



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2475689 A1 2003/08/28

(21) **2 475 689**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/02/13

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2003/08/28

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/08/10

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2003/000460

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2003/071024

(30) Priorité/Priority: 2002/02/18 (02/02062) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ D21C 5/02, C02F 1/78, D21C 9/153

(71) Demandeur/Applicant:

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE, FR

(72) Inventeur/Inventor:

TRICHET, ALAIN, FR

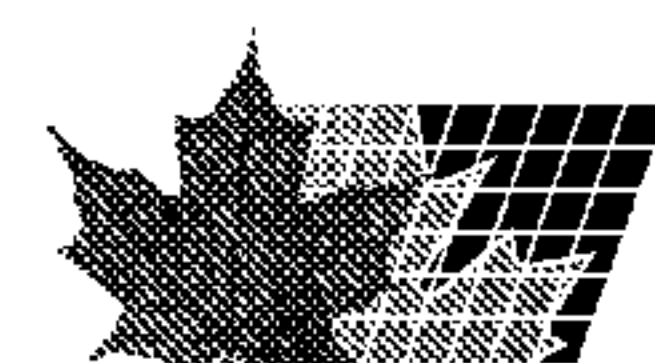
(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE PAPIERS USES PAR L'OZONE

(54) Title: METHOD FOR OZONE TREATMENT OF USED PAPER

(57) **Abrégé/Abstract:**

La demanderesse propose un nouveau procédé de traitement de papiers usés dans lequel, les papiers usés sont mis en pâte dans un milieu aqueux, la pâte est ensuite tamisée puis désencrée par flottation, le procédé comporte en outre une étape d'ozonation effectuée au plus tard avant l'étape de flottation.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
28 août 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/071024 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : D21C 5/02,
9/153, C02F 1/78(74) Mandataires : CONAN, Philippe etc.; L'Air Liquide, SA,
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/000460(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(22) Date de dépôt international :
13 février 2003 (13.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/02062 18 février 2002 (18.02.2002) FR(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : L'AIR
LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Cedex 07 (FR).Publiée :
— avec rapport de recherche internationale(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 25 mars 2004

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : TRICHET,
Alain [FR/FR]; 8, allée du Clos des Capucines, F-26120
Montelieu (FR).En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OZONE TREATMENT OF USED PAPER

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE PAPIERS USÉS PAR L'OZONE

(57) Abstract: The invention concerns a novel method for ozone treatment of used paper which consists in transforming used paper into pulp in an aqueous medium, screening then de-inking said paper by liquid flotation, the method further comprising an ozone treatment step carried out at latest prior to the liquid flotation step.

(57) Abrégé : La demanderesse propose un nouveau procédé de traitement de papiers usés dans lequel, les papiers usés sont mis en pâte dans un milieu aqueux, la pâte est ensuite tamisée puis désencrée par flottation, le procédé comporte en outre une étape d'ozonation effectuée au plus tard avant l'étape de flottation.



WO 2003/071024 A3

Procédé de traitement de papiers usés par l'ozone.

L'invention concerne un procédé de traitement de papiers usés.

Il existe actuellement une forte demande dans le monde pour le
5 recyclage des papiers usés, afin en particulier de limiter l'exploitation des forêts.
Les papiers usés sont récupérés et traités pour fabriquer de nouvelles feuilles de
papier ou de nouveaux emballages en papier ou cartons, par exemple.

Le procédé actuel de traitement des papiers usés en vue de leur
recyclage commence par une mise en pâte du papier récupéré à recycler.

10 Un ou plusieurs tamisages de cette pâte sont alors effectués pour éliminer
les particules grossières telles que les trombones, les agrafes, les particules
d'encres grossières, etc.

On procède ensuite à une ou plusieurs étapes de flottation pour éliminer
plus complètement l'encre ayant servi à imprimer les vieux papiers.

15 En effet, les papiers usés sont généralement imprimés. L'encre
d'impression est constituée de colorants organiques ou minéraux et de liants
organiques qui en séchant, emprisonnent les particules de colorants et les
maintiennent sur le papier.

Par ailleurs, les papiers usés sont souvent enduits de colles ou d'adhésifs,
20 par exemple des colles de reliure et des adhésifs assurant la fermeture des
enveloppes.

Les papiers usés sont également souillés, par de la nourriture et autres ;
la pâte à papier obtenue contient donc des micro-organismes tels que des
bactéries, des champignons, des levures, ainsi que des enzymes comme l'enzyme
25 catalase.

Pour permettre le recyclage de vieux papiers, il faut enlever tous les corps
étrangers, tels que les trombones, les agrafes, les traces de nourriture et autres,
éliminer l'encre d'impression et les colles et adhésifs ainsi que les micro-
organismes et en particulier l'enzyme catalase, ces derniers polluants les circuits
30 de l'installation dans laquelle les papiers sont traités.

A cet effet, à l'heure actuelle, on ajoute lors de la mise en pâte du papier
ou immédiatement après, différents produits chimiques. Ceci permet d'améliorer
les résultats des différentes étapes.

On introduit en particulier de la soude pour faire gonfler les fibres de
35 papier et permettre une meilleure séparation des solides. Du peroxyde

d'hydrogène et/ou des produits chlorés oxydants sont aussi ajoutés pour détruire les micro-organismes et pour améliorer le désencrage. Des complexants, tels que le silicate de sodium, dont le mode d'action est mal connu sont également ajoutés pour faciliter encore plus le désencrage. Ils forment des complexes avec les liants et colorants qui sont alors plus facilement éliminés.

Le peroxyde d'hydrogène et/ou les produits chlorés ont pour fonction non seulement de détruire les micro-organismes contenus dans la pâte mais également de purifier les circuits de l'installation. Cependant, le peroxyde d'hydrogène étant détruit par l'enzyme catalase présente dans la pâte à papier, cela entraîne des surconsommations importantes de ce composé lors des blanchiments.

Une fois ces étapes de mise en pâte, tamisages et flottations effectuées, il peut encore rester de très fines particules d'encre dans la pâte à papier.

On procède alors à une série de malaxages suivis de flottations de la pâte, pour éliminer mécaniquement les fines particules d'encre ou au moins les enrober dans la masse de la pâte à papier de façon à obtenir une "blancheur" homogène.

Les papiers usés à recycler sont en général constitués d'un mélange de papiers de natures différentes : journaux, papiers glacés, revues ou papiers de plus haute qualité.

Les différences de qualité des papiers font que, une fois les étapes de traitement précédentes effectuées, on obtient une pâte à papier apte à donner un papier dont la "blancheur" peut ne pas être satisfaisante pour l'utilisation finale.

On peut dans ce cas mettre en œuvre une étape de blanchiment de la pâte obtenue. Cette étape de blanchiment est effectuée, comme pour les pâtes à papier neuves, par traitement avec des oxydants tels que du peroxyde d'hydrogène ou des produits chlorés ou avec des réducteurs tels que la dithionite de sodium.

Les papiers usés peuvent par ailleurs contenir des papiers ayant été traités avec des azurants optiques (les azurants optiques sont des composés fluorescents faisant paraître, grâce à un phénomène optique, le papier plus blanc) ces composés fluorescents ont été soupçonnés d'être cancérigènes ; on peut donc vouloir procéder à une défluorescence de la pâte à papier, et là encore, on utilise le peroxyde d'hydrogène.

La pâte à papier est ensuite transformée en feuilles de papier par des procédés connus.

Il est connu d'utiliser l'ozone pour le traitement des papiers usés. Cependant, les traitements à l'ozone sont effectués après les étapes de flottation, c'est-à-dire lors des étapes éventuelles de blanchiment et de défluorescence. De plus, l'ozone y est toujours utilisé en complément d'autres produits chimiques, à savoir le peroxyde d'hydrogène, les produits chlorés, la soude, et les agents complexants déjà présents dans le procédé.

Le procédé de l'art antérieur, dans ces différentes variantes, présente des inconvénients.

Tout d'abord, ce procédé est très polluant en raison des nombreux produits chimiques utilisés qui se retrouvent dans les effluents rejetés par les usines de traitement de papiers usés.

Par ailleurs, il y a une surconsommation importante, dans ce procédé, de peroxyde d'hydrogène en raison de la présence de l'enzyme catalase et parfois de métaux qui dégradent le peroxyde d'hydrogène.

Enfin, l'étape de flottation aux fins de désencrage peut ne pas être suffisante, et comme on l'a vu, il est alors nécessaire de mettre en œuvre plusieurs étapes de malaxage suivies d'étapes de flottation pour le parfaire.

Il faut ici insister sur la distinction entre : l'étape de désencrage, qui vise à éliminer l'encre d'impression présente sur les papiers usés à traiter et permet d'obtenir une blancheur correspondante proche de celles des papiers d'origine et l'étape de blanchiment proprement dite qui est pratiquée aussi bien sur les pâtes issues des papiers usés que sur des pâtes à papier neuves, c'est-à-dire obtenues directement à partir de cellulose. Le blanchiment en tant que tel consiste à éliminer la lignine présente dans la pâte à papier (neuve ou recyclée). L'étape de désencrage n'a pas lieu d'être mise en œuvre dans le cas des pâtes à papier neuves.

L'invention vise à pallier les inconvénients du procédé de l'art antérieur en proposant un procédé de traitement des papiers usés qui permet de réduire ou même éliminer la surconsommation du peroxyde d'hydrogène et d'améliorer le désencrage. Ceci permet un procédé de traitement plus court comportant moins ou pas d'étapes de malaxage suivies d'étapes de flottation destinées à parfaire le désencrage.

L'invention propose, en outre, dans une variante, un procédé de traitement des vieux papiers qui permet de diminuer de façon significative la pollution des effluents rejetés par les usines de traitement.

A cet effet, l'invention propose un procédé de traitement de papiers usés du type comprenant les étapes successives de : a) mise en pâte des papiers usés dans un milieu aqueux, b) au moins un tamisage pour éliminer des particules grossières, c) au moins une flottation pour désencrer la pâte, caractérisé en ce qu'il comporte de plus une étape d) d'ozonation effectuée au plus tard avant l'étape c) de flottation.

Avantageusement, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre à une consistance de la pâte de papiers usés comprise entre 0,5 et 5 %.

De préférence, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre à une consistance de la pâte de papiers usés de 0,5 à 3 %.

Selon un mode de mise en œuvre préférée du procédé de l'invention les étapes a), b), c) et d) sont mises en œuvre dans de l'eau, sans ajout de produits chimiques autres que l'ozone à l'étape d).

