

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



15 MAR 1977
CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	461.364	10 AI
21	22 FECHA DE PRESENTACION	4.8.77	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D 21 C	

54 TITULO DE LA INVENCION
PERFECCIONAMIENTOS EN PROCEDIMIENTOS PARA RECUPERACION QUIMICA DE HIDROXIDO SODICO Y RECUPERACION TERMICA DE LAS LEJIAS NEGRAS RESIDUALES DE LA FABRICACION DE CELULOSA.

71 SOLICITANTE (S)
TORRAS HOSTENCH, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Avda. José Antonio, 678 BARCELONA

72 INVENTOR (ES)
D. ANTONIO XUCLA BAS, español

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 La fabricación de celulosa para la obtención de
pasta para fabricar papel, deja como residuo hidróxido sódico y lejías negras, que al ser evacuados a los cursos de agua naturales o artificiales inutilizan el agua, originando
5 graves problemas que pueden ser resumidos así:

- Desaparición del oxígeno del agua por reacción química reductora.

- Formación de abundante espuma.

- Coloración intensa del agua.

10 En efecto, las materias orgánicas contenidas en los residuos líquidos son ávidas de oxígeno, hasta el punto de que 1 Kg. de materia orgánica consume 200 gramos de oxígeno, lo que equivale a 1 Kg. de aire atmosférico; así pues, es natural que desaparezca toda clase de vida en las aguas a
15 cuyo cauce viertan los residuos.

Además, este proceso reductor del oxígeno, se ve potenciado por el hecho de que la espuma que abundantemente flota sobre el agua, forma un aislante que, impidiendo la
20 penetración del aire atmosférico deja como única alternativa a la avidez de las materias orgánicas, el oxígeno que queda en el agua bajo la espuma, de modo que la vida, incluida la vegetal, desaparece y con ella, toda posibilidad de regeneración.

25 Finalmente, la intensa coloración de las aguas la inutiliza para otros posibles usos.

30 Por otra parte, además del atentado que supone contra la naturaleza y la sociedad, el vertido de los residuos mencionados, supone el desperdicio de materias recuperables que son de gran valor y se pierden en grandes cantidades.

1 Así por ejemplo, la sosa caústica empleada en -
grandes cantidades en la industria de la celulosa, es quimi-
camente recuperable mediante reacción del ácido carbonico so-
bre las lejías negras.

5 Es importante también recuperar la energía poten-
cialmente contenida en las materias orgánicas disueltas en -
las lejías residuales, y que, por la acción del ácido carbóni-
co se han convertido en un cuerpo sólido, formado de ligni-
na y otras sustancias orgánicas que constituyen un combusti-
ble solido que reutilizado, supone un sustancial ahorro de
10 otros productos energéticos.

Por todas estas cuestiones, en el año 1963, el -
inventor, dió a conocer en la patente española nº 291.058 un
procedimiento para la recuperación química de hidróxido sódi-
co, y recuperación térmica de las lejías negras residuales
15 de la fabricación de celulosa.

Dicho procedimiento consiste en el desarrollo de
las operaciones que a continuación se describen, ordenadas -
según las fases de trabajo que se señalan:

20 FASE I.- Evaporación en un múltiple efecto.

FASE II.-Carbonatación de las lejías negras para
obtener la precipitación de la lignina,
que constituye un combustible sólido,
base esencial de la combustión en fase
25 sólida.

FASE III.-Filtración de los líquidos carbonatados
para separar la lignina sólida de los lí-
quidos negros.

30 FASE IV.-Concentración de las lejías negras en un
concentrador de contacto directo.

1

FASE V.- Reeaporación de las lejías negras en un evaporador de haz tubular rotativo para líquidos, a altas concentraciones en sólidos y a altas viscosidades.

5

FASE VI.- Combustión en hornos de sosa de la lignina sólida obtenida y de las lejías negras que han permanecido en fase líquida pero concentradas en el múltiple efecto, según la operación IV y V.

10

FASE VII.-Producción de vapor en calderas expresamente concebidas para estos combustibles para aprovechar el calor producido en los hornos según VI.

