

## **Aumento de producción de celulosa procesando lignina por fuera de la caldera de recuperación**

Ing. Químico Norberto Mastrogiovanni – Ing. Químico Juan Ignacio Klaric, Ingenieros de Proceso, Celulosa Argentina.

### **Introducción**

Celulosa Argentina S.A. a lo largo de los últimos 15 años ha realizado una serie de reformas en su planta de producción de pasta de celulosa y papel de Capitán Bermúdez con el fin de incrementar su producción y adecuarse a los procesos modernos de producción de pasta. Gracias a todas las reformas se ha incrementado la capacidad de producción a 170.100 ADt año de pasta de celulosa. Debido a recientes proyectos se ha iniciado un estudio evaluando la posibilidad de incrementar la producción de celulosa, procesando licor negro por fuera de la caldera de recuperación, mediante la extracción de lignina por precipitación con el proceso Lignoboost® de Metso. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de dicho estudio.

### **Descripción proceso actual. Definición de la limitación para el incremento de producción de celulosa.**

La planta de Celulosa Argentina S.A. produce pulpa de celulosa kraft a partir de madera de eucalipto (60% de troncos y 40% de chips de costaneros proveniente de aserraderos). La pulpa es blanqueada mediante el proceso ECF de secuencia O-D0-EOP-D1/PO, con un blanco de salida de 89.0% ISO. El líquido negro residual producido durante la cocción de madera es concentrado hasta el 75% de sólidos secos para luego ser quemado en su totalidad en la caldera de recuperación, generando el vapor y la energía eléctrica necesaria como para abastecer toda la línea de producción de pulpa celulósica.

### **Análisis de la composición del líquido negro. Comportamiento de la lignina en función del cambio de pH. Efecto de diferentes variables.**

Una composición típica del líquido negro y de la lignina precipitada de eucalipto se puede ver en la tabla 1<sup>(1)</sup>.

		Líquido negro	Lignina
HHV (nominal)	MJ/kg <sub>SS</sub>	14,000	25,400
C	%	34.50	62.50
H	%	3.20	5.60
S	%	3.80	2.50
O	%	35.30	29.15
N	%	0.10	0.15
Na	%	22.00	0.10
K	%	0.50	0.00
Cl	%	0.60	0.00

El proceso Lignoboost® consiste en la utilización de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para la precipitación de la lignina. La lignina comienza a precipitar a un pH aproximado de 11.5 incrementando el rendimiento hasta un 60% cuando el pH alcanza un valor de 10. La lignina precipitada es posible separarla por filtración. La filtración se realiza en dos etapas, en un primer

filtro se realiza la filtración de la lignina en un pH alcalino. Luego, mediante la re-suspensión de la lignina en un pH ácido se logra el lavado y purificación de la misma.

En la figura 1 puede observarse como a medida que se absorbe CO<sub>2</sub> el pH disminuye hasta el punto en que la lignina se convierte en hidrofóbica y precipita de la solución.

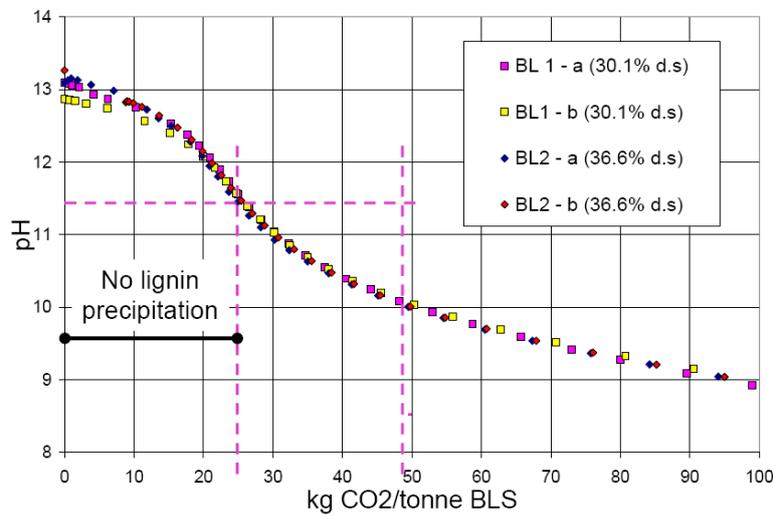


Figura 1. Efecto del CO<sub>2</sub> sobre el pH del líquido negro <sup>(7)</sup>.

