

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 190 723
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: 86101427.2

(51)

Int. Cl.⁴: D 21 C 9/16

(22)

Date de dépôt: 04.02.86

(30)

Priorité: 04.02.85 FR 8501608

(43)

Date de publication de la demande:
13.08.86 Bulletin 86/33

(84)

Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI NL SE

(71)

Demandeur: INTEROX Société anonyme dite:
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles(BE)

(72)

Inventeur: Hageman, Jacques, Dr.
Rue de la Taille, 33
B-5790 Jemeppe-sur-Sambre(BE)

(72)

Inventeur: Plumet, Lucien
Pauwstraat, 11
B-1800 Vilvoorde(BE)

(74)

Mandataire: Lederer, Franz, Dr.
Patentanwälte Dr. Lederer Franz Meyer-Roxlau Reiner F.
Lucile-Grahn-Strasse 22
D-8000 München 80(DE)

(54)

Procédé pour l'amélioration des propriétés mécaniques d'une pâte à papier chimique ou semi-chimique de bagasse.

(57)

Le procédé consiste à soumettre la pâte chimique ou semi-chimique de bagasse contenant de la moelle, à un traitement au moyen d'un acide persulfurique ou d'un sel de cet acide Pas de figure.

EP 0 190 723 A1

Procédé pour l'amélioration des propriétés mécaniques
d'une pâte à papier chimique ou semi-chimique de bagasse

Cas INT.84/3

INTEROX (Société Anonyme)

La présente invention concerne un procédé pour l'amélioration des propriétés mécaniques des pâtes à papier chimiques ou semi-chimiques de bagasse contenant de la moelle.

5 La bagasse est une matière lignocellulosique qui contient généralement une quantité non négligeable de moelle. Celle-ci est formée d'un constituant cellulosique, le parenchyme, qui ne possède pas la structure fibreuse et ne peut être utilisé pour la fabrication du papier.

10 Avant la cuisson pour la mise en pâte, la bagasse subit généralement un prétraitement d'épuration mécanique ayant pour but d'éliminer une partie de la moelle qu'elle contient.

15 Les pâtes à papier chimiques et semi-chimiques fabriquées à partir de matières cellulosiques, en particulier les pâtes de bagasse, sont généralement soumises à des traitements avec des agents oxydants pour réduire leur teneur en lignine et améliorer leur blancheur. Ces procédés connus sont généralement des traitements séquentiels qui comportent plusieurs étapes successives de blanchiment, éventuellement entrecoupées d'étapes de lavage, de dilution et/ou de concentration. Pour parvenir au taux de lignine résiduelle et à la blancheur désirés, on a ainsi proposé de
20 soumettre les pâtes chimiques et semi-chimiques de bagasse à l'action oxydante du chlore en milieu acide puis de faire suivre cette étape par une étape d'extraction alcaline suivie d'une étape oxydante à l'hypochlorite en milieu alcalin de façon à
25 réaliser la séquence de blanchiment-délignification symbolisée par l'abréviation CEH (PULP AND PAPER INTERNATIONAL, juin 1975, San Francisco, HEINZ BENZINGER "Today's bagasse technology" pages 42 à 44 et page 57 * page 44, dernier paragraphe et page 57, colonne de gauche, lignes 1 à 14 *). D'autres séquences mettant

en oeuvre du dioxyde de chlore (étape D) ou du peroxyde d'hydrogène (étape P) ont également été proposées (TAPPI JOURNAL, Vol. 40, août 1957, Atlanta D.D. HINRICHS et al. "Sugarcane Bagasse as a Fibrous Papermaking Material VIII. Bleaching of Hawaiian Bagasse Pulps", pages 637 à 645 * 1er paragraphe, lignes 3 et 4 et 10 à 18 *).

Ces procédés de blanchiment et de délignification connus ne parviennent habituellement pas à fournir des pâtes de blancheur et de propriétés mécaniques élevées. En outre, ils mettent en oeuvre des quantités importantes de réactifs chlorés qui sont responsables de la coloration intense et du caractère polluant des effluents.

Le brevet US-A-4404061 (J.J. CAEL, INTERNATIONAL PAPER Co) divulgue un procédé de délignification et de blanchiment de matières ligno-cellulosiques au moyen d'acide peroxymonosulfurique ou d'un sel de cet acide qui permet de séparer plus facilement la cellulose des matériaux non cellulosiques (* colonne 1, lignes 50 à 56 et lignes 25 à 28 *). La bagasse est citée parmi les matières premières ligno-cellulosiques (* colonne 2, ligne 61 *).

