

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 202**

51 Int. Cl.:

D21C 11/00 (2006.01)

D21C 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/FI2013/000043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14076361**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13808059 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2920359**

54 Título: **Método para lixiviación de la ceniza de una caldera de recuperación**

30 Prioridad:

16.11.2012 FI 20126204

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.03.2017

73 Titular/es:

ANDRITZ OY (100.0%)

Tammasaarekatu 1

00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

MCKEOUGH PATERSON

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 607 202 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para lixiviación de la ceniza de una caldera de recuperación

5 Campo técnico

El presente método trata de la lixiviación de la ceniza procedente de la caldera de recuperación de una fábrica de pasta papelera, particularmente cuando la ceniza contiene una cantidad importante de carbonato. El objetivo del proceso de lixiviación de la ceniza es purgar cloro y potasio, dos de los denominados elementos no pertenecientes al proceso, del ciclo de recuperación de productos químicos de la fábrica de pasta papelera.

10 Técnica anterior

La ceniza volante contiene principalmente sulfato de sodio, pero contiene también carbonato, potasio y cloruros. La lixiviación de la ceniza volante de una caldera de recuperación (v.g. ceniza separada por un precipitador electrostático) es un método conocido de purga de cloro y potasio del proceso de recuperación de productos químicos de las fábricas de pasta papelera que emplean procesos alcalinos de producción de pasta. Sin la purga, estos elementos se acumularían por regla general hasta niveles que podrían conducir a grados inaceptables de ensuciamiento y corrosión en la caldera de recuperación de la fábrica de pasta papelera. En el proceso convencional de lixiviación de la ceniza, se añade una cantidad limitada de agua a la ceniza de tal modo que la ceniza se disuelve sólo parcialmente. El cloro (Cl) y el potasio (K) se enriquecen en la solución; es decir, comparados con los otros elementos, sus contenidos son mayores en la solución que en la ceniza. Una parte principal de las sales de sodio en el material de ceniza original permanece como sólidos en el lodo. Los sólidos se separan de la solución utilizando, por ejemplo, una centrífuga decantadora, y los sólidos se devuelven al ciclo de recuperación por adición de los mismos a la lejía agotada de producción de la pasta (lejía negra). Parte de la solución se recicla usualmente al tanque de lixiviación y parte se purga a la alcantarilla.

El carbonato (CO_3) contenido en la ceniza tiene un efecto perjudicial sobre la eficiencia del paso de separación cuando su contenido en la ceniza excede de aproximadamente 5%. En este caso, para asegurar una separación satisfactoria de los sólidos de la solución, se añade usualmente ácido sulfúrico (H_2SO_4) en la etapa de lixiviación para convertir parte del carbonato en sulfato (SO_4). Por ejemplo, si el contenido de carbonato en la ceniza es 10 %, se añaden típicamente alrededor de 80 kg de H_2SO_4 por tonelada de ceniza al tanque de lixiviación.

El proceso convencional de lixiviación de la ceniza se describe con mayor detalle, por ejemplo, en el artículo: Honkanen, R. & Kaila, J., Experiences in Various Chloride Removal Technologies, Proc. 2010 International Chemical Recovery Conference, Williamsburg, USA, Tappi Press, Vol 2, pp. 259-267. Un ejemplo de una variante de este proceso es un proceso de dos etapas descrito en el documento de solicitud de patente WO2011/002354A1. Debe indicarse que, por lo general, el paso de separación no conduce a una separación perfecta de los sólidos de una solución. La corriente constituida principalmente por material sólido contiene solución arrastrada, mientras que la otra corriente, constituida fundamentalmente por solución, puede contener cierta cantidad de sólidos residuales. Para los propósitos del presente documento, la primera corriente se define en esta memoria como la fracción de sólidos, y la última corriente se define aquí como la fracción líquida. Obsérvese que un proceso multietápico de lixiviación incluirá más de una corriente de fracción de sólidos y más de una corriente de fracción líquida.

El uso de H_2SO_4 como aditivo en el proceso de lixiviación está haciéndose cada vez más problemático. La purga "natural" de azufre del ciclo de recuperación de productos químicos se realiza hoy en día a un nivel mucho menor que lo hacía tiempo atrás. Esto significa que incluso una adición suplementaria relativamente pequeña de azufre al ciclo tiene un impacto apreciable sobre el balance sodio-azufre de la fábrica. Cuando se añade azufre en la forma de H_2SO_4 , el resultado final es un aumento en la exigencia de reposición de sodio en la forma de hidróxido de sodio (NaOH) o carbonato de sodio (Na_2CO_3). De este modo, el precio efectivo del H_2SO_4 se hace mucho mayor que su precio de compra.

