(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 713 400**

(51) Int. Cl.:

D21C 11/00 (2006.01)
C04B 2/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2015** **PCT/FI2015/050361**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015** **WO15185794**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2015** **E 15730208 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 3152359**

(54) Título: **Método para usar lignina separada a partir de licor negro como combustible de horno de cal**

(30) Prioridad:

06.06.2014 FI 20145519

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2019

(73) Titular/es:

ANDRITZ OY (100.0%)
Tammasaarenkatu 1
00180 Helsinki, FI

(72) Inventor/es:

MCKEOUGH, PATERSON

(74) Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 713 400 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 usar lignina separada a partir de licor negro como combustible de horno de cal

Campo técnico

Puede recuperarse lignina a partir de licor de formación de pasta kraft gastado (licor negro) acidificando en primer lugar el licor y después separando el precipitado de lignina resultante a partir del licor adjunto. El presente método es una manera novedosa de usar lignina preparada sometiendo la lignina separada en bruto a un determinado tipo de procedimiento de lavado. Tras un posible secado parcial o completo, la lignina lavada se usa como combustible en un horno de cal de una fábrica de pasta.

Técnica anterior

El método más habitualmente aplicado para recuperar lignina razonablemente pura a partir de licor de formación de pasta kraft gastado, habitualmente denominado licor negro, implica las siguientes etapas:

1. Acidificación del licor hasta un pH normalmente en el intervalo de 9-10 (valor a 25 °C) usando un ácido tal como dióxido de carbono (CO_2) o ácido sulfúrico (H_2SO_4)

2. Separación de las partículas sólidas así precipitadas, por ejemplo, filtrando la suspensión

3. Lavado del material separado, habitualmente una torta de filtro, a pH bajo, normalmente de aproximadamente pH 2 (valor a 25 °C), usando una disolución acuosa acidificada

4. Según se requiera, lavado adicional del material separado, habitualmente a pH bajo.

Los dos principios de lavado principales, bien conocidos y ampliamente usados, son (1) el principio de resuspensión, según el cual se toma el material separado del dispositivo de separación, se mezcla con el medio de lavado y posteriormente vuelve a separarse, y (2) el principio de desplazamiento, según el cual el material separado se deja en/sobre el dispositivo de separación, habitualmente un filtro, y se empuja la disolución arrastrada en el material separado fuera del material mediante el medio de lavado. Algunos de los métodos conocidos para recuperar lignina a partir de licor negro especifican uno u otro de estos principios de lavado.

La filtración es el método habitual empleado para separar la lignina precipitada en la etapa de acidificación y, en el caso de un lavado por resuspensión, para separar los sólidos lavados de la suspensión de lavado. Un tipo de dispositivo de filtración que es adecuado con estos propósitos es el denominado filtro prensa. Otro es el filtro banda.

El uso de ácido en la primera etapa de lavado (etapa 3 anterior) libera sodio todavía unido a la lignina tras la fase de acidificación primaria y restringe la redisolución de lignina en el medio de lavado acuoso. Por ejemplo, la redisolución puede prevenirse esencialmente llevando a cabo el lavado a un pH de 2 o menos. Sin embargo, se requiere una cantidad relativamente grande de ácido con el fin de alcanzar este nivel de pH bajo en la primera etapa de lavado. Para lograr el nivel deseado de pureza, normalmente se realiza un lavado en dos fases. Dicho de otro modo, se incluyen ambas etapas 3 y 4 anteriores. El contenido residual de sodio en el producto de lignina está normalmente por debajo del 1 % de materia seca, y con frecuencia por debajo del 0,5 %. Por ejemplo, el método divulgado en la patente europea 1794363B1 emplea un procedimiento de lavado en dos etapas del tipo expuesto de manera resumida anteriormente (etapas 3 y 4). Según el ejemplo 2 en ese documento de patente, el contenido en sodio residual es, en el peor de los casos, de aproximadamente el 0,25 %, pudiendo alcanzarse fácilmente contenidos de menos del 0,1 %. (En el documento no se menciona explícitamente si estos contenidos se expresan en cuanto a material de lignina seco o húmedo. Si se expresa en cuanto a material húmedo, entonces, para un contenido en humedad de lignina típico del 35 %, los números correspondientes en cuanto a materia seca de lignina serían de aproximadamente el 0,4 % y el 0,15 %, respectivamente). En la patente estadounidense 8252141B2 se enfatiza una necesidad de alcanzar niveles residuales bajos de sodio en el producto de lignina lavado. Merece la pena observar que, en este caso, se menciona específicamente el uso del producto de lignina como combustible de horno de cal como una opción principal (columna 3, filas 12-16; columna 4, filas 1-4, reivindicación 14). Este método proporciona un producto de lignina con un contenido en sodio por debajo del 1 % de materia seca (10 kg de sodio por tonelada de materia seca), preferiblemente por debajo del 0,2 % de materia seca y lo más preferiblemente por debajo del 0,1 % de materia seca.

Habitualmente se ha propuesto H_2SO_4 como ácido para lavar lignina separada a partir de licor negro. No solo es H_2SO_4 el ácido mineral menos costoso, en términos generales, sino que además, dado que el azufre es un elemento de proceso en el procedimiento de kraft, se introducen cantidades despreciables de elementos extraños en el ciclo de recuperación química como resultado del uso de H_2SO_4. Por otro lado, la introducción de azufre altera el equilibrio de sodio-azufre en la fábrica. El resultado final es un aumento del requisito de sodio para compensar en forma de hidróxido de sodio (NaOH) o carbonato de sodio (Na_2CO_3). Habitualmente esto va acompañado de un aumento en la cantidad de ceniza de caldera de recuperación que se purga en lugar de recircularse. Por tanto, el

precio efectivo del H_2SO_4 usado para el lavado de lignina se vuelve mucho mayor que su precio de compra.

