

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication:

**0 308 314 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**(45) Date de publication de fascicule du brevet: **11.11.92** (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21C 9/153**(21) Numéro de dépôt: **88402296.3**(22) Date de dépôt: **12.09.88**

(54) **Procédé de traitement par l'ozone de matériaux ligno-cellulosiques, notamment de pâtes à papier et réacteur pour la mise en oeuvre de ce procédé.**

(30) Priorité: **17.09.87 FR 8712890**(43) Date de publication de la demande:  
**22.03.89 Bulletin 89/12**(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**11.11.92 Bulletin 92/46**(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(56) Documents cités:

<b>EP-A- 0 030 158</b>	<b>EP-A- 0 276 608</b>
<b>FR-A- 1 441 787</b>	<b>FR-A- 2 329 794</b>
<b>FR-A- 2 474 550</b>	<b>US-A- 1 591 070</b>
<b>US-A- 2 013 115</b>	<b>US-A- 2 466 633</b>

(73) Titulaire: **"DEGREMONT" Société dite:**  
**183, Avenue du 18 Juin 1940**  
**F-92508 Rueil-Malmaison Cédex(FR)**

(72) Inventeur: **Coste, Christian**  
**79 A rue des Chantiers**  
**F-78000 Versailles(FR)**  
Inventeur: **Jan, Pierre**  
**36, Rue Pasteur**  
**F-92000 Nanterre(FR)**

(74) Mandataire: **Armengaud, Charles**  
**Cabinet ARMENGAUD AINE 3, Avenue Bu-**  
**geaud**  
**F-75116 Paris(FR)**

**EP 0 308 314 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

La présente invention concerne le traitement par l'ozone de matériau ligno-cellulosique et notamment de pâtes à papier du type chimico-thermo-mécanique, mécanique, thermo-mécanique.

5 Il est connu que l'ozone a une action sur les matériaux lignocellulosiques en général et en particulier sur la lignine. Cette action, qui conduit à une dégradation chimique se traduisant par une élimination de la structure ligneuse, a été utilisée pour le blanchiment, en particulier de pâtes à papier.

On a constaté que le traitement des pâtes à papier par l'ozone, appliqué pendant la phase de raffinage, entraînait une réduction de l'énergie globale nécessaire à ce raffinage au prix cependant d'une augmenta-  
10 tion de la durée de cette phase, donc du traitement, en raison de la lenteur de la réaction de l'ozone sur la pâte.

Par ailleurs, l'ozonation, telle qu'elle a été mise en oeuvre jusqu'à maintenant n'a pas rendu évidente l'influence favorable de l'ozone sur l'amélioration des qualités papetières, notamment des qualités mécaniques de certaines pâtes, comme celles des pâtes dites "thermo-mécaniques", "mécaniques", "chimico-thermo-mécaniques", c'est-à-dire des pâtes obtenues par râpage de rondins en milieu humide sur des meules, ou par déchiquetage de copeaux préalablement ramollis à l'eau ou à la vapeur, avec un léger traitement chimique et/ou thermique.

On connaît (voir document FR-A-1 441 787) un procédé de blanchiment à l'ozone de pâtes à papier de type chimique qui consiste à traiter une pâte préalablement amenée à un état hygrométrique voulu et à un état de surface propre à assurer un bon contact entre l'ozone et la pâte à papier. Un tel procédé ne donne pas entière satisfaction, notamment en ce qui concerne les propriétés mécaniques du matériau obtenu lorsqu'il s'agit de pâtes du type mécanique, thermo-mécanique ou chimico-thermo-mécanique.

La présente invention se propose d'apporter un procédé de traitement par l'ozone, amélioré par rapport à l'état antérieur de la technique et procurant des résultats inattendus dont il sera fait état ci-après.