15

Una vez separadas las lejías negras de la celulosa, son enviadas al proceso de recuperación, entrando en la primera fase del procedimiento; en ella, las lejías a una concentración aproximada de un 15% de materia sólida, son introducidas en un evaporador, en donde pasan de la primitiva concentración del 15% a una concentración del 45% con un consumo de vapor del orden de 260 Kg. por tonelada de agua evaporada.

20

25

La evaporación se lleva a cabo del mismo modo, - tanto si las lejías negras son procedentes del tratamiento de mandera como de paja de arroz o de trigo, pero la carbonatación, de acuerdo con la técnica empleada en la patente española nº 291.058 a que nos referimos, debe ejecutarse de distinta forma, por lo que habremos de distinguir dos casos:

30

A.- Sobre una parte de lejías negras (alrededor del 50% de las lejías a tratar, pues el otro 50% se envían

1 directamente al evaporador de contacto directo como se dirá
en la fase IV) que contienen 45% de sólidos, se hace actuar
una corriente de ácido carbónico que procede de los gases de
5 combustión de las calderas cuyo contenido en CO₂ es alrede-
dor del 12%. Este CO₂ burbujea en las lejías residuales a u-
nas determinadas y precisas condiciones, es decir, a tempera-
tura entre 72° - 82° C, a una concentración de materias sól^li-
das ya indicada, hasta alcanzar un Ph entre 9 y 10, con lo -
cual la reacción química avanza según estas fases:

- 10
- Eliminación de la sosa caústica libre y conver-
sión en carbonato sódico.
 - Transformación de éste en bicarbonato sódico.
 - Precipitación como consecuencia de las reaccio-
nes anteriores de la lignina.

15 Simultaneamente, a la precipitación de la lignina
que se obtiene coloidal y por tanto difícil de filtrar, se
produce la coagulación o floculación de la misma debido a la
temperatura en que se verifica tal reacción, con lo cual se
forman unas partículas de lignina que son fáciles de filtrar.

20 En la reacción con el CO₂ no se logra precipitar
toda la lignina existente; el 75% tiene una constitución car-
boxilica que es la que se obtiene en forma precipitada y el
25% tiene forma fenólica que permanece en solución.

25 Los gases que se emplean son los gases o humos de
las calderas, de la chimenea general de la fábrica que median-
te un compresor que los aspira, los inyecta y burbujea en los
carbonatadores donde están las lejías negras que se mantienen
alrededor de los 80° C gracias a la temperatura de aquellos
gases (cerca de los 180°C.)

30

1 Cuando la reacción ha alcanzado el Ph indicado se
procede a la siguiente operación, o sea a la filtración des-
crita en la fase III.

5 B.- Si se trata de lejías negras procedentes de
la fabrica de celulosa de paja, las reacciones químicas que
tienen lugar entre aquellas lejías y el ácido carbónico son
bien distintas, los resultados que se logran son también di-
ferentes y las condiciones de la carbonatación (temperatura,
10 concentración, etc.) varían notablemente. La composición quí-
mica de las lejías de paja difieren grandemente de las de ma-
dera, pues aquellas contiene poca lignina, y en cambio son
ricas en cantidades apreciables de sílice, particularmente
si se trata de paja de arroz. La presencia de esta sílice di-
ficulta enormemente las operaciones de recuperación de sosa
15 porque:

- Forma incrustaciones muy duras sobre los tubos
de los evaporadores.
- Al quemar las lejías concentradas en los hornos,
20 la sílice presente se combina con la sosa en fu-
sión formando silicato sódico, con lo cual desa-
parece una parte de la sosa como tal y que era
precisamente el objeto de todo el proceso es de-
cir, regenerarla.
- Al efectuar la caustificación, aquel silicato
25 sódico se convierte en parte por la acción de la
cal que se añade para convertir el CO_3Na_2 en Na
OH el silicato cálcico, extremadamente ligero y
voluminoso que impide la operación de decanta-
ción del CO_3Ca que debe separarse.

30 Por lo tanto, el objetivo principal del tratamien

1 to de las leñas de paja, se dirige hacia la eliminación de la sílice que se logra mediante la carbonatación.

