



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication:

0018 287
A1

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 80400516.3

Int. Cl.⁸: **D 21 C 9/16**

Date de dépôt: 16.04.80

Priorité: 17.04.79 FR 7909642
31.03.80 FR 8067170

Demandeur: **Groupeement d'Interêt Economique dit :
Groupeement Européen de la Cellulose (Société
Française), 5, rue Jean Mermoz, F-75008 Paris (FR)**

Date de publication de la demande: 29.10.80
Bulletin 80/22

Inventeur: **Carles, Jacques, La Serre de Nerous,
F-31800 Saint-Gaudens (FR)**
Inventeur: **Lemoyne, Henri, 8bis avenue de la Gare,
F-55600 Montmédy (FR)**

Etats contractants désignés: **AT BE DE IT SE**

Mandataire: **Doan, Dinh Nam, Cabinet BEAU DE
LOMENIE 55, rue d'Amsterdam, Paris 8ème (FR)**

Procédé de délignification de pâte à papier chimique écrue.

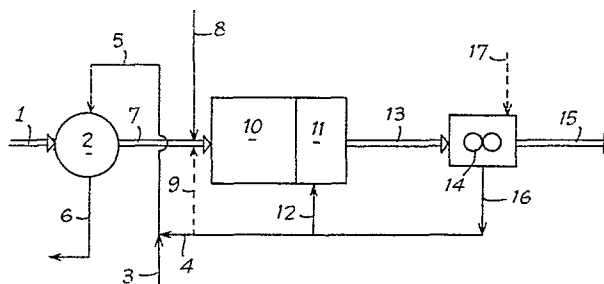
Procédé comportant la combinaison des étapes suivantes:

a) oxydation (10) de la pâte écrue par un peroxyde, en milieu alcalin, avec un rapport en % de peroxyde/pâte par rapport à l'indice Kappa de celle-ci compris entre 0,01 et 0,1 et à un pH maintenu entre 9 et 12, ladite étape d'oxydation (10) étant suivie de

b) pressage mécanique (14) de la pâte oxydée, avec recyclage (16) des effluents d'extraction de l'étape de pressage (14),

- en partie vers l'amont de l'étape d'oxydation,
 - en partie en aval de cette étape d'oxydation,
- en vue d'assurer une dilution préalable de la pâte oxydée avant le pressage,
- et, éventuellement, en partie vers le lavage (2) de la pâte écrue.

L'étape d'oxydation (10) est de préférence réalisée sous une légère surpression dans un réacteur fermé.



EP 0 018 287 A1

Procédé de délignification de pâte à papier chimique écrue.

La fabrication de pâte à papier dite "chimique" comporte deux phases essentielles, à savoir :

- une phase de cuisson de matériaux lignocellulosiques à l'aide de réactifs chimiques (tels que soude caustique, bisulfite de calcium, 5 mélange sulfure de sodium-soude caustique, etc.), destinée à dissoudre la plus grande partie de la lignine et à libérer les fibres de cellulose, conduisant à une pâte écrue et à des liqueurs résiduelles de cuisson, qui sont généralement récupérées et brûlées ;
- une phase de blanchiment de la pâte écrue comprenant généralement 10 plusieurs étapes de traitement permettant d'éclaircir la pâte et d'éliminer la lignine résiduelle laissée dans la pâte écrue après la cuisson.

La première étape du blanchiment consiste de façon classique en un traitement à l'aide d'un réactif chloré : chlore, bioxyde 15 de chlore, hypochlorite de sodium, etc. Ce type de traitement présente cependant certains inconvénients ; notamment, il conduit à des effluents pollués par des chlorures corrosifs qu'il n'est pas possible de recycler dans le circuit de récupération des produits chimiques utilisés pour la mise en pâte du bois (cuisson), du fait des 20 risques élevés associés à la présence de chlorures.

En vue de limiter la pollution, on a proposé récemment un procédé de blanchiment consistant à traiter la pâte chimique à blanchir par l'oxygène sous pression et en milieu alcalin. Ce dernier procédé conduit à un effluent, compatible avec le circuit de 25 récupération de l'atelier de cuisson, qui est éliminé par combustion. Un tel procédé requiert cependant des investissements lourds.

Par ailleurs, on a également proposé récemment les peroxydes comme agents de blanchiment conduisant aussi à un effluent récupérable.

30 Toutefois, le mécanisme de l'action de blanchiment aux peroxydes est entièrement différent des mécanismes des agents de blanchiment discutés ci-dessus.

Les peroxydes sont des agents de blanchiment dits à préservation de lignine, c'est-à-dire qu'ils permettent d'obtenir un 35 éclaircissement de la pâte sans réduction de poids de matière, en

oxydant les groupes chromophores rattachés aux grosses molécules de lignine, mais ils n'attaquent pas la structure principale de la lignine elle-même.

De ce fait, on réserve les peroxydes au blanchiment des
5 pâtes à papier (pâtes mécaniques, pâtes thermomécaniques, pâtes chimiques) dites à haute teneur en lignine ou à haut rendement (rendement $> 65\%$) pour lesquelles on ne recherche pas une délignification, mais un éclaircissement sans réduction de poids de matière.

Or, les inventeurs ont découvert qu'il était possible
10 de réaliser une délignification des pâtes chimiques écruës (c'est-à-dire des pâtes à bas rendement ($< 65\%$) et à faible teneur en lignine) à l'aide des peroxydes (peroxyde d'hydrogène, peroxyde de sodium et autres peroxydes alcalins) dont les propriétés délignifiantes ne sont pas connues à ce jour, - en adaptant la quantité de
15 peroxyde employée à la teneur en lignine de la pâte écruë à traiter,
- en conduisant le traitement
par un peroxyde en milieu alcalin,
- en combinant ledit traitement avec un pressage mécanique à haute densité,
20 - et en recyclant les effluents
de ce pressage vers l'amont et vers l'aval dudit traitement au peroxyde, avant ledit pressage mécanique.

La présente invention a donc pour objet un procédé de délignification de pâte à papier dite "chimique" écruë comportant la
25 combinaison des étapes suivantes :

a) une étape d'oxydation de la pâte écruë par un peroxyde, en milieu alcalin, suivie de,
b) une étape de pressage mécanique de la pâte oxydée,
avec recyclage des effluents d'extraction de l'étape de pressage
30 - en partie vers l'amont de l'étape d'oxydation - en partie en aval
de cette étape d'oxydation en vue d'assurer une dilution préalable
de la pâte oxydée avant le pressage, - et éventuellement en partie
vers le lavage de la pâte écruë, et/ou à la récupération.

