

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 633**

51 Int. Cl.:

<b>D21H 17/67</b>	(2006.01)
<b>C04B 18/08</b>	(2006.01)
<b>C04B 18/24</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/04</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/06</b>	(2006.01)
<b>D21C 5/02</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/69</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/70</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/IB2016/051842**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16157122**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16771506 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3277882**

54 Título: **Un método para producir relleno**

30 Prioridad:

**31.03.2015 SE 1550390**

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

**18.06.2020**

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)  
P.O. Box 309  
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**SKERFE, ELINA y  
MATTSSON, ERIK**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 767 633 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**

Un método para producir relleno

5 Campo técnico

En el presente documento se refiere un método para producir un relleno, preferiblemente para ser utilizado en papel, cartón o producción de material compuesto.

10 Antecedentes

En la fabricación de papel de producción, los rellenos se añaden a la pasta con el fin de mejorar las propiedades ópticas y de superficie del papel. El aumento del contenido de relleno del papel puede proporcionar al fabricante de papel numerosos beneficios, que incluyen ahorros en el coste de las materias primas, mejores propiedades ópticas y posibilidades para optimizar la composición de la fibra en el papel o cartón.

15 Típicamente, se usan arcilla o diferentes formas de minerales de carbonato de calcio como rellenos. El carbonato de calcio puede estar, por ejemplo, en forma de tiza, mármol o carbonato de calcio precipitado (PCC). En los últimos años, el carbonato de calcio precipitado (PCC) se ha vuelto común. Hoy, PCC es uno de los rellenos más utilizados en la producción de papel fino.

20 El carbonato de calcio precipitado (PCC) se puede producir calcinando piedra caliza (roca de carbonato de calcio) a alta temperatura para descomponer el carbonato de calcio en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y óxido de calcio (cal), apagar la cal resultante (óxido de calcio) adición de agua para formar una suspensión de cal (hidróxido de calcio), y luego realizar la carbonatación de la suspensión de cal resultante. La carbonatación puede realizarse mediante tratamiento con gas CO<sub>2</sub> mediante el cual se precipita el carbonato de calcio.

25 El documento WO2011110744 divulga un método y un reactor para la producción en línea de carbonato de calcio en un flujo de suspensión objetivo. El método incluye mezclar leche de cal y dióxido de carbono para precipitar carbonato de calcio.

30 El documento WO2012175788 divulga un método para fabricar papel, en el que el método de carbonato de calcio e hidróxido de calcio se mezclan con fibras naturales, para precipitar carbonato de calcio sobre las fibras.

35 El documento WO0048960 divulga un método para producir un relleno mineral y un producto puzolánico a partir de cenizas volantes producidas en la combustión de carbón. En este método, la ceniza volante se procesa en seco para obtener una fracción más fina y más gruesa. La fracción más fina se pasa a través de un separador magnético para eliminar los óxidos de hierro ferroso y se puede tratar adicionalmente para formar un relleno mineral, mientras que la fracción gruesa se pasa a través de un tamiz de malla 100 para formar un producto puzolánico.

40 El documento US2013164198 se refiere a un método para mineralizar calcio a partir de residuos industriales. Dicho método incluye una etapa de extracción de iones de calcio de una suspensión de partículas ricas en calcio (tales como cenizas volantes) y nitrato de amonio acuoso, formando una primera fracción rica en calcio y una segunda fracción pesada. La primera fracción rica en calcio se trata posteriormente con dióxido de carbono para formar carbonato de calcio precipitado.

45 El documento US579258 divulga un proceso en el que la ceniza mineral de la combustión de residuos de destintado se mezcla con un exceso de óxido de calcio y agua para formar una suspensión de hidróxido de calcio y ceniza. Cuando se burbujea un gas que contiene dióxido de carbono en la mezcla, el carbonato de calcio precipita para cubrir completamente la superficie disponible de las partículas de ceniza.

50 La industria de la pulpa y el papel, produce una enorme cantidad de ceniza por año. El vertido en vertederos ha sido durante mucho tiempo un método común para la eliminación de cenizas. Sin embargo, las regulaciones ambientales y el coste de eliminación han creado una demanda de métodos nuevos y más amigables con el medio ambiente para reutilizar o manipular las cenizas.

