

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 709**

51 Int. Cl.:

D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/AT2014/000034**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO2014131067**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14712556 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2961884**

54 Título: **Procedimiento para la caustificación de licor verde**

30 Prioridad:

26.02.2013 AT 1482013

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

19.06.2017

73 Titular/es:

**MONDI AG (100.0%)
Marxergasse 4A
1030 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**RÜF, WALTER;
HACKER, MANFRED y
RAFFALT, STEFAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 617 709 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

Procedimiento para la caustificación de licor verde

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para la caustificación de licor verde en el proceso de sulfatación o de Kraft para la producción de celulosa, en cuyo proceso el licor verde, compuesto de una solución acuosa de carbonato de sodio como componente principal y sulfuro de sodio, se mezcla con óxido de calcio en un ablandador de cal. Asimismo, se somete a reacción en un caustificador para obtener una suspensión acuosa que
10 contiene hidróxido de sodio y carbonato de calcio como componentes principales. Tras diluirla con agua en un recipiente de dilución, dicha suspensión pasa por un primer filtro y finalmente pasa por un recipiente de dilución, de dos a tres veces, para poder separarla de las sustancias sólidas suspendidas que se encuentren dentro.[AHV1]

Al fabricar celulosa en un proceso de sulfatación o de Kraft, se produce un material fibroso con celulosa en una solución que contiene hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, la cual es conocida como licor blanco. Esta alteración da
15 como resultado una pasta de celulosa y como subproducto se obtiene el llamado licor negro. En el proceso de recuperación de los subproductos del proceso de Kraft, se recuperan las sustancias químicas no convertidas o los productos de reacción y en particular los componentes reutilizables del licor negro, los cuales se pueden volver a utilizar en la producción de celulosa. Para ello, el licor negro se concentra primero mediante evaporación y luego se incinera para producir una masa fundida. La masa fundida se disuelve y se obtiene un licor verde, el cual tiene como
20 componentes principales al carbonato de sodio y sulfuro de sodio. El licor verde se hace reaccionar posteriormente con cal viva u óxido de calcio para transformar el carbonato de sodio según la fórmula $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ a hidróxido de sodio y carbonato de calcio en una reacción de caustificación. La mezcla así tratada se pasa a través de un filtro en el que se separan algunas sustancias sólidas, principalmente el carbonato de calcio o también conocido como lodo de cal. Los sólidos separados se diluyen con agua o filtrante de un nivel de filtro posterior, luego pasan nuevamente por un filtro, se transfieren a la calera y se convierten en cal viva. El filtrado así
25 obtenido se vuelve a utilizar como licor blanco en el proceso.

La reacción del licor verde con óxido de calcio constituye una reacción de equilibrio, lo cual en la práctica usual conduce solo a una conversión de 80 hasta 85% del carbonato de sodio, es decir, a un grado de caustificación de 80
30 a 85%. Este grado menor de conversión, considerado bajo desde el punto de vista de la economía del proceso, depende de varios factores tales como la concentración de álcali total, la concentración de sulfuro de sodio, la temperatura y el exceso de óxido de calcio. En particular, la cantidad excedente de calcio, la cual es necesaria para obtener una reacción más completa del carbonato de sodio en el carbonato de calcio y el hidróxido de sodio, perturba el proceso adicional y en particular afecta la filtrabilidad del lodo de cal, así como la posterior circulación de la cal, donde a su vez se quema el carbonato de calcio para obtener óxido de calcio. La cantidad excedente de óxido
35 de calcio, la cual por lo general no es más de alrededor de 5%, se traslada en particular cuando las telas y tamices de filtración, respectivamente, causan en la calera las denominadas formaciones de anillos y bolas, las cuales ocasionan pérdidas sustanciales y perturbaciones del proceso.

40 Un procedimiento para controlar la concentración de carbonato de sodio en el licor verde se describe, por ejemplo, en EP 0 524 743 B1. En este proceso se ajusta o reajusta la concentración de carbonato de sodio del licor verde en base a la medición de la conductividad del licor verde, así como la medición de la conductividad y velocidad de flujo de una solución de lavado.

45 WO 97/22752 A1 describe un procedimiento para el filtrado de licor blanco, así como un recipiente de almacenamiento para el lodo de cal. En este procedimiento, se disuelve la masa fundida química obtenida por evaporación e incineración de licor negro, la cual caustifica el licor verde formado durante esta disolución, el carbonato de calcio resultante se convierte en óxido de calcio por incineración y a su vez se utiliza para la caustificación de licor verde. En dicho procedimiento, los sólidos se filtran antes de la caustificación, los cuales se presionan en un tapón, se llevan directamente a un silo de almacenamiento y posteriormente se introducen en la calera para incinerar.

