

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 874 082 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
28.10.1998 Bulletin 1998/44

(51) Int Cl.⁶: **D21C 9/10, D21C 9/147,
D21C 9/16**

(21) Numéro de dépôt: **98201186.8**

(22) Date de dépôt: **14.04.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Renders, Annie**
1933 Sterrebeek (BE)
• **Devenyns, Johan**
1730 Asse (BE)

(30) Priorité: **25.04.1997 BE 9700383**

(74) Mandataire: **Vande Gucht, Anne et al**
SOLVAY S.A.,
Dép. de la Prop. Industrielle,
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles (BE)

(71) Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme)**
B-1050 Bruxelles (BE)

(54) **Procédé continu de délignification et/ou de blanchiment de pâte à papier chimique vierge ou recyclée**

(57) Procédé continu de délignification et/ou de blanchiment de pâte à papier chimique vierge ou recyclée selon lequel :

(a) on prépare une suspension de pâte à papier (1),
(b) on soumet la suspension à un prétraitement au moyen d'oxygène (5) suivi d'un traitement au moyen d'un composé peroxydé (8),

(c) on recueille une suspension de pâte à papier traitée,
(d) on sépare au moins une partie du liquide de la suspension recueillie (11), et
(e) on recycle au moins une partie du liquide (3) séparé que l'on introduit dans l'étape (a) de préparation d'une suspension de pâte à papier.

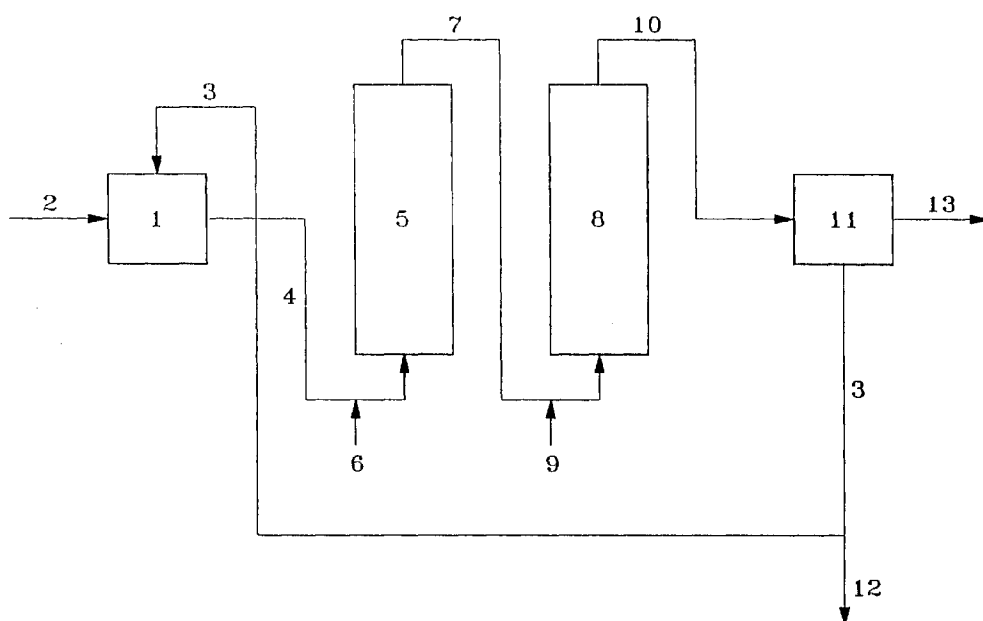


Fig. 1

EP 0 874 082 A1

Description

La présente invention concerne un procédé continu de délignification et/ou de blanchiment de pâte à papier chimique vierge ou recyclée.

Traditionnellement des procédés de blanchiment et de délignification de pâtes à papier consistent à soumettre une suspension de pâte à papier à une séquence de plusieurs traitements consécutifs. Ces traitements sont souvent réalisés au moyen de réactifs chlorés. Dans le but de protéger l'environnement, de nombreux procédés ont été développés qui ne font plus appel à des réactifs chlorés. L'environnement peut être protégé davantage par une réduction voire suppression des rejets d'effluents. Ceci est en pratique réalisé, dans un procédé continu, en soutirant, en aval d'un traitement, une partie du milieu aqueux dans lequel la pâte à papier a été traitée et en remettant ce milieu aqueux en oeuvre en amont de ce traitement.