55 Las cenizas volantes son uno de los residuos generados en la combustión de residuos o biomasa generados en la producción de pulpa y papel/cartón. La ceniza volante comprende las partículas finas que se elevan con los gases de combustión y comprende, por ejemplo, dióxido de silicio y óxido de calcio.

60 Los intentos anteriores de la utilización de cenizas volantes en la producción de materiales de relleno o pigmentos inorgánicos no han tenido éxito debido a una alta cantidad de elementos dañinos, tales como metales pesados, por ejemplo, As, Cd, Pb y Zn, en la ceniza. Esto, además del impacto negativo en el medio ambiente, ha causado problemas con, por ejemplo, calidad desigual, bajo brillo y producción no rentable de los rellenos. Por lo tanto, subsiste la necesidad de un método que permita el uso de cenizas volantes en la fabricación de rellenos inorgánicos o pigmentos.

65

Resumen

5 Un objeto de la presente invención es reducir el problema con elementos nocivos, tales como arsénico y metales pesados, utilizando las cenizas volantes como materia prima en la producción de carbonato de calcio precipitado.

La invención se define por las reivindicaciones independientes adjuntas. Las realizaciones se exponen en las reivindicaciones dependientes adjuntas y en la siguiente descripción y dibujos.

10 La invención proporciona un método de producción de un relleno comprende carbonato de calcio (PCC), preferentemente para ser utilizado en producción de papel o cartón o en materiales compuestos. El método de la invención comprende los pasos de;

15 - proporcionar cenizas volantes generadas en la producción de papel o cartón;

- fraccionar dicha ceniza volante en al menos un paso, por lo que una fracción más gruesa se separa de una fracción más fina;

20 - moler dicha fracción más gruesa a un tamaño medio de partícula de 20  $\mu\text{m}$  o menos;

- formar una suspensión de dicha fracción más gruesa triturada;

- añadir dióxido de carbono a dicha suspensión para formar carbonato de calcio precipitado.

25 El método de la invención evita los problemas con altas cantidades de arsénico y metales pesados en la producción de relleno que comprende PCC, utilizando las cenizas generadas en papel o cartón de producción como materia prima. Se ha demostrado que los elementos nocivos, como el arsénico y los metales pesados, se acumulan principalmente en las fracciones más finas de las cenizas volantes. Por lo tanto, al usar la fracción más gruesa en la etapa de carbonatación, se reduce la cantidad de arsénico y metales pesados en el producto final. Se ha encontrado que, usando el método de la invención, la cantidad de arsénico y metales pesados nocivos en el relleno formado puede reducirse en al menos un 20 - 60%. De esta manera, se puede producir un relleno de mayor calidad, que comprende elementos menos dañinos y que exhibe un brillo notablemente más alto.

35 Dicha fracción más gruesa está apagada o se dispersa en agua para formar una suspensión, por lo que el óxido de calcio presente en el hidróxido de calcio forma de cenizas. Al agregar dióxido de carbono, el hidróxido de calcio reacciona con dióxido de carbono ("carbonatación") y forma carbonato de calcio.

40 En el contexto de la invención, el término "relleno" se entiende para incluir tanto relleno y/o materiales de pigmento preferiblemente para ser utilizado en la producción de papel, cartón o materiales compuestos, por ejemplo, compuestos basados en fibra.

45 La fracción más gruesa, separadas en la etapa de fraccionamiento, pueden tener un mayor tamaño de partícula medio de 50  $\mu\text{m}$ , y la fracción más fina puede tener un tamaño medio de partícula de 50  $\mu\text{m}$  y/o menos. En una realización preferida, la fracción más gruesa puede tener un tamaño de partícula promedio mayor que 35  $\mu\text{m}$ , y la fracción más fina un tamaño de partícula promedio menor o igual a 35  $\mu\text{m}$ . Alternativamente, la fracción más gruesa puede tener un tamaño de partícula promedio mayor que 70  $\mu\text{m}$  o 100  $\mu\text{m}$  y la fracción más fina igual o menor que 70  $\mu\text{m}$  o 100  $\mu\text{m}$ .

