

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(12)	479062	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	29-3-79	

Concedido el Registro de acuerdo con las datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
12433/78	30-3-78	Gran Bretaña.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIARIA
	D 21 C 9/14	

(24) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE BLANQUEO PARA EL BLANQUEO DE MATERIAL CELULOSICO FIBROSO.-

DECLARADO

(71) SOLICITANTE (S)

ERCO INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

2 Gibbs Road - Islington- Ontario- CANADA.

(72) INVENTOR (ES)

Douglas William Reeve y William HOWARD Rapson.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Los efectos perjudiciales del material orgánico disuelto en la parte acuosa de suspensiones de pulpa durante el blanqueo utilizando mezclas de dióxido de cloro y cloro, se evitan aplicando el dióxido de cloro y el cloro en serie a la pulpa en dos fases sin lavado intermedio. Puede utilizarse una solución acuosa de dióxido de cloro o una solución acuosa de dióxido de cloro y de cloro en la primera fase y se emplea cloro en la segunda fase. Los nuevos procedimientos reducen el consumo de sustancias químicas de blanqueo. El procedimiento es particularmente útil cuando se utiliza como primera fase de una operación de blanqueo y purificación de fases múltiples.

DESCRIPCION GENERAL DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al blanqueo de material fibroso celulósico, más particularmente al blanqueo de pulpa de madera.

En los procesos del blanqueo y purificación de pulpa en fases múltiples, en los cuales la pulpa de madera está sometida a una pluralidad de fases de blanqueo y de extracción con agentes cáusticos, utilizando típicamente mezclas de dióxido de cloro y de cloro en la primera fase de blanqueo, dióxido de cloro en las siguientes fases e hidróxido de sodio en las fases de extracción con sustancias cáusticas, y en las cuales se lava la pulpa entre cada una de estas fases de blanqueo y de extracción con sustancias cáusticas, el volumen de los efluentes procedentes de la operación de blanqueo de fases múltiples y la cantidad total de agua fresca necesaria, se reducen efectuando operaciones de lavado a contra corriente en la operación de fases múltiples y utilizando efluentes procedentes de la instalación de blanqueo para lavar la pulpa

no blanqueada antes de hacerla pasar desde la lejiadora hasta la instalación de blanqueo, utilizando preferentemente el procedimiento descrito en la patente de los Estados Unidos, número 4.039.372.

5 Una dificultad imprevisible que se presenta cuando se realizan estas últimas operaciones, consiste en que para conseguir la misma blancuera final de la pulpa, se aumenta el consumo de sustancias químicas en la primera fase de blanqueo en comparación con el blanqueo realizado en ausencia de esta utilización de efluentes procedentes de la instalación de blan-
10 queo. Se ha comprobado que el incremento del consumo de sustancias químicas resulta de la presencia de material orgánico disuelto en la fase acuosa de la suspensión de pulpa diluida. La presencia del material orgánico disuelto hace que las sus-
15 tancias químicas de blanqueo sean consumidas en lugar de servir para blanquear las impurezas de la pulpa, de allí el mayor consumo de sustancias químicas.

 El término "material orgánico disuelto" que se utiliza aquí se refiere al blanqueo de material orgánico consumidor
20 de sustancias químicas disueltas en la fase acuosa de la suspensión de pulpa y se mide en términos de carbono orgánico total, (TOC).

 Se ha comprobado ahora, de manera sorprendente, que la primera fase de blanqueo puede realizarse en presencia de
25 material orgánico disuelto utilizando la adición ulterior de sustancias químicas de blanqueo sin lavado intermedio entre las fases separadas de adición de sustancias químicas de blan-
 queo, lo que permite obtener una reducción de sustancias químicas en comparación con la aplicación de la totalidad de las
30 sustancias químicas de blanqueo en una sola vez.

Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para el blanqueo de material fibroso celulósico en una suspensión acuosa conteniendo material orgánico disuelto, en el cual se efectúa una primera fase de blanqueo utilizando dióxido de cloro o una mezcla de dióxido de cloro y cloro, sin fase de lavado intermedia, se efectúa una segunda fase de blanqueo utilizando cloro.

Utilizando este procedimiento de blanqueo en serie, el efecto del material orgánico disuelto sobre los requisitos de sustancias químicas de blanqueo disminuye y a menudo se anula, y se consigue así una utilización más eficaz de las sustancias químicas de blanqueo en comparación con la utilización de mezclas de dióxido de cloro y de cloro en la fase de blanqueo.

El procedimiento de blanqueo de la presente invención es aplicable a cualquier material celulósico fibroso, pero se aplica de manera particularmente interesante al blanqueo de la pulpa de madera, preferentemente la pulpa de madera producida por el procedimiento kraft, es decir, la pulpa de madera producida por digestión de virutas de madera en un licor de reducción a pulpa conteniendo hidróxido de sodio y sulfuro de sodio como sustancias químicas activas de reducción a pulpa.

La adición en serie de sustancias químicas de blanqueo de acuerdo con la invención, se efectúa preferentemente en la primera fase de blanqueo de una operación de blanqueo y de extracción con agentes químicos cáusticos de fases múltiples, en la cual se utilizan las operaciones de lavado descritas más arriba, puesto que el material orgánico disuelto ejerce su mayor efecto en la primera fase de blanqueo. Sin embargo, la invención puede aplicarse de manera general al blanqueo de cualquier pulpa en la cual está presente material orgánico disuelto.

to. Por ejemplo, la operación de blanqueo en serie puede realizarse después de una operación de delignificación con óxigeno-alcalí.

5 La operación general de blanqueo en la cual se efectúa el blanqueo según la invención utiliza en su primera fase una cantidad de dióxido de cloro que representa aproximadamente de 20 a 95% y preferentemente de 40 a 90% del cloro total disponible que se utiliza en la operación.

