

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: **89420245.6**

⑤ Int. Cl.⁵: **D 21 C 3/06**
D 21 C 9/16

⑳ Date de dépôt: **06.07.89**

③① Priorité: **12.07.88 FR 8809703**

④③ Date de publication de la demande:
17.01.90 Bulletin 90/03

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR GB IT SE

⑦① Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur: **Devic, Michel**
27, Chemin des Fonds
F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)

⑤④ **Procédé de fabrication de pâtes chimicothermomécaniques blanchies.**

⑤⑦ Procédé de fabrication de pâtes CTMP blanchies comprenant un traitement de la matière lignocellulosique avec le sulfite à température au moins égale à 100°C sous pression de vapeur d'eau saturée, et un blanchiment à l'aide de H₂O₂ en milieu alcalin, sans élimination de matière solide ou liquide de la pâte depuis le début du traitement jusqu'à la fin du blanchiment.

Description

PROCEDE DE FABRICATION DE PATES CHIMICOTHERMOMECHANQUES BLANCHIES

L'invention concerne la fabrication de pâtes chimiothermomécaniques blanchies.

Par pâtes chimiothermomécaniques, désignées dans tout ce qui suit par pâtes CTMP, on entend les pâtes qui résultent de l'application à une matière lignocellulosique, généralement le bois sous forme de copeaux, d'un traitement à l'aide d'un ou plusieurs agents chimiques combiné à des opérations de chauffage et de défibrage mécanique.

Les pâtes CTMP sont d'un intérêt industriel certain car elles réalisent un compromis intéressant entre les pâtes mécaniques et les pâtes chimiques proprement dites.

Par exemple, elles sont obtenues avec un rendement, poids de pâte à l'état sec par rapport au poids de matière de départ à l'état sec, généralement supérieur à 85 %, le plus souvent au moins égal à 90 %, qui les rend en cela très proches des pâtes d'origine purement mécanique.

Dans la combinaison chauffage, traitement, défibrage, évoquée plus haut, le traitement peut avoir lieu avant, pendant ou après le défibrage.

Par traitement on entend ici et dans tout ce qui suit, l'opération au cours de laquelle la matière lignocellulosique est présente avec un sulfite, en pratique le sulfite de sodium Na_2SO_3 , ou un bisulfite, en pratique le bisulfite de sodium NaHSO_3 , ou plus généralement un mélange de dioxyde de soufre SO_2 et d'hydroxyde de sodium NaOH , à une température égale ou supérieure à 100°C , sous pression de vapeur d'eau saturée, lesdits sulfite, bisulfite ou mélange étant indifféremment désignés par sulfite dans tout ce qui suit. Le traitement comprend le cas échéant une imprégnation classique de la matière lignocellulosique à l'aide d'une solution des réactifs choisis.

La température à laquelle est réalisé le traitement n'excède généralement pas 200°C et est préférentiellement comprise entre environ 120°C et 160°C .

Le milieu de traitement a un pH initial généralement choisi de préférence entre 6 et 12,5.

La consistance, concentration pondérale en pâte exprimée à l'état sec dans le milieu, est, dans le traitement, comprise par exemple entre 10 % et 40 %, le plus souvent entre 15 % et 30 %.

La durée du traitement dépend du choix des autres paramètres mais n'excède généralement pas 1 heure.

Exprimée en SO_2 , la quantité de sulfite est comprise par exemple entre environ 0,1 % et 10 %, le plus souvent entre 0,5 % et 3 %, les pourcentages étant donnés en poids par rapport au poids de la matière lignocellulosique considérée à l'état sec, comme ce sera le cas, sauf précision ou évidence, pour les pourcentages de matière dans tout ce qui suit.

Des agents chimiques peuvent être employés dans le traitement en même temps que le sulfite, comme par exemple des agents complexants ou séquestrants tels que les acides diéthylènetriamine-pentaacétique (DTPA) ou éthylènetriaminetétracé-

tique (EDTA) employés sous forme de sels de sodium en quantité généralement comprise entre environ 0,1 % et 1 %.

La combinaison, comme dit plus haut, du traitement avec les opérations de chauffage et de raffinage se conclut généralement en pratique par deux opérations de raffinage successives pour rendre la pâte utilisable de façon sûre dans l'industrie papetière.

