

Aplicación de peróxido de hidrógeno a alta temperatura en blanqueo de pulpas kraft de eucalipto

Juan Escalona G., Jorge Reyes O., Raúl González M.,

CMPC Celulosa Planta Santa Fe

Roberto Melo S., Laboratorio de Productos Forestales,

Universidad de Concepción

1º Lugar en Área de Blanqueo en las 7as Jornadas Técnicas de la Celulosa y el Papel ATCP -Chile, Concepción, noviembre 1997

En la década de los años 80 las grandes presiones de grupos ambientalistas, se centran en la industria de la celulosa y el papel. Comienza entonces una serie de avances tecnológicos con el fin de lograr un desarrollo sustentable, dirigido principalmente al proceso de blanqueo. Hoy en día, las normativas vigentes en materia ambiental son muy exigentes, se hace necesario entonces, mantener un mejoramiento continuo en todos los procesos. Dentro de este marco, CMPC Celulosa Planta Santa Fe ha estudiado los posibles beneficios de optimizar su actual etapa de extracción reforzada con peróxido, mediante la presurización y aumento de la temperatura de operación. Este estudio fue realizado en los laboratorios de la planta, con pulpa industrial obtenida a la salida de la etapa de quelación durante una producción de pulpa TCF. Los experimentos se diseñaron a partir de un diseño factorial, en el cual, las variables estudiadas fueron: el tiempo bajo presión, la temperatura, la carga de peróxido y la presión. Las respuestas analizadas en cada ensayo fueron: la blancura, el grado de deslignificación y viscosidad de la pulpa. Experimentalmente la condición óptima se encontró a una temperatura de 95°C, una carga de peróxido de 12 kg/ADt y una presión de operación de 3,5 kg/cm² por poco más de 6 minutos. Esto se traduce en una reducción de un 20% de consumo de peróxido con respecto a la etapa actual de extracción.

Aplicación de peróxido de hidrógeno a alta temperatura en blanqueo de pulpas kraft de eucalipto

Objetivo

Analizar la factibilidad técnico-económica de implementar una etapa de peróxido de hidrógeno a alta temperatura en reemplazo de la actual etapa de extracción reforzada con peróxido (EOP).

Antecedentes

1. Generales

El todo proceso de blanqueo donde se utilice el peróxido de hidrógeno como agente deslignificante o blanqueante es importante tener presente que:

- La presencia de iones de metales de transición (fierro manganeso, etc.) catalizan la descomposición del peróxido, transformándolo en agua y oxígeno molecular lo que provoca un blanqueo.

- Un medio alcalino (pH de salida en un rango de 10,5 y 11,0) asegura la formación del anión perhidróxilo, el cual ha sido reconocido como la especie químicamente activa que blanquea.
- El exceso de soda provoca un oscurecimiento de la pulpa, generando un mayor consumo de peróxido favoreciendo la degradación de los carbohidratos.
- La disminución del índice kappa con la temperatura, se incrementa considerablemente a temperaturas superiores a los 90°C. Sin embargo, esta aceleración de la deslignificación va acompañada por un aumento del consumo de peróxido, debido a las reacciones de descomposición del peróxido.
- Una alta presión favorece la acción del peróxido hacia el interior de la fibra, acortando los tiempos de reacción. No obstante, es importante tener presente la posible degradación de la pulpa, así como también un aumento en la corrosión de los materiales expuestos a esta pulpa.

Básicamente la etapa de peróxido a alta temperatura se compone de dos partes. En la primera, el aumento de temperatura y presión permite que los grupos cromóforos reaccionen rápidamente con el peróxido, alcanzándose un alto grado de deslignificación adicional. Es necesario señalar la importancia de analizar y optimizar las variables de proceso (temperatura, presión, tiempo de reacción bajo presión y la carga de peróxido) las que según literatura y trabajos anteriores resultan ser de mayor relevancia.