Una estrategia alternativa para minimizar la redisolución de lignina en la primera etapa de lavado de lignina es aumentar la fuerza iónica del medio de lavado acuoso, por ejemplo, añadiendo sales solubles tales como sulfato de sodio (Na_2SO_4) antes de, o junto con, la etapa de lavado. Esta estrategia se ha incorporado, por ejemplo, en los métodos descritos en los documentos de patente estadounidense 2623040 y solicitud de patente estadounidense 2008/0214796A1. En el primer documento se propone que se emplee una disolución de sal en la primera etapa de lavado expresamente con el propósito de prevenir la redisolución de lignina. En el método descrito en el segundo documento, se añade sal y/o ácido, según se necesite, a un medio de lavado empleado junto con la primera etapa de filtración (o bien diluyendo la suspensión antes de la filtración o bien llevando a cabo un lavado por desplazamiento en el filtro). La necesidad, tal como se menciona en la descripción del método, es prevenir la redisolución de lignina durante la etapa de lavado. Si se emplea más ácido, se requiere menos sal. Una desventaja de añadir sal en lugar de ácido es que se deja una cantidad mucho mayor de impureza (sal) añadida arrastrada en el material sólido tras el lavado. Cuando se busca una lignina relativamente pura, esto significa una mayor demanda de lavado adicional en comparación con la cadena de lavado correspondiente que emplea únicamente ácido en la primera etapa.

Una de las opciones de uso más atractivas para el producto de lignina es como combustible en un horno de cal de una fábrica de pasta. Combustibles fósiles adquiridos relativamente caros, tales como fueloil o gas natural, pueden sustituirse por la lignina producida de manera interna. En la técnica anterior, el contenido de sodio en material de lignina designado para su uso como combustible de horno de cal se ha mantenido a un nivel bajo. Esto concuerda con los requisitos de pureza conocidos para el lodo de cal introducido en el horno de cal. Un requisito típico de este tipo es que el contenido en álcali soluble máximo en el lodo de cal, calculado como óxido de sodio (Na_2O), es del 0,3 % del peso de la materia seca de lodo de cal. El requisito de un contenido en sodio bajo en el combustible de horno de cal ha conducido, a su vez, a la conclusión de que la lignina separada a partir del licor negro necesita lavarse exhaustivamente, por ejemplo según la secuencia tradicional presentada anteriormente, si va a usarse como combustible de horno de cal. De hecho, este ha sido el caso en todas las evaluaciones e investigaciones anteriores. Por ejemplo, en la publicación de Uloth V.C. y Wearing J.T., Pulp Paper Canada, 90(1989)10, págs. T357-T360, se menciona que se requeriría un lavado ácido en dos fases, similar al expuesto resumidamente en las etapas 3 y 4 anteriores, si fuera a usarse la lignina como combustible principal en el horno de cal. Esta conclusión se basaba, a su vez, en experiencias de funcionamiento en hornos de cal con diferentes niveles de sodio en el lodo de cal introducido en el horno. Estas experiencias se comentan en otra publicación de los mismos autores: Uloth V.C. y Wearing J.T., Pulp Paper Canada, 90(1989)9, págs. T310-T314. Se describen ensayos, en los que se sometió a prueba satisfactoriamente lignina recuperada a partir de licor negro como combustible en un horno de cal, en dos publicaciones: (1) Richardson, B., *et al*, Combustion of lignin in a pilot lime kiln, Tappi Journal, 73(12): 133-137 (1990) y (2) Berglin, N., *et al*, Experiences from feeding and co-firing of lignin powder in a lime kiln, Proc. 2010 International Chemical Recovery Conference, vol. 1, TAPPI Press, Atlanta, págs. 175-187. Los materiales de lignina empleados en todas estas pruebas se habían separado y lavado según todas las etapas 1-4 expuestas de manera resumida anteriormente.

Existe una necesidad de un método mediante el cual pueda recuperarse material de lignina, adecuado para su uso como combustible en el horno de cal de una fábrica de pasta, a partir de licor negro sin un gran consumo de ácido en el procedimiento de lavado.

Descripción de la invención

La presente invención es un nuevo método de uso de material que contiene lignina separado a partir de licor de formación de pasta kraft gastado (licor negro) acidificando en primer lugar el licor, o fracción del mismo, hasta un pH de no menos de 7 precipitando así partículas sólidas, separando partículas sólidas precipitadas a partir del líquido adjunto y después sometiendo material así separado a un determinado tipo de procedimiento de lavado. El procedimiento de lavado presenta las siguientes características esenciales:

i. se lava el material separado con un medio acuoso o medios acuosos en varias etapas de lavado,

ii. en cada etapa de lavado, el medio de lavado contiene, en forma disuelta, cantidades significativas de una o más sales de sodio añadidas, así como otros compuestos posibles, y

iii. la concentración combinada de las sales de sodio añadidas en el medio de lavado en cada etapa de lavado supera el 3 % en peso.

La lignina lavada puede secarse parcial o completamente antes de su uso. La esencia de la presente invención es que al menos parte del material que contiene lignina preparado de esta manera se usa como combustible en un horno de cal de una fábrica de pasta. Preferiblemente todas las etapas de lavado se realizan sin ninguna adición de ácido.

