ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1011620A6

NUMERO DE DEPOT : 09701028

Classif. Internat. : D21C

Date de délivrance le : 09 Novembre 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 17 Décembre 1997 à 10H00 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : JACQUES Philippe, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE BLANCHIMENT DE DÉCHETS DE PAPIERS CELLULOSIQUES.

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

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 09 Novembre 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

09701028 A6

Procédé de blanchiment de déchets de papiers cellulosiques

La présente invention concerne un procédé de blanchiment de déchets de papiers cellulosiques.

Les déchets de papiers cellulosiques en particulier les vieux cartons de récupération de type OCC (Old Corrugated Containers) sont utilisés en tant que matière première pour la production de cannelures et de papier liner. Environ 60 % des vieux cartons de récupération disponibles sont recyclés dans ce genre de produit.

Cependant, les produits contenant ces vieux cartons de récupération présentent des propriétés plus faibles que les produits similaires fabriqués à partir de pâtes vierges. Des traitements chimiques, tels que le trempage caustique, sont destinés à minimiser la diminution de la longueur des fibres provoquée par l'opération de repulpage et à améliorer en conséquence les propriétés optiques et mécaniques de ces produits recyclés.

D'autres procédés ont été mis au point pour obtenir à partir de vieux cartons de récupération des papiers de haute qualité d'une blancheur les rendant aptes à la production de papier de bureau (writing grade). Cependant, ces procédés nécessitent des investissements importants au niveau de l'usine de recyclage et ne sont économiquement rentables que dans la mesure où les vieux cartons de récupération et en particulier les OCC sont disponibles en grandes quantités et bon marché. Malheureusement, la raréfaction relative de ces matières premières a causé une augmentation importante du prix des OCC.

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de blanchiment de déchets de papiers cellulosiques simple qui peut être mis en oeuvre dans des usines de recyclage conventionnelles sans investissements supplémentaires.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de blanchiment de déchets de papiers cellulosiques comprenant au moins une étape mettant en oeuvre un peracide organique en l'absence de quantité substantielle d'acide de Caro.

D'une manière surprenante, on a trouvé que le blanchiment des vieux cartons de récupération et en particulier des OCC à l'aide d'un procédé mettant en oeuvre un peracide organique est plus efficace que celui obtenu à partir d'un procédé mettant en oeuvre un autre peracide tel que l'acide de Caro. Cet effet est surtout marqué lorsqu'on utilise en tant que matières premières des OCC contenant des

colorants bruns. Dans de tels cas, on observe une diminution significative inattendue de l'indice de jaunissement qui ne se produit pas lorsqu'on utilise un autre peracide inorganique tel que l'acide de Caro. Cette diminution de l'indice de jaunissement est responsable de l'amélioration de la blancheur du produit final.

Le peracide organique peut être choisi parmi l'acide peracétique à l'équilibre, l'acide peracétique distillé, l'acide performique ou tout autre peracide organique de poids moléculaire plus élevé.

Les produits obtenus à l'aide d'un tel procédé peuvent être utilisés en tant que substituant de pâte kraft de bois de feuillus (semi)blanchie (BHKP) en combinaison avec des pâtes kraft de bois de résineux blanchie (BSKP) pour la fabrication de différentes qualités de papiers.

Selon un premier mode de réalisation avantageux, le procédé comporte une séquence comprenant au moins une étape de blanchiment à l'aide d'un peracide organique combinée à au moins une étape mettant en oeuvre d'autres réactifs oxydants.

De préférence, on utilise le peroxyde d'hydrogène et/ou l'oxygène en tant qu'autre réactif oxydant.

Le procédé peut en outre comporter une étape de traitement à l'acide. Cette étape de traitement à l'acide avant la mise en oeuvre du peracide organique permet d'augmenter la blancheur finale des déchets de papiers cellulosiques et en particulier des vieux cartons de récupération. Cet effet d'augmentation de la blancheur est probablement dû à l'effet bénéfique du traitement préalable à l'acide sur les contaminants qui sont contenus en grandes quantités dans les matières premières utilisées.

Avantageusement, le procédé comprend la séquence A E Paa P dans laquelle:

- A est une étape de traitement à l'acide organique ou inorganique,
- E est une étape d'extraction alcaline,
- Paa est une étape de blanchiment à l'aide d'un peracide organique,
- P est une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le procédé comprend la séquence A Paa Op Paa P dans laquelle:

- A est une étape de traitement à l'acide organique ou inorganique,
- Paa est une étape de blanchiment à l'aide d'un peracide organique,
- Op est une étape de traitement à l'oxygène renforcée par du peroxyde d'hydrogène,
- P est une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le procédé de blanchiment comporte une étape d'extraction alcaline.

