



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: **PT 588704 E**

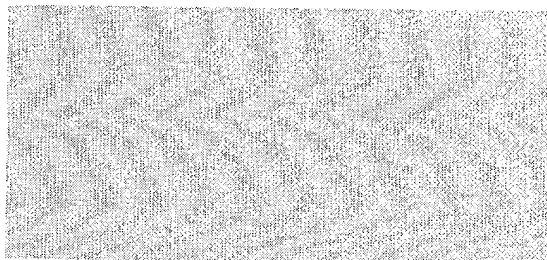
(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
D21C009/153 A D21C009/10 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

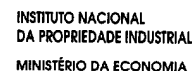
(22) Data de depósito: 1993.09.14	(73) Titular(es): AIR LIQUIDE CANADA INC. 1155, SHERBROOKE STREET, WEST MONTREAL, QUEBEC H3A 1H8 CA
(30) Prioridade: 1992.09.15 CA 2078276	
(43) Data de publicação do pedido: 1994.03.23	(72) Inventor(es): DEREK HORNSEY CA GORDON H. HOMER CA JOHN R. AYTON CA
(45) Data e BPI da concessão: 2000.03.08	(74) Mandatário(s): AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) Epígrafe: RECUPERAÇÃO DE UM GÁS RICO EM OXIGÉNIO A PARTIR DE PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO COM OZONO

(57) Resumo:



E-mail: inpi@mail.telepac.pt



MINISTÉRIO DA ECONOMIA

PAT / MOD. - 4

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS



DESCRIÇÃO

"RECUPERAÇÃO DE UM GÁS RICO EM OXIGÉNIO A PARTIR DE PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO COM OZONO"

Âmbito da invenção

Esta invenção relaciona-se com um método de branqueamento de uma polpa linhocelulósica com ozono, com recuperação de um gás rico em oxigénio.

Antecedentes da invenção

A madeira possui dois componentes principais, um hidrato de carbono fibroso, que é a porção celulósica, e um componente não fibroso. As cadeias poliméricas que formam a porção de celulose fibrosa da madeira estão alinhadas umas com as outras e formam ligações fortes associadas com cadeias adjacentes. A porção não fibrosa da madeira compreende um material polimérico tri-dimensional conhecido como lenhina. A lenhina liga as fibras celulósicas, e é também distribuído dentro das próprias fibras. Para utilização em processos de produção de papel a madeira é convertida em polpa.

A polpa compreende fibras de madeira capazes de serem semi-fluidificada ou suspensas e depois depositadas sobre uma peneira para formar uma folha de papel. Os métodos empregues para realizar o passo de produção de polpa envolvem um tratamento físico ou químico da madeira, ou uma combinação destes dois tratamentos, para alterar a forma química da madeira e para conferir as propriedades desejadas ao produto resultante.

Há duas técnicas principais para a produção de polpa: a produção mecânica de polpa e a produção química de polpa. Na produção mecânica de polpa, a madeira é fisicamente separada em fibras individuais; na produção química de polpa os bocados de madeira são digeridos com soluções químicas para solubilizar uma porção da lenhina e assim permitir a sua remoção. Os processos químicos de produção de polpa vulgarmente utilizados são classificados como (a) o processo da soda, (b) o processo do sulfito, e (c) o processo de Kraft. O processo de Kraft é o mais vulgarmente utilizado.

O processo das soda emprega hidróxido de sódio como reagente activo para quebrar a lenhina e para auxiliar na sua remoção. O processo do sulfito é descrito no



Handbook for Pulp & Paper Technologists - Capítulo 6: Sulfite Pulping (TAPPI, U. S. A).

O processo de Kraft, em conjunto com as suas numerosas variações, é o principal processo químico utilizado na fabricação do papel. O processo básico de Kraft, como descrito no Handbook for Pulp and Paper Technologists - Capítulo 7: Kraft Pulping (TAPPI, U. S. A), envolve a digestão dos bocados de madeira numa solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio. Este processo é altamente eficaz na produção de polpa. O processo de Kraft produz uma polpa com uma resistência relativamente elevada uma vez que a sua utilização tem por consequência um ataque diminuído no componente de celulose da madeira.

As técnicas de Kraft modificadas resultam numa degradação ainda menor da estrutura polimérica das fibras celulósicas durante a produção de polpa, e, conseqüentemente, a perda de resistência no produto de papel resultante é menor quando comparada com aquele que ocorre no processo padrão de Kraft.

Um dos tais processos de Kraft modificados para a produção de polpa é a "delinhificação alargada", que engloba uma variedade de técnicas de Kraft modificadas, tais como a adição de químicos para a produção de polpa numa sequência específica definida, ou em diferentes localizações dentro do aparelho de digestão, ou em diferentes períodos de tempo ou com uma remoção e re-injecção de soluções de arrefecimento numa sequência ordenada, de modo a que se remova mais eficazmente uma maior quantidade de lenhina enquanto se reduz a severidade do ataque químico dos solventes para a produção de polpa nas fibras celulósicas. Outra modificação no processo de Kraft é o processo de Kraft-AQ, no qual uma pequena quantidade de antraquinona é adicionada ao licor de produção de polpa de Kraft para acelerar a delinhificação enquanto limita o ataque às fibras celulósicas que compreendidas na madeira.

Uma variedade de outras técnicas de delinhificação alargada são conhecidas e incluem a Kamyr Modified Continuous Cooking como descrito por V. A. Kortelainen e E. A. Backlund em TAPPI, vol. 68 (ii), 70 (1985); Beloit Rapid Displacement Heating como relatado por R. S. Grant em TAPPI, vol. 66 (3), 120 (1983); e Sunds Cold Blow Cooking como relatado por B. Pettersson e B. Ernerfeldt em Pulp and Paper, vol. 59 (11), 90 (1985).

A digestão da madeira no processo de Kraft ou no processo de Kraft modificado produz uma polpa de material castanho, que é uma pasta semi-fluída de cor escura de fibras de celulose. A cor escura do material castanho é atribuível à presença de lenhina residual não removida durante a digestão e que foi quimicamente modificada na polpa para formar grupos cromofóricos. Com o objectivo de aclarar a cor da polpa de material castanho, de modo a torná-la aceitável para a fabricação de papel branco, é necessário remover a lenhina residual pelo uso de materiais delinhificadores e por conversão química de qualquer lenhina residual em compostos descorados por branqueamento ou aclaramento.

Antes do branqueamento da polpa, o material digerido é convencionalmente transferido para um tanque de ventilação separado após os tratamentos químicos envolvidos no processo de fabricação da polpa estarem completos. Dentro do tanque de ventilação, a pressão desenvolvida durante o tratamento químico inicial do material linhocelulósico é aliviada, e a polpa é separada em massa fibrosa. A massa fibrosa resultante é então sujeita a uma série de passos de lavagem para remover os químicos residuais e os materiais solúveis, tais como a lenhina, que foram separados dos materiais fibrosos no processo de fabricação da polpa. Frequentemente a polpa também sofre um ou mais passos de crivagem criados para separar as grandes porções de madeira não fibrosa para um processamento especial, por exemplo recozimento ou moagem mecânica.

O resíduo de licor preto obtido a partir do processo de lavagem é recolhido, concentrado, e é normalmente incinerado de um modo seguro ambientalmente numa caldeira de recuperação.

Os processos de delinhificação e branqueamento são conduzidos na massa fibrosa lavada numa série de passos, usando combinações seleccionadas dos reagentes químicos. Em técnicas anteriores, têm sido sugeridos várias combinações de tratamentos químicos. Além disso, passos de tratamento individuais têm sido ordenados num número quase ilimitado de combinações e permutas. Por conseguinte, com o objectivo de simplificar a explicação dos vários processos e sistemas de branqueamento, o uso de códigos de letras em combinação é convencionalmente empregue para descrever os reagentes químicos particulares empregues e a sequência de passos do processo.

Os códigos de letras convencionalmente empregues são os seguintes:

W. J. J. J.

C	=	Cloração	-	Reacção com cloro elementar em meio acidico.
E	=	Extracção alcalina	-	Dissolução dos produtos de reacção com NaOH.
E ₀	=	Extracção alcalina oxidativa	-	Dissolução dos produtos de reacção com NaOH e oxigénio.
D	=	Dióxido de cloro	-	Reacção com ClO ₂ em meio acidico.
P	=	Peróxido	-	Reacção com peróxidos em meio alcalino.
O	=	Oxigénio	-	Reacção com oxigénio elementar em meio alcalino.
Z	=	Ozono	-	Reacção com ozono.
C/D	=		-	Misturas de cloro com dióxido de cloro.
H	=	Hipoclorito	-	Reacção com hipoclorito numa solução alcalina.