Dans l'étape a) d'oxydation de la pâte écruë, on emploie
35 une quantité de peroxyde adaptée au taux de lignine de la pâte à
traiter de façon à avoir un rapport en % de peroxyde/pâte par rapport
à l'indice Kappa de la pâte à traiter compris entre 0,01 et 0,1

(autrement dit, le rapport pondéral peroxyde/pâte exprimé en % et divisé par l'indice Kappa de la pâte doit être compris entre 0,01 et 0,1).

De plus, le milieu alcalin (soude, notamment) employé dans cette étape d'oxydation doit être en quantité suffisante pour maintenir le pH de la pâte à traiter à une valeur de 9 à 12, de préférence de 10 à 11, afin de provoquer un gonflement des fibres de cellulose de la pâte et rendre la lignine adsorbée sur la surface desdites fibres de cellulose, ou emprisonnée dans les pores de ces fibres, plus accessible à l'action des peroxydes, action qui se traduit par une oxydation et par une fragmentation de la lignine en molécules plus petites qui peuvent être éliminées du système par solubilisation.

Les avantages que confère le présent procédé sont multiples : les matières dissoutes contenues dans les effluents de recyclage étant constituées en partie de sels d'acides carboxyliques (lignine oxydée) ayant un effet tampon, il n'est donc plus nécessaire d'utiliser des tampons inorganiques et/ou des protecteurs de la cellulose (pas de silicate de sodium ni de sulfate de magnésium en particulier), dans l'étape d'oxydation au peroxyde. De plus, le pressage mécanique permet une meilleure extraction et une meilleure élimination des lignines oxydées et autres matières dissoutes, et de ce fait, il est possible d'obtenir une réduction de la pollution rejetée lors des phases de blanchiment finales bien supérieure à la réduction qu'on peut attendre d'une simple délignification au peroxyde.

Il est préférable de ne pas presser la pâte tout de suite après l'addition des réactifs mais plutôt de laisser agir les réactifs et d'effectuer le pressage en fin d'oxydation après la rétention ; le pressage de la pâte à haute densité en vue d'obtenir une extraction en fin d'oxydation par le peroxyde alcalin conduit à des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus avec un simple essorage destiné à faciliter l'imprégnation et permet une réduction sensible de la pollution rejetée.

Le pressage peut être réalisé au moyen de tout matériel connu pour autant que l'on obtienne une concentration en pâte élevée, si possible de l'ordre de 30% ou plus, par exemple au moyen de presses ou de presses-laveuses.

Un tel procédé s'applique aux pâtes chimiques en général, qu'elles soient produites par un procédé alcalin (exemple procédé Kraft) ou par un procédé acide (procédés bisulfiteux).

C'est également un procédé conservateur d'énergie thermique et le pressage de la pâte permet de récupérer non seulement une grande quantité de filtrats, mais aussi les thermies de ces filtrats. L'excédent de filtrats peut ainsi non seulement être recyclé à la phase d'oxydation, mais aussi être utilisé pour le lavage de la pâte en amont de l'oxydation, c'est-à-dire après la cuisson. Ceci constitue un avantage supplémentaire sur les procédés conventionnels, dans lesquels la pâte issue du traitement au peroxyde est simplement lavée à l'eau et les effluents, dilués, sont directement soumis à une évaporation et à une concentration des matières dissoutes avant d'être brûlés. L'absence de pressage ne permet donc pas, dans un tel cas, d'obtenir le gain optimal d'extraction et de pollution ; l'absence de recyclage ne permet pas une protection de la pâte et une économie de produits chimiques et de thermies.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le pressage mécanique est effectué de façon à obtenir un exprimage de la pâte oxydée correspondant à une concentration (ou densité) de la pâte de 10 à 60%, de préférence de 30 à 40%.

De plus, la dilution préalable de la pâte oxydée avant le pressage est réglée de façon à avoir une concentration en pâte de 1 à 5%, immédiatement avant pressage.

De même, le recyclage en partie des effluents d'extraction de l'étape de pressage vers l'amont de l'étape d'oxydation est réglé de façon à obtenir un taux de matières dissoutes de 0,5 à 5% en poids par rapport à la pâte.

En outre, les jus contenus dans la pâte sont de préférence déplacés par une liqueur de lavage, immédiatement après le pressage.

Selon une autre caractéristique encore de l'invention, l'étape d'oxydation de la pâte écrue est conduite par du peroxyde d'hydrogène en présence de soude.

La température dans l'étape d'oxydation est comprise entre 40 et 95°C, de préférence entre 70 et 90°C.

De plus, la durée de l'étape d'oxydation est comprise entre 10 mn et 5 heures, et de préférence entre 20 mn et 3 heures.

En outre, le rapport pondéral peroxyde/soude d'appoint est compris entre 0,1 et 0,8 et, de préférence, entre 0,4 et 0,6.

5 Selon une autre caractéristique encore, la pâte oxydée, pressée, et éventuellement lavée, est soumise à une séquence d'opérations ultérieures de blanchiment.

Par ailleurs, lors de l'étape d'oxydation au peroxyde, les inventeurs ont constaté que lorsque cette oxydation est conduite
10 dans une enceinte fermée (réacteur d'oxydation fermé, c'est-à-dire non ouvert à l'atmosphère) il se développe une légère surpression dans la colonne de pâte par rapport à la tension de vapeur de l'eau de la phase liquide de la pâte, probablement du fait de la formation d'oxygène naissant très actif par décomposition du peroxyde, et que,
15 dans ces conditions, le taux de délignification de la pâte est amélioré de façon significative.

Ainsi, selon une nouvelle caractéristique de l'invention, on maintient dans l'étape d'oxydation au peroxyde une légère surpression dans la colonne de pâte par rapport à la pression atmosphé-
20 rique et par rapport à la tension de vapeur d'eau de la phase liquide de la pâte à traiter.

Une telle surpression est limitée à une valeur inférieure ou égale à 2 kg/cm^2 et de préférence à une valeur comprise entre 100 et 500 g/cm^2 .

25 Cette surpression dans la colonne de pâte peut être maintenue avantageusement par la fermeture du réacteur et par la pression hydraulique de la colonne de pâte dans le cas d'un écoulement ascendant.

Pour la mise en oeuvre de ce perfectionnement selon
30 l'invention, on conduit l'étape d'oxydation au peroxyde dans un réacteur fermé dans lequel la progression de la pâte se fait soit dans le sens descendant, soit dans le sens ascendant.

On illustre l'invention par des exemples non limitatifs qui suivent.

35 La mise en oeuvre du procédé selon l'invention peut être faite dans une installation représentée schématiquement à la figure 1 du dessin.

Les figures 2 et 3 représentent des variantes de l'installation de la figure 1, utilisant une tour descendante avec réacteur d'oxydation fermé (figure 2), ou une tour ascendante avec réacteur d'oxydation fermé (figure 3) respectivement.

