19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 726 053**

51 Int. Cl.:

D21C 3/04 (2006.01)
D21C 3/20 (2006.01)
D06M 13/432 (2006.01)
D21C 9/12 (2006.01)
D21C 9/14 (2006.01)
D21H 17/11 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2011 PCT/US2011/025845**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2011 WO11126613**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2011 E 11766310 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2553165**

54 Título: **Métodos para reducir el contenido de metales de la pulpa blanqueada mientras se reduce el coste del blanqueamiento en un proceso de pulpa químico**

30 Prioridad:

31.03.2010 US 751143

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2019

73 Titular/es:

**CHEMSTONE, INC. (100.0%)
6099 Ponders Ct.
Greenville, SC 29615, US**

72 Inventor/es:

BLACKSTONE, MICHAEL

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 726 053 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

Métodos para reducir el contenido de metales de la pulpa blanqueada mientras se reduce el coste del blanqueamiento en un proceso de pulpa químico

Antecedentes

5 La mayoría de las cajas de cartón corrugado, las bolsas de papel del supermercado, los papeles finos y las pulpas comerciales se producen mediante un proceso de formación de pulpa con sulfato conocido como formación de pulpa de "Kraft". En el proceso típico de Kraft, las astillas de madera se agregan a un medio acuoso. En general, el licor en el que se cocinan las astillas de madera comprende una mezcla de licor blanco y negro, siendo el licor negro el licor agregado nuevamente al recipiente de cocción, o digestor, de un lote anterior de astillas de madera y siendo el licor blanco una solución alcalina recién preparada como se describe a continuación. El licor negro varía considerablemente entre los diferentes molinos, dependiendo del licor blanco utilizado, la madera empleada y el método de cocción. El licor blanco típico es una solución de hidróxido de sodio, carbonato de sodio, sulfato de sodio, sulfuro de sodio y varios materiales inorgánicos. El licor blanco solubiliza la pulpa y retira la lignina de las fibras de la madera como se describe a continuación.

15 La mayor parte de la materia orgánica extraída de la madera durante la cocción se combina químicamente con hidróxido de sodio en la forma de sales de sodio. Algunos de estos compuestos son jabones de resina que explican las propiedades de formación de espuma intensa del licor negro. Además, los compuestos orgánicos de azufre y mercaptanos, que dan el olor característico al licor negro que contiene sulfato, y pequeñas cantidades de sulfato de sodio, sílice y otras impurezas como cal, óxido, alúmina, potasa y cloruro de sodio pueden estar presentes en el licor negro.

25 Las reacciones en competencia también están en juego. El calcio en el licor de cocción y en la madera (normalmente ligado a la celulosa, pero liberado al contacto con el álcali) forma precipitados pegajosos con ácidos grasos y resinosos, que se hinchan para bloquear los canales de flujo. El exceso de calcio puede formar precipitados con lignina y hemicelulosa entre otros. Tales precipitados pueden presentar muchas dificultades en etapas posteriores. En áreas de alta transferencia de calor, los cationes de calcio forman incrustaciones tenaces, lo que reduce el flujo y la transferencia de calor. Además del calcio, otros metales pueden catalizar la hidrólisis de los azúcares de la madera, la hemicelulosa y la celulosa, y pueden interferir en ciertas reacciones de oxidación/reducción. Además, el aluminio, el calcio, el bario, el magnesio y los metales de transición (especialmente el manganeso, el cobre y el hierro) pueden interferir con el blanqueamiento y con otros procesos.

30 Las condiciones de reacción presentes durante la cocción, o la digestión, hacen que la lignina, el aglutinante de polímero amorfo que se encuentra en las fibras de madera, se hidrolice. Idealmente, las astillas de madera se digieren solo el tiempo suficiente para disolver la lignina suficiente para liberar las fibras de madera celulósica, pero mantener la lignina intacta lo suficiente como para proporcionar resistencia adicional al papel. El proceso de formación de pulpa intenta maximizar el rendimiento de la pulpa, que se define como el peso seco de la pulpa producida por unidad de peso seco de la madera consumida.

