

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 475 084

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 28964**

(54) Délignification par l'ozone à faible consistance.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **D 21 C 9/10.**

(22) Date de dépôt 23 novembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 7-8-1981.

(71) Déposant : WEYERHAEUSER COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Jozef Maria Bentvelzen, Steven Leroy Bogart, Maharaj Krishna Gupta, William Thomas McKean, Michael Dean Meredith et Louis Otto Torregrossa.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte au traitement par l'ozone de fibres cellulosiques.

Historiquement, le traitement de copeaux de bois pour former une fibre blanche a été divisé en deux procédés, la réduction en pâte et le blanchiment. Récemment, la distinction entre ces deux procédés est devenue moins nette et les termes sont devenus des termes techniques plutôt qu'une description d'un procédé chimique. Comme arrière-plan pour la présente invention, on va définir et distinguer les deux procédés. Les présentes définitions sont basées sur les définitions données dans un certain nombre de manuels et de monographies concernant la réduction en pâte et le blanchiment.

La réduction en pâte est la transformation de copeaux de bois ou d'autres particules de bois en une forme fibreuse. La formation de pâte chimique exige une cuisson des copeaux en solution avec un agent chimique et englobe une élimination partielle de la matière colorante telle que la lignine associée au bois.

Le blanchiment est le traitement de fibres cellulosiques pour éliminer ou modifier la matière colorante associée aux fibres de manière à permettre à la fibre de réfléchir plus véritablement la lumière blanche.

Des tentatives en vue de blanchir la fibre cellulosaïque avec de l'ozone, en réalité avec de l'air ou de l'oxygène contenant un peu d'ozone, ont eu lieu dès la fin du 19ème siècle. De nombreuses conditions ont été essayées et on en a déduit une théorie, confirmée par des expériences, concernant les meilleures conditions pour l'ozonisation de la cellulose.

Le travail principal a été effectué par Doree avec Cunningham en 1912 et 1913 et avec Healey en 1938; par Brabender et autres en 1949; par Osawa et Schuerch et autres, de l'Université de Syracuse dans les années 1960 à 1970; par Liebergott et autres, du Pulp and Paper Research Institute of Canada, dans les années 1960 à 1970; et par Soteland et autres, du Norwegian Pulp Research Institute, dans les années 1960 à 1970 et les quelques années suivantes.

Les références décrivant ce travail sont : Cunningham et Doree, "The Action of Ozone on Cellulose", Part I, Cotton, et Part II, Jute, The Journal of the Chemical Society, Vol. 101 (1912), pages 497-512, et Part III, Beechwood, The Journal of the Chemical Society, Vol. 103 (1913), pages 677-686; Doree et Healey, "The Action of Ozone on Cellulose and Modified Cellulose", The Journal of the Textile Institute, Mars 1938, pages T27-T42; Brabender et autres, brevet E.U.A. N° 2 466 633, 1949, "Method of Bleaching Cellulosic Pulp"; Pancirolli, "Sulphate Pulp Bleaching Tests with Ozone", Indi Carta (Milan), mars 1953, pages 35-38; Osawa et Schuerch, "The Action of Gaseous Reagents on Cellulosic Materials" Part I, TAPPI (1963), Vol. 46, N° 2, pages 79-84; Schuerch "Ozonisation of Cellulose and Wool", Journal of Polymer Science, Part C, N° 2, 1963, pages 79-95; Soteland (I), "The Effect of Ozone on Some Properties of Groundwood of Four Species, Part I", Norsk Skogindustri, mars 1971, pages 61-66; Secrist et Singh, "Kraft Pulp Bleaching II : Studies on the Ozonation of Chemical Pulps", TAPPI, Vol. 54, N° 4, avril 1971, pages 581-584; Liebergott "Paprizone Process for Brightening and Strenghtening Groundwood", Paper Trade Journal, 2 août 1971, pages 28-29; Soteland (II) "Bleaching of Chemical Pulps with Oxygen and Ozone", Pulp and Paper Magazine of Canada, Vol. 75, N° 4, avril 1974, pages 91-95; et Procter, "Ozone gas treatments of

high Kappa kraft pulps", Pulp and Paper Magazine of Canada, Vol. 75, N° 8, juin 1974, pages 58-62.

D'après ces publications, on peut voir qu'il y a unanimité. De hautes consistances sont nécessaires pour traiter la fibre cellulosique, qu'il s'agisse de pâte de coton ou de pâte de bois, avec l'ozone. Les pourcentages peuvent différer légèrement, mais l'enseignement que de hautes consistances sont nécessaires, est net. Il y a une légère confusion parce que les chiffres sont tantôt en teneur en humidité, quantité d'eau par rapport à la fibre, tantôt en consistance, quantité de fibre dans l'eau. Les articles de Doree indiquent que le coton exige une teneur en humidité de 50% pour une bonne ozonisation. Procter indique que cela correspond à une consistance de 67%. Brabender dit que pour des fibres de bois une consistance de 25 à 55% est nécessaire. Cela a été modifié ensuite par Osawa et Schuerch qui indiquent une consistance de 30 à 45%, soit une teneur en humidité de 230 à 120%. Osawa et Schuerch ont utilisé ensuite une teneur en humidité de 100% pour un certain nombre d'expériences. Liebergott, dans un traitement de pâte mécanique dans lequel la réaction chimique avec l'ozone semble être différente de la réaction avec la pâte chimique, a utilisé des consistances de 15 à 60%. Secrist et Singh ont essayé les consistances de 40 à 80%, de préférence 60%. Procter indique qu'une consistance de 30 à 40% avec des fibres de pâte de bois est la meilleure.

Il n'y a eu que peu d'essais d'ozonisation à de faibles consistances. Les résultats n'ont pas été considérés comme des succès, et les expérimentateurs sont revenus à de plus hautes consistances comme pratique courante.

Trois articles étudient le travail à une faible consistance.

Soteland a traité la pâte dans une solution acétonique à 90% en volume à une consistance de 0,5%. Il indique que la pâte à une faible consistance ne peut être traitée que dans une solution organique.

5 Pancirolli a essayé l'ozonisation d'une pâte au sulfate à une consistance de 2%. Cela a demandé trois traitements de cinq heures chacun, soit un total de quinze heures.

10 Schuerch développe une indication donnée dans l'article d'Osawa et Schuerch à propos du travail à faible consistance et spécifie que l'ozonisation a été effectuée à des consistances de 0,1% et de 1%. La figure 4 de Schuerch indique qu'à une consistance de 0,1%, l'éclat, initialement de 30, est porté à un niveau compris entre 50 et 60 en dix minutes, entre 75 et 80 en une demi-heure et à environ 81 ou 82 en une heure. Toutefois, à une consistance de 1%, l'éclat est porté à 60 en une heure et il faut trois heures pour qu'il atteigne finalement 80, même en "agitant énergiquement". On a conclu de cela que l'on devait utiliser des substances organiques ou d'assez fortes consistances pour obtenir une bonne réaction avec l'ozone.

15

20 Liebergott, Soteland et Procter ont fait écho à ces observations dans leur travail et leurs articles. Il a été considéré par tous qu'il était impossible d'obtenir de bonnes réactions rapides avec l'ozone à de faibles consistances.

25 Un brevet récent, le brevet E.U.A. N° 3 966 542 délivré le 29 juin 1976 au nom d'Oldshue, décrit un système de chloration à étages multiples, mais indique que le système peut être utilisé pour l'ozone. Ce brevet spécifie que la durée de réaction est indépendante du niveau de puissance une fois qu'un certain seuil de niveau de puissance a été atteint.

Oldshue spécifie, à la ligne 9 de la colonne 7, une consistance de 3,5%. Ses niveaux de puissance, dans le tableau au bas de la colonne 6, sont de 20 à 60 chevaux pour 100 gallons, ce qui équivaut à 0,053 à 0,159 cheval par litre.

Bien qu'il ne soit décrit nulle part dans la technique antérieure un traitement par l'ozone dans une solution aqueuse de faible consistance conjointement avec d'autres traitements, un certain nombre des articles décrivent un traitement par l'ozone à haute consistance conjointement avec d'autres traitements de la pâte. On peut en citer quatre. Ce sont : Secrist et Singh, ci-dessus; Soteland (II), ci-dessus; Singh, brevet canadien N° 966 604, 1975, "Kraft Pulp Bleaching and Recovery Process"; et Rothenburg et autres, "Bleaching of Oxygen Pulps With Ozone", TAPPI, Vol. 58, N° 8, août 1975, pages 182-185.

Secrist et Singh mentionnent une séquence O₃ DED - ozone, dioxyde de chlore, extraction à l'hydroxyde de sodium, dioxyde de chlore.

Soteland (II) mentionne un certain nombre de séquences. Elles comprennent les suivantes : ozone - peroxyde, ozone - hypochlorite, ozone - ozone, oxygène - ozone, oxygène - ozone - peroxyde, oxygène - ozone - hypochlorite, oxygène - ozone - ozone - peroxyde et oxygène-ozone - ozone -hypochlorite. Soteland traite sa pâte avec l'anhydride sulfureux et EDTA avant le traitement à l'ozone.

Singh mentionne la séquence kraft - ozone - extraction à l'hydroxyde de sodium - peroxyde. Le traitement à l'ozone peut être effectué en un, deux ou trois stades, avec un lavage éventuel entre les stades de traitement à l'ozone.

Rothenburg décrit les séquences oxygène - ozone, oxygène - ozone - extraction à l'hydroxyde de so-

dium - ozone, oxygène - ozone - peroxyde, oxygène - ozone - acide acétique et kraft - ozone - extraction à l'hydroxyde de sodium - ozone.

Il y a lieu de souligner de nouveau que ces
5 traitements à l'ozone étaient des traitements à haute consistance, et que l'utilisation de traitements à haute consistance entraînait un autre problème, des résultats irréguliers et de médiocres propriétés de résistance mécanique.

10 Les propriétés de résistance mécanique sont mentionnées dans un certain nombre de brevets et d'articles.

Pancirolli note à la page 8 ce qui peut se traduire comme suit :

15 "Des essais ont démontré qu'une pâte au sulfate peut être blanchie avec l'ozone seulement, mais avec une réduction notable de la viscosité finale de la pâte, des propriétés physiques et mécaniques ainsi que du rendement".

20 Cela est illustré aussi dans un tableau dans lequel la viscosité de la pâte blanchie à l'ozone est de 15 et de 21 centipoises au lieu d'une viscosité de 50 centipoises pour la pâte blanchie au chlore et à l'hypochlorite. Dans une comparaison de la pâte blanche à l'ozone et de la pâte blanchie au chlore et à l'hypochlorite au même éclat, la longueur de rupture, la résistance à l'éclatement et la résistance au pliage de la pâte traitée à l'ozone sont inférieures à celles de la pâte blanchie au chlore et à l'hypochlorite.
25
30

Katai et Schuerch, à la page 2695 de leur article "Mechanism of Ozone Attack on Alpha Methyl Glucoside and Cellulosic Materials" dans le Journal of Polymer Science, Part A 1, Vol. 4, pages 2683-2703 (1966),
35 indiquent que la viscosité diminue beaucoup lorsque

l'éclat de la pâte augmente quand elle est traitée à l'ozone.

