

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 613**

51 Int. Cl.:

D21C 11/00 (2006.01)

D21C 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014 PCT/FI2014/050082**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO2014118441**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14706866 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2951346**

54 Título: **Método para recuperar productos químicos y subproductos de licores de reducción a pasta de alta sulfidez**

30 Prioridad:

04.02.2013 FI 20135105

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

19.06.2017

73 Titular/es:

**ANDRITZ OY (100.0%)
Tammasaarekatu 1
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

MCKEOUGH, PATERSON

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 617 613 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 recuperar productos químicos y subproductos de licores de reducción a pasta de alta sulfidez

5 Área técnica

El presente método se ocupa de la recuperación de productos químicos de la reducción a pasta, de la recuperación de subproductos y de la depuración de elementos que no son del proceso de los licores de cocción usados producidos en el proceso de reducción a pasta kraft a muy alta sulfidez en una planta de pasta.

10

Antecedentes de la invención

En el proceso de reducción a pasta tipo kraft convencional, los productos químicos activos de la reducción a pasta son hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). La cantidad de Na₂S en relación con la cantidad de NaOH se caracteriza por un parámetro denominado sulfidez que se define de la manera siguiente:

15

$$\text{Sulfidez (\%)} = m_{\text{Na}_2\text{S}} \times 100 / (m_{\text{NaOH}}/2 + m_{\text{Na}_2\text{S}}),$$

donde $m_{\text{Na}_2\text{S}}$ es el número de moles de Na₂S y m_{NaOH} es el número de NaOH

20

En el proceso de reducción a pasta kraft convencional, la sulfidez del licor de reducción a pasta es generalmente del orden de 25 - 40%. En la reducción a pasta tipo kraft, aumentar la sulfidez del licor es generalmente beneficioso desde el punto de vista de la etapa de reducción a pasta. Habitualmente, el límite superior de sulfidez en el proceso de reducción a pasta kraft convencional no se ajusta por las exigencias de la etapa de reducción a pasta sino por las exigencias del proceso de recuperación de los productos químicos. Cuando la sulfidez excede un cierto valor, las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) de la caldera de recuperación de productos químicos aumentan hasta un nivel inaceptable, manteniéndose inalteradas todas las otras variables del proceso. El mayor nivel de emisión de SO₂ es una consecuencia del hecho de que la liberación de compuestos de metales alcalinos del licor de cocción usado durante la combustión, ya no es suficiente para la captura de la mayor parte de los compuestos de azufre liberados del licor.

25

30

La reducción a pasta tipo kraft a muy alta sulfidez es un método conocido de reducción a pasta. De hecho, el método específico más conocido emplea 100% de sulfidez. En otras palabras, en este método en particular, se emplea sólo un producto químico activo de la reducción a pasta, el Na₂S. Este método, que se estudió y desarrolló a fines de la década de 1960 y principios de la década de 1970, lleva el nombre de proceso Alkafide (Munk L., Todorski Z., Bryce J.R.G., Tomlinson G.H., Pulp Paper Mag. Can. 65(1964)10, p. T411; Tomlinson G.H., patente canadiense 725,072; Tomlinson G.H., patente de Estados Unidos 3,347,739; Ingruber O.V., Allard G.A., Pulp Paper Mag. Can. 74(1973)11, p. T354). Según estos estudios anteriores, se reduce el consumo de álcali en 30 - 40% en la reducción a pasta Alkafide en comparación con la reducción a pasta kraft convencional. Se informa que el rendimiento de pulpa es el mismo para las pulpas kraft y Alkafide, mientras que las propiedades de resistencia mejoran por la mayor sulfidez. En otras palabras, desde el punto de vista únicamente de la etapa de reducción a pasta, la reducción a pasta a 100% de sulfidez es superior a la reducción a pasta kraft convencional. Sin embargo, nunca se produjo la comercialización generalizada de este método de reducción a pasta. Presumiblemente esto se debió a la falta de un método rentable para la recuperación del producto químico de reducción a pasta, el Na₂S.

35

40

45

En las plantas de pasta actuales basadas en los procesos convencionales de reducción alcalina a pasta, como el proceso de reducción a pasta kraft convencional, sólo cantidades limitadas de subproductos se pueden recuperar de manera económicamente viable. Estos subproductos potenciales, trementina y aceite de resina, provienen de los componentes extractivos de la materia prima de la reducción a pasta. Sin embargo, el licor de cocción usado contiene grandes cantidades de otros posibles subproductos que provienen de la materia prima de la reducción a pasta. Estos incluyen lignina e hidroxí ácidos alifáticos. En las plantas de reducción alcalina a pasta actuales, estos componentes son explotados como combustible en la caldera de recuperación de productos químicos. Sin embargo, en los últimos años, ha estado aumentando el interés en la recuperación de subproductos adicionales de los licores de cocción alcalina usados. El mayor desafío tecno-económico se asocia a la necesidad de disminuir el pH del licor de cocción usado para liberar los compuestos orgánicos de sus sales de sodio. El uso de ácido comprado para lograr esto, no es una opción atractiva debido tanto a los costos directos del ácido como a los posibles costos indirectos derivados de perturbaciones a los equilibrios químicos de la planta. Idealmente, la acidificación necesaria del licor de cocción usado se llevaría a cabo con el ácido generado internamente.

50

55

60

En las plantas de pasta que emplean procesos convencionales de reducción alcalina a pasta, como el proceso de reducción a pasta kraft convencional, los elementos que no son del proceso potencialmente problemáticos incluyen silicio y fósforo. Éstos se acumulan en el ciclo de la cal de la planta y tienen un severo impacto nocivo sobre la operabilidad y la eficiencia de ese ciclo. (El ciclo de la cal proporciona óxido de calcio (CaO) para las reacciones del

ciclo de recuperación principal, acepta el producto de la reacción, carbonato de calcio (CaCO_3) y reconvierte el CaCO_3 en CaO). Además, los compuestos de silicio disueltos en el licor de cocción usado causan problemas durante la concentración del licor por evaporación (mayor viscosidad, depósitos) y la combustión del licor (depósitos). La gravedad del problema del silicio obviamente aumenta al aumentar el contenido de silicio en la materia prima empleada para la reducción a pasta. Las pajas de cereales y algunas maderas tropicales tienen alto contenido de silicio. El silicio se puede eliminar eficazmente del ciclo de recuperación de productos químicos disminuyendo el pH del licor de cocción usado y eliminando los materiales que contienen silicio precipitados de esa manera. Como en el caso de la recuperación de subproductos como la lignina, la acidificación necesaria del licor de cocción usado se llevará a cabo, idealmente, con ácido generado internamente.

Se ha propuesto el uso del ácido generado internamente para la acidificación del licor de cocción usado. El énfasis principal ha estado en la explotación del dióxido de carbono (CO_2) contenido en los gases de combustión. El CO_2 , un ácido débil, es eficaz para disminuir el pH del licor de cocción alcalina usado hasta alrededor de 10, que es suficiente para precipitar una cantidad significativa de la lignina contenida en el licor, permitiendo así la recuperación de la lignina como un subproducto. Análogamente, varios métodos conocidos para depurar el silicio del ciclo de recuperación de productos químicos se basan en el uso de CO_2 para acidificar el licor de cocción usado. Un método ha sido utilizar gas de combustión como tal como medio acidificante. Este método no ha conducido a ninguna aplicación comercial duradera. Otro método es eliminar el CO_2 de los gases de combustión y utilizar el CO_2 recuperado en forma concentrada. Este método ha resultado demasiado costoso. El uso de CO_2 comprado para acidificar el licor de cocción usado hasta un pH de alrededor de 10 es la base de varios procesos actuales de recuperación de lignina del licor de cocción usado.