35 A medida que continúa el proceso de formación de pulpa, la rata de disolución de celulosa aumenta hasta el punto donde supera la rata de disolución de la lignina. Como resultado, se debe detener el proceso de formación de pulpa y se deben agregar más compuestos que disuelvan de forma más selectiva la lignina. Esto se denomina "blanqueamiento" y da como resultado un papel más blanco y brillante. El blanqueamiento generalmente implica poner en contacto la pulpa con un oxidante, tal como un compuesto de cloro, por ejemplo, dióxido de cloro, o con un compuesto de oxígeno, tal como ozono, oxígeno, peróxido o similares. La efectividad del blanqueamiento depende en gran medida del pH. Los respectivos niveles de pH se pueden ajustar hacia abajo según sea necesario agregándoles ajustadores de pH tal como ácidos o materiales que formarán ácidos en solución acuosa, tal como dióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o similares.

45 Sin embargo, tales ajustadores de pH pueden formar sulfatos insolubles, tales como sulfato de calcio, sulfato de bario y similares, que son insolubles y no lavables. Los metales y otras impurezas tienden a permanecer asociadas con la fibra y no se eliminan del licor madre, por lo que a medida que el pH cambia a través del procesamiento restante, tienden a formar incrustaciones en las arandelas, las tuberías y otros equipos asociados lavados. Además, dichos ajustadores de pH también pueden convertir metales de transición tal como el hierro y el manganeso a su forma de sulfato altamente coloreado, lo que resulta en una reversión de brillo y la necesidad de un blanqueo adicional para compensar dicha reversión de brillo. Los costes asociados con la eliminación de la incrustación y el mantenimiento del blanqueo pueden ser significativos.

55 Como tal, existe la necesidad de un método por el cual los metales y otras impurezas se puedan retirar de la pulpa. Sería particularmente beneficioso si un método de este tipo pudiera reducir la reversión del brillo en las pulpas blanqueadas causada por la oxidación de ciertos metales a sus estados altamente coloreados. También sería deseable si tal método pudiera minimizar la cantidad de oxidante utilizado en un proceso de blanqueamiento.

Resumen

De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente divulgación, un método para disminuir la cantidad de oxidante requerida por un proceso de formación de pulpa o papel que comprende añadir a una corriente o solución del proceso proveniente del proceso de formación de pulpa o papel clorhidrato de urea para reducir la cantidad de oxidante requerido por el proceso de fabricación de pulpa o papel en el que el oxidante comprende dióxido de cloro, ozono, oxígeno, peróxido de hidrógeno o combinaciones de los mismos.

También se describe un método para reducir uno o más metales, impurezas o combinaciones de los mismos a partir de un proceso de fabricación de pulpa o papel que comprende agregar a una corriente o solución del proceso que contiene pulpa, metales, impurezas o combinaciones de los mismos del proceso de fabricación de pulpa o papel, una cantidad efectiva de clorhidrato de urea para reducir metales, impurezas o combinaciones de los mismos del proceso de fabricación de pulpa o papel.

Otras características y aspectos de la presente divulgación se discuten con mayor detalle a continuación.

Descripción detallada

Ahora se hará referencia en detalle a varias realizaciones de la divulgación, uno o más ejemplos de los cuales se exponen a continuación. Cada ejemplo se proporciona a modo de explicación de la divulgación, no de limitación de la divulgación. Las características ilustradas o descritas como parte de una realización, pueden usarse en otra realización para generar una realización aún más. Por lo tanto, se pretende que la presente divulgación cubra tales modificaciones y variaciones que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

La presente divulgación está dirigida a métodos para reducir el coste de incrustación y blanqueamiento en un proceso químico de formación de pulpa. También se describe un método para retirar metales y otras impurezas de la pulpa blanqueada. Los métodos incluyen la utilización de clorhidrato de urea en lugar de y/o además de ciertos ajustadores de pH en un proceso de formación de pulpa.

El uso de clorhidrato de urea en papel y procesamiento de pulpa se ha descrito previamente en la patente de EE.UU. No. 7,029,553 de Williams et al. Williams et al. describe que el clorhidrato de urea se puede usar para ajustar el pH de una corriente de proceso y reducir la cantidad de ácido sulfúrico utilizada en un proceso de fabricación de papel. Williams et al. También describe que el clorhidrato de urea forma cloruro de calcio cuando entra en contacto con soluciones a las que se le ha agregado hidróxido de calcio.