La solicitud de patente WO00/61859 da a conocer un proceso, en el cual el carbonato de la ceniza volante se descompone con ácido clorhídrico, y el sulfato se precipita con cloruro de calcio. Sin embargo, la adición de compuestos de cloro al proceso no es deseable.

Las temperaturas de combustión en las calderas de recuperación modernas son más altas que en las calderas más antiguas. Una temperatura de combustión más alta significa a menudo mayor contenido de carbonato en la ceniza, lo que pone un énfasis adicional en la necesidad de encontrar una vía alternativa de manipulación de la ceniza rica en carbonato en el proceso de lixiviación de la ceniza.

En resumen, existe gran necesidad de un método de lixiviación que pudiese funcionar satisfactoriamente con ceniza de calderas de recuperación que contengan una cantidad importante de carbonato pero que no requiriese una adición importante de H_2SO_4 .

65

WO95/06775 A1 describe el modo de minimizar los efluentes de una fábrica de pasta de celulosa que tiene una caldera de recuperación por concentración de los efluentes líquidos de la planta de blanqueo y/o las fugas líquidas de corrientes de proceso, incineración de los efluentes concentrados en la cadena de recuperación, eliminación de las partículas presentes en los gases de chimenea procedentes de la caldera de recuperación para producir una ceniza que incluye sales que contienen potasio y cloruro, y compuestos de azufre, y eliminación del potasio y el cloruro de la ceniza en tanto que los compuestos que contienen azufre se devuelven al bucle de recuperación, a fin de balancear los niveles de azufre, cloruro y potasio en la fábrica. El azufre se hace volver por lo general directamente a una corriente de lejía negra inmediatamente antes de la entrada en la caldera de recuperación. Se produce una lejía fresca a partir de la masa fundida, que se trata preferiblemente para separar metales de la misma antes de la caustificación (v.g. por sedimentación y/o filtración), y antes de la cristalización de la lejía fresca para producir hidróxido de sodio.

US 2011/067829 A1 describe un método y aparato para mantener la concentración de azufre en el ciclo de recuperación de productos químicos de un proceso de producción de pasta Kraft. Una porción de la ceniza de la caldera de recuperación se disuelve, se trata para separar los sólidos, y se combina con un ácido para proporcionar una solución. La ceniza de la caldera de recuperación puede disolverse directamente en el ácido. El ácido puede ser efluente de un generador de dióxido de cloro. La solución resultante se mantiene en un estado totalmente disuelto y se somete a un paso de separación de ácido para proporcionar una fase enriquecida en sulfato de sodio, que puede utilizarse para mantener la concentración de azufre en el proceso de producción de la pasta Kraft, y una fase de ácido sulfúrico. Los iones cloro pueden separarse con la fase de ácido sulfúrico. La fase de ácido sulfúrico puede reciclarse al generador de dióxido de cloro.

US 3.746.612 A describe el modo de preparar una lejía blanca para un proceso de producción de pasta que tiene un contenido reducido de cloruro de sodio por sometimiento de la lejía blanca diluida a concentración a fin de depositar cloruro de sodio de la misma.

EP 2.025.807 A1 describe un método de recuperación de productos químicos en la producción de pasta mecánica por evaporación de la pasta mecánica o el efluente reciclado de la planta de fibra y combustión del concentrado recibido en una atmósfera oxidante para producir carbonato de sodio. Conforme a la invención, dicho carbonato de sodio se disuelve en agua junto con CaO para convertir al menos parcialmente dicho carbonato de sodio en hidróxido de sodio.

Descripción de la invención

La presente invención es un método nuevo para utilización en asociación con un proceso monoetápico o multietápico para lixiviación de la ceniza de la caldera de recuperación de una fábrica de pasta papelera utilizando un proceso de cocción alcalina. Conforme al método, al menos un compuesto de calcio, al menos óxido de calcio (CaO) y/o hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), se emplea como aditivo en una o más etapas de la lixiviación.