Convencionalmente, a delinhificação e branqueamento da polpa de madeira têm sido levados a cabo com cloro elementar.

Embora o cloro elementar seja um agente de branqueamento muito eficaz, os efluentes dos processos de branqueamento com cloro contêm grandes quantidades de cloretos produzidos como o sub-produto destes processos. Estes cloretos corroem rapidamente o equipamento do processo requerendo assim o uso de materiais muito caros na construção de tais moinhos. Além disso, o aparecimento de cloretos dentro dos moinhos impede a reciclagem do filtrado lavado após uma fase de cloração num sistema operacional fechado sem emprego de sistemas de recuperação requerendo extensas, e portanto caras modificações. Além disso, no que diz respeito aos potenciais efeitos ambientais dos compostos orgânicos clorados nos efluentes, que algumas autoridades acreditam ser tóxicos para os seres humanos e animais, causou alterações significativas nos requisitos governamentais e permitiu moinhos de branqueamento que incluem padrões que podem ser impossíveis de alcançar com a tecnologia de branqueamento com cloro convencional.

Para evitar estas desvantagens, a indústria do papel tentou reduzir ou eliminar o uso do cloro elementar e compostos contendo cloro para processos de branqueamento em vários passos para polpas linhocelulósicas. A complicar estes esforços está o



requisito de níveis elevados de aclaramento da polpa para muitas das aplicações nas quais esta polpa é para ser utilizada.

Em relação a isto têm sido feitos esforços para desenvolver um processo de branqueamento no qual os agentes contendo cloro são substituídos, por exemplo, por oxigénio para o propósito do branqueamento da polpa. O uso de oxigénio permite assim a reciclagem do efluente apartir desta fase para a recuperação e permite assim uma redução substancial na quantidade de cloro elementar utilizada.

O uso de oxigénio, não é, no entanto, com frequência uma solução completamente satisfatória para os problemas encontrados com cloro elementar. O oxigénio não é tão selectivo como um agente de delinhificação como o cloro elementar, e o número Kappa da polpa, usando os métodos de delinhificação por oxigénio convencionais, pode ser reduzida apenas a uma quantidade limitada antes de existir um ataque inaceitável nas fibras celulósicas. Também, após a delinhificação com oxigénio, a lenhina remanescente tem até aqui sido normalmente removida por métodos de branqueamento com cloro para obtenção de uma polpa completamente branqueada. Ainda que tais processos utilizem quantidades reduzidas de cloro, as preocupações associadas à utilização do cloro ainda persistem.

Para eliminar a necessidade de agentes de branqueamento com cloro, tentou-se previamente a remoção de tal lenhina remanescente com o uso do ozono no branqueamento químico da polpa. Ainda que o ozono possa à primeira vista parecer um material ideal para o branqueamento de materiais linhocelulósicos, as propriedades altamente oxidativas do ozono e o seu custo relativamente alto têm até aqui limitado o desenvolvimento de processos de branqueamento do ozono satisfatórios para os materiais linhocelulósicos.

Uma vez que as capacidades de delinhificação do ozono foram primeiramente reconhecidas, houve um trabalho substancial e continuo por numerosas pessoas nesta área para desenvolver um método aceitável comercialmente usando ozono no branqueamento de materiais linhocelulósicos.

O branqueamento da polpa usando ozono tem sido estudado e relatado durante as últimas duas décadas por Singh, R. P. e outros, *Advances in Ozone Bleaching Part 2. Bleaching of softwood Kraft pulps with oxygen and ozone combination* TAPPI oxygen, Delignification Symposium, San Francisco, C. A., 1984, Liebergott, N., *Bleach Plant of*

W. J. J. J. J.

the year 2000. TAPPI Pulping Conference, Hollywood, Fla., 1985, e Soteland, N., Bleaching of Chemical Pulps With Oxygen and Ozone, Pulp and Paper Mag. Can. 75 (1974).

Os estudos iniciais foram levados a cabo sob condições laboratoriais quer em polpas de alta consistência quer de baixa consistência semi-fluídas porque era mais fácil fazer contactar o gás com a polpa sob estas condições.

Mais recentemente, foram levados a cabo estudos laboratoriais do branqueamento com ozono em consistência média por Laxen, T. e outros, Medium consistency ozone bleaching, Paperi Ja, Peru 72 (1190: 5) e as escalas piloto de operações estão actualmente em curso ou em funcionamento em Lenzing AG na Áustria, Peter, W. e outros, Experience with Medium Consistency – Ozone Bleaching Prototype in the Mill, Non – Chlorine Bleaching Proceedings, March 1992, Hilton, Head, SC.

A memória descritiva do pedido de patente mundial n. ° 91 / 18 145 ,em nome da Union Camp publicado em 28 de Novembro de 1991, descreve processos para a delinhificação e branqueamento de polpa linhocelulósica sem o uso de cloro elementar, no qual uma polpa de alta consistência é parcialmente delinhificada para um n ° Kappa normalmente até 10 e uma viscosidade normalmente superior a 13 cps, por exemplo, com oxigénio, onde após a delinhificação estar completa com ozono para um n ° Kappa normalmente até 5 e uma viscosidade normalmente de mais de 10 cps. A delinhificação por ozono é levada a cabo sob condições nas quais o pH, a temperatura e a consistência da polpa, bem como o tamanho das partículas da polpa e a densidade, são controladas para facilitar a penetração da maioria das partículas de polpa pelo ozono, com delinhificação e branqueamento substancialmente uniforme através de uma maioria de partículas para formar uma polpa branqueada.

O pedido de patente Europeia n. ° 0 426 652 descreve o branqueamento com cloro livre da polpa de celulose com ozono sob pressão. O gás pobre em ozono desperdiçado é recuperado e pode ser usado para branqueamento com oxigénio e reciclado para o gerador de ozono.

Estes estudos produziram um corpo de conhecimento no que diz respeito aos efeitos do ozono no branqueamento da polpa e como as propriedades da polpa são afectadas. No entanto existe uma necessidade para um esquema comercialmente

W. J. J. J. J. 7

vantajoso para a utilização e recuperação dos gases libertados resultantes do contacto da mistura ozono-oxigénio com uma polpa.

Sumário da invenção

É conhecido que para fazer um tratamento eficaz com ozono à polpa, são necessários pelo menos cerca de cinco quilogramas de ozono por tonelada de polpa. No entanto, as misturas de consistência média disponíveis só podem acomodar até cerca de 35 por cento de volume de gás.

Com o objectivo de aumentar a concentração eficaz do ozono na fase de mistura, certos enquadramentos da presente invenção incluem a elevação da pressão na mistura ozono/oxigénio para aumentar a concentração de ozono para o uso no processo da presente invenção.

De acordo com a presente invenção, como descrito nas reivindicações, foi descoberto que o branqueamento da polpa com um gás compreendendo uma mistura de ozono e oxigénio pode ser levada a cabo com produção de uma saída de gás rico em oxigénio que pode então ser empregue em diferentes operações que tenham necessidade de oxigénio.

Assim, o gás rico em oxigénio pode ser reciclado de novo para um gerador de ozono para gerar uma nova mistura de ozono e oxigénio para posteriores branqueamentos da polpa. Alternativamente, dependendo da qualidade do último gás a sair, este pode ser usado no tratamento de água desperdiçada em diferentes operações levadas a cabo num moinho de polpa, por exemplo na delinhificação com oxigénio, oxidação com licor branco, oxidação com licor preto, enriquecimento de cal no forno, oxidação de lama de cal, geração de polissulfitos a partir do licor branco ou processos de extracção de oxigénio.

Significativamente, descobriu-se que tratando polpa linhocelulósica com uma mistura de ozono numa pluralidade de unidades de mistura resulta num processo comercial com muitas vantagens. Foi determinado que o gás que sai de forma descendente das unidades de mistura de ozono de uma primeira unidade de mistura é um gás de qualidade superior relativamente ao gás que sai da mistura inicial do ozono, e também superior aquelas misturas de gases que saem resultantes dos processos de branqueamento da polpa anteriores à presente invenção.



Entre outros factores, e sem limitar a presente invenção a qualquer teoria particular de operação, acredita-se que as vantagens obtidas são devidas, em parte, a um efeito de remoção de gases indesejáveis forçando a passagem do ar através da água, que ocorre na unidade de mistura de ozono inicial. Adicionalmente, com uma variedade de unidades de mistura, a extracção do ar que se encontra na polpa e a degasificação do dióxido de carbono produzido em passos de acidificação anteriores tem lugar na zona de contacto do ozono inicial, antes dos passos de contacto do ozono que se encontra a jusante.