50 Dicha fracción más gruesa se tritura un tamaño de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$  o menos, o incluso hasta un tamaño de partícula promedio de 10  $\mu\text{m}$  o menos, antes de la etapa de formar una suspensión. Cuando la fracción se tritura a un tamaño de partícula de, por ejemplo, 20  $\mu\text{m}$  o menos, la reacción de carbonatación es más fácil de controlar y se mejora la calidad del PCC formado. Además, las partículas de ceniza más pequeñas generan partículas de PCC más pequeñas en el producto final, lo que mejora las propiedades de dispersión del relleno producido y facilita la mezcla del relleno en la pulpa. Además, los tamaños de otros óxidos minerales valiosos que pueden estar presentes en la ceniza, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{TiO}_2$ , se optimizan mediante una etapa de molienda.

60 Dicha fracción más gruesa, y opcionalmente triturada, se somete preferiblemente a separación magnética para eliminar material magnético, tal como hierro, cobre y/o arsénico, antes de la etapa de carbonatación. La separación de dicho material antes de la etapa de carbonatación mejora el brillo del PCC formado. La trituración de la fracción más gruesa antes de la etapa de separación magnética libera las impurezas y aumenta el área de superficie por lo que se mejora la eliminación. La separación magnética puede, por ejemplo, lograrse mediante el uso de un separador magnético de alto gradiente (HGMS).

La ceniza volante se puede derivar de incineración de materiales de desecho. Los materiales de desecho pueden generarse en la producción de papel o cartón, por ejemplo, por incineración de lodos de destintado del proceso de papel reciclado, descomposición de la producción de papel o cartón o materiales finos del agua blanca.

5 Las cenizas volantes procedentes de la producción de papel o papel cartón comprende una alta cantidad de óxido de calcio, derivado principalmente de residuos de relleno, y por lo tanto no hay necesidad de añadir ningún hidróxido de calcio adicional a la suspensión antes de la etapa de carbonatación. La ceniza volante utilizada como materia prima en el método de la invención comprende preferiblemente al menos 10% en peso de óxido de calcio, más preferiblemente al menos 30% en peso e incluso más preferiblemente al menos 50% en peso de óxido de calcio, todos los porcentajes calculado sobre el contenido sólido total de la ceniza. Una gran cantidad de óxido de calcio genera una gran cantidad de PCC en el producto de relleno final. La ceniza volante puede comprender ventajosamente además  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y/o  $TiO_2$ . Estos óxidos también forman valiosos componentes de relleno. Sin embargo, estos óxidos pueden formar complejos con, o unirse a, iones de calcio no reaccionados o redisueltos, presentes en la suspensión o relleno. Los iones de calcio disueltos presentes en el relleno pueden reaccionar con los ácidos grasos en la pasta de papel, lo que puede tener un impacto negativo en la capacidad de fuga. Por lo tanto, el relleno producido por el método de la invención comprende preferiblemente una alta cantidad de PCC (por ejemplo, de aproximadamente 50% a aproximadamente 90%), pero también puede comprender  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y/o  $TiO_2$  y/o productos de reacción de cualquiera de estos.

20 El método de la invención es más eficiente cuando la ceniza volante utilizada se deriva de incineración de materiales de desecho generados en la producción de papel o cartón de papel, y especialmente cuando los materiales de desecho comprende destintado de lodos y/o reciclaje virutas de madera, ya que tales la ceniza comprende una cantidad sustancial de metales pesados

25 De acuerdo con una realización del método, se añade óxido de calcio o carbonato de calcio adicional a los materiales de desecho antes de o durante la incineración de los materiales de desecho. De esta manera, el contenido de calcio en la ceniza se incrementa con lo que se mejora la calidad del PCC formado.

30 Los productos químicos de papel de uso común en el extremo húmedo, por ejemplo, Micro o nanofibrilada celulosa, almidón, carboximetil celulosa de sodio, C-PAM, APAM, ácido poliacrílico de sodio (PAA), y/o bentonita, se pueden añadir a la suspensión de la fracción más gruesa antes de la adición de dióxido de carbono. En una realización, dispersión aniónica y/o catiónica y/o agentes humectantes, tales como tensioactivos aniónicos catiónicos, no iónicos o anfóteros, polímeros aniónicos o catiónicos, no iónicos o anfílicos, CMC aniónicos o catiónicos, A-PAM y/o almidón aniónico, poliacrilatos de sodio, polifosfatos, se agregan a la suspensión. Dichos agentes controlan la humectabilidad y el relleno de las partículas y estabilizan la dispersión.