10 El término "cloro total disponible" se utiliza aquí con su significado normal en la técnica de blanqueo y se refiere al poder de blanqueo total de la solución, teniendo el dióxido de cloro un poder de blanqueo igual a 2,63 veces el del cloro basándose en el peso.

15 El término "operación de blanqueo" que se utiliza aquí se refiere a una operación de blanqueo de pulpa efectuada entre otros tratamientos de la pulpa, usualmente lavado. El término "fase de blanqueo" que se utiliza aquí se refiere a un tratamiento de blanqueo de pulpa realizado dentro de una operación de blanqueo.

20 La primera fase de blanqueo de la aplicación en serie de las sustancias químicas de blanqueo sin lavado intermedio puede realizarse utilizando una solución acuosa de dióxido de cloro. Cuando se hace referencia aquí a "una solución acuosa de dióxido de cloro", se entiende que estas soluciones incluyen una solución técnica de dióxido de cloro que puede contener pequeñas cantidades de cloro disuelto, hasta una cantidad no superior al 5% del cloro total disponible de la solución.

25 Cuando se realiza la primera fase de la operación de blanqueo en serie utilizando una solución acuosa de dióxido de cloro y cuando el dióxido de cloro constituye aproximada-

30

mente de 40 a 90% del cloro total disponible utilizado en la fase de blanqueo,, se ha comprobado que, en la presencia de ma-
terial orgánico disuelto, la mejora de las propiedades de la pulpa que se consigue en comparación con las mezclas de dióxido de cloro y de cloro aplicadas en la operación de blanqueo es superior a la mejora de las propiedades de la pulpa conseguidas en ausencia del material orgánico disuelto.

Los resultados, que indican un mayor sinergismo gracias a la utilización de una solución acuosa de dióxido de cloro en la primera fase de la secuencia de blanqueo en presencia de material orgánico disuelto, son totalmente imprevistos.

De acuerdo con un primer modo de realización preferido de la invención, por tanto, se blanquea un material fibroso celulósico en una suspensión acuosa utilizando dióxido de cloro y cloro, en la cual el dióxido de cloro proporciona aproximadamente de 40 a 90% del cloro total disponible de la solución de dióxido de cloro y cloro. El procedimiento se caracteriza por la presencia de material orgánico disuelto en la suspensión acuosa, y se realiza el blanqueo en dos fases sin fase de blanqueo intermedia, utilizando la primera fase de blanqueo una solución acuosa de dióxido de cloro, tal y como se ha definido más arriba, es decir que contiene opcionalmente cloro en una cantidad inferior al 5% del cloro total disponible de la solución acuosa de dióxido de cloro, y utilizando cloro en la segunda fase de blanqueo.

La primera fase de blanqueo puede también ser realizada utilizando una solución acuosa de dióxido de cloro y cloro. El término "solución acuosa de dióxido de cloro y cloro" se distingue del término "solución acuosa de dióxido de cloro" en que el primer término se refiere a soluciones que contienen

cloro en una cantidad de por lo menos 5% del cloro total disponible de la solución, mientras que el último término, como se ha indicado más arriba se refiere a soluciones que pueden estar exentas de cloro, pero que pueden también contener cloro en una cantidad inferior al 5% del cloro total disponible.

En otro modo de realización preferido, una solución acuosa de dióxido de cloro y cloro conteniendo cloro en una cantidad de aproximadamente 5 a 10% del cloro total disponible de la solución, se emplea en la primera fase de blanqueo de una operación de blanqueo en serie, en la cual el dióxido de cloro constituye aproximadamente de 20 a 95% del cloro total disponible en la operación de blanqueo y en la cual está presente material orgánico disuelto.

Se ha comprobado que, cuando se utiliza una solución acuosa de dióxido de cloro y cloro de este tipo y está presente material orgánico disuelto, la mejora de las propiedades de la pulpa conseguida, no difiere notablemente de la mejora de las propiedades de la pulpa que se observa cuando se efectúa la primera fase de blanqueo utilizando una solución acuosa de dióxido de cloro en comparación con las propiedades de la pulpa que se obtienen cuando se utiliza en la operación de blanqueo una mezcla de dióxido de cloro y cloro.

Este resultado es importante tanto desde el punto de vista de la mejora de las propiedades de la pulpa utilizando la aplicación en serie de sustancias químicas en comparación con la utilización de mezclas como desde el punto de vista de la posibilidad de emplear soluciones acuosas de dióxido de cloro y cloro en la primera fase del blanqueo en serie, que resultan directamente de instalaciones generadoras de dióxido de cloro que emplean el procedimiento ERCO R3.

El procedimiento ERCO R3 se utiliza ampliamente en el
munto entero y se describe en la patente de los Estados Unidos
número 3.864.456. La solución de dióxido de cloro y cloro que
se forma por contacto de la mezcla de gases malolientes de dió
5 xido de cloro, cloro y vapor procedente del generador con agua
contiene típicamente 7% aproximadamente de cloro disponible ba
jo la forma de cloro. Esta solución puede utilizarse directa--
mente en la primera fase de la operación de blanqueo en serie
de este modo de realización de la invención sin afectar nota-
10 blemente la mejora que puede conseguirse, en comparación con
los resultados obtenidos cuando se emplea en la primera fase
una solución acuosa de dióxido de cloro. De este modo se evita
la necesidad de tratar ulteriormente la solución acuosa de dió
xido de cloro y cloro para reducir el contenido del cloro de
15 la misma.

De acuerdo con otro modo de realización preferido de
la invención, por tanto, se blanquea un material fibroso celu-
lósico en una suspensión acuosa utilizando dióxido de cloro y
cloro, en la cual el dióxido de cloro proporciona de 20 a 95%
20 del cloro total disppnible de la solución de dióxido de cloro
y cloro. El procedimiento se caracteriza por la presencia de
material orgánico disuelto en la suspensión acuosa, y el blan-
queo se efectúa en dos fases sin fase de lavado intermedia, uti-
lizando la primera fase de blanqueo una solución acuosa de dió
25 xido de cloro y cloro en la cual el cloro constituye de 5 a
10% aproximadamente del cloro disponible de la solución acuosa,
mientras que se utiliza cloro en la segunda fase.