Tal como se mencionó anteriormente, lavar la lignina separada a partir de licor negro con disolución de sal es un

método conocido de minimizar la redisolución de lignina durante el lavado y de ese modo disminuir la cantidad de ácido requerida en comparación con el método tradicional basado en lavar con disolución ácida a pH bajo, por ejemplo pH 2, en la primera etapa de lavado. En el documento US2008/0214796A1 se divulga un ejemplo de un procedimiento que emplea disolución de sal de esta manera. En este procedimiento, las dos etapas de lavado finales se realizan con disoluciones ácidas a las que no se les han añadido sales. El objetivo de la última etapa de lavado realizada con disolución ácida diluida es desplazar las impurezas que quedan arrastradas en los sólidos tras los lavados aguas arriba realizados con disoluciones de sal y ácido. Dicho de otro modo, el objetivo es producir un material compuesto esencialmente por lignina húmeda, únicamente, con cantidades mínimas de impurezas, incluyendo las que se originan de la sal añadida en la primera etapa de lavado o dilución.

El presente método se desvía esencialmente del divulgado en el documento US2008/0214796A1, así como de toda la demás técnica anterior tal como la patente estadounidense 2623040, por emplear disoluciones de sal relativamente concentradas como medios de lavado en todas las etapas de lavado (y por tanto permitir intencionadamente que parte de las sales añadidas disueltas permanezcan arrastradas dentro de los sólidos de lignina) y después usar este material que contiene lignina que tiene un contenido en sodio excepcionalmente alto como combustible en un horno de cal de una fábrica de pasta. Con los propósitos del presente método, la concentración combinada de las sales de sodio añadidas en el medio de lavado empleado en cada etapa de lavado supera el 3 % en peso, preferiblemente supera el 5 % en peso y lo más preferiblemente supera el 10 % en peso. Habitualmente el mayor nivel de concentración empleado en el presente método corresponde al de una disolución saturada con respecto a las sales de sodio en cuestión.

En el presente método, el contenido de sodio en el material de lignina lavado es mucho mayor (normalmente un orden de magnitud mayor) que el contenido en sodio tradicionalmente permitido en combustible de horno de cal. Sorprendentemente, el material que contiene lignina preparado de la presente manera puede emplearse, no obstante, como combustible de horno de cal. Esto es una consecuencia de las formas particulares de aparición de sodio en el presente material. El razonamiento de la técnica anterior ha sido que las restricciones conocidas sobre la cantidad de sodio que puede entrar en el horno con el lodo de cal son aplicables, como tales, al combustible de horno de cal. Por ejemplo, esta ruta de deducción se expone explícitamente en las dos siguientes publicaciones relacionadas: Uloth V.C. y Wearing J.T., Pulp Paper Canada, 90(1989)9, págs. T310-T314 y Uloth V.C. y Wearing J.T., Pulp Paper Canada, 90(1989)10, págs. T357-T360.

Desde el punto de vista del procedimiento en horno de cal, los compuestos tanto que contienen sodio como que contienen azufre que entran en el horno con el lodo de cal son potencialmente problemáticos, En particular, los compuestos de sodio y azufre disueltos en el licor blanco diluido arrastrado con la piedra caliza en el lodo son propensos a provocar problemas. Dicho de otro modo, los compuestos NaOH y Na_2S, disueltos en el licor blanco diluido arrastrado, son los que son potencialmente los más problemáticos. En la actualidad el principal problema potencial de la introducción de sodio con el lodo de cal es una propensión aumentada a la acumulación de depósitos de tipo anillo en el horno. La formación de anillos reduce la disponibilidad del horno y aumenta los costes de mantenimiento. Los efectos perjudiciales de los compuestos de sodio pueden deberse a (1) la fusión de compuestos de sodio presentes en el lodo de cal y/o (2) la liberación de compuestos de sodio volátiles, tales como sodio elemental (Na) y NaOH, en la zona de alta temperatura del horno. Los compuestos de sodio volatilizados se condensan en partes más frías del horno. Se forman partículas de humos de álcali. También pueden condensarse compuestos de vapor de sodio directamente sobre el lodo de cal y/o la pared del horno. La mayoría de las partículas de humo salen del horno de cal con el gas de escape y, junto con partículas de piedra caliza arrastradas, se separan del gas de escape antes de que se descargue el gas a la atmósfera. Normalmente, las partículas de polvo separadas se recirculan directamente al horno de cal y de ese modo se aumentan los niveles de sodio dentro del horno. La extracción de polvo de horno de cal a partir del procedimiento en horno de cal, es decir la apertura parcial del circuito de polvo de cal, es una manera de restringir la acumulación de niveles de sodio dentro del horno.

El azufre introducido con el lodo de cal es problemático cuando está en una forma de la que pueden liberarse gases de azufre reducidos antes de que el lodo de cal haya alcanzado la zona de alta temperatura en el horno. Tales gases pueden salir del horno en una forma reducida y por tanto contribuir directamente a la emisión de gases de azufre reducidos a partir del horno. El azufre en el Na_2S arrastrado en el lodo de cal es la fuente dominante de azufre problemático. Dado que la cantidad de Na_2S arrastrado con respecto a la de NaOH arrastrado se establece en gran medida por la capacidad de sulfuración del licor blanco, es posible monitorizar los niveles de ambos basándose en la cantidad de álcali soluble en el lodo de cal. Tal como se indicó anteriormente, un límite recomendado típico es un contenido en álcali soluble en el lodo de cal, calculado como óxido de sodio (Na_2O), del 0,3 % del peso de materia seca de lodo de cal.

En el material que contiene lignina producido en el método de lavado incorporado en el presente enfoque, normalmente hay dos fuentes primarias de la alta cantidad de sodio en el material:

- sodio que se origina a partir de sales de sodio disueltas en el medio o medios de lavado acuosos

- sodio todavía unido a lignina.