Assim, em variações com múltiplos passos, o gás que sai da mistura inicial de ozono é utilizável noutros processos de moagem tais como por exemplo a delinhificação, E_0 , e processos com forno de cal. De acordo com a presente invenção, o gás que sai da segunda e de outras unidades de mistura de ozono a jusante pode ser de novo reciclado para o próprio processo de branqueamento sendo requerido um tratamento muito pequeno antes da reutilização. A qualidade do gás de segunda e outras unidades de mistura a jusante é suficientemente alta sendo apenas preferível sujeitar o gás a ser reciclado a uma unidade de destruição do ozono e também preferencialmente a um secador antes de reciclar para o gerador de ozono para a sua re-utilização no processo de branqueamento. A simplicidade dos passos de reciclagem com a presente invenção é uma grande vantagem na aplicação comercial.

De acordo com a invenção, como descrito na reivindicação 1, é providenciado um método para branqueamento de uma polpa linhocelulósica com ozono, com recuperação de um gás rico em oxigénio compreendendo:

- a) a obtenção de uma polpa celulósica aquosa, lavada compreendendo material celulósico disperso num veículo aquoso,
- b) a mistura da dita polpa aquosa com oxigénio contendo ozono para dispersar o ozono no veículo aquoso,
- c) a manutenção do contacto entre o ozono dispersado e o material celulósico por um período de tempo suficiente para permitir o branqueamento do dito material celulósico pelo dito ozono, com libertação de um sub-produto de oxigénio a partir do dito ozono,
- d) a recuperação de uma polpa branqueada, e
- e) a recuperação de um gás rico em oxigénio,

os ditos passos de mistura (b) e manutenção do contacto (c) são levadas a cabo sob condições tais que a entrada de ar é substancialmente evitada. Adicionalmente o conteúdo de ar, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarbonetos gasosos na polpa lavada é controlado.

Em particular, o gás rico em oxigénio recuperado em (e) pode alimentar um processo que consuma oxigénio quer directamente, possivelmente após passos de pré-tratamento, ou após armazenagem.

Breve descrição dos desenhos

A invenção é ilustrada em particular e os enquadramentos preferidos por referencia aos desenhos anexos, nos quais:

Fig. 1 é uma representação esquemática de uma instalação num local de polpa para o branqueamento por ozono de polpa, e recuperação de um gás rico em oxigénio, e

Fig. 2 é um esquema ou o enquadramento preferido mostrando uma pluralidade de unidades de branqueamento e recuperação de gás.

Descrição detalhada de enquadramentos preferidos

i) Tipo de polpa

Os enquadramentos acima da presente invenção podem ser empregues com diferentes polpas linhocelulósicas incluindo a polpa química de Kraft, que foi sujeita a ma delinhificação por oxigénio, polpas químicas de sulfito, polpas químicas termomecánicas e polpas de fibras recicladas ou papel desperdiçado que tornou a ser limpo ou cartão, ou mistura dos mesmos.

A polpa pode ser uma polpa de consistência média, pelo que deve ser entendido como uma polpa tendo uma concentração de sólidos em água de cerca de 8 a 12 %, normalmente cerca de 10 %, em peso; uma polpa de elevada consistência pelo que deve ser entendido como uma polpa tendo uma concentração de sólidos em água de cerca de 20 a 40 % em peso; ou uma polpa de baixa consistência, pelo que é para ser entendido como uma polpa com concentração de sólidos na água de cerca de 0,5 a 3 %, em peso.

A invenção também pode ser empregue com polpas com uma concentração ou consistência intermédia àquelas indicadas acima. No entanto, para as concentrações

indicadas acima, está já disponível equipamento para produção e manuseamento ou bombeamento das polpas.

Assim, polpas de baixa consistência podem ser bombeadas por uma bomba centrífuga vulgar, e as polpas podem ser obtidas sem rolos de prensa, usando escalonadores e filtros. Polpas de consistência média requerem bombas especiais que estão disponíveis, e polpas de alta consistência são obtidas pelo uso de prensas.

As polpas que podem ser processadas de acordo com a presente invenção compreendem material celulósico disperso num veículo aquoso.

No caso da polpa de Kraft e da polpa química de sulfito a reserva de polpa é aceitavelmente sujeita a uma delinhificação por oxigénio seguida de lavagem, antes do branqueamento com ozono. A lavagem remove a lenhina solubilizada de modo que o número Kappa para a polpa de madeira dura delinhificada pelo oxigénio é um número no intervalo de 5-15, especialmente de 9-11, e para a polpa de madeira suave delinhificada pelo oxigénio é na ordem de 7-16, preferencialmente 11-13. A polpa pode também compreender uma mistura de madeira dura e madeira suave, especialmente no caso de polpa de fibras recicladas.

Com o objectivo de alcançar estes níveis de Kappa, é necessária uma lavagem eficiente da polpa delinhificada, e com o objectivo de alcançar isto, podem ser necessários dois passos de lavagem.

A polpa lavada é aceitavelmente acidificada até um pH de 1 a 5, preferencialmente de 2 a 4, após o que a polpa acidificada é sujeita ao branqueamento com ozono. Ácidos aceitáveis incluem o ácido sulfúrico e o ácido oxálico.

ii) Branqueamento por ozono

O ozono é aceitavelmente gerado no local do moinho de polpa num gerador de ozono, de modo que o ozono recentemente gerado é entregue directamente na secção de branqueamento por ozono do moinho.

O ozono é preferencialmente gerado a partir de oxigénio seco, de elevada pureza empregando os procedimentos já conhecidos. Em particular, o oxigénio tem preferencialmente um grau de secura determinado como um ponto de condensação de menos de -70°C e é preferencialmente substancialmente livre de outros gases, tais como dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarbonetos gasosos. No entanto,

oxigénio de uma fonte mais económica, tal como uma unidade de absorção por agitação a vácuo, também pode ser usado.

O gerador de ozono gera normalmente ozono a partir de oxigénio para produzir um oxigénio contendo ozono que compreende uma percentagem de 1 a 20 %, preferencialmente de 5 a 15 %, preferencialmente de cerca de 6 a 10 %, em peso, de ozono, sendo o equilíbrio obtido com o oxigénio e quantidades residuais de nitrogénio e árgon.

O branqueamento com ozono é conduzido numa ou mais unidades de branqueamento as quais são alimentadas por oxigénio contendo ozono a uma pressão de cerca de 5 a 20, preferencialmente de 9 a 15, preferencialmente de cerca de 12 atmosferas absolutas. Cada unidade de branqueamento inclui um misturador de polpa e um tubo de retenção.

A mistura de gás compreendendo O_2/O_3 e a polpa aquosa são ambas colocadas no misturador de polpa da unidade de branqueamento. O ozono é disperso no veículo aquoso da polpa por agitação no misturador de polpa, e, em particular, é disperso como uma variedade de pequenas bolhas ou pequenos espaços vazios que representam grupos coalescentes de pequenas bolhas. A pressão do gás é seleccionada para assegurar que uma pluralidade de finas e discretas bolhas ou pequenos espaços vazios de ozono sejam dispersos no veículo aquoso; deste modo a área de contacto entre as bolhas ou espaços vazios de ozono e o material celulósico é maximizada.

Se a pressão é demasiado alta, os espaços vazios tornam-se maiores e a área de contacto entre o ozono e o material celulósico é reduzido, de modo que o ozono não é consumido e a eficácia do branqueamento é diminuída.

Após a dispersão do ozono na polpa aquosa, a polpa é colocada num tubo de retenção que providencia um trilho de fluxo para a polpa que se encontra a fluir suficiente para providenciar um tempo de contacto ou de exposição entre o ozono disperso e o material celulósico para consumir o ozono no branqueamento da polpa, com libertação de oxigénio.

Aceitavelmente, o fluxo de polpa e o comprimento do tubo de retenção estão correlacionados para providenciar um tempo de contacto dependendo da carga de ozono. Por exemplo, uma carga de 3 kg de ozono/ton. de polpa requererá normalmente um tempo de contacto na ordem de 60 segundos, que pode ser alcançado pelo uso de um

tubo de retenção com o comprimento de 3,05 m (10 ft.) e uma taxa de fluxo de polpa aquosa no tubo de 3,05 m (10 ft.)/min. Uma carga maior de ozono requererá um maior tempo de contacto, assim uma carga de 5kg/ton. de ozono pode requerer cerca de 120 segundos. Isto é para permitir um tempo adequado para a reacção e consequentemente alcançar um uso eficaz de ozono.

No caso em que é empregue uma pluralidade de unidades de branqueamento, a polpa aquosa branqueada de uma primeira unidade de branqueamento superior flui a partir do tubo de retenção dessa primeira unidade para o misturador de polpa de uma unidade de branqueamento inferior adjacente ; o oxigénio contendo ozono é colocado no misturador de polpa numa tal unidade de branqueamento inferior, e após isso o branqueamento é efectuado do mesmo modo que descrito acima.