En otro modo de realización preferido de la presente
invención, se emplea una solución acuosa de dióxido de cloro y
30 cloro conteniendo cloro en una cantidad superior al 10% y que

puede representar hasta 30% del cloro total disponible de la solución, en la primera fase de blanqueo de la operación de blanqueo en serie, constituyendo el dióxido de cloro aproximadamente de 20 a 95% del cloro total disponible en la operación de blanqueo, y estando presente material orgánico disuelto.

Se ha comprobado que, cuando se utiliza una solución acuosa de dióxido de cloro y cloro de este tipo estando presente material orgánico disuelto, se consigue una mejora de las propiedades de la pulpa en comparación con las propiedades de la pulpa que se obtienen cuando una mezcla de dióxido de cloro y cloro se utiliza en la operación de blanqueo, sin que esté presente material orgánico disuelto.

Aunque la segunda fase del tratamiento de blanqueo en serie de la invención se realiza usualmente utilizando tan solo cloro, pueden incluirse pequeñas cantidades de dióxido de cloro conjuntamente con el cloro para conseguir el efecto bien conocido de protección de la pulpa contra los efectos de un sobrecolorado producido por el cloro.

Cuando se utilizan los procedimientos de lavado a contracorriente descritos más arriba, se producen en la primera fase de blanqueo temperaturas superiores a la temperatura ambiente, generalmente superiores en 35°C-70°C, por ejemplo 50°C-60°C, con relación a la temperatura ambiente, y por tanto, el procedimiento según la invención se lleva a la práctica preferentemente a estas temperaturas.

El tiempo que transcurre entre la aplicación del dióxido de cloro o de la mezcla de dióxido de cloro y cloro en la primera fase y la aplicación de cloro en la segunda fase, puede variar ampliamente con relación al tiempo de blanqueo total y según la temperatura a la cual se efectúa el blanqueo. El se

gundo agente de blanqueo no se aplica mientras el primer agente de blanqueo no ha sido agotado por lo menos parcialmente, generalmente por lo menos en un 30% y más corrientemente por lo menos en un 50%.

5 Por ejemplo, en una primera fase de blanqueo a alta temperatura, es decir a una temperatura superior a 35⁰C, con un tiempo de blanqueo total de 30 a 60 minutos aproximadamente, el segundo agente de blanqueo puede aplicarse entre 5 segundos y 10 minutos aproximadamente, generalmente entre 30 segundos y
10 5 minutos aproximadamente, después de la aplicación del primer agente de blanqueo..

 El tratamiento de blanqueo según la invención puede realizarse en cualesquiera condiciones de consistencia deseadas, tales como las que se utilizan de manera rutinaria en el
15 blanqueo, generalmente con dos a seis por ciento aproximadamente del peso de pulpa, lo mismo que en las condiciones utilizadas en los tratamientos llamados de consistencia media, es decir 6 a 16% aproximadamente del peso de pulpa.

 La presente invención es eficaz en una amplia gama de concentraciones de material orgánico disuelto, siendo el peso de carbono orgánico total incluido generalmente entre 1% y 10% y más corrientemente entre 2% y 8% del peso de pulpa. El procedimiento de lavado a contracorriente mencionado más arriba da lugar generalmente a una concentración de material orgánico disuelto del orden de 3,5 a aproximadamente 6,5% de carbono orgánico total, basándose en el peso de pulpa, y por tanto
25 la presente invención es aplicable particularmente a este caso.

 Como se ha mencionado más arriba, la operación de blanqueo en serie se utiliza preferentemente como primera operación de un tratamiento de blanqueo de operaciones múltiples.
30

Cuando se utiliza de esta manera y después de terminarse la operación de blanqueo en serie, se lava la pulpa y a continuación puede someterse a una extracción con agentes cáusticos, se lava de nuevo, y se somete a una o varias operaciones de blanqueo y de extracción con agentes cáusticos para conseguir la blancura y la pureza deseadas de la pulpa. Esta extracción con agentes cáusticos se efectúa generalmente utilizando una solución acuosa de hidróxido de sodio y puede realizarse un blanqueo suplementario utilizando un agente de blanqueo elegido entre dióxido de cloro, cloro, hipoclorito, peróxido y mezclas de estos agentes.

Por ejemplo, la pulpa puede someterse a una secuencia EDED después de la operación inicial de blanqueo en serie, en la cual E se refiere a una operación de extracción con agentes cáusticos y D se refiere a una operación de blanqueo utilizando una solución acuosa de dióxido de cloro, con un lavado realizado después de cada operación de tratamiento químico. Las condiciones utilizadas en estas operaciones sucesivas son las condiciones convencionales.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos:

Ejemplo I

Este ejemplo ilustra los resultados obtenidos cuando se efectúa el blanqueo en serie utilizando dióxido de cloro, seguido por blanqueo con cloro, en comparación de una sola mezcla.

Una pulpa kraft de madera blanda, teniendo un número K de 20,8, un número Kappa de 30,9 y una viscosidad de 31,1 cps., se blanqueó a 60°C y con una consistencia de 3,5% durante 30 minutos con la aplicación de un valor de cloro de 6,9%, estando constituido el 70% del cloro disponible por ClO₂ y es

tando constituido el 30% del cloro disponible por Cl_2 , en presencia de material orgánico disuelto a varios niveles de porcentaje de TOC en la pulpa.