5 Exemple 1.

Une pâte (écrue) Kraft de feuillus divers (hêtre, chêne, etc.) d'indice Kappa 19,5 est oxydée par le peroxyde d'hydrogène :

- d'une part, selon le procédé de l'invention,
 - d'autre part, à titre de comparaison, selon le procédé
- 10 d'oxydation au moyen du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, sans pressage.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre dans l'installation représentée schématiquement à la figure 1 du dessin.

LAVAGE :

- 15 La pâte écrue (1 tonne) provenant de la cuisson et contenant 4,5 t de liqueur résiduaire est introduite par la conduite 1 dans la dernière zone de lavage 2 alimentée par un mélange d'eau (4 tonnes) amenée par la conduite 3 et d'une partie de l'effluent de pressage (2,5 tonnes) amenée par la conduite 4, via la conduite
- 20 d'alimentation 5. L'eau et l'effluent de pressage sont à une température de 65°C. Un effluent de lavage de 6,5 tonnes est envoyé au premier stade de lavage et/ou à la récupération (combustion) par la conduite 6.

OXYDATION :

- 25 La pâte lavée sortant de la zone de lavage par la conduite 7 et contenant 4,5 tonnes d'un mélange d'eau et d'effluent de pressage reçoit simultanément -d'une part, les réactifs d'oxydation peroxyde d'hydrogène (0,005 t) et soude (0,005 t) et leur eau de dilution (0,01 t) provenant de la conduite 8,
- 30 - d'autre part, une autre partie de l'effluent de pressage (4,5 t) amenée par la conduite 9.

Le mélange pâte-réactifs-effluent de pressage pénètre dans un réacteur d'oxydation 10 pour y subir une réaction d'oxydation (température 70°C, durée 2 heures).

35 DILUTION :

Le mélange oxydé passe ensuite dans une zone de dilution 11 pour y recevoir une autre partie de l'effluent de pressage

(15 t) amenée par la conduite 12.

PRESSAGE :

La pâte oxydée et diluée sortant de la zone de dilution par la conduite 13 et contenant 24 tonnes de mélange d'eau et d'effluent de pressage est envoyée dans une presse 14 et exprimée à une concentration de pâte de 32,9%. On obtient à la sortie de la presse la pâte délignifiée à 32,9% de concentration par la conduite 15 (soit 2 t de liquide par tonne de pâte).

RECYCLAGE :

Par ailleurs, on recycle un effluent de pressage (22 t) par la conduite 16 :

- d'une part, à l'entrée du réacteur d'oxydation (4,5 t),
- d'autre part, dans la zone de dilution (15 t),
- et également dans la zone de lavage (2,5 t).

Les résultats des essais sont groupés dans le tableau I ci-après. Ils montrent que, dans les conditions ajustées de façon à obtenir un même taux de délignification (indice Kappa) et une même qualité de pâte (degré de polymérisation), le procédé selon l'invention, grâce au pressage mécanique de la pâte après oxydation et au recyclage de l'effluent de pressage en amont et en aval du réacteur d'oxydation et éventuellement vers la zone de lavage de la pâte écrue, permet de réaliser d'importantes économies en ce qui concerne la consommation des réactifs d'oxydation (consommation réduite de moitié par rapport à l'essai témoin sans pressage), et la consommation d'énergie thermique (consommation réduite de moitié environ par rapport à l'essai témoin).

Exemple 2.

Une même pâte (écrue) Kraft de feuillus d'indice Kappa 19,5 est traitée selon le procédé de l'invention, avec 1% de H_2O_2 , et selon le procédé classique de délignification à l'oxygène sous pression. Les résultats mentionnés dans le tableau II ci-après montrent que le procédé selon l'invention permet en travaillant sans pression et à plus faible température d'obtenir des résultats équivalents au procédé à l'oxygène (qui nécessite des réacteurs pressurisés, coûteux et peu maniables).

T A B L E A U I

		Essai témoin: sans pressage	Procédé selon l'in- vention avec pres- sage et recyclage.
5	Quantité totale d'eau introduite (y compris lavage avant oxydation) t/tp *	6,5	4,0
	Température eau °C	60	65
10	Concentration de la pâte à la sor- tie du lavage avant l'oxydation	18	18
	Concentration de la pâte à l'entrée de l'oxydation (après lère dilution)	10	10
	% H ₂ O ₂ introduit	1	0,5
	% NaOH introduit	1,0	0,5
15	Température °C	70	70
	Durée de rétention	2 h	2 h
	Recyclage jus d'oxydation :		
	lavage avant réacteur t/tp	0	6,5
	dilution entrée réacteur t/tp	0	4,5
20	dilution sortie réacteur t/tp	0	15,0
	M.S * * entrée réacteur kg/tp	0	24
	pH	10,5	10,5
	concentration de la pâte sortie pressage %	12	32,9
25	Thermies consommées/tp	440	240
	Coût réactifs chimiques FF/tp	42	23,5
	Indice Kappa	13,2	13,4
	D.P. (degré de polymérisation)	1 100	1 100

* t/tp = tonne par tonne de pâte

* * M.S = matières dissoutes

T A B L E A U I I

		Essai témoin blan- chiment à l'oxy- gène sous pression	Blanchiment selon l'invention au per- oxyde avec pressage
5	% de matières dissoutes par rapport à la pâte à l'entrée du réacteur (*)	2,5	2,5
	Température, °C	115	95
	Pression O ₂ (bars)	7	1
10	% NaOH	1,4	1,8
	% H ₂ O ₂	0	1
	% concentration de la pâte à l'entrée du réacteur	27	10
	Durée de rétention	45mn	2 h
15	% concentration de la pâte à la sortie du réacteur (dilution)	5	2
	% concentration de la pâte après essorage ou pressage	10	33
20	Indice Kappa	12	12,3
	D.P.	900	910

(*) (filtrats d'oxydation recyclés en amont du stade d'oxydation dans les 2 procédés).

Exemple 3.

25 Une pâte (écrue) Kraft de feuillus divers (chêne, hêtre) d'indice Kappa 19,4 est délignifiée selon le procédé de l'invention, avec pressage suivi d'un lavage, et recyclage, et selon un essai témoin de blanchiment au peroxyde avec un simple essorage, sans recyclage.

30 Les résultats ci-après montrent que le pressage/lavage selon l'invention permet un gain de délignification par rapport à l'essai témoin, avec moitié moins de soude, pour un temps de rétention court, et moins d'eau de lavage.