Según el presente método, la concentración combinada de las sales de sodio añadidas en el medio de lavado empleado en cada etapa de lavado supera el 3 % en peso, preferiblemente supera el 5 % en peso y lo más preferiblemente supera el 10 % en peso. Si, por ejemplo, se emplea una disolución que contiene el 10 % en peso de sales de sodio disueltas como medio de lavado en cada una de dos etapas de lavado por resuspensión en las que el peso de medio de lavado añadido es cuatro veces el peso de materia seca de lignina, la cantidad de sodio que se origina a partir de material de sal añadido y que termina en el producto de lignina final corresponderá a un contenido en sodio del orden del 5 % de materia seca de lignina. En realizaciones preferidas del nuevo método, se emplea poco o nada de ácido cuando se lava la lignina, en cuyo caso queda algo de sodio unido a la lignina, principalmente a sus grupos funcionales carboxílicos. Al no usar ácido, el contenido de sodio unido es del orden del 2 % de la materia seca de lignina. Por tanto, el contenido en sodio total del material que contiene lignina producido tal como se describió anteriormente puede ser de aproximadamente el 7 % de materia seca de lignina. Este nivel es un orden de magnitud mayor que el nivel seleccionado como objetivo en la técnica anterior cuando va a usarse lignina como combustible de horno de cal. Por ejemplo, el método divulgado en el documento US 8252141B2 produce lignina con un contenido en sodio por debajo del 1 % de materia seca de lignina. Dado que el contenido de sodio en el material que contiene lignina producido según el presente método es mucho mayor que el contenido en sodio bajo que, según la técnica anterior, se necesita alcanzar con el fin de permitir usar lignina como combustible de horno de cal, un experto en la técnica no consideraría el presente método evidente basándose en la técnica anterior.

Las disoluciones de sal preferiblemente empleadas junto con el presente método son las que contienen Na_2SO_4 como principal, si no el único, compuesto de sal disuelto. Tal como se comentó anteriormente, los compuestos de sodio encontrados en el ciclo de recuperación química principal son, en general, perjudiciales para el procedimiento en horno de cal. Sin embargo, Na_2SO_4 no libera Na, NaOH o gases de azufre reducidos cuando se somete a las temperaturas encontradas a través de todo el horno de cal. Na_2SO_4 puede existir en forma gaseosa pero su punto de ebullición es relativamente alto: aproximadamente 1430 °C. Según el artículo, Richardson, B., *et al*, Combustion of lignin in a pilot lime kiln, Tappi Journal, 73(12): 133-137 (1990), la temperatura máxima alcanzada en la corriente de gas de un horno de cal alimentado por lignina es de aproximadamente 1250 °C. Por tanto, cuando se usa material que contiene lignina, que se ha preparado usando disoluciones de Na_2SO_4 como medios de lavado, como combustible de horno de cal, la parte principal del Na_2SO_4 en el combustible permanece en la fase condensada y termina en forma de pequeñas partículas residuales. Estas partículas se añaden a la cantidad de polvo de álcali arrastrado en los gases de combustión. Sin embargo, la presencia de Na_2SO_4 en el combustible no aumenta de manera medible la cantidad de compuestos de sodio volatilizados. Por tanto, si el efecto de potenciación de álcali sobre la formación de anillos resulta principalmente de la condensación de vapor de álcali, por ejemplo, sobre lodo de cal, Na_2SO_4 en el combustible no afectará de manera medible a la formación de anillos.

Evidentemente, si el efecto de potenciación de álcali resulta principalmente de la fusión de compuestos de álcali que entran en la corriente de lodo de cal, Na_2SO_4 contenido en el combustible no puede influir directamente en la formación de anillos. Sin embargo, cuando se recircula, como es habitual, polvo de horno de cal al horno, Na_2SO_4 en el combustible aumenta indirectamente la cantidad de compuestos de sodio en el lodo de cal y de ese modo puede potenciar indirectamente la formación de anillos. Dicho de otro modo, puede ser necesaria una extracción significativa de polvo de horno de cal a partir del procedimiento en horno de cal junto con la aplicación del presente método. Parte o la totalidad del polvo de horno de cal extraído puede recircularse al ciclo de calcio de la fábrica de pasta en una ubicación en alguna parte aguas arriba del horno de cal. Por ejemplo, el polvo puede añadirse a suspensión de lodo de cal diluida antes de la fase de eliminación de agua y lavado final o puede añadirse a la corriente de lechada de cal aguas arriba del dispositivo para separar lodo de cal a partir de licor blanco. En ambos casos, la mayor parte de los compuestos de sodio en el polvo se devolverán al ciclo de recuperación química principal de la fábrica. En resumen, abriendo el circuito de polvo de horno de cal hasta el grado necesario, pueden mantenerse al mínimo los impactos de Na_2SO_4 en el combustible sobre la formación de anillos. Tal como se mencionó anteriormente, Na_2SO_4 no libera gases reducidos y por tanto no se añade de manera medible a la cantidad de compuestos de azufre problemáticos que entran en el horno.

La ceniza volante procedente de una caldera de recuperación química de una fábrica de pasta, por ejemplo en forma de polvo recogido mediante un precipitador electrostático, es la fuente evidente de sales de sodio para su aplicación en una etapa de lavado de lignina que emplea una disolución de una o más sales de sodio como medio de lavado. El componente dominante de la ceniza volante de caldera de recuperación es Na_2SO_4, mientras que el siguiente compuesto más prevalente es Na_2CO_3. La ceniza también contiene pequeñas cantidades de elementos no de proceso tales como cloro y potasio. El contenido de Na_2SO_4 está normalmente en el intervalo del 65-90 %, mientras que el de Na_2CO_3 está normalmente en el intervalo del 5-20 %. Aunque Na_2CO_3 no existe en forma gaseosa y por tanto no puede volatilizarse como tal, parte del mismo puede reducirse mediante carbono durante la combustión del combustible de lignina y de ese modo convertirse en Na volátil. Sin embargo, en la práctica, el grado de liberación de sodio a partir de Na_2CO_3 es pequeño porque, entre otras cosas, la lignina y Na_2CO_3 están presentes como fases separadas dentro del material de lignina. Por tanto, al igual que Na_2SO_4 en el combustible, la parte principal de cualquier Na_2CO_3 en el combustible permanece en la fase condensada y termina en pequeñas partículas residuales. La ceniza volante de caldera de recuperación es por tanto un material de sal adecuado para su uso junto con el presente método.