50 WO 2005/056917 A2 hace referencia a un procedimiento y un dispositivo para mejorar el procedimiento de caustificación, donde para ajustar la temperatura del licor verde antes de mezclar la cal en el licor verde, se ajusta la temperatura del licor débil utilizado para diluir el licor verde en un intercambiador de calor antes de añadir el licor débil del licor verde.

60 WO 2012/027223 A1 describe un producto de caustificación, el cual se puede utilizar para mejorar el brillo a través de una adición preliminar. En este proceso se obtiene carbonato de calcio en partículas, lo cual mejora el brillo y el color. Asimismo, presenta una distribución de tamaño de partícula uniforme de tal manera que, debido a las partículas que se producen en el proceso de caustificación durante el proceso de Kraft, el tiempo que se requiere para separar las partículas de las soluciones alcalinas donde están suspendidas se reduce al mínimo y se maximiza la cantidad de solución alcalina recuperada con una mínima dilución con agua.

65 US 4,561,934 describe un procedimiento para la recuperación de productos químicos a partir de licor verde con cloruro a través de la carbonatación previa del licor verde mediante las emisiones en un sulfuro y carbonato sódico.

Ahí se obtiene sulfuro a partir de la solución carbonatada en forma de sulfuro de hidrógeno mediante la evaporación y cristalización de la solución de cloruro y carbonato sódico, con el fin de separar la sal de cloruro de la solución alcalina.

5 Asimismo, en WO 85/01966 se describe un procedimiento para la caustificación de licor verde, en el cual se añade cal en un procedimiento de dos etapas de caustificación, de manera que la cal que se añade en la primera etapa de caustificación es de una calidad inferior a comparación de la cal que se añade en la segunda etapa de caustificación. De este modo se intenta convertir la mayor cantidad posible de carbonato de sodio en hidróxido de sodio, cuya solución alcalina se puede utilizar posteriormente en el proceso de fabricación de papel.

10 La presente invención pretende ahora proporcionar un procedimiento con el que sea posible reducir lo más que se pueda la cantidad de óxido de calcio sin reaccionar contenida en el lodo de cal separado después de una caustificación, sin que el proceso global se vea afectado negativamente.

15 Para lograr este objetivo, el procedimiento conforme a la invención se caracteriza esencialmente porque se añade de dióxido de carbono a la suspensión acuosa después de una primera separación del carbonato de calcio como componente principal y del óxido de calcio como componente secundario, como mínimo durante la dilución en un recipiente de dilución y en los recipientes de dilución antes de pasar por un segundo y/o tercer filtro. Mientras se añade dióxido de carbono (CO₂) a la suspensión acuosa, la cual comprende carbonato de calcio como componente principal, así como residuos de óxido de calcio durante el tiempo de retención en el recipiente de dilución antes de la filtración, la cantidad restante de óxido de calcio se va convirtiendo en la mayor medida posible a carbonato de calcio. Así, la reacción de equilibrio descrita anteriormente se desplaza hacia el carbonato de calcio. Al reducir la cantidad residual de óxido de calcio, es posible mejorar sustancialmente la filtrabilidad de la suspensión de cal, en particular debido a la mejora en la cristalinidad del carbonato de calcio con respecto a la del óxido de calcio, de modo que se puede evitar que las telas filtrantes o filtros se trasladen durante la filtración. Al mismo tiempo, la cantidad restante de óxido de calcio se reduce significativamente mediante la adición de dióxido de carbono, y también es posible reutilizar el carbonato de calcio casi puro en el ciclo de cal de un proceso de producción de celulosa, de modo que también se puedan evitar o minimizar de manera significativa los efectos adversos en la calera como, por ejemplo, la formación de anillos o bolas. De esta manera, se mejora la economía global del proceso significativamente en comparación con los procedimientos convencionales.

25 Asimismo, ya que esto corresponde a un desarrollo de la invención, se selecciona un tiempo de suministro de dióxido de carbono en la suspensión acuosa contenida en el depósito de dilución, la cual tiene carbonato de calcio como componente principal y óxido de calcio como componente auxiliar, de manera que se alcance un valor de pH de la suspensión acuosa entre 8,0 y 13,0, en particular entre 8,5 y 12. Se logra, por una parte, convertir casi completamente el óxido de calcio en carbonato de calcio y, por otro lado, realizar el procedimiento de manera que siga siendo lo suficientemente básico para que el carbonato de calcio no se disuelva en la formación de bicarbonato de calcio.