25 Le procédé suivant l'invention, pour le traitement de pâtes à papier du type chimico-thermo-mécanique, mécanique, thermo-mécanique, en vue d'en accroître les qualités mécaniques, suivant lequel la pâte à papier amenée à un état de siccité se situant dans une plage comprise entre 20 et 50 % d'humidité, est réduite à un état de division suffisant pour amener entre elle et le gaz vecteur d'ozone à l'action duquel elle est soumise, une interface de valeur maximale est caractérisé en ce que la concentration en ozone du gaz vecteur se situe entre 4 et 10 % en masse par rapport audit gaz vecteur, et en ce que la quantité d'ozone introduite se situe entre 2 et 8 % en masse par rapport à la matière sèche.

La demanderesse a constaté qu'en opérant conformément au procédé défini ci-dessus, on obtenait des résultats surprenants en ce qui concerne non seulement la diminution de la durée de réaction mais également et surtout des améliorations significatives des qualités mécaniques du matériau obtenu, en particulier de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement des pâtes à papier, en particulier des pâtes du type chimico-thermo-mécanique, mécanique, thermo-mécanique.

Conformément à l'invention, le matériau est traité avant l'ozonation par tout moyen quelconque, de façon à ce que sa siccité se situe dans une plage comprise entre 20 et 50 %.

Le procédé suivant l'invention permet en particulier d'atteindre les résultats, particulièrement intéressants, suivants :

- les temps de réaction conduisant à l'obtention d'améliorations significatives des qualités des matériaux traités sont de 10 à 30 fois plus faibles que ceux réalisés avec les procédés connus, ce qui permet d'obtenir les réactions voulues avec des durées allant de quelques secondes à une centaine de secondes.
- 45 - les caractéristiques mécaniques du matériau traité (longueur de rupture, résistance à l'éclatement) présentent des gains pouvant atteindre 50 à 60 % par rapport aux valeurs initiales, en fonction des taux d'ozone appliqués. Ces gains considérables permettent d'améliorer les qualités du produit fini, papier ou carton de toute nature, et permettent de la même façon de réduire substantiellement les quantités des pâtes chimiques entrant dans la composition finale des mélanges destinés à la fabrication de papier présentant des qualités particulières.

L'amélioration des qualités papetières des produits finis obtenue après traitement par l'ozone selon le procédé suivant l'invention, permet également d'augmenter la productivité par un gain sensible sur la vitesse de fabrication des papiers ou cartons, ainsi que par une augmentation des vitesses des machines assurant la transformation ou l'utilisation finale, imprimerie, par exemple.

55 La demanderesse a également pu mettre en évidence que, lorsque le traitement par l'ozone s'effectue conformément au procédé suivant l'invention, les composés à structure aromatique qui constituent l'ossature de la lignine sont transformés en sous-produits ne présentant plus la fonction benzénique.

Cette transformation a pour avantage de limiter la perte de poids due à la disparition de la lignine à une

valeur minimale et de conserver un excellent rendement en poids des matériaux ligno-cellulosiques ainsi traités. A titre d'exemple non limitatif, une fabrication de pâte à papier selon un procédé chimique classique permet d'obtenir un rendement global de l'ordre de 45 à 60 % alors qu'une fabrication de pâte selon un procédé conforme à l'invention permet d'obtenir un rendement en poids de l'ordre de 90 % avec un taux d'ozone égal à 5 % en masse par rapport au matériau considéré sec.

Grâce au procédé suivant l'invention, il est possible d'obtenir des pâtes à papier dont les qualités papetières, comme par exemple, la longueur de rupture ou l'indice d'éclatement sont voisines de celles des pâtes obtenues par transformation chimique classique avec l'avantage d'un rendement en poids nettement favorable.

Le procédé suivant l'invention peut être mis en oeuvre au moyen d'un réacteur dont on a décrit ci-après uniquement à titre d'exemple non limitatif, une forme possible de réalisation, cette description étant faite en référence au dessin annexé qui montre schématiquement une installation comportant un tel réacteur.

L'ozone est produit à partir d'oxygène véhiculé par une canalisation (1) et introduit dans un générateur (2) alimenté électriquement en moyenne fréquence et refroidi à l'eau réfrigérée amenée par une canalisation (3) et évacuée par une canalisation (4). Les caractéristiques de ce générateur sont choisies de façon à obtenir de fortes concentrations en ozone comprises entre 70 et 140 g/Nm<sup>3</sup>.