En una planta de pasta kraft convencional, una corriente que es fácilmente convertible en ácido es la corriente de gases no condensables concentrados (GNCC) recogidos como productos secundarios de varias operaciones de la planta, en particular de las operaciones de reducción a pasta y evaporación. Los compuestos que contienen azufre, en particular sulfuro de hidrógeno (H_2S), metil mercaptano (CH_3SH) y sulfuro de dimetilo ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), son los componentes principales de estos gases. La oxidación de estos gases produce un compuesto ácido, dióxido de azufre (SO_2), que puede ser convertido posteriormente en el ácido mineral fuerte, ácido sulfúrico (H_2SO_4). Sin embargo, la cantidad de ácido que se podría producir de esta manera es relativamente pequeña, lo que puede explicar por qué el ácido generado a partir de GNCC no se ha propuesto, en general, para la acidificación del licor de cocción kraft usado. Habitualmente, la cantidad de azufre contenida en la corriente de GNCC total de la planta de pasta podría proporcionar suficiente H_2SO_4 para acidificar menos del 5% del licor de cocción usado total hasta un pH de 10. En un método dado conocer en la solicitud de patente de Estados Unidos US 2008/0214796A1, se usa ácido generado partir de GNCC para lavar el precipitado de lignina del licor de cocción kraft usado, en tanto se emplea CO_2 para el paso de acidificación precedente.

En un método dado a conocer en la solicitud de patente WO2010/143997A1, los gases, principalmente CO_2 y H_2S , se reciclan de la etapa de lavado ácido de un proceso de recuperación de lignina a la etapa de precipitación del mismo proceso de recuperación de lignina. Tratándose de gases ácidos, el CO_2 y el H_2S reciclados pueden reducir, en cierta medida, la cantidad de ácido externo, normalmente CO_2 , empleado para acidificar el licor de cocción usado en la etapa de precipitación. En una de las realizaciones del método, el H_2S reciclado se convierte primero en ácido fuerte como el H_2SO_4 . Es importante tener en cuenta que (1) una cantidad muy menor o insignificante de H_2S se libera en la etapa de acidificación de este método, (2) en el ejemplo dado en el documento de patente, una parte significativa de los ahorros en el consumo de ácido en la etapa de precipitación es atribuible al CO_2 reciclado en lugar de al H_2S reciclado y (3) la cantidad de ácido ingresado necesaria en la etapa de lavado ácido, medida en términos de cantidad de iones H^+ , excede claramente la cantidad de ácido que se podría suministrar mediante utilización o conversión de todo el CO_2 y el H_2S liberados en la misma etapa de lavado ácido. Por lo tanto, la cantidad de H_2S reciclado en este método es mucho menor que la cantidad que sería necesaria para cubrir todo el ácido consumido en el proceso aún si el H_2S fuera a ser convertido primero en un ácido más fuerte como H_2SO_4 .

US 2011/0297340A1 y WO 2012/177198A1 se refieren ambas a procesos para separar la lignina del licor negro. En US 2011/0297340A1 el proceso comprende los pasos siguientes. El licor negro que contiene lignina se oxida para eliminar el azufre reducido total (ATR) en el licor negro, el licor negro oxidado se acidifica para precipitar la lignina del licor negro, y se filtran las partículas de lignina precipitadas del licor acidificado. El proceso descrito en WO 2012/177198A1 consta de dos fases de precipitación en secuencia, donde se agregan una primera y una segunda cargas acidificadoras al licor negro original y al licor negro original acidificado de la primera fase de precipitación, respectivamente. La primera y/o la segunda cargas acidificadoras comprenden preferentemente gas acidificante rico en dióxido de carbono. Según una realización preferida de la invención de WO 2012/177198A1 los gases de dióxido de carbono y H_2S emitidos de la segunda fase de acidificación se recirculan y se mezclan con el licor negro original en la primera fase de precipitación.

EP 0903436A2 se refiere a un método de digestión química de materiales lignocelulósicos pulverizados y a la recuperación del licor de reducción a pasta que contiene polisulfuro.

A la luz del estado de la técnica, existe una clara necesidad de:

1. un método técnica y económicamente viable para la recuperación de productos químicos de la reducción a pasta conjuntamente con una reducción a pasta tipo kraft a muy alta sulfidez, y

2. un método técnica y económicamente viable para generar internamente, a gran escala, ácido para disminuir el pH del licor de cocción alcalina usado y así facilitar la recuperación de subproductos y/o la eliminación del licor de ciertos elementos que no son del proceso.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método que pueda satisfacer ambas necesidades simultáneamente.

Descripción de la invención

Este objetivo se logra mediante un método según la reivindicación 1.

La presente invención es un método nuevo para ser utilizado en relación con la recuperación de productos químicos de reducción a pasta del licor de cocción usado producido por una reducción a pasta tipo kraft a muy alta sulfidez. En el método nuevo, el licor de cocción usado se acidifica con ácido generado internamente a un pH relativamente bajo, preferentemente inferior a 7, más preferentemente inferior a 6. La acidificación del licor de cocción usado se puede explotar como un medio para aumentar la recuperación de subproductos y/o para depurar elementos que no son del proceso del ciclo de recuperación de productos químicos.

Se puede considerar que la reducción a pasta tipo kraft se puede llevar a cabo en condiciones de muy alta sulfidez cuando la sulfidez del licor de reducción a pasta es superior al 40%. Para los propósitos del nuevo método de la presente, la sulfidez es preferentemente del orden de 50 - 100%, más preferentemente del orden de 70 - 100%.

Dos problemas que la invención se propuso solucionar fueron:

- la falta de un método rentable para la recuperación de productos químicos del licor de cocción usado producido por la reducción a pasta tipo kraft a muy alta sulfidez, esta falta había restringido la explotación comercial de las ventajas de emplear muy alta sulfidez en la etapa de reducción a pasta, y

- la falta de un método rentable para generar ácido internamente en cantidad suficiente para acidificar una gran parte del licor de cocción usado producido por un proceso de reducción alcalina a pasta en la medida necesaria para permitir una recuperación significativa de subproductos, como lignina, y/o la eliminación significativa de elementos que no son del proceso, como el silicio.

La presente invención puede proporcionar soluciones a ambos problemas.

Cuando en este documento se hace referencia a un valor de pH, es el pH de la solución en cuestión a 25 °C.

La idea clave detrás de la presente invención es un tipo completamente nuevo de ciclo adjunto de recuperación de productos químicos para la reducción a pasta tipo kraft. Un nivel muy alto de sulfidez en la etapa de reducción a pasta es una precondition para la aplicación del nuevo ciclo adjunto. En el proceso de recuperación de productos químicos empleado conjuntamente con la reducción a pasta kraft convencional, el ciclo de la cal constituye un ciclo adjunto. En el proceso general de recuperación de productos químicos que incorporaría el nuevo ciclo adjunto, la capacidad necesaria del ciclo de la cal se reduciría notablemente. En algunos casos, se podría eliminar completamente el ciclo de la cal.