Dans la demande de brevet CA 2,132,057 des pâtes à papier sont blanchies au moyen de peroxyde d'hydrogène. Ce traitement est réalisé à température et pression élevées et peut être précédé par un traitement au moyen d'ozone en présence d'oxygène. Aucune indication n'est donnée en ce qui concerne le recyclage des effluents.

La présente invention vise à fournir un procédé continu de blanchiment et/ou de délignification de pâte à papier dans lequel les rejets d'effluents sont réduits voire supprimés tout en maintenant une bonne performance au niveau de la délignification et du blanchiment. Un autre objectif de la présente invention est de réduire l'accumulation de composés organiques dans la suspension de pâte à papier à traiter par un composé peroxydé, ce qui se traduit par une réduction de la demande chimique en oxygène.

En conséquence, l'invention concerne un procédé continu de délignification et/ou de blanchiment de pâte à papier chimique vierge ou recyclée selon lequel :

- (a) on prépare une suspension de pâte à papier,
- (b) on soumet la suspension à un prétraitement au moyen d'oxygène suivi d'un traitement au moyen d'un composé peroxydé,
- (c) on recueille une suspension de pâte à papier traitée,
- (d) on sépare au moins une partie du liquide de la suspension recueillie, et
- (e) on recycle au moins une partie du liquide séparé que l'on introduit dans l'étape (a) de préparation d'une suspension de pâte à papier.

Le procédé selon l'invention comporte les étapes (a) à (e). Il peut éventuellement comporter d'autres étapes intermédiaires.

Le procédé selon l'invention peut faire partie intégrante d'une fabrication de pâte à papier chimique vierge ou recyclée qui consiste en une séquence de traitements plus complexe. Le procédé selon l'invention peut donc être réalisé au début d'une telle fabrication de pâte à papier chimique, c'est-à-dire immédiatement après la cuisson de la pâte à papier. En variante, le procédé selon l'invention peut être réalisé avant et après d'autres traitements de la pâte à papier. Dans une autre variante, le procédé selon l'invention peut être réalisé à la fin de la fabrication de pâte à papier de manière à ce que l'étape (e) soit l'étape finale de la fabrication.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans l'étape (e) selon laquelle une partie du liquide séparé de la suspension traitée est recyclée dans l'étape (a).

Les différentes étapes du procédé selon l'invention sont décrites ci-après.

L'étape (a) du procédé selon l'invention consiste à préparer une suspension de pâte à papier en mélangeant la pâte à papier avec un liquide. En général, il s'agit d'un liquide aqueux. La consistance de la suspension obtenue est habituellement supérieure ou égale à 8 %, en particulier supérieure ou égale à 10 %. La consistance est généralement inférieure ou égale à 35 %, en particulier inférieure ou égale à 20 %. L'étape (a) peut être réalisée dans tout appareil de lavage ou de mélange de pâtes à papier connu de l'homme du métier. Elle peut en particulier être réalisée sur un filtre rotatif ou dans une presse laveuse.

L'étape (b) du procédé selon l'invention comporte un premier traitement au moyen d'oxygène. Ce prétraitement au moyen d'oxygène consiste à mettre la suspension de pâte à papier en contact avec de l'oxygène gazeux.

Le prétraitement au moyen d'oxygène peut être réalisé à un pH supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 8. Le pH est en général inférieur ou égal à 12. Le pH est généralement réglé par addition d'une source d'alcalinité. On utilise de préférence l'hydroxyde de sodium.

Le prétraitement au moyen d'oxygène est habituellement réalisé à une température supérieure ou égale à 80 °C, plus précisément à 90 °C, les valeurs supérieures ou égales à 100 °C étant les préférées. La température est en général inférieure ou égale à 140 °C, plus précisément à 130 °C, les valeurs inférieures ou égales à 120 °C étant les plus courantes. La température est généralement réglée par addition d'une quantité adéquate de vapeur d'eau à la suspension à traiter.