A variação nas taxas de aplicação de gases nas etapas de mistura é uma função da taxa de aplicação de ozono desejada, as purezas e volumes de gases requeridos para outros processos de moagem para os quais os gases que saem são transportados, e a requerida reciclagem de gases que saem para as unidades de branqueamento de acordo com a presente invenção.

É preferido, quando se emprega uma pluralidade de unidades de branqueamento, a manutenção de uma taxa de ozono na polpa no primeiro passo a um nível pré-determinado que é menor que a taxa de ozono na polpa no segundo ponto de contacto. Preferencialmente, a taxa no primeiro ponto de contacto é entre cerca de trinta por cento a cerca de setenta por cento da taxa de ozono na polpa no segundo ponto de contacto. Mais preferencialmente, a taxa na primeira etapa é cerca de metade da taxa na segunda etapa para uma recuperação mais vantajosa de um gás rico em oxigénio que é suficientemente baixo em contaminação para ser reutilizável noutros processos.

Noutros enquadramentos e de acordo com a presente invenção, é possível usar um oxigénio produzido com uma baixa pureza para gerar o ozono para alimentar as unidades de branqueamento. O oxigénio produzido neste enquadramento provem preferencialmente de uma unidade de absorção de vácuo ou pressão, apesar de poder ser de qualquer fonte. Devido às impurezas do gás na polpa serem purgadas com a saída de ar do ponto de contacto da primeira etapa no processo de branqueamento, a concentração de oxigénio resultante do efluente de gás contendo oxigénio das unidades

de branqueamento inferiores será normalmente maior que a pureza do gás da saída superior. Este aspecto é outra vantagem do processo.

Noutro enquadramento da presente invenção, um liquido contendo oxigénio, preferencialmente peróxido de hidrogénio, contacta com a polpa pelo menos antes do contacto da polpa com o ozono no segundo ponto de contacto. A mistura aquosa no segundo ponto de contacto pode opcionalmente conter também um liquido contendo oxigénio tal como peróxido de hidrogénio.

Em cada um dos enquadramentos acima do processo da presente invenção, as unidades de branqueamento são preferencialmente seladas para prevenir a entrada de ar nas unidades e a fuga de ozono das unidades.

iii) Corrente de gases

Cada uma das unidades de branqueamento tem meios de ventilação para a remoção de gases desenvolvidos durante o branqueamento no tubo de retenção.

Preferencialmente a saída é aceitavelmente selada para prevenir a entrada de ar ou a fuga da corrente de gases e pode operar sob pressão ou vácuo. A corrente de gases compreende oxigénio do oxigénio contendo ozono empregue no branqueamento bem como sub-produtos do oxigénio formados a partir do ozono durante o branqueamento.

A corrente de gases pode conter além disso ozono não utilizado bem como ar, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarbonetos gasoso também como descrito acima, o conteúdo destes gases está dependente do seu conteúdo na polpa aquosa que entra na unidade de branqueamento. Os gases das unidades de branqueamento inferiores do primeiro contacto com a mistura ozono/oxigénio, quando o processo é efectuado de acordo com a presente invenção, será suficientemente puro para permitir a reciclagem dos gases.

A delinhificação da polpa pelo oxigénio é levada a cabo sob condições altamente alcalinas empregando soda cáustica a uma temperatura de cerca de 100°C, a uma pressão de cerca de $6,9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (100 psig) e um tempo de residência de cerca de uma hora, resultando na formação de dióxido de carbono e monóxido de carbono. O dióxido de carbono é absorvido na soda cáustica e forma carbonato de sódio, e algum do monóxido de carbono é dissolvido.

Quando a polpa é lavada, a maior parte do carbonato de sódio é removido, mas algum permanece na polpa. Assim, quando a polpa é acidificada antes do



branqueamento pelo ozono, o dióxido de carbono é libertado pela decomposição do carbonato de sódio, e algum deste permanece em solução com o monóxido de carbono dissolvido. Quando esta polpa acidificada é misturada num misturador de alta velocidade com um oxigénio contendo ozono, os gases dióxido de carbono e monóxido de carbono são retirados da solução, e ficam então presentes na corrente de gases que deixa a polpa após o ozono ter reagido. A libertação destes gases indesejáveis é particularmente o caso na unidade de branqueamento inicial.

O ar pode também ser absorvido pela polpa no decurso da delinhificação pelo oxigénio ou na lavagem subsequente. Este ar é retirado juntamente com o dióxido de carbono e o monóxido de carbono e é a fonte de argon e nitrogénio na corrente de gás.

É possível remover pelo menos algum dióxido de carbono e ar fazendo passar a polpa lentamente através de um aparelho de degasificação por vácuo ou através do uso de uma bomba antes das unidades de branqueamento. Isto removerá o ar juntamente com dióxido de carbono e hidrocarbonetos. A bomba equipada com degasificador a vácuo pode, por exemplo, reduzir o conteúdo de ar da polpa de 10-20 % para 3-5 % por volume, à temperatura e pressão ambiente.

Foi também descoberto que a concentração de ozono na corrente de gases depende das condições do processo da polpa, por exemplo do tipo de polpa (de madeira suave ou de madeira dura), da quantidade de ozono adicionado da pressão à qual a adição e mistura são levadas a cabo. A eficácia da mistura e o tempo de residência do gás em contacto com a polpa também terão um efeito bem como COD da polpa aquosa.

Num exemplo foi descoberto que se 6 % p/p da concentração do ozono no oxigénio foi misturada com polpa de madeira dura a uma pressão de cerca de $10,3 \times 10^5$ N/m² (150 psig) para um tempo de contacto gás-polpa de cerca de 60 segundos, e a carga de ozono foi 0,3 % na polpa, cerca de 99 % do ozono foi absorvido e o ozono residual era 0,1 % p/p ou menos. Quando isto passou através de uma unidade de destruição do ozono, a concentração do ozono foi reduzida para 0,001 ppm de ozono.

Noutro exemplo, 6% p/p de concentração de ozono em oxigénio foi disperso numa polpa de madeira dura de consistência média a uma pressão de cerca de $10,3 \times 10^5$ N/m² (150 psig) para um tempo de residência de cerca de 60 segundos e uma carga de ozono de 0,6 % na polpa. Nem todo ozono foi consumido, e descobriu-se que o ozono



residual era 1,8 % p/p. Quando a corrente de gás passou através da unidade de destruição de ozono, a concentração do ozono foi reduzida para 0,001 ppm de ozono.

A concentração total de hidrocarbonetos é geralmente menor que 80 ppm. Isto pode ser reduzido a zero pela passagem da mistura de gás contendo oxigénio através de um catalisador aquecido. O oxigénio presente, juntamente com o catalisador, oxidará os hidrocarbonetos para CO₂. O CO₂ pode ser removido da corrente de gás por absorção numa peneira molecular.

Se todos estes passos forem seguidos, pode ser produzido um gás com elevada concentração de oxigénio como demonstrado por uma carga de ozono de 0,3 % na tabela I e uma carga de ozono de 0,6 % na tabela II.

Condições de processo para uma carga de ozono de 0,3 % numa polpa de consistência média.

Concentração de ozono	6 % p/p em O ₂ gasoso
Pressão na mistura polpa/gás	10,3 x 10 ⁵ N/m ² (150 psig)
Temperatura da polpa	35°C
Consistência	8-12 %
Tipo de polpa	madeira dura
pH	2-4

Tabela I – composição da corrente de gás nos diferentes passos do processo

Passos do processo	Composição do gás				
	% O ₂ V/V	% Ar + N ₂ V/V	% CO ₂ V/V	H / C ppm	% O ₃
Sem degasificação	89,3	8,6	2,0	35	0,1 % p/p
Com degasificação	94,2	4,6	1,1	35	0,1 % p/p
Após destruição do O ₃	94,2	4,6	1,1	35	0,001 ppm
Após remoção de hidrocarbonetos	94,2	4,6	1,1	0	0,001 ppm
Após remoção do CO ₂	95,3	4,7	0	0	0,001 ppm

Se a carga do ozono é duplicada para 0,6 % na polpa, a composição da corrente de gás é como demonstrado na Tabela II.

Condições de processo para uma carga de ozono de 0.3 % numa polpa de consistência média.