40 Con el fin de realizar una eliminación eficiente del óxido de calcio y, en particular, evitar que las telas filtrantes o filtros se muevan y asegurarlos en las etapas de filtración, existe un proceso según un desarrollo ventajoso de la invención que también lleva a cabo el añadido de dióxido de carbono en un depósito de dilución compuesto por al menos el segundo o tercer filtro de lodo de cal. Al realizar la adición de dióxido de carbono o suministro de dióxido de carbono en un recipiente de dilución con al menos el segundo o tercer filtro de lodo de cal, se asegura un suministro suficientemente grande de dióxido de carbono. De esta manera, el óxido de calcio fino no podrá bloquear el filtro, por lo que el procedimiento se puede llevar a cabo sin interferencias y, en particular, se puede reciclar el carbonato de calcio casi exclusivamente en la calera.

45 Para poder convertir casi totalmente el óxido de calcio perturbador en carbonato de calcio y de esta manera evitar el movimiento del filtro o filtros de tela, tanto de la segunda y tercera etapa de filtro, el procedimiento según la invención se lleva a cabo de manera que sea posible el suministro de dióxido de carbono de manera alternativa en el recipiente de dilución, donde se encuentra el segundo filtro, o incluso en presencia de un tercer filtro en el recipiente de dilución asignado al tercer filtro. También es posible tener una dosificación en ambos recipientes de dilución.

50 Para una separación completa del óxido de calcio, se ha demostrado que es ventajoso seleccionar el tiempo de suministro del dióxido de carbono de acuerdo con el tiempo de retención en el recipiente de dilución. En tal procedimiento, se introduce dióxido de carbono continuamente durante todo el tiempo de retención en el recipiente de dilución, el cual tiene asignada la segunda o la tercera etapa de filtro o incluso se somete tanto a la segunda como tercera etapa de filtro, para poder convertir lenta y casi cuantitativamente el óxido de calcio restante en carbonato de calcio. Otros procedimientos, tales como el suministro de corta duración de grandes cantidades de dióxido de carbono, no han demostrado ser tan ventajosos.

55 Se puede obtener una conversión particularmente completa de óxido de calcio en carbonato de calcio según la invención, donde se añade el dióxido de carbono durante un período de entre 5 y 120 minutos, en particular entre 5 y 30 minutos. Al introducir por soplo dióxido de carbono durante un período más largo, entre 5 y 120 minutos como mínimo en un recipiente de dilución clasificado y dispuesto por etapas de filtro, se garantiza una conversión casi

cuantitativa del óxido de calcio en carbonato de calcio sin disminuir demasiado simultáneamente el pH de la suspensión, y así disolver el carbonato de calcio para formar bicarbonato de calcio.

5 Con el fin de asegurar el contacto más íntimo posible del dióxido de carbono con el óxido de calcio contenido en el recipiente de dilución y para maximizar el tiempo de retención del dióxido de carbono en el recipiente de dilución, se continuó desarrollando el procedimiento para que el dióxido de carbono se incorpore en el recipiente de dilución a través de la base del recipiente de dilución. Con dicho procedimiento, y en particular si el dióxido de carbono se suministra distribuido con precisión en el recipiente de dilución clasificado por etapas de filtro a través de la base, se garantiza un contacto íntimo y al mismo tiempo la mezcla de los contenidos del recipiente de dilución, además del aumento máximo del tiempo de retención del dióxido de carbono, de modo que se puede seguir completando la reacción de óxido de calcio en carbonato de calcio.

15 Para poder conseguir una distribución especialmente uniforme del dióxido de carbono en el recipiente de dilución antes de llegar al filtro, el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo de manera que se introduce el dióxido de carbono en la suspensión acuosa a través de uno o más orificios de introducción distribuidos con precisión. Uno o varios orificios de introducción garantizan que toda la suspensión entre en contacto íntimo con el dióxido de carbono y a la vez que el tiempo de retención del dióxido de carbono sea suficiente para llevar a cabo la reacción de óxido de calcio en carbonato de calcio de la forma más completa posible. En este caso, ya que esto representa una mejora de la invención, se introduce el dióxido de carbono a través de un rociador conectado al recipiente de dilución o una variedad de orificios de paso con infusores a través de la base del recipiente. En particular, esto garantiza que se pueda realizar la mejor mezcla posible de la suspensión contenida en el recipiente de dilución con el dióxido de carbono y, por lo tanto, la reacción de óxido de calcio en carbonato de calcio será lo más completa posible.

25 Para conseguir una relación especialmente favorable entre la disminución del valor de pH producido por la adición de dióxido de carbono y la finalización de la conversión del óxido de calcio, el procedimiento conforme a la invención se ha desarrollado de manera que se añade una cantidad total de 0,1 a 5 peso-%, preferiblemente 0,4 a 2,5% peso-% de dióxido de carbono seco/kg a lodo de cal seco. Con dicha cantidad añadida se puede hallar un acuerdo óptimo, lo cual permite una conversión prácticamente total de óxido de calcio en carbonato de calcio, sin reducir al mismo tiempo el valor de pH hasta el punto de que el lodo de cal se vea disuelto en la formación de bicarbonato de calcio.