5 En un grupo de pruebas, el dióxido de cloro y el cloro se añadieron bajo la forma de una solución acuosa conteniendo todo el dióxido de cloro y todo el cloro, mientras que en otro grupo de pruebas, el dióxido de cloro se añadió en primer lugar bajo la forma de una solución acuosa 30 segundos antes de añadir sin lavado intermedio, el cloro bajo la forma de solución acuosa.

10 Para cada grupo de pruebas, se determinó el número Kappa de la pulpa después de lavarla, efectuar la extracción con agentes cáusticos durante 2 horas a $70^{\circ}C$ y con una consistencia de 12% utilizando 2,7% de NaOH en la pulpa y después de un nuevo lavado. Los números Kappa obtenidos se inscribieron en un gráfico en función del porcentaje de TOC en la pulpa y las representaciones gráficas resultantes se ven en la figura 1.

15 Además se efectuaron determinaciones in situ del número K a la concentración de 6,8% de TOC y se efectuaron determinaciones in situ de los números Kappa y K para un equivalente de 9,3% de Cl_2 en la pulpa. Estos últimos resultados se producen en la siguiente tabla I.

25

TABLA I

Cl_2 total equivalente % en pulpa	Nº Kappa de E_1		Nº K de E_1	
	<u>En serie</u>	<u>Mezcla</u>	<u>En serie</u>	<u>Mezcla</u>
6,9	6,07	7,79	4,60	5,74
9,3	4,22	5,76	3,40	4,65

30 Basándose en los resultados que se representan en la figura 1 y en la tabla I, se observará que la deslignificación

de la pulpa ha sido más completa en el caso de la aplicación en serie de las sustancias químicas con el mismo nivel de dosificación de cloro, y que, aunque en ambos casos, el número kappa ha aumentado cuando se elevó la concentración de TOC, el incremento del número kappa es menos pronunciado en el caso de la aplicación en serie, lo que indica un blanqueo más eficaz en el caso de la aplicación en serie, aumentando la diferencia de rendimiento con la concentración de TOC.

Se observa por tanto un resultado sinérgico mejorado.

El blanqueo más eficaz obtenido cuando se efectúa la aplicación en serie de las sustancias químicas de blanqueo, permite utilizar una menor cantidad de sustancias químicas de blanqueo para obtener las mismas propiedades de la pulpa que las que se consiguen cuando se utilizan mezclas.

Ejemplo II

Este ejemplo ilustra los resultados obtenidos cuando se cambia la proporción del cloro total disponible proporcionado por el dióxido de cloro con relación a la del ejemplo I.

Una pulpa de madera que tiene un número kappa de 34,2, un número K. de 23,4 y una viscosidad de 28,8 cps., se blanqueó a 60°C y con una consistencia de 3,5% durante 30 minutos con aplicación de un valor de cloro de 7,6%, estando el 90% del cloro disponible constituido por ClO_2 y estando el 10% del cloro disponible constituido por Cl_2 , en presencia de material orgánico disuelto a varios niveles de porcentaje de TOC en la pulpa.

En un grupo de experimentos, el dióxido de cloro y el cloro se añadieron bajo la forma de una solución acuosa conteniendo la totalidad del dióxido de cloro y del cloro., mien---

tras que en otro grupo de experimentos, el dióxido de cloro se aplicó en primer lugar bajo la forma de una solución acuosa un minuto antes de añadir sin lavado intermedio, el cloro en forma de solución acuosa.

5 Después del blanqueo de la pulpa, se lavó esta última, se efectuó extracción con sustancias cáusticas utilizando las condiciones indicadas en el ejemplo I, con 3,0% de NaOH en la pulpa, y se efectuó un nuevo lavado. Los números kappa determinados se inscribieron en un gráfico en función del porcentaje de TOC en la pulpa, y las representaciones gráficas resultantes se dan en la figura 2.

10 Como puede verse en la figura 2, los resultados obtenidos son paralelos a los que se obtienen en el ejemplo I. Por tanto, la delignificación de la pulpa ha sido más perfecta utilizando la aplicación en serie de las sustancias químicas de blanqueo y se obtuvo un sinergismo mejorado en presencia del material orgánico disuelto.

15 Ejemplo III

 Este ejemplo ilustra los efectos obtenidos cuando se efectúa un tratamiento suplementario de la pulpa.

20 Se repitió el proceso del ejemplo II, salvo que el dióxido de cloro proporcionaba el 70% del cloro disponible mientras que el cloro proporcionaba el 30% del cloro disponible total de la primera operación de blanqueo, y a continuación se efectuaron nuevas operaciones de blanqueo (D_1), lavado, extracción con sustancias cáusticas (E_2), lavado, blanqueo, (D_2) y lavado final, después del lavado E_1 . Las condiciones de estos tratamientos suplementarios fueron las siguientes:

25 D_1 : 1,0% de ClO_2 , 0,4% de NaOH, 6% de consistencia, 30 $70^\circ C$, 3 horas.

E₂: 0,4% de NaOH, 12% de consistencia, 70°C, 2 horas.

D₂: 0,4% de ClO₂, 6% de consistencia, 70°C, 3 horas.

Los números Kappa de E₁, y los valores de blancura de D₁ y D₂ se determinaron y se representaron gráficamente en función de TOC. Los resultados gráficos se ven en la figura 3.

5

Como puede observarse en la figura 3, además de la mejora de las propiedades de la pulpa después de la extracción E₁ utilizando la aplicación en serie de bióxido de cloro y de cloro y del sinergismo mejorado con mayores niveles de porcentaje de TOC, en comparación con las mezclas de dióxido de cloro y cloro, resultados que son paralelos a los que se indican en los ejemplos I y II, se observaron mejores valores de blancura en ambas operaciones de blanqueo D₁ y D₂ en la pulpa a la cual se había aplicado en serie el dióxido de cloro y el cloro en la primera operación de blanqueo, en comparación con la aplicación de mezclas en la primera operación de blanqueo.