Selon un autre mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention les étapes a), b), c) et d) sont mises en œuvre en présence de soude, de peroxyde de d'hydrogène et/ou produits chlorés, de silicate de sodium et/ou de complexants.

Dans ces deux modes de mise en œuvre, l'étape d) est de préférence mise en œuvre après l'étape b) de tamisage.

Avantageusement, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans un contacteur tubulaire biphasique du type gaz-liquide.

Dans ce cas, selon une première variante, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans le contacteur tubulaire fonctionnant en régime à vagues.

Selon une deuxième variante, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans le contacteur tubulaire fonctionnant en régime à bouchons.

De préférence, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre avec un mélange gazeux air-ozone ou oxygène-ozone comprenant entre 50 et 200 g d'ozone par m³ de mélange gazeux.

Avantageusement, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans un contacteur tubulaire biphasique gaz-liquide dans lequel l'ozone est introduit sous la forme d'un mélange gazeux air-ozone ou oxygène-ozone à une vitesse supérieure à 0,5 m/s et inférieure ou égale à 10 m/s pendant que la pâte de

papiers usés est introduite à une vitesse supérieure à 0,5 m/s et inférieure ou égale à 10 m/s.

Cependant, le plus avantageusement, l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans un contacteur tubulaire biphasique dans lequel l'ozone est introduit
5 sous la forme d'un mélange gazeux air-ozone ou oxygène-ozone à une vitesse comprise entre 0,5 et 2 m/s pendant que la pâte de papiers usés est introduite à une vitesse comprise entre 0,5 et 2 m/s.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres détails, avantages, et caractéristiques de celle-ci apparaîtront mieux à la lecture de la description qui
10 suit, faite en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 représente schématiquement une vue agrandie d'une particule d'encre d'impression liée à la surface d'un papier usé,
- la figure 2 représente schématiquement une vue agrandie de la particule d'encre de la figure 1, à la même échelle, après l'étape de désencrage du
15 procédé de l'art antérieur,
- la figure 3 représente schématiquement une vue agrandie de la particule d'encre de la figure 1, à la même échelle, après l'étape de désencrage du procédé de l'invention.
- la figure 4 représente schématiquement une vue en coupe d'un contacteur
20 tubulaire biphasique gaz-liquide en régime ségrégé,
- la figure 5 représente schématiquement une vue en coupe d'un contacteur tubulaire biphasique liquide-gaz en régime à vagues,
- la figure 6 représente schématiquement une vue en coupe d'un contacteur tubulaire biphasique gaz-liquide en régime à bouchons,
- 25 - la figure 7 représente schématiquement une vue en coupe d'un contacteur tubulaire biphasique gaz-liquide en régime à bulles dispersées,
- la figure 8 représente sous la forme de graphes à barres le nombre de points d'encre restants, en fonction de leurs tailles, dans une pâte de papiers usés après l'étape de tamisage (figure 8A), l'étape d'ozonation (figure 8B), et l'étape de
30 flottation (figure 8C), selon un premier mode de mise en œuvre du procédé de l'invention, et
- la figure 9 représente sous la forme de graphes à barres le nombre et la taille des points d'encre restants dans une pâte de papier usés après l'étape de tamisage (figure 9A), de flottation (figure 9B) et d'ozonation (figure 9C), mises
35 en œuvre selon le procédé de l'art antérieur.

Le procédé de traitement de papiers usés à recycler selon l'invention comprend, comme le procédé de traitement des papiers usés de l'art antérieur, une étape de mise en pâte de la masse de papiers à recycler dans un milieu aqueux. La pâte à papier subit ensuite plusieurs étapes de séparation solide-
5 solide afin d'éliminer les éléments indésirables tels que les trombones, les agrafes, les particules d'encre grossières.

A cet effet, on procède à au moins une étape de tamisage.

Ensuite, une ou plusieurs étapes de flottation permettent d'éliminer les particules d'encre très fines.

10 Dans le procédé de l'art antérieur, ces étapes sont mises en œuvre dans un milieu aqueux en présence de soude pour ajuster le pH et faire gonfler les fibres du papier dans le but de permettre un détachement plus aisé des particules d'encre et des autres impuretés, de peroxyde d'hydrogène et/ou d'hypochlorite de sodium dans le but de faciliter l'élimination des particules
15 d'encre, éliminer les micro-organismes, tels que les bactéries, les champignons et les levures ainsi que les enzymes tels que l'enzyme catalase afin d'assainir non seulement la pâte elle-même mais également les circuits de l'installation dans laquelle le procédé est mis en œuvre. On ajoute également des agents complexants tels que le silicate de sodium pour complexer les métaux, provenant
20 par exemple des colorants des encres d'impression afin de pouvoir les éliminer ensuite avec le peroxyde d'hydrogène ou les produits chlorés déjà cités. On peut ajouter tout autre produit chimique, comme connu dans l'art.

Le procédé de traitement des papiers usés de l'invention diffère du procédé de l'art antérieur en ce qu'au plus tard avant les étapes de flottation, on
25 met en œuvre une étape d'ozonation de la pâte à papier.

Cette étape d'ozonation permet d'améliorer l'efficacité des étapes de flottation pour le désencrage de la pâte à papier, de plus elle détruit les micro-organismes et surtout l'enzyme catalase.

Ainsi, l'étape de désencrage par flottation étant rendue plus efficace, le
30 nombre et la durée des étapes de traitement ultérieur destinées à parfaire le désencrage, par exemple en mettant en œuvre une série de malaxages suivis de flottations, sont réduits par rapport à l'art antérieur ou même supprimés.

De plus, l'ozone détruisant l'enzyme catalase qui diminue l'activité du peroxyde d'hydrogène, il n'y a plus surconsommation de peroxyde d'hydrogène

dans les cas où l'on maintiendrait l'étape de traitement par le peroxyde d'hydrogène.

La grande réactivité de l'ozone lui permet de dégrader les produits insaturés dont sont imprégnés les vieux papiers.

5 On trouve ainsi les produits suivants riches en groupement insaturés et aromatiques :

- des colorants, en particulier des encres d'impression,
- des azurants optiques pour améliorer la blancheur des papiers,
- des colles, communément appelées dans l'art « stickies », qui sont présentes,
- 10 par exemple en tant que colle pour la reliure par exemple des blocs de papier ou en tant qu'adhésif pour les enveloppes, et
- des liants des encres permettant de fixer les colorants d'impression sur le papier, lorsque celui ci est séché.

15 Tous ces produits sont aisément dégradés par l'ozone en milieu aqueux ou dans un autre solvant.

Bien que le produit insaturé le plus important dans les produits à traiter soit souvent la lignine sous différentes formes, il est important de noter ici que l'ozone utilisé dans le procédé de l'invention le sera pour réagir avec les produits insaturés imprégnant les papiers usés et peu avec la lignine présente car celle-ci

20 est "recouverte" par ces produits et d'autres tels que des charges minérales.

La destruction par l'ozone de ces produits imprégnés à la surface des fibres entraîne de fait des modifications des propriétés de mouillabilité des fibres papetières. Il apparaît dès lors des modifications importantes lors de la flottation des encres et des charges.

25 En effet, les encres d'impression sont constituées, à l'état liquide, de particules de carbone ou d'un autre colorant dispersées dans un liant liquide. Lorsque le liant sèche, il enrobe les particules de carbone ou autres et les fixe à la surface de la feuille de papier.

La figure 1 représente schématiquement une vue agrandie en coupe d'une

30 particule d'encre d'impression séchée à la surface du papier. La particule de carbone 2 est enveloppée et liée à la surface du papier 3 par le liant 1 séché.

La figure 2 représente une vue en coupe schématique de la particule d'encre de la figure 1, à la même échelle, après les étapes de mise en pâte, de tamisage et de flottation selon le procédé de l'art antérieur. Comme on le voit sur

la figure 2, la particule de carbone 2 est toujours enrobée et liée à la surface du papier 3 par le liant 1' qui a diminué d'épaisseur.

Ainsi, dans l'art antérieur, il faut séparer, par action mécanique, c'est-à-dire par un malaxage, le liant 1' de la surface du papier 3 pour libérer la particule de carbone 2 et ensuite procéder à une étape de flottation pour éliminer les particules de liant et de carbone de la pâte à papier.

Lorsque le procédé de l'invention est appliqué, c'est-à-dire lorsque l'étape d'ozonation a été mise en œuvre avant l'étape de flottation, il reste moins de particules d'encre adhérant à la surface du papier. Cependant, si on considère les particules d'encre qui adhèrent encore à la surface du papier, pour chacune de ces particules d'encre, comme on le voit sur la figure 3, qui est une vue en coupe schématique de la même particule d'encre que celle représentée en figure 1, à la même échelle, mais après les étapes de flottation pour désencrage selon le procédé de l'invention, le liant 1'' est plus fortement dégradé et enrobe "moins bien" la particule de carbone 2.

L'action mécanique nécessaire pour détacher cette particule d'encre 2, de la surface du papier 3 sera moindre que celle nécessaire pour séparer la particule d'encre 2 représentée en figure 2. Le nombre d'étapes de malaxage-flottation nécessaires pour désencrer totalement le papier à recycler selon le procédé de l'invention sera moindre.

De plus, l'ozone détruit les micro-organismes et surtout l'enzyme catalase. Comme l'enzyme catalase détruit l'activité du peroxyde d'hydrogène utilisé dans le procédé de l'art antérieur, cela permet une utilisation plus efficace du peroxyde d'hydrogène. Sa surconsommation est diminuée, elle peut même être nulle pour certaines utilisations finales du papier.

L'ozone permet aussi d'assainir les circuits de l'installation dans laquelle le procédé de traitement des papiers usés est mis en œuvre.

On a en outre découvert de manière surprenante que l'ozone peut être utilisé sans ajout d'aucun des réactifs communément utilisés dans le procédé de l'art antérieur.

Le procédé de l'invention, dans un mode de mise en œuvre particulièrement avantageux consiste donc à mettre en pâte la masse de papier à recycler, dans de l'eau, à procéder aux étapes de séparation solide-solide par tamisage puis aux étapes de flottation, toujours uniquement dans l'eau et sans

ajout d'aucun réactif, à condition que l'on mette en oeuvre, au plus tard avant les étapes de flottation, une étape d'ozonation.

Ce procédé utilisant uniquement de l'ozone sans autres réactifs chimiques présente de grands avantages, sa simplicité et son économie, de plus, il s'agit là
5 d'un procédé de traitement de papiers usés dont les effluents sont très peu polluants.