L'invention remédie aux inconvénients des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau d'amélioration des propriétés mécaniques de pâtes chimiques et semi-chimiques de bagasse contenant une forte proportion de moelle, qui permette d'atteindre de hauts niveaux de blancheur en diminuant sensiblement la coloration ainsi que la charge polluante des effluents.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour l'amélioration des propriétés mécaniques d'une pâte chimique ou semi-chimique de bagasse contenant au moins 25 % en poids de moelle selon lequel on soumet la pâte à un traitement au moyen d'un agent oxydant ; selon l'invention, on sélectionne l'agent oxydant parmi les acides persulfuriques et leurs sels.

Selon l'invention, par le terme bagasse on entend désigner les faisceaux vasculaires fibreux des tiges de végétaux autres que le bois appartenant à la classe des monocotylédones comme les pailles de céréales, la canne à sucre et la canne de Provence, le

bambou, l'esparto, les tiges de maïs, les joncs et roseaux ainsi que la sabadille. L'invention s'applique tout particulièrement aux tiges écrasées de canne à sucre dans l'état où elles se présentent après l'opération d'extraction du sucre.

5 Le procédé selon l'invention s'adresse à toutes les pâtes de bagasse chimiques ou semi-chimiques, c'est-à-dire d'une part les pâtes chimiques ayant subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate), l'anhydride sulfureux ou
10 un sel métallique de l'acide sulfureux en milieu acide (cuisson au sulfite), un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson semi-chimique au sulfite neutre encore appelée NSSC) et d'autre part les pâtes semi-chimiques obtenues par traitement à la soude caustique à froid suivi d'une défibrage mécanique.

15 L'invention s'adresse particulièrement à des pâtes à teneur élevée en moelle, comme celles où cette teneur est comprise entre 25 et 40% et de préférence entre 30 et 40%.

Selon l'invention, le traitement de la pâte consiste à la soumettre à un agent oxydant sélectionné parmi les acides persulfuriques et leurs sels. En principe, tous les acides persulfuriques à l'état liquide ou en solution aqueuse ou organique peuvent convenir, ainsi que tous les sels de ces acides. En pratique, on donne la préférence à l'acide peroxymonosulfurique et aux sels d'ammonium, des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux
20 des acides persulfuriques. L'acide peroxymonosulfurique, également appelé acide de Caro, a la préférence.

25 Dans le procédé selon l'invention, la quantité d'agent oxydant qu'il convient de mettre en oeuvre dépend d'un grand nombre de paramètres, parmi lesquels figurent notamment la nature de la bagasse sélectionnée, le prétraitement d'épuration qu'elle a subi, la technique sélectionnée pour la mise en pâte, l'agent oxydant sélectionné, les étapes ultérieures éventuelles de la séquence de blanchiment et le degré de blancheur recherché.
30 L'agent oxydant est généralement mis en oeuvre en quantité suffi-

sante pour qu'à l'issue de la séquence complète de blanchiment, la pâte ait acquis une blancheur finale élevée, le plus souvent supérieure à 80 degrés de la norme ISO. On obtient généralement de bons résultats en mettant en oeuvre de l'acide de Caro en

5 quantité comprise entre 0,1 et 8 g pour 100 g de pâte sèche. Le plus souvent, elle se situe entre 0,5 et 5 g/100 g de pâte sèche.

La température à laquelle on effectue le traitement avec l'agent oxydant n'est pas critique. Elle se situe généralement dans la plage allant de 298 à 343 K. La sélection d'une valeur

10 optimum de la température dépend des possibilités de l'appareillage utilisé. On préfère généralement des températures peu élevées situées dans la plage de 298 à 313 K.

La consistance ou teneur pondérale du mélange formé de la pâte de bagasse et de l'agent oxydant est en général, dans le

15 procédé selon l'invention, d'au moins 2% et le plus souvent d'au moins 3%. Elle ne dépasse en général pas 40% et le plus souvent pas 30%.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement de la pâte de bagasse avec l'agent oxydant peut être opéré en présence

20 d'additifs tels que, par exemple, des composés à caractère acide ou des régulateurs de pH tels que des tampons. Les composés à caractère acide peuvent être les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique ou orthophosphorique. L'acide sulfurique est préféré. Des bicarbonates de métaux alcalins ou d'ammonium peuvent être

25 choisis seuls ou en mélange avec un composé à caractère acide comme régulateurs de pH. Le procédé selon l'invention est en général réalisé en présence d'acide sulfurique. La dose d'acide sulfurique est en général de 0,1 à 20% du poids de bagasse sèche. On peut également mettre en oeuvre d'autres additifs tels que des

30 agents séquestrants et stabilisants, des agents tensioactifs, des agents capables de protéger les chaînes cellulosiques pour éviter leur dépolymérisation, des agents mouillants, des agents activants et des agents anti-corrosion.