10

15

Ejemplo IV

Este ejemplo ilustra el efecto de la aplicación en serie de una solución acuosa de dióxido de cloro y de cloro seguida por cloro, en comparación con la aplicación de mezclas de una solución de dióxido de cloro conteniendo todo el cloro.

20

Una serie de experimentos se realizaron en las muestras de pulpa de madera utilizada igualmente en los ejemplos II y III en asociación con filtrado de molino de pulpa. Las sustancias químicas de blanqueo se añadieron con un valor de 7,6% de Cl₂ equivalente, suministrándose el 70% del cloro disponible por medio del dióxido de cloro y el 30% del cloro disponible por medio del cloro.

25

En un grupo de experimentos, se aplicó el dióxido de cloro en forma de solución acuosa y se aplicó el cloro un minu-

30

to después de la aplicación del dióxido de cloro sin lavado intermedio, a varios niveles de porcentaje de TOC en el filtrado.

5 En otro grupo de experimentos, a varios niveles de porcentaje de TOC en el filtrado, se aplicó el dióxido de cloro bajo la forma de una solución acuosa de dióxido de cloro conteniendo una parte de cloro representando una cantidad equivalente al 5% del cloro general disponible, de tal manera que el cloro proporcionó aproximadamente el 7% del cloro disponible de la solución, después de lo cual se aplicó el resto del cloro (25% del cloro total disponible), un minuto después de aplicar la solución acuosa sin lavado intermedio.

10 En un grupo suplementario de experimentos, se utilizó de nuevo una solución acuosa de dióxido de cloro y de cloro, conteniendo en este caso cloro en una cantidad equivalente al 10% del cloro total disponible, y por tanto el cloro suministraba aproximadamente el 13% del cloro disponible de la solución. El resto del cloro (20% del cloro total disponible) se aplicó un minuto después de la aplicación de la solución acuosa sin lavado intermedio.

15 Para cada grupo de experimentos se determinó el número Kappa de E₁ y se representó gráficamente en función del porcentaje de TOC. Los resultados obtenidos utilizando mezclas de dióxido de cloro y de cloro en una sola aplicación se representaron también de manera gráfica. Los resultados pueden verse en la figura 4.

20 Como se observará en la figura 4, los resultados obtenidos con el 7% del cloro disponible de la solución de dióxido de cloro y de cloro proporcionado por el cloro, representan una mejora considerable con relación a los resultados obtenidos uti

lizando una sola aplicación de mezclas y no difieren notablemente del caso en el cual la solución de dióxido de cloro aplicada inicialmente no contiene cloro. Igualmente se observará que con un porcentaje de TOC nulo, es decir en ausencia de material de carbono orgánico añadido, el resultado que corresponde al caso de 7% de Cl_2 es marginalmente superior al caso en el cual el porcentaje de Cl_2 es nulo.

Estos últimos resultados son importantes porque demuestran que una solución acuosa de dióxido de cloro y de cloro producida por el procedimiento ERCO R3, conteniendo típicamente 10 gramos aproximadamente de dióxido de cloro y 2 gramos aproximadamente de cloro (es decir que el cloro proporciona aproximadamente el 7% del cloro total disponible de la solución), puede utilizarse en la primera fase de aplicación en serie para obtener resultados que no difieren de manera notable de los que se obtienen con la solución de dióxido de cloro pura, sin que sea preciso realizar una purificación por medio de extracción del cloro de la solución.

Los resultados obtenidos son 13% del cloro disponible de la solución de dióxido de cloro proporcionado por el cloro, representa una mejora respecto a los resultados obtenidos utilizando una sola aplicación de mezcla. Con un porcentaje de TOC nulo, las propiedades de la pulpa son sustancialmente idénticas al caso de un porcentaje nulo de Cl_2 en la solución de dióxido de cloro, pero sin embargo cuando el porcentaje de TOC aumenta, el caso que corresponde a un porcentaje nulo de Cl_2 pasa a ser más favorable.

Ejemplo V

Se repitieron los experimentos del ejemplo IV. En un caso (figura 5) 17,5% del cloro total disponible estaba presente

te en la solución acuosa de dióxido de cloro y cloro, y por tanto la solución acuosa incluía 80% de ClO_2 y 20% de cloro disponible Cl_2 . Ya que este experimento se efectuó en un tiempo diferente de los tiempos del ejemplo IV, se repitieron los experimentos utilizando una mezcla de 70/30 y la aplicación en serie de 70 \rightarrow 30. (El símbolo \rightarrow significa la aplicación en serie de sustancias químicas de blanqueo sin lavado intermedio).

5

En otro caso (figura 6) el cloro total disponible estaba proporcionado al 40% por dióxido de cloro y al 60% por cloro. El dióxido de cloro se aplicó bajo la forma de solución acuosa conteniendo igualmente cloro en una cantidad del 10% del cloro total disponible, lo que corresponde al 20% del cloro disponible de la solución aplicada. Se hicieron experimentos comparativos con 0% de Cl_2 .

10

15

En un caso final (figura 7) el cloro total disponible estaba proporcionado al 10% por dióxido de cloro y al 90% por cloro, aplicándose 10% ClO_2 /2,5% $\text{Cl}_2 \rightarrow 87,5\% \text{Cl}_2$, constituyendo así el cloro el 20% del cloro total disponible del dióxido de cloro. Los experimentos comparativos se efectuaron con 10% ClO_2 90% Cl_2 y mezclas de 10/90.

20

Los valores Kappa de E_1 se determinaron y los resultados se representan gráficamente en las figuras 5, 6 y 7. Como se ve en la figura 5, y en comparación con el resultado de la figura 4 que corresponde a 87% ClO_2 /13% Cl_2 se obtiene una ventaja utilizando una solución acuosa conteniendo dióxido de cloro y cloro mediante aplicación en serie de sustancias químicas de blanqueo, en comparación con mezclas, aunque la ventaja disminuye cuando aumenta la proporción del cloro disponible de la solución de dióxido de cloro proporcionado por cloro.