On peut se reporter pour ce qui concerne l'obtention de pâtes CTMP par exemple à l'ouvrage de James P. CASEY, PULP & PAPER CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY, 3ème édition, vol.1, 1980, en particulier pages 241-245, 213-219-229, à l'ouvrage PULP & PAPER MANUFACTURE, VOL.2, 1987 - MECHANICAL PULPING -, en particulier chapitres VIII D et XI, ou encore au brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4718980 en particulier figure 1.

Par pâtes CTMP blanchies on entend ici les pâtes CTMP définies ci-dessus, après qu'elles aient été blanchies à l'aide de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu alcalin.

Dans la technique connue de fabrication de pâtes CTMP blanchies la pâte, avant d'être blanchie à l'aide du peroxyde d'hydrogène, doit être le mieux possible débarassée de ou des agents chimiques tels que les ions sulfite, dont on sait qu'il doivent provoquer une consommation de H_2O_2 nuisible au blanchiment comme le signalent par exemple H. KRUGER, H.U.SUSS, TAPPI PROCEEDINGS, 1982 INTERNATIONAL SULFITE PULPING CONFERENCE, 143-148.

En pratique la pâte est soigneusement lavée avant d'être blanchie et ce lavage est classiquement effectué par exemple grâce à une séquence répétée ou non de dilution et de reconcentration de la pâte.

Lorsqu'une opération de classage de la pâte raffinée est effectuée, ce qui est pratiquement le cas général, la dilution doit amener la consistance à des valeurs comprises dans des limites aussi faibles que 0,5 % à 2 % environ. On pourra se reporter en ce qui concerne le lavage et le classage à l'ouvrage de James P. CASEY déjà cité, pages 228-231, 363-365, 447-452 ou à l'ouvrage déjà cité aussi PULP & PAPER MANUFACTURE - en particulier chapitres XIII - XVIII.

Reconcentrer la pâte à blanchir à une consistance au moins égale à 10 % environ, à partir de valeurs qui sont très faibles est une opération que la technique connue exige non seulement pour éliminer de façon efficace le ou les agents chimiques tenus pour indésirables dans le blanchiment mais aussi pour que le peroxyde d'hydrogène, en l'absence même de ces composés, ait une efficacité satisfaisante.

Le blanchiment de la pâte CTMP à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est réalisé usuellement en engageant une quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre environ 0,5 % et 10 %, en présence d'environ 1 % à 6 % d'une solution de silicate de sodium de densité 1,33, à pH compris

entre environ 9 et 11, à une température comprise entre environ 40°C et 100°C durant environ 0,5 à 2 heures, avec une consistance comprise entre environ 10 % et 30 %. Le bain de blanchiment peut contenir des additifs comme principalement un ou plusieurs agents séquestrants ou complexants, comme par exemple le DTPA, en quantité généralement comprise entre environ 0,1 % et 1 %.

Après blanchiment la pâte est de préférence traitée par un acide comme par exemple SO₂ pour stabiliser sa blancheur, avant d'être diluée à l'eau à une consistance très faible, par exemple de l'ordre de 1 %, pour permettre son transfert, son stockage et son utilisation en papeterie.

La technique actuelle de fabrication de pâtes CTMP blanchie décrite ci-avant et considérée en liaison avec la fabrication du papier présente des inconvénients importants sur le plan de l'économie et/ou sur celui de la pollution :

- . la production d'une quantité très importante d'effluents aqueux, environ 100 tonnes par tonne de papier,

- . la reconcentration nécessaire de la pâte avant blanchiment, qui implique l'usage d'un appareillage coûteux, filtre pour pâte ou presse par exemple, au moyen duquel il reste malgré tout difficile d'atteindre une consistance élevée dont il est connu qu'elle favorise l'action du peroxyde d'hydrogène.

Les effluents aqueux, provenant essentiellement des opérations de lavage, de classage, de séparation de l'eau de dilution finale avant ou pendant la fabrication du papier selon que cette fabrication est intégrée ou non à la fabrication de pâte, qui ne renferment pratiquement plus de sulfite mais une charge polluante encore élevée, sont nécessairement recyclés et servent en particulier d'agent de lavage de la pâte pour en éliminer le sulfite avant le blanchiment par le peroxyde d'hydrogène.