Dans les deux modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'étape d'ozonation doit être réalisée au plus tard avant l'étape de flottation pour désencrage. Elle peut être réalisée, avant, pendant ou juste après l'étape de mise
10 en pâte ou après l'étape de tamisage.

De préférence, elle sera réalisée après l'étape de tamisage afin de permettre un bon contact entre l'ozone et la pâte à traiter, pour une plus grande efficacité de l'ozone ; les particules grossières et les éléments indésirables peuvent être facilement éliminés par le tamisage, l'ozone est donc utilisée plus
15 efficacement et sans surconsommation pour éliminer les particules d'encre fines, purifier les circuits de l'installation et/ou réagir avec certains additifs.

L'efficacité et l'étendue de la dégradation des produits à éliminer dans les papiers usés pour une même durée de mise en contact dépendent de l'étendue et de l'efficacité de la mise en contact de l'ozone avec les produits à dégrader.
20 Autrement dit, l'efficacité de la réaction d'ozonation dépend de la vitesse de dissolution de l'ozone dans la pâte à papier.

Comme il a été dit précédemment, l'ozone a déjà été utilisé dans les procédés de fabrication de pâtes à papier pour blanchir les pâtes vierges. A l'heure actuelle, ces procédés d'ozonation, se déroulent à une concentration en
25 solides comprise entre 8 et 40 g de solides pour 100 g de pâte.

Les pâtes à papier sont assimilables à un milieu liquide, en général un milieu aqueux, dans lequel des particules solides sont en suspension.

Lors de la réaction d'ozonation, on est alors dans le cas d'un mélange biphasique : une phase gaz et une phase liquide contenant des solides. La
30 réaction chimique d'ozonation étant rapide, il est nécessaire d'avoir une vitesse de dissolution du gaz très rapide dans la phase liquide contenant des solides pour que l'ozone réagisse avec les solides.

Lorsque l'on travaille à pression atmosphérique, du fait de la forte concentration en solides de la pâte et de la grande réactivité de l'ozone, des
35 risques de traitement hétérogènes existent. Un autre procédé propose alors,

pour augmenter la vitesse de dissolution de l'ozone dans la phase liquide-solide, de conduire la réaction d'ozonation sous pression dans des appareils de type pompes centrifuges, ce qui nécessite de comprimer l'ozone.

5 Ceci entraîne des problèmes déjà évoqués, à savoir le fait que la fibre papetière est soumise à des contraintes mécaniques importantes qui peuvent la détériorer et la nécessité de comprimer l'ozone qui entraîne l'utilisation de compresseurs coûteux à l'achat et à l'entretien.

10 On a maintenant découvert que tous ces inconvénients étaient surmontés lorsqu'on mettait en œuvre l'étape d'ozonation sur des pâtes à papier de basses ou très basses consistances.

Dans ce qui précède et dans ce qui suit, les termes "pâte à papier de basse consistance" désignent une pâte à papier dont la concentration en papier est comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au poids total de la pâte.

15 Dans ce qui précède et dans ce qui suit, les termes "pâte à papier de très basse consistance" désignent une pâte à papier dont la concentration en papier est d'environ 1 % en poids par rapport au poids total de la pâte. Pour de telles pâtes, il est possible d'utiliser des contacteurs tubulaires biphasiques gaz-liquide permettant d'obtenir des valeurs très élevées de vitesse de dissolution du gaz dans la pâte à papier.

20 L'invention propose de mettre en œuvre l'étape d'ozonation dans un contacteur tubulaire biphasique du type gaz-liquide et d'introduire la pâte à papier à basse ou très basse consistance.

25 Le contacteur tubulaire pour la mise en œuvre du procédé de l'invention peut être un contacteur tubulaire horizontal ou vertical fonctionnant à co-courant de phase liquide contenant des solides.

Le gaz peut être introduit par un simple tuyau ou par un système plus sophistiqué, par exemple un mélangeur statique.

30 La vitesse de dissolution de l'ozone dans la pâte à papier est fonction des coefficients de transfert de masse gaz-liquide et plus particulièrement de l'aire interfaciale entre les deux phases.

Le but est ici d'obtenir une bonne émulsion gaz-pâte.

Selon les vitesses d'introduction respectives du gaz et de la pâte, le réacteur fonctionnera en régime ségrégué, en régime à vagues, en régime à bouchons ou en régime à bulles dispersées.

La figure 4 représente une coupe schématique d'un contacteur tubulaire T horizontal fonctionnant en régime ségrégé dans lequel la phase gazeuse est notée 4 et la pâte est notée 6. En figure 4, l'aire interfaciale est représentée par la surface de contact 5 entre la phase gazeuse 4 et la pâte 6.

5 Cette surface de contact 5, lorsque le contacteur tubulaire T est en régime ségrégé, comme représenté en figure 4, est assimilable à une surface plane.

Dans ce cas, l'aire interfaciale correspondant à la surface de contact 5 est moins importante que dans les cas représentés aux figures 5 à 7 qui seront
10 discutés ci-après. Pour cette raison, la vitesse de dissolution de l'ozone est moins favorable.

Un tel régime ségrégé est obtenu lorsque les vitesses respectives d'introduction de la phase gazeuse et de la pâte sont inférieures à 1 m/s, plus particulièrement supérieures à 0,5 m/s et inférieures à 1 m/s.

15 La surface de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide contenant des solides est améliorée lorsque, le contacteur T fonctionne en régimes à vagues, comme représenté en figure 5.

Comme on le voit en figure 5, la surface de contact notée 5' entre la phase gazeuse 4 et la pâte, forme des vagues. Elle est augmentée dans ce
20 domaine. La dissolution du gaz se fait donc plus rapidement dans ce cas que dans le cas représenté en figure 4, c'est-à-dire en régime ségrégé.

La vitesse de dissolution de l'ozone, et donc de la réaction de l'ozone avec la pâte, est encore améliorée lorsque, comme représenté en figure 6, le contacteur tubulaire T fonctionne en régime à bouchons. Comme on le voit en
25 figure 6, lorsque le contacteur tubulaire T fonctionne en régime à bouchons, la pâte 6 est animée d'un mouvement qui lui fait toucher les deux parois horizontales internes du contacteur.

La phase gazeuse 4 a donc une surface de contact notée 5'' élevée avec la pâte 6 lorsque le contacteur fonctionne en un tel régime à bouchons.

30 Le contacteur T fonctionne en régime à vagues ou en régime à bouchons lorsque les vitesses respectives d'introduction de la phase gazeuse et de la pâte sont comprises entre 1 et 2 m/s.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le contacteur est en régime d'écoulement à bulles dispersées, comme montré en figure 7. Dans ce cas, la

pâte 6 forme des bulles qui sont dispersées dans la phase gazeuse 1 et la surface de contact 5'' entre la phase gazeuse 4 et la pâte 6 est très élevée.

Un tel régime à bulles dispersées est obtenu pour des vitesses d'introduction respectives du gaz et de la pâte supérieures à 2 m/s et pouvant aller jusqu'à 10 m/s.

Cependant, pour obtenir un tel fonctionnement en régime à bulles dispersées, il est nécessaire d'utiliser des pressions de gaz très élevées et cela n'est pas préférable dans le procédé de l'invention, car il faut utiliser un compresseur de gaz avec les coûts d'achat et d'entretien associés. De plus, l'inconvénient lié aux contraintes mécaniques exercées sur la pâte, et en particulier sur la fibre papetière, se retrouve ici.

Donc, pour les raisons exposées ci-dessus, bien que l'étape d'ozonation puisse être mise en œuvre dans le contacteur T fonctionnant en régime ségrégé, en régime à vagues, en régime à bouchons ou en régime à bulles dispersées, elle sera de préférence mise en œuvre en régime à vagues ou en régime à bouchons, c'est-à-dire avec des vitesses d'introduction du gaz comprises entre 0,5 et 2 m/s et des vitesses d'introduction de la pâte comprises entre 0,5 et 2 m/s.

Les vitesses d'introduction citées ci-dessus et dans ce qui suit sont les vitesses obtenues lorsque le contacteur T est vide. Autrement dit, on calculera le débit d'introduction du gaz en fonction de la section interne du contacteur utilisé de manière à obtenir une vitesse d'introduction de gaz comprise entre 0,5 et 2 m/s lorsque le contacteur ne contient pas de pâte.

De la même façon, la vitesse d'introduction de la pâte sera calculée en fonction de son débit d'introduction dans le contacteur vide et en fonction de la section interne du contacteur.

Pour obtenir une vitesse de réaction importante, il est avantageux d'utiliser un mélange gazeux contenant de l'ozone à forte concentration dans un gaz porteur tel que par exemple l'air. En effet, comme on l'a déjà dit, l'ozone est très réactif et les quantités d'ozone à consommer sont en général faibles. A titre d'exemple, dans le cas des pâtes à papier, elles sont inférieures à 20 kg/t de pâtes.

Ainsi, on a déterminé qu'un mélange gazeux ozone-air contenant entre 50 et 200 g d'ozone par m³ de mélange gazeux est tout à fait approprié.

Cependant, un mélange gazeux oxygène-ozone ou azote-ozone ou tout autre mélange d'ozone dans un gaz porteur compatible avec l'ozone pourra également être utilisé.

- 5 Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va en décrire maintenant plusieurs exemples de mis en œuvre. Ces exemples sont donnés à titre purement illustratifs et non limitatifs.

10 **EXEMPLE 1 : Traitement de papiers usés selon le procédé de l'invention en présence des réactifs habituels**

Etape de mise en pâte

- 15 1,5 kg de vieux papiers constitués d'un mélange de vieux journaux et de magazines sont mélangés avec 13,5 l d'eau et les quantités habituelles de l'art antérieur de peroxyde d'hydrogène, de soude et de silicate de sodium.

 Le mélange est agité dans un pulpeur commercialisé par la société Lamort pendant 20 min. Le pH est alors voisin de 10,5.

20 Etape de tamisage

 La pâte à papier obtenue est ensuite tamisée à travers des tamis, selon les procédés habituels à la profession.

25 Etape d'ozonation

- L'ozonation est conduite à une consistance de 3 % dans un réacteur en verre, l'ozone est introduit sous la forme d'un mélange gazeux oxygène-ozone contenant 150 g d'ozone par m³ de mélange gazeux, jusqu'à ce que 10 kg
30 d'ozone par tonne de papiers secs soient consommés.

Etape de flottation

La pâte obtenue est diluée à une consistance de 1 % puis transférée dans une cellule de flottation du type Lamort. La flottation est effectuée pendant 6 min puis prolongée de 4 min. On ajoute un agent moussant.

Au cours de toutes ces étapes la température est restée voisine de 40°C.