5 Bien que les propriétés de résistance mécanique des pâtes mécaniques soient habituellement améliorées par un traitement à l'ozone en raison de la modification tant de la lignine que de la surface des fibres, permettant une meilleure liaison, les pâtes chimiques ne semblent pas réagir de la même manière.

10 Secrist et Singh ont essayé des bois durs du Canada. Bien que le Tableau 1 et le Tableau 2 semblent n'indiquer aucune différence de résistance au déchirement entre les échantillons témoin et ceux traités à l'ozone, les Tableaux 4 à 6 semblent montrer que les séquences kraft O₃DED donnent une plus faible résistance au déchirement que les séquences kraft CEDED.
15 A la page 583, il est dit ce qui peut se traduire comme suit :

20 "La résistance au déchirement de la pâte traitée à l'ozone a été inférieure de 10% à celle de la fibre classique aux deux indices d'égouttage rapportés. On a observé la même relation quand les pâtes ont été comparées à des niveaux constants de longueur de rupture de 7 500 et de 11 500. La relation mutuelle entre la liaison des fibres et l'énergie de déchirement 25 peut expliquer ces observations".

L'article indique aussi qu'il n'y a pas de relation entre la chute de viscosité et la résistance mécanique.

30 L'article (II) de Soteland spécifie que l'ozone est plus un agent délignifiant qu'un agent de blanchiment. Dans le premier paragraphe à la page 93, il note ce qui peut se traduire comme suit :

35 "Il est évident que des méthodes de blanchiment basées sur l'oxygène, l'ozone et le peroxyde produisent des pâtes ayant des viscosités très inférieures

res à ce qui est courant pour les pâtes classiques.

"Secrist et Singh ont montré, toutefois, que même si la viscosité est sévèrement réduite par un traitement à l'ozone, les propriétés de résistance mécanique de la pâte kraft ne sont notablement dégradées. Le facteur de déchirement de cette pâte kraft d'eucalyptus a été sensiblement réduit par ce traitement de blanchiment. La réduction du facteur de déchirement est trop sérieuse pour cette pâte particulière pour que l'on puisse accepter le procédé de blanchiment par oxygène-ozone tel que présenté ici. Toutefois, il y a lieu de souligner que ce procédé de blanchiment par oxygène-ozone en est encore au stade où il vient de naître et que l'on peut s'attendre à des perfectionnements".

Il a aussi travaillé avec une pâte au bisulfite de sodium produite à partir de sapin et a trouvé les propriétés de résistance mécanique plus satisfaisantes. Le facteur de déchirement était réduit, mais la réduction était assez faible, et donc pas prohibitive pour l'acceptation de ces méthodes de blanchiment pour des pâtes au sulfite. Il a obtenu la même viscosité d'environ $700 \text{ cm}^3/\text{g}$ en utilisant deux étages d'ozone, ozone plus peroxyde ou oxygène plus ozone.

Procter sur la figure 1 montre que le traitement par l'ozone réduit la résistance au déchirement. La résistance au déchirement est faible à une consistance de 30%, mais plus forte à une consistance de 15%, la plus faible consistance représentée. Procter spécifie que ces propriétés des feuilles correspondant à des réactions des hydrates de carbone sont modifiées dans une mesure particulièrement grande quand les ozonisations sont effectuées à une consistance comprise entre 30 et 35%, où les résistances mécaniques, à l'éclatement et à la traction et la densité sont maximales et le facteur

de déchirement est minimal.

Kamaslimi et autres, "Ozone bleaching of Kraft Pulp", 19ème Symposium japonais concernant la chimie de la lignine, 1974, montrent sur la figure 7 que la résistance au déchirement, la résistance à l'éclatement et la longueur de rupture diminuent quand la quantité d'ozone introduite augmente.

Rothenburg et autres semblent indiquer que les résultats quand on utilise un blanchiment à une haute consistance ne sont pas cohérents.

Bien que l'ozone soit étudié comme agent chimique de blanchiment depuis plus de 70 ans, il n'a pas été utilisé industriellement en raison des problèmes associés à son utilisation. La documentation technique publiée spécifie qu'il est difficile, sinon impossible, de blanchir une pâte avec l'ozone à de faibles consistances de la pâte. Des systèmes à haute consistance sont difficiles à mettre en oeuvre, de sorte que le produit obtenu avec un système à haute consistance n'est pas uniforme ou n'est pas toujours le même. Toutefois, l'oxygène et l'ozone semblent être plus sains pour l'environnement que les agents chimiques de blanchiment à base de chlore et il faut qu'on trouve des façons de les utiliser.

La demanderesse, en essayant de comprendre la difficulté avec les systèmes de pâte de faible consistance, a découvert que, d'une manière surprenante, il était possible d'obtenir un bon blanchiment avec l'ozone à de faibles consistances si on effectuait un bon mélange de la pâte avec l'ozone. Elle a découvert qu'il y avait une nette discontinuité dans la tendance du coefficient de transfert de masse de l'ozone à une consistance de la pâte de 0,68 à 0,7%. Elle a confirmé le travail antérieur indiquant que, parmi les fac-

teurs déterminant la vitesse à laquelle l'ozone est transféré d'un gaz à une matière solide dans un système gaz-liquide-solide, deux sont prédominants. Le premier de ces facteurs est le transfert de la phase gazeuse à une phase liquide et le deuxième est le transfert de la phase liquide à la phase solide. Dans le cas présent, le premier est le transfert de l'ozone à travers la couche de séparation entre les bulles et le liquide de la bouillie et le deuxième est le transfert de l'ozone à travers la couche de séparation entre le liquide de la bouillie et la fibre.

Elle a découvert que la couche de séparation limitative dépendra de la puissance en chevaux particulière dissipée dans la bouillie traitée avec le gaz. Le passage de l'ozone de la phase gazeuse à la phase liquide sera le facteur limitatif au-dessous d'une énergie de mélange d'environ 0,007 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz. La présence croissante d'ozone dans le liquide quand la puissance augmente de 0,007 à 0,17 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz indique que c'est une zone de transition dans laquelle l'interface gaz-liquide et l'interface liquide-solide sont toutes deux des facteurs limitatifs. Au-dessus de 0,014 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz, le facteur limitatif est l'interface liquide-fibre. Cette relation sera valable pour des pâtes d'une faible consistance et spécialement pour des pâtes ayant des consistances de moins de 5%. Les résultats expérimentaux ont été déterminés pour des consistances de pâte allant jusqu'à 1,4% et extrapolés jusqu'à environ 5%. La relation est spécialement vraie pour les consistances de pâte comprises entre 0,017 et 0,77.

La demanderesse a découvert aussi que le transfert augmentait à des vitesses superficielles du gaz contenant de l'ozone supérieures à 61 m/h. Des

expériences ont été effectuées jusqu'à la limite de l'équipement expérimental, 427 m/h. Il a semblé qu'il n'y avait pas de limite supérieure, bien que le type de réacteur change à de plus grandes vitesses. La 5 puissance nécessaire deviendrait excessive à de plus grandes vitesses et pour cette raison une vitesse de 1160 m/h semble être un maximum.

En utilisant les résultats expérimentaux, on a calculé le domaine des conditions de réaction. La 10 consistance est comprise entre 0,017 et 0,7% environ, la consistance optimale étant de 0,18%, avec un intervalle optimal de 0,15 à 0,7% environ. Cette consistance est le poids de la fibre dans la bouillie fibre-eau et est basée sur la fibre et l'eau seulement, 15 c'est-à-dire la bouillie ne contenant pas de gaz. La puissance en chevaux à dissiper dans la bouillie traitée avec le gaz est comprise entre 0,00007 et 0,015 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz, et de préférence de 0,00007 à 0,007 cheval par litre de 20 bouillie traitée avec le gaz. La vitesse superficielle du gaz contenant de l'ozone est d'au moins 61 m/h et peut être aussi grande que de 1160 m/h. Il est nécessaire seulement que la puissance en chevaux et la vitesse superficielle soient dans l'intervalle spécifié. 25 La quantité d'ozone introduite dans la matière doit être comprise entre 0,5 et 5% du poids de la fibre séchée à l'étuve.

On peut utiliser jusqu'à 25 étages de traitement à l'ozone.

30 Ce système rend maintenant possible l'utilisation industrielle de l'ozone parce que le système peut être mis en oeuvre et qu'un produit uniforme peut être obtenu. Il est possible aussi de prévoir un moulin clos ou partiellement clos dans lequel les sous-produits résultants ou l'effluent ont de meilleures caractéristiques. 35

ques pour l'environnement que ceux créés par des agents chimiques à base de chlore.

La demanderesse a trouvé que les spécifications usuelles dans la technique antérieure à propos de la consistance nécessaire pour une réaction avec l'ozone ne sont pas nécessairement correctes et que les problèmes associés aux consistances et aux procédés de la technique antérieure sont éliminés en allant à l'encontre des enseignements de la technique antérieure. Il apparaît, rétrospectivement, que les chercheurs de la technique antérieure n'ont pas compris la nature du système et ont observé et mesuré des phénomènes qui n'étaient pas limitatifs et, en conséquence, sont arrivés à des conclusions incorrectes concernant les facteurs qui déterminaient la vitesse de réaction et les paramètres entre lesquels la réaction pouvant être conduite.

La matière de départ pour le blanchiment à l'ozone est une pâte chimique et on a imaginé un certain nombre de séquences avec une formation de pâte au sulfate or kraft, au sulfite ou à la soude. La formation de pâte peut être effectuée avec ou sans additifs. Il est préféré que l'étape de formation de pâte soit suivie d'un blanchiment par l'oxygène qui peut être effectué à une consistance basse, au-dessous de 6%; moyenne, entre 6 et 15%; ou élevée, au-dessus de 15%. Le blanchiment par l'oxygène peut être effectué en un seul ou plusieurs stades et il est possible dans un procédé à stades multiples d'utiliser un blanchiment par l'oxygène tant à basse qu'à haute consistance. L'indice Kappa de la pâte doit être inférieur à 16 après le blanchiment par l'oxygène et de 1 à 5 après le blanchiment par l'ozone. Après le blanchiment par l'ozone, il peut y avoir une séquence finale de blanchiment telle que dioxyde de chlore, eau oxygénée,

une séquence dioxyde de chlore - extraction à l'hydroxyde de sodium - dioxyde de chlore ou une extraction à l'hydroxyde de sodium suivie d'un deuxième traitement par l'ozone à faible consistance.