Le prétraitement au moyen d'oxygène est le plus souvent réalisé à une pression d'oxygène supérieure ou égale

à 1 bar, de préférence à 2 bars. La pression d'oxygène est généralement inférieure ou égale à 10 bars, plus précisément à 8 bars.

Le prétraitement au moyen d'oxygène est couramment réalisé à une consistance supérieure ou égale à 8 %, en particulier supérieure ou égale à 10 %. La consistance est généralement inférieure ou égale à 35 %, en particulier inférieure ou égale à 20 %.

La durée du prétraitement au moyen d'oxygène est le plus souvent supérieure ou égale à 5 min, en particulier à 10 min. La durée est en général inférieure ou égale à 120 min, de préférence à 60 min.

Le prétraitement au moyen d'oxygène est avantageusement réalisé à un pH de 7 à 12, une température de 80 à 140 °C, une pression d'oxygène de 1 à 10 bars, une consistance de 8 à 35 % et pendant une durée de 5 à 120 min.

On peut éventuellement, lors du prétraitement au moyen d'oxygène, ajouter des stabilisants. Ces stabilisants peuvent être choisis parmi les sels de magnésium, les phosphates, les phosphonates et les carboxylates. Les sels de magnésium sont préférés. Les sulfates de magnésium sont spécialement préférés, en particulier le sulfate de magnésium de formule $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, le prétraitement au moyen d'oxygène est réalisé en présence de peroxyde d'hydrogène. La quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée est le plus souvent supérieure ou égale à 0,05 % en poids par rapport à la pâte sèche. La quantité est habituellement inférieure ou égale à 2 % en poids par rapport à la pâte sèche.

Le prétraitement au moyen d'oxygène est suivi d'un traitement au moyen d'un composé peroxydé. Ce composé peroxydé peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, les peracides et l'ozone. On utilise de préférence le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Le traitement au moyen d'un composé peroxydé est en général réalisé à un pH supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 9. Le pH est habituellement inférieur ou égal à 12. Le pH est généralement réglé par addition d'une source d'alcalinité dans la suspension à traiter. On utilise de préférence l'hydroxyde de sodium.

Le traitement au moyen d'un composé peroxydé peut être réalisé à une température supérieure ou égale à 80 °C, plus précisément à 90 °C, les valeurs supérieures ou égales à 100 °C étant les préférées. La température est en général inférieure ou égale à 140 °C, plus précisément à 130 °C, les valeurs inférieures ou égales à 120 °C étant les plus courantes. La température est généralement réglée par addition d'une quantité adéquate de vapeur d'eau à la suspension à traiter. Il peut s'avérer intéressant d'opérer le traitement au moyen d'un composé peroxydé à la même température que celle du prétraitement au moyen d'oxygène.

Le traitement au moyen d'un composé peroxydé peut être réalisé à pression atmosphérique. Dans une variante préférée, il est réalisé sous pression en ajoutant de l'oxygène gazeux. La pression est généralement supérieure ou égale à 1 bar, de préférence à 2 bars. La pression d'oxygène est généralement inférieure ou égale à 10 bars, plus précisément à 8 bars. Il peut s'avérer intéressant d'opérer le traitement au moyen d'un composé peroxydé à la même pression que le prétraitement au moyen d'oxygène. Dans une autre variante intéressante l'étape (b) ne comporte pas d'étape de décompression entre le prétraitement à l'oxygène et le traitement au composé peroxydé.

Le traitement au moyen d'un composé peroxydé est couramment réalisé à une consistance supérieure ou égale à 8 %, en particulier supérieure ou égale à 10 %. La consistance est généralement inférieure ou égale à 35 %, en particulier inférieure ou égale à 20 %.

La durée du traitement au moyen d'un composé peroxydé est le plus souvent supérieure ou égale à 30 min, en particulier à 60 min. La durée est en général inférieure ou égale à 240 min, de préférence à 120 min.