5 Esta operación se realiza de forma parecida a - cuanto se ha descrito en A) para la madera. Se hace pasar una corriente de ácido carbónico procedente de los gases o humos de combustión de las calderas a través de las leñas de paja, a una temperatura alrededor de 75^o y a la misma concentración de salida de los autoclaves, o sea que en este caso, no se necesita proceder previamente a una evaporación en múltiple efecto para llegar a 45% de materia sólida. En 10 las leñas negras de paja, se carbonata directamente a una concentración entre 10 y 20% de materia sólida. Con esta carbonatación cuyo proceso químico es similar al caso A) o sea eliminación del alcali activo primero, formación de carbonato y bicarbonato sódico y precipitación de lignina después, 15 se logra también precipitar totalmente la sílice presente en las leñas de paja, en forma de silicato alcalino soluble cuyo precipitado obtenido del seno de las leñas está constituido por ácido estasilícico y lignina.

20 Este precipitado, pues que se forma en la carbonatación está compuesto de ácido metasilícico y lignina y tiene color marrón que se filtra y separa tal como se describirá más adelante.

25 La fase III de filtración de los líquidos carbonatados tiene por objeto separar la lignina precipitada en la operación de carbonatación, como compuesto sólido, del otro componente de las leñas negras, de cuyo seno se ha separado buena parte de la lignina.

30 En las leñas procedentes de fabricación de celulosa:

1 losa de madera, el filtrado de madera se efectúa en filtros
de vacío rotativos a un vacío determinado y el sólido filtra
do que es la lignina está constituido por el 42% de materia
5 orgánica, 18% de materia mineral (carbonato y sulfato sódico
principalmente) y 40% de agua con un poder calorífico estima
do en 4.150 kilocalorias, calculado como producto seco.

El combustible sólido como más adelante veremos,
va directamente a quemar en el horno de sosa, constituyendo
la base esencial del sistema de combustión.

10 Las lejas negras filtradas se llevan al concen
trador de contacto directo para elevar más su concentración
y enviadas posteriormente al horno de sosa.

15 Cuando las lejas negras son procedentes de paja,
se filtran igualmente en filtros rotativos al vacío con ele
mentos filtrantes especiales, y el precipitado formado por
una parte de la lignina contenida en las lejas de paja, y por
la totalidad de la sílice de las mismas, se lava sobre el mis
mo filtro con una solución de Na_2CO_3 , 3% ligeramente alcalina.

20 Por la acción de este lavado, la lignina se redi
suelve y se reincorpora al líquido filtrado o sea a las mis
mas lejas negras de donde procedan y la sílice permanece in
soluble, con lo cual, el color marrón del precipitado pasa
al blanco y así sale del filtro.

25 Las lejas negras que se obtienen concentradas a
45% de materia seca o sólidos, junto con las lejas negras
filtradas, después de haberlas separado la lignina, son con
centradas a contacto directo para eliminar una nueva cantidad
de agua, aumentando así su concentración hasta un 55%.

30 El concentrador está concebido de tal forma que

1 los gases de combustión a la salida de la caldera a una tem
peratura de unos 350° C se ponen en contacto directo con las
lejas negras, cediendo el calor a éstas y evaporando el agua
que sale de la atmósfera junto con los gases de combustión a
5 unos 110-120° C.

Las lejas negras son posteriormente enviadas a un
un reevaporador en un recipiente provisto de un haz tubular
rotativo a 6 r.p.m. que produce una intensa agitación en la
masa del líquido a evaporar. El reevaporador se alimenta con
10 vapor a 10 Kg./cm², y el agua evaporada en forma de vapor a
0,5 Kg./cm². Se reutiliza en otras instalaciones industria-
les como un recurso de vapor a baja presión y temperatura de
108 á 110° C.

15 La reevaporación descrita elimina un 30% de agua.
gracias a lo cual, obtenemos una concentración de sólidos del
70% que en fase VI son quemados a un horno constituido por
paredes de refractario que en la parte central superior in-
corpora una boca de carga para la entrada de la lignina só-
lida obtenida en la carbonatación y filtración llevadas a ca-
20 bo en las fases II y III.