Al extraer la lignina del líquido negro, su poder calorífico baja y es posible de esta manera incrementar el quemado de sólidos secos en la caldera de recuperación para poder mantener la carga térmica de la misma. Otro efecto debido a la extracción de la lignina es la disminución de la temperatura adiabática de llama del líquido quemado. En la figura 2 se muestra éste efecto. Es importante tener en cuenta que para una adecuada combustión del líquido negro es necesario que la temperatura adiabática de llama sea superior a 1450°C. Si la extracción de lignina fuera alta (>60%) y los sólidos secos de quemado bajos (< 70%) se puede incrementar la temperatura adiabática de llama fácilmente incrementando los sólidos secos de quemado.

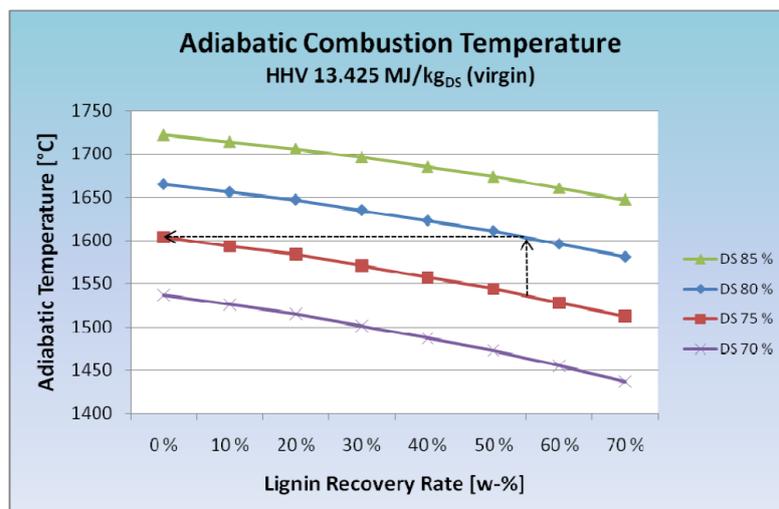


Figura 2. Efecto de la extracción de lignina sobre la temperatura adiabática de llama del LN <sup>(1)</sup>.

Por otra parte al extraer lignina del líquido negro se pierde capacidad de generación en la caldera de recuperación. Esto se compensa aumentando la producción de celulosa con lo que

aumenta la cantidad de licor negro disponible para quemar. El resto de la energía requerida debido al aumento de producción se obtiene con el incremento de combustible en la caldera de potencia.

**Posibles usos de la lignina precipitada: Combustible o materia prima de productos de mayor valor.**

La lignina kraft no es un commodity por lo que el precio del producto no es un valor establecido. Dependiendo del uso que se le dará se podrá valorizar de diferentes formas. Los mercados en los cuales puede tener uso son:

- Combustible
- Materia prima para la fabricación de:
  - Dispersantes
  - Aglutinantes
  - Carbón activado
  - Fibra de carbono
  - Fenol/benceno
  - Resinas fenólicas