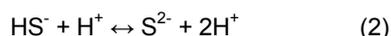
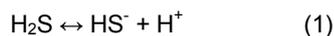
El nuevo ciclo adjunto (1) toma gases de azufre, compuestos fundamentalmente por H₂S y generados principalmente por acidificación del licor de cocción usado, en la medida necesaria para convertir una gran parte, por ejemplo más del 75%, o todo, el sulfuro y el hidrosulfuro del licor en H₂S, y preferentemente junto con otros gases GNCC recogidos en la planta de pasta, (2) convierte estos gases en gran parte en un compuesto ácido, preferentemente H₂SO₄ y luego (3) devuelve el ácido para el uso como el principal agente para la acidificación del licor de cocción usado mencionada previamente. La cantidad de ácido generado en el ciclo es suficiente para proporcionar la mayor parte, si no toda, la necesaria para el paso de acidificación. En ciertos métodos del estado de la técnica, por ejemplo, según lo establecido en las solicitudes de patente US 2008/0214796A1 y WO 2010/143997A1, el ácido se genera internamente a partir del H₂S liberado del licor de cocción usado, pero en todos los casos, la cantidad de ácido es mucho menor que la cantidad que sería necesaria para establecer un ciclo adjunto como el descrito anteriormente.

Los compuestos ácidos se pueden generar a partir de materiales que contienen azufre a través de su oxidación. Dichos compuestos ácidos incluyen SO₂, bisulfito de sodio (NaHSO₃) y H₂SO₄. Desde el punto de vista de la

presente invención, el H₂SO₄ es el compuesto ácido preferido porque se puede alcanzar fácilmente un pH inferior a 7 con los dos iones de H⁺ suministrados por cada átomo de azufre. El proceso más conocido para producir H₂SO₄ concentrado a partir de gases de azufre reducidos como H₂S, abarca los pasos principales siguientes: (1) combustión de gases de azufre reducidos para formar SO₂, (2) recuperación de calor de los gases calientes (generación de vapor), (3) oxidación catalítica de SO₂ a trióxido de azufre (SO₃) y (4) absorción de SO₃ en ácido fuerte (H₂SO₄).

Por conveniencia, se hace referencia a este nuevo ciclo adjunto en este documento como el ciclo de H₂S-H₂SO₄.

En solución acuosa, el H₂S tiene dos estados de disociación descritos por las reacciones siguientes:



En el caso de la reacción 1, el valor de la constante logarítmica de disociación ácida, pK_a, es próximo a 7 a 25 °C. Cuando el valor del pH es el mismo que el valor de pK_a para esta reacción, la concentración de H₂S molecular es igual a la del ión hidrosulfuro (HS⁻). Para la reacción 2, se informan diversos valores de pK_a en la bibliografía siendo quizás un valor de aproximadamente 13 a 25 °C el valor más ampliamente aceptado. En cualquier caso, cualquier ión sulfuro (S²⁻) presente en el licor de cocción usado se convierte en ión hidrosulfuro en una etapa temprana en el licor de acidificación. Desde el punto de vista de la presente invención, la reacción crítica es la reacción 1, la conversión de ión hidrosulfuro (HS⁻) en H₂S molecular. Del valor de pK_a para la reacción 1, se puede concluir que, para convertir una gran parte del ión hidrosulfuro contenido en el licor de cocción usado en H₂S molecular, se debe disminuir el pH del licor hasta un valor preferentemente inferior a 7, muy preferentemente inferior a 6.

El ciclo de H₂S-H₂SO₄ no se puede realizar conjuntamente con el nivel de sulfidez empleado en el proceso de reducción a pasta kraft convencional. A un nivel de sulfidez de 40 %, es decir en el extremo más alto del intervalo usado generalmente en la reducción a pasta kraft, convertir todo el sulfuro/hidrosulfuro del licor de cocción usado en H₂S y después convertir todo este H₂S en H₂SO₄ produciría suficiente ácido para disminuir el pH del licor de cocción usado original, a un valor de alrededor de 10, pero no más. Cuando la reacción 1 tiene un valor de pK_a de alrededor de 7, sólo una muy pequeña cantidad de sulfuro/hidrosulfuro, casi insignificante en comparación con la cantidad total disponible, se convierte en H₂S molecular a pH 10. Cuanto mayor es la sulfidez, hay más sulfuro/hidrosulfuro disponible. Es necesario un salto significativo en la sulfidez para alcanzar el intervalo de sulfidez en el cual el ciclo de H₂S-H₂SO₄ adjunto sea factible. A un nivel de sulfidez algo superior a 50%, se vuelve factible un ciclo de H₂S-H₂SO₄ equilibrado o casi equilibrado. No es posible especificar un valor umbral universal para el nivel de sulfidez que permite que el ciclo de H₂S-H₂SO₄ sea factible. El valor umbral es muy específico de cada caso, dependiendo de una amplia gama de parámetros del proceso. Éstos incluyen las magnitudes de ciertas reacciones secundarias de sulfuro/hidrosulfuro, que se tratan en mayor detalle más adelante.

Basándonos en el estado de la técnica, no se espera que, en el caso de reducción a pasta a una sulfidez muy alta, la cantidad de H₂SO₄ generado en el ciclo de H₂S-H₂SO₄ sea suficiente para proporcionar la mayor parte, si no toda, la necesaria para el paso de acidificación. En primer lugar, dado el problema de desarrollar un método para recuperar productos químicos de la reducción a pasta del licor de cocción usado de una sulfidez superior a la normal, una solución basada en el nuevo ciclo de H₂S-H₂SO₄, que es imposible de realizar a una sulfidez normal, no es probable que se le ocurra a una persona con experiencia en el área. En segundo lugar, aunque es cierto que los licores negros de mayor sulfidez contienen más iones sulfuro (S²⁻) y/o hidrosulfuro (HS⁻) y por lo tanto esos licores tienen el potencial de liberar más H₂S, la presencia de más iones S²⁻/HS⁻ también significa que es necesario más ácido para reaccionar con esos iones a fin de liberar el H₂S asociado a ellos. En tercer lugar, tal como se presenta en más detalle a continuación, los iones S²⁻/HS⁻ se consumen en una serie de reacciones durante las operaciones de reducción a pasta y recuperación, y, basándose en el estado de la técnica, es difícil predecir la magnitud de algunas de estas reacciones incluso a niveles de sulfidez normal. Basándonos en el estado de la técnica, es muy difícil o incluso imposible, predecir la magnitud de todas estas reacciones bajo condiciones de sulfidez más altas de lo normal. En general, si una persona con experiencia en el área tuviera que suponer algo, sería que no es probable que sea más fácil lograr un ciclo de H₂S-H₂SO₄ equilibrado a una sulfidez alta que a una sulfidez normal.

Aunque el uso de Na₂S como producto químico de la reducción a pasta tiene una gran influencia en la química de la reducción a pasta, las reacciones de deslignificación, como tales, no conducen a un consumo neto medible de sulfuro/hidrosulfuro. En la reducción a pasta tipo kraft, el sulfuro/hidrosulfuro se consume hasta cierto punto en los tipos de reacciones secundarias siguientes (que se muestran para el caso del hidrosulfuro):

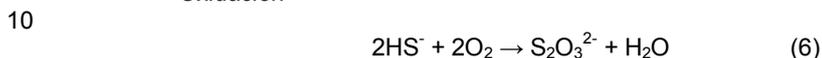
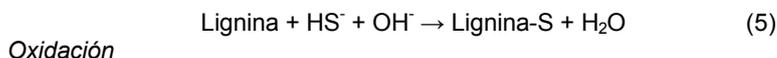
Desmetilación de lignina:



{además la reacción siguiente:



5 *El azufre combinándose orgánicamente con lignina; representación estequiométrica (reacciones reales desconocidas):*



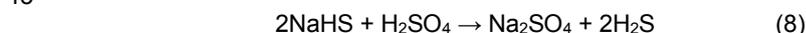
15 Las reacciones 3 y 4, que producen compuestos gaseosos que contienen azufre, no son problemáticas desde el punto de vista de la presente invención porque, en las realizaciones preferidas de la invención, estos gases se recogen y se ingresan en el ciclo de H₂S-H₂SO₄ junto con los gases de azufre liberados durante la acidificación del licor de cocción usado. Las reacciones 5, 6 y 7, por otra parte, reducen la cantidad de sulfuro-hidrosulfuro que está disponible para convertirse en H₂S a través de la acidificación del licor de cocción usado. Afortunadamente, sólo una parte relativamente pequeña del sulfuro/hidrosulfuro total del licor de reducción a pasta se consume en las reacciones 5, 6 y 7.