Dicha lignina cae en el lecho del horno en cuya
parte central se ha dispuesto un repartidor de aire que que-
da cubierto por la lignina, formando una masa de combustible
e ignición.

25 Simultaneamente, por la parte superior se produce
una inyección de lejas negras que procede del reevaporador
de la fase V que proporciona un chorro de lejas al 70% de
sólidos, que provoca un flujo descendente por las paredes de
refractarios, con lo cual se evapora el agua que contienen y
30

1 el residuo semisólido cae sobre la lignina sólida a cuyo le-
cho se incorpora.

Pues bien, el procedimiento descrito, a pesar de
su eficacia presenta dos problemas:

- 5
- La concentración de lejías residuales ha de al-
canzar el 45%.
 - La carbonatación se produce de forma intermiten-
te y por el paso de los gases de combustión en
burbujeo.

10

 - Las lejías procedentes de tratamiento de paja,
requieren, tal y como se describe en el aparta-
do B de la fase II, un tratamiento distinto a
las procedentes de madera.

15 Ambos problemas restan eficacia al procedimiento
descrito en orden a que:

- Las condiciones de trabajo en la instalación en
la que se produce la concentración de lejías son
críticas.

20

- La carbonatación no se realiza en continuo afec-
tando al resto del proceso.
- La instalación para poder tratar lejías proceden-
tes de paja y madera debe ser compleja.

25 Los perfeccionamientos que constituyen el objeto
de la invención tiene por objeto eliminar los inconvenientes
citados. A tal fin, la concentración de lejías se reduce al
40% en vez del 45% y la carbonatación se produce en continuo
de igual modo para la lejías procedente de tratamiento de mader
ra como para la lejía procedente del tratamiento de paja.

30 Con ello lograremos las siguientes ventajas:

1

- Simplificamos el proceso de evaporación descrito en la fase I del procedimiento que se perfecciona, con lo que mejoramos las prestaciones de la instalación.

5

- Aumentamos la cantidad de lignina obtenida.
- Aportamos mayor cantidad de lignina a las calderas de recuperación mejorando sus condiciones de trabajo.

10

- Simplificamos la instalación de carbonatación eliminando la parte especialmente acondicionada para el tratamiento de lejas procedentes de paja.

15

- Homogenizamos el rendimiento de la instalación realizando la totalidad del proceso en continuo.

20

De acuerdo con lo expuesto, los perfeccionamientos consisten en carbonatar las lejas residuales procedentes de tratamientos de madera y de paja, concentrando previamente al 40% las lejas procedentes de madera, mientras las de paja se concentran entre el 10 y 15% lanzándolas en dispersión por la admisión superior de una Torre de contacto, en contracorriente con un flujo ascendente de CO₂ (dióxido de carbono) obteniéndose un líquido en que las lejas procedentes de paja la sílice ha precipitado y junto con la parte de lignina, también precipitada, constituyen una suspensión en el seno de la leja.

25

La leja procedente de madera, concentrada al 40% también es lanzada por la admisión superior de la Torre de Contacto, y en contracorriente, al igual que en el caso de las lejas procedentes de tratamiento de paja, con un flujo

30

1 ascendente de CO_2 , precipitando la lignina que posteriormen-
te filtrada es utilizada como combustible.

5 Las condiciones de reacción entre las lejas y
el CO_2 se producen entre 70 y 85° C. a una presión de 0,5 Kg.
cm² y el líquido en el que precipitan la lignina y la sílice,
es pasado a un filtro rotativo a temperatura ambiente, en
donde la sílice es separada, pasando la leja a un proceso de
evaporación.

10 La masa de sílice precipitada con parte de lignina
es tratada en una solución alcalina al 3 por mil. a base de
hidróxido sódico, redisolviendo la parte de lignina precipita
da e incorporandola al proceso de evaporación.

15 Con objeto de integrar los perfeccionamientos des-
critos al conjunto del procedimiento, se acompaña un esquema
operacional en cuya referencia se describirá el desarrollo en
continuo del objeto de la invención,

20 De acuerdo con el dibujo, las lejas procedentes
del tratamiento de madera, concentradas al 40% entran en con
tinuo por el conducto 1 y por la parte superior 2 de la Torre
de Contacto caen según indican las flechas 4 de forma conti-
nua.