5 Après chaque étape, un échantillon de pâte a été prélevé et transformé en une feuille de papier. On a mesuré la blancheur de cette feuille de papier avec UV selon la norme ISO (2420).

10 La fluorescence des pâtes est mesurée selon une méthode identique, en intercalant dans le trajet optique un filtre éliminant les UV (application du mode opératoire décrit dans « TAPPI T 452 appendix C »). Les résultats sont donnés au tableau 1 ci-après :

TABLEAU 1

Etape	BL iso % avec UV	BL iso % sans UV	Fluorescence %
Après tamisage	61,9	57,3	4,6
Après ozonation	59,2	59,7	-0,4
Après flottation	65	65,2	-0,2

15

Les résultats de tableau 1 montrent que lorsque le procédé de l'invention selon sa première variante, c'est-à-dire comprenant une étape d'ozonation, est mis en œuvre avec les réactifs chimiques habituels à la profession la feuille de papier obtenue au final a une blancheur améliorée et une fluorescence diminuée.

20 On a également mesuré sur chaque feuille le nombre et la taille des points noirs par m² de surface.

Les résultats sont montrés à la figure 8.

25 Comme on le voit d'après la figure 8, avec le procédé de l'invention selon sa première variante, le nombre de points noirs, restants après la flottation est très faible.

Ceci signifie que l'étape d'ozonation, lorsqu'elle est introduite avant la flottation améliore l'efficacité de l'étape de flottation elle-même, c'est-à-dire du désencrage.

Le nombre de points noirs par m² ainsi que la taille en microns de ces points noirs ont été par analyse d'images.

EXEMPLE 2 : Mise en œuvre du procédé de l'invention sans ajout d'aucun autre réactif chimique que l'ozone

On a procédé comme dans l'exemple 1 mais sans ajouter de peroxyde d'hydrogène, de soude et de silicate de sodium. Le pH est voisin de 7,5.

Les mêmes mesures de blancheur avec UV et sans UV ainsi que de fluorescence ont été effectuées sur les feuilles de papier obtenues après les opérations de tamisage, d'ozonation et de flottation, respectivement.

Les résultats sont donnés au tableau 2 ci-après :

TABLEAU 2

Etape	BL iso % avec UV	BL iso % sans UV	Fluorescence %
Après tamisage	58	54	4
Après ozonation	54	53,4	-0,2
Après flottation	58,6	56,5	0,7

Là encore, on constate une nette diminution de la fluorescence et une nette augmentation de la blancheur.

EXEMPLE COMPARATIF 3

A titre de comparaison, on a mis en œuvre le procédé de l'art antérieur, dans lequel l'ozonation est conduite après l'étape de flottation. Pour ce faire, on a

procédé de la même façon qu'à l'exemple 1 mais en procédant à l'étape d'ozonation seulement après l'étape de flottation.

On a mesuré la blancheur avec et sans UV, la fluorescence et nombre de points noirs par m² de feuilles de papier obtenues par ce procédé ainsi que leur
5 taille en microns, sur chaque feuille de papier obtenue après l'étape de tamisage, après l'étape de flottation et après l'étape d'ozonation.

Les résultats des mesures de blancheur avec et sans UV et de fluorescence sont donnés au tableau 3 ci-après :

10

TABLEAU 3

Etape	BL iso % avec UV	BL iso % sans UV	Fluorescence %
Après tamisage	61,9	57,3	4,6
Après flottation	67,1	62	5,1
Après ozonation	66,9	62,1	4,8

Les résultats du tableau 3 montrent, lorsqu'ils sont comparés aux
15 résultats des mesures de blancheur avec et sans UV et de fluorescence effectuées sur les feuilles de papier obtenues à l'exemple 1, qu'avec le procédé de l'invention, on obtient des feuilles de papier ayant au final une blancheur plus élevée et une fluorescence plus faible dans le cas des feuilles traitées selon le procédé de l'invention que dans le cas du procédé de l'art antérieur.

20 Les résultats des mesures du nombre de points noirs par m² présents sur les feuilles de papier obtenues selon le procédé de l'art antérieur tel que décrit dans le présent exemple ainsi que leurs tailles sont donnés en figure 9.

En comparant les résultats de ces mesures à ceux obtenus avec le procédé de l'invention tel que décrit à l'exemple 1, on constate que le procédé de
25 l'invention permet un meilleur désencrage que le procédé de l'art antérieur.

EXEMPLE COMPARATIF 4

On a procédé comme à l'exemple 2, sans ajout d'aucun réactif chimique
5 autre que l'ozone mais en mettant en œuvre l'étape d'ozonation après l'étape de flottation.

La blancheur avec et sans UV ainsi que la fluorescence des feuilles de papier obtenues avec les pâtes obtenues après le tamisage, après la flottation et après l'ozonation sont données au tableau 4 ci-après :

10

TABLEAU 4

Etape	BL iso % avec UV	BL iso % sans UV	Fluorescence %
Après tamisage	57,9	54	3,9
Après flottation	60,4	56,1	4,3
Après ozonation	54,7	53,6	1,3

En comparant les résultats des mesures données au tableau 4 ci-dessus
15 avec ceux des mesures données au tableau 2 de l'exemple 2, on constate qu'en mettant en œuvre le procédé de l'invention sans ajout d'aucun réactif autre que l'ozone, on obtient, avec le procédé de l'invention une meilleure blancheur avec UV et une meilleure défluorescence de la pâte à papier obtenue à partir des papiers UV.

20

EXEMPLE 5

On a reproduit l'essai de l'exemple 2 en utilisant un contacteur tubulaire horizontal en acier inox ayant un diamètre interne de 4,5 cm et une longueur de
25 100 m alimenté avec une pâte de papiers usés ayant une consistance de 2,5 %.

Le débit d'introduction de la pâte à papier est choisi de manière à obtenir des vitesses de pâte (dans contacteur vide) comprises entre 1 et 2 m/s.

Les mêmes vitesses sont utilisées pour le mélange gazeux constitué par un mélange d'oxygène et d'ozone ayant une teneur en ozone de 100 g/m³ de mélange.

Dans ces conditions, les pertes de charge sont de 2 à 3 bars.

5 La capacité de transfert de l'ozone est alors de 1,5 à 3 kg/t de pâtes pour un temps de séjour d'une minute et demi.

Les mêmes résultats qu'à l'exemple 2 ont été obtenus.

10 Toutes ces mesures montrent que le procédé de l'invention permet d'obtenir des feuilles de papier recyclé présentant une meilleure blancheur, une meilleure défluorescence et un meilleur désencrage, avec moins d'étapes de traitement ultérieur, sans surconsommation de peroxyde d'hydrogène, et même sans ajout d'aucun réactif autre que l'ozone, que ceux obtenus selon l'art antérieur.

15

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et illustrés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

20 Au contraire, l'invention comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont effectuées suivant son esprit.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de papiers usés du type comprenant les étapes successives de :
 - 5 a) mise en pâte des papiers usés dans un milieu aqueux,
 - b) au moins un tamisage de la pâte pour éliminer des particules grossières,
 - c) au moins une flottation pour désencrer la pâte,caractérisé en ce qu'il comporte de plus une étape d) d'ozonation effectuée au plus tard avant l'étape c) de flottation.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre à une consistance de la pâte de papiers usés comprise entre 0,5 et 5 %.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre à une consistance de la pâte de papiers usés
15 comprise entre 0,5 et 3 %.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les étapes a), b), c) et d) sont mises en œuvre dans de l'eau, sans ajout de produits chimiques autres que l'ozone à l'étape d).
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé
20 en ce que les étapes a), b), c) et d) sont mises en œuvre en présence de soude NaOH, de peroxyde de d'hydrogène H_2O_2 , de silicate de sodium Na_2SiO_3 .
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape d) est mise en œuvre après l'étape b) de tamisage.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisé en ce qu'on met en œuvre l'étape d) d'ozonation dans un contacteur (T) tubulaire biphasique du type gaz-liquide.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans le contacteur (T) en régime à vagues.
9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape d)
30 d'ozonation est mise en œuvre dans le contacteur (T) en régime à bouchons.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre avec un mélange (4) gazeux air-ozone ou oxygène-ozone comprenant entre 50 et 200 g d'ozone par m^3 de mélange gazeux.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans un contacteur (T) tubulaire biphasique gaz-liquide dans lequel l'ozone est introduit sous la forme d'un mélange (4) gazeux air-ozone ou oxygène-ozone à une
5 vitesse supérieure à 0,5 m/s et inférieure ou égale à 10 m/s et la pâte de papiers usés (6) est introduite à une vitesse supérieure à 0,5 m/s et inférieure ou égale à 10 m/s .

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape d) d'ozonation est mise en œuvre dans un
10 contacteur (T) tubulaire biphasique dans lequel l'ozone est introduit sous la forme d'un mélange(4) gazeux air-ozone ou oxygène-ozone à une vitesse comprise entre 0,5 et 2 m/s pendant que la pâte de papiers usés est introduite à une vitesse comprise entre 0,5 et 2 m/s.