25 Las reacciones 5, 6 y 7 son más problemáticas en el caso en el que el nivel de sulfidez empleado en la etapa de reducción a pasta es de 100% o próximo a éste. En ausencia de estas reacciones secundarias, el ciclo de H₂S-H₂SO₄ podría ser operado, en este caso, con muy pequeña o ninguna adición de H₂SO₄ complementario. En otras palabras, la cantidad de azufre en los gases recogidos sería cercana a la cantidad de azufre en el H₂SO₄ empleado para acidificar el licor de cocción usado. Sin embargo, las reacciones 5, 6 y 7 aumentan la necesidad de H₂SO₄ complementario cuando la sulfidez de la reducción a pasta es de 100% o próxima a éste.

30 A sulfideces algo menores, las reacciones 5, 6 y 7 son menos problemáticas. En una realización típica de la presente invención que emplea un nivel de sulfidez de alrededor del 80%, es posible un ciclo de H₂S-H₂SO₄ equilibrado o casi equilibrado, a pesar de la ocurrencia de las reacciones 5, 6 y 7. Como se trata en más detalle más adelante, el licor de cocción usado no necesita ser acidificado a un pH tan bajo como el necesario en el caso de 100% de sulfidez. En otras palabras se requiere menos H₂SO₄.

35 Considerando el nuevo método como un todo, se puede establecer que la cantidad de H₂SO₄ que se genera a partir del H₂S liberado durante la acidificación del licor de cocción usado, cuando dicho H₂S es aumentado preferentemente aún más por los gases de azufre liberados en otras operaciones de la planta de pasta, es habitualmente suficiente para proporcionar del 75% al 100% del ácido necesario para el paso de acidificación mencionado previamente.

40 La incorporación del ciclo adjunto de H₂S-H₂SO₄ da como resultado que una gran parte, sino toda, de ambos iones hidrosulfuro y sulfuro del licor de cocción usado son reemplazados por ión sulfato. La reacción entre hidrosulfuro de sodio (NaHS) y H₂SO₄ es la siguiente:



50 El azufre no es liberado en gran medida de las sales de sulfato durante la combustión posterior del licor de cocción usado. Esto, a su vez, significa que la combustión del licor se puede llevar a cabo en una caldera de recuperación, de tipo similar a la caldera empleada en el proceso de recuperación kraft convencional, sin excesiva emisión de SO₂. En otras palabras, la incorporación del nuevo ciclo adjunto de H₂S-H₂SO₄ supera el obstáculo anterior y permite que los productos químicos empleados en la reducción a pasta tipo kraft a sulfideces muy altas sean recuperados de manera rentable.

55 Cuando la sulfidez empleada en la etapa de reducción a pasta es de 100% o próxima a éste, todo, o casi todo, el sodio del licor de cocción usado necesita estar en forma de sulfato de sodio (Na₂SO₄) después de la acidificación del licor. Esto requiere que el licor de cocción usado se acidifique hasta un valor de pH relativamente bajo, por ejemplo pH 3. En el horno de la caldera de recuperación, casi todo este Na₂SO₄ termina en el lecho de carbón donde es, en gran medida, reducido a Na₂S. De modo que el producto fundido que sale del horno está principalmente compuesto por Na₂S, junto con algo de Na₂SO₄ sin reducir. El licor de reducción a pasta se prepara disolviendo el producto fundido en agua y/o solución acuosa.

60 Cuando se emplea una sulfidez algo menor en la etapa de reducción a pasta, digamos 80%, es suficiente para acidificar el licor de cocción usado en la medida necesaria para convertir sulfuro/hidrosulfuro de sodio en H₂S y

- Na₂SO₄. El pH final no necesita ser tan bajo como en el caso de 100% de sulfidez y es habitualmente del orden de 5 - 6. En este caso, el producto fundido que sale del horno de recuperación contiene Na₂CO₃ además del componente principal, Na₂S, así como algo de Na₂SO₄ sin reducir, y el licor producido disolviendo este producto fundido no está, en general, listo para el reciclaje directo a la etapa de reducción a pasta. Como en el proceso de recuperación kraft convencional, el Na₂CO₃ debería ser convertido primero preferentemente en NaOH explotando la reacción de caustificación. Por lo tanto, en un caso en el que la sulfidez de la reducción a pasta es claramente inferior a 100% pero sin embargo muy alta, el proceso de recuperación incluye aún generalmente una operación de caustificación y un ciclo de la cal. Téngase en cuenta que la capacidad de caustificación necesaria, y por consiguiente la capacidad del ciclo de la cal, son mucho menores que las del correspondiente proceso de recuperación después de la reducción a pasta kraft convencional. (Como en el caso de la reducción alcalina a pasta convencional, el ciclo de la cal puede ser parcial o totalmente abierto reduciendo así la capacidad del horno de cal o eliminándolo.) Como ya se explicó anteriormente, la eliminación de la operación de caustificación y del ciclo de la cal es posible cuando la reducción a pasta se hace a un nivel de sulfidez de 100% o próximo a éste.
- En ciertas realizaciones de la presente invención, el nuevo ciclo adjunto de H₂S-H₂SO₄ se aplica sin ninguna extracción de subproductos ni de elementos que no son del proceso conjuntamente con la acidificación del licor de cocción usado. Por otra parte, la incorporación de la recuperación de subproductos y/o la depuración de elementos que no son del proceso es ventajosa en muchos casos. La precipitación de lignina ya es significativa a pH 10, de modo que la recuperación de lignina se realiza fácilmente conjuntamente con la presente invención. Téngase en cuenta que no hay necesidad de recuperar toda la lignina que precipita durante los pasos de acidificación. Ciertas fracciones de la lignina se pueden extraer del ciclo de recuperación, otras se pueden quemar en la caldera de recuperación. Si la depuración de un elemento que no es del proceso, como el silicio, es un objetivo primordial, sólo las fracciones precipitadas que contienen una parte importante del elemento que no es del proceso necesitan ser eliminadas del ciclo. El proceso de acidificación se puede llevar a cabo de manera gradual. Se pueden recuperar los subproductos y/o eliminar los elementos que no son del proceso después de, o conjuntamente con, alguno o todos los pasos. El licor de cocción usado se concentra por evaporación antes de ser quemado en la caldera de recuperación. El proceso de evaporación se puede llevar a cabo en uno o más pasos antes y/o después de alguno o todos los pasos de acidificación.
- La recuperación de ácidos alifáticos junto con la acidificación del licor de cocción usado no es tan sencilla como la recuperación de lignina. La razón es el nivel de pH bajo que se debe alcanzar para liberar estos ácidos de sus sales de sodio. La recuperación de ácidos alifáticos es más fácil en el caso de una sulfidez de la reducción a pasta de 100% o próxima a éste. En este caso, el bajo pH final requerido en el proceso de acidificación, por ejemplo, pH 3, es suficiente para liberar a todos o casi todos, los ácidos alifáticos de sus sales. En el caso de una sulfidez de la reducción a pasta de alrededor de, digamos, 80%, al menos algunos de los ácidos alifáticos están todavía unidos al sodio al pH final, por ejemplo, pH 5, empleado en la etapa de acidificación. En este caso, una manera rentable de recuperar los ácidos alifáticos podría incorporar el uso de H₂SO₄ comprado para reducir aún más el pH de una parte del licor de cocción usado de por ej. pH 5 a por ej. pH 3.
- Aunque tanto la caldera de recuperación como el proceso de la caldera de recuperación empleados junto con el método de la presente tienen muchas características en común con la caldera de recuperación y el proceso de la caldera de recuperación empleados en una planta de pasta kraft convencional, hay también algunas diferencias claras. En primer lugar, como resultado de una mucha mayor proporción de Na₂S en el producto fundido, las reacciones de reducción endotérmicas en el lecho de carbón consumen más calor que en el proceso convencional correspondiente. Por lo tanto, al menos en la caldera de recuperación, se recupera menos calor como vapor. Por otra parte, este déficit es compensado al menos parcialmente por vapor generado conjuntamente con la conversión de gases que contienen azufre en H₂SO₄. En los casos en los que se recuperan cantidades importantes de subproductos en relación con la acidificación del licor de cocción usado, la proporción entre combustibles y productos inorgánicos en el licor de cocción usado final, es claramente inferior a la proporción correspondiente en el licor de cocción usado típico del proceso kraft convencional. Para alcanzar una temperatura de combustión aceptable en la caldera de recuperación en el caso de una recuperación importante de subproductos, puede ser necesario el uso de combustible auxiliar en la caldera.
- En una realización de la invención, el licor de cocción usado de la etapa de reducción a pasta se divide en dos o más corrientes, y uno o más subproductos y/o uno o más elementos que no son del proceso se eliminan en diferente medida de las distintas corrientes del licor de cocción usado antes de la posible recombinación de las corrientes en una etapa posterior.
- En otra realización que emplea una división de la corriente del licor de cocción usado, la corriente se divide en dos, pero en este caso sólo una de estas corrientes se acidifica según el nuevo método. La corriente acidificada, después de la posible recuperación de subproductos y/o la eliminación de elementos que no son del proceso, se recombina con la otra corriente en algún lugar anterior a la caldera de recuperación. La idea detrás de esta realización es que el nivel de SO₂ en el gas de combustión de la caldera de recuperación se puede mantener en un nivel aceptablemente bajo si el contenido de S²⁻/HS⁻ en la corriente recombinada de licor de cocción usado no es significativamente mayor