On utilise de préférence l'acide peracétique en tant que peracide organique pour le blanchiment des déchets de papiers cellulosiques.

Les déchets de papiers cellulosiques peuvent comprendre des vieux cartons d'emballage de type OCC.

D'autres particularités et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description détaillée de quelques modes de réalisation avantageux présentés ci-dessous, à titre d'illustration. La quantité de réactif mis en oeuvre est systématiquement exprimée en % en poids par rapport à la pâte sèche (p.s.). Le pourcentage de ClO_2 est exprimé en % de chlore actif.

Différentes matières premières ont été utilisées correspondant aux mélanges suivants:

- vieux papiers mélangés (basse qualité)
- boîtes en cartons usagées (partiellement imprimées)
- liner kraft (essentiellement de la pâte kraft non blanchie)

Avec ces matières premières, les produits suivants ont été fabriqués:

1. un mélange de 50 % de vieux papiers mélangés et 50 % de boîtes en carton usagées,
2. un mélange de 50 % de boîtes en carton usagées et de 50 % liner kraft,
3. un mélange de 80 % de boîtes en carton usagées et de 20 % liner kraft.

Les caractéristiques principales de ces produits sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1

Produit	Blanchiment, °ISO	kappa N°
1	34.8	67
2	30.8	67
3	24.2	68

Dû à l'origine des matières premières, le niveau de contamination est très élevé comme le montre le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

ions	1	2	3
Al	23 000 mg/kg	14 000 mg/kg	14 000 mg/kg
Ca	30 000	18 000	18 000
Cu	70	30	30
Fe	1 300	870	870
Mg	1 400	1 800	1 800
Mn	80	40	40

Ces produits ont été soumis à un blanchiment en utilisant comme peracide l'acide peracétique (Paa) ou l'acide de Caro (Ca).

Tableau 3

	Séquence de blanchiment	Blancheur, °ISO
Comparaison à même teneur en oxygène actif (AVOX) (0.84 % p.s.)		
Mélange 2	A-E-Ca	34.4
Mélange 2	A-E-Paa	40.2
Mélange 3	A-Ca	33.3
Mélange 3	A-Paa	37.7
Comparaison à même dosage (4 % p.s.)		
Mélange 1	A-O-Ca	39.1
Mélange 1	A-O-Paa	45.0

Ces essais montrent que l'acide peracétique donne de meilleurs résultats que l'acide de Caro indépendamment du mélange examiné et du type de comparaison.

Afin de déterminer la blancheur maximale que l'on peut atteindre, les produits ont été soumis à diverses séquences de blanchiment.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide d'une séquence A-O-D_{10}-P_8.

Tableau 4

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
A-O-D_{10}-P_8	65.2 °ISO	65.4 °ISO	59.9 °ISO

On voit qu'il n'est pas possible d'obtenir des blancheurs supérieures à 65 °ISO et cela même en utilisant des concentrations élevées en produits chimiques.

En pratique, de telles séquences de blanchiment ne sont pas rentables économiquement puisque la consommation en réactifs chimiques est trop élevée.

Des essais ont montré qu'il est possible d'augmenter la blancheur finale de divers types d'OCC en les soumettant à une étape d'acidification préliminaire avant le blanchiment proprement dit.

L'augmentation de la blancheur des pâtes traitées à l'acide préalablement au blanchiment est probablement due au niveau élevé de contamination des échantillons.

Tableau 5

Mélange	séquence sans acidification	séquence avec acidification
1	O-D : 33.9 °ISO	A-O-D : 36.5 °ISO
1 désencré	O-Paa : 43.2 °ISO	A-O-Paa : 46.9 °ISO
3	Paa : 30.6 °ISO	A-E-Paa : 36.3 °ISO

On observe également que la flottation des matières premières a un effet bénéfique sur la blancheur des produits finis. Diverses séquences de blanchiment ont été utilisées sur des matières premières telles quelles et sur des matières premières qui ont été soumises à une flottation dans les conditions standard c-à-d 0.8 % de consistance, 1 % de SERFAX (savon anionique) - 10 °dH (niveau de dureté de l'eau exprimée en degré Allemand - 10 °dH = 180 mg/l de $CaCO_3$) - 40 °C -10 min.

Tableau 6

Séquence	1 "tel quel"	1 après flottation
O-D-P	43.2 °ISO	45.5 °ISO
A-O-Paa	44.9 °ISO	46.9 °ISO
O-Paa-P	44.7 °ISO	48.9 °ISO
D-E-D-P	55.9 °ISO	63.1 °ISO
A-Paa-O_p-Paa-P	65.9 °ISO	70.1 °ISO

Des séquences plus simples évitant l'usage d'oxygène gazeux et/ou de dioxyde de chlore ont été testées. Ces séquences ont l'avantage de pouvoir être utilisées dans les installations classiques de recyclage de papier en évitant de coûteux investissements dans des réacteurs pouvant être mis sous pression pour le blanchiment à l'oxygène ou dans des générateurs de dioxyde de chlore.