1/3

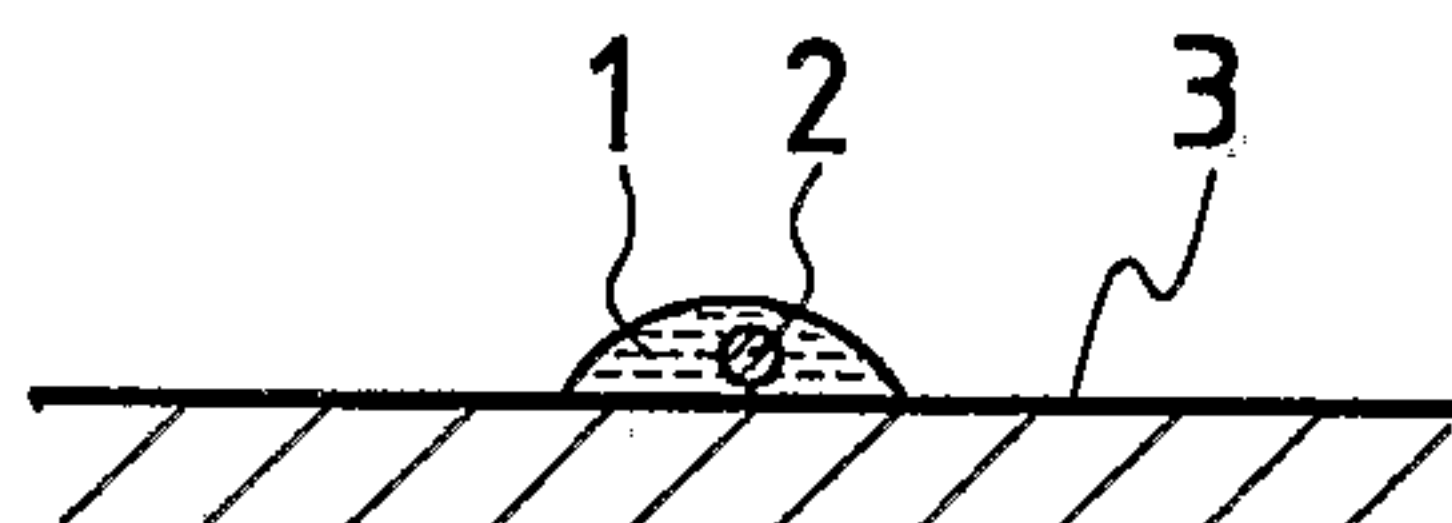


FIG. 1

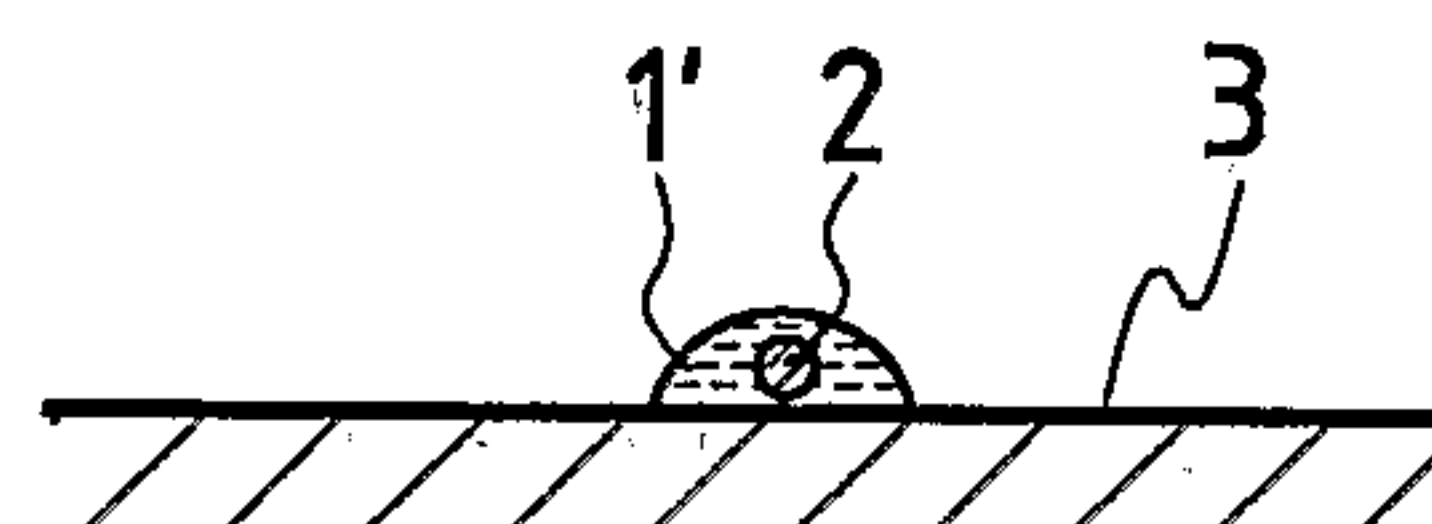
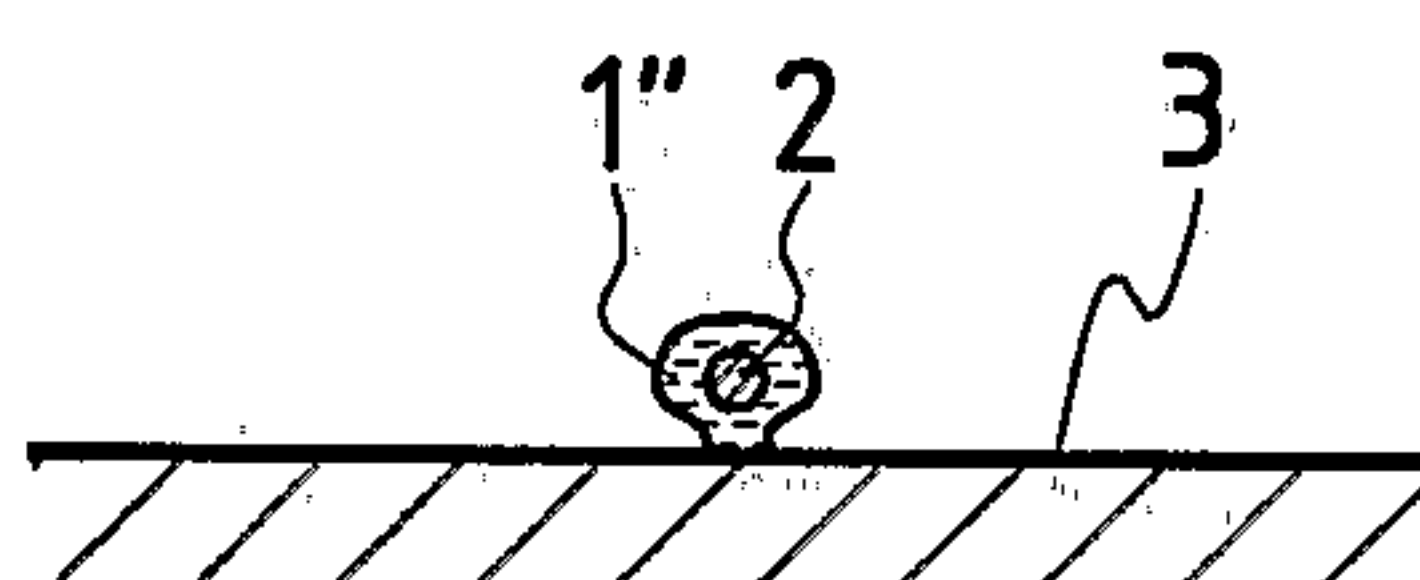
FIG. 2
ART ANTERIEUR