25

30

Como se ve en las figuras 6 y 7, en comparación con la

figura 5, la ventaja conseguida utilizando la aplicación en serie de las sustancias químicas de blanqueo disminuyen cuando aumentan las proporciones generales de cloro. En la figura 7, cuando el 10% del cloro total disponible está proporcionado por dióxido de cloro, no existe ninguna diferencia notable entre las mezclas y la aplicación en serie de dióxido de cloro y de cloro, y en el caso de DC→C, los resultados son marginalmente peores que en el caso de D/C.

Ejemplo VI

Este ejemplo ilustra los resultados conseguidos con otra proporción entre ClO_2 y Cl_2 en la operación de blanqueo.

La pulpa kraft de madera blanda utilizada en el ejemplo I se blanqueó a 60°C y con una consistencia de 3,5% durante 30 minutos aplicando un valor equivalente de Cl_2 de 6,9%, utilizando 60% del cloro disponible bajo la forma de ClO_2 y 40% del cloro disponible bajo la forma de Cl_2 , en la presencia de material orgánico disuelto midiendo 6,3% de TOC en la pulpa.

Después de esta fase de blanqueo se lavó la pulpa, se extrajo con sustancias cáusticas a una consistencia del 12% durante 2 horas a 70°C utilizando 2,8% de NaOH y a continuación se lavó de nuevo. A continuación la pulpa se comprobó para conocer sus propiedades.

En una prueba, una solución acuosa de dióxido de cloro y de cloro conteniendo todo el dióxido de cloro, es decir 60% del cloro disponible, y 4% de Cl_2 , bajo la forma de cloro disponible, (es decir una solución en la cual la totalidad del cloro disponible estaba proporcionada aproximadamente por 93% de ClO_2 y 7% de Cl_2), se aplicó en primer lugar a la pulpa, y 2,5 minutos más tarde se efectuó un lavado intermedio con una

solución acuosa del resto del cloro, es decir 36% del cloro disponible.

5 En una segunda prueba, la misma solución acuosa de dióxido de cloro y de cloro se utilizó en la primera aplicación, pero en la segunda aplicación, efectuada 2,5 minutos después de la primera sin lavado intermedio, se utilizó una solución acuosa conteniendo 36% de cloro disponible proporcionado a razón de 4% por dióxido de cloro y 32% por cloro.

10 En una tercera prueba, el dióxido de cloro se añadió en primer lugar bajo la forma de solución acuosa del mismo 2,5 minutos antes de la adición, sin ningún lavado intermedio, del cloro bajo la forma de una solución acuosa del mismo.

15 En una cuarta prueba, el dióxido de cloro y el cloro se añadieron bajo la forma de solución acuosa de los mismos conteniendo la totalidad del ClO_2 y del Cl_2 .

Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla II.

TABLA II

20	Blanqueo en serie		Nº Kappa	Nº K	Viscosidad
	Fase 1	Fase 2			
	<u>D/C</u>	<u>D/C</u>			<u>cps.</u>
	60/4	0/36	5,23	4,05	26,8
	60/4	4/32	5,75	4,44	26,7
	60/4	0/40	5,68	4,44	26,3
25	60/4	-	7,73	5,87	26,3

Los resultados de la tabla II que antecede indican la mejora obtenida en los números Kappa y K utilizando la secuencia de blanqueo en serie en la primera operación de blanqueo.

30 Para resumen de lo que antecede, puede decirse que la presente invención se refiere a un procedimiento de blanqueo

que permite evitar los efectos perjudiciales de la presencia del carbono orgánico disuelto y que permite realizar ahorros de sustancias químicas. Pueden realizarse modificaciones sin salirse del alcance de la invención.

5 En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. - Procedimiento de blanqueo para el blanqueo de ma
terial celulósico fibroso, preferentemente pulpa de madera,
en una suspensión acuosa utilizando dióxido de cloro y cloro
en la cual el dióxido de cloro constituye aproximadamente de
20 a 95% aproximadamente del cloro total disponible utilizado,
caracterizado porque dicha suspensión se somete a una primera
fase de blanqueo utilizando un agente químico de blanqueo que
15 es una solución acuosa de dióxido de cloro procedente de una
solución acuosa de dióxido de cloro y cloro y, sin fase de la
vado intermedia, se somete la suspensión a una segunda fase
de blanqueo utilizando cloro; conteniendo la suspensión mate-
rial orgánico disuelto presente bajo la forma de contaminante.

20 2. - Procedimiento de blanqueo según la reivindicación
1, caracterizado porque la suspensión contiene material orgáni-
co disuelto en una cantidad de aproximadamente 1 a 10% en peso
de TOC en la pulpa, el dióxido de cloro utilizado constituye de
40 a 90% del cloro total disponible utilizado en las fases de
25 blanqueo, y la primera fase se realiza utilizando una solución
acuosa de dióxido de cloro.

30 3. - Procedimiento de blanqueo según la reivindicación
1, caracterizado porque la suspensión contiene material orgáni-
co disuelto en una cantidad de aproximadamente 1 a 10% en pe-
so de TOC en la pulpa, y la primera fase se realiza utilizando

una solución acuosa de dióxido de cloro y cloro, conteniendo cloro en una cantidad de aproximadamente 5 a 10% del cloro disponible de esta solución.

5 4. - Procedimiento de blanqueo según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión contiene material orgánico disuelto en una cantidad de aproximadamente 1 a 10% de TOC en la pulpa, y la primera fase se realiza utilizando una solución acuosa de dióxido de cloro y cloro conteniendo cloro en una cantidad superior a 10-30% aproximadamente del cloro disponible de esta solución.

10 5. - Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el contenido de material orgánico disuelto de la suspensión es aproximadamente de 3,5 a 6,5 en peso de TOC en la pulpa.