Concentração de ozono	6 % p/p em O ₂ gasoso
Pressão na mistura polpa/gás	10,3 x 10 ⁵ N/m ² (150 psig)
Temperatura da polpa	35°C
Consistência	8-12 %
Tipo de polpa	madeira dura
pH	2-4

Tabela II – Composição da corrente de gás nos diferentes passos do processo

Passos do processo	Composição do gás				
	% O ₂ V/V	% Ar + N ₂ V/V	% CO ₂ V/V	H / C ppm	% O ₃
Sem degasificação	91,1	4,5	1,8	45	1,6 % p/p
Com degasificação	96,9	1,0	0,4	45	1,7 % p/p
Após destruição do O ₃	98,6	1,0	0,4	45	0,001 ppm
Após remoção de hidrocarbonetos	98,6	1,0	0,4	0	0,001 ppm
Após remoção do CO ₂	98,8	1,0	0	0	0,001 ppm

Pode ser visto das tabelas I e II que a corrente de gases contém uma elevada concentração de oxigénio, algum árgon e nitrogénio, dióxido de carbono, e pequenas concentrações de hidrocarbonetos e algum ozono residual; empregando a destruição do ozono e procedimentos para a remoção de hidrocarbonetos e dióxido de carbono providencia uma corrente de gás rica em oxigénio que pode ser empregue em processos que têm necessidade de oxigénio.

Assim, a corrente de gás rica em oxigénio pode ser empregue em processos tais como:

- Delinhificação por oxigénio,
- Oxidação por licor branco,
- Oxidação por licor negro,
- Formação de polissulfito a partir do licor branco,
- Enriquecimento do ar por forno de cal,
- Processos de extracção do oxigénio,
- Oxidação da lama de cal,
- Geração de ozono

Para alguns destes processos a presença de quantidades residuais de outros gases, por exemplo nitrogénio ou monóxido de carbono, não é um factor critico, e, consequentemente, tratamentos posteriores para remoção de outros gases podem ser seleccionados tendo em conta a possível utilização do oxigénio. Em casos em que o oxigénio é empregue para gerar ozono, os outros gases devem ser minimizados, e o oxigénio deve ser seco para remover a água.

De igual modo, para alguns processos a presença de quantidades residuais de ozono não é um factor critico, e o oxigénio gasoso contendo ozono pode ser usado directamente. Noutros casos, em particular na geração do ozono e formação de polissulfito, onde o efeito oxidante do ozono é demasiado forte, o ozono residual deve ser destruído.

Quando o ozono residual é para ser destruído, isto pode ser alcançado em unidades de destruição do ozono já conhecidas nas quais o ozono é convertido em oxigénio. Uma tal unidade de destruição envolve a passagem de corrente de ar contendo ozono residual através de uma camada catalítica de alumínio com óxido de manganésio e óxido de cobre; outra unidade de destruição compreende um tubo que abriga um elemento de aquecimento eléctrico, e a corrente de gás contendo ozono é alimentado ao longo do tubo.

Com referencia à Fig. 1, a instalação 10 inclui uma fonte de polpa delinhificada pelo oxigénio 12, um lavador 14, uma unidade de branqueamento 16, um gerador de ozono 18, uma unidade de destruição do ozono 20 e uma linha de polpa branqueada 22. A fonte 12 demonstrou incluir uma fonte 24 de polpa de madeira suave delinhificada pelo oxigénio e uma fonte 26 de polpa de madeira dura delinhificada pelo oxigénio. A

linha de alimentação 28 comunica pela fonte 12 com o lavador 14. A linha de alimentação 28 tem linhas ramificadas 27 e 29 comunicando com as fontes 24 e 26, respectivamente, e as linhas 27 e 29 são controladas por válvulas de modo que uma alimentação apenas de polpa de madeira suave, ou apenas de madeira dura ou uma mistura de polpas, é colocada ao longo da linha de alimentação 28.

O lavador 14 inclui uma cinta transportadora 30 e uma saída 32 para as lavagens. Um parafuso transportador 34 comunica com uma extremidade de saída da cinta transportadora 30 lavador 14 e uma extremidade inferior do parafuso transportador 34 comunica com uma bomba de consistência média 36 através de uma linha de polpa 33. A linha ácida 38 comunica com a linha de polpa 33. A conduta de polpa 35 comunica com a bomba 36 com a unidade de branqueamento 16. A unidade de branqueamento 16 inclui um misturador de polpa 40, por exemplo um misturador de alta velocidade, e um tubo de retenção 42.

O tubo de retenção 42 comunica com o tanque da corrente de gás 44 que tem uma linha de ar 46. A linha de polpa branca 22 comunica com o tanque da corrente de gás 44.

Uma corrente de gás 48 é disposta na linha de ar 46, e uma bomba 50 é disposta na linha de polpa branqueada 22. Uma linha de saída de oxigénio 52 para o gás rico em oxigénio comunica com a unidade de destruição do ozono 20. O gerador de ozono 18 inclui uma entrada de oxigénio 54 e uma linha de ozono pressurizado 56. Um compressor 58 está disposto na linha 56.

Com posterior referencia à Fig. 2, é demonstrada uma instalação preferida 60 que compreende os mesmos componentes principais de instalação 10 da Fig. 1. Assim como são empregues unidades comuns na instalação 60 e instalação 10, são usados os mesmos números de elementos que na Fig. 2.

A instalação 60 inclui uma pluralidade de unidades de branqueamento. Mais especialmente, a instalação 60 inclui uma unidade de branqueamento superior 70 e uma unidade de branqueamento inferior 72. A unidade de branqueamento superior 70 compreende preferencialmente uma unidade de destruição de ozono 74, e uma unidade de branqueamento inferior 72 compreende preferencialmente uma unidade de destruição de ozono 76.

A unidade de branqueamento 70 inclui um misturador de polpa 78 e um tubo de retenção 80. Uma linha de saída de polpa 81 comunica com o tubo de retenção 80 com o tanque de corrente de gás 82. Uma linha de ar 84 comunica com o tanque de corrente de gás 82 com a unidade de destruição de ozono 74.

A linha de polpa 86 comunica com o tanque de corrente de gás 82 com um misturador de polpa 88 da unidade de branqueamento inferior 72.

A unidade de branqueamento inferior 72 inclui o misturador de polpa acima mencionado 88 e um tubo de retenção 90. Uma linha de saída de polpa 91 comunica através do tubo de retenção 90 com o tanque de corrente de gás 92. Uma linha de corrente de gás 94 comunica o tanque de corrente de gás 92 com a unidade de destruição de ozono 76; uma bomba 96 é disposta na linha de corrente 94. Uma linha de polpa branqueada 98 comunica com o tanque de corrente de gás 92, e na linha 98 é disposta uma bomba 100.

Geralmente, a pureza do oxigénio que entra no sistema vindo de uma fonte 17 é uma função da pureza requerida de gás para os outros processos de moagem utilizando gás contendo oxigénio e a quantidade de gases que entram na polpa linhocelulósica.

Apesar do oxigénio na mistura de alimentação poder ser o produto de um processo de separação de ar criogénico ou derivado de um tanque contendo um oxigénio com um grau de pureza industrial em bloco, em certos enquadramentos, a fonte de oxigénio 17 é uma unidade de absorção quer VSA, PSA ou VPSA, a onde a pureza do produto de oxigénio é menor que noutros processos de produção de oxigénio tais como um processo de produção criogénica.

Além disso, um desenho radial do sistema VSA pode ser preferido, do tipo descrito por exemplo no pedido de patente dos Estados Unidos n.º 4 541 851 emitido em 17 de Setembro de 1985 para Busquain e outros, ou pedido de patente dos Estados Unidos n.º 5 232 479 emitido a 3 de Agosto de 1993 para Poteau e outros.

O gerador de ozono 18 na Fig. 2 tem uma linha de ozono 102 com linhas de ozono ramificadas 104 e 106. A linha ramificada de ozono 104 alimenta de ozono a unidade de branqueamento superior 70, e a linha ramificada de ozono 106 alimenta de ozono a unidade de branqueamento inferior 72. Em enquadramentos preferidos, a taxa de ozono para polpa na unidade de branqueamento superior 70 é controlada para ser menor que, preferencialmente entre cerca de trinta a cerca de setenta por cento, mais

preferencialmente cerca de metade da taxa de ozono para polpa na unidade de branqueamento 72.

Em certos enquadramentos, um líquido contendo oxigénio, preferencialmente peróxido de hidrogénio, pode ser adicionado ao misturador da primeira etapa, ou a misturadores inferiores, ou ambos.

O processo da invenção é além disso descrito com referência à instalação 10 ilustrada na Fig. 1.