	Essai témoin au peroxyde dans pressage	Procédé selon l'invention peroxyde + presse- laveuse
5		
Recyclage		
% matières dissoutes/pâte	0	2
% NaOH/pâte	1,2	0,6
% H ₂ O ₂ /pâte	0,5	0,5
Température, °C	80	80
durée de rétention (mn)	20	20
10		
concentration de dilution %	1	1
concentration de pressage %	10	35
eau de lavage (*) t/tp (sortie de presse)	11	4
% délignification	19	24

- 15 * l'eau de lavage (4 t) est introduite à la sortie de la presse par la conduite 17 de la figure 1 (et non plus par la conduite 4 à l'entrée de la zone de lavage 2)

Exemple 4.

Une pâte (écrue) Kraft de feuillus divers (hêtre, chêne)

- 20 d'indice Kappa 17 est traitée selon le procédé de la figure 1, avec les conditions suivantes :

- | | | |
|----|--|--------|
| | % H ₂ O ₂ /pâte | = 0,25 |
| | alcali/pâte (en % NaOH/pâte) | = 0,4 |
| | Température | = 70°C |
| 25 | Durée | = 2 h |
| | Concentration de la pâte
(entrée réacteur) | = 10% |
| | Matières dissoutes
(filtrats d'essorage) recy-
clées à l'entrée du réacteur
(% matières dissoutes/pâte) | = 1,0 |
| 30 | Matières dissoutes (liqueurs
de cuisson Kraft) entrant
avec la pâte au réacteur | = 1,0 |
| 35 | Concentration de la pâte
(zone de dilution) | = 1,4% |
| | Concentration de la pâte
après pressage | = 33% |

Après pressage, l'indice Kappa obtenu est de 13.

La pâte ainsi traitée et la pâte non traitée (témoin) sont blanchies selon une séquence classique de blanchiment complet CEDE_HD selon les conditions du tableau III ci-après (C=chloration; E=extraction alcaline; D=traitement du bioxyde de chlore; E_H=extraction à l'hypochlorite en milieu alcalin).

Outre l'économie de produits chimiques et d'énergie thermique (température), on constate des gains importants sur la pollution. Ces gains sont encore accrus si la phase de pressage est accompagnée d'un déplacement des jus contenus dans la pâte par un jus de lavage (eau chaude) au moyen par exemple de presse-laveuse (essai 2), lavage à fond.

Les propriétés de la pâte sont également améliorées que ce soit les caractéristiques mécaniques ou les caractéristiques optiques (blanc et stabilité de blanc).

Exemple 5.

La pâte de l'exemple 3 est préoxydée selon les conditions indiquées au tableau IV ci-après, puis blanchie à un haut niveau de blancheur en limitant le nombre des stades à 4 selon 2 séquences CEHD et CEPD (la première étape de traitement au bioxyde de chlore est supprimée).

Le tableau IV montre que la préoxydation selon le procédé de l'invention permet d'arriver à une qualité de pâte supérieure à celle de la pâte blanchie avec un blanchiment conventionnel CEDE_HD.

Exemple 6.

Une pâte Kraft de feuillus divers (hêtre, chêne, etc.) préoxydée selon l'invention et la même pâte non traitée sont blanchies de façon conventionnelle selon une séquence CEDED. Le tableau V ci-après montre que cette même pâte préoxydée avec les conditions indiquées peut être totalement blanchie avec une séquence réduite à 3 stades C_DHD (suppression de 2 étapes conventionnelles). On notera de plus le gain important réalisé ainsi sur la pollution (couleur) des effluents rejetés.

T A B L E A U I I I

		Pâte préoxydée et pressée 1		Pâte préoxydée pressée, lavée 2		Essai témoin (blanchiment conventionnel) 3	
5	Matières dissoutes résiduelles % matières dissoutes/pâte	0,6		0		1,5	
	C * (20 mn , 20°C)						
	% Cl ₂ introduit	3,2		2,9		4,2	
10	% Cl ₂ restant	0,55		0,5		0,46	
	E (1 h 25 mn)						
	Température (°C)	55		55		60	
	% NaOH introduit	1,2		1,1		1,3	
	pH	11,3		11,2		11,4	
15	D ₁ (2 h 15 mn , 70°C)						
	% ClO ₂ introduit	1,2		1,2		1,4	
	E _H (1 h)						
	Température (°C)	55		55		55	
	% NaOH	0,6		0,6		0,25	
20	% hypochlorite de Na (en Cl ₂ actif)	0		0		0,6	
	D ₂ (3 h 40 mn , 80°C)						
	% ClO ₂ introduit	0,4		0,4		0,6	
	Blanc	90		90,1		89,7	
25	Rendement %	96,8		96,8		96,2	
	Degré de polymérisation	940		950		850	
	Stabilité de blancheur**	3,4		3,4		4,2	
	<u>Caractéristiques méca- niques ****</u>						
30	Durée de raffinage (Jokro) mn	0	32	0	32	0	25
	°SR (Schopper Riegler)	16	40	16	40	15	40
	Longueur de rupture (m)	1,8	6,4	1,8	6,3	1,6	6,1
	% allongement	1,7	3,7	1,7	3,7	1,6	3,3
35	Indice de déchirure (D) ***	509	777	510	775	427	749
	Eclatement	0,8	3,9	0,8	3,9	0,7	3,6
	Bouffant	1,84	1,30	1,85	1,30	1,93	1,30
	Porosité	78,9	7,4	78,9	6,5	78,9	5,7
40	<u>Pollution</u>						
	Couleur kg Pt/t pâte commerciale	41		30		66	
	DCO kgO ₂ /t pâte com- merciale	14		10		33	

- 45 *(C=chloration;E=extraction alcaline;D₁=première étape de traitement au bioxyde de chlore;D₂=deuxième étape au bioxyde de chlore;E_H=extraction en présence d'hypochlorite) ; ** stabilité de blancheur=perte de blancheur au vieillissement dans les conditions sévères: 1 h à 100°C, à 100% d'humidité relative ; *** indice de déchirure exprimé en millinewton par g au m² ; **** les caractéristiques mécaniques sont mesurées selon les normes suivantes : Bouffant=NF Q03 017; perméabilité=NF Q03 001; longueur rupture=NF Q03 004; éclatement=NF Q03 014; déchirement=NF Q03 011; blancheur=NF Q03 008 (ou ISO).
- 50