5 Comme l'ozone a été utilisé pour traiter divers types de pâte mécanique (de bois broyé, de raffineur et thermomécanique), on pense que le traitement par l'ozone à faible consistance pourrait aussi être utilisé pour ces matières.

10 Les présentes expériences ont été effectuées sur le sapin, un des bois les plus difficiles à blanchir. De ces expériences, on peut déduire que le présent système peut être utilisé avec les bois tendres et les bois durs normalement utilisés pour la pâte.

15 On a découvert aussi un procédé général pour régler le transfert de masse d'un produit chimique gazeux dans une bouillie de pâte chimique de bois tendre. La vitesse superficielle du gaz, V_s , doit être maintenue entre 30,5 et 427 m/h et l'énergie de mélange, Pg/V , dissipée dans la bouillie traitée avec le gaz doit être maintenue entre 0,00021 et 0,0035 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz.

20 Le coefficient de transfert de masse, $K_g a$, peut alors être maintenu dans l'intervalle de 0,013 à 0,44 en réglant la consistance, la vitesse superficielle et l'énergie de mélange dissipée dans la bouillie traitée avec le gaz conformément à la relation

$$K_g a = 0,374 (0,103 - 0,112 C_s) V_s^{48} (Pg/V)^{375}$$

25 quand la consistance est comprise entre 0,15 et 0,68%.

30 On peut maintenir le coefficient de transfert de masse entre 0,01 environ et 0,013 environ en faisant varier les trois mêmes variables conformément à la relation

$$K_g^a = 0,34 (0,0315 - 0,00643 C_s) V_s^{.48} (Pg/V)^{.375}$$

(1) V_s dans les relations étant exprimée en pieds par heure et Pg/V en chevaux par pied cube

5 quand la consistance est comprise entre 0,68 et 4,9% environ.

On pense que ces relations sont applicables à un certain nombre de gaz déterminés comme l'oxygène, l'ozone, le chlore, le dioxyde de chlore, le monoxyde 10 de chlore, l'anhydride sulfureux et le peroxyde d'azote.

Le dessin est un graphique montrant la relation entre la consistance et le transfert de masse.

La pâte est normalement soumise à des mesures 15 en ce qui concerne tant son degré de délignification que sa résistance mécanique.

Les deux méthodes normales pour mesurer le degré de délignification sont celles déterminant l'indice Kappa et l'indice PBC. Ce sont toutes deux des variantes de l'essai au permanganate.

L'essai normal au permanganate donne un indice de permanganate qui est le nombre de centimètres cubes de solution décinormale de permanganate de potassium consommés par un gramme de pâte séchée au four 25 dans des conditions spécifiées.

L'indice Kappa est similaire à l'indice de permanganate, mais est mesuré dans des conditions soigneusement contrôlées et corrigé de manière à être l'équivalent d'une consommation de 50% de la solution de permanganate en contact avec l'échantillon. Il est capable de donner le degré de délignification de pâtes dans un plus large intervalle que l'indice de permanganate.

L'essai PCB est également un essai au permanganate et est effectué comme suit.

1. On forme une bouillie d'environ 5 grammes pressés manuellement dans un bécher de 600 cm^3 et on enlève tous faisceaux de fibres non isolées.
5
2. On forme une feuille faite à la main dans un entonnoir de Büchner de 12,5 cm, on la lave avec une quantité supplémentaire de 500 cm^3 d'eau. On sépare le papier-filtre de la pâte.
10
3. On sèche la feuille faite à la main pendant 5 minutes à $99\text{--}104^\circ\text{C}$.
15
4. On enlève la feuille faite à la main et on pèse 0,426 gramme. L'opération doit être effectuée en un laps de temps constant d'environ 45 secondes de manière à assurer que l'humidité soit constante, car la pâte sèche吸ue plus d'humidité.
20
5. On forme une bouillie de l'échantillon de pâte pesé dans un bécher de 1 litre contenant 700 cm^3 d'eau du robinet à 25°C .
25
6. On ajoute 25 cm^3 d'acide sulfurique 4 N et 25 cm^3 de solution 0,1000 N de permanganate de potassium. On met en marche le chronomètre au début de l'addition de la solution de permanganate.
30
7. On arrête la réaction après exactement 5 minutes en ajoutant 10 cm^3 de la solution à 5% d'iodure de potassium.
35
8. On titre avec une solution 0,1000 N de thiosulfate de sodium. On ajoute un indicateur quand on approche de la fin du titrage et que la solution devient d'une couleur paille. Le point final est celui où la couleur bleue disparaît.
40

Dans la conduite de l'essai, la partie initiale du thiosulfate doit être ajoutée aussi rapidement

que possible pour empêcher le dégagement d'iode libre. La partie finale du titrage est achevée goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur bleue disparaîsse juste. Le titrage doit être terminé aussi rapidement que possible 5 pour empêcher qu'il se produise une rétrogradation de la solution.

L'indice PBC représente le nombre de kilogrammes de chlore nécessaires pour blanchir complètement 100 kilogrammes de pâte séchée à l'air à 20°C dans un seul étage théorique de blanchiment et est égal au 10 nombre de cm³ de permanganate de potassium consommés comme déterminé en soustrayant le nombre de cm³ de thiosulfate consommés du nombre de cm³ de permanganate de potassium ajoutés. Dans l'essai ci-dessus, 15 l'indice PBC est égal à 25, le nombre de cm³ de permanganate de potassium ajoutés moins le nombre de cm³ de thiosulfate consommés. Dans les exemples ci-après, l'indice PBC est déterminé après traitement chimique (PBC à la sortie).

20 De nombreuses variables ont une influence sur l'essai, mais les plus importantes sont le poids de l'échantillon, la température de réaction et la durée de réaction.

Dans certains des exemples de blanchiment, la 25 quantité de chlore ajoutée est exprimée en pourcentage de PBC, c'est-à-dire un pourcentage de l'indice PBC ou un pourcentage du poids total en kg de chlore nécessaire pour blanchir complètement la pâte à 20°C dans un seul étage théorique de blanchiment comme déterminé 30 par l'essai PBC.

Dans les présents essais, des échantillons de pâte sont raffinés dans une machine PFI pendant un nombre déterminé de tours et on détermine l'indice d'égouttage, la masse volumique, le facteur d'éclatement, le 35 facteur de déchirement et la longueur de rupture. L'in-

dice d'égouttage de la pâte, ou Canadian Standard Freeness (CSF), est déterminé conformément à la norme TAPPI T 227 M-58, révisée en août 1958. Le facteur d'éclatement est une valeur numérique obtenue en divisant la résistance à l'éclatement en g/cm^2 par le poids par unité de surface de la feuille en g/m^2 et est déterminé conformément à la norme TAPPI T 220 M-60, la norme d'essai revisée en 1960. Cet essai est utilisé aussi pour déterminer le facteur de déchirement. Le facteur de déchirement est une valeur numérique et est égal à $100 e/r$ où e est la force en grammes nécessaire pour déchirer une feuille simple et r est le poids de la feuille par unité de surface en grammes par mètre carré. La résistance au pliage, la longueur de rupture en mètres et la masse volumique en grammes par centimètre cube sont déterminées conformément à la norme TAPPI T 220 OS-71; et l'opacité en pourcentage par rapport à un étalon est déterminée conformément à la norme TAPPI T 425 OS-75. Un autre facteur est le facteur de résistance mécanique, défini ici comme 1% du produit du facteur d'éclatement par le facteur de déchirement.

Les définitions d'autres termes que l'on trouvera dans les exemples et dans les tableaux sont les suivantes :

Consistance : Quantité de fibre dans la bouillie exprimée en pourcentage par rapport au poids total de la fibre séchée à l'étuve et du solvant.

Quantité chargée : Quantité de produit chimique ajoutée à la bouillie, exprimée soit sous la forme d'un pourcentage du poids de la fibre séchée à l'étuve dans la bouillie, soit sous la forme d'un volume en centimètres cubes.

Quantité consommée : Quantité de produit chimique réagissant avec la fibre, exprimée sous la forme

d'un pourcentage du poids de la fibre séchée à l'étuve dans la bouillie, déterminée en soustrayant la quantité de produit chimique encore dans la bouillie, l'excès, de la quantité ajoutée à la bouillie.

5 Excès : Quantité de produit chimique qui ne réagit pas avec la fibre, exprimée en kilogrammes par tonne de fibre séchée à l'étuve.

10 Temps de charge : Temps en minutes ou secondes nécessaire pour introduire l'ozone dans la bouillie.

15 Temps de rétention : Temps en minutes ou en secondes pendant lequel l'ozone est retenu en contact avec la bouillie après son introduction.

20 Temps d'agitation : Temps en minutes ou en secondes pendant lequel la bouillie est agitée mécaniquement.

25 Temps de balayage : Temps en minutes ou en secondes pendant lequel on fait barboter de l'oxygène à travers la bouillie pour éliminer tout ozone n'ayant pas réagi après la rétention.

30 Temps total : Total en minutes ou en secondes du temps de charge, du temps de rétention et du temps de balayage.

25 pH initial : A un stade quelconque, le pH de la bouillie avant réglage avec un acide ou un alcali.

35 pH de réglage : A un stade quelconque, le pH de la bouillie après addition d'un acide ou d'un alcali au début d'un traitement chimique.

40 pH de sortie : A un stade quelconque, le pH de la bouillie après traitement chimique.

45 Produit chimique tampon : L'acide ou l'alcali utilisé pour régler le pH de la bouillie de pâte.

50 Température : Température en °C de la bouil-

lie au début du traitement chimique.

Eclat : Eclat de la pâte exprimé en pourcentage de l'éclat GE maximal déterminé conformément à la norme TAPPI TPD-103. L'éclat est déterminé soit 5 avant traitement chimique (éclat initial) soit après (éclat de sortie).

Viscosité : Exprimée en centipoises (cPo) et déterminée conformément à la norme TAPPI T-230 SU-66. La détermination est effectuée soit avant 10 traitement chimique (viscosité initiale) soit après (viscosité de sortie).

Rendement : Le rendement peut se mesurer de deux manières. La première manière consiste à le mesurer en poids, et c'est la mesure des hydrates de carbone et de la lignine retournés par unité de bois. 15 Le rendement de tamisage est en relation étroite avec ce retour chimique et proportionnel à lui. Un rendement de tamisage élevé veut dire que le retour chimique est élevé et un bas rendement de tamisage veut dire que le retour chimique est faible. La deuxième mesure du rendement est basée sur les fibres. Les rebuts ou passés de tamisage sont en relation avec le rendement en fibres et inversement proportionnels à ce rendement. Une proportion importante de rebuts veut dire qu'il y a un faible refus de fibres et une proportion importante de rebuts veut dire qu'il y a un fort refus de fibres. Le rendement total est la somme de ces deux rendements. La situation idéale serait celle où il y a un retour chimique élevé et un refus élevé 20 des fibres, indiqués par un rendement de tamisage élevé et une faible proportion de passé.