35 Según el desarrollo continuo de la invención, el procedimiento se lleva a cabo de modo que la adición de dióxido de carbono se realiza a una temperatura entre 40° C hasta 105° C, especialmente de 65° C hasta 100° C. Dicha selección de temperatura se debe particularmente al balance de energía del procedimiento global y por economía del procedimiento, ya que el licor verde presenta una temperatura entre 60° C y 105° C después de la admisión o suspensión del residuo resultante de la quema del licor, de modo que no se produce refrigeración ni calentamiento antes del filtro. Así, se puede suministrar el licor blanco formado posteriormente en el hornillo, donde prevalecen altas temperaturas, sin disminuir la temperatura en la medida de lo posible para evitar la pérdida de energía. Por lo tanto, el paso del dióxido de carbono a la temperatura dominante del licor verde se lleva a cabo de manera más conveniente.

45 En el procedimiento conforme a la invención, se puede utilizar como dióxido de carbono: dióxido de carbono puro, dióxido de carbono diluido con aire o dióxido de carbono de gases de combustión. Al utilizar dióxido de carbono puro o dióxido de carbono diluido con aire se produce un procedimiento particularmente económico, ya que la cantidad de dióxido de carbono a introducir se puede cuantificar o calcular de antemano, y así se puede evitar de manera segura añadir una cantidad excesiva. Al utilizar dióxido de carbono de gases de combustión, se recicla el producto residual, de modo que se mejora significativamente el balance energético global del proceso mediante el uso del producto residual.

50 De acuerdo a la mejora del procedimiento conforme a la invención, el proceso se lleva a cabo mediante el uso del gas de combustión de una calera como fuente de dióxido de carbono. En la producción de celulosa, además del proceso de desintegración de virutas de madera o astillas a celulosa, también está involucrado el llamado ciclo de álcali. En este proceso, se conduce el licor del lavado en el proceso de desintegración de celulosa del ciclo y se procesan los productos reciclables, en particular el hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, de manera que se puedan introducir de nuevo en un digestor. Por otra parte, también se ve involucrado el llamado ciclo de cal, en el que el carbonato de calcio formado a partir de la caustificación del licor verde nuevamente se convierte en cal viva u óxido de calcio en una calera para ser utilizado nuevamente en la caustificación. Por lo tanto, los gases de combustión de la calera son una fuente de dióxido de carbono, la cual resulta directamente del proceso general y que no requiere ningún tipo de aditivo externo de dióxido de carbono, sino que conduce hacia el ciclo el dióxido de carbono existente en el proceso, por lo que se puede conseguir una economía del procedimiento particularmente elevada con dicho procedimiento.

65 La invención se describirá a continuación de forma más detallada con dibujos y ejemplos de ejecución, de la siguiente manera:

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático de la fabricación de celulosa y el ciclo de álcali, ciclo de cal y ciclo de dióxido de carbono de acuerdo con la invención.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo esquemático del desarrollo del proceso de acuerdo con la invención en el que se muestra solo una parte del ciclo de álcali, ciclo de cal o ciclo de CO₂.

5 En la Figura 1 se muestra una astilla de madera esquemática (1) que se introducirá en el digestor (2). Además de la astilla (1), en el digestor (2) también se coloca licor blanco, cuya forma de entrada, principalmente de licor blanco existente de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, se representa esquemáticamente en (3). Después de llevar a cabo los procesos de desintegración no desarrollados como parte de la invención en el digestor (2), se introducen las virutas de madera procesadas o astilla (1) en un lavador (4) y la celulosa depurada, que se recolecta del lavador (4), se transfiere o registra en una fábrica de papel (señalada con el número 5 en el esquema) u otra planta de procesamiento de celulosa.

10 El licor de lavado consumido que se extrae del lavador (4), llamado licor gastado o licor negro, se introduce en una planta de evaporación (6), en la cual básicamente se espesa el licor gastado que consiste esencialmente de los compuestos de lignina de sulfuro de sodio y agua. Después de la evaporación o engrosamiento en la planta de evaporación (6), el licor concentrado producido en esta planta de evaporación, el cual presenta en primer lugar un contenido de agua reducido en comparación con el licor gastado, se mezcla con sulfato de sodio, como se representa esquemáticamente por la flecha (7), y se introduce en la combustión de licor (8).

15 Se obtiene una masa fundida a partir de la combustión de licores (8), que se disuelve en la caldera (9), y se lleva a la caustificación (10) el licor verde, que consiste esencialmente de carbonato de sodio, sulfuro de sodio y el agua. Además de formarse masa fundida, se genera sobre todo energía, es decir, se genera vapor o corriente eléctrica en la combustión de licores, tal como se indica en el esquema con la flecha (11). Esta energía, como se indica esquemáticamente, se recolecta de la combustión de licores (8) y el procedimiento se puede reciclar o se puede reutilizar en el procedimiento.