15 6. - Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las primera y segunda fases de blanqueo se realizan a una temperatura de aproximadamente 30°-70°C y preferentemente incluida entre 50 y 60°C.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el tiempo de blanqueo total de la primera y segunda fase de blanqueo es aproximadamente de 30 a 60 minutos; iniciándose la segunda fase de blanqueo preferentemente entre 5 segundos y 10 minutos aproximadamente, y preferentemente entre 30 segundos y 5 minutos aproximadamente después de iniciar la primera fase de blanqueo.

25 8. - Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, caracterizado porque por lo menos el 30% de la cantidad total del agente químico de blanqueo utilizado en la primera fase de blanqueo se gasta antes de comenzar la segunda fase de blanqueo.

30

5 9. - Procedimiento según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el material orgánico disuelto en la suspensión procede de una circulación a contracorriente de agua de lavado respecto a la circulación de la pulpa a través de una operación de blanqueo y purificación de fases múltiples, utilizándose el efluente procedente de dicha operación de fases múltiples para lavar la pulpa no blanqueada antes del proceso de blanqueo.

10 10. - Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la operación de blanqueo es la primera fase de blanqueo de la operación de blanqueo y purificación de fases múltiples.

15 11. - Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO DE BLANQUEO PARA EL BLANQUEO DE MATERIAL
CELULOSICO FIBROSO.

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

Madrid, 29 marzo 1.979

BERNARDO UNGERIA

P.P.



25

30

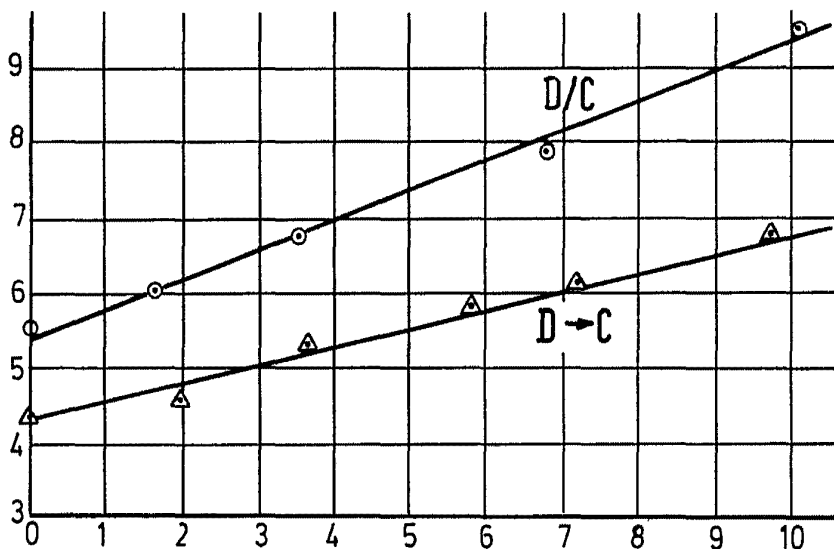


FIG.1

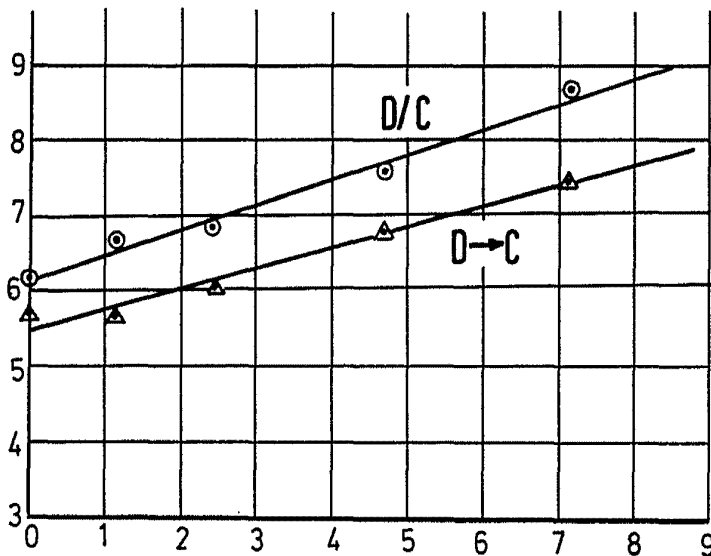


FIG.2

ESCALA VARIABLE
Madrid, 29 marzo 1.979
BERNARDO UNGELA
p.p.