Procédé de production de pâte kraft : La digestion ou cuisson de copeaux de bois avec du sulfate de sodium - un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfite de sodium. Les conditions opératoires sont bien 35

connues dans l'industrie.

Alcali actif : La somme de tout l'hydroxyde de métal alcalin en solution, exprimée en Na_2O , y compris celui formé par hydrolyse du sulfure de métal alcalin, exprimé aussi en Na_2O .

Production de pâte à la soude : La digestion ou cuisson de copeaux de bois avec de l'hydroxyde de sodium. Ici encore, les conditions opératoires sont bien connues dans l'industrie.

Teneur en sulfure : Le sulfure de sodium total en pourcentage de l'alcali titrable total, toutes les quantités étant exprimées en Na_2O . D'après le Vol. 1 de Pulp and Paper Manufacture, Stephenson rédacteur en chef, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1950,

les fabriques de papier canadiennes considèrent le sulfure de sodium et l'hydroxyde de sodium comme étant l'alcali titrable total et les fabriques de papier des E.U.A. considèrent ces produits chimiques plus le carbonate de sodium comme étant l'alcali titrable total.

Cette dernière définition est utilisée dans la présente demande de brevet. L'ouvrage indique aussi que la plupart des fabriques de papier à la soude utilisent une liqueur de cuisson ayant une teneur en sulfure, sur la base E.U.A., d'environ 5% au moins, tandis que dans les fabriques de papier au sulfure et kraft, la teneur en sulfure est supérieure à 15% et va souvent jusqu'à 30%.

On a effectué les expériences suivantes dans un mélangeur Waring. On a déterminé ensuite que la puissance dissipée dans la bouillie traitée au gaz était de 0,035 cheval par litre de bouillie traitée au gaz. A ces niveaux, la relation entre la puissance en chevaux et le transfert de masse n'est pas discernable.

Exemples

Exemple 1 : On réduit en pâte au laboratoire des copeaux de bois de sapin de Douglas en utilisant le procédé

- kraft. L'alcali actif est présent à raison de 17% du poids des copeaux de bois séchés à l'étuve. Il faut 90 minutes pour porter la charge à la température de cuisson de 171°C. La charge est cuite à cette température pendant 90 minutes supplémentaires. On sépare la pâte de la liqueur de cuisson et on la lave. Le rendement de tamisage de la pâte est de 43,75%, le tamisat est de 0,85% et le rendement total est de 44,6%. L'indice Kappa de la pâte sortante est de 39.
- 10 Exemple 2 : La pâte de l'exemple 1, dans une bouillie alcaline de faible consistance, est blanchie à l'oxygène pendant 30 minutes à une température de 125°C. Le rapport de la liqueur à la pâte est de 15:1, soit une consistance de 6,67%; et la pression d'oxygène est de 7 kg/cm². La quantité d'hydroxyde de sodium dans la liqueur est de 4% du poids de la pâte séchée à l'étuve. On utilise un protecteur oxyde de magnésium. La pâte est séparée de la liqueur et lavée. L'indice PBC de sortie de la pâte est de 3,02.
- 15 Exemple 3 : On forme un témoin par blanchiment de la pâte de l'exemple 2 en utilisant une séquence DED - dioxyde de chlore, extraction à l'hydroxyde de sodium et dioxyde de chlore.
- 20 Tout d'abord, la pâte de l'exemple 2 est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et blanchie avec du dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore est égale à 2,2% du poids de la pâte séchée à l'étuve. On ajoute aussi de l'hydroxyde de sodium à la bouillie à raison de 1,7% du poids de la pâte séchée à l'étuve. Le traitement est effectué pendant 180 minutes. La température est de 70°C. Le pH de sortie est de 4. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. Le dioxyde de chlore en excès dans l'effluent de blanchiment est de 0,227 kg par tonne de pâte séchée à l'étuve.
- 25
- 30
- 35

La pâte est ensuite mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et traitée par extraction à l'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la pâte liquide est égale à 0,75% du poids de la pâte séchée à l'étuve. L'extraction est effectuée pendant une période de 60 minutes à 70°C. Le pH de sortie est de 11,0. La pâte est séparée de l'effluent et lavée.

Dans le stade final, la pâte est mise de nouveau en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et blanchie avec du dioxyde de chlore. On ajoute à la fois du dioxyde de chlore et de l'hydroxyde de sodium à la pâte liquide. La quantité de dioxyde de chlore est égale à 0,75% et la quantité d'hydroxyde de sodium est égale à 0,35% du poids de la pâte séchée à l'étuve. Le traitement est effectué pendant 180 minutes à 70°C. Le pH final est de 3,48. La pâte est séparée de l'effluent et lavée.

On utilise une agitation dans tous les stades.

Exemple 4 : On effectue un autre essai témoin dans lequel on répète le procédé de l'exemple 3 sans agitation dans aucun des stades.

Exemples 5 à 18 : On effectue une série d'expériences d'ozonation de la pâte de l'exemple 2 dans une bouillie aqueuse à des consistances comprises entre 0,125% et 2%. Dans chacun des exemples, on utilise 3 000 cm³ d'eau pour former la bouillie de la pâte. La quantité de pâte séchée à l'étuve ajoutée à l'eau est de 3,75 g dans l'exemple 5, de 7,5 g dans l'exemple 6, de 15 g dans l'exemple 7, de 30 g dans les exemples 9 à 16, de 45 g dans l'exemple 17 et de 60 g dans l'exemple 18.

Dans les exemples 5-10 et 17-18, le pH de la pâte liquide est réglé avec de l'anhydride sulfureux. La quantité d'anhydride sulfureux utilisée dans chacun

de ces exemples est de 7,027 kg par tonne de pâte séchée à l'étuve.

Dans les exemples 11 à 16, le pH de la pâte liquide est réglé avec une combinaison d'effluent dioxyde de chlore et d'acide chlorhydrique 0 1 N. L'acide chlorhydrique est ajouté pour simuler les conditions futures à la fabrique. On pense que la quantité d'effluent de blanchiment dioxyde de chlore dans une fabrique serait insuffisante pour régler totalement la pâte au pH voulu. Dans les exemples 11, 12 et 14, l'effluent est un effluent de fabrique de papier provenant de la canalisation de prélèvement d'échantillons de l'excès d'une tour à dioxyde de chlore. Son pH est de 2,6 et il contient 1,134 kg de dioxyde de chlore par tonne de pâte séchée à l'étuve. Dans les exemples 13, 15 et 16, l'effluent de blanchiment dioxyde de chlore est séparé par expression de la pâte après qu'elle a été blanchie avec du dioxyde de chlore au laboratoire. Le pH de l'effluent est de 4,0 et il contient 0,544 kg de dioxyde de chlore par tonne de pâte séchée à l'étuve. La quantité d'effluent dioxyde de chlore ajoutée à la pâte pour 30 grammes de pâte séchée à l'étuve est de 500 cm³ dans l'exemple 11, de 900 cm³ dans les exemples 12 et 13 et de 300 cm³ dans les exemples 14 à 16.

Dans chacun des exemples, la quantité d'ozone ajoutée à la pâte liquide est égale à 1,5% du poids de la pâte séchée à l'étuve. Le temps de rétention de l'ozone est de quatre minutes et le temps de balayage par l'oxygène est de 1 minute. La température est de 20°C.

On utilise des temps d'agitation différents dans les exemples 14 à 16. Dans l'exemple 14, la pâte liquide est agitée seulement pendant les 30 secondes initiales du temps de rétention. Dans l'exemple 15,

la pâte liquide est agitée pendant les 30 secondes initiales de temps de rétention et les 30 secondes finales du temps de balayage par l'oxygène. Dans 5 l'exemple 16, la pâte liquide est agitée seulement pendant les 30 secondes initiales du temps de rétention et les cinq secondes initiales et cinq secondes finales du temps de balayage par l'oxygène.

Après le traitement, la pâte est séparée de l'effluent et lavée.

10 On indique dans le Tableau I les autres conditions de réaction et les résultats. Cela englobe la consistance, le pH de réglage, le temps de charge de l'ozone, le temps total, la quantité d'ozone consommée, l'indice PBC de sortie, l'éclat de sortie et la 15 viscosité de sortie.

TABLEAU I

Ex.	Consistance %	pH de réglage	Temps de charge min	Temps total min	Quantité consommée %	Indice PBC de sortie	Eclat de sortie	Viscosité cPo
5	0,125	3,5	0,1125	5,1125	1,45	2,96	-	-
6	0,25	3,5	0,225	5,225	1,40	2,24	-	-
7	0,50	3,5	0,45	5,45	1,35	1,26	56,6	71,6
8	1,00	3,5	0,9	5,9	1,25	1,17	57,4	74,2
9	1,00	3,5	0,9	5,9	1,27	1,28	59,6	68,6
10	1,00	3,5	0,9	5,9	1,24	1,11	-	-
11	1,00	3,6	0,9	5,9	1,14	0,75	-	-
12	1,00	3,0	0,9	5,9	1,17	0,61	-	-
13	1,00	4,7	0,9	5,9	1,28	1,64	-	-
14	1,00	3,55	0,9	5,9	1,13	0,75	-	-
15	1,00	3,55	0,9	5,9	1,13	0,95	-	-
16	1,00	3,0	0,9	5,9	1,14	0,87	-	-
17	1,50	3,5	1,35	6,35	1,27	1,28	-	-
18	2,00	3,5	1,8	6,8	1,34	1,3	55,3	75,8

Exemples 19 à 23 : Certaines des pâtes des exemples du Tableau I sont encore traitées dans un étage au dioxyde de chlore.

Dans chacune de ces expériences, la pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et traitée avec du dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore ajoutée à la pâte liquide est égale à 1,75% du poids de la pâte séchée à l'étuve. On utilise de l'hydroxyde de sodium comme tampon. La quantité d'hydroxyde de sodium utilisée est égale à 1,3% du poids de la pâte séchée à l'étuve. Le traitement de blanchiment exige 180 minutes à 70°C. Après le traitement, la pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. On indique dans le Tableau II l'éclat et la viscosité initiaux de la pâte entrant à ce stade, l'excès de dioxyde de chlore exprimé en kg par tonne de pâte séchée au four, le pH de sortie, l'éclat de sortie et la viscosité de sortie de la pâte.