En el nuevo método, se añade(n) al menos CaO y/o Ca(OH)₂, y el CaO y/o Ca(OH)₂ añadido(s) reacciona(n) luego con el carbonato de la ceniza por reacciones bien conocidas:

Reacción de apagado: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (en el caso de la adición de CaO)

Reacción de caustificación: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ (+ reacción análoga para K_2CO_3)

Obsérvese que, en ciertas realizaciones preferidas, el aditivo puede contener otros compuestos de calcio, tales como carbonato de calcio (CaCO₃), además de CaO y Ca(OH)₂, y/o compuestos de otros metales alcalinotérreos, tales como magnesio (Mg), y/o impurezas. Adicionalmente, el aditivo puede introducirse en la forma de un lodo de base acuosa. Adicionalmente, el nuevo tipo de aditivo descrito en esta memoria puede utilizarse junto con otros tipos de aditivo, tales como H₂SO₄.

Dado que el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH) tienen mayor solubilidad en agua que cualquiera de los compuestos presentes en la ceniza propiamente dicha, la fracción o fracciones líquida(s) producidas en el nuevo proceso contiene(n) la mayor parte del ion hidróxido formado en la reacción de caustificación arriba expuesta. Las condiciones de lixiviación aplicadas en asociación con el nuevo método (v.g. ratio ceniza-agua, ratio CO₃-CaO, temperatura, tiempo de residencia) son tales que (1) cantidades significativas de compuestos además de los hidróxidos se disuelven en la o las fracciones líquidas y (2), como en el proceso convencional, el cloro, y usualmente también el potasio, están enriquecidos en la o las fracciones líquidas. En el caso de un proceso de lixiviación de una sola etapa, la ratio másica de ceniza a agua añadida está comprendida preferiblemente en el intervalo de 0,5-2. En el caso de la adición de CaO y/o Ca(OH)₂, la ratio de los moles de Ca añadidos a los moles de CO₃ en la ceniza a tratar está comprendida preferiblemente en el intervalo de 0,5-3, más preferiblemente en el intervalo de 0,5-1,5. La temperatura puede estar comprendida típicamente en el intervalo de 50-100 °C.

El ion hidróxido contenido en la o las fracciones líquidas formadas en el nuevo método puede aprovecharse fuera del ciclo principal de recuperación de productos químicos de la fábrica de pasta papelera. En las fábricas de pasta papelera que incorporan una línea de blanqueo, la utilización de la o las fracciones líquidas para sustituir en la línea

de blanqueo el NaOH comprado es una opción preferida. Cuando la o las fracciones líquidas se utilizan fuera del ciclo principal de recuperación de productos químicos, se realiza la función principal del proceso de lixiviación de la ceniza - la purga de cloro del ciclo principal, usualmente junto con la purga de potasio.

5 Así, el nuevo método ofrece una solución nueva y elegante para reducir o eliminar la adición de H_2SO_4 durante la lixiviación de la ceniza de la caldera de recuperación. Cuando la sustitución de hidróxido - in situ pero fuera del ciclo principal de recuperación de productos químicos - es posible y se tiene en cuenta, la pérdida neta de sodio para un grado dado de eliminación de cloro puede ser incluso menor que la del proceso convencional de lixiviación de ceniza correspondiente.

10 La principal - y muy importante - ventaja del nuevo método es la sustitución de H_2SO_4 relativamente caro (que tiene un precio efectivo alto debido a su impacto sobre el balance sodio-azufre de la fábrica como se ha descrito arriba) por compuestos de calcio relativamente baratos. Otra ventaja potencial es un nivel más bajo de pérdida neta de sodio comparada con la encontrada típicamente en el proceso convencional correspondiente de lixiviación de la ceniza para el mismo grado de purga de cloro.

15 Con arreglo a una realización que emplea uno o más compuestos de calcio como aditivo(s), una o más corrientes de fracción de sólidos que sale(n) del proceso de lixiviación se conduce(n) a una etapa de disolución, en la cual la mayor parte de aquellos compuestos que son fácilmente solubles en agua, tales como compuestos de sodio y potasio, se disuelven en agua o en una solución acuosa. Después de ello, el material sólido, constituido principalmente por compuestos de calcio, tales como $CaCO_3$ y $Ca(OH)_2$, se separa y se conduce al ciclo de calcio de la fábrica de pasta papelera, y la fracción líquida remanente se añade a una corriente de lejía negra de la fábrica de pasta papelera.