La durée du traitement avec l'agent oxydant est variable et dépend de divers facteurs, notamment de la nature de la bagasse, de la technique utilisée pour la mise en pâte, de l'agent oxydant sélectionné et de la température de travail. En principe, il n'y a pas de limite maximum à la durée du traitement avec l'agent oxydant et, si l'on prend soin de dépasser un minimum requis pour atteindre les équilibres physico-chimiques et se situant souvent aux environs de 50 à 80 minutes, on peut sans danger pour la pâte prolonger le traitement, par exemple lorsqu'il est imposé par le temps de séjour dans un appareillage existant. En général, la durée du traitement avec l'agent oxydant est de 15 à 150 minutes et le plus souvent de 60 à 105 minutes.

Dans une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention, l'agent oxydant mis en oeuvre est de l'acide peroxy-monosulfurique ou acide de Caro. Dans cette forme de réalisation du procédé selon l'invention, l'acide de Caro est de préférence mis en oeuvre à l'état d'une solution.

Le solvant est le plus souvent l'eau. La quantité de solvant est avantageusement d'au moins 0,1% et ne dépasse en général pas 99,5% du poids total du mélange qui comprend essentiellement la pâte de bagasse, le solvant, l'acide de Caro et les additifs éventuels. Lorsque le solvant est l'eau, il est mis en oeuvre en quantité d'au moins 0,5% et le plus souvent d'au moins 1% du poids total du mélange. En général, la quantité d'eau mise en oeuvre ne dépasse pas 95%, le plus souvent pas 90% et de préférence pas 85% du poids total du mélange.

Dans cette forme de réalisation de l'invention, le traitement à l'acide de Caro est effectué dans des conditions acides ou neutres de pH dans une large gamme de valeurs de pH allant de 1 jusqu'à 7. Le choix d'une valeur particulière de pH doit se faire en fonction du type de cuisson à laquelle la pâte a été soumise et en fonction de la teneur de celle-ci en alcali ou en acide. Les valeurs préférées de pH se situent entre 1 et 3.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement avec l'agent oxydant peut être suivi par une séquence classique de blanchiment mettant en oeuvre des agents de blanchiment bien connus pour blanchir la pâte de bagasse comme le chlore en milieu acide (étape C), la soude caustique (étape E d'extraction alcaline), l'hypochlorite de sodium ou de calcium en milieu alcalin (étape H), le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin (étape P) et le dioxyde de chlore en milieu acide (étape D). Les séquences CEH ou CEHH sont en général préférées. Les quantités de réactifs utilisées à chacune de ces étapes sont variables. Elles doivent être ajustées soigneusement en fonction de l'essence de bagasse utilisée et de l'objectif de blancheur visé.

L'application du traitement préalable, avec l'agent oxydant, conformément au procédé selon l'invention permet le plus souvent de réduire sensiblement les quantités de ces réactifs, particulièrement celles des réactifs chlorés. Il en résulte l'avantage important d'une diminution de la teneur en ions chlorure et en composés organiques chlorés des effluents de l'installation de blanchiment et partant une réduction considérable de la pollution de l'environnement.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet l'obtention de pâtes d'un meilleur degré de blancheur que celles obtenues par les procédés de l'art antérieur. Toutes autres choses restant égales, il permet ainsi la mise en oeuvre de bagasses dont la teneur résiduelle en moelle est plus élevée, ce qui réduit le coût du prétraitement d'épuration ou de démoellage. D'une manière générale, des bagasses dont la teneur résiduelle en moelle est comprise entre 30 et 40% conviennent bien dans la majorité des cas.

Les exemples de réalisation pratique qui suivent ont pour but d'illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemples 1R et 2R non conformes à l'invention

Une pâte chimique de bagasse de canne à sucre d'Irak ayant subi une cuisson à la chaux (blancheur initiale 37,6° ISO, indice kappa 39,6) et contenant encore 25 à 35% en poids de moelle a été

soumise à une séquence de blanchiment classique en quatre étapes : CEHH (exemple 1R) ou PCEH (exemple 2R) dans les conditions opératoires suivantes. Les pourcentages de réactifs sont donnés par rapport au poids de la pâte sèche.