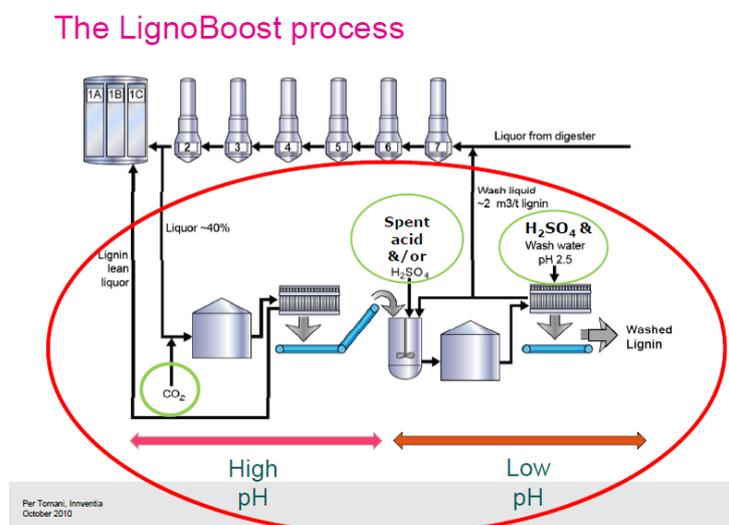
Dado que en el caso de Celulosa Argentina parte de la energía total requerida por la planta se produce consumiendo gas natural en una caldera, al extraer lignina aumentará el consumo de dicho combustible. Por tal motivo, la valorización del producto deberá compensar ese aumento de consumo de combustible.

Al valorizar la lignina tenemos que tener en cuenta que se deberá valorizar como mínimo al costo equivalente de combustible utilizado en la planta. Éste costo será el mínimo requerido para lignina, luego para tener una ganancia neta el precio de venta tendrá que ser mayor a dicho valor.

Para valorizar la lignina como un producto final, dentro de las aplicaciones posibles, la que parece ser más atractiva es como reemplazo de fenol en resinas fenólicas. Para dicho uso se ha encontrado que puede reemplazar hasta un 30% de fenol, con lo cual si se desarrolla dicho mercado podría obtener un precio de venta más adecuado para la evaluación del proyecto.

**Descripción de la tecnología a escala industrial para precipitación de la lignina, "LIGNOBOOST®"**

Figura 3:



En la figura 3 se muestra un esquema del proceso Lignoboost®. En el proceso se extrae líquido negro de la evaporación a una concentración del 30% a 45% de sólidos secos. El líquido negro es tratado con CO<sub>2</sub> para precipitar la lignina. Luego del tanque de retención, la lignina es filtrada en un filtro prensa.

En esta primera etapa el pH objetivo del proceso es 10. El líquido del filtro es retornado a la evaporación, este líquido posee una concentración de sólidos de aproximadamente del 30%. La lignina filtrada es dispersada nuevamente en pH ácido logrado mediante la incorporación de ácido sulfúrico. En un segundo filtro prensa es lavada y secada. El líquido filtrado retorna en parte para redispersión de la lignina de salida de la primera prensa y el exceso, 2m<sup>3</sup>/t lignina, retorna al tanque de líquido negro de alimentación a la evaporación. En el proceso de precipitación de la lignina se incorpora agua y ácido al proceso. El ácido sulfúrico puede crear un desbalance de azufre en la planta, por lo cual debe estudiarse cuál es la máxima cantidad de ácido que puede utilizarse sin modificar el balance de azufre, ésta cantidad dependerá de las pérdidas del sistema. Al incorporar agua debe analizarse cuál es la capacidad de la evaporación dado que el proceso requerirá un incremento en el agua evaporada.

Los parámetros claves del proceso Lignoboost® son:

- Producción de lignina: 175 – 295 kg lignina / tn SS. Promedio 240 kg lignina / tn SS.
- Consumo de CO<sub>2</sub>: 150 – 320 kg / tn lignina. Promedio 220 kg / tn lignina.
- Consumo de ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 120 – 255 kg / tn lignina. Promedio 175 kg / tn lignina.

Como regla general se producirá 1 ton lignina por cada ton de aumento de producción de celulosa dependiendo del tipo de madera procesada.