Sin embargo, Williams et al. no enseña o sugiere el retiro de metales y/u otras impurezas de un proceso de formación de pulpa. Además, Williams et al. no reconoce que se puede realizar una reducción en el oxidante mediante el uso de clorhidrato de urea. La presente divulgación supera los inconvenientes de la técnica anterior en que los métodos divulgados aquí dan como resultado menores costes de procesamiento al reducir los costes de incrustaciones y blanquimiento. También se describe aquí el uso de clorhidrato de urea para retirar metales y otras impurezas de la pulpa. También se describe aquí el uso de clorhidrato de urea para reducir la reversión del brillo en pulpas blanqueadas causada por la oxidación de ciertos metales a sus estados altamente coloreados. Además, el clorhidrato de urea puede minimizar la cantidad de oxidante utilizado para el blanqueamiento.

De acuerdo con la presente descripción, a medida que avanza la digestión, se evita que ciertos metales y/u otras impurezas se adhieran al equipo de proceso como incrustaciones. Los selladores tales como carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio, oxalato de calcio, sulfato de bario y similares, están controlados. Además, otros metales son controlados, evitando que interfieran con las reacciones de oxidación/reducción y que catalicen la hidrólisis de los azúcares, hemicelulosas y celulosa. Dichos metales pueden encontrarse en la ceniza de astillas de madera en cantidad suficiente para causar los problemas mencionados anteriormente.

Los métodos de la presente divulgación utilizan clorhidrato de urea en lugar de y/o además de ciertos ajustadores de pH en un proceso de fabricación de pulpa, particularmente un proceso de blanqueo. Dichos ajustadores de pH típicamente incluyen ácidos o materiales que formarán ácidos en solución acuosa, tal como dióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o similares. Sin embargo, se puede usar clorhidrato de urea además de o como una sustitución de cualquier ajustador de pH adecuado como se conocería en la técnica.

El clorhidrato de urea usado de acuerdo con la presente divulgación puede formarse a partir de cualquier proporción deseada de urea y ácido clorhídrico que realice la función deseada de retiro de metal. El clorhidrato de urea adecuado para uso en la presente invención se puede preparar mezclando urea con ácido clorhídrico en la proporción deseada. Un método adecuado para preparar una sal de clorhidrato de urea con proporción relación molar 1:1 se describe en el Ejemplo 1 de la Patente de EE.UU. No. 5,672,279. Las composiciones adecuadas de clorhidrato de urea también están disponibles comercialmente. Una de tales composiciones es NOVOC A-Cl (Peach State Labs, Inc., Rome, Ga.), que es una solución acuosa de sulfato de urea con proporción molar 1:1 que contiene 0.25% de un inhibidor de la corrosión de amina cuaternaria.

Los métodos de la presente divulgación se describen como utilizados en un proceso de formación de pulpa Kraft. La presente divulgación, sin embargo, no debe ser tan limitada. También se puede emplear cualquiera de los diversos procesos de cocción de madera equivalentes que tienen como objetivo final la producción de papel. Sin embargo, el proceso de Kraft se describe con más detalle a continuación.

Inicialmente, los árboles adecuados se recolectan, descortezan y luego se astillan en hojuelas o astillas de tamaño adecuado. Las astillas de madera que se pueden procesar en pulpa utilizando el proceso químico de formación de pulpa de la presente divulgación pueden ser maderas duras, maderas blandas o mezclas de las mismas. Dichas astillas de madera se clasifican eliminando las pequeñas y las grandes. Las astillas de madera adecuadas restantes se mueven luego a un digestor. El digestor es un recipiente para contener las astillas y una composición de digestión.

En un digestor de tipo discontinuo, astillas de madera y una mezcla de "licor negro", se bombea el licor gastado de una cocción del digestor anterior, y "licor blanco", típicamente una solución de hidróxido de sodio, carbonato de sodio, sulfato de sodio, sulfuro de sodio y varios materiales inorgánicos en el digestor. En el proceso de cocción, la lignina, que une la fibra de madera, se disuelve en la pulpa blanca que forma la pulpa y el licor negro.

