

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 414**

51 Int. Cl.:

D21C 3/22 (2006.01)

D21H 17/65 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2015 PCT/FI2015/050499**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16009113**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2015 E 15744621 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3169844**

54 Título: **Método para prevenir la formación de incrustaciones**

30 Prioridad:

15.07.2014 FI 20145674

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

04.06.2019

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**CAMPBELL, CLAYTON;
ATKINSON, JAMES;
ZANIEWSKI, ARKADIUSZ;
KOLARI, MARKO y
EKMAN, JAAKKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 715 414 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 prevenir la formación de incrustaciones

5 La presente invención se refiere a un método para prevenir la formación de incrustaciones en superficies del procedimiento en el procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares según el preámbulo de la reivindicación independiente adjunta.

Las incrustaciones denotan la formación de depósitos inorgánicos en las superficies del procedimiento, y es a menudo un problema grave en los procedimientos industriales ricos en agua, tales como la fabricación de papel y cartón. En la fabricación de papel y cartón, especialmente la tendencia reciente hacia la circulación cerrada del agua del procedimiento ha incrementado los problemas relacionados con la formación de incrustaciones.

10 Uno de los compuestos más comunes que forman incrustaciones en la fabricación de papel y cartón es el carbonato de calcio. El carbonato de calcio se usa comúnmente como carga en la pasta así como pigmento mineral en las composiciones de revestimiento. Cuando se usan fibras recicladas y desechos de fabricación del procedimiento como materia prima de fibra, los niveles de carbonato de calcio se incrementan en los flujos del procedimiento, así como el riesgo de formación de incrustaciones de carbonato de calcio en las superficies del procedimiento.

15 Los problemas de incrustaciones normalmente se resuelven añadiendo diferentes agentes antiincrustaciones o inhibidores de incrustaciones a los flujos de agua del procedimiento. Los compuestos antiincrustaciones típicos son, por ejemplo, diferentes fosfonatos y policarboxilatos. Sin embargo, existe una necesidad constante de nuevos métodos y compuestos efectivos para reducir la formación de incrustaciones en la fabricación de papel y cartón.

20 El documento WO 2013/098478 describe un método para la prevención del crecimiento microbiano en aguas del procedimiento, en el que se añaden iones aluminio antes o con la adición de por lo menos un perácido.

El documento WO 01/09434 describe un método para inhibir el depósito de material pegajoso sobre un fieltro de fábrica de papel usado en el procesado de suspensión de pasta papelera en forma de láminas que comprende aplicar al fieltro de fábrica de papel por lo menos un polímero catiónico y por lo menos un tensioactivo no iónico que tiene un HLB de alrededor de 11 a 14.

25 El documento WO 02/098803 describe composiciones y método para mejorar la inhibición de la formación de incrustaciones de sal de calcio en las condiciones encontradas en procedimientos de formación de pasta papelera química en los que se mezcla una cantidad efectiva de fosfonatos seleccionados o sus mezclas con el líquido negro recuperado del digestor.

30 El documento WO 03/092919 describe métodos de limpiar y desinfectar simultáneamente un sistema de agua industrial. Se añaden compuestos seleccionados de sales alcalinas de clorito, clorato y sus mezclas y un ácido al sistema de agua industrial y se deja circular durante varias horas. La reacción de sales alcalinas de clorito y clorato y ácido produce dióxido de cloro in situ.

El documento JP 2008100161 describe un método para retirar periódicamente incrustaciones de calcio depositadas en una conducción de drenaje y recogida de lixiviado instalada en un lugar de eliminación final.

35 Un objetivo de esta invención es minimizar o incluso eliminar totalmente las desventajas existentes en la técnica anterior.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método efectivo y seguro para prevenir la formación de incrustaciones en las superficies del procedimiento en la fabricación de papel y cartón.

40 Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método respetuoso con el medio ambiente para evitar la formación de incrustaciones en las superficies del procedimiento en la fabricación de papel y cartón.

Estos objetivos se logran con una invención que tiene las características que se presentan a continuación en las partes caracterizantes de las reivindicaciones independientes.

Algunas de las realizaciones preferidas de la invención se presentan en las reivindicaciones independientes.

45 El método típico según la presente invención para prevenir la formación de incrustaciones en las superficies del procedimiento en el procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares usa ácido perfórmico como agente antiincrustaciones.