Ces effluents aqueux sont désignés dans tout ce qui suit par eau claire industrielle.

Malgré le lavage efficace de la pâte à l'aide de cette eau claire industrielle, le niveau de blanc de la pâte CTMP blanchie qui est fabriquée reste sensiblement inférieur à celui que permettrait d'atteindre l'usage d'eau d'origine naturelle déminéralisée et non recyclée, usage malheureusement non envisageable déjà du seul point de vue économique.

La présente invention permet d'éviter les inconvénients ci-dessus de la technique industrielle connue pour fabriquer des pâtes CTMP blanchies, sans que le niveau de blanc de ces pâtes s'en ressente, au contraire.

Elle est basée sur la constatation inattendue qu'un niveau de blanc au moins égal à celui atteint en opérant selon la technique industrielle connue est obtenu lorsque la pâte n'est pas débarassée avant blanchiment du ou des agents chimiques tenus pour nuire au blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène.

Elle consiste d'abord en un procédé de fabrication de pâtes CTMP blanchies qui comprend un traitement dans lequel la matière lignocellulosique est présente avec le sulfite à une température égale ou supérieure à 100°C sous pression de vapeur d'eau saturée, et un blanchiment à l'aide de peroxyde

d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'il n'est pas éliminé de matière solide ou liquide de la pâte depuis le début dudit traitement jusqu'à la fin dudit blanchiment.

5 Tout ce qui a été énoncé plus avant s'applique à la définition de l'invention, à l'exception de ce qui, après raffinage, touche, en amont du blanchiment, aux opérations de lavage, de classage et de reconcentration de la pâte qui n'ont plus lieu. 10 Lorsque le traitement est effectué pendant l'opération de raffinage, un temps de latence d'une durée comprise entre environ 5 et 30 minutes à la température de sortie du raffineur permet l'achèvement du traitement.

15 Seule la vapeur d'eau, par exemple à la sortie d'une opération de défibrage, peut être séparée de la pâte entre le début du traitement et la fin du blanchiment, par exemple de façon connue dans un cyclone.

20 Il a été trouvé que l'avantage procuré par le procédé de l'invention est encore observé et est même accru de façon surprenante, quand un agent chimique plus électronégatif que l'ion sulfite SO₃²⁻ et désigné dans tout ce qui suit par réducteur agit en même temps que le sulfite dans le traitement. C'est 25 même alors le mode préféré de réalisation du traitement dans le procédé de l'invention.

Le réducteur est choisi le plus souvent parmi le dioxyde de thiourée ou acide formamidinesulfonique, 30 l'hydrosulfite de sodium ou dithionite, ou le borohydrure de sodium.

La quantité de réducteur mis en oeuvre peut varier selon la nature de celle-ci. Elle est en général comprise, pour les deux premiers cités entre environ 0,1 % et 5 % et entre environ 0,01 % et 0,5 % pour 35 le troisième que est commodément utilisé sous forme d'une solution aqueuse comme par exemple la solution renfermant 12 % en poids de borohydrure de sodium et commercialisée sous le nom de BOROL[®] par la société VENTRON Corporation. 40

L'invention trouve tout son intérêt dans la pratique lorsqu'est visée l'obtention de pâtes CTMP blanchies jusqu'à un haut degré de blanc, par exemple 80° et plus quand il est mesuré de façon aujourd'hui 45 usuelle à la longueur d'onde de 457 nm avec l'oxyde de magnésium comme standard de référence à l'aide du spectrophotomètre de type General Electric ou Elrepho. La quantité de sulfite exprimée en SO₂ est alors comprise de préférence entre environ 50 0,5 % et 3 % et la quantité de peroxyde d'hydrogène comprise de préférence entre 3 % et 10 %, le plus souvent entre 4 % et 6 %.

Un autre objet de l'invention est un procédé selon l'invention dans lequel la pâte CTMP blanchie est 55 raffinée directement à la sortie du blanchiment. Ce raffinage est réalisé à pression atmosphérique. L'avantage rapporté par le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4718980 dans le cas uniquement des pâtes mécaniques et des pâtes thermomécaniques est ainsi conservé dans le cas des pâtes CTMP 60 blanchies sans avoir alors à procéder à un épaississement de la pâte.