20 En la caustificación (10), el licor verde se mezcla con cal viva, la cual proviene de una calera (12), para descomponer el carbonato de sodio proveniente del licor verde en carbonato de calcio e hidróxido de sodio en la denominada reacción de caustificación, y dicha solución de hidróxido de sodio a su vez se puede utilizar de nuevo para la desintegración de astillas o virutas de madera en el digestor (2).

25 En la caustificación (10) se obtiene una mezcla que consiste sustancialmente de hidróxido de sodio, sulfuro de sodio y carbonato de calcio. Esta mezcla también contiene óxido de calcio no descompuesto, ya que la reacción de descomposición de carbonato de sodio con óxido de calcio y el agua es una reacción de equilibrio, por lo que el óxido de calcio no descompuesto siempre está presente en el producto. Para la separación de materiales sólidos, en particular de carbonato de calcio y óxido de calcio, se pasa posteriormente el producto de la caustificación (10) a través de una primera unidad de filtrado (17), se dividen las sustancias sólidas y nuevamente se regresan las sustancias líquidas al digestor (2). Las sustancias sólidas separadas, en particular el carbonato de calcio y quizá óxido de calcio residual, si se da el caso, se reciclan posteriormente en la calera (12) en una segunda y tercera etapa de filtración (20) y (24), de modo que se calcine en la calera (12) y se convierta en óxido de calcio, el cual a su vez se puede volver a utilizar en la caustificación (10).

30 Aquí, se hacen circular tanto los álcalis como la cal en el ciclo y dicho ciclo se muestra esquemáticamente en la Figura 1: el número (15) para el ciclo de cal y (14) para el ciclo de álcali. Según la invención, ahora se ha demostrado ser ventajoso que, además del ciclo de cal (15) y el ciclo de álcali (14), resulta ventajosa la circulación de un componente adicional, el dióxido de carbono, lo cual se ilustra esquemáticamente en el número (16). En este ciclo de dióxido de carbono (16), se recicla el dióxido de carbono liberado del carbonato de calcio, al menos parcialmente, en el filtro o en la segunda etapa de filtración (20) en el curso de la combustión de la cal, con el fin de desplazar más la reacción de carbonato de sodio con óxido de calcio en dirección al carbonato de calcio y el hidróxido de sodio.

35 En la Figura 2, se muestra en más detalle la filtración luego de la caustificación (10) y la recirculación de dióxido de carbono, conforme a la invención, en las etapas de filtración (20) y (24).

40 En esta figura, el material extraído de la caustificación (10) pasa por una primera etapa de filtración (17), que consiste en un recipiente de dilución (18) y un filtro secundario (19). Después de diluirlo en el recipiente de dilución (18), en particular con agua, se retira el lodo de cal lavado en la segunda etapa de filtración (20). En algunos trabajos, existe una tercera etapa de filtración para lavar y retirar con mayor eficacia el licor residual del lodo de cal.

45 Para llevar a cabo con seguridad la colocación del segundo filtro (22) o el tercer filtro (26) con óxido de calcio de grano fino, y en particular para evitar una cantidad excesiva de óxido de calcio, lo cual podría estorbar en la calera secundaria (12), aquí se lleva a cabo el proceso de tal manera que se insufla dióxido de carbono en el recipiente de dilución (21) o también de ser necesario en (25). La insuflación del dióxido de carbono, que proviene de una línea de retroalimentación (23) de la calera (12), se lleva a la práctica aquí de tal manera que

se garantice el mayor tiempo de retención posible del dióxido de carbono en el recipiente de dilución (21) o también, de ser necesario, en (25). Para este propósito, el dióxido de carbono se puede introducir, por ejemplo, a través de uno o más rociadores en la línea de suministro en el filtro (20) o debajo en el recipiente de dilución (21) o alguna otra disposición similar.

5 En este caso en particular, el dióxido de carbono en el recipiente de dilución (21) se continúa introduciendo hasta que el valor del pH de la suspensión se reduzca a 8,5 - 12.

10 En tales valores de pH, la mayor parte del óxido de calcio de la suspensión se convierte en carbonato de calcio, de modo que se lleve a cabo con seguridad la colocación del filtro (26). El carbonato de calcio, separado en el filtro (22), se suministra de nuevo a la calera (12) y se recicla luego de la combustión en óxido de calcio durante el ciclo de cal (15) de la caustificación (10).

15 Con el fin de permitir, en particular, la posibilidad de contar con una forma de controlar el suministro de dióxido de carbono a los recipientes de dilución (21) y / o (25), se inserta una válvula de distribución de tres vías (27) en la línea de retroalimentación (23), lo que permite el cambio del suministro de dióxido de carbono entre los recipientes de dilución (21) y (25).