que lo que es en el caso de la reducción a pasta a niveles de sulfidez convencionales. Con un nivel de S^{2-}/HS^{-} convencional en el licor quemado en la caldera, el grado de captura del azufre liberado en la corriente de gas en el horno será semejante al encontrado en un horno de recuperación kraft convencional. A esta situación se llega si, por ejemplo, (1) la reducción a pasta se lleva a cabo a un nivel de sulfidez de aproximadamente 80%, (2) el licor de reducción a pasta se divide en dos corrientes de flujos aproximadamente iguales, (3) el nuevo método se aplica sólo a una de las corrientes y (4) las dos corrientes se recombinan antes de la combustión en la caldera de recuperación. Obviamente, la proporción de división del licor de cocción usado se puede ajustar para asegurar que el contenido de S^{2-}/HS^{-} en el licor negro que se va a quemar en la caldera no excede del nivel crítico. En comparación con algunas de las otras realizaciones del nuevo método, las operaciones en las áreas de evaporación y caldera de recuperación se desvían menos de las de una planta kraft convencional.

Aún en otra realización de la invención, el proceso de reducción a pasta a muy alta sulfidez se emplea para complementar un proceso de reducción a pasta kraft convencional. El proceso de reducción a pasta a muy alta sulfidez puede, en este caso, aplicarse en paralelo con el proceso de reducción a pasta kraft convencional o, por ejemplo, se puede aplicar como un paso de pre-reducción a pasta, posiblemente combinado con una operación de impregnación, antes del proceso de reducción a pasta kraft convencional. El licor de cocción usado que sale de la etapa de reducción a pasta operada a muy alta sulfidez se somete al método de recuperación de la presente invención y, preferentemente, se recuperan uno o más subproductos de este licor. Además posteriormente, este licor de cocción usado se combina con el licor de cocción usado de la etapa de reducción a pasta kraft convencional y, después de cualquier concentración necesaria del licor de cocción usado combinado, el licor combinado se quema en una caldera de recuperación. La regeneración de los licores de reducción a pasta requiere una operación adicional en esta realización. Es decir, la corriente de licor proveniente de la disolución del producto fundido que sale de la caldera de recuperación se debe dividir en un licor de sulfidez convencional, por ejemplo, 35% y un licor de muy alta sulfidez. Una de las maneras de lograr esta división explotará la cristalización conjuntamente con la evaporación. La división se puede realizar antes o después de la operación de caustificación.

En un caso en el que la sulfidez de la reducción a pasta es claramente inferior al 100% pero sin embargo muy alta, encontrar un nivel de sulfidez que conduzca a un ciclo de $H_2S-H_2SO_4$ equilibrado es relativamente sencillo. Si se espera que un nivel de sulfidez de 80% sea adecuado, este nivel se debería aplicar inicialmente. En la fase de puesta en marcha, el H_2SO_4 comprado se utilizaría para la acidificación del licor de cocción usado. Si, luego de cierto tiempo, se torna evidente que la cantidad de H_2S y otros gases que contengan azufre es insuficiente para generar la cantidad necesaria de H_2SO_4 , se ingresaría al ciclo más H_2SO_4 comprado. La entrada adicional de H_2SO_4 aumentaría también el nivel de sulfidez en el estado estacionario en el ciclo de recuperación principal. De esta manera, se establecería el nivel de sulfidez necesario para un ciclo de $H_2S-H_2SO_4$ equilibrado, una sulfidez algo mayor al 80% en este ejemplo. En contraposición, si se generara un exceso de H_2SO_4 en el ciclo de $H_2S-H_2SO_4$, se retendría algo del ácido y se establecería un nivel de sulfidez en el estado estacionario algo menor que el nivel inicial de 80%.

En una planta de pasta kraft convencional, se separa a menudo jabón de aceite de resina del licor de cocción usado en algún momento durante la concentración del licor por evaporación. El jabón de aceite de resina así separado, habitualmente se acidifica, generalmente utilizando H_2SO_4 , para recuperar el subproducto, aceite de resina. La recuperación del aceite de resina se puede llevar a cabo conjuntamente con los procesos de recuperación que incorporan el nuevo método. Obviamente, dado que el nuevo método proporciona una cantidad importante de ácido producido internamente, existe la posibilidad de obtener ahorros en los costos de producción en comparación con los de recuperación del aceite de resina en la planta de pasta kraft convencional.