Le gaz ozoné à forte concentration ainsi produit est envoyé par une canalisation (5) dans un réacteur (6) constitué par une enceinte de forme allongée légèrement inclinée sur l'horizontale dans laquelle l'écoulement et le brassage du matériau cellulosique à ozoner sont assurés par un système de vis simple (7) genre vis d'Archimède muni d'un dispositif de débouillage (non représenté) et assurant une propulsion et un écoulement du matériau ligno-cellulosique à traiter et favorisant un renouvellement continu de l'interface matériau-gaz. Les réactions de l'ozone sur les structures ligno-cellulosiques passant par un maximum en fonction de la hauteur de la couche de matériau à traiter, l'ensemble est conçu et réglé de façon à ce que la hauteur de la couche de matériau se trouvant dans le réacteur reste faible et se situe avantageusement aux environs d'une dizaine de cm.

Le gaz ozoné est injecté en plusieurs points (8) répartis sur la longueur du réacteur grâce à des orifices ménagés dans la partie de la canalisation (5) située à l'intérieur du réacteur de manière à assurer un flux radial intéressant la totalité du volume réactionnel. Un dispositif de régulation de débit classique (non représenté) permet d'ajuster ce débit dans chacune des zones réactionnelles définies par les points d'injection.

L'introduction du matériau ligno-cellulosique dans le réacteur (6) s'opère à l'aide d'une trémie (9) alimentant une vis (10) de type bouchon assurant à la fois la régulation du débit d'introduction du matériau dans l'enceinte réactionnelle et l'étanchéité nécessaire pour éviter les fuites de gaz ozoné à l'atmosphère.

De la même façon, l'extraction du matériau ligno-cellulosique traité en sortie de réacteur est réalisée par l'intermédiaire d'une vis (11) également de type bouchon assurant à la fois la régulation du débit du produit extrait et l'étanchéité nécessaire pour éviter les fuites de gaz ozoné à l'atmosphère.

Le matériau ligno-cellulosique est amené, avant son introduction dans le réacteur d'ozonation, par tout moyen ou dispositif quelconque convenable à un état de siccité contrôlée se situant entre 30 et 45 % d'humidité. Le temps de séjour du matériau ligno-cellulosique nécessaire à l'obtention des qualités papetières souhaitées est ajusté par réglage de la vitesse de rotation de la vis (7) assurant la progression du matériau dans l'enceinte de traitement.

La faible quantité d'ozone n'ayant pas réagi avec le matériau ligno-cellulosique est extraite du réacteur par aspiration et dirigée par une canalisation (12) vers une unité (14) de destruction d'ozone par voie thermique.

La réaction de l'ozone sur les structures ligneuses en phase semi-humide (siccité du matériau comprise entre 20 et 50 %, conformément à l'invention) étant, comme l'a constaté la demanderesse, de type très fortement exothermique un circuit de refroidissement (13) est installé dans l'enveloppe du réacteur de façon à contrôler et à limiter l'élévation de température dans l'enceinte réactionnelle. Dans ces conditions, la température reste inférieure à 50 ° C en tous les points du réacteur ce qui limite la réaction d'auto-décomposition de l'ozone et permet d'avoir une consommation d'ozone ajustée à la seule stoechiométrie de la réaction de transformation de la lignine.

Au moyen d'un réacteur tel que celui qui vient d'être décrit on a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

	Caractéristiques	Traitement classique à l'ozone	Traitement suivant d'invention
5	Siccité du matériau ( % )	40	40
	Taux d'ozone (Pourcentage massique par rapport à la matière sèche)	5	5
	Concentration en ozone dans l'oxygène (Pourcentage massique)	2	6
10	Température du réacteur ( ° C )	85 ° C	environ 35 ° C
	Temps de contact (Durée de la réaction) (Secondes)	1 200	40
	Caractéristiques papetières du matériau brut :		
15	L = Longueur de rupture (m)	4 500	4 500
	I = Indice d'éclatement	20	20
	Gains :		
20	- Durée de la réaction		30 fois plus courte
	- Longueur de rupture ( % )	÷ 15	÷ 50
	- Indice d'éclatement ( % )	÷ 15	÷ 60

La longueur de rupture représente la longueur en mètre d'une bande d'épaisseur large uniforme supposée suspendue par une de ses extrémités et se rompant sous l'effet de son propre poids.