La quantité de composé peroxydé mise en oeuvre est en général supérieure ou égale à 0,05 %, en particulier à 1 % en poids par rapport à la pâte sèche. Elle est habituellement inférieure ou égale à 8 %, en particulier à 2,5 % en poids par rapport à la pâte sèche.

Le traitement au moyen d'un composé peroxydé est avantageusement réalisé à une température de 80 à 140 °C, une pression de 1 à 10 bars, une consistance de 8 à 35 %, un pH de 7 à 12, pendant une durée de 30 à 240 min et en mettant en oeuvre une quantité de composé peroxydé inférieure ou égale à 8 % en poids par rapport à la pâte sèche. Le traitement au moyen d'un composé peroxydé est de préférence réalisé à une température de 100 à 120 °C, une pression de 2 à 8 bars, une consistance de 10 à 20 %, un pH de 9 à 12, pendant une durée de 60 à 120 min et en mettant en oeuvre une quantité de composé peroxydé de 1 à 2,5 % en poids par rapport à la pâte sèche.

On peut éventuellement, lors du traitement au moyen d'un composé peroxydé, ajouter des stabilisants. Ces stabilisants peuvent être choisis parmi les sels de magnésium, les phosphates, les phosphonates et les carboxylates. Les sels de magnésium sont préférés. Les sulfates de magnésium sont spécialement préférés, en particulier le sulfate de magnésium de formule $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Il s'est avéré avantageux, lors de l'étape (b), de ne pas modifier de manière drastique les conditions de température, de pression, de pH et de consistance entre le prétraitement à l'oxygène et le traitement au composé peroxydé.

L'étape (b) du procédé selon l'invention peut également contenir d'autres traitements. Toutefois, de bons résultats sont obtenus lorsque l'étape (b) ne comporte pas de lavage intermédiaire entre le prétraitement au moyen d'oxygène et le traitement au moyen d'un composé peroxydé. De bons résultats sont également obtenus lorsque l'étape (b) ne

comporte pas d'étape de décompression entre le prétraitement au moyen d'oxygène et le traitement au moyen d'un composé peroxydé. De préférence, l'étape (b) ne comporte ni de lavage intermédiaire ni de décompression intermédiaire. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'étape (b) ne comporte aucune étape intermédiaire entre le prétraitement au moyen d'oxygène et le traitement au moyen d'un composé peroxydé.

Par lavage, on entend désigner une étape dans laquelle le liquide de la suspension de pâte à papier est remplacé par un autre liquide qui ne contient pas d'agent de blanchiment.

L'étape (d) du procédé selon l'invention consiste à séparer la suspension de pâte à papier qui a été traitée dans l'étape (b) et recueillie dans l'étape (c), en deux parties, à savoir le liquide d'une part et la pâte à papier d'autre part. Cette séparation peut être réalisée par filtration de manière à modifier la consistance de la suspension de pâte à papier. Elle peut en variante être réalisée par lavage en remplaçant le liquide de la suspension par un autre liquide. Dans cette variante, la consistance de la suspension peut varier ou peut être maintenue constante. L'autre liquide est en général de l'eau fraîche non encore utilisée dans un quelconque traitement de pâte à papier.

L'étape (d) peut être réalisée dans tout appareil de lavage ou de mélange de pâtes à papier connu de l'homme du métier. Elle peut en particulier être réalisée sur un filtre rotatif ou dans une presse laveuse.

Le liquide séparé dans l'étape (d) contient des fragments de lignine, d'hemicellulose et de cellulose qui sont dissous lors des traitements de l'étape (b). Ces composés organiques solubles provoquent une augmentation de la demande chimique en oxygène du liquide et consommeraient une partie du composé peroxydé lorsque le liquide est utilisé dans un traitement subséquent de blanchiment et/ou de délignification au moyen d'un composé peroxydé.

Dans l'étape (e) du procédé selon l'invention on réutilise le liquide séparé de la suspension de la pâte à papier déjà traitée pour le mélanger avec une pâte à papier non encore traitée et pour ainsi former une suspension de pâte à papier à traiter. Le fait que le liquide recyclé est d'abord mis en contact avec l'oxygène dans le prétraitement à l'oxygène, dans lequel une grande partie des composés organiques solubles est décomposée, avant d'être utilisé dans le traitement au composé peroxydé, augmente l'efficacité de ce composé peroxydé et permet de maintenir un taux élevé de recyclage du liquide sans diminution de la performance au niveau de la délignification et/ou du blanchiment.