FIG. 3

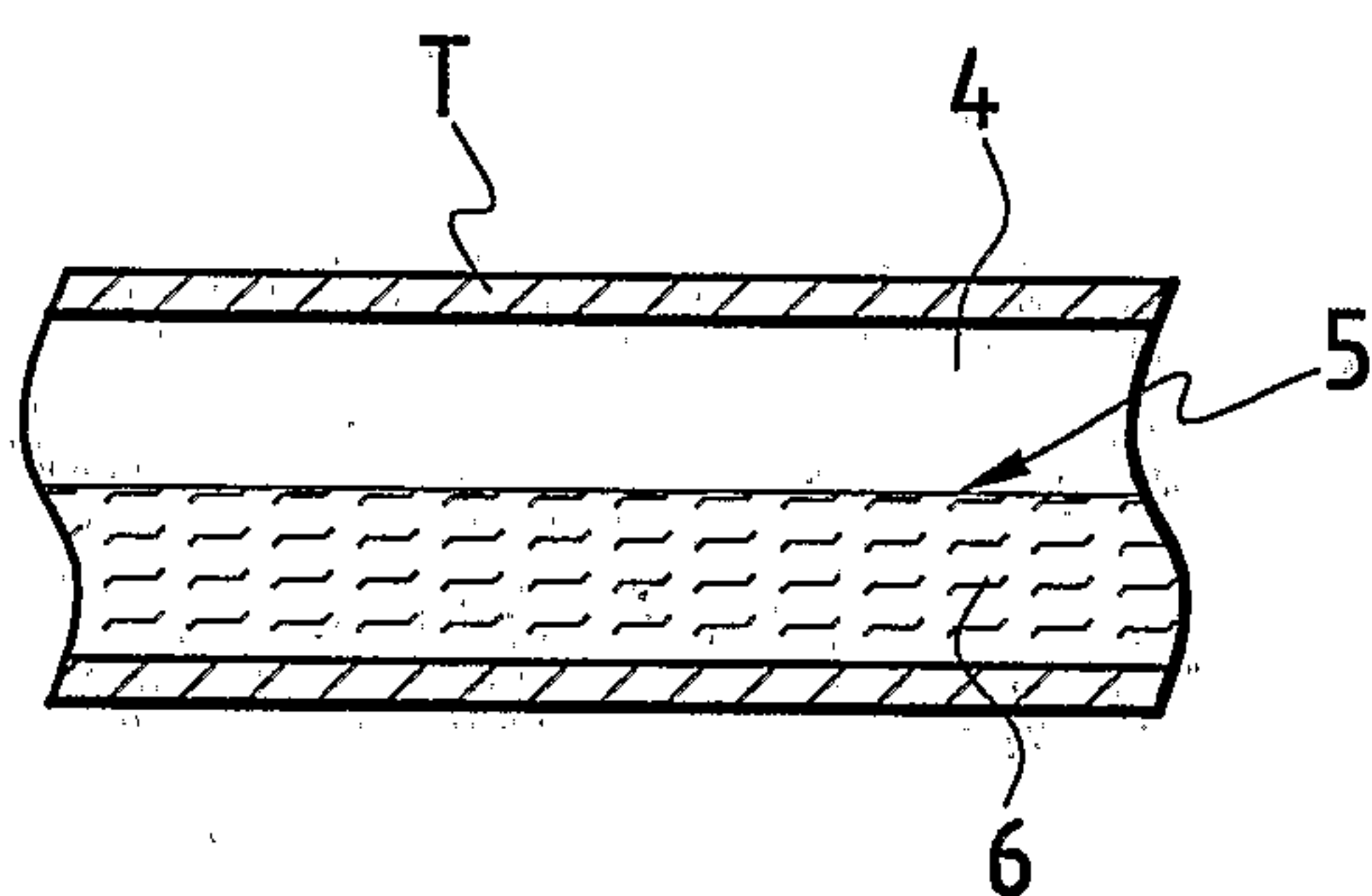


FIG. 4

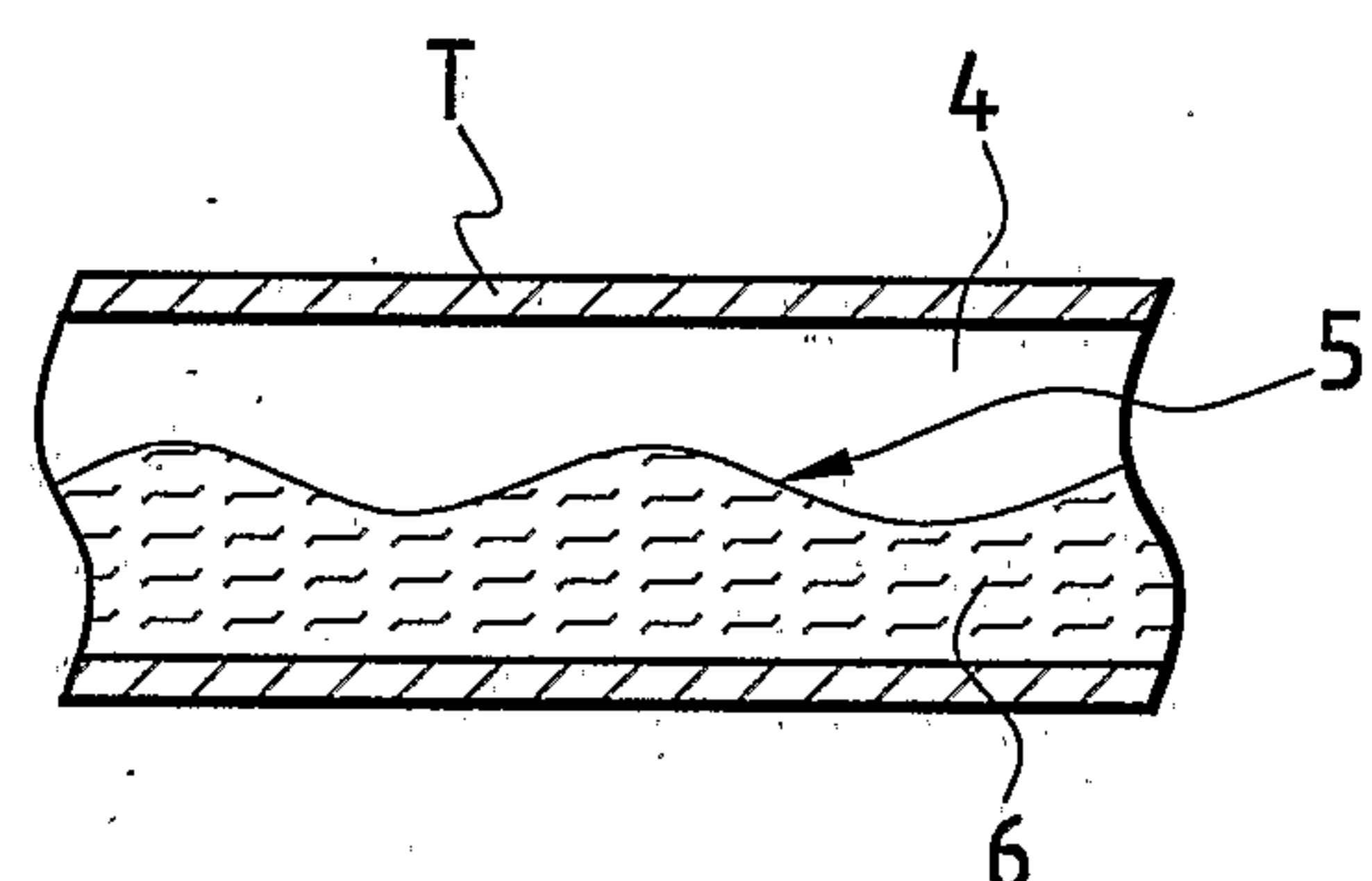


FIG. 5

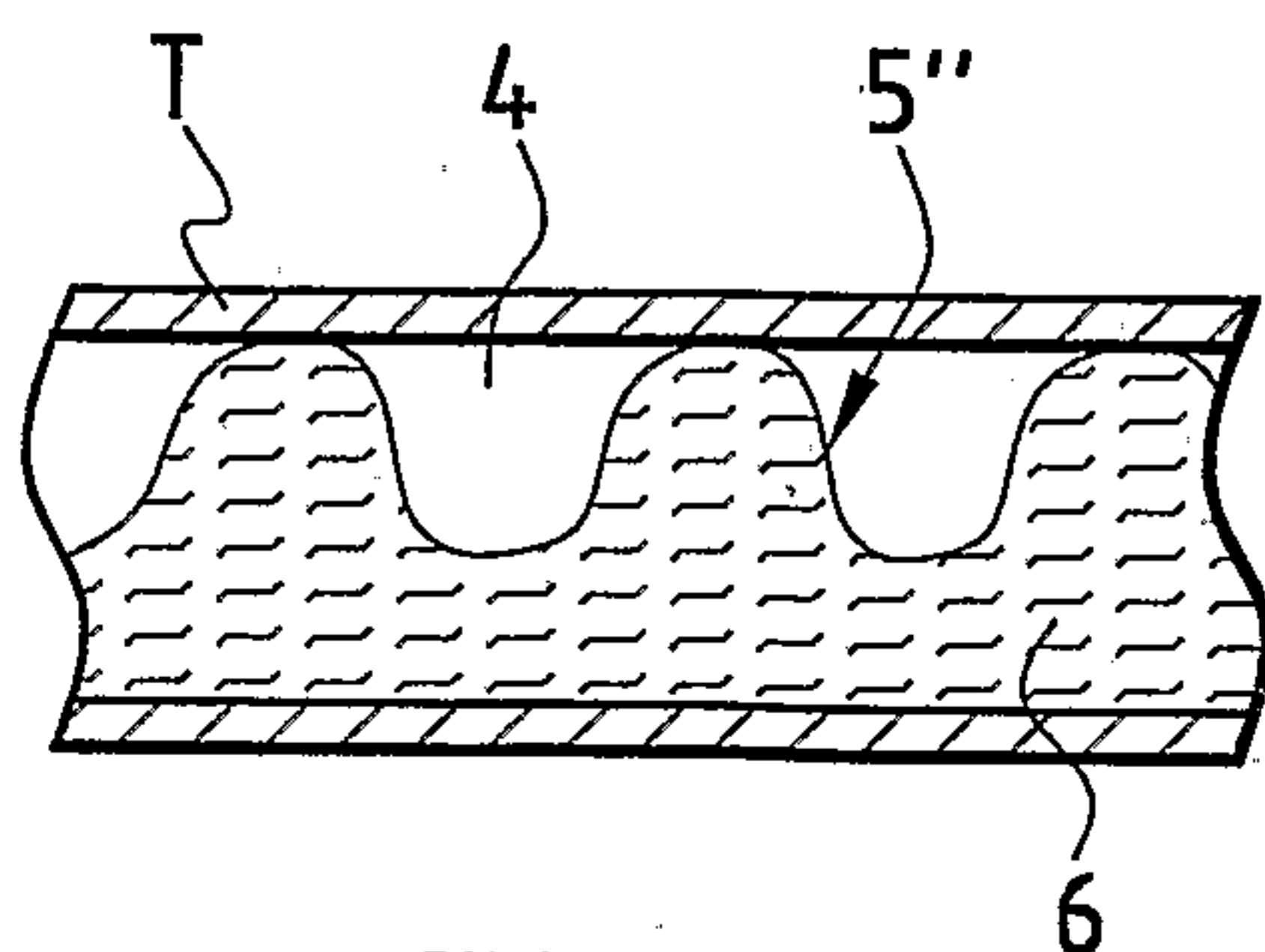


FIG. 6