Un échantillon du produit 2 a été soumis à une séquence de blanchiment simple de type A-E-P en utilisant des quantités croissantes de peroxyde d'hydrogène.

Tableau 7

H_2O_2, % p.s.	0	5.8	10.0	15.0
2	30.8 °ISO	53.0 °ISO	51.7 °ISO	52.4 °ISO

On observe que la blancheur résultante augmente rapidement entre 0 % H_2O_2 et 5.8 % H_2O_2 pour atteindre un plateau allant jusqu'à 15 % H_2O_2.

Afin de compléter l'élimination des contaminants résiduels, un dédoublement de l'étape P a été envisagé. Le produit 2 a été soumis à un blanchiment après un prétraitement de type A-E. On a utilisé une quantité totale constante de peroxyde d'hydrogène (5.8 % p.s.) et on a déterminé la meilleure répartition du peroxyde d'hydrogène entre les deux étapes P consécutives.

Tableau 8

H_2O_2 dans la 1ere étape (% p.s.)	5.8	4.35	2.9	1.8	1.45
H_2O_2 dans la 2de étape (% p.s.)	0	1.45	2.9	4.0	4.35
Blancheur, °ISO	53.0	54.3	55.7	56.3	56.0

Ces essais montrent que les meilleurs résultats peuvent être obtenus lorsque la quantité de peroxyde mise en oeuvre est répartie en deux étapes. On constate un nette amélioration de la blancheur obtenue lorsqu'entre 25 % et 50 % de la quantité totale de peroxyde ont été mis en oeuvre dans la première étape tandis que le restant est utilisé dans une deuxième étape. Dans le cas du produit 2, on obtient les meilleurs résultats avec une répartition de 30 % pour la première étape et de 70 % pour la deuxième étape. Le fait de répartir la quantité de peroxyde mis en oeuvre sur deux étapes est donc un moyen efficace pour augmenter la blancheur des déchets de papiers cellulosiques. Bien entendu la répartition optimale entre les deux étapes doit être adaptée en fonction des matières premières utilisées et en fonction de l'objectif de blancheur désiré.

La même séquence a été utilisée avec une répartition de 30 % du peroxyde mis en oeuvre dans la première étape et de 70 % de ce même peroxyde dans la deuxième phase pour blanchir les autres échantillons

Tableau 9

	Blancheur initiale, °ISO	Blancheur finale, °ISO
1	34.8	59.1
2	30.8	56.8
3	24.2	40.0

Le produit 3 a été soumis à une séquence de blanchiment de type A-E-Paa-P avec 4 % de peracide organique et 4 % de peroxyde dans l'étape P. D'une manière

inattendue, la blancheur de l'échantillon soumis à cette séquence de blanchiment a été de 52.1 ° ISO et l'indice de jaunissement b* a diminué jusqu'à 11.3. Le fait d'ajouter une étape de traitement avec un peracide organique a donc permis d'obtenir un produit présentant une bien meilleure blancheur et un indice de jaunissement beaucoup moins élevé par rapport à une séquence AEPP [caractérisée par une blancheur de 40.0 °ISO et un indice de jaune (b*) de 14.6].

09701028

REVENDICATIONS

1 - Procédé de blanchiment de déchets de papiers cellulosiques comprenant au moins une étape mettant en oeuvre un peracide organique en l'absence d'une quantité substantielle d'acide de Caro.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une séquence comprenant au moins une étape de blanchiment à l'aide d'un peracide organique combinée à au moins une étape mettant en oeuvre d'autres réactifs oxydants.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise le peroxyde d'hydrogène et/ou l'oxygène en tant qu'autre réactif oxydant.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de traitement à l'acide.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend la séquence A E Paa P dans laquelle:
- A est une étape de traitement à l'acide organique ou inorganique,
- E est une étape d'extraction alcaline,
- Paa est une étape de blanchiment à l'aide d'un peracide organique en l'absence d'acide de Caro,
- P est une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend la séquence A Paa Op Paa P dans laquelle:
- A est une étape de traitement à l'acide organique ou inorganique,
- Paa est une étape de blanchiment à l'aide d'un peracide organique en l'absence d'acide de Caro,
- Op est une étape de traitement à l'oxygène renforcée par du peroxyde d'hydrogène,
- P est une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'extraction alcaline.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le peracide organique est l'acide peracétique.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les déchets de papiers cellulosiques comprennent des vieux cartons d'emballage de type OCC.