L'invention est donc aussi un procédé de fabrication de pâtes CTMP blanchies, selon ce qui a déjà 65 été présenté de ladite invention, caractérisé en ce

que la pâte CTMP blanchie est raffinée directement après blanchiment et donc en ce qu'il n'est pas éliminé de matière solide ou liquide de la pâte depuis le début du traitement jusqu'à la fin du raffinage après blanchiment.

Le classage peut être ainsi réalisé sur de la pâte blanchie et raffinée. Diluer à l'aide d'eau claire industrielle et recycler les refus de classage au raffineur de pâte blanchie se fait alors sans inconvénient.

Le procédé de l'invention, dans lequel il n'y a pas à réchauffer la pâte, permet de se dispenser d'un apport de calories provenant d'une source extérieure au système pourvu que la conservation des calories du système soit suffisamment bien assurée.

Le procédé de l'invention, par rapport aux techniques connues, économise donc de l'énergie mécanique aussi bien que thermique.

L'invention s'applique aux bois tendres ou bois de résineux, comme aux bois durs ou bois de feuillus.

Les différentes opérations s'enchaînant selon l'invention sont réalisées chacune dans des équipements conventionnels quant à leur structure et à leur fonction respectives.

La figure 1 est un schéma d'une suite de telles opérations selon un mode qu'on peut tenir pour préféré.

La figure 2 est un schéma qui illustre un exemple de la technique connue telle qu'elle est communément adoptée.

En se référant à la figure 1 : les copeaux de bois, habituellement lavés, sont convoyés de la trémie d'alimentation 101 à 102, chambre de préchauffage des copeaux à la vapeur d'eau introduite par 103, d'où ils sortent pour passer avec la solution des réactifs introduite par 104, dans le raffineur 105 puis dans le cyclone 106 d'où de la vapeur d'eau est séparée par 107. A la sortie de 106 la pâte passe par la zone de latence 108 avant d'être intimement mélangée avec les réactifs de blanchiment amenés par 109, pour être blanchie dans la tour de blanchiment 110. La pâte blanchie sortant de 110 est directement amenée dans le raffineur à pression atmosphérique 111 d'où elle sort pour être classée en 112 après dilution par de l'eau claire industrielle introduite par 113. Les refus de classage, suffisamment reconcentrés, sont raffinés séparément (circuit non schématisé) ou recyclés par 114 à l'entrée du raffineur 111. Après 112 la pâte est acidifiée de manière connue et envoyée dans le stockage 115 et/ou à la fabrication du papier par 116.

En se référant à la figure 2, les moyens indicés avec 2 en centaine correspondent en structure et en fonction à ceux de la figure 1 indicés avec 1 en centaine. Le moyen supplémentaire 217 est un équipement d'épaississement, de reconcentration de la pâte entre son classage en 212 et son blanchiment dans 210. L'effluent aqueux recueilli de 217 par 218 contribue à former l'eau claire industrielle qui est introduite par 213 pour servir d'agent de lavage de la pâte.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif mais non limitatif pour illustrer l'invention et juger de son intérêt.

Dans ces exemples :

- les quantités, comme cela a déjà été signalé, sont exprimées en % en poids par rapport à la matière lignocellulosique prise à l'état sec, sauf précision,

5 - par DTPA est désignée une solution aqueuse à 40 % en poids de sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique et la quantité de DTPA est celle de cette solution,

- par lavage est désignée l'opération combinant dilution et pressage de la pâte,

10 - le borohydrure de sodium est appliqué sous forme de BOROL® et la quantité indiquée est celle de cette présentation,

- par silicate est désignée une solution aqueuse de silicate de sodium de densité égale à 1,33,

15 - le degré de blanc est mesuré à la longueur d'onde de 457 nm avec l'oxyde de magnésium comme standard de référence à l'aide d'un spectrophotomètre de type ELREPHO fabriqué par KARL ZEISS.

20 Exemple 1 :

Des copeaux de bois de résineux sont raffinés sous pression de vapeur d'eau saturée, à 120°C avec 2,75 % de Na₂SO₃ pour conduire à une pâte dont le degré de blanc est égal à 57°.