En el diseño del proceso se debe tener que prestar especial atención al balance de azufre. La fuente del ácido puede ser proveniente de la planta de dióxido de cloro, pero igualmente será necesario utilizar algo de ácido fresco, por tal motivo en el diseño se tienen que identificar cuáles son las pérdidas de azufre y donde se realiza el make-up para poder determinar cuánto ácido podrá ser utilizado en la planta sin alterar la relación sodio/azufre.

Respecto al consumo de CO<sub>2</sub>, si bien hasta el momento se está considerando CO<sub>2</sub> líquido, se podrían utilizar los gases de combustión del horno de cal. En la figura 4 se puede observar el efecto de la pureza del CO<sub>2</sub> en el tiempo de precipitación. Como puede verse al disminuir la concentración de CO<sub>2</sub> el tiempo requerido para alcanzar el pH necesario para la precipitación aumenta considerablemente.

En el proceso Lignoboost se aconseja consumir en la primera reacción con licor negro CO<sub>2</sub> puro más los gases recuperados en la reacción del segundo tanque entre la lignina redispersada y el ácido sulfúrico. De esta manera se reduce el consumo de CO<sub>2</sub> puro en un 25% y se genera menor volumen de gases hacia el sistema de tratamiento de gases no condensables.

En el proceso industrial se utilizan los siguientes equipos:

- 2 filtros prensas.
- Equipo de precipitación, tanque almacenamiento CO<sub>2</sub>.
- Tanques de proceso y bombas.
- Cañerías y válvulas.
- Lavador, bombas de vacío y ventilador.
- Transportadores de cinta.

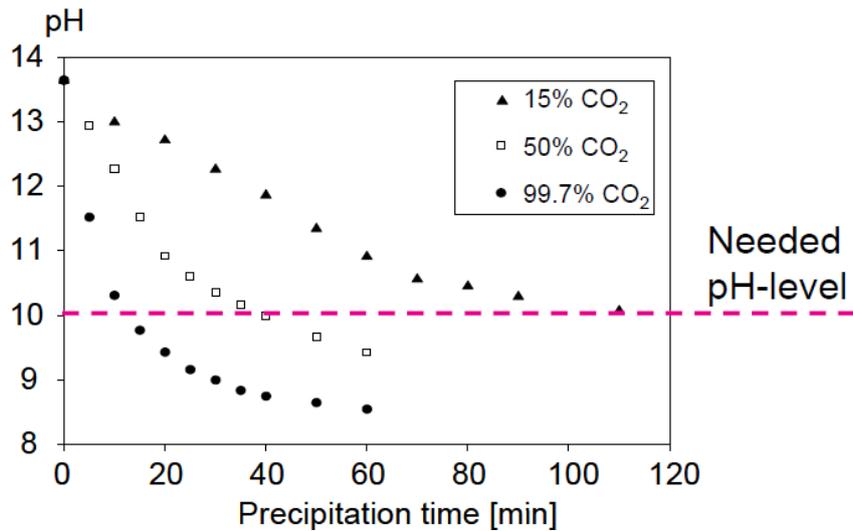


Figura 4. Efecto de la concentración del CO<sub>2</sub> en la precipitación.

**Posibilidades para incrementar la producción de celulosa y el impacto en el resto del proceso.**

El actual cuello de botella de la caldera de recuperación es la carga térmica, producción de vapor. Por lo cual para determinar cuál es el máximo aumento de producción alcanzable se determinó la máxima capacidad de cada una de las partes de la planta. En base a este análisis se han planteado diferentes alternativas, cada una de ellas implican diferentes montos de inversión y riesgos asociados.

En la figura 5 se tiene la máxima producción de celulosa alcanzable mediante el proceso Lignoboost con la cantidad correspondiente de lignina extraída/ADT, para diferentes maderas como materia prima.