TABLEAU II

Ex.	Pâte de l'Ex.	Eclat initial	Visco- sité ini- tiale	Excès kg/ton-	pH de sortie	Eclat de sor- tie	Visco- sité de sortie cPo

19	7	56,6	71,6	0,317	3,85	83,4	83,2
20	8	57,4	74,2	0,726	4,18	83,9	77,8
21	9	59,6	68,6	1,724	4,72	83,5	73,4
22	14			1,905	4,19	86,6	72,0
23	18	55,3	75,8	0,680	3,94	83,4	80,9

Exemple 24 : La matière provenant de l'exemple 10 est blanchie dans un étage de traitement à l'eau oxygénée. La pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et on ajoute à la bouillie une quantité d'eau oxygénée égale à 1% du poids de la pâte séchée au four. L'eau oxygénée contient une quantité de silicate

de sodium égale à 2,5% et une quantité de sulfate de magnésium égale à 0,2% du poids de l'eau oxygénée.
L'eau oxygénée est aussi tamponnée avec de l'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium est
5 égale à 1% du poids de la pâte séchée au four. Le traitement est effectué pendant 150 minutes. La température est de 40°C. L'excès d'eau oxygénée est de 5,081 kg par tonne de pâte séchée au four. Le pH final est de 10,07; l'éclat final de 74,6 ; et la viscosité finale de 73,6 centipoises.

10 On détermine la résistance mécanique des pâtes témoin et des pâtes du Tableau II et de l'exemple 24. Le Tableau III est une comparaison des diverses pâtes à un indice d'égouttage de 550. Le Tableau IV compare une pâte à quatre indices d'égouttage différents et le Tableau V compare deux pâtes à un indice d'égouttage
15 de 400.

TABLEAU III

Ex.	Indice d'égouttage	Nombre de tours	Massé volumique g/cm ³	Facteur d'éclatement	Résistance au pliage	Facteur de déchirement	Longueur de rupture m	Opacité	Facteur de résistance mécanique
3	550	3500	0,650	69	175	-	8700	-	12,075
4	550	4100	0,650	70	162	-	9700	-	11,340
19	550	3400	0,630	71	196	-	9400	-	13,916
20	550	3000	0,625	75	205	-	8800	-	15,375
21	550	3700	0,650	69	175	720	8900	61	12,075
22	550	3500	0,650	66	164	-	9000	-	10,824
23	550	-	-	78	183	-	-	-	14,274
24	550	3800	0,640	68	180	-	8200	-	12,240

TABLEAU IV

21	739	0	0,496	26,3	280	-	8300	71	7,364
	550	3700	0,650	69	175	720	8900	61	12,075
	400	5300	0,670	73	163	-	9300	61	11,899
	250	7100	0,675	79	153	-	9500	61	12,087

TABLEAU V

21	400	5300	0,670	73	163	-	9300	61	11,899
24	400	4200	0,640	78	183	-	9700	-	14,274

On a essayé aussi la présente invention en utilisant une pâte à la soude au lieu d'une pâte kraft.

Exemple 25 : Des copeaux de sapin de Douglas sont réduits en pâte avec de l'hydroxyde de sodium ayant une teneur en sulfure d'environ 2%. Ils sont ensuite défibrés et traités dans un étage à l'oxygène à haute consistance selon l'enseignement de Smith et autres, brevet E.U.A. N° 3 657 065. L'indice Kappa de sortie de la pâte est compris entre 32 et 33 et l'indice PBC de sortie est de 9,3.

Exemple 26 : On effectue un essai témoin en utilisant la pâte de l'exemple 25, avec ensuite une séquence CEHED - chlore, extraction à l'hydroxyde de sodium, hypochlorite, deuxième extraction à l'hydroxyde de sodium et finalement blanchiment au dioxyde de chlore.

Dans l'étage de chloration, la pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 3% et blanchie au chlore pendant 25 minutes. La consistance de la pâte est de 3% et la température initiale de la réaction est de 25°C. On utilise une agitation pendant toute la réaction. La quantité de chlore ajoutée à la pâte liquide est égale à 70% du chlore total nécessaire pour blanchir la pâte comme déterminé par l'essai PBC. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'excès de chlore dans l'effluent de blanchiment est de 0,136 kg par tonne de pâte séchée au four. Le pH de sortie est de 1,8.

La pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et traitée par extraction à l'hydroxyde de sodium pendant 60 minutes à une température de 20°C. La quantité d'hydroxyde de sodium utilisée est égale à 2,75% du poids de la pâte séchée au four. Le pH de sortie est de 11,9.

La pâte est séparée de l'effluent d'extraction, lavée, mise en bouillie avec de l'eau à une consistance

de 10% et blanchie à l'hypochlorite. La quantité d'hypochlorite utilisée est égale à 1,79% du poids de la pâte séchée au four. La pâte liquide est tamponnée avec de l'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium utilisée est égale à 0,45% du poids de la pâte séchée au four. La durée de la réaction est de 60 minutes. La température est de 36°C. Le pH de sortie est de 10,05. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'excès d'hypochlorite dans l'effluent de blanchiment est de 10 0,590 kg par tonne de pâte séchée au four.

La pâte est mise en bouillie de nouveau avec de l'eau à une consistance de 10% et traitée par extraction à l'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium utilisée est égale à 0,75% du poids de la pâte séchée au four. La durée de l'extraction est de 60 minutes et la température est de 20°C. Le pH de sortie est de 11,35. La pâte est séparée de l'effluent d'extraction et lavée.

La pâte est ensuite mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et blanchie avec du dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore utilisée est égale à 0,75% du poids de la pâte séchée au four. La pâte liquide est tamponnée avec de l'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium utilisée est égale à 0,3% du poids de la pâte séchée au four. La durée de la réaction est de 180 minutes. La température est de 70°C. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'excès de dioxyde de chlore dans l'effluent de blanchiment est de 0,363 kg par tonne de pâte séchée au four.

La bouillie est agitée pendant la totalité de chacun de ces stades.

Exemples 27 à 30

La pâte de l'exemple 25 est mise en bouillie avec

de l'eau à une consistance de 1% et blanchie à l'ozone. Dans chacun de ces exemples, la pâte liquide est tamponnée à un pH réglé de 3,5. Dans l'exemple 27, le réglage du pH exige 6,395 kg d'anhydride sulfureux par tonne de pâte séchée au four. Dans les exemples 28 à 30, le réglage utilise 300 cm³ d'effluent de blanchiment dioxyde de chlore par 30 grammes de pâte séchée au four et d'acide chlorhydrique 0,1 N. La quantité de dioxyde de chlore dans l'effluent est de 0,680 kg par tonne de pâte séchée au four. Dans chaque des expériences, après le temps de rétention, l'ozone est chassé du réacteur par balayage à l'oxygène pendant une période de 1 minute. La bouillie est agitée avec un mélangeur de laboratoire durant le temps entier. La température de la bouillie est de 20°C. Après le traitement, la pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée.

On indique dans le Tableau VI d'autres conditions et les résultats de ce traitement.

20

TABLEAU VI

Ex.	Ozone							Visco-sité de sortie cPo	
	Quantité chargée %	Temps de charge min	Temps de rétention min	Temps total min	Quanti- té sommée %	Indice PBC de sortie	Eclat de sortie		
25	27	1,5	0,9	4,0	5,9	1,37	8,14	-	91,5
	28	1,5	0,9	4,0	5,9	1,19	6,48	29,7	64,8
	29	2,5	1,5	3,0	5,5	1,82	4,89	35,2	51,0
	30	5,0	3,0	2,0	6,0	3,4	2,66	-	37,6

Exemples 31 et 32 : Les pâtes des exemples 28 et 29 sont soumises ensuite à un traitement de blanchiment utilisant une séquence de blanchiment C_DED - chlore avec dioxyde de chlore, extraction à l'hydroxyde de sodium et dioxyde de chlore.

Exemple 31 : La matière obtenue à l'exemple 28 est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 3% et blanchie

avec du chlore et du dioxyde de chlore en une seule étape. La quantité de chlore ajoutée à la pâte liquide est égale à 60% du chlore total nécessaire pour blanchir la pâte comme déterminé par l'essai PBC. La quantité de dioxyde de chlore est égale à 0,11% du poids de la pâte séchée au four. La durée de la réaction est de 25 minutes - 20 minutes pour le chlore seulement et ensuite 5 minutes pour le chlore et le dioxyde de chlore. La température est de 20°C. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'excès de dioxyde de chlore dans l'effluent de blanchiment est de 0,363 kg par tonne de pâte séchée au four. Le pH de sortie est de 2,1.

La pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et traitée par extraction à l'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium est égale à 2,25% du poids de la pâte séchée au four. La durée de la réaction est de 60 minutes. La température est de 70°C.

La pâte est séparée de l'effluent d'extraction, lavée, mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et blanchie au dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore est égale à 1,9% du poids de la pâte séchée au four. On utilise de l'hydroxyde de sodium pour tamponner la solution. La quantité d'hydroxyde de sodium est égale à 1,4% du poids de la pâte séchée au four. La durée de la réaction est de 180 minutes, la température est de 70°C. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'excès de dioxyde de chlore dans l'effluent de blanchiment est de 1,542 kg par tonne de pâte séchée au four. Le pH de sortie est de 4,3.

La pâte a un éclat de sortie de 83,8 et une viscosité de sortie de 54,0. La pâte est essayée à un indice d'égouttage de 550. Le facteur d'éclatement est

de 66, le facteur de déchirement est de 158, la longueur de rupture est de 7300 mètres, le nombre de tours est de 2100 et la masse volumique est de 0,650 g/cm³.

5 Exemple 33 : La pâte obtenue à l'exemple 30 est traitée dans une séquence DED - dioxyde de chlore, extraction à l'hydroxyde de sodium et dioxyde de chlore.

10 Dans la première étape de cette séquence, la pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et est blanchie avec du dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore utilisée est égale à 2,2% du poids de la pâte séchée au four. On utilise de l'hydroxyde de sodium pour tamponner la bouillie de pâte. La quantité d'hydroxyde de sodium utilisée est égale à 1,7% du poids de la pâte séchée au four. La durée de la réaction est de 180 minutes et la température est de 70°C. Le pH final est de 3,9. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'excès de dioxyde de chlore dans l'effluent est de 0,136 kg par tonne de pâte séchée au four.

15 La pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et traitée par extraction avec une solution d'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium utilisée est égale à 0,75% du poids de la pâte séchée au four. La durée de l'extraction est de 60 minutes et la température est de 70°C.

20 Après l'extraction, la pâte est séparée de l'effluent d'extraction, lavée, mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et blanchie avec du dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore est égale à 0,75% du poids de la pâte séchée au four. On utilise de l'hydroxyde de sodium comme tampon. On l'utilise à raison d'une quantité égale à 0,35% du poids de la pâte séchée au four. La durée de la réac-

tion est de 180 minutes et la température est de 70°C. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'excès de dioxyde de chlore dans l'effluent de blanchiment est de 1,089 kg par tonne de pâte séchée au four. Le pH de sortie de la pâte est de 4,6.

La pâte a un éclat de sortie de 87,7 et une viscosité de sortie de 31,5. La pâte est essayée à un indice d'égouttage de 500. Le facteur d'éclatement est de 57, le facteur de déchirement est de 136, la longueur de rupture est de 7000 mètres, le nombre de tours est de 2100 et la masse volumique est de 0,630 g/cm³.