En el procedimiento de recuperación de kraft normal, una parte significativa, si no la totalidad, de la ceniza volante

se recircula a la corriente de licor negro y por tanto vuelve a introducirse en el horno de la caldera de recuperación. Los filtrados de las etapas de separación y lavado de lignina también se recirculan normalmente a la corriente de licor negro principal, habitualmente a ubicaciones en la planta de evaporación de la fábrica. Por tanto, si se emplea una disolución de sal preparada a partir de ceniza volante de caldera de recuperación para lavar lignina, la sal se proporciona, en efecto, con propósitos de lavado prácticamente a un coste nulo. En lugar de recircularse directamente a la corriente de licor negro, la sal se recircula a través de una o más etapas de lavado de lignina. Obsérvese que, siempre que la cantidad de ceniza volante de caldera de recuperación necesaria para el lavado de lignina sea menor que la cantidad total recirculada, lo cual es, de hecho, altamente probable, el uso de ceniza volante de caldera de recuperación para el lavado de lignina no altera el equilibrio de sodio-azufre de la fábrica. Por los motivos anteriores, la ceniza volante de caldera de recuperación es el material de sal más preferido para su uso junto con el presente método.

Parte del sodio restante unido a lignina también puede liberarse durante la combustión de la lignina. Basándose en información sobre el comportamiento de sodio durante la combustión de licor negro, puede deducirse que el sodio unido a lignina se convierte en primer lugar en Na_2CO_3, tras lo cual parte del Na_2CO_3 se reduce mediante carbono para formar Na volátil. Sin embargo, el grado de liberación de sodio según este mecanismo es relativamente pequeño. Por ejemplo, en el caso de combustión de licor negro, solo se libera aproximadamente el 10 % de todo el sodio de licor negro.

Por tanto, de manera global, cuando se emplea ceniza volante de caldera de recuperación como sal añadida en el procedimiento de lavado aplicado en el presente método, el material que contiene lignina resultante puede emplearse como combustible principal en un horno de cal en una fábrica de pasta a pesar del hecho de que se introduce mucho más sodio en el horno con el combustible de lo que se permite que se introduzca con el lodo de cal.

En muchas fábricas de pasta se emplea Na_2SO_4 como producto químico constituyente. Evidentemente, esta sal constituyente puede aprovecharse en el presente método. También se encuentran altas concentraciones de Na_2SO_4 en determinadas corrientes acuosas internas de algunas fábricas de pasta. Puede ser posible emplear tales corrientes, o bien como tales o bien como aditivos, en el presente método.

El material que contiene lignina preparado según el presente método contiene algo de azufre unido a la matriz de lignina. Este también es el caso para lignina producido según el método convencional, es decir según las etapas 1-4 expuestas de manera resumida anteriormente. Dicho de otro modo, a diferencia del caso de sodio, este azufre unido no puede liberarse empleando ácido junto con lavado de la lignina. Cualquier compuesto de azufre reducido liberado a partir de combustible que entra en el horno en el extremo caliente se oxida completa o casi completamente para dar dióxido de azufre (SO_2) y por tanto es menos problemático que los liberados a partir de la corriente de lodo de cal. Esto se ha verificado en pruebas de horno de cal en las que se ha alimentado satisfactoriamente como combustible lignina producida de la manera convencional (Berglin, N., *et al*, Experiences from feeding and co-firing of lignin powder in a lime kiln, Proc. 2010 International Chemical Recovery Conference, vol. 1, TAPPI Press, Atlanta, págs. 175-187).

Los métodos conocidos de recuperación de lignina a partir de licor negro para su uso como combustible de horno de cal emplean una cantidad significativa de ácido, habitualmente H_2SO_4, en el procedimiento de lavado de lignina. Estos métodos o bien se basan totalmente en el procedimiento tradicional expuesto de manera resumida anteriormente (etapas 1-4) o bien, además, incorporan lavado inicial con disolución de sal tal como se divulga, por ejemplo, en el documento US2008/0214796A1. En este último caso, tal como se reconoce en ese documento de patente, todavía se requiere una cantidad significativa de ácido (aunque menos que la requerida en el método tradicional) en la siguiente etapa de lavado. Se requiere ácido con el fin de evitar una redisolución principal de lignina cuando se desplazan sales que quedan arrastradas dentro de los sólidos de lignina tras la primera etapa de lavado. Dado que, en el presente método, no hay necesidad de desplazar sales arrastradas que se originan a partir de las sales añadidas en las etapas de lavado, el uso de ácido en la secuencia de lavado es innecesario y puede evitarse totalmente en el presente método. Esto constituye una ventaja económica muy sustancial para el presente método con respecto a métodos conocidos, particularmente cuando ceniza volante de caldera de recuperación es la sal empleada en el presente método.

En una realización de la invención, todo el material que contiene lignina producido en una fábrica de pasta según el presente método se emplea como combustible en un horno de cal de la fábrica.

En otra realización de la invención, todo el material que contiene lignina producido en una fábrica de pasta según el presente método se usa como uno de varios combustibles empleados en un horno de cal de la fábrica.

En aún otra realización de la invención, una parte del material que contiene lignina producido en una fábrica de pasta según el presente método se emplea como combustible en un horno de cal de la fábrica.