25 Cette pâte est blanchie, sans qu'il en soit éliminé de matière liquide ou solide, à l'aide de H₂O₂ : 5 %, NaOH : 2 %, silicate : 4 %, DTPA : 0,5 %, pendant 2 heures à 90°C à une consistance de 15 %.

30 La pâte blanchie obtenue a un degré de blanc de 77,9°.

Si, avant d'être blanchie dans les conditions ci-dessus la pâte est lavée par dilution à une consistance de 1,25 % à l'aide d'une eau blanche industrielle prélevée dans une installation industrielle à reconcentration par pressage jusqu'à une consistance de 20 % de sorte que 95 % du sulfite soit éliminé avant ajout des réactifs de blanchiment en solution aqueuse, son degré de blanc après blanchiment est de 77,4°. Il est donc inférieur à celui atteint en se conformant à l'invention.

40 Lorsque le lavage ci-dessus est réalisé à l'aide d'eau pure déminéralisée à la place d'eau blanche industrielle, le degré de blanc de la pâte blanchie, admis pour être le plus élevé possible dans les conditions de blanchiment adoptées, est supérieur seulement de 1,5° à celui atteint en procédant selon l'invention.

50 Exemple 2 :

Une pâte mécanique de meule de bois de résineux, dont le degré de blanc est égal à 53,7° subit un traitement sous pression de vapeur d'eau saturée à 120°C avec 2,75 % de Na₂SO₃ et 0,5 % de DTPA pendant 30 minutes à une consistance de 20 %, avant d'être blanchie directement, sans élimination de matière solide ou liquide, comme dans l'exemple 1.

55 La pâte blanchie obtenue a un degré de blanc égal à 78,7°

60 Si la pâte est blanchie après lavage au moyen d'eau blanche industrielle comme dans l'exemple 1 son degré de blanc est de 78,6° et est encore inférieur, au plus égal à celui atteint en opérant selon l'invention.

65

Exemple 3 :

L'exemple 2 et la comparaison qu'il inclut, est répété à la différence près que 1 % de BOROL® est présent avec le sulfite.

En procédant selon l'invention, le degré de blanc de la pâte blanchie est égal à 82,2° tandis qu'il n'est que de 80,9° dans la comparaison.

Lorsque, dans cette dernière, de l'eau pure déminéralisée est employée à la place de l'eau blanche industrielle, le degré de blanc de la pâte blanchie n'est supérieur que de 1° à celui atteint en procédant selon l'invention.

Revendications

1. Procédé de fabrication de pâtes chimico-thermomécaniques blanchies qui comprend un traitement dans lequel la matière lignocellulosique est présente avec le sulfite à une température égale ou supérieure à 100°C sous pression de vapeur d'eau saturée, et un blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'il n'est pas éliminé de matière solide ou liquide de la pâte depuis le début dudit traitement jusqu'à la fin dudit blanchiment.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de sulfite est comprise entre 0,5 % et 3 % exprimée en dioxyde de soufre.

3. Procédé selon l'une des revendications 1

ou 2, caractérisé en ce qu'un agent plus électronégatif que l'ion sulfite est présent dans le traitement en même temps que le sulfite.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent plus électronégatif que l'ion sulfite est choisi parmi le dioxyde de thiourée, le borohydrure de sodium ou le dithionite de sodium.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de dioxyde de thiourée ou de dithionite de sodium est comprise entre 0,1 % et 5 %.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de borohydrure de sodium est comprise entre 0,01 % et 0,5 %.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans le traitement le pH initial est compris entre 6 et 12,5.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène dans le blanchiment est comprise entre 3 % et 10 %.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène est comprise entre 4 % et 6 %.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que directement après le blanchiment, la pâte est raffinée sans élimination de matière solide ou liquide de la pâte depuis la fin du blanchiment jusqu'à la fin du raffinage après blanchiment.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