Breve descripción de las figuras

El nuevo método de la presente se describe en más detalle por referencia a las figuras, FIGS. 1-3, donde cada una representa una realización de la invención. Los números y las letras en las figuras se refieren a las corrientes y etapas del proceso siguientes:

1. Materia prima para la reducción a pasta, como virutas de madera o paja
2. Pulpa lavada
3. Licor de cocción usado
4. Licor de cocción usado
5. Licor de cocción usado
6. Licor de cocción usado
7. Licor de cocción usado/suspensión densa procesados
8. Licor/suspensión de cocción usado(a) procesado(a)
9. H_2SO_4 concentrado
10. Licor/suspensión de cocción usado(a) procesado(a)
11. H_2SO_4 concentrado
12. H_2SO_4 concentrado
13. Gases que contienen azufre

- 14. Gases que contienen azufre
- 15. Gases que contienen azufre
- 16. Gases que contienen azufre
- 17. Gases que contienen azufre
- 5 18. Gases que contienen azufre
- 19. Gases que contienen azufre
- 20. Combustible auxiliar
- 21. Producto fundido
- 22. Agua y/o solución acuosa
- 10 23. Corriente de licor de la etapa de disolución del producto fundido
- 24. Licor de reducción a pasta regenerado
- 25. Suspensión de lignina
- 26. Filtrado
- 15 27. Filtrado/suspensión procesado(a)
- 28. Filtrado del lavado de lignina
- 29. Lignina lavada
- 30. H₂SO₄ complementario
- 31. Licor de cocción usado
- A. Etapa que abarca la reducción a pasta y el lavado de la pulpa
- 20 B1. Etapa de evaporación
- B2. Etapa de evaporación
- C1. Etapa de acidificación
- C2. Etapa de acidificación
- 25 D. Planta de producción de H₂SO₄
- E. Etapa de evaporación instantánea y desorción
- F. Caldera de recuperación
- G. Etapa de disolución del producto fundido
- H. Proceso de caustificación, que incluye el apagado de la cal, la filtración y el lavado del lodo de piedra caliza
- 30 I. Horno de cal
- J. Etapa de filtración
- K. Etapa de lavado

Descripción de las realizaciones preferidas

35 La realización representada en la figura 1 no incluye la recuperación de subproductos ni la depuración de elementos que no son del proceso junto con la acidificación del licor de cocción usado. La materia prima para el proceso de reducción a pasta (1), por ejemplo, madera en forma de virutas, se somete a la reducción a pasta tipo kraft a alrededor de 80% de sulfidez en la etapa A, que también incluye la operación de lavado de la pulpa. La pulpa lavada

40 (2) sale de la etapa y es procesada posteriormente según sea necesario. El licor de cocción usado (3) que sale de la etapa A se concentra por evaporación en la etapa B1 antes de ser sometido a acidificación a un pH inferior a 6 en la etapa C1. El agente de acidificación (11) es H₂SO₄ concentrado, la mayor parte del cual, o todo, se produce en el sitio en la etapa D. Como resultado de la precipitación de lignina, el licor de cocción usado está en forma de suspensión densa después de la etapa de acidificación (C1). Esta suspensión (8) se somete a una etapa de

45 evaporación instantánea y/o desorción (E) para maximizar la liberación del H₂S molecular formado en la etapa de acidificación. Los gases que contienen azufre (13, 17), constituidos particularmente por H₂S, se recogen de la etapa de acidificación (C1) y la etapa de evaporación instantánea/desorción (E), y se combinan con gases GNCC que contienen azufre (15, 18) de la etapa de evaporación (B1) y la etapa de reducción a pasta (A). La corriente de gas de azufre combinada (19) se convierte en H₂SO₄ concentrado en la planta de producción de H₂SO₄ (D) conocida en sí misma. El H₂SO₄ complementario (30) se ingresa en el ciclo de H₂S-H₂SO₄ según sea necesario. La suspensión de cocción usada (10) que sale de la etapa de evaporación instantánea/desorción (E) se quema en una caldera de recuperación (F) de tipo similar a la caldera empleada en el proceso de recuperación kraft convencional. Como en el proceso convencional, la ceniza volátil se separa del gas de combustión por ejemplo mediante un precipitador electrostático y se recicla. El componente principal del producto fundido (21) que sale de la caldera es Na₂S,

55 mientras que otro componente importante es Na₂CO₃. No se espera la reducción completa del Na₂SO₄ a Na₂S en el horno de recuperación, de modo que el producto fundido contiene generalmente algo de Na₂SO₄, también, sin mencionar otros componentes menores. Se utilizará agua y/o una solución acuosa como licor blanco débil (22) para disolver el producto fundido en la etapa G. El licor formado de esa manera (23) se somete a caustificación en la etapa H para convertir la mayor parte de su Na₂CO₃ en NaOH. La capacidad de caustificación, y por tanto la capacidad del horno de cal (I), son mucho menores que las del proceso de recuperación kraft convencional correspondiente. Después de la caustificación, el licor está listo para su reutilización como licor de reducción a pasta (24) en la etapa A.

60

Otra realización, que explota una sulfidez de reducción a pasta de 100% o próxima a éste, tiene muchas características en común con la representada en la figura 1. Además del mayor nivel de sulfidez, las diferencias significativas en comparación con la realización de la figura 1 son:

- 5 • la acidificación se lleva a cabo a un pH más bajo, por ejemplo pH 3
- se requiere más fabricación de H₂SO₄; al menos parte del azufre consumido en las reacciones 5, 6 y 7 necesita ser fabricado
- la etapa de caustificación y el ciclo de la cal se eliminan.

10 La realización representada en la figura 2 difiere de representada en la figura 1 en que el licor de cocción usado concentrado (4) se divide en dos corrientes (5, 6). La corriente 5 se procesa de la misma manera que en la realización de la figura 1. La corriente 6 no se somete a acidificación pero en vez es conducida directamente a la caldera de recuperación (F), donde se quema ya sea como una corriente separada o mezclada con la suspensión de cocción usada concentrada (10). La división del licor de cocción usado en dos corrientes (5, 6) es tal que el nivel de SO₂ en el gas de combustión de la caldera de recuperación permanece en un nivel aceptable.

15 La realización representada en la figura 3 incorpora la recuperación del subproducto lignina. En muchos otros aspectos es similar a la realización representada en la figura 2. Después de la primera etapa de evaporación (B1), el licor de cocción usado (4) se divide en dos corrientes (5, 6) de la misma manera que en la realización de la figura 2.

20 La corriente 5 se acidifica primero a un pH de alrededor de 9 en la etapa C1 utilizando H₂SO₄ concentrado (11) del ciclo de H₂S-H₂SO₄. La suspensión de lignina (25) que sale de la etapa C1 se somete a filtración en la etapa J. El filtrado (26) de la etapa J se acidifica posteriormente hasta un pH inferior a 6 en la etapa C2 utilizando H₂SO₄ concentrado (12) del ciclo de H₂S-H₂SO₄. Los gases que contienen azufre (13, 14) que salen de las etapas C1 y C2 se recogen para ser parte de la corriente de gas de azufre que se introduce en la planta de producción de H₂SO₄ (D). De la etapa C2, el filtrado procesado (27), en forma de suspensión densa, se mezcla con la corriente no acidificada (6) del licor de cocción usado. El pH de la corriente mezclada de licor de cocción usado (7) es sólo un poquito menor que la de licor de cocción usado sin acidificar (6). Los sólidos de la corriente (27) se vuelven a disolver cuando la corriente se mezcla con el licor sin acidificar (6). La torta de filtración de lignina de la etapa J se lava en al menos dos pasos en la etapa K, produciendo así el subproducto deseado, lignina lavada (29). Se lleva a

30 cabo al menos un paso de lavado en condiciones ácidas utilizando H₂SO₄. El filtrado (28) de la etapa de lavado de lignina K se conduce a la etapa de evaporación B2. Otras características de la realización representada en la figura 3 son similares a las características correspondientes de la realización representada en la figura 2. Cuanto mayor sea el grado de extracción del subproducto lignina, más probable es la necesidad de combustible auxiliar (20) en la caldera de recuperación (F). Obviamente el grado de extracción de lignina se puede disminuir evitando la primera

35 etapa de acidificación (C1), es decir, llevando parte (31) de la corriente 5 directamente al segundo paso de acidificación (C2).