40 En una realización, la suspensión comprende además fibras de celulosa, que están presentes durante la adición de dióxido de carbono. De esta manera, el PCC formado se precipita directamente sobre las fibras, lo que reduce la cantidad de productos químicos de retención necesarios. Esto se puede lograr fuera de línea o en línea en un proceso continuo o por lotes. Preferiblemente, la precipitación sobre las fibras se logra agregando la fracción más gruesa, preferiblemente triturada, de la ceniza volante al material de fabricación de papel y luego agrega (por ejemplo, por inyección) dióxido de carbono a un flujo de dicho material, por ejemplo, en la circulación corta de máquina de fabricación de papel. Alternativamente, las fibras de celulosa pueden mezclarse en primer lugar con la fracción más gruesa de las cenizas volantes, después de lo cual se tritura la mezcla de fibras y cenizas volantes, seguido de precipitación de carbonato de calcio. De esta manera, se forman pequeñas partículas de ceniza homogéneas y fragmentos de fibra que facilitan aún más la precipitación de carbonato de calcio en las fibras.

La presente invención se refiere además a un método de producción de papel o cartón, que comprende las etapas de;

- 50
- proporcionar un material compuesto que comprende fibras de celulosa,
  - agregar relleno hecho por el método descrito anteriormente a la pasta,
  - formar una banda de papel o cartón de dicha pasta,
  - secar dicha banda para formar papel o cartón

55 Dicho método permite utilizar PCC hecho de cenizas volantes como relleno en papel o cartón y evita problemas con elementos nocivos, tales como arsénico y metales pesados, relacionados con procesos de la técnica anterior.

La invención se refiere además a un método de producción de papel o cartón, que comprende las etapas de;

- 60
- proporcionar cenizas volantes generadas en la producción de papel o cartón;
  - fraccionar dicha ceniza volante en al menos un paso, por lo que una fracción más gruesa se separa de una fracción más fina;
  - agregar dicha fracción más gruesa a un material compuesto que comprende fibras de celulosa
  - agregar dióxido de carbono a dicho material para formar carbonato de calcio precipitado
- 65
- formar una banda de papel o cartón de dicho material
  - secar dicha red para formar papel o cartón.

Por lo tanto, el relleno puede producirse en línea en la producción de papel o cartón, por ejemplo, mediante la adición de la fracción, la más gruesa, preferiblemente molida, de la ceniza volante a la pasta de fabricación de papel.

- 5 El relleno producido de acuerdo con la invención además se puede usar en materiales compuestos, los materiales compuestos preferiblemente a base de fibra, o como aditivo en la producción de plástico.

La invención se refiere, además, un método para formar un material compuesto que comprende las etapas de;

- 10 - formar un material compuesto que comprende fibras de celulosa y polímeros, tales como polietileno, polibutadieno o polipropileno.  
 - agregar el carbonato de calcio precipitado preparado por el método descrito anteriormente, y  
 - secar dicho compuesto

15 Descripción detallada

La invención se describirá adicionalmente con referencia a los dibujos esquemáticos que se acompañan, en el que:

20 La figura 1 muestra una ilustración esquemática de un proceso de acuerdo con la invención.

En una primera etapa (1), se proporciona las cenizas volantes generadas en papel o producción de cartón. Las cenizas volantes pueden, por ejemplo, generarse por incineración de lodos de destintado. En un segundo paso (2), dicha ceniza volante se fracciona en al menos dos fracciones (2a, 2b), una de las cuales es relativamente gruesa (2a) y la otra relativamente fina (2b). Dicha fracción (2a) relativamente gruesa contiene partículas de ceniza de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de ancho y/o espesor y dicha fracción (2b) relativamente fina contiene partículas de menos de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . El fraccionamiento se puede lograr mediante el uso de ciclones y/o mediante el uso de pantallas de tamaños de malla predeterminados. La fracción (2b) relativamente fina se trata adicionalmente como material de desecho, entre tanto que la fracción (2a) gruesa, lo más ventajosamente, se muele en una etapa (3) para formar partículas de menos de 10  $\mu\text{m}$  anchura y/o espesor. Preferiblemente, la fracción gruesa se tritura en estado seco, ya que esto proporciona un mejor control de los tamaños de partícula. Sin embargo, la trituración en húmedo también podría usarse. Las partículas (3a) de cenizas trituradas se dispersan posteriormente en agua caliente para formar una suspensión en un cuarto paso (4). Las partículas de ceniza comprenden óxido de calcio, que forma hidróxido de calcio en la suspensión. Se pueden agregar aditivos, tales como agentes de dispersión y/o agentes humectantes, a dicha suspensión. Posteriormente, se agrega dióxido (5) de carbono a la suspensión. Preferiblemente, una corriente de gas que contiene dióxido (5) de carbono se burbujea directamente en la suspensión, por lo que el dióxido de carbono reacciona con el hidróxido de calcio presente en la suspensión y se forma PCC.