20 En este contexto no hace falta señalar que permite, por supuesto, la introducción simultánea de dióxido de carbono en el recipiente de dilución (21) y (25).

Ejemplo 1:

25 Las pruebas de laboratorio para la preparación de un licor verde industrial en diferentes tiempos de retención, temperaturas y cantidades variables de adición de dióxido de carbono.

Ejemplo 2:

Las pruebas de laboratorio con un licor verde industrial, en las cuales se añaden cantidades variables de dióxido de carbono en temperatura y tiempo de mezcla constante.

30 Ejemplo 1:

(1) de un licor verde industrial con un contenido total de álcali de 165 g/l (calculado como NaOH) y una sulfuración de 35% se calentó a 80° C y se mezcló con 74 g de cal viva industrial (90% de CaO). La mezcla se agitó bajo control termostático a 101° C por 2 horas y luego se aspiró en un filtro secador agitado en un vacío de chorro de agua mediante el uso de un filtro de fibra de vidrio.

40 El residuo del filtro, una espuma de cal, se mezcló con agua a 70° C, se gasificó en la parte inferior a través de una frita de vidrio con CO₂ y luego, como se describe anteriormente, se aspiró de nuevo. Posteriormente, se determinó gravimétricamente el contenido de materia seca de la espuma de cal.

La prueba se realizó un total de 7 veces, en la cual variaron los parámetros de tiempo de mezcla, temperatura y el dióxido de carbono y se determinó como resultado tanto el contenido de materia seca de la espuma de cal como el valor del pH del filtrado. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45 Tabla 1:

Prueba	Mín de tiempo de mezcla	Temperatura (°C)	Gasificación (g de CO ₂)	Contenido de materia seca (%)	Valor de pH
1A	5	70	0	73	13,0
1B	5	70	0,4	77	11,5
1C	5	70	0,8	80	9,5
1D	30	70	0	74	12,9
1E	30	70	0,4	79	11,3
1F	5	90	0	75	13,0
1J	5	90	0,4	78	11,4

De la Tabla 1 se puede deducir que la temperatura y el tiempo de retención tiene un efecto más bien menor sobre la cantidad de lodo de cal extraída en comparación con el uso de dióxido de carbono. De tal manera, se calcula un contenido de materia seca del 73% en un tiempo de mezcla de 5 minutos y con una temperatura de 70° C, sin la adición de dióxido de carbono. En un tiempo de mezcla de 30 minutos, se calcula un contenido de materia seca del 74% con una temperatura de 70° C y sin adición de dióxido de carbono. Asimismo, en un tiempo de mezcla de 5 min, con una temperatura de 90° C y sin la adición de dióxido de carbono, se calcula un contenido de materia seca del 75%. Sin embargo, cuando se lleva a cabo una gasificación con 0,4 y 0,8 g de dióxido de carbono, el contenido de materia seca en el lodo de cal puede aumentar en un 77 a 80%. Ello no implica que el valor de pH del filtrado se reduzca de manera tal que el licor blanco dejaría de ser adecuado para usarse posteriormente en el digestor, lo cual sí sería el caso en valores de pH aproximados menores a 8,5.

Ejemplo 2:

(1) de un licor verde industrial con un contenido total de álcali de 165 g/l (calculado como NaOH) y una sulfuración de 35% se calentó a 80° C y se mezcló con 78 g de cal viva industrial (90% de CaO). La mezcla se agitó bajo control termostático a 101° C por 2 horas y luego se aspiró en un filtro secador agitado en un vacío de chorro de agua mediante el uso de un filtro de fibra de vidrio.

El residuo del filtro, una espuma de cal, se mezcló con agua a 70° C, se gasificó en la parte inferior a través de una frita de vidrio con CO₂ y luego, como se describe anteriormente, se aspiró de nuevo. Posteriormente, se determinó gravimétricamente el contenido de materia seca de la espuma de cal.

La prueba se realizó un total de 7 veces, en la cual solo varió la adición de dióxido de carbono y se determinó como resultado tanto el contenido de materia seca de la espuma de cal como el valor del pH del filtrado. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2:

Prueba	Mín de tiempo de mezcla	Temperatura (°C)	Gasificación (g de CO ₂)	Contenido de materia seca (%)	Valor de pH
2A	5	70	0	65	13,4
2B	5	70	0,4	68	13,0
2C	5	70	0,8	70	12,5
2D	5	70	1,2	74	11,9
2E	5	70	1,6	79	10,7
2F	5	70	2,0	81	9,3