En aún otra realización de la invención, una parte del material que contiene lignina producido en una fábrica de pasta según el presente método se emplea como combustible en un horno de cal de la fábrica y el resto del material se lava adicionalmente en una o más etapas, emprendiéndose al menos una de las etapas en condiciones ácidas,

con el fin de reducir el contenido en sodio del resto del material que contiene lignina.

En aún otra realización de la invención, parte o la totalidad del material que contiene lignina producido en una fábrica de pasta según el presente método se emplea como combustible en un horno de cal de otra fábrica de pasta.

El presente nuevo método se describe en más detalle con referencia a los dibujos, la figura 1 y la figura 2, que representan, cada una, una realización de la invención. Los números y letras en la figura 1 y la figura 2 se refieren a las siguientes corrientes y fases de procesamiento:

1. Material que contiene lignina separado a partir de licor negro acidificado

2. Suspensión formada en la etapa de lavado

3. Torta de filtro

4. Filtrado

5. Ceniza volante de caldera de recuperación

6. Agua

7. Disolución acuosa de ceniza volante de caldera de recuperación

8. Suspensión formada en la etapa de lavado

9. Torta de filtro

10. Filtrado

11. Material que contiene lignina parcialmente secado para su uso como combustible de horno de cal

12. Torta de filtro

13. Torta de filtro

14. H_2SO_4 concentrado

15. Suspensión formada en la etapa de lavado

16. Torta de filtro

17. Filtrado

18. Agua

19. Suspensión formada en la etapa de lavado

20. Torta de filtro

21. Filtrado

22. Material que contiene lignina parcialmente secado que tiene un contenido en sodio menor que el material (corriente 11 anterior) usado como combustible de horno de cal

A. Recipiente de lavado por resuspensión

B. Dispositivo de filtración, con posibles dispositivos auxiliares para potenciar la eliminación de agua

C. Recipiente de lavado por resuspensión

D. Dispositivo de filtración, con posibles dispositivos auxiliares para potenciar la eliminación de agua

E. Secador

F. Recipiente de disolución

G. Recipiente de lavado por resuspensión

H. Dispositivo de filtración, con posibles dispositivos auxiliares para potenciar la eliminación de agua

I. Recipiente de lavado por resuspensión

J. Dispositivo de filtración, con posibles dispositivos auxiliares para potenciar la eliminación de agua

K. Secador

La realización representada en la figura 1 emplea un esquema de lavado a contracorriente en dos etapas. El filtrado (10) que sale de la segunda etapa de lavado se recircula al primer recipiente (A) de lavado para usarse como medio de lavado en la primera etapa de lavado. En esta realización, ambas etapas de lavado emplean el principio de lavado por resuspensión. El material (1) alimentado al procedimiento de lavado se ha obtenido acidificando en primer lugar licor de formación de pasta alcalino gastado y después separando las partículas así precipitadas a partir del licor. La filtración es el método de separación habitual, en cuyo caso el material (1) de alimentación está en forma de una torta de filtro húmeda. Este material se resuspende con filtrado (10) recirculado en el primer recipiente (A) de lavado. La suspensión (2) formada en el recipiente (A) de lavado se conduce a un dispositivo (B) de filtración. El filtrado (4) se devuelve al ciclo de recuperación química de la fábrica. Por ejemplo, se añade a la corriente de licor negro principal en una ubicación en la planta de evaporación de licor negro. En el segundo recipiente (C) de lavado, la torta (3) de filtro producida en la primera etapa de lavado se resuspende con disolución (7) de lavado preparada disolviendo ceniza (5) volante de caldera de recuperación en agua (6) en el recipiente (F) de disolución. La suspensión (8) formada en el recipiente (C) de lavado se conduce a un dispositivo (D) de filtración. El filtrado (10) se recircula al primer recipiente (A) de lavado para emplearse como medio de lavado en el mismo. La cantidad de ceniza (5) volante añadida es tal que la concentración combinada de compuestos de sodio añadidos tanto en el medio (10) de lavado empleado en la primera etapa de lavado como en el medio (7) de lavado empleado en la segunda etapa de lavado supera el 3 % en peso, preferiblemente supera el 5 % en peso y lo más preferiblemente supera el 10 % en peso. La torta (9) de filtro de la segunda etapa se seca parcialmente en el secador (E) y el material (11) que contiene lignina parcialmente secado se usa como combustible en el horno de cal de la fábrica de pasta. No se emplea ácido en el procedimiento de lavado de la figura 1, lo cual significa ahorros de coste principales en comparación con los costes del procedimiento de lavado de lignina convencional (etapas 3 y 4 expuestas de manera resumida anteriormente).

En la realización representada en la figura 2, solo parte del material que contiene lignina preparado según el presente método se usa como combustible en el horno de cal de la fábrica de pasta. El resto se lava adicionalmente para reducir el contenido de sodio en el material y por tanto ampliar la gama de aplicaciones posibles para el material. Por ejemplo, material que contiene lignina que se ha lavado adicionalmente puede venderse fuera de la fábrica de pasta. El procedimiento en el que se lava adicionalmente el material que contiene lignina sigue las etapas 3 y 4 del procedimiento de recuperación de lignina convencional expuesto de manera resumida anteriormente. Se emplea un esquema de lavado a contracorriente en dos etapas y se emplea el principio de lavado por resuspensión en cada etapa. La disolución de lavado gastada, el filtrado (17), de esta segunda sección de lavado se recircula al recipiente (F) de disolución en la primera sección de lavado de modo que el procedimiento de lavado completo de la realización de la figura 2 se lleva a cabo a contracorriente. La disolución de lavado gastada neta de todo el procedimiento es el filtrado (4) del primer dispositivo (B) de filtración.