El carbonato de calcio precipitado producido de este modo puede filtrarse, agregarse a una composición de fabricación de pulpa en un cofre de pulpa antes de ser suministrado a la caja de cabeza de una máquina de papel. Posteriormente, el material de aplicación se aplica a un alambre y posteriormente se forma y deshidrata de manera convencional para formar papel o cartón.

Ejemplo 1

45 Se recogieron cenizas volantes de la incineración de lodos de destintado y madera recuperada (relación de energía 25/75%) para tratamiento adicional de acuerdo con este ejemplo. La incineración se realizó en una caldera de lecho fluidizado burbujeante (BFB), con una temperatura del lecho de 750 - 850°C y una temperatura del gas antes del sobrecalentamiento de 950 - 1000°C.

50 Dicha ceniza se fraccionó y posteriormente se trituró en un sistema de molino de bolas. La ceniza se alimentó a un ciclón/clasificador en el que el flujo de aire, regulado por la velocidad de rotación del ventilador, se usó para separar una fracción fina de una fracción gruesa. En una primera prueba de clasificación, se eligió la velocidad de rotación para separar una fracción con un tamaño medio de partículas de menos de 50  $\mu\text{m}$  (fracción fina) de una fracción gruesa. De esta forma, el 35% de la ceniza volante se separó como fracción fina y el 65% como fracción gruesa. En una segunda prueba de clasificación, se eligió la velocidad de rotación para separar una fracción con un tamaño de partícula promedio de menos de 35  $\mu\text{m}$  de una fracción gruesa. De esta manera, el 30% de las cenizas volantes se separó como fracción fina. Las fracciones más gruesas se molieron posteriormente en el molino de bolas a tamaños de partícula promedio de menos de 10  $\mu\text{m}$ . Se añadió una pequeña cantidad de un aditivo antiaglomeración a la ceniza en la etapa de molienda.

60 La ceniza se analizó con respecto al contenido de minerales tales como el silicato y óxido de minerales y metales nocivos, como se muestra en la tabla 1 y la tabla 2.

## ES 2 767 633 T3

Como puede verse en la tabla 1, el contenido de óxido de calcio fue superior al 50% en todas las fracciones. Como se puede ver en la tabla 2, la cantidad de elementos nocivos, como el arsénico, el cadmio y el plomo, se redujo notablemente tanto en la primera como en la segunda prueba de clasificación.

- 5 A continuación, las fracciones gruesas se dispersaron en agua caliente para formar una suspensión de aproximadamente 25 - 30%. Se burbujeó dióxido de carbono a la suspensión por lo que se formó carbonato de calcio precipitado. El proceso fue controlado por mediciones de pH, que óptimamente no pueden disminuir por debajo de 8,3 - 8,5.
- 10 El PCC conseguido mediante dicho proceso es de alta calidad, que comprende un bajo contenido de elementos nocivos y muestran un alto brillo.

Tabla 1

Elementos	unidad	cenizas originales	Primera prueba de clasificador - material de partículas finas	Primera prueba de clasificador - material grueso triturado	Segunda prueba de clasificador - material particulado	Segunda prueba de clasificador - material triturado grueso
Contenido de sólidos secos (DS)	%	100	100	100	100	100
GR	% de DS		99.2	98.6		
SiO <sub>2</sub>	% de DS	18.5	19	20.1	17	19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% de DS	8.54	8.88	8.45	8.09	8.62
CaO	% de DS	57.2	53.6	56.5	55.1	59.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% de DS	0.882	1.65	0.881	0.78	0.78
K <sub>2</sub> O	% de DS	0.537	0.699	0.402	0.541	0.348
MgO	% de DS	3.23	3.21	3.31	3.4	3.17
MnO	% de DS	0.0693	0.0798	0.0585	0.0797	0.0551
Na <sub>2</sub> O	% de DS	0.51	0.486	0.399	0.516	0.403
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% de DS	0.169	0.176	0.141	0.175	0.143
TiO <sub>2</sub>	% de DS	0.491	0.522	0.473	0.45	0.433
Suma total	% de DS	90.1	88.3	90.7	86.1	92.8
LOI 1000 °C	% de DS	7.2	3.7	3	6.5	6.3