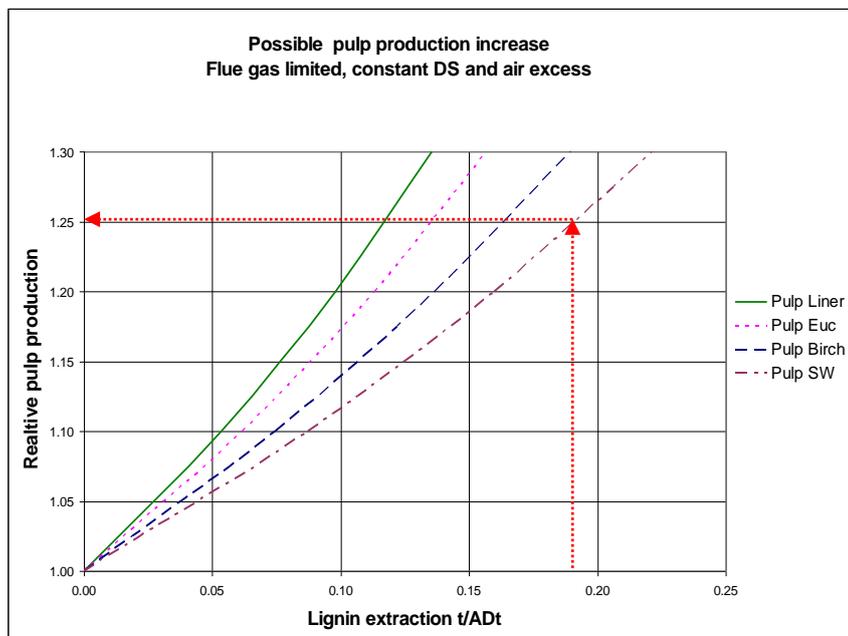


Figura 5: Aumento de producción de celulosa vs extracción de lignina<sup>(8)</sup>.

Si bien la máxima cantidad de lignina separable por precipitación es del 70%, se estima que se puede separar hasta un 50% de lignina del licor negro compatible con tener una temperatura de llama no menor a 1450°C y a la cual corresponde un aumento de producción de celulosa máxima del 25%.

Para el caso particular de Capitán Bermudez, se determinó para diferentes aumentos de producción, cual debía ser la extracción de lignina para mantener la carga térmica de la caldera igual que la condición actual. Abajo se presentan las opciones analizadas:

Condición	Base	+25%	+10%	+5%	Unidad
Producción pasta	170,100	170,100	170,100	170,100	ADt / año
Aumento producción	0	42,525	17,010	8,505	ADt / año
Producción pasta futura	170,100	212,625	187,110	178,605	ADt / año
Sólido seco virgen	780	975	858	819	tSS / día Max
Extracción lignina	0	118	47	24	kg lig / tSS
	0	115	40	19	t lig / día Max
	0	36,230	12,753	6,087	t lig / año
Sólidos secos a caldera	780	860	817	799	tSS / dia Max

Para un incremento mayor al 5% las reformas que deben hacerse en la línea de celulosa y recuperación son muy importantes, solo se profundizó en la posibilidad de un incremento de producción del 5%, que coincide con el objetivo de la planta Lignoboost actualmente en producción en la planta Domtar Plymouth, NC USA.

Al realizar el estudio previo se encontró que al valorizar la lignina como un producto final el tiempo de repago de la inversión superó lo esperado, por tal motivo se realizó una modificación en el análisis y se consideró un aumento de producción del 5% pero la extracción de lignina se realizó considerando el equivalente a un incremento de producción del 10%. Luego el proyecto quedo planteado de la siguiente manera:

Condición	Base	Extracción lig. 10% Aumento prod. 5%	Unidad
Producción pasta	170,100	170,100	ADt / año
Aumento producción	0	8,505	ADt / año
Producción pasta futura	170,100	178,605	ADt / año
Sólido seco virgen	780	819	tSS / día Max
Extracción lignina	0	47	kg lig / tSS
	0	39	t lig / día Max
	0	12,173	t lig / año
Sólidos secos a caldera	780	780	tSS / dia Max

En la figura 6 se muestra un diagrama de proceso detallando los balances de masa para la extracción de lignina correspondiente al 10% de aumento de producción de celulosa.