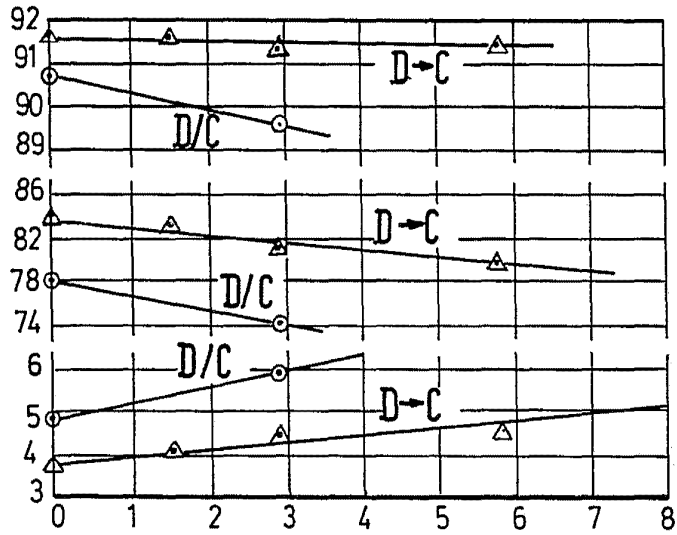


FIG. 3

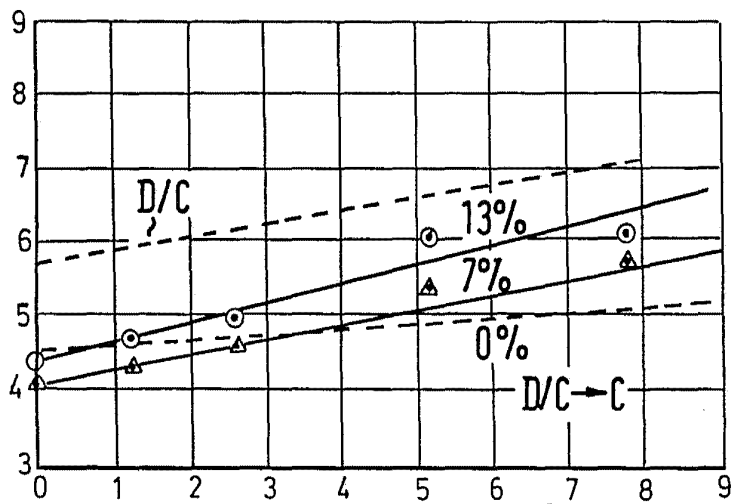


FIG. 4

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 29 marzo 1.979
 BERNARDO UNGREA
 P.P.

[Handwritten signature]

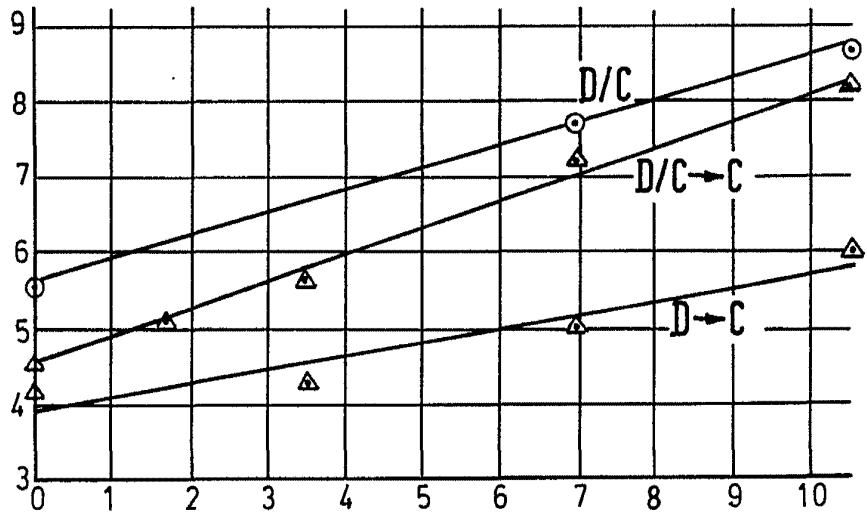


FIG. 5

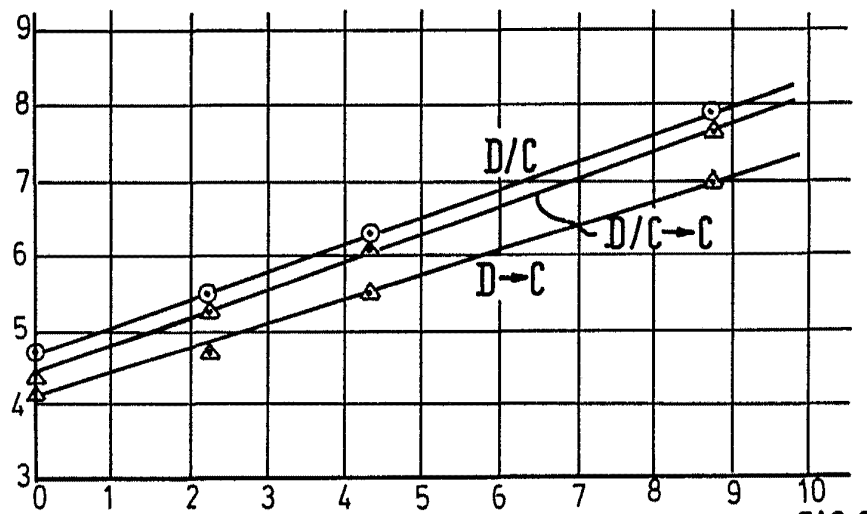
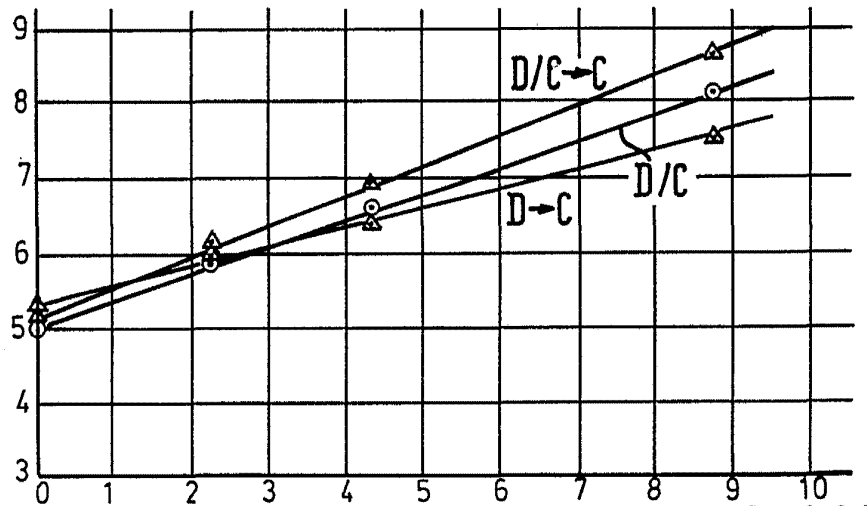


FIG. 6



ESCALA VARIABLE, FIG. 7

Madrid, 29 marzo 1979
BERNARDO UNGRIA
P.P.