Este experimento muestra que, al aumentar de manera constante la cantidad de dióxido de carbono, también aumenta de forma constante el contenido de materia seca del lodo de cal. Ello no implica que el valor de pH del filtrado se reduzca de tal manera que el licor blanco dejaría de ser adecuado para usarse posteriormente en el digestor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para caustificar el licor verde en un proceso de sulfatación o de Kraft para la producción de
celulosa, en el que un licor verde que consiste en una solución acuosa de carbonato de sodio como
componente principal y sulfuro de sodio se mezcla con óxido de calcio en un ablandador de cal y se somete a
10 una conversión en un caustificador (10) para formar una suspensión acuosa que contiene hidróxido de sodio y
carbonato de calcio como componentes principales, cuya suspensión se hace pasar por un primer filtro (19) y
posteriormente, y después de diluirlo con agua en un recipiente de dilución (21, 25), se suministra a más filtros
(22, 26) de dos a tres veces para filtrarla y separar las sustancias sólidas suspendidas en la misma. Este
procedimiento **caracterizado por que** después de una primera separación de carbonato de calcio como el
componente principal y óxido de calcio como el componente secundario, se añade dióxido de carbono a la
15 suspensión acuosa al menos durante la dilución en un recipiente de dilución (18, 21, 25) y en el recipiente o los
recipientes de dilución (21, 25) antes de un segundo y/o tercer filtro (22, 26).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se selecciona un periodo para
suministrar dióxido de carbono a la suspensión acuosa que contiene carbonato de calcio como el componente
principal u óxido de calcio como el componente secundario contenido en el recipiente de dilución (21, 25), de
20 tal manera que se logre un valor de pH de la suspensión acuosa dentro de un intervalo de 8,0 a 13,0, en
particular 8,5 a 12.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la adición de
dióxido de carbono también se lleva a cabo en al menos un recipiente de dilución (21, 25) de uno de los
25 segundos o terceros filtros de lodo de cal (22, 26).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2 o 3, **caracterizado por que** se suministra
el dióxido de carbono tanto al recipiente de dilución (21) que está asignado al segundo filtro (22) como también,
eventualmente, al recipiente de dilución (25) que está asignado al tercer filtro (26).
30
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el periodo de
suministro de dióxido de carbono se selecciona de modo que coincida con un tiempo de retención en el
recipiente de dilución (21, 25).
35
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se añade dióxido
de carbono durante un periodo de entre 5 y 120 minutos, en particular entre 5 y 30 minutos.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se introduce
dióxido de carbono en el recipiente de dilución (21, 25) a través de la base del recipiente de dilución.
40
8. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 7, **caracterizado por que** el dióxido de carbono se introduce
en la suspensión acuosa distribuido con precisión a través de uno o más orificios de entrada.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se introduce
45 dióxido de carbono dividido de una manera precisa en el tubo que conduce a uno de los recipientes de dilución
por medio de un rociador.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se añade una
cantidad total de 0,1% a 5% en peso, preferiblemente de 0,4% a 2,5% en peso de dióxido de carbono seco/kg
50 de lodo de cal seco.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el dióxido de
carbono se añade a una temperatura comprendida entre 40° C y 105° C, en particular entre 65° C y 100° C.
- 55 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el dióxido de
carbono empleado se selecciona entre dióxido de carbono puro, dióxido de carbono diluido con aire, o gas de
combustión.
- 60 13. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 12, **caracterizado por que** se utiliza gas de combustión de
una calera (12) como fuente de dióxido de carbono.