Ejemplo

40 Los flujos de masa de los componentes principales en distintas corrientes de un ejemplo de proceso de recuperación que incorpora el nuevo método se indican en las tablas 1 - 5 siguientes. El ejemplo de proceso de recuperación no incluye la extracción de subproductos ni de elementos que no son del proceso conjuntamente con la acidificación del licor de cocción usado. El proceso de acidificación se aplica a toda la corriente de licor de cocción usado. Donde sea pertinente, los flujos se comparan con los de un proceso de recuperación kraft convencional de referencia. En el

45 caso del nuevo método, se lleva a cabo la reducción a pasta de madera blanda a una sulfidez de 80% y 17.5% de AE (álcali efectivo como NaOH en madera), mientras que, en el proceso de referencia, la reducción a pasta de madera blanda se lleva a cabo a una sulfidez de 35% y 19.5% de AE. Otras hipótesis claves son: (1) Na₂S se hidroliza completamente en el licor de reducción a pasta, es decir, el sulfuro se convierte completamente en hidrosulfuro según la reacción 2, (2) la eficiencia de la reducción en el horno de recuperación es de 95% y (3) el

50 grado de caustificación es de 85%. La unidad del flujo de masa es kg por tonelada métrica de pulpa secada al aire (kg/ADt).

Tabla 1. Flujos de masa de componentes del licor después de la reducción a pasta, kg/ADt de pulpa

	Sulfidez 35% AE 19.5% Proceso kraft convencional	Sulfidez 80% AE 17.5% Reducción a pasta a alta sulfidez y nuevo proceso de recuperación
NaOH	65	38
NaHS	92	277
Na ₂ CO ₃	71	27
Na ₂ SO ₄	15	44
Na ₂ S ₂ O ₃	1	9

ES 2 617 613 T3

	Sulfidez 35% AE 19.5% Proceso kraft convencional	Sulfidez 80% AE 17.5% Reducción a pasta a alta sulfidez y nuevo proceso de recuperación
Na en la lignina	53	58
Na en los ácidos	139	139
S en la lignina	10	18
Compuestos orgánicos	1140	1140
Sólidos totales	1585	1750

Tabla 2. Flujos de masa de los componentes del licor después de la acidificación, kg/ADt de pulpa

	Sulfidez 80% AE 17.5% Reducción a pasta a alta sulfidez y nuevo proceso de recuperación
Na ₂ SO ₄	819
Na ₂ S ₂ O ₃	9
Na en la lignina	0
Na en los ácidos	92
S en la lignina	18
Compuestos orgánicos	1140
Sólidos totales	2080

Tabla 3. Flujos de masa de los componentes en el ciclo de H₂S-H₂SO₄, kg/ADt de pulpa

	Sulfidez 80% AE 17.5% Reducción a pasta a alta sulfidez y nuevo proceso de recuperación
S en el H ₂ S de la acidificación	158
S en otros gases GNCC recogidos	7
H ₂ SO ₄ producido partido de gases de S	505
Fabricación de H ₂ SO ₄	30
H ₂ SO ₄ consumido en la acidificación	535

5

Tabla 4. Flujos de masa de los compuestos en los productos fundidos de la caldera de recuperación, kg/ADt de pulpa

	Sulfidez 35% AE 19.5% Proceso kraft convencional	Sulfidez 80% AE 17.5% Reducción a pasta a alta sulfidez y nuevo proceso de recuperación
Na ₂ S	158	456
Na ₂ SO ₄	15	44
Na ₂ CO ₃	470	181
TOTAL	645	680

Tabla 5. Flujos de masa de los compuestos en los licores de reducción a pasta regenerados, kg/ADt de pulpa

	Sulfidez 35% AE 19.5% Proceso kraft convencional	Sulfidez 80% AE 17.5% Reducción a pasta a alta sulfidez y nuevo proceso de recuperación
Na ₂ S	158	456
NaOH	302	116
Na ₂ SO ₄	15	44
Na ₂ CO ₃	71	27

ES 2 617 613 T3

	Sulfidez 35% AE 19.5% Proceso kraft convencional	Sulfidez 80% AE 17.5% Reducción a pasta a alta sulfidez y nuevo proceso de recuperación
Sólidos totales	545	645

Las realizaciones de la presente invención no se limitan a las mencionadas o descritas en este documento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para ser utilizado con relación a la recuperación de productos químicos de la reducción a pasta de un licor de cocción usado producido por una reducción alcalina a pasta tipo kraft a muy alta sulfidez de modo que la sulfidez del licor de cocción usado es mayor al 40%, en el que:
- 10 a) al menos parte (5) del licor de cocción usado se acidifica en una o más etapas hasta un pH suficientemente bajo para convertir más del 75%, o todo, tanto del ión hidrosulfuro como del ión sulfuro, contenidos inicialmente en el licor, en sulfuro de hidrógeno,
- 15 b) los gases que contienen azufre (19) liberados en el proceso de acidificación del paso a), compuestos principalmente por sulfuro de hidrógeno, preferentemente aumentados por gases de azufre liberados en otras operaciones de la planta de pasta, por ejemplo en las operaciones de reducción a pasta y evaporación, se convierten en un compuesto ácido, preferentemente ácido sulfúrico, y
- c) el ácido (9) generado en el paso b) se emplea en el paso a) y la cantidad de ácido generado en el paso b) es suficiente en cantidad para proporcionar la mayor parte o todo el ácido necesario en el paso a).
- 20 2. Un método según la reivindicación 1, en el que la sulfidez empleada en la etapa de reducción a pasta es del orden de 50 - 100%, preferentemente del orden de 70 - 100%.
3. Un método según la reivindicación 1, donde el pH alcanzado en el paso de acidificación es inferior a 7, preferentemente inferior a 6.
- 25 4. Un método según la reivindicación 1, en el que, conjuntamente con la acidificación del licor de cocción usado en el paso a), uno o más subproductos (29), como lignina, se recuperan parcial o totalmente del licor y/o uno o más elementos que no son del proceso, como silicio, son eliminados total o parcialmente del licor.
- 30 5. Un método según la reivindicación 1 o 4, en el que la acidificación del licor de cocción usado se lleva a cabo de manera gradual y uno o más subproductos se recuperan total o parcialmente y/o uno o más elementos que no son del proceso se eliminan total o parcialmente después, o conjuntamente con, cualquiera o todos los pasos de acidificación.
- 35 6. Un método según la reivindicación 1 o 4 o 5, en el que, después de la posible recuperación parcial o total de uno o más subproductos y/o la posible eliminación parcial o total de uno o más elementos que no son del proceso y luego de la concentración por evaporación, el licor y/o la suspensión de cocción usado(a) (10) se quema en una caldera de recuperación de productos químicos de un tipo similar a la empleada como parte del proceso de recuperación de productos químicos de una planta de pasta kraft convencional.
- 40 7. Un método según la reivindicación 6, en el que el proceso de evaporación aplicado al licor de cocción usado se lleva a cabo en uno o más pasos antes y/o después de cualquiera o todos los pasos de acidificación.
- 45 8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en el que el licor de cocción usado de la etapa de reducción a pasta se divide en dos o más corrientes y uno o más subproductos y/o uno o más elementos que no son del proceso se eliminan en diferente medida de las distintas corrientes del licor de cocción usado antes de la posible recombinación de las corrientes en una etapa posterior.
- 50 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, en el que el licor de cocción usado de la etapa de reducción a pasta se divide en dos o más corrientes y los pasos a), b) y c) se aplican a algunas pero no todas estas corrientes y, después de la posible recuperación de los subproductos y/o la eliminación de los elementos que no son del proceso, las corrientes acidificadas se recombinan con las otras corrientes en una ubicación anterior a la caldera de recuperación.
- 55 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en el que el proceso de reducción a pasta a muy alta sulfidez se emplea para complementar un proceso de reducción a pasta kraft convencional y al menos parte de la totalidad del procedimiento de recuperación de productos químicos es común a ambos procesos de reducción a pasta.