Un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention est schématisé dans la figure 1 dont la description suit. L'étape (a) du procédé selon l'invention est réalisée dans la cuve 1 qui est alimentée en suspension de pâte à papier via le conduit 2 et en liquide via le conduit 3. La suspension préparée dans la cuve 1 est transférée via le conduit 4 dans un premier récipient 5 dans lequel la suspension est soumise au prétraitement au moyen d'oxygène. Le conduit 4 est alimenté en oxygène, éventuellement en d'autres réactifs et éventuellement en vapeur d'eau via le conduit 6. La suspension prétraitée est soutirée du réacteur 5 via le conduit 7 et transférée dans un deuxième récipient 8. Dans ce deuxième récipient, la suspension prétraitée est soumise au traitement au moyen d'un composé peroxydé. Le composé peroxydé, éventuellement d'autres réactifs et éventuellement de la vapeur d'eau sont introduits dans le conduit 7 via le conduit 9. La suspension prétraitée à l'oxygène et traitée au composé peroxydé est alors soutirée du récipient 8 via le conduit 10 et transférée dans la cuve 11. Dans cet outil, une partie du liquide est séparé de la pâte à papier. Le liquide ainsi séparé est soutiré de la cuve 11 via le conduit 3, dont une partie est recyclée dans la cuve 1 pour préparer une autre suspension à traiter. Une partie du liquide recyclé peut être purgée via le conduit 12. La pâte à papier est soutirée de la cuve 11 via le conduit 13.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué à toute pâte à papier chimique vierge ou recyclée. Par pâte à papier chimique on entend les pâtes ayant subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques. On peut citer à titre d'exemples de réactifs chimiques le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate) ou le sulfite de magnésium, de calcium ou d'ammonium ou encore tout autre solvant organique.

L'exemple 1 dont la description suit illustre le procédé selon l'invention. L'exemple 2 est donné à titre de comparaison.

L'indice kappa a été mesuré selon la norme ISO R302 et la blancheur selon la norme ISO 3688.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

Une pâte à papier présentant une blancheur de départ de 46.8 °ISO et un indice kappa de 9.9 a été soumise à un traitement de blanchiment et de délignification O-PO avec recyclage de l'effluent du stade PO en amont du stade O.

L'étape O a été réalisée à 10 % de consistance, 6 bars de pression, une température de 100 °C pour une durée de 30 minutes et en ajoutant 1.5 % NaOH par rapport à la pâte sèche. Après une durée de 30 minutes, 2 % de peroxyde d'hydrogène a été ajouté à la pâte sans que la pâte a été dépressurisée et alors l'étape PO commence. La durée de l'étape PO a été fixée à 90 minutes. Après 90 minutes, la pâte sortant du stade PO a été filtrée et le filtrat a été remis sur une nouvelle pâte comme eau de dilution dans la préparation de la pâte pour le stade à l'oxygène.

Ce cycle a été repris un nombre de fois suffisant (6) pour arriver à un système stationnaire dans lequel la concentration des impuretés dans le filtrat du stade (PO) est stable. Ceci représente une simulation de laboratoire par un procédé batch d'un système continu de délignification avec recyclage de l'effluent.

Les résultats sont donnés dans tableau 1. Les valeurs obtenues avec de l'eau fraîche sont aussi reprises dans

tableau 1 à titre de comparaison.

Tableau 1

	Blancheur, °ISO	indice kappa
initial	46.8	9.9
O-PO avec de l'eau fraîche	78.3	2.0
O-PO avec de l'eau recyclée	77.5	2.2

Exemple 2 (donné à titre de comparaison)

Une pâte à papier présentant une blancheur de départ de 44.5 °ISO et un kappa de 7.8 a été soumise à un traitement de blanchiment et de délignification PO avec recyclage de l'effluent du stade PO en amont du stade PO.