Exemple 34 : On prépare une pâte au laboratoire en utilisant une cuisson à la soude suivie d'un blanchiment par l'oxygène à faible consistance, d'un blanchiment par l'ozone à faible consistance et d'une séquence finale de blanchiment DED.

Dans la cuisson à la soude, la quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la pâte liquide est égale à 23% du poids des copeaux séchés au four. Le rapport de la liqueur au bois est de 4:1. La teneur en sulfure de la liqueur est de 2%. Il faut 90 minutes pour porter la charge à la température de cuisson de 176°C. Les copeaux sont cuits pendant 90 minutes à cette température. La pâte est séparée de l'effluent et lavée. Le rendement de tamisage est de 43,8% et le tamisat est de 3,8% pour un rendement total de 47,6%. L'indice Kappa de sortie de la pâte est de 72.

Le rapport de la liqueur à la pâte dans le stade de traitement par l'oxygène à faible consistance est de 15:1. La pression d'oxygène est de 9,84 kg/cm². La quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la pâte liquide est égale à 10% du poids de la pâte séchée au four. On ajoute aussi un protecteur MgCO₃. Sa quantité est égale à 2% du poids de la pâte séchée au four. La pâte

est cuite pendant 60 minutes à une température de 115°C après que la charge a été portée à cette température. La pâte est séparée de l'effluent et lavée. L'indice Kappa de sortie est de 14 et l'indice PBC de sortie
5 est de 4.

Dans le stade de traitement à l'ozone à faible consistance, la pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 1%. La quantité d'ozone ajoutée à la pâte est égale à 1,75% du poids de
10 la pâte séchée au four et la quantité consommée est égale à 1,5% du poids de la pâte séchée au four. On utilise 6,395 kg d'anhydride sulfureux par tonne de pâte séchée au four pour régler le pH de la bouillie à 3,5. La durée de la réaction est de 5 minutes. La
15 température est de 20°C. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. La pâte a un indice PBC de sortie de 2,35; un éclat de sortie de 48,5; et une viscosité de sortie de 57,5 centipoises.

La pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et blanchie avec du dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore ajoutée à la pâte liquide est égale à 2,2% du poids de la pâte séchée au four. On utilise de l'hydroxyde de sodium comme tampon. La quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la pâte est égale à 1,7% du poids de
20 la pâte séchée au four. La durée de la réaction est de 180 minutes. La température est de 70°C. Le pH de sortie est compris entre 3 et 4. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'effluent de blanchiment contient 0,454 kg de dioxyde de chlore
25 30 par tonne de pâte séchée au four.

La pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 12% et traitée par extraction à l'hydroxyde de sodium. La quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la pâte liquide est égale à 0,75% du poids de la pâte séchée au four. La pâte est traitée
35

par extraction pendant 60 minutes à une température de 70°C. Le pH de sortie est de 11,7.

La pâte est séparée de l'effluent d'extraction, lavée, mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 10% et blanchie avec du dioxyde de chlore. La quantité de dioxyde de chlore ajoutée à la pâte liquide est égale à 0,75% du poids de la pâte séchée au four. On utilise de l'hydroxyde de sodium comme tampon. La quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la pâte liquide est égale à 0,35% du poids de la pâte séchée au four. La pâte est traitée pendant 180 minutes et la température est de 70°C. Le pH de sortie est de 4,4. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. Il y a 0,181 kg de dioxyde de chlore par tonne de pâte séchée au four dans l'effluent de blanchiment.

On effectue des essais physiques sur ces pâtes cuites à la soude à des indices d'égouttement de 550 et de 400. Les résultats de ces essais sont donnés dans le Tableau VII.

Tableau VII

Ex.	Indice d'égouttement	Nombre de tours	Masse volumique g/cm ³	Facteur d'éclatement	Facteur de déchirement	Longueur de rupture m	Facteur de résistance mécanique
25	26	550	3400	0,630	70	175	7400 12,250
	31	550	2500	0,630	62	170	7900 10,540
	32	550	2100	0,650	66	158	7300 10,428
	33	550	2100	0,630	57	136	7000 7,752
30	34	550	2800	0,650	60	165	8200 9,900
	26	400	4800	0,670	75	155	8500 11,625
	31	400	3500	0,650	66	159	8700 10,494
	32	400	2900	0,650	70	148	8100 10,360
	33	400	2800	0,660	63	112	7800 7,056

35 On essaie aussi certains des échantillons

à des indices d'égouttement d'environ 750 et 250. Les résultats sont donnés dans le Tableau VIII.

TABLEAU VIII

Ex.	Indice d'égouttement	Nombre de tours	Masse volumique g/cm ³	Facteur d'éclatement	Facteur de déchirement	Longueur de rupture m	Facteur de résistance mécanique
5	26	766	0,502	23,4	209	2500	4,89
	31	743	0,504	29,8	266	3400	7,93
	32	746	0,539	30,3	288	3200	8,73
	33	740	0,579	28,4	219	3300	6,22
10	26	250	6300	0,700	75	143	9200
	31	250	4700	0,660	71	150	9300
	32	250	4100	0,690	73	132	8700
	33	250	3700	0,670	64	108	8200

Exemple 35 : On réduit en pâte au laboratoire des copeaux de sapin de Douglas en utilisant le procédé kraft. Le poids d'alcali actif ajouté aux copeaux est égal à 17% du poids des copeaux séchés à l'étuve. La température de cuisson est de 173°C. Il faut 90 minutes pour porter la charge à la température de cuisson et il faut 90 minutes supplémentaires pour cuire les copeaux à la température de cuisson. La pâte est séparée de l'effluent et lavée. Le rendement de tamisage est de 42,0 %; la quantité qui passe est de 2,5% ; et le rendement total est de 44,5%. L'indice Kappa de la pâte de sortie est de 39.

La pâte est ensuite blanchie à l'oxygène. Le rapport de la liqueur à la pâte est de 15:1. La pression d'oxygène est de 9,84 kg/cm². La quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la pâte liquide est égale à 4% du poids de la pâte séchée à l'étuve. La réaction est conduite pendant 30 minutes à 125°C après que la charge a été portée à cette température. La pâte est séparée de l'effluent et lavée.

Exemples 36 à 56 : La pâte obtenue à l'exemple 35 est blanchie à diverses consistances et pendant divers laps de temps avec des quantités variables d'ozone, de manière

à déterminer certains paramètres du procédé. Dans chaque un de ces exemples, la pâte liquide est tamponnée avec de l'acide nitrique 1,54 N pour réglage du pH. Dans les exemples 36 à 50, la chambre est balayée avec de l'oxygène pendant une minute après le temps de rétention de l'ozone. Dans les exemples 37 à 50 et 53 à 56, la température de la réaction est de 20°C. Dans les exemples 36 et 51, on fait varier la température entre 20 et 25°C et dans l'exemple 52 on fait varier la température entre 20 et 49°C. Dans chacun des exemples, on conduit l'expérience dans un mélangeur Waring. On agite pendant toute l'expérience dans les exemples 36 à 50 et 53 à 56. Il n'y a pas d'agitation dans l'exemple 51 et il y a trois minutes d'agitation dans l'exemple 52. On calcule ensuite que l'énergie de mélange du mélangeur est de 0,035 cheval par litre de mélange réactionnel traité au gaz.

On indique dans le Tableau IX les autres conditions et les résultats de ces expériences. Ce sont la consistance de la pâte, le pH initial, le pH de réglage, la quantité d'ozone ajoutée à la pâte en pourcentage du poids de la pâte séchée à l'étuve, le temps de charge en secondes, le temps de rétention en secondes ou en minutes, le temps total en secondes ou en minutes, la quantité d'ozone consommée en grammes et en pourcentage du poids de la pâte séchée à l'étuve, le pH de sortie, l'indice PBC, l'éclat et la viscosité.

TABLEAU IX.

Ozone

Ex.	Consistance %	pH initial	pH de réglage	Quantité chargée %	Temps de rétention s	Temps de tension s	Temps total consommé par rapport à la pâte %	Quantité pH de sortie réglage	pH de sortie réglage	Eclat de sortie	Viscosité de sortie cPo
36	0,125	8,5	3,5	1,5	6,75	281,25	348	.043	1,15	2,74	64,6
37	0,25	8,5	3,5	1,5	13,5	274,5	348	.09	1,19	3,03	67,3
38	0,5	8,5	3,5	1,5	27	261	348	.172	1,15	2,93	67,7
39	1,0	8,5	3,5	1,5	54	234	348	.322	1,07	2,85	64,2
40	2,0	8,5	3,5	1,5	108	180	348	.569	.948	2,75	1,18
41	1,0	8,5	3,5	0,75	30	92	180	.172	.57	2,91	1,67
42	1,0	8,5	3,5	1,0	36	84	180	.210	.70	2,89	1,41
43	1,0	8,5	3,5	1,25	45	75	180	.245	.82	2,84	1,15
44	1,0	8,5	3,5	1,5	54	60	180	.277	.92	2,91	1,08
45	0,25	7,7	3,5	1,5	13,5	106,5	180	.0731	.97	0,96	63,2
46	0,5	8,5	3,5	1,5	27	93	180	.140	.93	0,86	64,1
47	1,0	8,5	3,5	1,5	54	66	180	.269	.90	0,98	61,3
48	1,0	8,5	3,0	1,0	36	84	180	.213	.71	2,33	1,22
49	1,0	8,5	5,0	1,0	36	84	180	.235	.78	4,08	1,59
50	1,0	8,5	7,0	1,0	36	84	180	.239	.80	5,9	1,77
51	1,0	8,5	3,0	1,0	36	3	3	.250	.83	1,64	52,6
52	1,0	8,5	3,0	1,0	36	15	15	.247	.82	3,2	55,7
53	1,0	8,5	3,0	1,0	36	15	15	.234	.78	1,48	54,1
54	0,25	7,3	3,5	1,5	13,5	3	3	.102	.1,37	3,5	1,42
55	0,25	7,3	3,5	1,5	13,5	15	15	.101	1,35	3,5	1,42
56	0,25	7,3	3,5	1,5	13,5	60	60	.101	1,35	3,5	1,41

Dans un autre groupe d'expériences, on compare des ozonisations à basse consistance et à haute consistance. On utilise tant un seul stade de traitement à l'ozone qu'une séquence ozone - extraction - ozone.

5 Exemple 57 : On réduit en pâte au laboratoire des copeaux de bois de sapin de Douglas en utilisant le procédé Kraft. La quantité d'alcali actif est égale à 17% du poids des copeaux de bois séchés à l'étuve. Il faut 90 minutes pour porter la charge à la température de cuisson de 173°C. Les copeaux sont cuits à cette température pendant 90 minutes. La pâte est ensuite séparée de l'effluent et lavée. Le rendement de tamisage de la pâte est de 41,9%, la quantité passée est de 2,7% et le rendement total est de 44,6%.