T A B L E A U I V

	Pâte préoxydée selon l'invention	Essai témoin (blanchiment conventionnel)
5	Conditions de la préoxydation Durée = 2 h Température = 70°C Concentration pâte après pres- sage = 30%	
10	% H ₂ O ₂ introduit = 0,3 % NaOH introduit = 0,5 pH = 11,2	
15	Matières dissoutes résiduelles % matières dissoutes/pâte	0,6 1,5
20	C Durée Température, °C % Cl ₂ introduit % urée introduit % Cl ₂ restant	30 mn 40 3,3 0,1 0,52 20 mn 20 4,2 0 0,44
25	E Durée Température, °C % NaOH pH	2 h 15 mn 50 1,2 11,4 1 h 25 mn 60 1,3 11,4
	D ₁ (2 h 15 mn, 70°C) % ClO ₂ introduit	1,4
30	E _H ou E _P * Durée Température, °C % NaOH % H ₂ O ₂ % NaOCl (en Cl actif)	2 h 45 mn 60 0,8 0,75 0 2 h 45 mn 40 0,9 0 1,5 1 h 70 0,25 0 0,6
35	D ₂ Durée Température, °C % ClO ₂ introduit	4 h 80 0,9 4 h 80 0,8 3 h 40 mn 80 0,4
40	Rendement % Blanc Degré de polymérisa- tion	96,9 89,8 985 96,3 89,9 970 96,2 89,7 850
45	Couleur effluents kg Pt/tpâte commerciale	34 34 66

* E_P = extraction au peroxyde

T A B L E A U V

	Pâte préoxydée selon l'invention	Essai témoin
5	Préoxydation : Concentration pâte = 10% % H ₂ O ₂ /pâte = 0,5 % NaOH/pâte = 0,6 Matières dissoutes recy- clées/pâte = 2	Blanchiment conventionnel
10	Durée = 2 h, T° = 70°C Dilution 5 mn à 4% con- centration/pâte Pressage à 35% concentra- tion pâte	
15	Lavage : matières dissoutes résiduelle à l'entrée de la chloration	0
20	C % ClO ₂ 0,5 % ClO ₂ 3,1 Température, °C 40 Durée 30 mn	0 4,5 20 20 mn
25	E ou H % NaOH 1,3 % hypochlorite 1,8 Température, °C 50 Durée 1 h pH 11,8	1,3 0 50 1 h 25 mn 11,6
30	D % ClO ₂ 0,8 Température, °C 78 Durée 3 h 40 mn	1,2 70 2 h 17 mn
35	E % NaOH - % hypochlorite - Température, °C - Durée -	0,6 0,5 56 1 h
40	D % ClO ₂ - Température, °C - Durée -	0,6 78 3 h 40 mn
	Blancheur	91
	Pollution (couleur) kg Pt/tpbAD	90,5 74

T A B L E A U V I

		Procédé classique		Procédé selon l'invention
		DEHD		P * DEHD
5	Préoxydation			2 h 30 mn
	Durée			90
	Température, °C			10
	Concentration pâte %			2
	% NaOH			0,5
10	% H ₂ O ₂			0
	% reste			11
	Kappa			
D/C				
	Température, °C	40		40
	Durée	30 mn		30 mn
15	Concentration pâte %	3,5		3,5
	% ClO ₂ en Cl ₂	1,4		0,9
	% reste	0,1		0,20
	pH	3,4		4,4
E				
20	Concentration pâte %	3,5		3,5
	Température, °C	50		50
	Durée	40 mn		40 mn
	pH	10,9		11,5
	% NaOH	1,0		1,0
H				
25	Concentration pâte %	6		6
	Température, °C	50		50
	Durée	3 h 30 mn		3 h 30 mn
	% hypochlorite	1,5	2,0	1,5
	% NaOH	0,6	0,6	0,6
30	% reste	0,07	0,17	0,12
	pH	10,6	10,6	11,5
D				
35	Température, °C	85	85	85
	Durée	2 h		2 h
	% ClO ₂	0,7	0,7	0,8
	% reste	0,14	0,23	0,20
	pH	2,9	2,9	3,2
Blancheur		87,8	88,2	91,2
Propreté **		230	190	160

40 * préoxydation selon l'invention.

** nombre de points noirs/100 g.

Exemple 7.

Une pâte de feuillus (chêne/hêtre) préparée par le procédé de cuisson au bisulfite de sodium et d'indice Kappa = 20,2 est préoxydée selon le procédé de l'invention et blanchie à haut niveau
 5 de blancheur. Les résultats du tableau VI ci-avant montrent les avantages du procédé par rapport à la séquence DEHD utilisée de façon classique pour une pâte bisulfitique (blancheur, propreté, consommation de produits chimiques).

Exemple 8.

10 Cet exemple montre l'intérêt du pressage après le traitement au peroxyde selon l'invention.

Une pâte Kraft de feuillus divers d'indice Kappa 19,4 est oxydée au peroxyde puis pressée selon le procédé de l'invention (P + Presse).

15 Conditions du traitement au peroxyde d'hydrogène (P) :

Concentration pâte : 10%
 Température, °C : 80
 Durée : 20 mn

Conditions de pressage (Presse) :

20 Dilution pâte avant pressage à la concentration pâte de : 4%
 Rétention à la concentration pâte de 4% : 15 mn
 Pressage à concentration pâte : 37%
 Lavage par déplacement lors du passage, facteur de dilution : 2 t eau/tp
 25 Température eau de lavage : 65°C

A titre d'essais comparatifs : la pâte est soumise d'abord à un pressage, puis à l'oxydation au peroxyde (Presse + P) ; dans un autre essai, la pâte est soumise à un pressage seul, sans oxydation (presse seule) ; les résultats sont mentionnés dans le
 30 tableau VII ci-après.

Seul le procédé selon l'invention a permis d'obtenir une économie importante de consommation des réactifs, de consommation d'énergie thermique et une diminution importante de la pollution.

T A B L E A U V I I

	Combinaison	Presse + P	P + Presse	Presse seule
	Indice Kappa final	14,5	14,5	19,5
	% NaOH	1,2	0,6	-
5	% H ₂ O ₂	0,5	0,3	-
	% matières dissoutes recyclées entrée stade P	-	2,5	-
	Thermies/tp	450	200	-
10	% matières dissoutes sur pâte après traitement	2,5 *	0,6	0,4
	Pollution de l'effluent du blanchiment final CEDED	60	40	55
	Couleur kgPt/t pâte commerciale			

15 * après lavage sur filtre

Exemple 9.

Une pâte écrue Kraft de feuillus divers (hêtre, chêne, etc.) d'indice Kappa 20,5 est oxydée par le peroxyde d'hydrogène :

- d'une part, selon le procédé de l'invention, en tour descendante avec réacteur fermé,
- 20 - d'autre part, à titre de comparaison, selon le procédé d'oxydation au moyen du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, en tour descendante avec réacteur ouvert.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre dans l'installation représentée schématiquement à la figure 2 du dessin.

LAVAGE :

La pâte écrue provenant de la cuisson et contenant de la liqueur résiduaire est introduite par la conduite 1 dans la dernière zone de lavage 2 alimentée par un mélange d'eau amenée par la conduite 3 et d'une partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 4, via la conduite d'alimentation 5. L'eau et l'effluent de pressage sont à une température de 95°C. Un effluent de lavage est envoyé au premier stade de lavage et/ou à la récupération (combustion) par la conduite 6.