L'étape PO a été réalisé à 12 % de consistance, 6 bar de pression, une température de 110 °C pour une durée de 60 minutes et en ajoutant 1.5 % NaOH et 2 % de peroxyde d'hydrogène par rapport à la pâte sèche. Après 60 minutes, la pâte sortant du stade PO a été filtrée et le filtrat a été remise sur une nouvelle pâte comme eau de dilution dans la préparation de la pâte pour le stade PO.

Ce cycle a été repris un nombre de fois suffisant (6) pour arriver à un système stationnaire dans lequel la concentration des impuretés dans le filtrat du stade (PO) est stable. Ceci représente une simulation de laboratoire par un procédé batch d'un système continu de délignification avec recyclage de l'effluent.

Les résultats sont donnés dans tableau 2. Les valeurs obtenues avec de l'eau fraîche sont aussi reprises dans tableau 2 à titre de comparaison.

Tableau 2

	Blancheur, °ISO	kappa
initial	44.5	7.8
PO avec de l'eau fraîche	75.6	4.4
PO avec de l'eau recyclée	70.8	5.1

Revendications

1. Procédé continu de délignification et/ou de blanchiment de pâte à papier chimique vierge ou recyclée selon lequel :

- (a) on prépare une suspension de pâte à papier,
- (b) on soumet la suspension à un prétraitement au moyen d'oxygène suivi d'un traitement au moyen d'un composé peroxydé,
- (c) on recueille une suspension de pâte à papier traitée,
- (d) on sépare au moins une partie du liquide de la suspension recueillie, et
- (e) on recycle au moins une partie du liquide séparé que l'on introduit dans l'étape (a) de préparation d'une suspension de pâte à papier.

2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel l'étape (b) ne comporte pas de lavage intermédiaire entre le prétraitement au moyen d'oxygène et le traitement au moyen d'un composé peroxydé.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, selon lequel l'étape (b) ne comporte pas d'étape intermédiaire de décompression entre le prétraitement au moyen d'oxygène et le traitement au moyen d'un composé peroxydé.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel le prétraitement au moyen d'oxygène est réalisé à un pH de 7 à 12, une température de 80 à 140 °C, une pression d'oxygène de 1 à 10 bars, une consistance de 8 à 35 % et pendant une durée de 5 à 120 min.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel le prétraitement au moyen d'oxygène est réalisé en présence de peroxyde d'hydrogène en une quantité inférieure ou égale à 2 % en poids par rapport à la pâte sèche.

EP 0 874 082 A1

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon lequel le traitement au moyen d'un composé peroxydé est un traitement au moyen de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, selon lequel le traitement au moyen d'un composé peroxydé est réalisé à une température de 80 à 140 °C, une pression de 1 à 10 bars, une consistance de 8 à 35 %, un pH de 7 à 12 et pendant une durée de 30 à 240 min, et le composé peroxydé est mis en oeuvre en une quantité inférieure ou égale à 8 % en poids par rapport à la pâte sèche.
8. Procédé selon la revendication 7, selon lequel le traitement au moyen d'un composé peroxydé est réalisé à une température de 100 à 120 °C, une pression de 2 à 8 bars, une consistance de 10 à 20 %, un pH de 9 à 12 et pendant une durée de 60 à 120 min, et le composé peroxydé est mis en oeuvre en une quantité de 1 à 2,5 % en poids par rapport à la pâte sèche.