15 La pâte est mise en bouillie avec de l'eau à une consistance de 6% et blanchie avec de l'oxygène pendant 30 minutes à une température de 125°C. La pression d'oxygène est de 9,84 kg/cm². La liqueur contient de l'hydroxyde de sodium à raison d'une quantité égale à 4% du poids de la pâte séchée à l'étuve. On utilise un protecteur oxyde de magnésium. La pâte est séparée de l'effluent de blanchiment et lavée. L'indice PBC de sortie de la pâte est de 3,1, l'éclat de sortie est de 40,6 et la viscosité de sortie est de 25 187 centipoises.

30 Exemples 58 à 63 : La pâte obtenue à l'exemple 57 est réglée avec de l'acide nitrique 1,54 N à un pH particulier et séchée à l'air à une consistance de 90%. Trente grammes de la pâte, en poids à sec à l'étuve, sont mis en bouillie avec un solvant à une consistance particulière. Le solvant a le même pH que la pâte. C'est un mélange d'eau et de filtrat d'un étage de blanchiment à l'ozone, après lavage de la pâte traitée à l'ozone avec 100 cm³ d'eau dans une centrifugeuse. La pâte liquide est ensuite traitée à l'ozone. Dans les exemples 35

60 et 61, on combine deux échantillons de 30 grammes pour obtenir un échantillon de 60 grammes. On indique dans le Tableau X la consistance de la pâte, le pH, la quantité d'ozone ajoutée, la quantité d'ozone consommée, l'indice PBC de sortie, l'éclat de sortie et la viscosité de sortie.

Tableau X

Ex.	Consis-	pH	Ozone ajouté	Ozone consom-	Indice PBC de	Eclat de	Viscosi-
	tance		%	mé	%	sortie	té de
10	ϵ_c						sortie
58	1	3	1,5	0,94	0,63	72,9	64,9
59	36	2,5	1,5	0,88	0,36	77,3	48,2
60	36	2,5	2,0	1,16	-	82,0	35,7
61	36	7,4	1,5	1,06	-	63,1	47,7
62	38	2,5	1,5	0,96	0,36	75,8	50,6
63	54	2,5	1,5	1,30	0,51	76,1	48,5

15

Les propriétés de sortie des pâtes des exemples 57, 58, 60 et 61 sont évaluées à un indice d'égouttage de 550. Elles sont indiquées dans le Tableau XI.

20

Tableau XI

Ex.	Nombre de volu-	Masse mique	Facteur d'éclat-	Facteur de déchire-	Longueur de rup-	Facteur de résistance mécanique
	tours	g/cm ³	tement	ment	m	
57	3500	0,670	72	147	9000	10,584
25	58	2000	0,680	70	138	9400
60	3200	0,655	69	131	9300	9,039
61	3000	0,665	63	125	8000	7,875

30

Comme on peut le voir, le facteur de résistance mécanique et la viscosité de la pâte traitée à faible consistance sont plus élevés que ceux de la pâte traitée à forte consistance.

35

Exemples 64 à 66 : La pâte obtenue dans l'exemple 57 est traitée aussi dans une séquence ozone - extraction - ozone à basse consistance et à haute consistance. Le

solvant utilisé est le même qu'utilisé dans les exemples 58 à 63. Les conditions opératoires pour les étages de traitement à l'ozone et les conditions de sortie sont indiquées dans le tableau suivant. La pâte est séparée de l'effluent et lavée après chaque étage. L'éclat de sortie et la viscosité de sortie après l'étage d'extraction dans l'exemple 64 sont de 72,3 et 72,5, respectivement, et pour l'exemple 66 ils sont de 61,6 et 91,2, respectivement. Le Tableau XII concerne le premier étage de traitement à l'ozone; le Tableau XIII concerne le deuxième étage de traitement à l'ozone; le Tableau XIV concerne l'ensemble de traitement à l'ozone; et le Tableau XV concerne les propriétés physiques de la pâte finale à un indice d'égouttage de 550.

Tableau XII

Ex.	Consis-	pH	Ozone	Ozone	Eclat de	Viscosité
	tance		utilisé	consommé	sortie	de sortie
	%		%	%		cPo
64	1	3	1,0	0,75	66,9	80
65	38	2,5	1,0	0,81	-	-
66	38	2,5	0,5	0,42	57,0	97,8

Tableau XIII

Ex.	Consis-	pH	Ozone	Ozone	Eclat de	Viscosité
	tance		utilisé	consommé	sortie	de sortie
	%		%	%		cPo
64	1	3	0,5	0,2	84,5	48,0
65	38	2,5	0,5	0,17	86,1	38,5
66	38	2,5	1,0	0,36	82,2	44,3

Tableau XIV

Ex.	Consis-	pH	Ozone	Ozone	Eclat de	Viscosité
	tance		utilisé	consommé	sortie	de sortie
	%		%	%		cPo
64	1	3	1,5	0,95	84,5	44,0
65	38	2,5	1,5	0,99	86,1	38,5
66	38	2,5	1,5	0,78	82,2	44,3

Tableau XV

Ex.	Nombre de tours	Masse que g/cm^3	Facteur d'éclatement	Facteur de déchirement	Longueur de rupture m	Facteur de résistance mécanique
5	64	1800	0,65	62	146	8800 9,052
	65	3100	0,66	64	118	8900 7,552
	66	3700	0,68	70	132	8800 9,240

D'après ces expériences, on peut voir que le facteur de résistance mécanique et la viscosité de la pâte à basse consistance sont plus élevés que ceux de la pâte à haute consistance ayant subi le même traitement, exemple 65. Quand on modifie le traitement de la pâte à haute consistance de manière à obtenir des propriétés de résistance mécanique égales à celles de la pâte à basse consistance, l'éclat de la pâte à haute consistance est inférieur à celui de la pâte à basse consistance.

On effectue aussi des expériences en installation pilote. Le but de ces expériences est de déterminer les relations de construction entre la vitesse superficielle, la puissance en chevaux, la consistance et le transfert de masse dans le transfert de l'ozone du gaz à la fibre de manière à pouvoir passer à une installation à l'échelle industrielle.

On doit définir un certain nombre de nouveaux termes.

Coefficient de transfert de masse. Le coefficient de transfert de masse, $K_g a$, rend compte de l'effet des autres variables opératoires sur l'élimination de l'ozone. Il est fonction de la consistance de la pâte, C_s ; de la puissance spécifique dissipée, P/V ; de la vitesse superficielle du gaz, V_s ; de la forme du réacteur; et, dans une moindre mesure, de la température, de la viscosité et de la tension superficielle. Une des raisons importantes pour faire fonctionner l'installation pilote

est que cela permet de déterminer les valeurs de K_g^a pour diverses conditions opératoires différentes.

On détermine le coefficient de transfert de masse à partir des résultats obtenus dans l'installation pilote en utilisant la formule suivante

$$K_g^a = \frac{\text{moles } O_3}{\text{hr Atm m}^3} = \frac{M (\text{moles } O_2/\text{hr}) w (\text{moles } O_3/\text{mole } O_2)}{V_d (\text{m}^3) P_{O_3}^{\text{eg}} (\text{Atm})}$$

où K_g^a est le coefficient de transfert de masse; M est le débit molaire d'oxygène; w est la quantité molaire d'ozone transférée par mole d'oxygène; V_d est le volume à la fois de la pâte et du gaz dispersé dans le réacteur; et $P_{O_3}^{\text{eg}}$ est la pression partielle de l'ozone dans le gaz de sortie du réacteur.

Cette équation n'inclut pas la pression partielle d'ozone en équilibre avec la masse liquide. Toutefois, dans le domaine de conditions opératoires étudié, l'ozone est en quantités infiniment petites dans le liquide parce que la condition limitative est le transfert de l'ozone du gaz au liquide. Certaines expériences ont été effectuées et ont montré que la quantité d'ozone dans le liquide était indétectable.

Vitesse superficielle du gaz. C'est la vitesse à laquelle le gaz passerait à travers le réacteur si la cuve était vide.

Puissance spécifique fournie. C'est la puissance fournie au réacteur par unité de volume du mélange réactionnel. Ce n'est pas la même que la puissance en chevaux faisant tourner le rotor. Elle est inférieure en raison des pertes d'énergie, telles que les pertes par frottement, dans le système.

On a effectué aussi des calculs pour déterminer si la hauteur du réacteur et le rapport du diamètre à la hauteur avaient un effet quel conque sur le coefficient de transfert de masse. Les résultats ont indiqué

que ce rapport n'avait aucune influence sur le coefficient de transfert de masse. On a effectué aussi des calculs pour déterminer si le rapport du diamètre du rotor au diamètre de la cuve avait une influence quelconque sur le coefficient de transfert de masse et de nouveau on a trouvé qu'il n'y avait pas d'effet, pour des puissances fournies constantes.

Les résultats suivants n'englobent pas toutes les expériences en installation pilote. Les exemples suivants sont typiques et ont été utilisés pour déterminer les relations des divers facteurs.

Tableau XVI

Ex.	Consistance %	Vc poids/heure	Pg/V chevaux/ pied cube	K _g ^a
15	67	0,72	116,5	.0244
	68	0,39	496,6	.0
	69	0,39	496,6	.02793
	70	0,39	496,6	.003305
20	71	0,27	798,5	.0
	72	0,27	798,5	.01500
	73	0,27	798,5	.002684
	74	0,51	499,1	.09299
25	75	0,51	1389,0	.0
	76	0,51	1389,0	.06801
30	77	1,4	303,6	.001637
	78	1,4	303,6	.007491
	79	1,4	303,6	.03241
	80	1,4	609,7	.02567
35	81	1,4	609,7	.005467
	82	1,4	609,7	.001020
40	83	0,65	305,3	.001206
	84	0,65	305,3	.003127
	85	0,65	305,3	.03605
40	86	0,65	644,7	.002570
	87	0,65	644,7	.007276
	88	0,65	644,7	.02979
40	89	0,25	306,1	.0008027
	90	0,25	306,1	.00886
	91	0,25	306,1	.03393
40	92	0,25	653,0	.02832
				.1196

Ex.	Consistance %	Vc poids/heure	Pg/v chevaux/pied cube	K _g a
5	93	0,15 306,1	.007275	.07291
	94	0,15 306,1	.0006392	.03131
	95	0,15 306,1	.03202	.1509
	96	0,15 134,8	.001251	.03140
	97	0,15 134,8	.04240	.09982
	98	0,15 134,8	.01186	.06974
10	99	0,15 134,8	.2516	.1386

On a utilisé ensuite cette information pour déterminer le coefficient de transfert de masse en fonction de la consistance comme représenté sur la figure. Pour cette figure, l'information du tableau XVI a été corrigée de manière que tous les coefficients de transfert de masse soient déterminés sur la base d'une puissance de 0,00035 cheval par litre et d'une vitesse superficielle de 92,97 mètres par heure. D'après le graphique, on peut voir qu'il y a une discontinuité nette dans la pente du coefficient de transfert de masse à une consistance de 0,68%.