	<u>Exemple 1R</u>	<u>Exemple 2R</u>
<u>1ère étape :</u>		
Réactifs	Cl ₂ , 5% H ₂ SO ₄ , 11,3%	H ₂ O ₂ , 1% NaOH, 0,4%
Température	303 K	348 K
Consistance	3%	12%
Durée	1 h	1,5 h
<u>2ème étape :</u>		
Réactifs	NaOH, 2%	Cl ₂ , 5% H ₂ SO ₄ , 12%
Température	333 K	303 K
Consistance	10%	3%
Durée	2 h	1 h
<u>3ème étape :</u>		
Réactifs	NaClO, 2% de chlore actif NaOH, 0,3%	NaOH, 2%
Température	313 K	333 K
Consistance	10%	10%
Durée	3 h	2 h
<u>4ème étape :</u>		
Réactifs	NaClO, 1% de chlore actif NaOH, 0,2%	NaClO, 1,2% de chlore actif NaOH, 0,2%
Température	313 K	313 K
Consistance	10%	10%
Durée	3 h	3 h

5 A l'issue de chacune des deux séquences de blanchiment, on a soumis la pâte aux évaluations qui suivent :

- blancheur : selon norme ISO 2470
- viscosité : selon norme TAPPI T230
- taux de lignine : indice kappa selon norme SCAN C1:59
- égouttabilité : selon norme NF Q 50-003
- 5 - résistance à la traction et longueur de rupture : selon norme ISO 1924
- résistance au déchirement : selon norme ISO 1974
- résistance à l'éclatement : selon norme ISO 2758
- résistance au pliage : selon norme ASTM D643
- 10 - couleur des effluents : selon méthode NCASI (National Council of Air and Stream Improvement, Gainesville, Florida, USA)
- demande chimique en oxygène des effluents (DCO) : selon méthode HACH (Hach Reactor Digestion COD).

Les résultats ont été portés au tableau I.

Tableau 1

Exemple N°	1R	2R
Séquence de blanchiment	CEHH	PCEH
Blancheur, ° ISO	80,9	82,5
Viscosité, mPa.s	4,8	5,2
Indice kappa après l'étape E	2,9	1,6
<u>Propriétés mécaniques</u>		
Egouttabilité	60	61,5
Longueur de rupture, km	5,4	5,7
Indice de déchirement, $\text{mN.m}^2/\text{g}$	3,4	3,2
Indice d'éclatement, $\text{kPa.m}^2/\text{g}$	2,7	2,9
Indice de qualité (IQ)	3,0	3,0
Résistance au pliage, nombre de doubles plis	4	10
<u>Effluents</u>		
1) Couleur, kg Pt/t pâte sèche		
étape 1	11	7
étape 2	101	3
étape 3	-	93,5
2) DCO, kgO_2/t pâte sèche		
étape 1	23	7
étape 2	52	23
étape 3	-	58,5

L'indice de qualité (IQ) a été calculé comme suit :

$\text{IQ} = (\text{ID} \cdot \text{IE})^{0,5}$ où ID et IE sont respectivement les indices de déchirement et d'éclatement.

Exemples 3 à 6 selon l'invention

5 La même pâte de bagasse que celle utilisée aux exemples 1R et 2R a été traitée conformément au procédé selon l'invention par une solution aqueuse d'acide de Caro puis soumise à une séquence de blanchiment identique en trois étapes CEH analogues à celles des exemples 1R et 2R.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

<u>N° de l'exemple</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
<u>Traitement avec l'acide de Caro</u>				
Réactifs : H_2SO_5 , %	1,7	3,35	3,35	3,35
H_2SO_4 , %	0	7,0	7,0	1,8
Température, K	303	303	303	303
Consistance de la pâte, %	12	12	12	12
Durée, h	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>1ère étape (C)</u>				
Réactifs : Cl_2 , %	4,6	4,6	3,4	4,6
H_2SO_4 , %	6,0	0	0	0
Température, K	303	303	303	303
Consistance, %	3	3	3	3
Durée, h	1	1	1	1
<u>2ème étape (E)</u>				
Réactif : NaOH, %	2	2	2	2
Température, K	333	333	333	333
Consistance, %	10	10	10	10
Durée, h	2	2	2	2
<u>3ème étape (H)</u>				
Réactifs : NaClO, % chlore actif	0,6	0,15	0,2	2
NaOH, %	1,5	0,03	0,04	0,3
Température, K	313	313	313	313
Consistance, %	10	10	10	10
Durée, h	3	3	3	3

Le tableau II reprend les résultats des évaluations effectuées sur les pâtes blanchies selon les mêmes méthodes qu'aux exemples 1R et 2R. La notation C_A symbolise le traitement à l'acide de Caro.