OXYDATION :

La pâte lavée sortant de la zone de lavage par la conduite 7 et contenant un mélange d'eau et d'effluent de pressage, reçoit simultanément :

- 5 - d'une part, les réactifs d'oxydation peroxyde d'hydrogène et soude et leur eau de dilution provenant de la conduite 8,
- d'autre part, une autre partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 9.

10 Le mélange pâte-réactifs-effluent de pressage pénètre dans une tour descendante, à la partie supérieure d'un réacteur d'oxydation 10a du type fermé pour y subir une réaction d'oxydation. Ledit mélange progresse de haut en bas à l'intérieur dudit réacteur et une légère surpression de 300 g/cm^2 est maintenue dans la colonne de pâte.

15 Elle est probablement due à la formation d'oxygène naissant par décomposition du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de mise en oeuvre du procédé.

DILUTION :

20 Le mélange oxydé passe ensuite dans une zone de dilution 11a ménagée dans le prolongement de la partie inférieure du réacteur 10a pour y recevoir une autre partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 12.

L'ensemble réacteur-zone de dilution constitue une tour descendante à réacteur fermé.

PRESSAGE :

25 La pâte oxydée et diluée sortant de la partie inférieure de la zone de dilution par la conduite 13 et contenant un mélange d'eau et d'effluent de pressage est envoyée dans une presse 14 et exprimée à une concentration de pâte de 33%. On obtient à la sortie de la presse la pâte délignifiée à 33% de concentration par la conduite 15.

30 RECYCLAGE :

Par ailleurs, on recycle un effluent de pressage par la conduite 16,

- d'une part, à l'entrée du réacteur d'oxydation (par la conduite 9),
- d'autre part, dans la zone de dilution (par la conduite 12),
- 35 - et également dans la zone de lavage (par la conduite 4).

L'eau de lavage peut également être introduite à la sortie de la presse par la conduite 17 (au lieu de la conduite 4 à l'entrée de la zone de lavage 2).

Les résultats des essais sont groupés dans le tableau VIII ci-après. Ils montrent que, dans les conditions préconisées selon l'invention (oxydation au peroxyde d'hydrogène en tour descendante avec réacteur fermé, avec une légère surpression de 300 g/cm^2), on a obtenu un taux de dilignification correspondant à un indice Kappa final de 9,6, contre un indice Kappa final de 12,1, lorsqu'on opère en réacteur ouvert (pression atmosphérique), soit une amélioration significative de ce taux de délignification.

T A B L E A U V I I I
Pâte Kraft (feuillus)

15	Indice Kappa de la pâte écrue	20,5	
	% matières dissoutes recyclées/pâte	8	
20	<u>Oxydation :</u>		
	Température, °C	95	
	Durée	120 mn	
	% H_2O_2 /pâte	1,5	
	% NaOH/pâte	1,8	
	pH final	11	
	% concentration de pâte après pressage	33	
25	Pression développée	0 réacteur ouvert	300 g/cm^2 réacteur fermé
	Indice Kappa final	12,1	9,6

Exemple 10.

30 Le procédé de l'invention est mis en oeuvre dans l'installation représentée à la figure 3. Une telle installation comporte une tour ascendante avec réacteur fermé 10b et une zone de dilution séparée 11b. Le reste de l'installation est identique à celle représentée à la figure 2.

La pâte écrue à traiter est une pâte Kraft de bois résineux ayant un indice Kappa de 19.

OXYDATION :

La pâte écrue lavée sortant de la zone de lavage par la conduite 7 et contenant :

- d'une part, les réactifs d'oxydation (peroxyde d'hydrogène et soude) amenés par la conduite 8, et
- d'autre part, une partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 9,

est introduite à la partie inférieure d'un réacteur ascendant fermé 10b pour y subir une réaction d'oxydation. Le mélange remonte de bas en haut à l'intérieur du réacteur à mesure que progresse la réaction d'oxydation. Une légère surpression de 100 g/cm^2 est maintenue dans la colonne de pâte.

15 DILUTION :

Le mélange oxydé sort par la partie supérieure du réacteur, par la conduite 18, et passe ensuite dans la zone de dilution 11b pour y recevoir une autre partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 12.

20 Le pressage de la pâte oxydée et diluée et le recyclage de l'effluent de pressage se font comme décrit pour l'installation de la figure 2.

Un essai témoin est également conduit en réacteur ouvert.

Les résultats des essais sont groupés dans le tableau IX

25 ci-après. Ils montrent que dans les conditions préconisées selon l'invention (oxydation en tour ascendante avec réacteur fermé, avec une légère surpression de 100 g/cm^2) on a obtenu une amélioration significative du taux de délignification de la pâte ; en effet, l'indice Kappa final de la pâte obtenue est de 13,1, contre un indice

30 Kappa de 15,1 pour l'essai témoin conduit en réacteur ouvert.

T A B L E A U I X
Pâte Kraft (résineux)

5	Indice Kappa de la pâte écrue	19	
	% matières dissoutes recyclées/pâte	0,5	
	<u>Oxydation :</u>		
	Température, °C	90	
	Durée, mn	120	
10	% H ₂ O ₂ /pâte	1	
	% NaOH/pâte	2	
	pH final	12	
15	Pression développée	0 réacteur ouvert	100 g/cm ² réacteur fermé
	Indice Kappa	15,1	13,1

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de délignification de pâte à papier chimique écrue caractérisé en ce qu'il comporte la combinaison des étapes suivantes :
 - a) une étape d'oxydation de la pâte écrue par un peroxyde, en milieu alcalin, avec un rapport en % de peroxyde/pâte par rapport à l'indice Kappa de celle-ci compris entre 0,01 et 0,1, et à un pH maintenu entre 9 et 12, ladite étape d'oxydation étant suivie de
 - b) une étape de pressage mécanique de la pâte oxydée, avec recyclage des effluents d'extraction de l'étape de pressage,
 - en partie vers l'amont de l'étape d'oxydation,
 - en partie en aval de cette étape d'oxydation,en vue d'assurer une dilution préalable de la pâte oxydée avant le pressage,
 - et, éventuellement, en partie vers le lavage de la pâte écrue.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pressage mécanique de la pâte oxydée est effectué de façon à obtenir un exprimage de ladite pâte correspondant à une concentration ou densité de la pâte de 10 à 60%.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la dilution préalable de la pâte oxydée avant le pressage est réglée de façon à avoir une concentration en pâte de 1 à 5% en poids immédiatement avant pressage.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le recyclage en partie des effluents d'extraction de l'étape de pressage vers l'amont de l'étape d'oxydation est réglé de façon à obtenir un taux de matières dissoutes de 0,5% à 5% en poids par rapport à la pâte.
5. Procédé selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que, immédiatement après le pressage, les jus contenus dans la pâte sont déplacés par une liqueur de lavage.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation de la pâte écrue est conduite par du peroxyde d'hydrogène en présence de soude.

7. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que la durée de l'étape d'oxydation est comprise entre 10 mn et 5 h.
8. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que la température est comprise entre 40 et 95°C dans l'étape d'oxydation.
9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration ou densité de la pâte après pressage est de 30 à 40%.
10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation de la pâte écrue est conduite à une température comprise entre 70 et 90°C.
11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la durée de l'étape d'oxydation est de 20 mn à 3 h.
12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est maintenu entre 10 et 11 dans l'étape d'oxydation.
- 15 13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pâte oxydée et pressée, éventuellement lavée, est soumise à une séquence d'opérations ultérieures de blanchiment.
14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans l'étape d'oxydation, on maintient une légère surpression dans la colonne de pâte par rapport à la pression atmosphérique et par rapport à la tension de vapeur d'eau de la phase liquide de la pâte à traiter, ladite surpression étant limitée à une valeur inférieure ou égale à 2 kg/cm².
- 20 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite surpression est limitée à une valeur comprise entre 100 et 500 g/cm².
16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est conduite dans un réacteur fermé dans lequel la progression de la pâte se fait dans le sens descendant.
- 30 17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est conduite dans un réacteur fermé dans lequel la progression de la pâte se fait dans le sens ascendant.

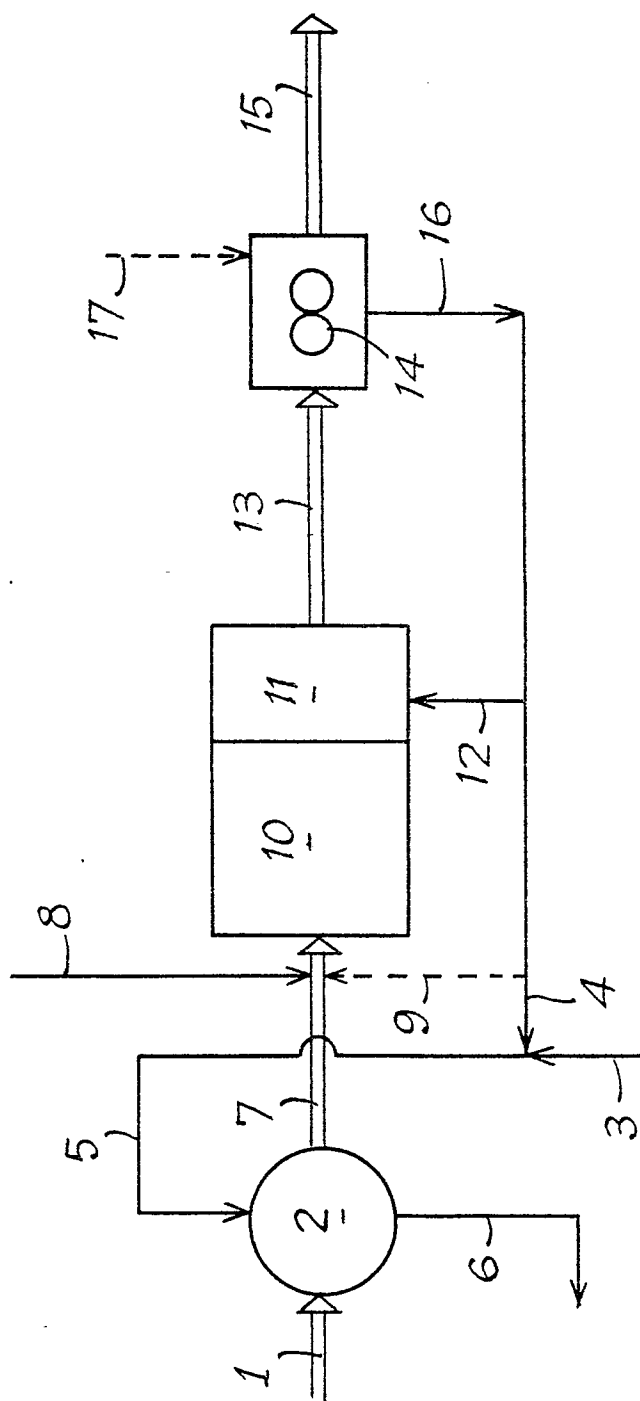


Fig-1

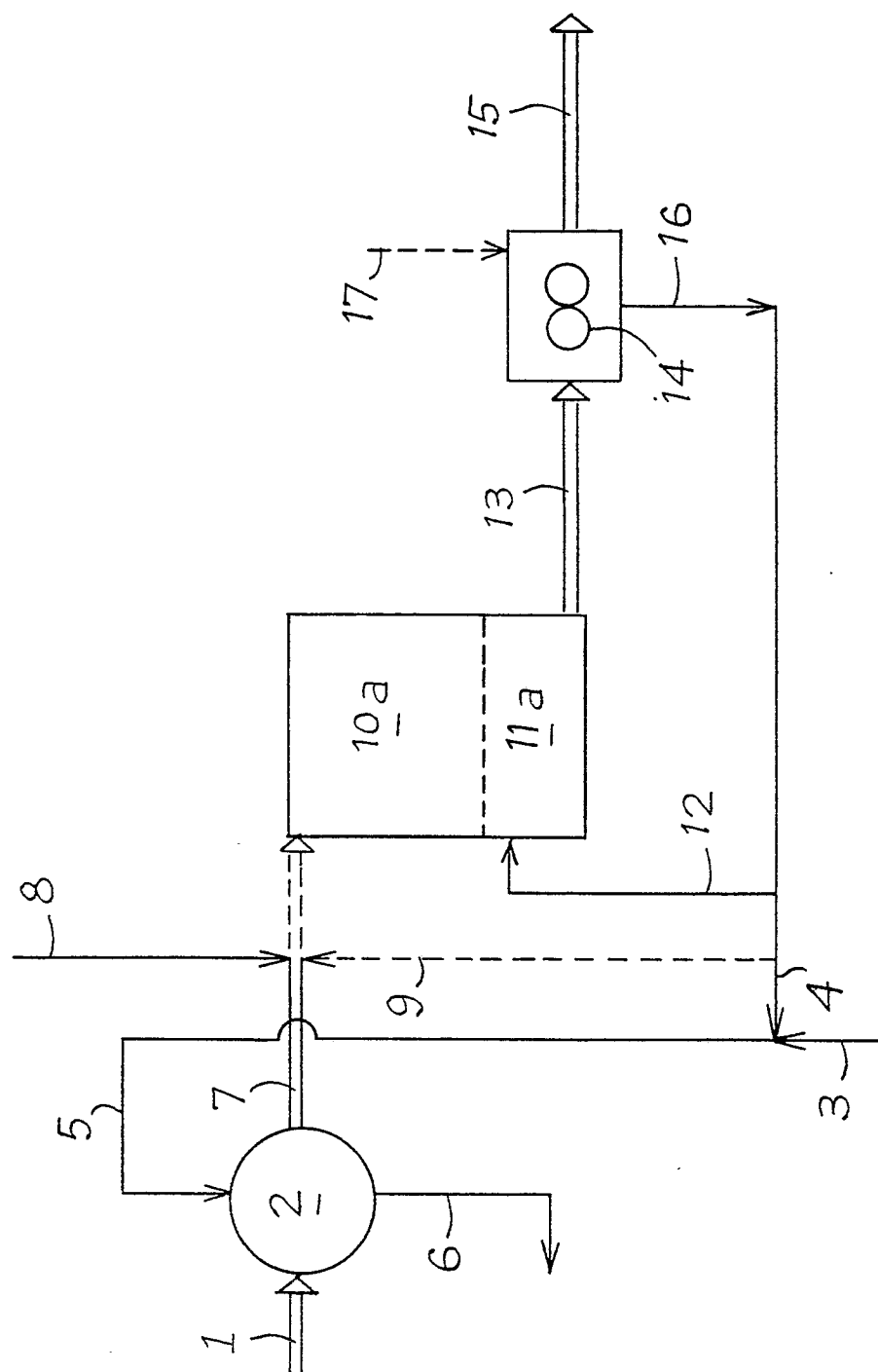


Fig-2

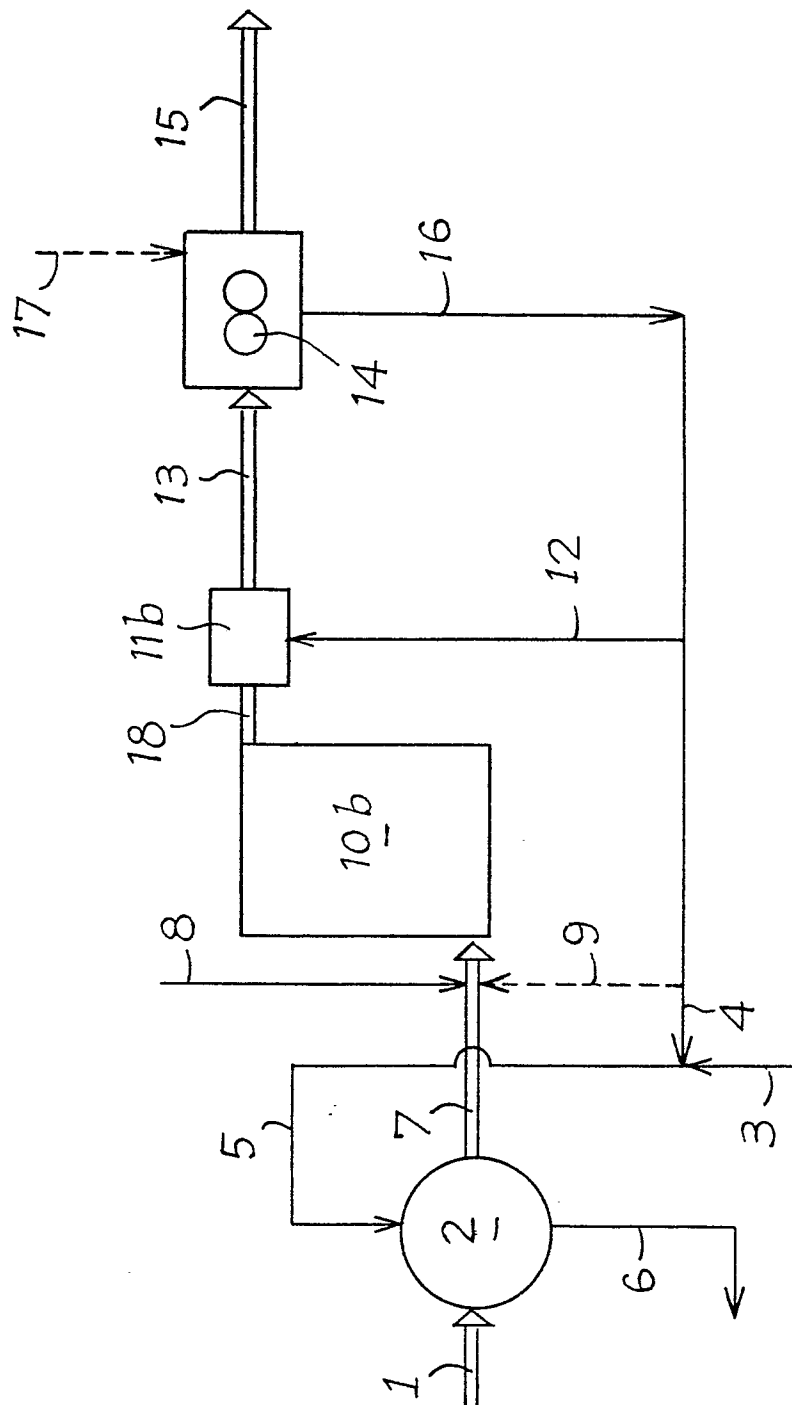


Fig-3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0018287
Numéro de la demande
EP 80 40 0516

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 8)
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<u>FR - A - 2 388 075</u> (MO OCH DOMSJO) * Revendications 1-3; figure; page 3, ligne 24 - page 5, ligne 24; exemples 1 et 2 * -- <u>FR - A - 2 285 489</u> (MO OCH DOMSJO) * Revendications 1,4,7; figure; page 3, ligne 18 - page 4, ligne 17; page 4, ligne 32 - page 5, ligne 9; page 6, ligne 27 - page 7, ligne 10; exemples 1 et 2 * -- <u>FR - A - 1 348 777</u> (R. BOTT et al.) * Résumé 1-5; page 2, colonne de gauche, deux derniers alinéas; colonne de droite; page 3, colonne de gauche, quatre premiers alinéas; page 4, colonne de gauche, premier alinéa exemple 1 * -- <u>CA - A - 558 246</u> (R.L. McEWEN et al) * Colonne 1, lignes 16-19; colonne 2, lignes 34-68; colonne 4, première ligne - colonne 6, dernière ligne * -- <u>US - A - 3 313 678</u> (S.O. RYDIN) * Document en entier * ----	1-3,6-8,11,13 1,6-8,11,13 1-3,5,6,8,9 14,16,17 14-17	D 21 C 9/16 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 8) D 21 C 9/10 CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille. document correspondant!
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		17-07-1980	NESTBY