L'indice d'éclatement est un indice rendant compte de l'effort devant être appliqué, par l'intermédiaire d'un dispositif susceptible d'exercer une pression hydrostatique à un échantillon de papier pour provoquer son éclatement. Ce tableau montre de façon éloquente les avantages que présente l'invention notamment en ce qui concerne la durée de la réaction (temps de contact) et les caractéristiques papetières du produit traité.

Cependant, le type de réacteur décrit et représenté n'est pas le seul qui puisse être utilisé.

On peut également utiliser pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention des réacteurs de conceptions diverses, et telles que définies ci-après.

- Réacteur de type tunnel à lit mobile dans lequel le matériau à traiter en couche de faible épaisseur est transporté mécaniquement et traversé par le gaz de traitement dont le flux est réparti sur toute la surface du lit pour homogénéiser l'attaque du matériau par le gaz de traitement;
- Réacteur dont l'enceinte en forme de corps de révolution avantageusement cylindrique et animée d'un mouvement de rotation autour de son axe, l'enceinte étant munie au moins d'un dispositif provoquant une turbulence de manière à perturber l'écoulement dans l'enceinte du matériau à traiter ;
- Réacteur dont l'enceinte est verticale et comporte une pluralité de soles inclinées pour permettre un écoulement gravitaire du matériau solide avec utilisation de bras racleurs pour réaliser un brassage mécanique, le gaz ozoné circulant dans le même sens ou à contre-courant de l'écoulement du matériau à traiter.

## Revendications

1. Procédé de traitement, par l'ozone, de pâtes à papier, du type chimico-thermo-mécanique, mécanique, thermo-mécanique, en vue d'en accroître les qualités mécaniques, suivant lequel la pâte à papier amenée à un état de siccité se situant dans une plage comprise entre 20 et 50 % d'humidité, est réduite à un état de division suffisant pour amener entre elle et le gaz vecteur d'ozone à l'action duquel elle est soumise, une interface de valeur maximale, caractérisé en ce que la concentration en ozone du gaz vecteur se situe entre 4 et 10 % en masse par rapport audit gaz vecteur, et en ce que la quantité d'ozone introduite se situe entre 2 et 8 % en masse par rapport à la matière sèche.

2. Réacteur pour la mise en oeuvre du procédé suivant la revendication 1, du type constitué par une enceinte en forme de corps de révolution, à laquelle sont amenés le gaz ozoné et la pâte à papier, comportant des moyens pour l'introduction de la pâte et son extraction après réaction, caractérisé en ce que la canalisation (5) d'amenée du gaz ozoné à l'enceinte (6) présente une pluralité d'orifices (8) par lesquels est injecté dans l'enceinte le gaz ozoné, de manière à assurer un flux radial intéressant la totalité du volume réactionnel et en ce que ladite enceinte (6) est munie de moyens (7) pour maintenir le matériau à traiter en couche mince et qui assurent un renouvellement continu de l'interface matériau-

gaz de traitement.

3. Réacteur suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'enceinte est verticale et comporte une pluralité de soles inclinées pour permettre un écoulement gravitaire du matériau solide, des bras racleurs étant prévus pour réaliser un brassage mécanique et le gaz ozoné de traitement circulant dans le même sens ou à contre-courant de l'écoulement du matériau à traiter.

4. Réacteur suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la couche de matériau à traiter s'y trouve sous une épaisseur d'une dizaine de centimètres.