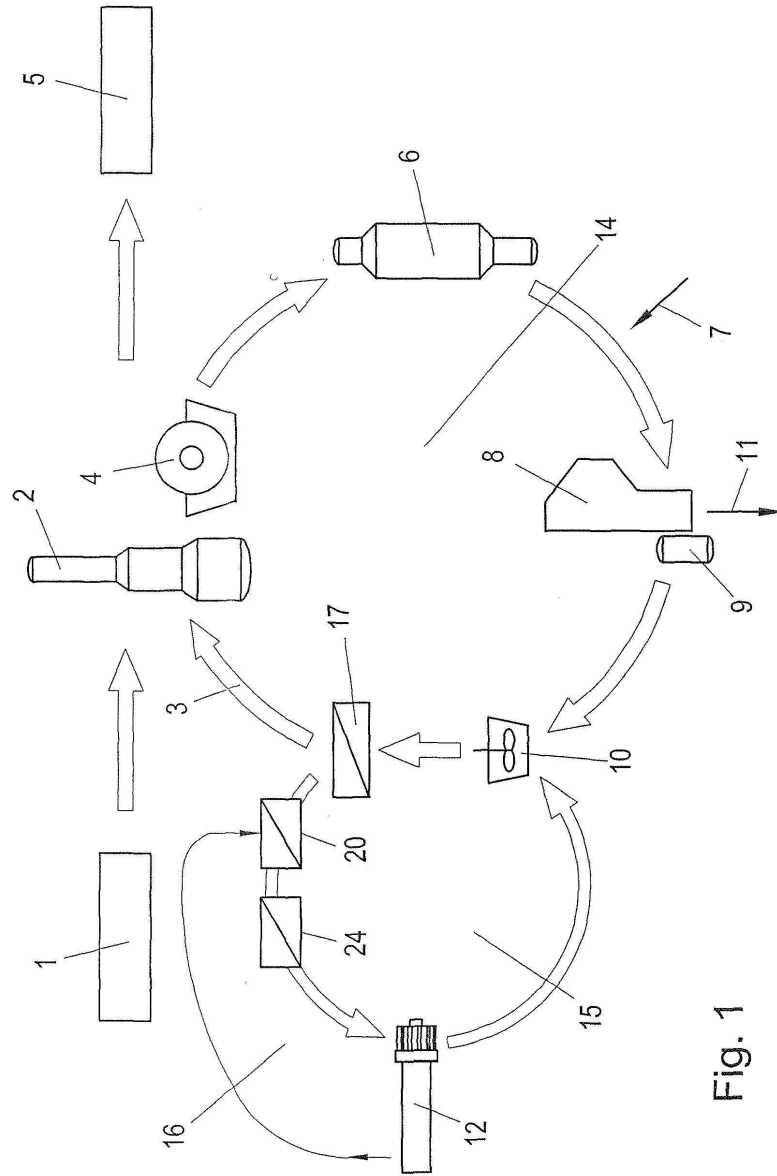


Fig. 1

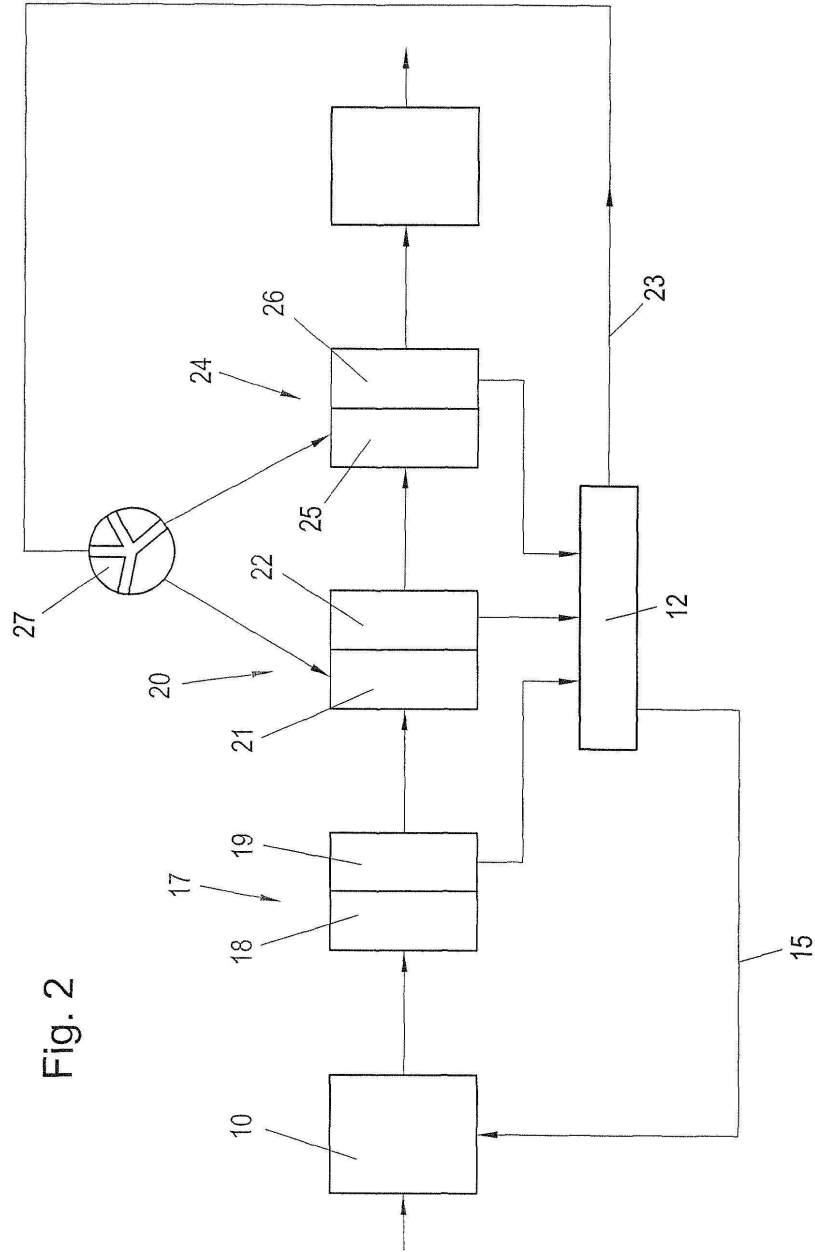


Fig. 2