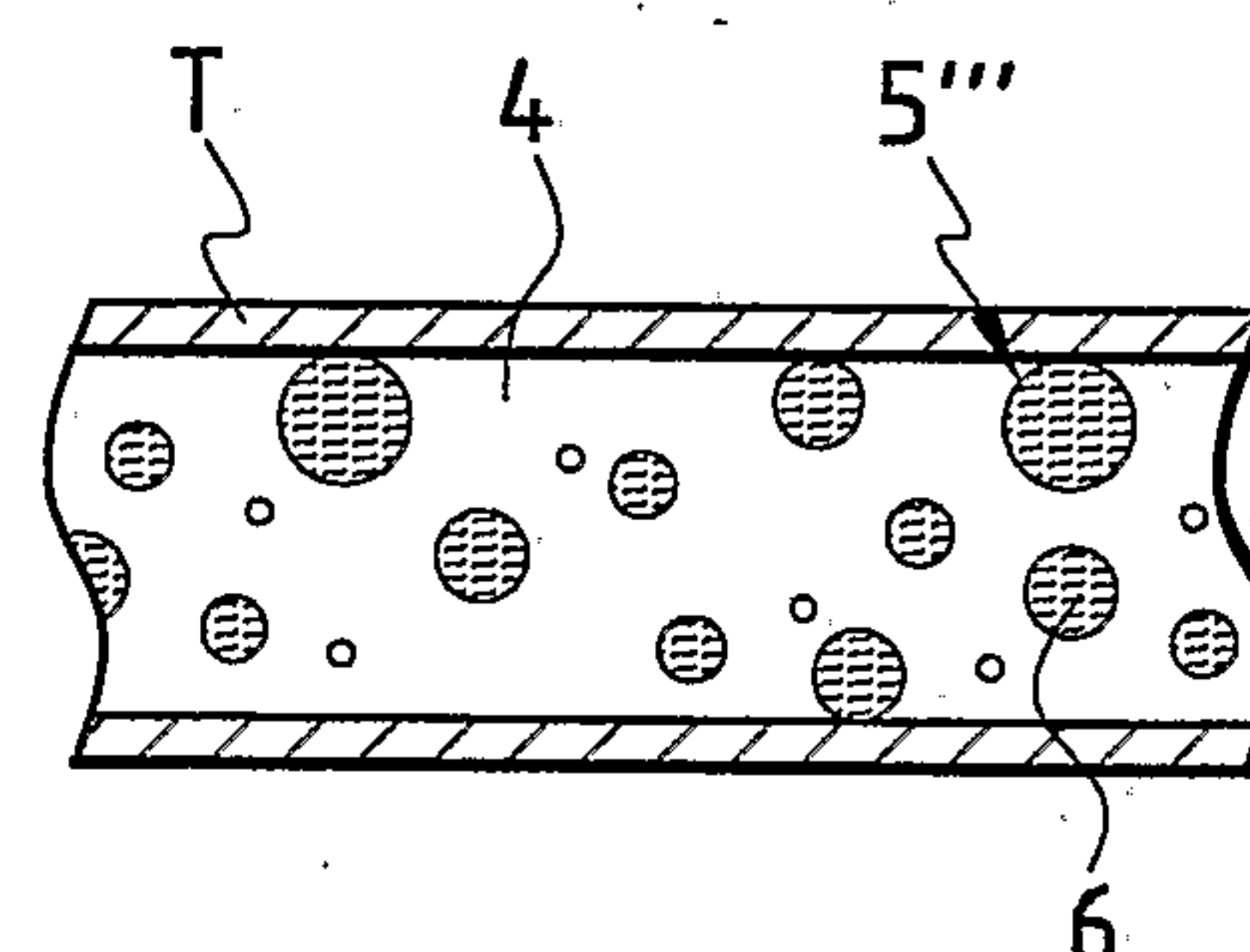


FIG. 7

2/3

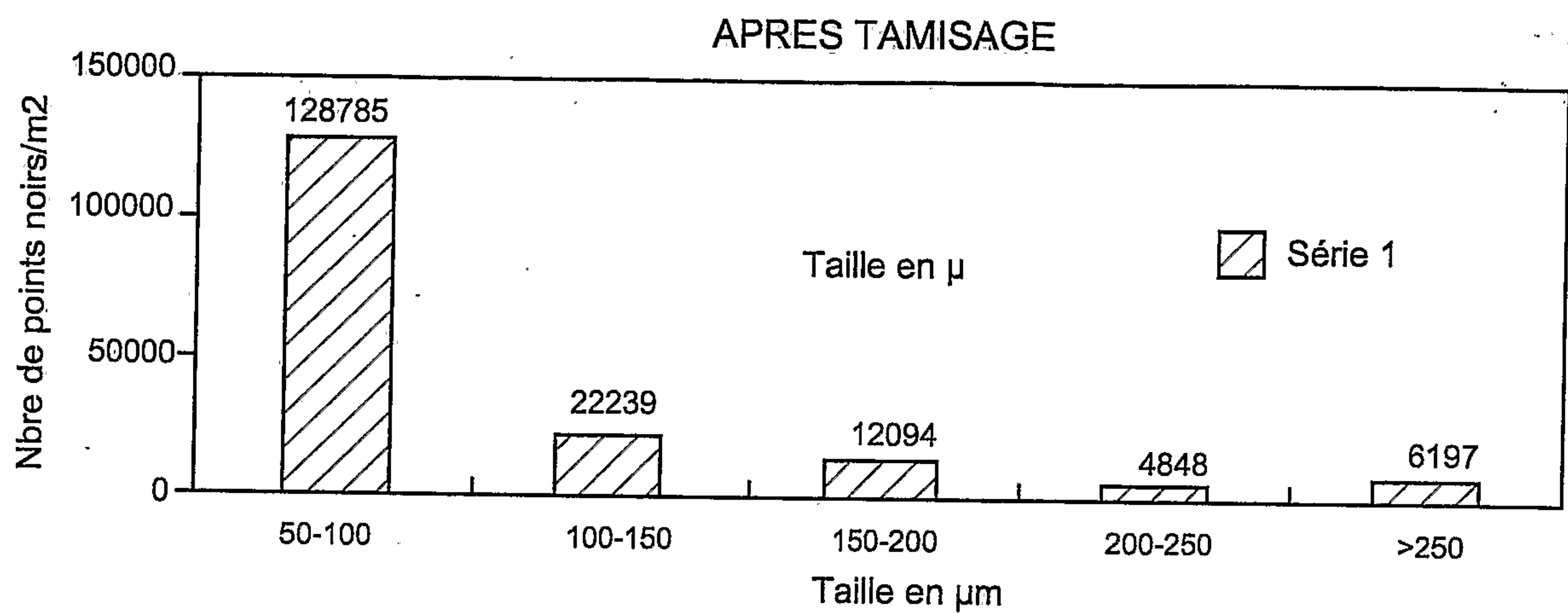


FIG.8A

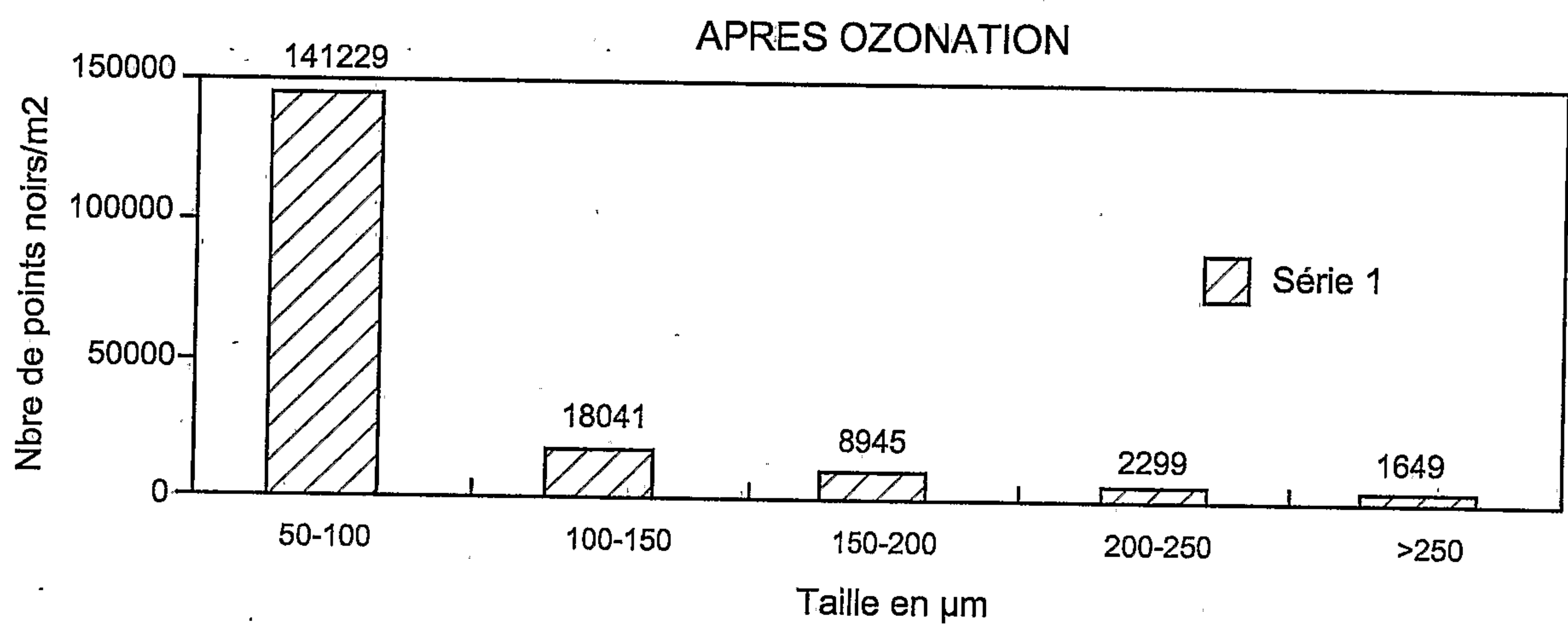


FIG.8B

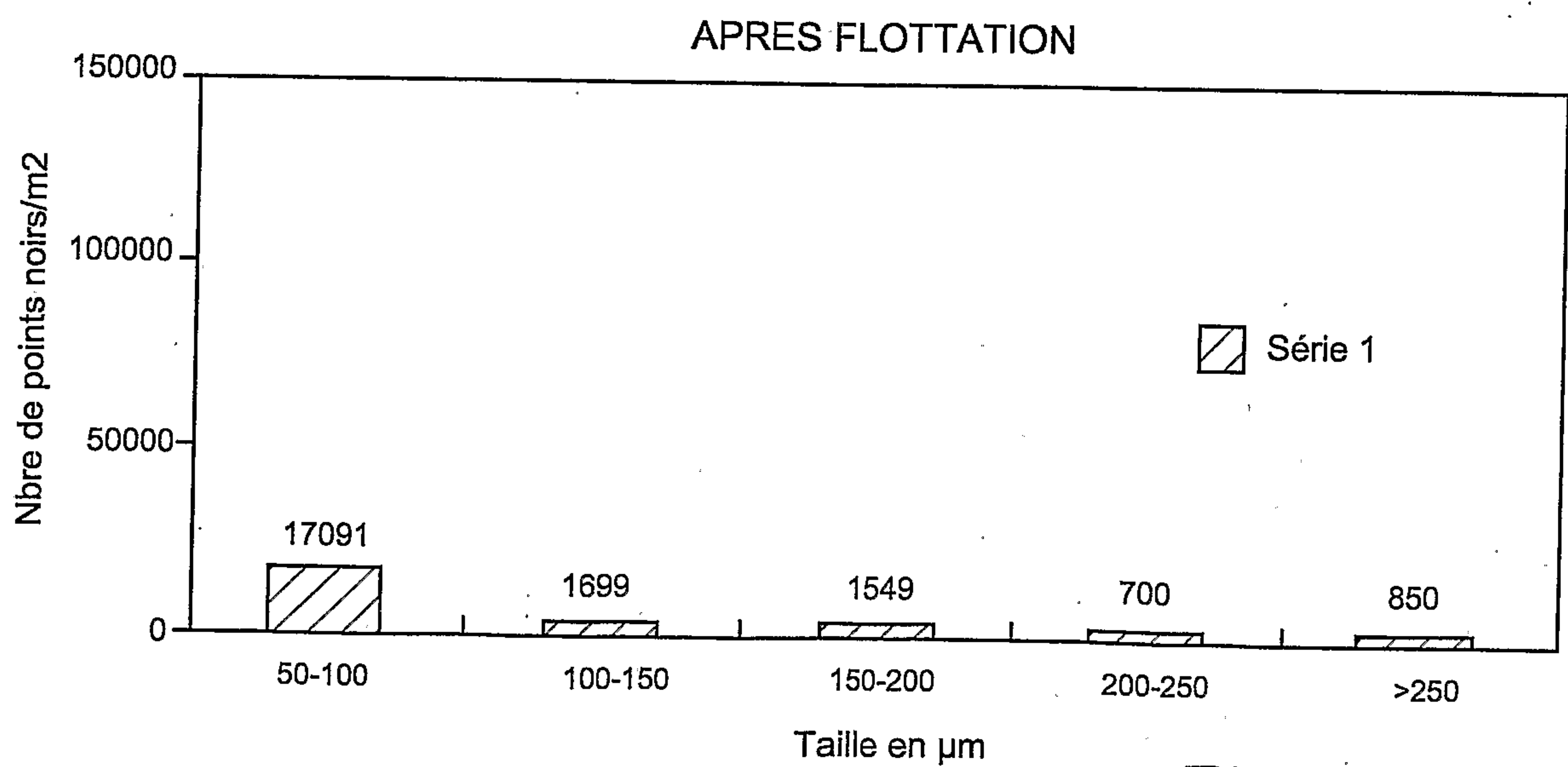


