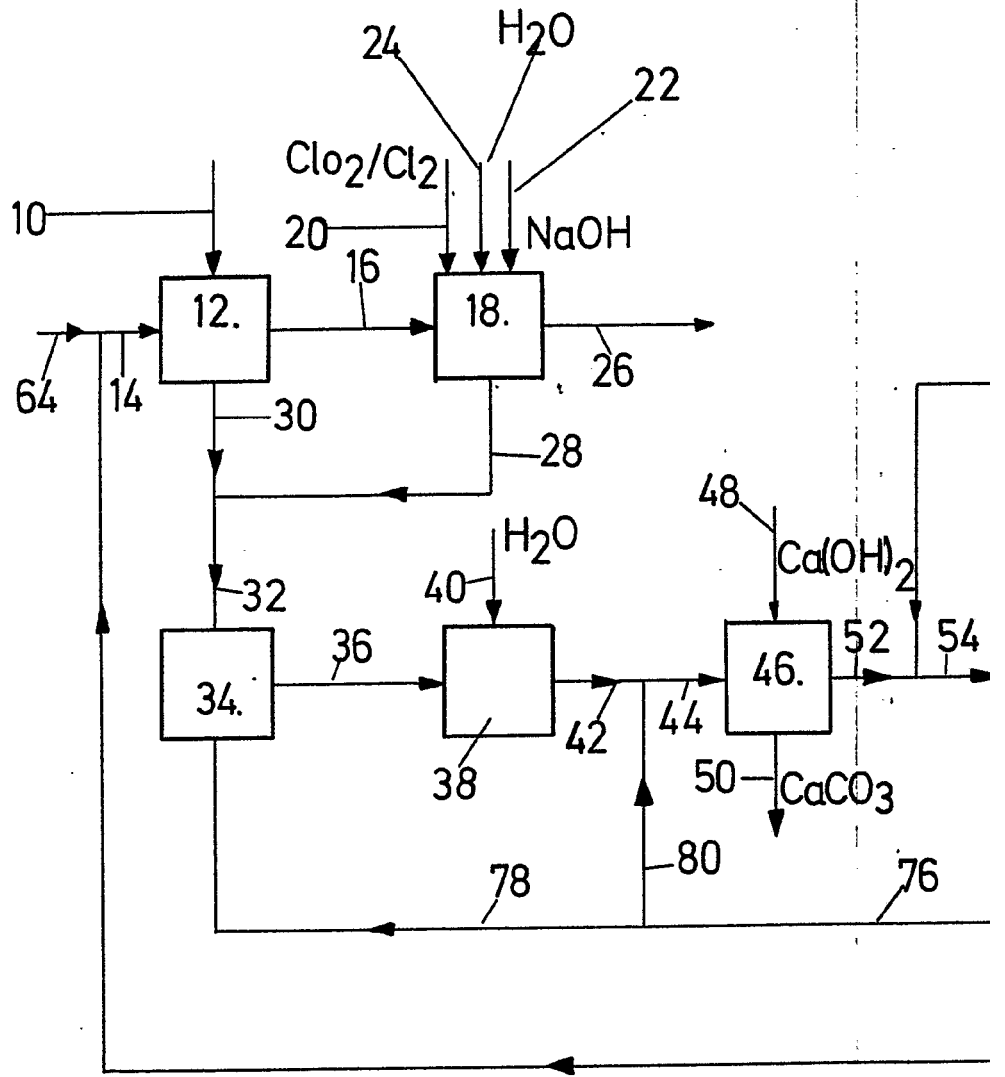
25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

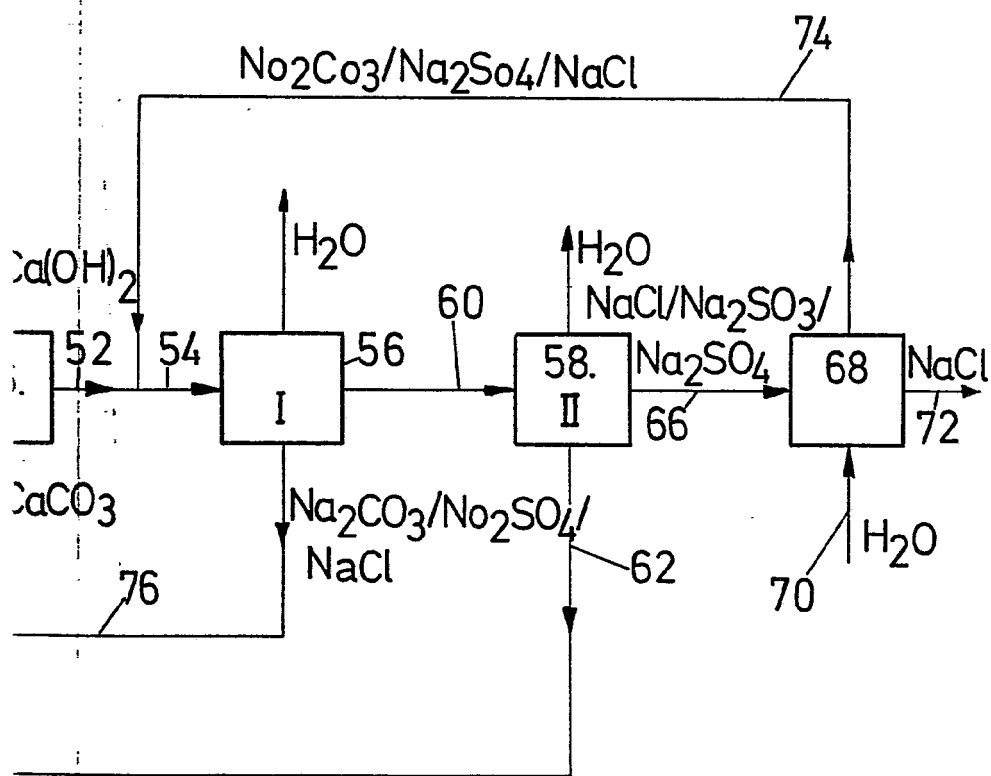
Madrid, 20 junio 1.977
BERNARDO UNGRIA
p.p.



ESCALA VARIABLE
 de Madrid, de BERNARDO JIMÉNEZ
 P. P.







ESCALA VARIABLE

Madrid, 20 de Junio de 1977

BERNARDO UNGRIA

P. P.