Uma polpa delinhificada pelo oxigénio e de consistência média é alimentada a partir da fonte 12 ao longo da linha de alimentação 28 até ao lavador 14. A polpa é lavada no lavador 14 para remover a lenhina solubilizada desenvolvida durante a delinhificação pelo oxigénio. No caso de uma polpa de madeira dura da fonte 26, a lavagem é normalmente levada a cabo para alcançar um número Kappa de cerca de 9 a 11, e no caso de uma polpa de madeira macia 24, a lavagem é normalmente levada a cabo para alcançar um número Kappa de 11 a 13. No lavador 14 a polpa é levada numa cinta transportadora 30 e é normalmente sujeita a uma pulverização de água, água essa que passa através da cinta trazendo com ela a lenhina solubilizada que é removida por lavagem através da saída 32.

A polpa lavada de consistência média é então conduzida do lavador 14 pelo parafuso transportador 34 e alimentada através da linha de polpa 33 até uma bomba de consistência média 36. É introduzido ácido através da linha 38 até à linha de polpa 33 para acidificar a polpa, normalmente até um pH de 2 a 4.

O ozono é gerado a partir do oxigénio no gerador de ozono 18 e é entregue como uma mistura de ozono e oxigénio, sob uma pressão normalmente de cerca de 12 atmosferas, ao longo da linha 56 para a conduta de polpa 35, e daí para o misturador de polpa 40.

No misturador de polpa 40, a polpa aquosa e o ozono são agitados para dispersar o ozono no veículo aquoso da polpa.

No processo contínuo ilustrado na Fig. 1 a polpa aquosa tendo ozono dispersado num veículo aquoso sai do misturador 40 e flui através do tubo de retenção 42 que é alongado e permite um tempo de contacto entre o ozono dispersado e o material celulósico da polpa aquosa para permitir o consumo de ozono no branqueamento da polpa.

A polpa branqueada do tubo de retenção 42 flui a partir do tubo de retenção 42 para o tanque de gás 44. A corrente de gás sai do tanque de gás 44 através de uma linha de ar 46 e são bombeados por uma ventoinha 48 para uma unidade de destruição de ozono 20. O ozono residual é destruído, particularmente por conversão em oxigénio na unidade 20. A polpa branqueada é bombeada do tanque de gás 44 ao longo da linha 22 pela bomba 50 e, daí, passa para a operação de fabricação de papel apropriada.

O processo é preferencialmente levado a cabo de modo que a entrada de ar na unidade de branqueamento 16 é evitada por uma vedação apropriada da unidade. Além disso, num enquadramento preferido, o misturador de polpa 40 é sujeito a degasificação por vácuo antes da entrada do ozono, para reduzir o conteúdo de ar e outros gases que possam estar presentes como um resultado de passo preliminares levados a cabo na polpa. Estes gases incluem o ar que entrou na delinhificação por oxigénio ou nos passos de lavagem e dióxido de carbono gerado a partir de carbonato de sódio na polpa pela adição de ácido na linha 38.

Deste modo, a presença de gases diferentes do oxigénio a partir da mistura de oxigénio ozono, e o oxigénio produzido como um sub-produto a partir do ozono são minimizados na corrente de gases e é produzida uma corrente de gás rica em oxigénio e pode ser entregue directamente a partir da linha 52 até uma instalação contendo o oxigénio necessário, após o ozono residual ser convertido em oxigénio na unidade de destruição de oxigénio 20.

A corrente de gás rica em oxigénio na linha 52 pode ser posteriormente purificada se necessário, dependendo da área de utilização para a qual vai ser utilizado o gás. Por exemplo, se o gás é para ser reciclado para o gerador de ozono 18 para fabricação de um oxigénio gasoso contendo ozono, é apropriado secar o gás para remover água que interfere com a geração de ozono.

O pré tratamento da polpa é essencialmente como descrito para a Fig. 1. De acordo com o enquadramento descrito na Fig. 2 a mistura ozono/oxigénio é introduzida através da linha ramificada 104 para a polpa aquosa que entra no misturador de polpa 78, e o ozono é disperso no veículo aquoso da polpa como descrito em relação à Fig. 1. É então permitido ao ozono reagir com o material celulósico na polpa aquosa dentro do tubo de retenção 80, e uma polpa branqueada, juntamente com oxigénio e outros gases, flui a partir do tubo de retenção 80 ao longo da linha de saída de polpa 81 para o interior

do tanque de gás 82. Os gases no interior do tanque de gás 82 fluem ao longo da linha de ar 84 para a unidade de destruição do ozono 74 na qual o ozono residual, não utilizado é convertido em oxigénio. A polpa aquosa branqueada flui a partir do tanque de gás 82 ao longo da linha de polpa 86 para um misturador de polpa 88, e o ozono é introduzido na polpa aquosa através da linha ramificada 106. O ozono disperso no veículo aquoso da polpa aquosa no misturador 88, como descrito para o misturador 40 na Fig. 1. A polpa aquosa flui então para o interior do tubo de retenção 90, que permite a reacção entre o ozono e a polpa na qual se vai efectuar o posterior branqueamento da polpa, e uma polpa branqueada e fluxo de gases residuais do tubo de retenção 90 através da linha de saída 91 para o tanque de gás 92. A corrente de gases no tanque de gás 92 é bombeada pela bomba 96 ao longo da linha de ar 94 para a unidade de destruição de ozono 76. A polpa aquosa branqueada no tanque de gás 92 é bombeada pela bomba 100 ao longo da linha de polpa branqueada 98 e consequentemente passa para um processo de fabricação de papel.

Neste enquadramento, mesmo que a entrada de ar e outros gases não seja removida da polpa aquosa antes da unidade de branqueamento superior 70, a maioria dos gases sairá na corrente de vapor de gás na linha de ar 84. Nesse caso, a unidade de branqueamento inferior 72 providenciada é selada para prevenir a entrada de ar, a corrente de ar recuperada a partir da unidade de destruição do ozono 76 será o conteúdo de oxigénio mais alto e estará pronto para utilização na maioria dos processos que requerem oxigénio. Tal gás irá, no entanto, necessitar de ser seco se for para ser empregue para a geração de ozono num gerador de ozono 18.

De modo similar, se a instalação 16 incluir adicionalmente unidades de branqueamento da forma de 70 e 72, todas as unidades inferiores produzirão directamente um gás rico em oxigénio, providenciando para que as unidades estejam adequadamente seladas para prevenir a entrada de ar, uma vez que o ar entranhado na polpa, e outros gases formados na polpa nos passos preliminares formarão essencialmente parte da corrente de gás a partir da primeira unidade de branqueamento superior 70.

Consequentemente, usando uma instalação 60 com uma variedade de unidades de branqueamento é possível formar um gás rico em oxigénio que não requer tratamento posterior para muitos propósitos, a partir das unidades de branqueamento inferiores. Em

tal caso, o único tratamento posterior será a remoção de água, se o oxigénio for para ser usado no gerador de ozono 18. Para outras utilizações, a remoção de água não será necessária e o gás rico em oxigénio pode ser alimentado directamente até ao processo de consumo de oxigénio.

EXEMPLOS

Exemplo 1 (Comparação)

Um processo levado a cabo de acordo com a invenção seguindo o procedimento descrito em conjunto com a Fig. 1.

Numa primeira operação não foi feita qualquer tentativa para selar a unidade de branqueamento 16 contra a entrada de ar, e não foram dados nenhuns passos para remover os gases entranhados na polpa nos passos preliminares.

Uma análise da corrente de gases na linha 84, anterior à unidade de destruição de ozono 74, revelou uma mistura de gás com a seguinte composição:

Oxigénio	42,0 – 54,0 % V/V
Dióxido de carbono	0,7 – 1,4 % V/V
Hidrocarbonetos	10 – 15 ppm
Ozono residual	0,01 – 1,0 % p/p
Árgon e nitrogénio	equilíbrio

Primeiramente, o equilíbrio dos gases, principalmente árgon e nitrogénio, era para ser devido ao aprisionamento de ar na polpa nos passos preliminares. No entanto, em investigações posteriores descobriu-se que era devido principalmente ao ar que sai para a corrente de gases.

Exemplo 2

O procedimento do Exemplo 1 foi repetido mas as unidades de branqueamento 16 foram seladas e as fugas de ar foram eliminadas. O conteúdo de oxigénio aumentou, e os conteúdos de árgon e nitrogénio diminuíram correspondentemente. Uma análise normal antes da unidade de destruição revelou-se ser :

Oxigénio	90,0 – 95,0 % V/V
Dióxido de carbono	1 – 3 % V/V
Hidrocarbonetos	20 – 80 ppm
Ozono residual	0,01 – 1,6 % p/p

*W. J. J. J.*²⁴

Árgon e nitrogénio

equilíbrio

Quando a análise de gás foi feita após a destruição de ozono, o ozono residual cai na ordem de 0,001 ppm e a composição do gás foi a seguinte:

Oxigénio	90– 95 % V/V
Dióxido de carbono	1 – 3 % V/V
Hidrocarbonetos	20 – 80 ppm
Ozono residual	0,001 ppm
Árgon e nitrogénio	equilíbrio

Era esperado que no branqueamento por ozono a corrente de gases contivesse uma concentração de dióxido de carbono e monóxido de carbono similar aquela medida na corrente de gases do processo de delinhificação pelo oxigénio. No entanto, descobriu-se que as suas composições eram muito mais diferentes do que o esperado como pode ser visto da Tabela III:

Tabela III: Comparação das concentrações de dióxido de carbono e monóxido de carbono na corrente de gás a partir do branqueamento por ozono e processo de delinhificação pelo oxigénio

Processo	% CO ₂ V/V	CO como CH ₄ ppm
Branqueamento por ozono	1 – 3	20 - 80
Delinhificação por oxigénio	0,1 – 10 %	3 000 – 15 000

Exemplo 3

Foi seguido o procedimento descrito em relação à Fig. 2.