ES 2 767 633 T3

Tabla 2

Elementos	Unidad	Ceniza original	Primera prueba de clasificador material de partículas finas	Primera prueba de clasificador material triturado grueso	Reducción de metales pesados en prueba de clasificador en material grueso primera prueba de clasificador, %	Segunda prueba de clasificador material fino	Segunda prueba de clasificador material grueso triturado	Reducción de metales pesados en material grueso segunda prueba de clasificador, %
As	mg/kg DS	67.9	84.8	37.2	45.2	111	44.2	34.9
Ba	mg/kg DS	520	628	438	15.8	623	452	13.1
Be	mg/kg DS	0.983	1.03	1.08	-9.9	1.18	0.642	34.7
Cd	mg/kg DS	2.82	3.49	1.29	54.3	4.01	1.3	53.9
Co	mg/kg DS	7.7	9.08	5.95	22.7	8.92	6.48	15.8
Cr	mg/kg DS	148	189	104	29.7	189	99.2	33.0
Cu	mg/kg DS	595	752	407	31.6	815	402	32.4
Hg	mg/kg DS	0.186	0.2	0.0409	78.0	0.288	0.0204	89.0
Mo	mg/kg DS	4.92	5.39	3.26	33.7	4.76	3.3	32.9
Nb	mg/kg DS	6.29	6.33	6.27	0.3	5.17	6.13	2.5
Ni	mg/kg DS	59	60.5	51.8	12.2	63.1	54.2	8.1
Pb	mg/kg DS	287	343	126	56.1	346	112	61.0
S	mg/kg DS	4620	6150	2270	50.9	7060	2430	47.4
Sc	mg/kg DS	2.78	2.1	2.04	26.6	2.54	2.49	10.4
Sn	mg/kg DS	9.99	10.6	7.25	27.4	12.1	7.64	23.5
Sr	mg/kg DS	796	811	844	-6.0	825	778	2.3
V	mg/kg DS	19.4	28.5	18.4	5.2	18.8	16.4	15.5

(continuación)

Elementos	Unidad	Ceniza original	Primera prueba de clasificador - material de partículas finas	Primera prueba de clasificador - material triturado grueso	Reducción de metales pesados en prueba de clasificador en material grueso primera prueba de clasificador, %	Segunda prueba de clasificador - material fino	Segunda prueba de clasificador - material grueso triturado	Reducción de metales pesados en material grueso segunda prueba de clasificador, %
Y	mg/kg DS	9.54	11.3	9.74	-2.1	8.92	8.96	6.1
Zn	mg/kg DS	1550	2370	906	41.5	2560	774	50.1
Zr	mg/kg DS	122	101	98.8	19.0	114	118	3.3

Ejemplo 2

- 5 Un segundo ensayo se realizó para estudiar el efecto de la separación magnética sobre el brillo de la PCC formado. En este ensayo, las cenizas volantes fraccionadas y trituradas se apagaban a 90°C durante 5 horas seguidas de precipitación a 20°C con CO<sub>2</sub> alimentación de 0.5 l/min, 2% en peso de cenizas. Después de la precipitación, el material se filtró y se secó.
- 10 Una muestra de referencia A (muestra de Ref), producida de acuerdo con el proceso descrito anteriormente, se comparó con una muestra (muestra 1), también producida de acuerdo con el anterior proceso descrito, pero con la etapa adicional de separación magnética de materiales magnéticos antes del paso de precipitación. La separación magnética se realizó utilizando un campo magnético de 3T. El brillo (D65) de la muestra de ref. y la muestra 1 se muestran en la tabla 3 a continuación. Como se puede ver en la tabla, el brillo del PCC producido en un método que incluye la separación magnética antes de la precipitación fue considerablemente mayor que la referencia.
- 15