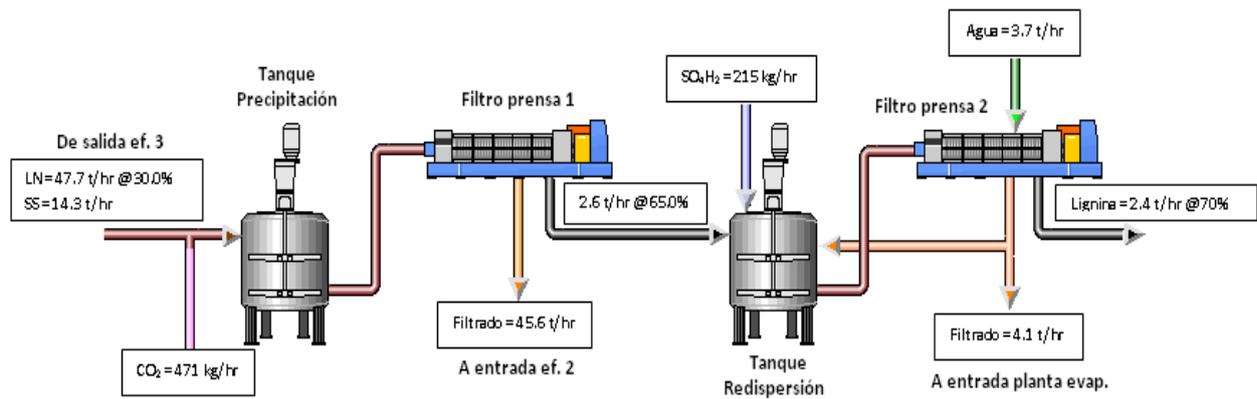


Figura 6. Balance de masa para un aumento de producción de celulosa del 10%.

### Conclusiones:

El proyecto comienza a ser viable con un precio de venta de la lignina de 500 dólares/ton. Si tenemos en cuenta que podría sustituir al fenol (1100 a 1300 dólares/ton) en diferentes formulaciones a corto plazo, más la potencialidad para otros usos, vemos factible la inversión para procesar lignina por fuera de la caldera de recuperación.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a AFCP por su invitación a estas Jornadas Celulósico-Papeleras 2013 y a la empresa Metso por su apoyo para esta presentación.

### Bibliografía

1. *A Case Study on the Effects of Lignin Recovery on Recovery Boiler Operation*. Erkki Valimaki, Piia Niemi and Kari Haaga, Metso Power Oy, Box 109, FI-33101 Tampere, Finland
2. *The Kraft Pulp Mill as a Biorefinery*. Peter Axegard, STFI-Packforsk AB, P.O. Box 5604, S-11486, Stockholm, Sweden.
3. *An Improved Method for Washing Lignin Precipitated from Kraft Black Liquor - The key to a new bio-fuel*. Fredrik Ohman, Henrik Wallmo and Hans Theliander, Department of Chemical Engineering and Environmental Science, Chalmers University of Technology. SE-41296 Gothenburg, Sweden.
4. *Filtration properties of lignin precipitated from black liquor*. Fredrik Ohman and Hans Theliander, Vol 6 No 7 Tappi Journal.
5. *The Lignoboost Process: Solubility of Lignin*. Hans Theliander. Forest Product and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology. SE-41296 Gothenburg, Sweden.
6. *Consequences of lignin precipitation in the pulp and paper industry*. Ulrika Wising, Jessica Algehed, Thore Berntsson, and Lennart Delin, Vol 5 No 1 Tappi Journal
7. *Lignin Removal from Different Black Liquors*. Per Tomani, Peter Axegard, Lars Norberg y Lars-Erik Akerlund. Innventia AB, Stockholm, Sweden.
8. *Source : FRAM2*, Per Tomani Innventia.