50 Ahora se ha encontrado que la adición de ácido perfórmico previene, o por lo menos disminuye, la formación de incrustaciones en las superficies de procedimiento en la fabricación de papel y cartón. Los resultados que se han obtenido en las fábricas de papel que sufren graves problemas de incrustaciones han sido inesperadamente buenos. Es muy sorprendente que incluso pequeñas cantidades de ácido perfórmico puedan reducir y prevenir con éxito la formación de incrustaciones. Además, el ácido perfórmico es un producto de reacción del ácido fórmico y el peróxido de hidrógeno y es totalmente biodegradable y seguro respecto a la corrosión. De este modo, su uso como agente

antiincrustaciones es ventajoso, ya que no daña el medio ambiente ni el equipo del procedimiento.

5 El ácido per fórmico, CH_2O_3 , se usa en la invención en forma de una disolución acuosa. Típicamente, el ácido per fórmico tiene una concentración de por lo menos 10%, calculada como peso a volumen, típicamente alrededor de 13.5%, calculada como peso a volumen. Preferentemente, la disolución acuosa de ácido per fórmico se usa como una disolución en equilibrio que comprende ácido per fórmico, ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.

10 El ácido per fórmico se puede añadir al agua de proceso del procedimiento de fabricación de papel o cartón en por lo menos una localización del procedimiento, que comprende el cajón de la máquina, el cajón de mezcla, el canal de agua blanca, el silo de alambre, el circuito de circulación corta, el depósito de almacenamiento de agua blanca, el sistema de recuperación de fibra y/o sistema de agua de lavado. También es posible añadir ácido per fórmico al agua del procedimiento en varias localizaciones diferentes, seleccionadas de las localizaciones indicadas anteriormente.

15 Una unidad de preparación para el ácido per fórmico, que es apropiada para su uso en la presente invención ha sido diseñada por Kemira Oyj, Finlandia. De este modo, el ácido per fórmico se puede preparar en las inmediaciones de la localización del procedimiento donde se añade al agua del procedimiento. Esto garantiza la alta eficiencia química del ácido per fórmico. El ácido per fórmico se lleva a la localización del procedimiento por medio de conexiones apropiadas y se alimenta a un flujo deseado de agua del procedimiento usando medios de alimentación apropiados.

20 Preferentemente, el ácido per fórmico se usa durante el procedimiento normal de fabricación de papel o cartón, no solo durante las paradas de limpieza para limpiar las superficies del procedimiento. Esto quiere decir que la adición del ácido per fórmico puede ser continua, es decir, el ácido per fórmico se añade continuamente al agua del procedimiento en por lo menos una localización del procedimiento durante el procedimiento de fabricación de papel o cartón. Alternativamente, se puede añadir ácido per fórmico al agua del procedimiento en un período de tiempo especificado en intervalos de tiempo predeterminados.

25 La adición de ácido per fórmico puede estar completamente automatizada. Es posible que haya por lo menos un sensor que detecte la cantidad de ácido per fórmico en el agua del procedimiento, y la adición del ácido per fórmico se puede ajustar automáticamente según la información obtenida de por lo menos un sensor. Según una realización, la concentración de ácido per fórmico en el agua del procedimiento se detecta de manera continua o en intervalos predeterminados, y la adición de ácido per fórmico se ajusta automáticamente según la información obtenida acerca de la concentración. Este tipo de sistema mejora el control de la cantidad añadida y garantiza la concentración efectiva apropiada de ácido per fórmico en el agua del procedimiento.

30 El ácido per fórmico se puede añadir al agua del procedimiento sin filtrar y/o al agua de nueva aportación que entra en el procedimiento. También es posible añadir ácido per fórmico al agua del procedimiento filtrada.

35 La cantidad de ácido fórmico necesaria para obtener un efecto antiincrustaciones positivo es baja, lo que es ventajoso para la economía del procedimiento general. La adición del ácido per fórmico puede estar en el intervalo de 0.1 a 150 mg/l, preferentemente de 0.3 a 100 mg/l, más preferentemente de 0.5 a 50 mg/l, incluso más preferentemente de 0.7 a 20 mg/l. Estos valores se dan como la concentración final de ácido per fórmico en el flujo del procedimiento. Esto quiere decir que si se añade el ácido per fórmico al agua del procedimiento en varias localizaciones diferentes, la adición en una localización puede ser más baja que la definida anteriormente, con tal de que la cantidad de adición final esté dentro de los intervalos definidos anteriormente.