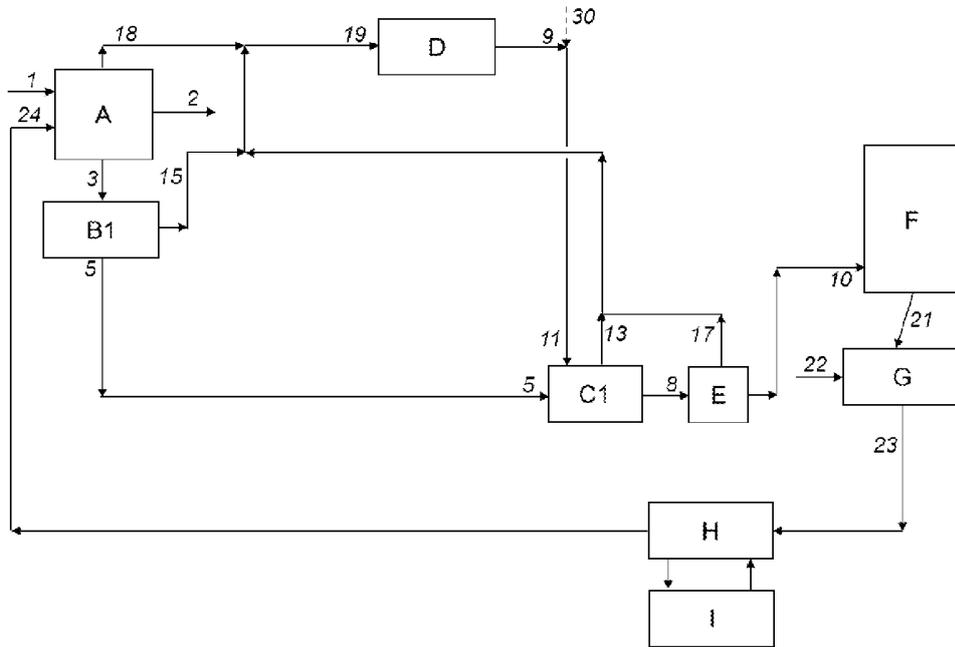


FIG. 1

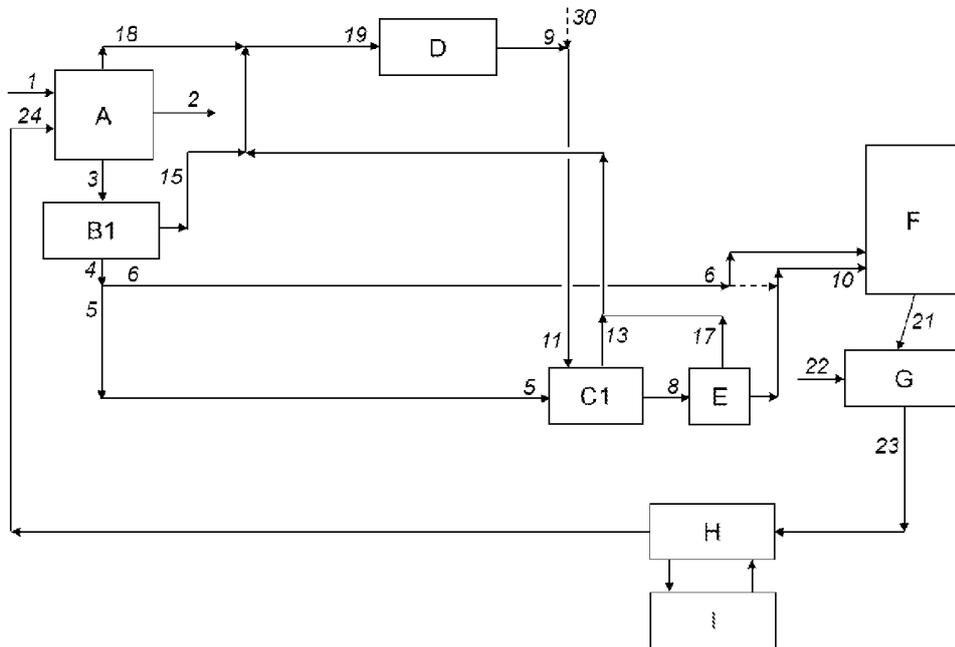


FIG. 2

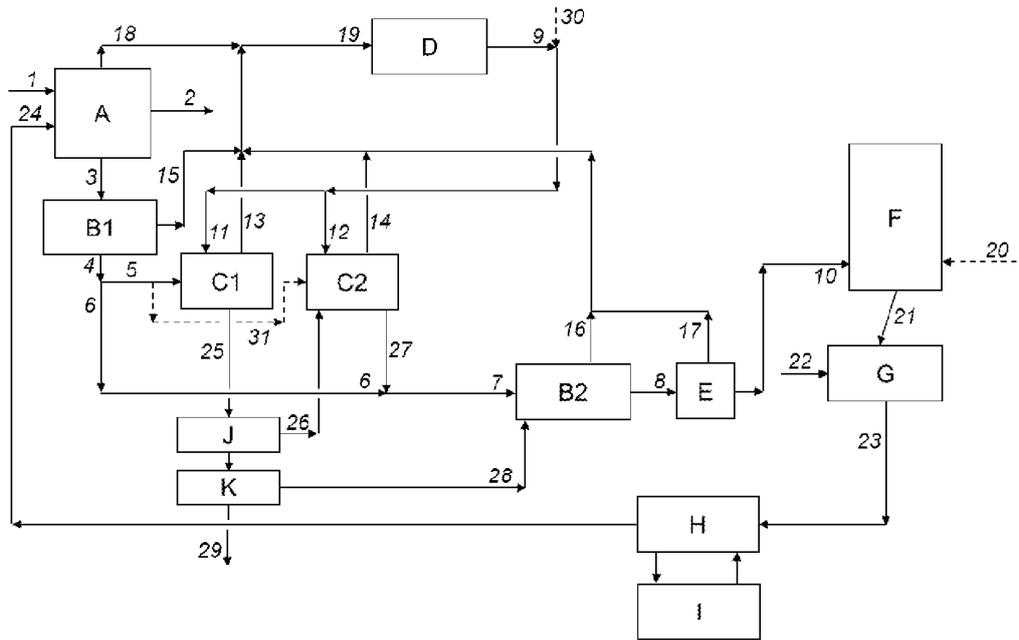


FIG. 3