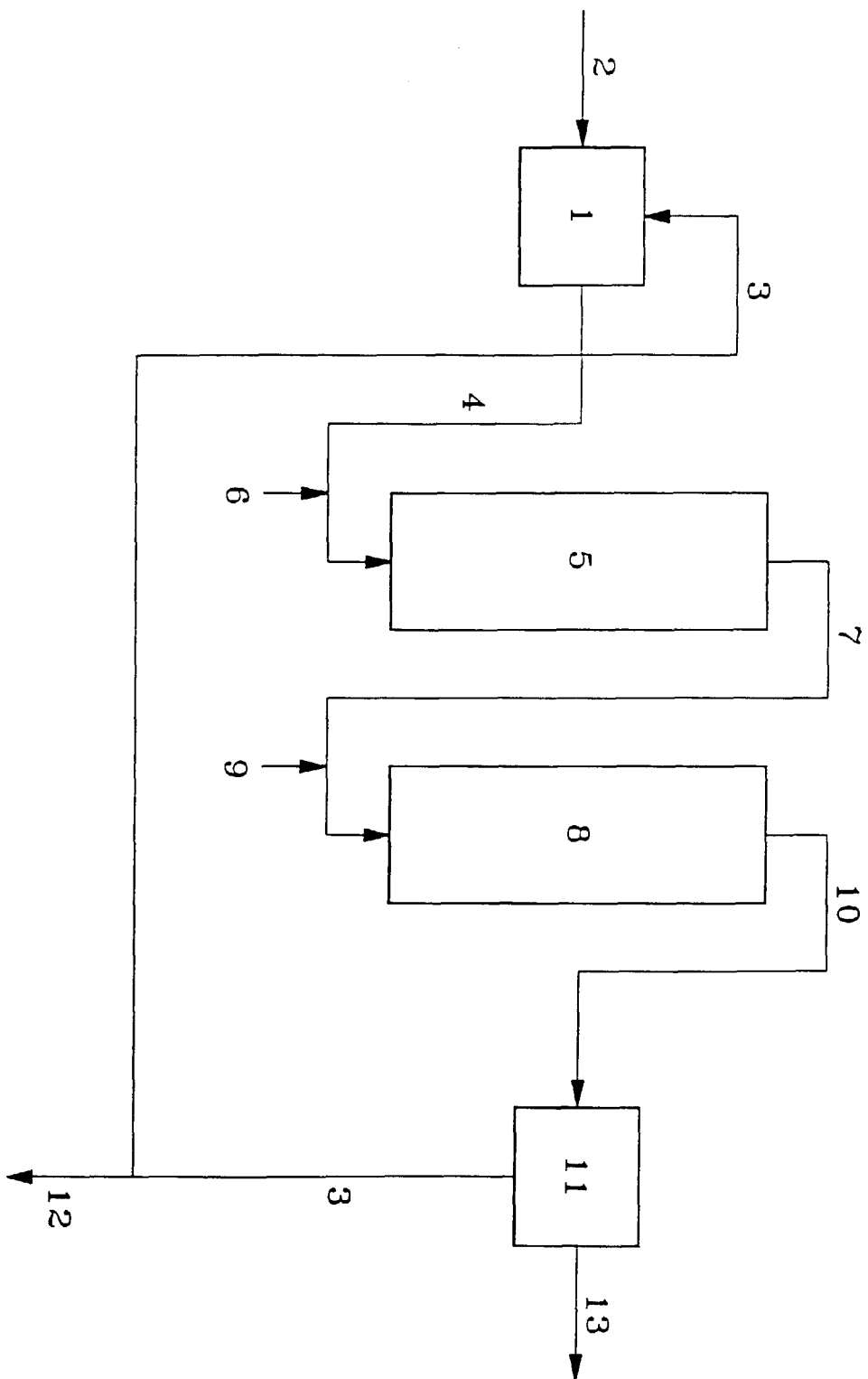


Fig. 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 20 1186

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.6)
X	EP 0 019 963 A (INTEROX SA) 10 décembre 1980 * page 2, ligne 14 - ligne 26 * * page 4, ligne 5 - page 6, ligne 7 *	1,2,4,6	D21C9/10 D21C9/147 D21C9/16
Y	----	1,3-7	
Y	EP 0 401 149 A (FMC CORP ; UNIV NORTH CAROLINA) 5 décembre 1990 * le document en entier *	1,3-7	
A	DE 20 40 763 A (KYMIN) 18 novembre 1971 * le document en entier *	1-8	
A	EP 0 171 575 A (DEGUSSA AG; PWA WALDHOF GMBH) 19 février 1986 * page 9, ligne 1 - ligne 12 * * page 4, ligne 4 - page 5, ligne 35 *	1,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			D21C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 juillet 1998	Examineur Bernardo Noriega, F
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C02)