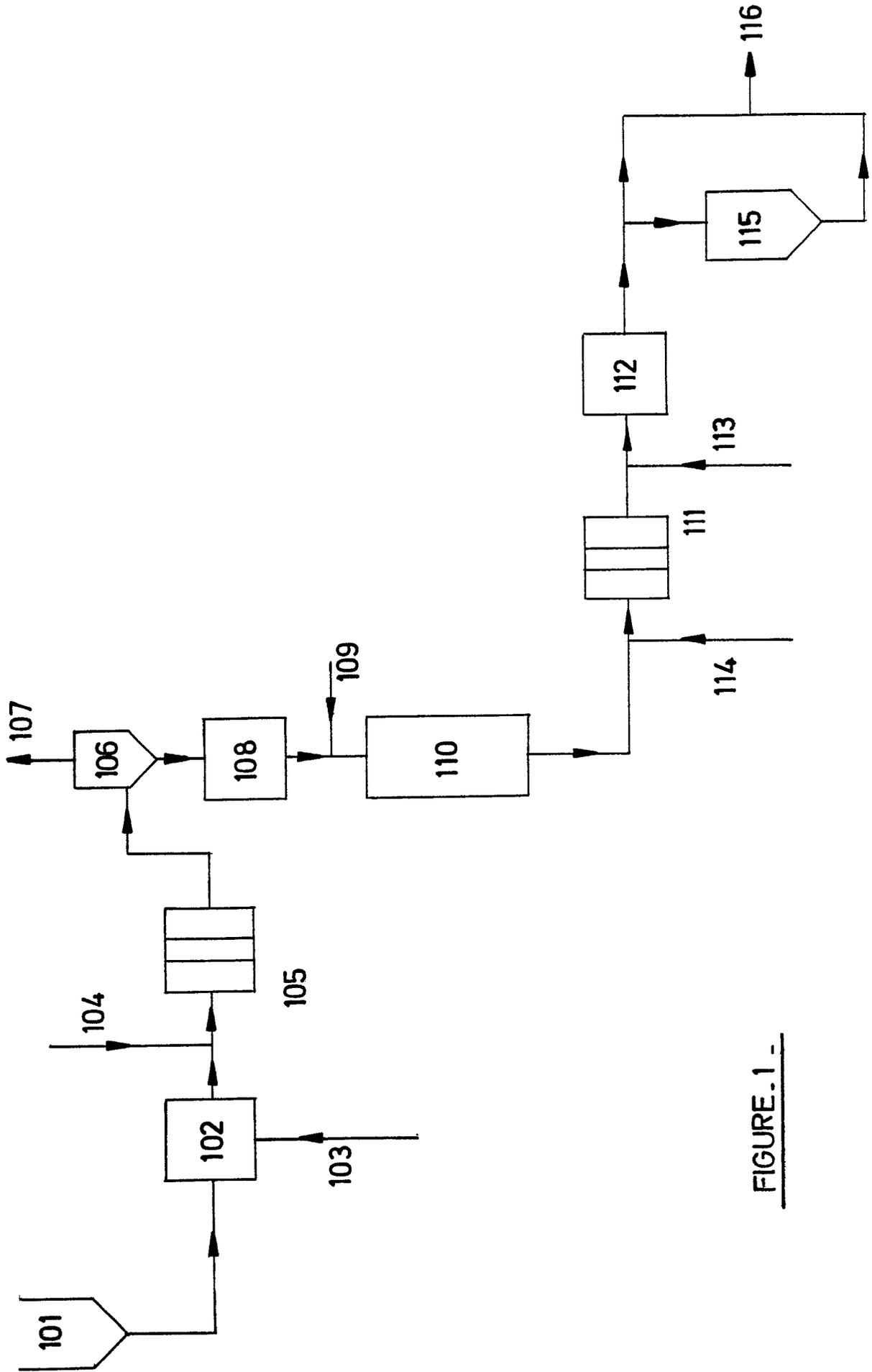


FIGURE.1 -

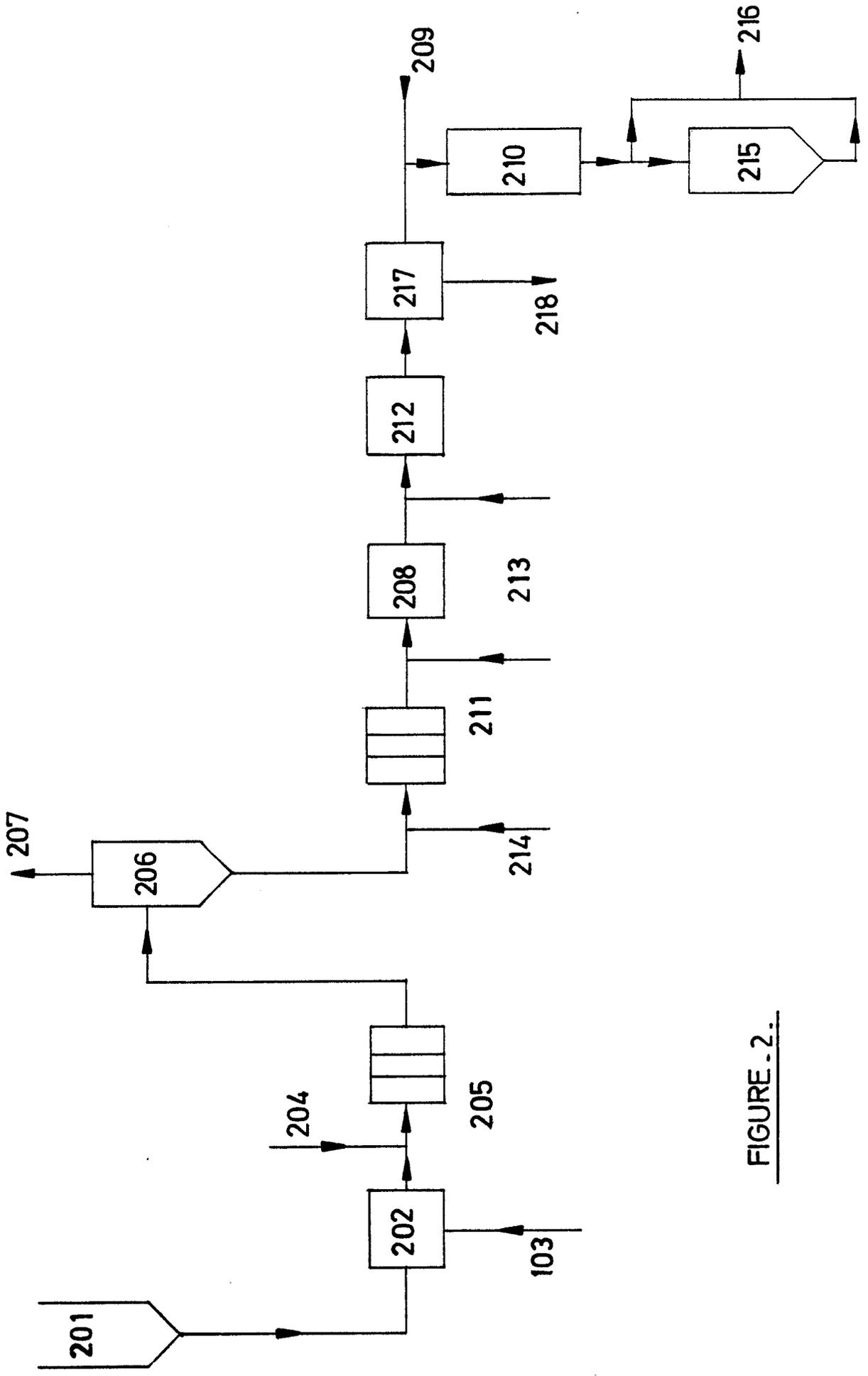


FIGURE - 2.



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.5)
X	EP-A-0 172 135 (R. VIT) * Colonnes 2-5; figures 1,3 * ---	1	D 21 C 3/06 D 21 C 9/16
A	FR-A-1 389 308 (FMC CORP.) * En entier * ---	1-4,6-8	
A	DE-C- 834 808 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * En entier * ---	1,2,8	
A	FR-A-2 389 712 (MO OCH DOMSJO AB) * Revendications 1-5,8,9,12; figure 1; page 4, lignes 18-29; exemples 1-4; page 8 * ---	1-8	
A	TAPPI JOURNAL, vol. 68, no. 2, février 1985, pages 64-68, Easton, Pennsylvania, US; N. JACKSON et al.: "Chemithermomechanical pulp production and end-uses in Scandinavia" * En entier * ---		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 718 980 (L.E. LOWRIE et al.) -----		D 21 C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23-10-1989	Examineur SONGY O.M-L.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			