2. Del proceso productivo actual

- La secuencia TCF que actualmente se realiza es X-Q -Eop-P, ésta consume en total 35 kg. de peróxido por ADt. Las condiciones bajo la cual se realiza la etapa extractiva (Eop) son:
 - Carga de peróxido : 15 kg/ADt
 - Temperatura : 80-85 °C
 - Tiempo residencia : 85 min.
 - pH de entrada : 12,0

- Existen dos líneas de blanqueo que funcionan en paralelo, cuya capacidad máxima de producción es de 150 l/s cada una. Sin embargo, hay una gran diferencia en cuanto a la longitud del trazado de cañerías que conecta el mezclador de oxígeno con el tope de la torre de extracción. Existe entonces una diferencia en los tiempos de residencia entre las líneas para igual volumen de producción.

Metodología

La metodología seguida fue la siguiente:

- 1. Diseño experimental.** Se utiliza un diseño factorial central compuesto el cual genera un set de experimentos para analizar el efecto de las variables antes señaladas sobre las respuestas de interés.
- 2. Procesamiento Experimental.** Se utilizó pulpa TCF de salida de etapa de quelación de la línea 1 del proceso industrial. En el laboratorio se realizó una secuencia tradicional (X-Q-Eop-P) la cual es comparada con los distintos ensayos del diseño experimental. Las respuestas que se analizan son: blancura microkappa y viscosidad.
- 3. Optimización de la etapa de peróxido a alta temperatura.** Se obtiene del análisis de las respuestas obtenidas en cada ensayo experimental. Se basa en el estudio de superficies de respuestas a través de un programa computacional STATGRAPHICS.
- 4. Análisis de Factibilidad técnica.** Se realiza para la condición óptima encontrada y para un ritmo de producción de 900 ADt/día.
- 5. Análisis de Factibilidad económica.** Se realiza para la condición óptima encontrada y para un ritmo de producción de 900 ADt/día.

Resultados y discusiones

Las características de la pulpa obtenida a la salida de quelación, se detallan en el siguiente cuadro.

Resultado de análisis químico a la pulpa de salida de quelación

Análisis	Resultado	
Blancura, % ISO	69,7	Recomendado por literatura
Viscosidad, cp	25	
Microkappa	6,2	
Fe (ppm)	6,97	
Mn (ppm)	0,14	
Cu (ppm)	1,05	
		< 20
		< 5
		-

De los datos se puede confirmar cuan efectivo es el tratamiento quelante que actualmente se realiza en planta. Además, se visualiza el bajo valor de la viscosidad. Sin embargo, aún cuando este valor es bajo, éste no afecta el desarrollo de este trabajo. Lo anterior es debido a que el principal objetivo de éste es el análisis comparativo entre la etapa Eop y la etapa de peróxido a alta temperatura.

Resultado finales secuencia actual y modificada

Propiedades que se analizan	Secuencia actual, X-Q-Eop-P		Secuencia modificada, X-Q-Pht-P	
	EOP	P	PHT	P
Carga de peróxido, Kg/ADt	15	20	12	15
Blancura, ° ISO	73	85,00	76	85,00
Viscosidad, cp	-	10,90	-	11,02
Microkappa			5,36	5,05

16

El aumento en 10 °C de la temperatura produce un aumento en el grado de deslignificación en aproximadamente un 6%, esto permite reducir el consumo de peróxido en la última etapa (P) alcanzándose similar blancura. Además, la reducción de la carga de peróxido permite elevar la viscosidad final de la pulpa.

Para alcanzar las condiciones de temperatura de 95 °C, tiempo de residencia, es necesario realizar algunas modificaciones en cuanto a vapor, flujo de vapor y tramos de cañerías. Estas modificaciones se detallan en las siguientes figuras.

El mayor problema para lograr este aumento de temperatura se presenta en el mezclador directo de vapor (MV-1). Esto se debe a que actualmente la válvula que controla el flujo de vapor tiene un diámetro de 50 mm. y una capacidad nominal de 1 ton/h. Además, la cañería que lleva el vapor es de 100 mm de diámetro. En estas condiciones la velocidad que tendría el vapor sería de 58,5 m/s, una velocidad muy alta. Sin embargo, en una cañería de 150 mm. el vapor tendría una velocidad de 26 m/s la cual bajaría a 14,6 m/s si el diámetro sube a 200 mm.