20 El presente método nuevo se describe en forma más detallada con referencia a los dibujos, FIG. 1 y FIG. 2, cada uno de los cuales representa una realización de la invención. Los números y letras en FIG. 1 y FIG. 2 se refieren a las corrientes y etapas de proceso siguientes:

- 30
1. Ceniza de la caldera de recuperación
 2. Agua o solución acuosa
 3. CaO y/o $Ca(OH)_2$
 4. Fracción líquida reciclada
 5. Lodo
 6. Fracción líquida
 - 35 7. Fracción líquida purgada
 8. Fracción de sólidos
 9. Agua o solución acuosa
 10. Lodo
 11. Fracción líquida
 - 40 12. Fracción de sólidos

- 45
- A. Etapa de lixiviación
 - B. Etapa de separación
 - C. Etapa de disolución
 - D. Etapa de separación

50 En la realización representada en FIG. 1, la ceniza (1) procedente de la caldera de recuperación de la fábrica de pasta papelera, agua o solución acuosa (2) y al menos CaO y/o $Ca(OH)_2$ (3), junto con fracción líquida reciclada (4) se introducen en la etapa de lixiviación (A), que se realiza típicamente en un tanque de mezclado. El lodo (5) que sale de la etapa de lixiviación se conduce a la etapa de separación (B), que puede llevarse a cabo utilizando un dispositivo de separación aplicable, tal como una centrifuga decantadora o un filtro. La parte (4) de la fracción líquida (6) que sale de la etapa de separación se recicla a la etapa de lixiviación (A). La fracción líquida remanente (7) se utiliza preferiblemente en la línea de blanqueo de la fábrica de pasta papelera. La fracción líquida contiene iones hidróxido y puede utilizarse para sustituir NaOH.

55 La cubriente de la fracción de sólidos (8) que incluye compuestos de calcio además de los compuestos de ceniza no disueltos y que sale de la etapa de separación (B) se mezcla preferiblemente con una corriente de lejía negra de la fábrica de pasta papelera y se envía finalmente a la caldera de recuperación de la fábrica de pasta papelera.

60 La realización representada en FIG. 2 difiere de la de FIG. 1 únicamente en el procesamiento ulterior de la corriente de fracción de sólidos (8) que sale de la etapa de separación (B). En la realización de FIG. 2, esta corriente (8) se envía a una etapa de disolución (C), en la cual los compuestos fácilmente solubles en agua, tales como compuestos de sodio y potasio, se disuelven en agua o solución acuosa (9). El lodo (10) que sale de la etapa de disolución (C) se envía a una etapa de separación (D). La fracción líquida (11) que sale de la etapa de separación (D) se añade a una corriente de lejía negra de la fábrica de pasta papelera y se envía finalmente a la caldera de recuperación de la

fábrica de pasta papelera. La corriente de fracción de sólidos (12) que sale de la etapa de separación (D) está constituida principalmente por compuestos de calcio y se envía al ciclo de calcio de la fábrica de pasta papelera.

Ejemplo:

5 Aproximadamente 40% de la ceniza procedente de la caldera de recuperación de cierta fábrica de pasta papelera, correspondiente a aproximadamente 55 kg de ceniza por ton (1.016 kg) secada al aire (ADt) de pasta, se somete a un proceso de lixiviación de una sola etapa. El contenido de carbonato de la ceniza es aproximadamente 10%.
10 Aproximadamente 5 kg de cal viva (CaO) por ADt de pasta, tomada del ciclo de calcio de la fábrica, se añaden a la vasija de lixiviación antes o durante el tratamiento de lixiviación. En el caso del proceso convencional de lixiviación de ceniza correspondiente, se habrían añadido a la vasija de lixiviación aproximadamente 4,4 kg de H₂SO₄ por ADt.

15 Después del tratamiento de lixiviación, los sólidos se separan directamente del lodo. La fracción líquida remanente se utiliza en la línea de blanqueo de la fábrica. La fracción de sólidos se conduce a una vasija de disolución en la que los compuestos de sodio y potasio se disuelven en agua. Los compuestos de calcio quedan en gran parte sin disolver. Los compuestos de calcio se separan y se devuelven al ciclo de calcio de la fábrica, mientras que la solución acuosa se añade a una corriente de lejía negra de la fábrica.

20 En esta fábrica de pasta papelera, el precio efectivo del H₂SO₄ añadido (teniendo en cuenta el impacto sobre el balance sodio-azufre de la fábrica) es aproximadamente 300 €/t de H₂SO₄, mientras que el precio efectivo marginal de CaO (debido principalmente al coste del combustible del horno de cal y teniendo en cuenta un trabajo de evaporación incrementado) es aproximadamente 100 €/t de CaO. Así, en el nuevo proceso, el coste efectivo del aditivo (CaO) asciende a aproximadamente 0,5 €/ADt, que es significativamente menor que el coste efectivo del aditivo (H₂SO₄) en el proceso convencional de lixiviación de ceniza correspondiente: aproximadamente 1,3 €/ADt.