25 Simultaneamente, por la parte inferior 5, entran
gases de combustión procedentes de las calderas y ricos en CO_2
que al ser impulsados a presión de 0,5 Kg./cm², ascienden se
gún indican las flechas 6.

La Torre de Contacto 3, convencionalmente está pro
vista de anillas, RASCHING.

30 El contacto entre las lejas negras y el CO_2 , a
una temperatura entre 70 y 85% forma un coloide que por el co

1 lector pasa a un depósito 8 de almacenamiento conectado al filtro ratativo 9 al vacío, en donde tiene lugar la separación y filtración de la lignina de la lejía residual.

5 La lignina es mandada al horno no representado utilizándose como combustible, del que por cremación se recuperan las sales minerales, mientras que la lejía residual es mandada al proceso o fase de reconcentración.

10 Cuando la lejía es procedente del tratamiento de paja, concentradas entre el 10 y el 15% entran en continuo por el conector 1, y por la parte superior 2 de la Torre de Contacto 3 caen, según indican las flechas 4 de forma continua.

15 Simultáneamente por la parte inferior 5, entran gases de combustión procedentes de las calderas y ricos en CO_2 , que al ser impulsados a presión de $0,4 \text{ Kg/cm}^2$, ascienden según indican las flechas 6.

20 En el líquido obtenido tras el contacto a contracorriente, la sílice ha precipitado junto con la parte de lignina, también precipitada constituyendo una suspensión en el seno de la lejía.

El compuesto se encuentra a una temperatura de 70 a 85°C y pasa a un filtro ratativo al vacío 9 a una temperatura ambiente, en donde se separa la sílice del líquido.

25 La masa de sílice precipitada se trata en el mismo filtro 9 con una solución alcalina al 0,3% redisolviendo la lignina precipitada con la sílice, cuya lignina redisuelta se incorpora a las lejías que son enviadas al proceso de evaporación, aprovechando la energía térmica de la materia orgánica y recuperando las sales sódicas fundidas.

30

1

La sílice extraída forma un acopio desechable o reutilizable como subproducto.

5

En resumen la presente patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

10

15

20

25

30

1 1a.-PERFECCIONAMIENTOS EN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERACION QUIMICA DE HIDROXIDO SODICO Y RECUPERACION TERMICA -
DE LAS LEJIAS NEGRAS RESIDUALES DE LA FABRICACION DE CELULO-
SA.-Caracterizados esencialmente porque consisten en carbona-
5 tar las lejias residuales procedentes de tratamientos de ma-
dera previamente concentradas al 40% de forma continua en -
una torre por la que se dispersa y cae dicha lejia en con-
trasentido a un flujo ascendente de dióxido de carbono que
es impulsado por un ventilador habiéndose previsto medios -
10 convencionales aptos para mantener las condiciones de reac-
ción entre 70 y 85° C a una presión de 0,5 Kg/cm².

 2a.-PERFECCIONAMIENTOS EN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERACION QUIMICA DE HIDROXIDO SODICO Y RECUPERACION TERMICA -
DE LAS LEJIAS NEGRAS RESIDUALES DE LA FABRICACION DE CELULO-
15 SA.- Según reivindicación anterior caracterizado esencialmen-
te porque las lejias procedentes del tratamiento de paja,
a concentración del 10 - 15% son lanzadas en continuo por la
admisión superior de una Torre de contacto, en contracorrien-
20 te con un flujo ascendente de dióxido de carbono, obteniéndose un líquido en el que la sílice ha precipitado y junto -
con parte de lignina también precipitada, constituyen una
suspensión en el seno de la lejia, estando dicho compuesto
a una temperatura de 70 a 85°C, y pasando dicho líquido a un
25 filtro rotativo a temperatura ambiente en donde se separa la
sílice del líquido, pasando la lejia al proceso de evapora-
ción, mientras que la masa de sílice precipitada con parte
de lignina se trata con una solución alcalina al 3 por mil
de hidróxido sódico (sosa) redisolviendo la parte de lignina
precipitada que se incorpora a las lejias que se dirigen al
30 proceso de evaporación.