El digestor se sella y la composición del digestor se calienta a una temperatura de cocción adecuada a alta presión. Después de un tiempo de cocción asignado a una temperatura y presión particulares en el digestor, los contenidos del digestor (pulpa y licor negro) se transfieren a un tanque de retención. La pulpa en el tanque de retención se transfiere a las lavadoras marrones mientras que el líquido (licor negro formado en el digestor) se envía al área de recuperación de licor negro. El licor negro se evapora a un alto contenido de sólidos en los evaporadores. La cocción Kraft es altamente alcalina, generalmente tiene un pH de 10 a 14, más particularmente de 12 a 14.

Un número Kappa corresponde directamente a la cantidad de lignina que queda en la pulpa. En general, cuanto mayor sea el número Kappa, más lignina estará presente en la pulpa y, por lo tanto, mayor será el rendimiento de la pulpa. El número Kappa generalmente disminuye a medida que aumenta el tiempo de digestión o aumenta la alcalinidad del licor de cocción. El objetivo de tales procesos de fabricación de papel Kraft es retener la mayor cantidad de lignina posible para mejorar la resistencia y reducir el coste, al tiempo que se mantiene la uniformidad de la cocción. Las cocciones más uniformes dan como resultado un porcentaje reducido de rechazos y, por lo tanto, reducen los costes de funcionamiento de los molinos de papel.

La cocción, o digestión, de la pulpa se puede terminar cuando la cantidad de rechazos en la pulpa se reduce a un nivel aceptable. Se obtienen ventajas sustanciales de rendimiento y calidad si las astillas de madera se cocinan a un mayor contenido de lignina. Como resultado, un aumento en un objetivo de número Kappa por el uso de astillas más delgadas puede resultar en un ahorro sustancial de costes. Sin embargo, el espesor de las astillas que se pueden obtener a escala comercial siempre es variable. Una gran parte de los rechazos totales frecuentemente se originan en una fracción relativamente pequeña de las virutas que tienen el mayor espesor. El objetivo en cada proceso de fabricación de pulpa es lograr un menor porcentaje de rechazos.

Después de uno o más pasos de lavado, la pulpa se somete a tratamientos de blanqueamiento. El blanqueamiento da como resultado un papel más blanco y brillante. El blanqueamiento típicamente implica poner en contacto la pulpa con un oxidante, tal como un compuesto de cloro, por ejemplo, dióxido de cloro, o con un compuesto de oxígeno, tal como ozono, oxígeno, peróxido de hidrógeno o similares. La efectividad del blanqueamiento es altamente dependiente del pH. Los respectivos niveles de pH pueden ajustarse hacia abajo según sea necesario agregando a la misma los ajustadores de pH como se describe aquí.

Como la mayoría de los molinos han abandonado el blanqueamiento con cloro elemental, las plantas de blanqueamiento más simples contemplan tres etapas, más típicamente el dióxido de cloro opera a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente pH 4 durante un tiempo de retención de una hora, con lavado, seguido de extracción cáustica donde el líquido contiene hidróxido de sodio, peróxido de hidrógeno u oxígeno, y otra etapa de lavado, completada por una segunda etapa de dióxido de cloro con lavado. La abreviatura para esta configuración es D-Ep-D. Otros agregarán otro Ep-D, para formar D-Ep-D-Ep-D. Hay muchas otras configuraciones posibles, incluyendo los tratamientos de acidificación y enzimas, y los métodos de la presente divulgación tienen aplicación en todos ellos.

El presente inventor ha determinado que los ajustadores de pH, tales como el ácido sulfúrico, convierten el calcio, el bario y otros metales presentes en la pulpa en una forma de sulfato que es insoluble y no se puede lavar. Los ajustadores de pH también convierten el hierro y el manganeso en su forma de sulfato altamente coloreado. Estos materiales tienden a permanecer asociados con la fibra y no se eliminan del licor madre, por lo que los cambios de pH a través de los pasos restantes del proceso, carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario y óxidos de hierro y manganeso forman incrustaciones en arandelas y en tuberías o equipos asociados lavados. Hierro, manganeso, cobre y similares, todos catalizan la descomposición de los oxidantes y la celulosa en presencia de oxígeno.