25 Las realizaciones de la presente invención no se limitan a las mencionadas o descritas en esta memoria; en lugar de ello, las mismas pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para tratamiento de la ceniza de una caldera de recuperación de una fábrica de pasta papelera en asociación con un proceso de lixiviación monoetápico o multietápico, en el cual se emplea al menos un compuesto de calcio como aditivo en una o más etapas de lixiviación, empleándose al menos uno de los compuestos óxido de calcio e hidróxido de calcio.
2. Un método conforme a la reivindicación 1, en el cual se emplean óxido de calcio e hidróxido de calcio.
- 10 3. Un método conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el cual una o más corrientes de fracción líquida que sale(n) del proceso de lixiviación se utiliza(n) fuera del ciclo principal de recuperación de productos químicos de la fábrica de pasta papelera.
- 15 4. Un método conforme a la reivindicación 3, en el cual se aprovecha el ion hidróxido contenido en la corriente o corrientes de fracción líquida.
5. Un método conforme a la reivindicación 4, en el cual el ion hidróxido se aprovecha en la línea de blanqueo de la fábrica de pasta papelera.
- 20 6. Un método conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el cual una o más corrientes de fracción de sólidos que sale(n) del proceso de lixiviación se mezcla(n) con lejía negra de la fábrica de pasta papelera.
- 25 7. Un método conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el cual una o más corrientes de fracción de sólidos que sale(n) del proceso de lixiviación se conduce(n) a una etapa de disolución, en la cual la parte principal de aquellos compuestos que son fácilmente solubles en agua, tales como compuestos de sodio y potasio, se disuelven en agua o en una solución acuosa, después de lo cual el material sólido, constituido principalmente por compuestos de calcio, tales como carbonato de calcio e hidróxido de calcio, se separa y se envía al ciclo de calcio de la fábrica de pasta papelera, y la fracción líquida remanente se añade a la lejía negra de la fábrica de pasta papelera.

30

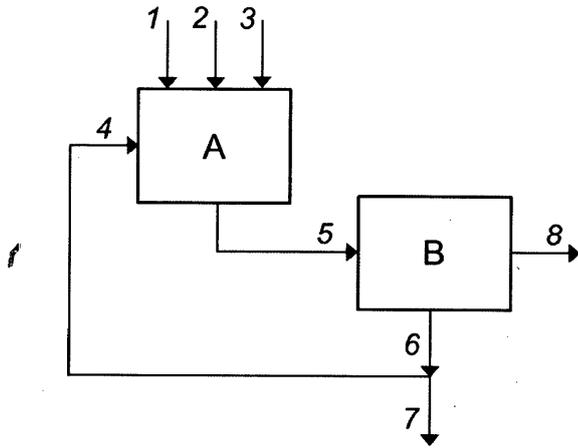


FIG. 1

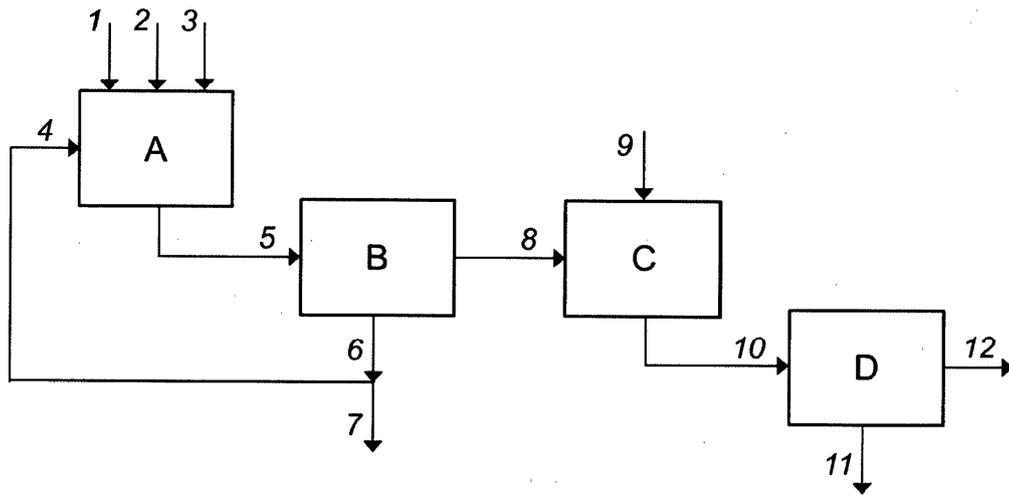


FIG. 2