Lograr las condiciones deseadas en cuanto a tiempo de residencia, requiere de las modificaciones detalladas en la siguiente tabla.

Tiempos de residencias y pérdidas de carga

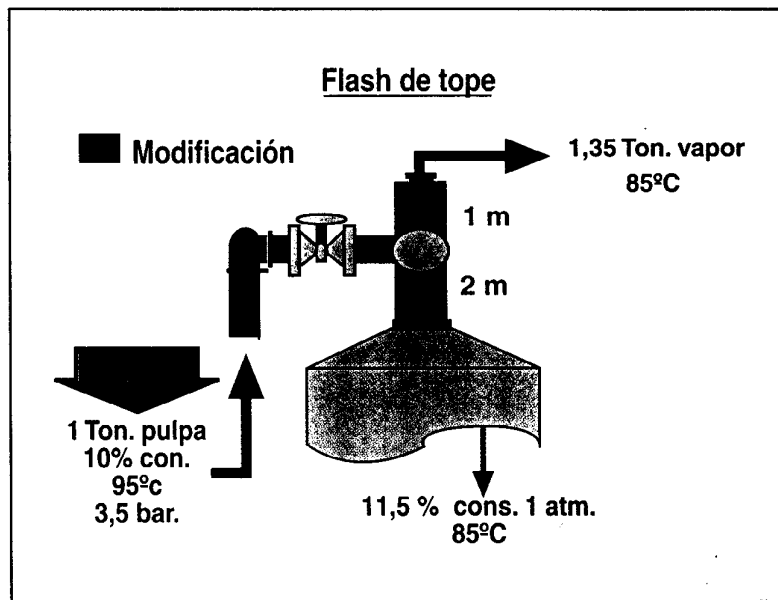
Línea °N	Largo, m		Diámetro, mm		Tiempo residencia, min	Pérdida de carga, kg/cm ²
	T1	T2	D1	D2		
1	24	-	1000	-	6,00	0,20
1	21	24	500	900	6,16	0,12

Las modificaciones son:

1. En la línea 1, se debe reemplazar tanto la cañería de 500 mm como la de 900 mm por una cañería de 1000 mm. Aumentar el largo en 3 m. Este aumento favorece la separación del vapor que se produce como consecuencia de la disminución de presión.

2. En la línea 2, se debe reemplazar 3 metros de cañería de 500 mm. por cañería de 900 mm. Además, es necesario aumentar el largo en 2m de la cañería de 900 mm. Este aumento favorece la separación del vapor que se produce como consecuencia de la disminución de presión.

Una consecuencia de la presurización de la línea, es el flash de tope en el cual se genera una cantidad de vapor que es posible reutilizar. Las modificaciones que se deberían hacer al tope de la torre de extracción se detallan en la siguiente figura.



Referente a este punto es necesario mencionar:

1. Es importante que la válvula de control se encuentre lo más cercano al tubo donde ocurre la vaporización, de esta manera no se afecta el tiempo de residencia.

2. El vapor recuperado arrastra una mínima cantidad de peróxido. Además, este vapor es fácilmente condensable.

3. Como consecuencia de la generación de vapor ocurre un aumento de la consistencia dentro de la torre de extracción

igual al 15% del valor inicial. Este aumento es beneficioso por cuanto ayuda a la deslignificación adicional y permite aprovechar mejor el posible peróxido residual.

Para analizar la posible inversión se utiliza los criterios otorgados por el departamento de Ingeniería. Esta es una evaluación general y contempla básicamente la inversión en cañerías y válvula. Esta información se presenta en el siguiente cuadro.