De acuerdo con la presente descripción, el clorhidrato de urea se utiliza en lugar de y/o además del ajustador de pH y puede retirar una cantidad significativa de estos metales, así como otras impurezas, como sílice. Tal extracción reduce el material disponible para el incrustamiento, o que interfiere con el blanqueamiento. El método de la presente descripción es mediable, consistente y da como resultado una pulpa con significativamente menos metal y/o contaminante de impurezas. Por ejemplo, se retira entre aproximadamente 5% y 75% de uno o más de los metales u otras impurezas. En algunos casos descritos, se retira entre aproximadamente 25% y 70% de uno o más de los metales u otras impurezas, mientras que en algunos casos descritos, se retira entre aproximadamente 50% y 60% de uno o más de los metales u otras impurezas. La pulpa resultante tiene un contenido de metales de aproximadamente 30 mg/kg a aproximadamente 200 mg/kg.

Se supone que las reacciones con el ion cloruro son estequiométricas, donde 2 moles de cloruro pueden reaccionar con un mol del metal divalente para formar una sal soluble. Sin embargo, el ejemplo de laboratorio descrito aquí en la Tabla 1 describe que aproximadamente 200 ppm de clorhidrato de urea retira más de 200 ppm de calcio, magnesio, manganeso, hierro y aluminio con una proporción aproximada de 1:1. Además, se retira aproximadamente 1200 ppm de sodio, en comparación con aproximadamente 600 ppm con H₂SO₄.

Los metales pueden incluir aluminio, calcio, bario, magnesio, potasio, sodio y zinc, así como metales de transición (especialmente metales de transición de manganeso, cobre y hierro) o combinaciones de los mismos. Las impurezas pueden incluir uno o más de sulfato de sodio, sílice, cal, óxido, alúmina, potasa, cloruro de sodio o combinaciones de los mismos.

Se emplea una cantidad efectiva de clorhidrato de urea en un paso de blanqueamiento de un proceso químico de formación de pulpa para mejorar las eficiencias de los procesos químicos de formación de pulpa. La cantidad efectiva depende del clorhidrato de urea particular empleado y otros factores que incluyen, entre otros, el tipo de madera, la composición del digestor, las condiciones operativas del digestor, el modo de adición de los compuestos, incluyendo cualquier compuesto adicional agregado, así como otros factores y condiciones conocidos por los expertos en la técnica.

Por ejemplo, aproximadamente 453.6 - 1814.4 gramos (1-4 lbs.) de clorhidrato de urea (UCI) por tonelada de pulpa proporciona el máximo retiro de metales. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, se utilizaron aproximadamente 680.4 gramos (1.5 lbs.) por tonelada de UCI en solo una de las etapas de ClO₂. Con el fin de mantener el coste químico total lo más bajo posible, el control del pH se puede administrar mediante el uso de ácido sulfúrico, como es la práctica actual. La adición del UCI desplaza el ácido sulfúrico dentro de los esquemas de control existentes.

Como resultado de la adición del clorhidrato de urea en un paso de blanqueamiento, la cantidad de oxidante utilizada en el proceso puede reducirse cuando se compara con un proceso químico de transformación de pulpa tradicional que no utiliza tal clorhidrato de urea. La cantidad de oxidante se puede reducir en aproximadamente 10% en comparación con los procesos tradicionales. En ciertas realizaciones, la cantidad de oxidante puede reducirse en aproximadamente 15% y en otras realizaciones, la cantidad de oxidante puede reducirse en aproximadamente 20%. Además, el brillo puede mejorar de aproximadamente 88% a aproximadamente 90% en comparación con los procesos tradicionales.

Se sabe que el ácido clorhídrico reacciona con el clorato (ClO₃) para formar dióxido de cloro (ClO₂) en ambientes ácidos. El clorato normalmente está presente en el filtrado de la etapa de blanqueamiento, por lo que se presume que esto es responsable de parte de la reducción inmediata de los requisitos químicos de blanqueamiento. Por ejemplo, la cantidad de oxidante agregado es aproximadamente 15.9 kg a 27.2 kg (35 a 60 libras) por tonelada de ClO₂, y de aproximadamente 6.8 kg a 9.1 kg (15 a 20 libras) por tonelada de H₂O₂. Como se describió anteriormente, el oxidante puede incluir un compuesto de cloro, por ejemplo, dióxido de cloro, o con un compuesto de oxígeno, tal como ozono, oxígeno, peróxido de hidrógeno o similares. La efectividad del blanqueamiento es altamente dependiente del pH.