Haciendo ahora referencia a la figura 2, una torta (9) de filtro, preparada separando material que contiene lignina a partir de licor negro acidificado y lavándolo con el método aplicable a la presente invención, se divide en dos corrientes (12, 13). Como en la realización de la figura 1, una torta (12) de filtro se seca parcialmente en el secador (E) y el material (11) que contiene lignina parcialmente secado se usa como combustible en el horno de cal de la fábrica de pasta. Una torta (13) de filtro se resuspende con filtrado (21) recirculado y H_2SO_4 (14) concentrado en el recipiente (G) de lavado por resuspensión. El valor de pH final alcanzado en esta etapa de lavado es de aproximadamente 2. La suspensión (15) formada en el recipiente (G) de lavado se conduce a un dispositivo (H) de filtración. El filtrado (17) se conduce al recipiente (F) de disolución. La torta (16) de filtro se resuspende con agua (18) en el recipiente (I) de lavado por resuspensión. La suspensión (19) formada en este recipiente se conduce al dispositivo (J) de filtración. El filtrado (21) se recircula al recipiente (G) de lavado por resuspensión. La torta (20) de filtro se seca parcialmente en el secador (K) proporcionando un material (22) que contiene lignina que tiene un contenido en sodio menor que el del material (11) empleado como combustible de horno de cal. Tal como se indica en la figura 2, los equipos empleados en la segunda sección de lavado (parte inferior de la figura 2) son, en general, de menor tamaño que los equipos correspondientes en la primera sección de lavado (parte superior de la figura 2) debido a la menor cantidad de material de lignina gestionada en la segunda sección de lavado. La realización representada en la figura 2 consume evidentemente menos H_2SO_4 que lo haría un procedimiento correspondiente en el que se aplicara el procedimiento de lavado de lignina convencional (etapas 3 y 4 expuestas de manera resumida anteriormente) a todo el material (1) de lignina inicialmente separado del licor negro.

Variantes de estas realizaciones incluyen las que emplean los mismos esquemas de lavado de múltiples etapas pero empleando una o más de las etapas de lavado el principio de lavado por desplazamiento en vez del principio de

lavado por resuspensión. Por ejemplo, las segundas etapas de lavado en las secuencias de lavado en dos etapas mostradas en las figuras 1 y 2 pueden llevarse a cabo como lavados por desplazamiento en los dispositivos de filtración empleados en las primeras etapas, eliminando por tanto los recipientes de lavado por resuspensión y los dispositivos de filtración de las segundas etapas. En otras variantes, la primera, y posiblemente única, etapa de lavado se lleva a cabo como lavado por desplazamiento con el dispositivo de separación, normalmente un dispositivo de filtración, que se emplea para la separación inicial de partículas precipitadas en la etapa de acidificación de licor negro. Como resultado, ya no se necesitan el recipiente de lavado por resuspensión y el dispositivo de filtración requerido para una primera etapa de lavado que emplea el principio de lavado por resuspensión (por ejemplo como en las figuras 1 y 2). Tal como se divulga en el documento US2008/0214796A1, también puede usarse una disolución de sal para diluir la suspensión de partículas precipitadas antes de la primera etapa de separación. Esto disminuye evidentemente la cantidad de lavado requerido tras la etapa de separación.

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

REIVINDICACIONES

1. Método de uso de material que contiene lignina separado a partir de licor de formación de pasta kraft gastado mediante (a) acidificar el licor, o fracción del mismo, hasta un pH de no menos de 7 precipitando así partículas sólidas, (b) separar partículas sólidas precipitadas a partir del líquido adjunto y (c) someter material así separado a un procedimiento de lavado en el que:

   i. se lava material separado con un medio acuoso o medios acuosos en varias etapas de lavado,

   ii. en cada etapa de lavado, el medio de lavado acuoso contiene, en forma disuelta, cantidades significativas de una o más sales de sodio añadidas, así como otros compuestos posibles, y

   iii. la concentración combinada de las sales de sodio añadidas en el medio de lavado en cada etapa de lavado supera el 3 % en peso;

   en el que, tras un posible secado parcial o completo, al menos parte del material que contiene lignina lavado se usa como combustible en un horno de cal de una fábrica de pasta.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la concentración combinada de las sales de sodio añadidas en el medio de lavado en cada etapa de lavado supera el 5 % en peso y preferiblemente supera el 10 % en peso.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que no se añade ácido a ninguna de las etapas de lavado.

4. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que sulfato de sodio es la sal de sodio añadida o es una de las sales de sodio añadidas.

5. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que una fuente de sales de sodio añadidas disueltas en el medio o medios de lavado acuosos es ceniza volante procedente de una caldera de recuperación química de una fábrica de pasta.

6. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que una fuente de sales de sodio añadidas disueltas en el medio o medios de lavado acuosos es una corriente acuosa interna existente en la fábrica de pasta.

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que parte del material que contiene lignina lavado se usa como combustible en un horno de cal de una fábrica de pasta mientras que la otra parte se lava adicionalmente en una o más etapas, emprendiéndose al menos una de las etapas en condiciones ácidas, con el fin de reducir el contenido en sodio de esta otra parte del material que contiene lignina.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que al menos parte del polvo separado del gas de escape del horno de cal no se recircula directamente al horno de cal.

9. Método según la reivindicación 8, en el que al menos parte del polvo que no se recircula directamente al horno de cal se recircula al ciclo de calcio de la fábrica de pasta en una ubicación en alguna parte aguas arriba del horno de cal.