FIG.8C

3/3

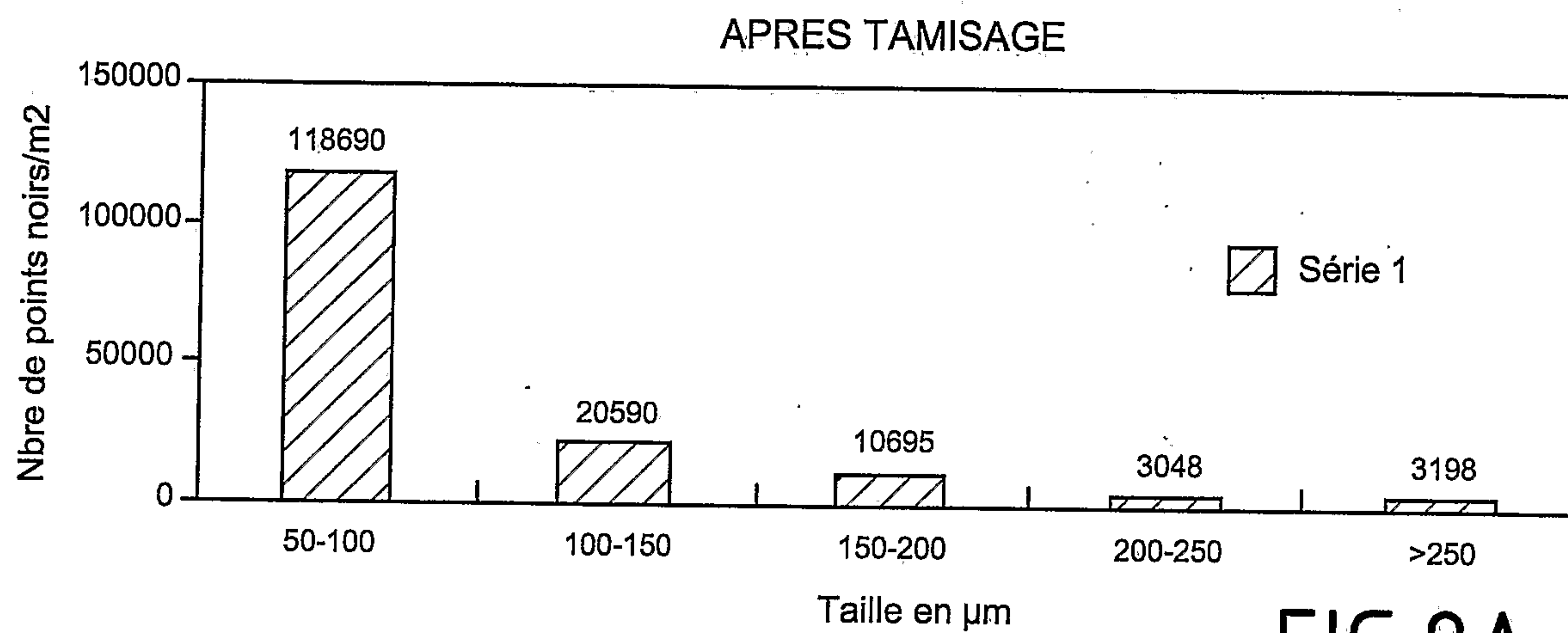


FIG.9A

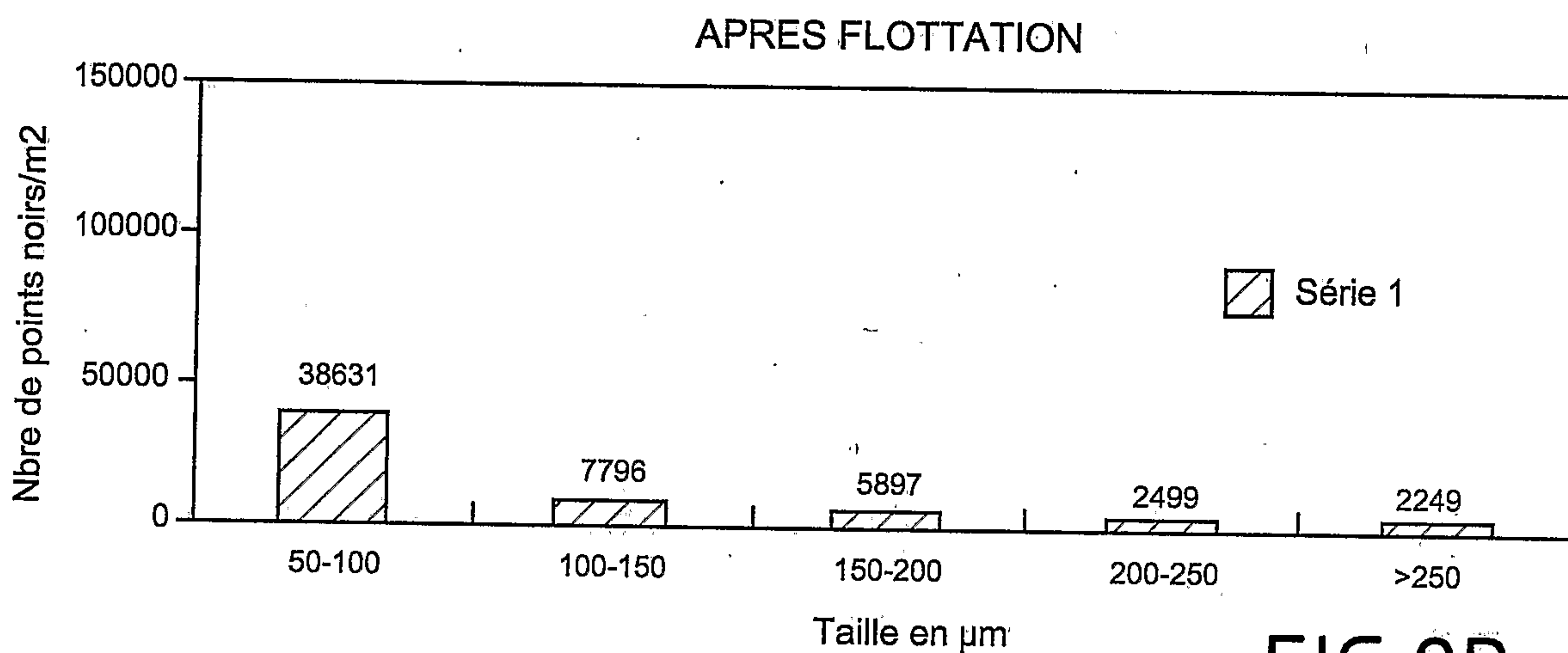


FIG.9B

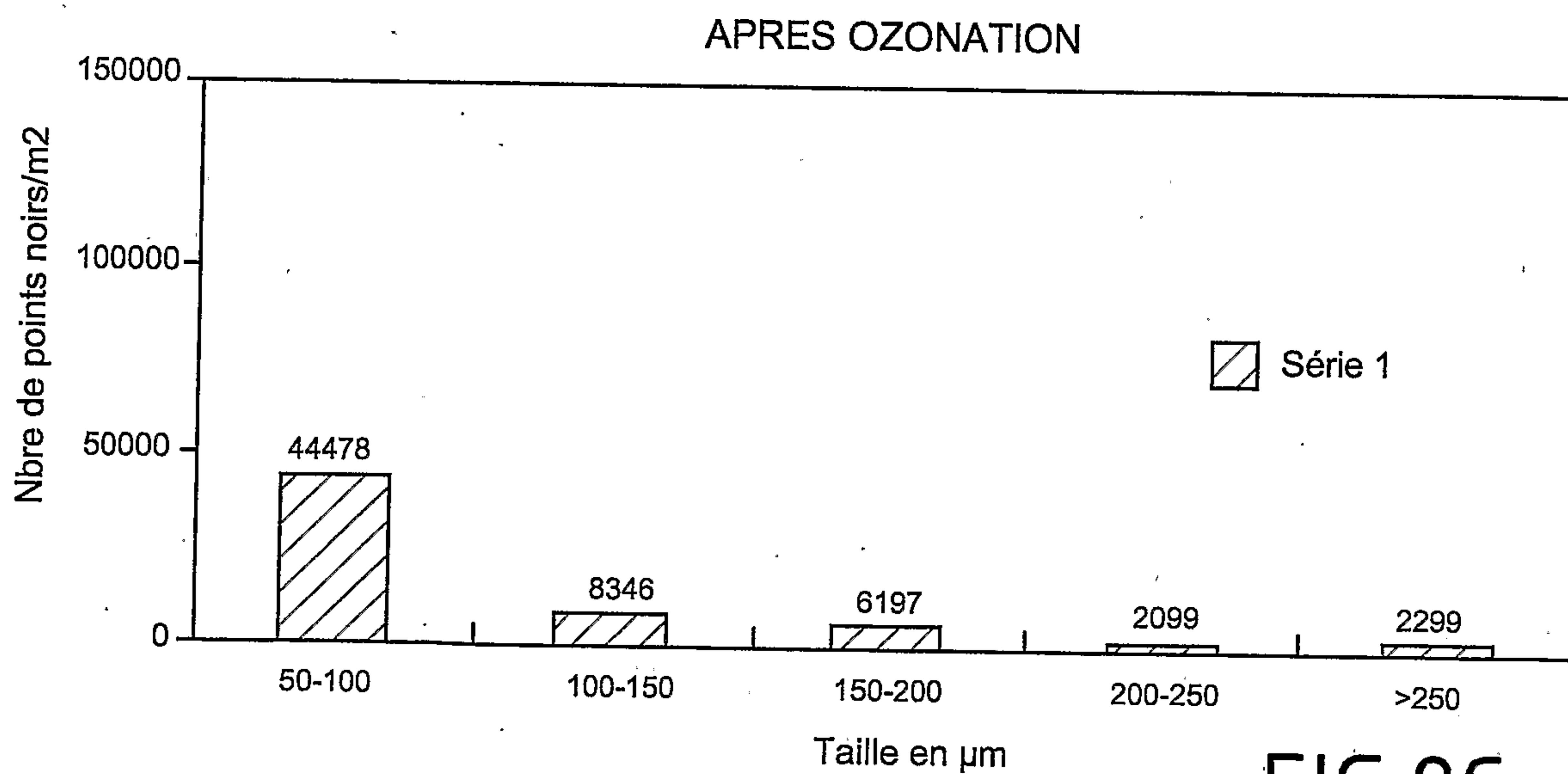


FIG.9C