En algunas realizaciones, pueden añadirse otros aditivos a la mezcla acuosa alcalina en las etapas de extracción. Los aditivos típicos incluyen, pero no se limitan a, aditivos convencionales conocidos para uso en un proceso químico de formación de pulpa.

También se describen métodos para reducir la formación de incrustaciones en las lavadoras de pulpa, las plantas de blanqueamiento y los evaporadores. Dichos métodos pueden eliminar metales y/u otras impurezas, mejorando así la eficiencia química del blanqueador. También se describen métodos para reducir la reversión de brillo en pulpas blanqueadas causado por la oxidación de ciertos metales a sus estados altamente coloreados.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la divulgación descrita aquí y no pretenden limitar el alcance de esta divulgación.

Ejemplos

Ejemplo 1:

La evaluación de laboratorio usando pulpa semiblanqueada (una etapa con ClO₂, una etapa de extracción alcalina EOP se lavó con un litro de agua desionizada; etapa de extracción alcalina asistida por oxígeno y peróxido, una etapa EOP). Los otros se lavaron con urea sulfúrica o en clorhidrato como se indicó. Las muestras se analizaron mediante espectrómetro ICP.

En el presente estudio, hay una reducción en el aluminio, bario, cobre, hierro y manganeso con 3 pH de UCI versus 2 pH de H₂SO₄. Los compuestos de sulfato son sustanciales a la fibra de celulosa a un pH bajo (el sulfato de aluminio o el alumbre se utilizan como ayuda para el tamaño y la retención en la fabricación de papel). A medida que el pH baja a 2 con el UCI, el calcio continúa reduciéndose. La caída de la sílice fue inesperada, pero es probable que sea importante en la fabricación de pulpas con bajo contenido de cenizas. El retiro de los metales de transición también fue inesperado, pero llevó al retiro de esos metales de la pulpa para reducir los costes de blanqueamiento en las etapas de peróxido, y para reducir la descomposición de ClO₂ en las etapas posteriores de blanqueamiento.

Ejemplo 2:

Se introdujo UCI en la primera etapa de blanqueamiento con dióxido de cloro, junto con el ácido sulfúrico normalmente utilizado para el control químico del pH de blanqueamiento, y dióxido de cloro. Este fue un sistema de fabrica que utiliza una secuencia de blanqueamiento de 3 etapas de dióxido de cloro, con dos etapas de Extracción/Peróxido en medio. La prueba solo duró 24 horas, por lo que el sistema no se había estabilizado en las etapas posteriores. También hubo un trastorno en el sistema de lavado de licor madre marrón que resultó en una conductividad 15% más alta.

Los molinos de papel utilizan la medición de conductividad para indicar la carga adicional de lignina disuelta pero no lavada que ingresa al sistema. Esto normalmente resultaría en un aumento de la demanda de ClO_2 en la primera etapa, pero de acuerdo con los métodos de la presente divulgación, la demanda de la primera etapa en realidad se redujo en un 5% (8.1 kgs/ton a 7.7 kg) (17.8 lbs/ton a 16.9).

El brillo de la pulpa final se mejoró y habría permitido más cortes químicos. En lo que respecta al control de pH, 680.4 gramos (1.5 lbs) por tonelada de UCI desplazaron 317.5 gramos (0.7 lbs) por tonelada de H_2SO_4 a pesar del aumento de la conductividad del licor madre marrón (2.4 kgs/ton a 2.1) (5.3 lbs/ton a 4.6). Brillo mejorado de 87.8 a 89.2. Esta medición de brillo es la más común en los Estados Unidos y es la descrita en TAPPI T 452 Brightness of Pulp, Paper and Paperboard (Directional Reflectance at 457 nm).

Finalmente, el uso de peróxido disminuyó 4.4% (8.3 kg/ton a 7.9 kg) (18.2 lbs/ton a 17.4).

El trabajo de laboratorio es el más representativo de la etapa de lavado final antes del blanqueamiento. La TABLA II ilustra que el ClO_2 , el H_2O_2 y el H_2SO_4 se redujeron en 1 kg/ton, 362.9 gramos/ton y 317.5 gramos/ton (2.2 LBS/ton, .8 LBS/ton y .7 LBS/ton), respectivamente con la adición de clorhidrato de urea. Los costes relativos de estos productos químicos son aproximadamente ClO_2 (\$ 0.18/kg, \$ 0.40/lb), H_2O_2 (\$ 0.44) y H_2SO_4 (\$ 0.37). Usando estas métricas, se calcula una reducción de costes de \$ 1.49/tonelada de pulpa blanqueada.