Neste exemplo a polpa de consistência média dos lavadores de um processo de delinhificação por oxigénio foi bombeado para o misturador de polpa 78 operando a uma pressão de $10,3 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (150 psig). Simultaneamente, uma mistura de gás contendo 6 % p/p de ozono em oxigénio foi bombeada para o misturador de polpa 78, onde foi disperso na polpa aquosa. Do misturador 78, a mistura de gás-polpa fluiu para o tubo de retenção 80, onde permaneceu cerca de 60 segundos para permitir ao ozono ser absorvido e reagir com o material celulósico.

O oxigénio que não reage e o ozono residual que não reagiu foram então ventilados e a polpa flui para o segundo misturador 88. Seguidamente, foi adicionado

mais ozono à polpa e disperso. A mistura gás-polpa passou então no tubo de retenção 90, onde o ozono foi consumido e os gases em excesso ventilados.

Portanto, neste processo há duas fontes de gás. A composição da corrente de gases das duas fontes é diferente porque no misturador superior 78 extrai-se os gases da polpa, a maioria ar e dióxido de carbono, é substancialmente completa, de modo que os gases ventilados após o misturador a jusante 88 não contêm substancialmente ar ou dióxido de carbono. A composição da corrente de gases das duas fases da mistura são demonstradas nas Tabelas IV e V.

Condições do processo

Concentração de ozono	6% p/p no gás O ₂
Pressão na mistura polpa/gás	10,3 x 10 ⁵ N/m ² (150 psig)
Temperatura da polpa	35°C
Consistência	8–12 %
Tipo de polpa	madeira dura
pH	2–4

Tabela IV – Composição da corrente de gás do primeiro passo da mistura após a adição de uma carga de 0,5% de ozono na polpa.

Passos do processo	Composição do gás				
	% O ₂ V/V	% Ar + N ₂ V/V	% CO ₂ V/V	H / C ppm	% O ₃ p/p
Sem degasificação	91,0	5,9	1,9	40	1,1 % p/p
Com degasificação	94,4	3,4	0,8	40	1,2 % p/p
Após destruição do O ₃	95,8	3,4	0,8	40	0,001 ppm
Após remoção de hidrocarbonetos	95,8	3,4	0,8	0	0,001 ppm
Após remoção do CO ₂	96,6	3,4	0	0	0,001 ppm

A Tabela IV mostra que o gás que sai da primeira fase da mistura, e depois de passar através do sistema de destruição do ozono, contém uma alta concentração de oxigénio. Este gás, sem destruição de ozono, pode ser directamente utilizado noutros processos requerendo oxigénio tais como :

Delinhificação por oxigénio

Oxidação com licor branco

Oxidação com licor preto

Enriquecimento em forno de cal

Extracção do oxigénio

Oxidação da lama de cal

Este gás, após a destruição do ozono, pode ser usado na:

Formação de polissulfito para licor branco

Geração de ozono

A Tabela V que a composição da corrente de gás que deixa o misturador na segunda fase contem uma concentração elevada de oxigénio, e após passar através do sistema de destruição de ozono e de um secador, pode ser de novo reciclado para o gerador de ozono 18 ou usado noutro processo onde seja requerido oxigénio.

Tabela V: Composição da corrente de gás da fase II do misturador após a adição de uma carga de 0,5% de ozono na polpa.

Passos do processo	Composição do gás				
	% O ₂ V/V	% Ar + N ₂ V/V	% CO ₂ V/V	H / C ppm	% O ₃ p/p
Sem degasificação	98,2	0,6	0,1	20	1,1 % p/p
Com degasificação	----	---	---	---	-----
Após destruição do O ₃	99,3	0,6	0,1	20	0,001 ppm
Após remoção de hidrocarbonetos	99,3	0,6	0,1	0	0,001 ppm
Após remoção do CO ₂	99,4	0,6	0	0	0,001 ppm

Lisboa, 19 ABR. 2000

Américo da Silva Carvalho

Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201 - 3.º E - 1070 LISBOA
Telefs. 385 13 39 - 385 46 13



1

REIVINDICAÇÕES

- 1 - Um método de branqueamento (16) de uma polpa linho celulósica (35) com ozono, com recuperação de um gás rico em oxigénio (52), incluindo o providenciar (12, 35) de uma polpa linhocelulósica aquosa (35) lavada (14), compreendendo material linhocelulósico disperso num veículo aquoso (35), e incluindo os passos de mistura (40) da dita polpa aquosa (35) com oxigénio contendo ozono (56) para dispersar o ozono (56) no veículo aquoso (35), e mantendo o contacto (16, 42, 44) entre o ozono disperso (56) e o material celulósico (35) por um tempo suficiente para permitir o branqueamento do dito material celulósico (35) pelo dito ozono (56), com libertação de um sub-produto de oxigénio (46) do dito ozono, recuperando uma polpa branqueada (22), e recuperando um gás rico em oxigénio (20, 52), caracterizado pelos passos de mistura (40) e manutenção do contacto (16, 42, 44) sendo levados a cabo sob uma condição tal que a entrada de ar é evitada, nessa dita polpa aquosa lavada tendo um conteúdo controlado de ar de menos de 5 %, em peso, um conteúdo controlado de dióxido de carbono de menos de 5 %, em volume, e um conteúdo controlado de monóxido de carbono e hidrocarbonetos gasosos de menos de 100 ppm, e pelo facto de que o conteúdo controlado de ar, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarbonetos gasosos é mantido nos passos de mistura e de manutenção de contacto.
- 2 - Um método como citado na reivindicação 1 caracterizado além disso pelo gás rico em oxigénio (29, 52) recuperado dar entrada num processo que consome oxigénio.
- 3 - O método como citado na reivindicação 1 quer na reivindicação 2 caracterizado pela dita mistura (40) ser conduzida numa zona de mistura (40, 42), e o passo de manutenção de contacto (16, 42, 44) ser conduzido numa zona de branqueamento separada (44), sendo a dita mistura (40) a uma pressão de 900 a 1 500 kPa (9 a 15 atmosferas) do dito gás contendo ozono (56), e compreendendo o dito gás contendo ozono (56) 5 a 15 % em peso, de ozono e 95 a 85 % em peso de oxigénio.
- 4 - O método como citado em qualquer das reivindicações de 1 a 3 caracterizado além disso pela dita polpa aquosa lavada (35) ser acidificada (38) até um pH de 2 a 4.

*W. J. J. J. J.*²

- 5 - O método como citado em qualquer das reivindicações 1 a 4 caracterizado além disso pelo dito gás rico em oxigénio recuperado (52) conter pelo menos 90 % em volume de oxigénio.
- 6 - O método como citado em qualquer das reivindicações de 1 a 5 caracterizado pela dita polpa aquosa (35) ser degasificada por vácuo para produzir o conteúdo de ar controlado em dióxido de carbono, monóxido de carbono, e hidrocarbonetos gasosos.
- 7 - O método como citado em qualquer das reivindicações de 1 a 6 caracterizado além disso por sujeitar o dito gás recuperado, rico em oxigénio (52) a um passo de destruição pelo ozono (20) para reduzir o conteúdo de ozono residual a um vestígio.
- 8 - O método como citado em qualquer das reivindicações de 1 a 7 caracterizado além disso por um passo de secagem do gás recuperado rico em oxigénio (52) a um ponto de condensação de menos de -70°C , para produzir um gás rico em oxigénio seco com um conteúdo em oxigénio superior a 93 % em peso.
- 9 - O método como citado em qualquer das reivindicações de 1 a 8 caracterizado além disso por colocar o gás seco rico em oxigénio num passo de geração de ozono, gerando um oxigénio contendo ozono e reciclando o oxigénio contendo ozono no passo de mistura (40).
- 10 - O método como citado em qualquer das reivindicações de 1 a 9 caracterizado além disso por um passo de colocação de pelo menos uma porção do gás rico em oxigénio recuperado (52) numa operação de formação de polpa seleccionada a partir do licor de oxidação branco, enriquecimento de forno de cal, e geração de polissulfito.
- 11 - O método como citado em qualquer das reivindicações de 1 a 10 caracterizado além disso por um passo de colocação de pelo menos uma porção de gás rico em oxigénio recuperado (52) numa operação de tratamento de água residual.