40 Típicamente, el pH del agua del procedimiento es > 7 , preferentemente > 7.3 , más preferentemente en el intervalo de 7.5 a 8.5, antes de la adición del ácido per fórmico al flujo de agua del procedimiento. Se ha observado que la adición del ácido per fórmico no cambia significativamente el pH del agua del procedimiento, es decir, el pH del agua del procedimiento permanece en el mismo nivel después de la adición del ácido per fórmico al agua del procedimiento. Esto quiere decir también que el efecto antiincrustaciones, que se obtuvo con la presente invención, no es el resultado de una reducción del pH, sino que tiene alguna otra base, que aún no se entiende completamente. Según una realización preferible de la invención, el valor del pH del agua del procedimiento cambia menos de 1, preferentemente menos de 0.5, más preferentemente menos de 0.3, unidades de pH después de la adición de ácido per fórmico. Esto quiere decir que la diferencia entre el valor del pH del agua del procedimiento antes y después de la adición del ácido per fórmico es menos de 1, preferentemente menos de 0.5, más preferentemente menos de 0.3, incluso más preferentemente menos de 0.2, unidades de pH.

50 Según una realización preferible de la invención, el ácido per fórmico se usa especialmente para prevenir la formación de incrustaciones de carbonato de calcio. Las incrustaciones de calcio es un problema común en la fabricación de papel y cartón, especialmente en la fabricación de tipos de papel revestido, así como en la fabricación de papel o cartón, en la que se usan como materia prima fibras recicladas y/o desechos de fabricación. La presente invención es ventajosa para los procedimientos de fabricación de papel o cartón, en los que la concentración de calcio en el agua del procedimiento en circulación está en el intervalo de 100-1000 mg/l, preferentemente 200-800 mg/l, más preferentemente 400-600 mg/l.

Según una realización, la invención es apropiada para el procedimiento de fabricación, que usa una pasta de fibra, que comprende por lo menos 50% en peso, preferentemente por lo menos 75% en peso de material de fibra reciclada, calculado en base al peso de fibra seca. Por ejemplo, el material de fibra puede comprender 50-100% en

peso, preferentemente 65-100% en peso, más preferentemente 75-100% en peso, de material de fibra reciclada, calculado en base al peso de fibra seca.

5 Según otra realización, la invención es apropiada para el procedimiento de fabricación, que usa una pasta de fibra, que comprende 100% en peso de material de fibra reciclada. Según otra realización más, la invención es apropiada para el procedimiento de fabricación, que usa una pasta de fibra, que comprende 100% en peso de material de fibra virgen.

10 Como se describe, el ácido per fórmico previene o disminuye efectivamente la formación de incrustaciones. Es posible que el procedimiento de fabricación esté libre de etapas de lavado con ácido. Convencionalmente, las superficies del procedimiento se limpian de incrustaciones y depósitos formados usando un lavado con ácido, que se realiza de vez en cuando. Cuando se emplea la presente invención, no hay necesidad de lavados con ácido separados, y el procedimiento puede estar completamente libre de lavados con ácido. Esto ahorra tiempo y proporciona un procedimiento de producción más efectivo.

15 También se ha observado que el ácido per fórmico es incluso capaz de retirar las incrustaciones de carbonato antiguas de las superficies del procedimiento. Esto produce un control significativo de las incrustaciones y una mejora de la limpieza, lo cual es sorprendente, ya que el efecto no se basa en la reducción del pH del agua del procedimiento en circulación.

20 El ácido per fórmico se puede usar como agente antiincrustaciones en la fabricación de papel de impresión, papel de escribir, papel de embalaje o papel tisú, preferentemente papel tisú. Típicamente, el papel tisú puede tener un gramaje en el intervalo de 10 a 40 g/m², preferentemente de 15 a 35 g/m². Además, según una realización, el ácido per fórmico se puede usar como agente antiincrustaciones en la fabricación de tipos de papel o cartón revestido o no revestido, preferentemente en la fabricación de tipos de papel o cartón no revestido.

25 Según una realización de la presente invención, el ácido per fórmico se usa como un agente antiincrustaciones para prevenir la formación de incrustaciones en las superficies del procedimiento, que se seleccionan de superficies de máquina de papel, superficies de rodillos, telas del procedimiento, alambres y/o fieltros. Se ha observado que la permeabilidad de los alambres y/o fieltros del procedimiento se mejora más cuando se usa ácido per fórmico como agente antiincrustaciones.

Experimental

Algunas realizaciones de la invención se describen en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Ensayo a gran escala en una máquina de tisú

30 Una máquina de tisú en Europa Occidental está produciendo tipos de tisú a partir de pasta papelera 100% destintada. La máquina estaba experimentando graves problemas de suciedad en el producto de tisú final debido a las extensas incrustaciones de carbonato en las superficies del procedimiento. Se raspó una muestra de incrustaciones duras de las superficies de la máquina y se analizó que contenían 96.8% de carbonato de calcio.