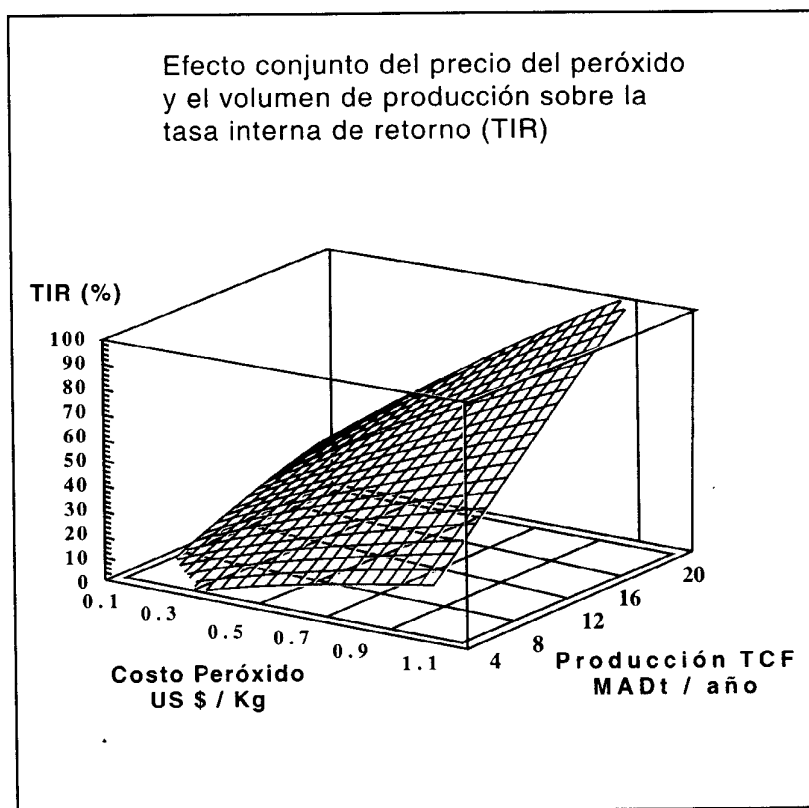
Detalle de la inversión

Modificación	Largo, m	Cantidad	US \$
Cañería de 900 mm.	5	-	23.000
Cañería de 1000 mm.	24	-	120.000
Válvula de control de presión, 900 mm	-	1	36.000
Válvula de control de presión, 1000 mm	-	1	40.000
Válvula de control de flujo, 150 mm	-	2	12.000
Total			231.000

La tendencia futura del precio del peróxido de hidrógeno es subir, por lo que resulta interesante visualizar cual será el efecto conjunto del precio del peróxido y de la cantidad de pulpa TCF a producir. Esto se puede observar en la siguiente figura.

20

Del gráfico se obtiene la zona en la cual el proyecto es rentable. Se observa que el reemplazo de la actual etapa de extracción por una de peróxido a alta temperatura se justifica especialmente cuando el precio del peróxido aumenta. En caso contrario, frente a bajos precios de peróxido solo se justifica especialmente cuando el precio del peróxido aumenta. En caso contrario, frente a bajos precios de peróxido solo se justifica económicamente el cambio si se piensa en grandes volúmenes de producción.



En resumen se tiene:

• La condición óptima encontrada para realizar la etapa de peróxido a alta temperatura es:

- Carga de peróxido : 1.2% bps
- Temperatura : 95 °C
- Presión : 3.5 kg/cm²
- Tiempo de residencia : 6 min.

• La condición encontrada permite reducir el consumo total de peróxido en 8 kg/ADt:

- Reducción en la etapa de extracción : 3 kg/ADt
- Reducción en la etapa P : 5 Kg/ADt

• Debido al menor consumo de peróxido es posible bajar el consumo de soda, ya que éste tiene por finalidad ajustar el pH para favorecer la

efectividad de la acción del peróxido.

- Mantener la presión de operación, en el tubo de reacción, implica instalar una válvula de control en el tope de la torre de extracción. Esta válvula genera un gradiente de presión el cual produce una vaporización instantánea. El resultado de este flash bajo las condiciones óptimas es la producción de 1.35 ton. de vapor por cada tonelada de pulpa seca al 10% de consistencia. Además, esta vaporización eleva la consistencia a 11.5 % en la torre de extracción atmosférica, haciendo más eficiente el aprovechamiento del peróxido que quedó sin reaccionar.