La TABLA II muestra además que los costes de blanqueamiento fueron menores y el brillo fue mayor usando clorhidrato de urea en números kappa que son iguales o relativamente cercanos. El ClO_2 /kappa y el punto de brillo/ ClO_2 son todos favorables.

Además, cuando se añadió clorhidrato de urea, el ClO_2 se cortó en respuesta al aumento del brillo en el extremo frontal. Esto ocurrió incluso cuando la rata de tonelaje iba en aumento. El ClO_2 se niveló y luego subió muy rápidamente cuando el clorhidrato de urea fue retirado del sistema.

Ejemplo 3:

La Tabla III enumera los resultados de dos ensayos de una demostración de molino. Todas las "mejores prácticas" se usaron para retirar metales, y luego una porción del ácido sulfúrico se reemplazó con clorhidrato de urea. Las mejores prácticas incluían aumentar el lavado, aumentar la cantidad de agua de alcantarillado y reducir el pH en el secador de pulpa. El pH final se controló a 2.8 en todos los casos ajustando la alimentación de ácido sulfúrico. El contenido de calcio se reduce en aproximadamente 50-60%, al igual que los metales de transición, el sodio y la sílice.

Se sabe que los metales de transición aceleran la descomposición de productos químicos blanqueadores como el dióxido de cloro y el peróxido de hidrógeno. Los molinos a menudo utilizan mezclas de quelantes (EDTA, DTPA y similares) para controlar estos materiales. Otras usan mezclas que incluyen magnesio para formar un flóculo con hierro y manganeso. En otra breve evaluación en un molino de pulpa de maderas duras, se utilizaron 680.4 gramos (1.5 lbs) por tonelada de clorhidrato de urea para reemplazar una porción de ácido sulfúrico. El pH fue controlado a 2.8 con el ácido sulfúrico. El uso de dióxido de cloro se redujo en 17% y la pulpa fue más brillante en números kappa entrantes comparables, lo que indica que se pudieron lograr ahorros significativos. El ácido sulfúrico se redujo al igual que el peróxido de hidrógeno.

En aras de la brevedad y la concisión, cualquier intervalo de valores establecido en esta especificación se debe interpretar como un soporte de descripción escrita para las reivindicaciones que recitan cualquier subintervalo que tenga puntos finales que sean valores de números enteros dentro del intervalo especificado en cuestión. A modo de ejemplo hipotético ilustrativo, se considerará que una divulgación en esta especificación de un intervalo de 1 a 5 respalda las reivindicaciones de cualquiera de los siguientes subintervalos: 1-4; 1-3; 1-2; 2-5; 2-4; 2-3; 3-5; 3-4; y 4-5.

Estas y otras modificaciones y variaciones de la presente divulgación pueden ser practicadas por los expertos en la técnica, que se exponen más particularmente en las reivindicaciones adjuntas. Además, debe entenderse que los aspectos de las diversas realizaciones pueden intercambiarse en parte o en su totalidad. Además, los expertos en la técnica apreciarán que la descripción anterior es solo a modo de ejemplo, y no pretende limitar la divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para disminuir la cantidad de oxidante requerida por un proceso de fabricación de pulpa o papel que comprende agregar a una corriente o solución de proceso proveniente del proceso de fabricación de papel o pulpa, clorhidrato de urea para reducir la cantidad de oxidante requerida por el proceso de fabricación de pulpa o papel en el que el oxidante comprende dióxido de cloro, ozono, oxígeno, peróxido de hidrógeno o combinaciones de los mismos.
- 5 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el oxidante comprende dióxido de cloro.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el oxidante comprende peróxido de hidrógeno.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de clorhidrato de urea es de 6,8-27,2 kg (15-60 lbs) por tonelada de oxidante.
- 10 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la cantidad de clorhidrato de urea es de 15,8-27,2 kg (35-60 lbs) por tonelada de dióxido de cloro.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la cantidad de clorhidrato de urea es de 6,8-9,07 kg (15-20 lbs.) por tonelada de peróxido de hidrógeno.
- 15 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el oxidante requerido por el proceso de fabricación de pulpa o papel se reduce en al menos 10%, cuando se compara con un proceso químico de formación de pulpa tradicional que no utiliza clorhidrato de urea.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el oxidante requerido por el proceso de fabricación de pulpa o papel se reduce al menos en 15%, cuando se compara con un proceso químico de formación de pulpa tradicional que no utiliza clorhidrato de urea.
- 20 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el oxidante requerido por el proceso de fabricación de pulpa o papel se reduce al menos en 20%, cuando se compara con un proceso químico de fabricación de pulpa tradicional que no utiliza clorhidrato de urea.