35 Se dosificó ácido per fórmico en el canal de agua blanca, en el cajón de la máquina y en un sistema de recuperación de fibra de la máquina, es decir, solo en circuitos de agua en circulación del procedimiento. No se realizó ninguna adición de ácido per fórmico en el flujo de desechos de fabricación u otros sistemas de almacenamiento. Durante el período del experimento, las inspecciones visuales mostraron que se redujeron las incrustaciones y que se podían omitir los lavados con ácido regulares anteriores de la máquina.

40 Los datos de pH del agua del procedimiento antes del experimento se recogieron en tres días diferentes durante los cinco meses anteriores al tratamiento con ácido per fórmico. Los datos durante el tratamiento con ácido per fórmico se recogieron en alrededor de 40 días separados durante los primeros nueve meses del tratamiento. La Tabla 1 muestra que el pH medio del sistema de fabricación de papel se incrementó después de que comenzó el tratamiento con ácido per fórmico. Esto demuestra que el efecto sorprendente de la reducción de las incrustaciones de carbonato debida al ácido per fórmico no se debió a la reducción del pH del sistema.

45 Tabla 1. pH antes y durante el tratamiento con ácido per fórmico.

	pH medio	
	Antes del tratamiento	Durante el tratamiento
Cajón de pasta final	7.1	7.5
Cajón de la máquina	7.0	7.4
Cajón de entrada	7.4	7.9
Agua blanca	7.5	8.1

ES 2 715 414 T3

	pH medio	
	Antes del tratamiento	Durante el tratamiento
Sistema 1 de recuperación de fibra, alimentación	7.4	7.7
Sistema 1 de recuperación de fibra, filtrado transparente	7.2	7.6
Sistema 2 de recuperación de fibra, alimentación	7.5	8.0
Sistema 2 de recuperación de fibras, filtrado transparente	7.2	8.0
Media	7.3	8.0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para prevenir o disminuir la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en superficies del procedimiento en el procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares, en el que el pH del agua del procedimiento es > 7 , caracterizado por usar ácido per fórmico como un agente antiincrustaciones, por lo que el valor del pH del agua del procedimiento cambia menos de 1 unidad de pH después de la adición de ácido per fórmico.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por añadir ácido per fórmico al agua del procedimiento por lo menos en una localización del procedimiento que comprende el cajón de la máquina, cajón de mezcla, canal de agua blanca, silo de alambre, bucle de circulación corta, depósito de almacenamiento de agua blanca, sistema de recuperación de fibra y/o sistema de agua de lavado.
- 10 3. Un método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por añadir ácido per fórmico al agua del procedimiento sin filtrar y/o agua de nueva aportación que entra en el procedimiento.
4. Un método según la reivindicación 1, 2, o 3, caracterizado por añadir ácido per fórmico continuamente al agua del procedimiento en por lo menos una localización del procedimiento.
- 15 5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por el hecho de que el pH del agua del procedimiento es > 7.3 , más preferentemente 7.5-8.5.
6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por el hecho de que el valor del pH del agua del procedimiento cambia menos de 0.5, más preferentemente menos de 0.3 unidades de pH después de la adición de ácido per fórmico.
- 20 7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por el hecho de que la adición del ácido per fórmico está en el intervalo de 0.1-150 mg/l, preferentemente 0.3-100 mg/l, más preferentemente 0.5-50 mg/l, incluso más preferentemente 0.7-20 mg/l.
8. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la concentración de calcio en el agua circulante está en el intervalo de 100-1000 mg/l, preferentemente 200-800 mg/l, más preferentemente 400-600 mg/l.
- 25 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por el hecho de que el procedimiento está libre de etapas de lavado con ácido.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado por el hecho de que se detecta la concentración de ácido per fórmico en el agua del procedimiento, y la adición de ácido per fórmico se ajusta automáticamente según la información obtenida acerca de la concentración.
- 30 11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por usar ácido per fórmico como agente antiincrustaciones en la fabricación de papel de impresión, papel de escritura, papel de embalaje o papel tisú, preferentemente papel tisú.
12. Un método según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el papel tisú tiene un gramaje en el intervalo de 10-40 g/m², preferentemente 15-35 g/m².
- 35 13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado por el hecho de que el procedimiento de fabricación usa una pasta de fibra, que comprende por lo menos 50%, preferentemente por lo menos 75% en peso de material de fibra reciclada, calculado en base al peso de fibra seca.
- 40 14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizado por usar ácido per fórmico como agente antiincrustaciones para prevenir la formación de incrustaciones en superficies del procedimiento que se seleccionan de superficies de la máquina de papel, superficies de rodillos, telas del procedimiento, alambres y/o fieltros.