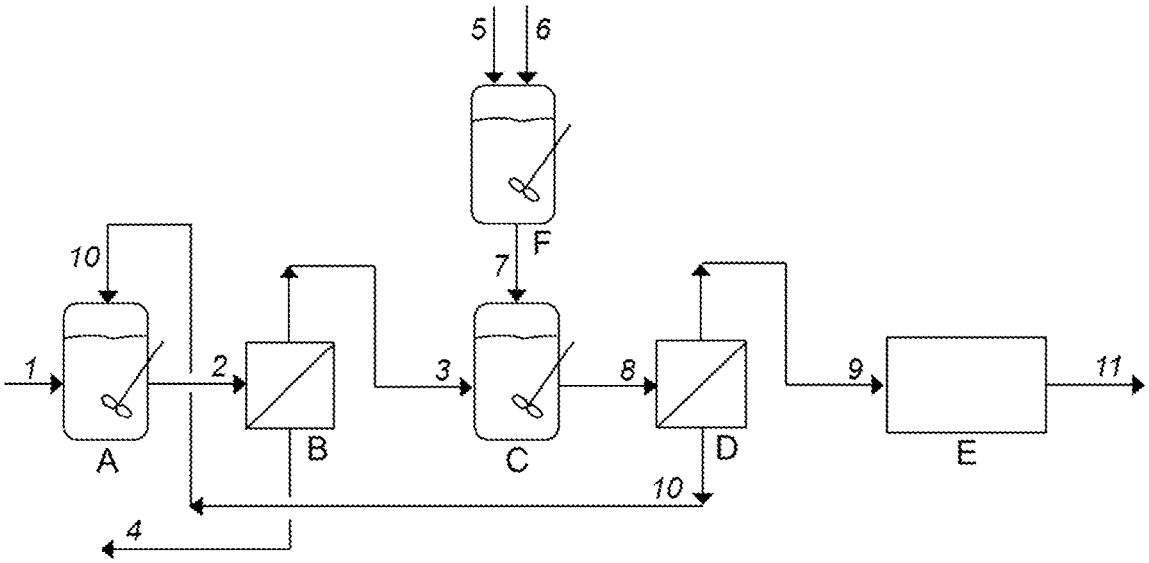
5
6
F
7
10
1
2
3
8
9
11
A
B
C
D
E
10
4

FIG. 1

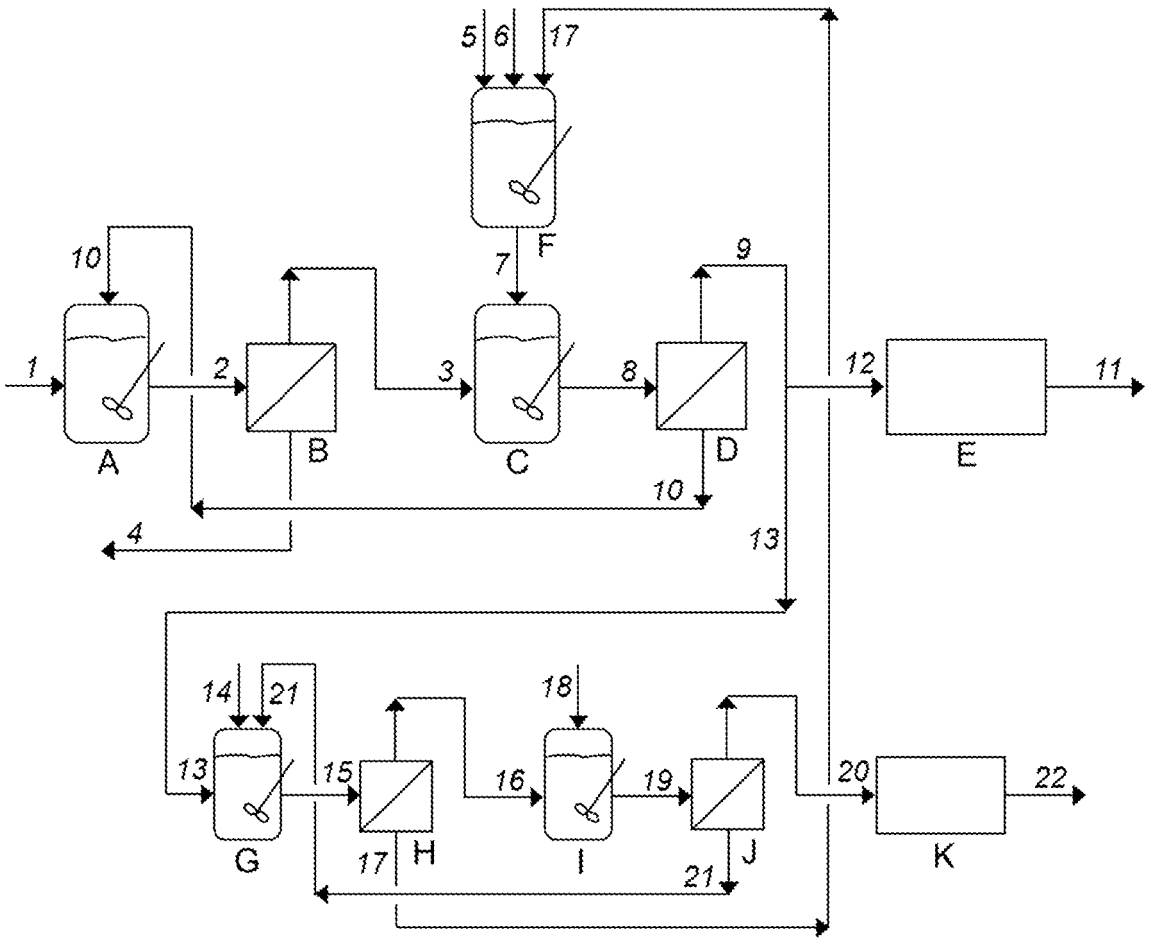
5
6
17
F
7
9
10
1
2
3
8
12
11
A
B
C
D
E
10
4
13
14
21
18
13
15
16
19
20
22
G
17
H
I
21
J
K

FIG. 2