Américo da Silva Carvalho 3

12 - O método como citado na reivindicações 1 caracterizado além disso pela polpa celulósica aquosa (35) conter uma ou mais polpas seleccionadas do grupo constituído por polpa de consistência média tendo um número Kappa de 8 a 15, uma polpa de Kraft delinhificada pelo oxigénio, uma polpa química de sulfito e uma polpa de fibra reciclada.

Lisboa, 19 ABR. 2000

Américo da Silva Carvalho

Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-3.º E - 1070 LISBOA
Telefs. 385 13 39 - 385 46 13

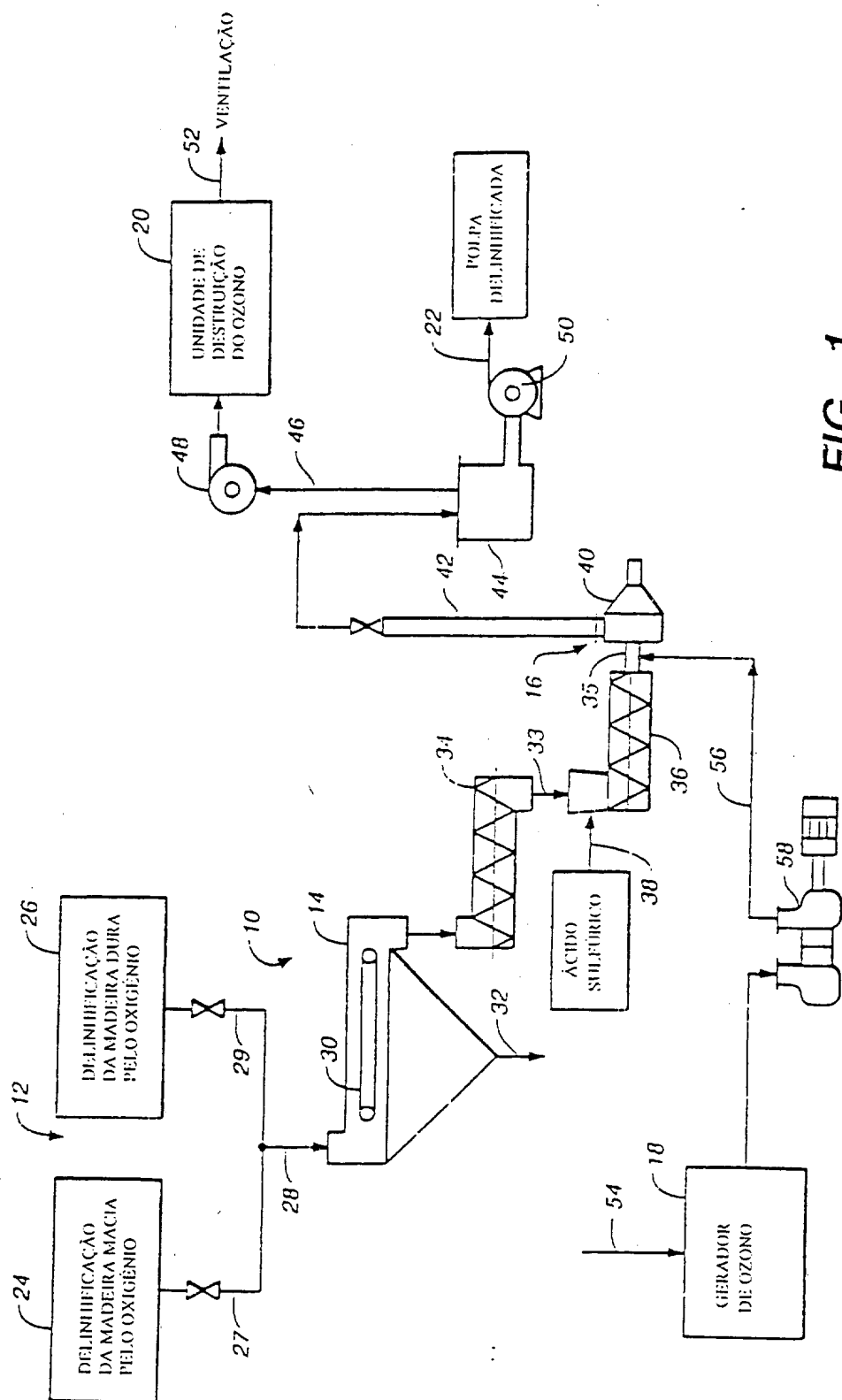


FIG. 1

W. J. ...

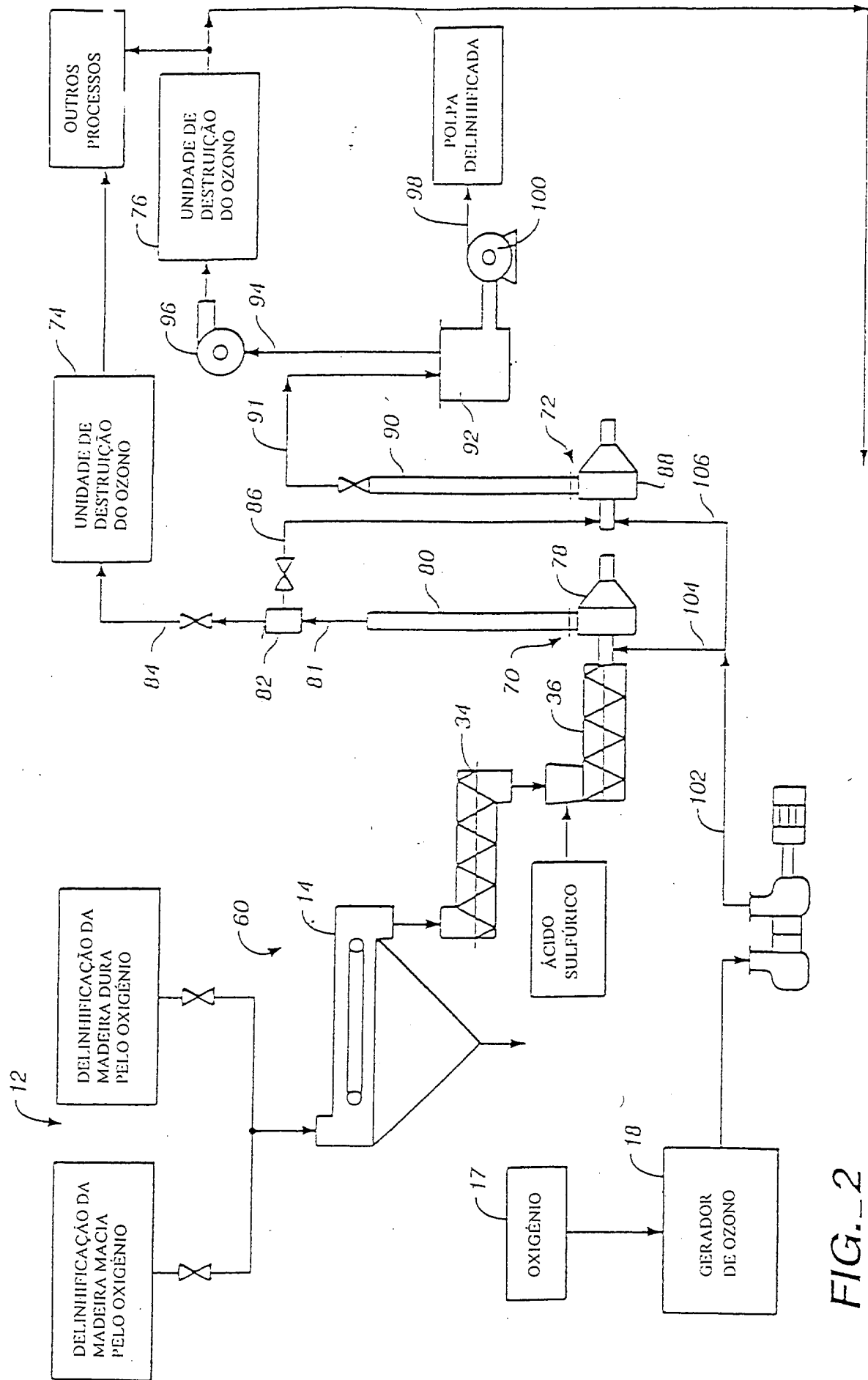


FIG. 2