1 3ª,- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la patente de invención que se solicita
PERFECCIONAMIENTOS EN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERACION QUIMI
5 CA DE HIDROXIDO SODICO Y RECUPERACION TERMICA DE LAS LEJIAS
NEGRAS RESIDUALES DE LA FABRICACION DE CELULOSA.

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

10 Madrid, 4 Agosto de 1977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



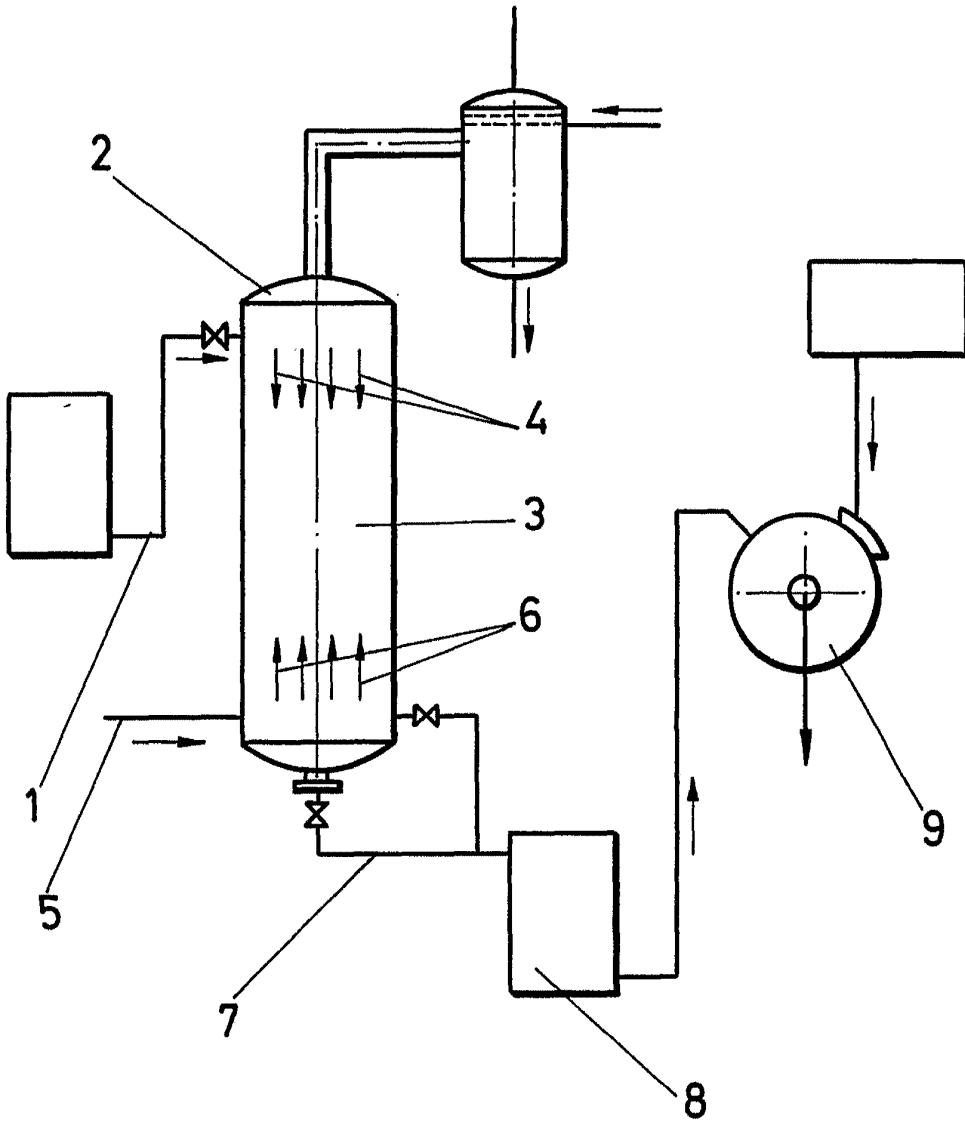
15

20

25

30





ESCALA VARIABLE

Madrid, 4 de Agosto de 1977

BERNARDO UNGRIA

P. P.