5. Réacteur suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'enceinte (6) est inclinée sur l'horizontale.

## Claims

1. Process for the ozone treatment of paper pulps, of the chemico-thermo-mechanical, mechanical, or thermo-mechanical type, for the purpose of improving their mechanical properties, according to which the paper pulp brought to a dryness state in a range lying between 20 and 50% humidity is reduced to a sufficiently divided state for creating an interface of maximum value between it and the carrier gas for the ozone, to the action of which it is subjected, characterized in that the ozone concentration in the carrier gas lies between 4 and 10% by mass relative to said carrier gas, and in that the quantity of ozone introduced lies between 2 and 8% by mass relative to the dry material.

2. Reactor for carrying out the process according to Claim 1, of the type constituted of an enclosure having the shape of a body of revolution, into which are introduced the ozone-containing gas and the paper pulp, comprising means for the introduction of the pulp and its discharge after reaction, characterized in that the feed pipe (5) for the ozone-containing gas into the enclosure (6) has a plurality of orifices (8), through which the ozone-containing gas is injected into the enclosure, in such a way as to ensure a radial flow affecting the entirety of the reaction volume, and in that said enclosure (6) is provided with means (7) for maintaining the material to be treated in a thin layer and which assure a continuous renewal of the interface between material and treatment gas.

3. Reactor according to Claim 2, characterized in that the enclosure is vertical and comprises a plurality of inclined floors for allowing a gravitational flow of the solid material, scraper arms being provided for performing a mechanical stirring and the ozone-containing treatment gas circulating in the same direction or in contra-current to the flow of the material to be treated.

4. Reactor according to Claim 2, characterized in that the layer of material to be treated is situated there in a thickness of about 10 centimetres.

5. Reactor according to Claim 2, characterized in that the enclosure (6) is inclined to the horizontal.

## Patentansprüche

1. Chemo-thermo-mechanisches, mechanisches oder thermo-mechanisches Verfahren zur Ozonbehandlung von Papiermassen zum Zwecke der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, bei dem die auf einen zwischen 20 und 50% Feuchtigkeit liegenden Trockenheitszustand gebrachte Papiermasse auf einen Teilungszustand reduziert wird, der ausreicht, um zwischen ihr und dem Ozon-Gasstrom, dessen Einwirkung sie ausgesetzt ist, eine größtmögliche Kontaktfläche herzustellen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ozonkonzentration des Gasstroms zwischen 4 und 10% in Masse, bezogen auf den Gasstrom, liegt, **und daß** die eingeleitete Ozonmenge zwischen 2 und 8% in Masse, bezogen auf das Trockenmaterial, liegt.

2. Reaktor zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, der aus einem Behälter in Form eines Rotationskörpers besteht, dem das Ozongas und die Papiermasse zugeführt werden und der Einrichtungen zur Einleitung der Papiermasse und zu deren Ableitung nach der Reaktion aufweist, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kanalisation (5) zur Zuführung des Ozongases in den Behälter (6) eine Anzahl von Öffnungen (8) aufweist, durch die das Ozongas in den Behälter eingeblasen wird, so daß ein das gesamte Reaktionsvolumen erfassender radialer Strom gewährleistet ist, **und daß** der

Behälter (6) mit Einrichtungen (7) versehen ist, die das zu behandelnde Material in einer dünnen Schicht halten und die eine ständige Erneuerung der Kontaktfläche Material - Behandlungsgas gewährleisten.

- 5    3. Reaktor nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Behälter vertikal angeordnet ist und eine Vielzahl von geneigten Sohlen aufweist, um einen Schwerkraftfluß des Feststoffes zu ermöglichen, wobei Schaufelarme zum mechanischen Rühren vorgesehen sind und das Behandlungs-Ozongas in der gleichen Richtung oder entgegengesetzt zur Fließrichtung des zu behandelnden Materials strömt.
- 10    4. Reaktor nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zu behandelnde Materialschicht dort eine Dicke von etwa 10 cm aufweist.
5. Reaktor nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Behälter (6) gegenüber der Horizontalen geneigt ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