Tabla 3

Muestra	Brillo de(D65) [%]
Muestra de Ref.	67.0
Muestra 1	73.7

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para producir relleno, que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC), cuyo método comprende los pasos de;
- proporcionar cenizas volantes generadas en la producción de papel o cartón;
  - fraccionar dicha ceniza volante en al menos un paso, por lo que una fracción más gruesa se separa de una fracción más fina;
  - moler dicha fracción más gruesa a un tamaño medio de partícula de 20  $\mu\text{m}$  o menos;
  - 10 - formar una suspensión de dicha fracción más gruesa triturada;
  - agregar dióxido de carbono a dicha suspensión para formar carbonato de calcio precipitado.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fracción más gruesa tiene un tamaño de partícula promedio mayor que 50  $\mu\text{m}$ , y la fracción más fina tiene un tamaño de partícula promedio de 50  $\mu\text{m}$  o menos.
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, en el que dicha fracción más gruesa se tritura para exhibir un tamaño de partícula promedio de 10  $\mu\text{m}$ , o menos antes de la etapa de formar una suspensión.
- 20 4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material magnético se elimina de dicha fracción más gruesa y opcionalmente triturada por separación magnética.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la ceniza volante se deriva de la incineración de materiales de desecho generados en la producción de papel o cartón.
- 25 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la ceniza volante comprende al menos 10% en peso de óxido de calcio, preferiblemente al menos 30% en peso de óxido de calcio, todos los porcentajes calculados sobre el contenido sólido total de la ceniza.
- 30 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la ceniza volante además comprende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{TiO}_2$ .
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que se agrega óxido de calcio o carbonato de calcio adicional antes o durante la incineración de los materiales de desecho.
- 35 9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los agentes de dispersión se añaden a la suspensión de la fracción más gruesa antes de la adición de dióxido de carbono.
- 40 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión de la fracción más gruesa comprende además fibras de celulosa, que están presentes durante la adición de dióxido de carbono.
- 45 11. Un método para producir papel o cartón, que comprende los pasos de;
- proporcionar un material compuesto que comprende fibras de celulosa
  - agregar relleno hecho por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10 como relleno para dicho material compuesto
  - formar una banda de papel o cartón
  - secar dicha banda para formar papel o cartón
- 50 12. Un método para producir papel o cartón, que comprende los pasos de;
- proporcionar cenizas volantes generadas en la producción de papel o cartón;
  - fraccionar dicha ceniza volante en al menos un paso, por lo que una fracción más gruesa se separa de una fracción más fina;
  - moler dicha fracción más gruesa a un tamaño medio de partícula de 20 micrómetros o menos;
  - 55 - añadir dicha ceniza volante a un material compuesto que comprende fibras de celulosa;
  - añadir dióxido de carbono a dicha pasta para formar carbonato de calcio precipitado;
  - formar una banda de papel o cartón de dicho material
  - secar dicha banda para formar papel o cartón.
- 60 13. Un método para formar un compuesto que comprende los pasos de;
- formar un material compuesto que comprende fibras de celulosa
  - añadir el carbonato de calcio precipitado preparado por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9 a dicho material, y secar dicho material compuesto
- 65

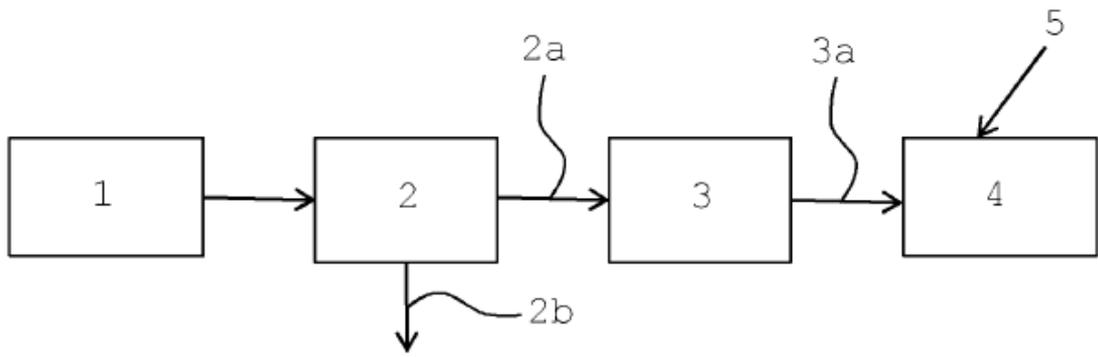


Fig. 1