TABLA 1

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	S	Zn
	ppm, como reg												
EOP de pulpa	1.57	0.57	181	0.04	1.19	26.1	42.6	2.15	1240	18.2	92	13.9	2.07
p/2pH de H2SO4	3.65	0.21	66	0.12	3.91	0.96	11.1	1.49	559	3.89	22.6	8.06	1.28
% de reducción con 2pH de H2SO4	1%	63%	64%	14%	24%	96%	74%	31%	55%	79%	75%	42%	38%
3pH de UCL	0.63	<.0000	111	<.0000	0.39	7.36	1.9	0.22	56.6	4.99	15.5	3.93	3.63
2pH de UCL	0.51	<.0000	32	<.0000	0.26	2.81	0.89	0.12	33.9	2.31	10.5	2.61	1.47
% de reducción con 2pH de UCL	68%	100%	82%	100%	78%	89%	98%	94%	97%	87%	89%	81%	29%

TABLA II

	Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico + Urea-HCL
Promedio de dióxido de cloro de alto cizallamiento LB/tn	17.8	16.9
Promedio de dióxido de cloro de etapa 0 de dióxido de cloro LB/tn	17.8	16.9
Promedio de dióxido de cloro de etapa 1 de dióxido de cloro LB/tn	21.3	21.3
Promedio de dióxido de cloro de etapa 2 de dióxido de cloro LB/tn	3.7	3.4
Promedio de dióxido de cloro total LB/tn	60.7	58.5
Promedio de peróxido de hidrógeno de etapa 1 de extracción LB/tn	14.0	14.0
Promedio de peróxido de hidrógeno de etapa 2 de extracción LB/tn	4.3	3.4
Promedio de peróxido de hidrógeno total LB/tn	18.2	17.4
Promedio de ACIDO de etapa 0 de dióxido de cloro LB/tn	5.3	4.6
Promedio de valor de Kappa de lineado soplado	12.5	12.0
Promedio de valor de kappa de etapa 0 de dióxido de cloro	11.5	11.0
Promedio de kappa de etapa 1 de dióxido de cloro	3.9	3.9
Promedio de Kappa de madera dura	14.2	14.1
Promedio de brillo de etapa 0 de dióxido de cloro	50.0	50.9
Promedio de brillo de etapa 1 de dióxido de cloro	82.1	82.2
Promedio de brillo de madera dura de etapa 2 de dióxido de cloro	87.8	88.2
Promedio de brillo sin recubrir de G.E.	87.5	87.9
Promedio de conductividad de 4ta etapa	2224.3	2619.9
Conductividad de 4ta etapa máxima	3256.0	3684.0
Tasa de producción de blanqueo	894.6	895.7

TABLA III

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn
	ppm, como reg												
Acidificado con H ₂ SO ₄	6.28	0.52	157	0.33	6.57	62.4	17.1	1.22	679	27.1	82	21.4	2.7
Acidificado con H ₂ SO ₄ y 1.5 de lb/ton de HCl urea	3.85	0.34	69.2	0.15	2.89	45.2	7.29	0.31	157	23.5	71.7	9.56	1.15
Acidificado con H ₂ SO ₄	3.16	0.06	169	0.02	2.12	45.9	16.6	0.68	440	6.77	17.7	10.6	0.61
Acidificado con H ₂ SO ₄ y 1.5 de lb/ton de HCl urea	4.28	<.0000	87.3	<.0000	0.88	30.8	10.3	0.41	163	6.88	17.8	5.55	0.59