- Aumentar la temperatura desde la salida de quelación (65 °C) hasta que se adiciona el peróxido de hidrógeno (95 °C) se traduce en un aumento en el consumo de vapor igual a 0.12 ton/ADt. Sin embargo, este consumo de vapor implica producir más vapor y por ende una generación extra de energía eléctrica igual a 0.12 MW/ADt.

- La temperatura del efluente alcalino es cercana a los 80°C, esto significa un aumento de 10 °C con respecto a la actual TCF.

- La modificación de las líneas para lograr el tiempo de residencia de 6 minutos provoca un aumento de la pérdida de carga total en 1.37 kg/cm² en la línea 1 y en 2.06 kg/cm² en la línea 2.

- La inversión total para implementar la etapa de peróxido a alta temperatura es de US \$231.000 de la cual el 72% esta dirigida a la línea 1 de proceso. Esta inversión esta compuesta por cañerías de acero inoxidable y válvulas de control de flujo y presión.

- El ahorro en reactivos químicos es de 9.76 US\$/ADt. El costo por consumo extra de vapor es de 1.08 US\$/ADt. La generación de energía permite ahorrar 0.43 US\$/ADt.

- El análisis de rentabilidad para una producción de 10.000 ADt al año entrega los siguientes resultados:

- VAN	: US \$ 187.000
- TIR	: 35.8 %
- Periodo de pago	: 2.4 años

- La obtención de 2.4 años como tiempo para recuperar la inversión se realiza considerando

que el proyecto se paga solo con la producción de TCF. De implementarse la etapa de peróxido a alta temperatura, esta se utilizaría en la producción de pulpa ECF y TCF. Es necesario entonces cuantificar los posibles beneficios de utilizar la etapa de peróxido a alta temperatura en la producción total anual y analizar el efecto sobre el periodo de pago.

Conclusiones

1. El incremento de la temperatura y presión permite aumentar el grado de deslignificación en la etapa de peróxido a alta temperatura.
2. El aumento de la presión por sobre 4 bar. Produce una fuerte caída en la viscosidad de la pulpa, sin que ocurra un aumento considerable en la blancura.
3. La variable tiempo de residencia no tiene ningún efecto sobre la blancura, pero afecta en forma importante a la viscosidad y al índice kappa.
4. La carga de peróxido es la variable más influyente sobre las respuestas.
5. El principal beneficio de recuperar el vapor, producido en el flash, es el aumento de consistencia que ocurre en la torre de extracción.
6. La rentabilidad de implementar el cambio es muy dependiente del volumen de producción.
7. Económicamente el proyecto es atractivo.

Bibliografía

1. Myrén B., Johansson H., "Closing up ECF bleach plants", Internatinal non-chloring bleaching conference, marzo 24-28,(1996), Orlando FL, USA.
2. Singh R., Singh A.K., "Corrosion studies of stainless steels in peroxide bleach media", Tappi Journal, 78(12), 111-117, (1995).
3. Shackford L., Breed D., Pereira E., Colodette J., "A novel peroxide bleaching process for cost-effective retrofit of existing bleach plants to ECF and TCF pulp production", 28TH Pulp and paper annual meeting, ABTCP, Sao Paulo, SP Brazil, noviembre 6-10,1995.
4. Colodette J., Gomide J., Solles D., "Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals", Internatinal non-chlorine bleaching conference, marzo 24-28,(1996), Orlando FL,USA.
5. Roy B., Van Lierop B., Audet A., "High temperature alkaline peroxide bleaching of kraft", Internatinal non-chlorine bleaching conference, marzo 24-28,(1996), Orlando FL, USA.
- 6.- Abbot J., "Catalytic decomposition of alkaline hydrogen peroxide in the presence of metal ions: binuclear complex formation", Journal of Pulp and paper Science, Vol. 17(1), J10-J17, (1991).