Tableau II

N° de l'exemple	3	4	5	6
Séquence de blanchiment	C _A CEH	C _A CEH	C _A CEH	C _A CEH
Blancheur, ° ISO	80,2	80,5	80,9	87,4
Viscosité, mPa.s	5,9	6,7	7,1	6,3
Indice kappa après l'étape E	1,5	1,3	1,6	-
<u>Propriétés mécaniques</u>				
Egouttabilité	64	60	62,5	-
Longueur de rupture, km	5,6	6,0	6,1	-
Indice de déchirement, mN.m ² /g	3,7	3,8	4,0	-
Indice d'éclatement, kPa.m ² /g	3,0	3,0	3,1	-
Indice de qualité (IQ)	3,3	3,4	3,5	-
Résistance au pliage, nombre de doubles plis	7	19	21	-
<u>Effluents</u>				
1) Couleur, kg Pt/t pâte sèche				
étape 1	0,8	0,5	0,5	-
étape 2	14,0	11,0	24,5	-
étape 3	72,0	86,5	93,5	-
2) DCO, kgO ₂ /t pâte sèche				
étape 1	3,0	2,5	2,5	-
étape 2	24,5	23,5	30,0	-
étape 3	52,0	47,5	46,5	-

La comparaison des résultats d'évaluation des propriétés mécaniques des pâtes blanchies au moyen du procédé selon l'invention (Exemples 3 à 6) avec ceux des pâtes blanchies selon les séquences de l'art antérieur (Exemples 1R et 2R) fait apparaître l'avantage du procédé selon l'invention. De plus, si l'on compare l'exemple 6 à l'exemple 1R de référence, on voit que le traitement préalable avec de l'acide de Caro conformément au procédé selon l'invention

a permis de supprimer la dernière étape à l'hypochlorite en milieu alcalin, d'obtenir une blancheur de 6,5° ISO plus élevée et de ramener la charge totale en chlore actif de la séquence de blanchiment de 8 à 6,6%, ce qui représente une diminution de 17,5%. Les exemples 3 et 4 montrent par ailleurs qu'il est possible, à blancheur égale à celle obtenue avec la séquence CEHH de référence (exemple 1R) d'obtenir avec le procédé selon l'invention, la suppression de la deuxième étape H, une pâte de meilleure solidité, une réduction de 8 à 5,2% (exemple 3) et de 8 à 4,75% (exemple 4) de la charge totale en chlore actif et une moindre pollution des effluents.

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

1 - Procédé pour améliorer les propriétés mécaniques d'une
pâte à papier chimique ou semi-chimique de bagasse contenant au
moins 25 % en poids de moelle caractérisé en ce qu'on la traite
avec un agent oxydant sélectionné parmi les acides persulfuriques
et leurs sels.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
l'agent oxydant est l'acide peroxymonosulfurique.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce
qu'on sélectionne une pâte chimique de bagasse, cuite à la chaux.

4 - Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3
caractérisé en ce qu'on fait suivre le traitement avec l'agent
oxydant par un traitement au chlore en milieu acide.

5 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce qu'on
fait suivre le traitement au chlore par une extraction alcaline
au moyen d'hydroxyde de sodium et un traitement ultérieur à
l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5
caractérisé en ce que le traitement avec l'agent oxydant est
effectué à un pH compris entre 1 et 7 et à une température comprise
entre 298 et 343 K.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6
caractérisé en ce que le traitement avec l'agent oxydant est
effectué sur une pâte présentant une consistance comprise entre 3
et 30%.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7
caractérisé en ce que le traitement avec l'agent oxydant est
effectué avec une quantité d'agent oxydant comprise entre 0,5 et
5 g/100 g de pâte sèche.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0190723

Numero de la demande

EP 86 10 1427

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, X	US-A-4 404 061 (J.J. CAEL) * En entier * -----	1-8	D 21 C 9/16
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			D 21 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-05-1986	Examineur NESTBY K.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	