Une formule typique pour un coefficient de transfert de masse est

$$K_g a = K V_s^d P_g^e$$

Toutefois, d'après les résultats de l'installation pilote, il est possible d'en déduire une formule particulière pour le coefficient de transfert de masse d'un produit chimique gazeux en fonction de la consistance de la fibre dans la bouillie, de la vitesse superficielle du gaz et de l'énergie de mélange ou de la puissance dissipée dans la bouillie traitée avec le gaz. Ces équations concernant des fibres de bois tendre. Les intervalles sont pour la vitesse superficielle de 30,48 à 426,7 m/h et pour l'énergie de mélange de 0,00021 à 0,0035 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz. La modification relative dans le volume du produit chimique gazeux doit être faible. La façon

d'obtenir cela consiste à placer le produit chimique gazeux dans un gaz vecteur et de maintenir son pourcentage dans le retour total de gaz vecteur et de produit chimique à un bas niveau. Ce niveau sera habituellement au-dessous de 25% du retour total et de préférence au-dessous de 10% du volume total.

5 Dans l'intervalle de consistance de 0,15 à 0,68%, l'équation est

$$K_g a = 0,374 (0,103 - 0,112 C_s) V_s^{.48} (Pg/V)^{.375}$$

10 et dans l'intervalle de consistance de 0,68 à 4,9%, l'équation est

$$K_g a = 0,34 (0,0315 - 0,00643 C_s) V_s^{.48} (Pg/V)^{.375}$$

15 Ces équations peuvent être utilisées pour des gaz autres que l'ozone. Par exemple, les équations seront valables aussi pour des gaz déterminés comme l'oxygène, le chlore, le dioxyde de chlore, le monoxyde de chlore, l'anhydride sulfureux et le peroxyde d'azote.

20 Il est maintenant possible de maintenir le coefficient de transfert de masse dans l'intervalle de 0,13 à 0,44 quand la consistance est comprise entre 0,15 et 0,68% en faisant varier la consistance, la vitesse superficielle du gaz et la puissance fournie à la bouillie traitée avec le gaz conformément à la relation

$$K_g a = 0,374 (0,103 - 0,112 C_s) V_s^{.48} (Pg/V)^{.375}$$

25 On peut aussi maintenir le coefficient de transfert de masse dans l'intervalle de 0,01 à 0,013 quand la consistance est comprise entre 0,68 et 4,9% en faisant varier la consistance, la vitesse superficielle du gaz et la puissance fournie à la bouillie avec le gaz conformément à la relation

$$K_g a = 0,34 (0,0315 - 0,00643 C_s) V_s^{.48} (Pg/V)^{.375}$$

(où V_s est en pieds par heure et V en pieds cubes)

5 Dans chacune de ces relations, la vitesse superficielle du gaz est comprise dans l'intervalle de 30,48 à 426,7 m/h ou l'énergie de mélange est comprise dans l'intervalle de 0,00021 à 0,0035 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz.

10 Bien que la consistance optimale soit de 0,18%, il y a lieu de comprendre qu'il y a de nombreuses difficultés pratiques à essayer de déshydrater une bouillie de cette faible consistance et une bouillie d'une 15 consistance de 0,3% est plus facilement déshydratée.

Il y a lieu de comprendre aussi qu'il y a de nombreuses variantes possibles entre les investissements nécessaires, le nombre d'étages et la vitesse superficielle, la puissance et la consistance. Dans un projet concernant une installation de blanchiment d'une capacité de 20 500 tonnes par jour, la consistance était maintenue à 0,39%, l'énergie de mélange était de 0,00073 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz et la vitesse superficielle était de 255,2 m/h. Les cuves étaient pourvues de chicanes d'une manière normale.

25 On a déterminé aussi les facteurs limitatifs dans la réaction et comment on pouvait agir sur eux avec l'énergie de mélange. Dans le réacteur, les étapes pouvant limiter la vitesse étaient la diffusion de la masse de gaz à la surface des bulles, de la surface des bulles à la masse de liquide et de la masse de liquide à la surface des fibres. Si tous ces processus étaient assez rapides, alors la vitesse de la réaction chimique limiterait la vitesse globale d'élimination 30 de l'ozone.

35 Un examen rapide des résultats obtenus avec l'installation pilote a rendu immédiatement évident que dans le domaine des conditions opératoires, la vitesse d'élimination de l'ozone n'était pas limitée par la vitesse de la réaction chimique. Une bouillie liquide

de pâte 3 PBC dans de l'eau douce exige une dose d'ozone d'environ 1% en poids pour que l'on obtienne une chute d'une unité de PBC. C'était à peu près la dose dans l'installation pilote et pourtant une proportion de seulement 5 à 40% de la charge a été consommée. On a trouvé que la réaction ozone-lignine est extrêmement rapide. En conséquence, on doit supposer que le transport de l'ozone à la fibre, et pas la cinétique chimique, limite la vitesse globale d'élimination de l'ozone. On a effectué un essai concernant l'ozone dissous en prélevant un échantillon du réacteur dans un flacon à vide qui contenait une solution à 20% en poids d'iodure de potassium. Immédiatement après contact avec cette solution, l'ozone dissous réagit avec l'iodure de potassium et n'est donc plus disponible pour réagir avec la lignine dans la fibre. Le flacon à vide a été relié aussi à un aspirateur qui enlevait les bulles d'ozone gazeux présentes dans la bouillie quand elle entrait dans le flacon, assurant ainsi que seulement l'ozone dissous puisse réagir avec la solution d'iodure de potassium. Une fois l'échantillon prélevé, il était titré avec du thiosulfate de sodium pour déterminer combien d'ozone avait réagi avec l'iodure de potassium.

On a utilisé cet essai pour déterminer si la cinétique chimique était un facteur limitatif. Si la cinétique chimique était l'étape la plus lente, l'ozone passerait à la fibre plus rapidement qu'il ne serait consommé, avec le résultat que l'eau entourant la fibre deviendrait saturée d'ozone. A des puissances spécifiques inférieures à 0,014 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz, l'eau entourant la fibre ne contient que peu ou pas du tout d'ozone dissous, ce qui montre que la cinétique chimique n'est pas limitative.

On a aussi écarté la possibilité que la diffusion de l'ozone de la masse de gaz dans la bulle à la surface

de la bulle soit limitative en ce qui concerne sa vitesse globale d'élimination. Dans cette série d'expériences, on a fait passer le mélange gazeux ozone-oxygène de bas en haut à travers de l'eau ou une pâte liquide d'une consistance de 1,0% dans laquelle une grande quantité d'iodure de potassium était dissoute. L'iodure de potassium très réactif assurait qu'il n'y aurait pas d'ozone dissous dans la masse de liquide autour des bulles de gaz. Si la concentration de l'iodure de potassium était assez forte, l'iodure de potassium se diffuserait à travers la couche de liquide stagnante autour de la bulle assez rapidement pour réagir avec l'ozone juste à la surface de la bulle et rendre la concentration de l'ozone égale à zéro là aussi. En rendant la concentration de l'ozone égale à zéro partout sauf à la surface des bulles, toutes les sources de résistance au passage de l'ozone à la surface des fibres étaient éliminées sauf une, le transport de l'ozone de la masse de gaz à la surface des bulles.

Si, avec une grande puissance fournie au rotor et avec une forte concentration d'iodure de potassium dissous, l'élimination de l'ozone était encore médiocre, alors on pourrait conclure que c'était cette étape qui limitait la vitesse globale d'élimination.

Si, au contraire, avec une puissance assez faible fournie au rotor, tout l'ozone était éliminé, on pourrait admettre que la diffusion à travers la couche de gaz stagnante ne pouvait pas limiter la vitesse globale d'élimination de l'ozone.

Dans trois essais, l'ozone a été presque complètement éliminé, même sans agitation. Donc, dans ce réacteur, le transport de l'ozone de la masse de gaz à la surface des bulles ne limitait pas sa vitesse globale d'élimination.

Après avoir complètement analysé les résultats fournis par l'installation pilote, on a déterminé que

chacune des autres étapes de transport peut limiter l'élimination de l'ozone. Si toutes les conditions opératoires sauf la puissance fournie au rotor sont maintenues constantes, l'étape qui limite l'élimination de l'ozone variera. A d'assez petites vitesses du rotor, le passage de l'ozone de la surface des bulles à la masse de liquide est l'étape limitant la vitesse. Toutefois, quand la puissance fournie est portée à de très hauts niveaux, la diffusion de l'ozone à travers la couche stagnante autour de la fibre commence à limiter la vitesse d'élimination. Il en est ainsi parce qu'à de plus petites vitesses du rotor les bulles passant à travers le réacteur sont bien plus grosses qu'à de grandes vitesses. Une grosse bulle a un plus grand rapport du volume à l'aire superficielle, ce qui rend plus difficile pour l'ozone de passer de la bulle dans la masse de liquide. En conséquence, avec une assez petite quantité d'énergie fournie au rotor, c'est le transport de l'ozone de la surface des bulles à la masse du liquide qui limite la vitesse d'élimination de l'ozone. Quand la vitesse du rotor augmente, les bulles deviennent plus petites et le transport de l'ozone dans la masse du liquide devient plus rapide. Finalement, quand on fournit une puissance suffisante, l'ozone commence à passer dans la masse du liquide plus rapidement qu'il ne peut se diffuser à travers la couche autour de la fibre. A ce moment, l'étape limitant la vitesse commence à changer et de l'ozone dissous peut être détecté dans la masse de liquide autour de la fibre. Le système a été essayé avec trois énergies de mélange et le liquide a été analysé en ce qui concerne l'ozone. Les résultats sont les suivants :

Tableau XVII

Ex	(cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz)	Puissance fournie pour le traitement par le gaz	Concentration de $O_3 \times 10^5$
		(moles par litre)	
100	0,0160		1,30
101	0,0148		0,10
102	0,0086		0,03

Il résulte de cela qu'au-dessous d'environ 0,007 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz, tout l'ozone transféré à la phase liquide à partir de la phase gazeuse sera transféré immédiatement à la fibre ou à la phase solide, et que le transfert du gaz à la phase liquide est le facteur limitatif dans la réaction. Entre environ 0,007 et 0,014 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz, il y a une zone de transition dans laquelle les deux interfaces sont limitatives. Au-dessus de 0,014 cheval par litre de bouillie traitée avec le gaz, le facteur limitatif est le transfert de l'ozone de la phase liquide à la phase solide.

Il y a lieu de comprendre aussi qu'il y a une limitation pratique à l'amélioration d'éclat qui peut être obtenue dans un étage de traitement à l'ozone. En conséquence, certains des étages antérieurs doivent porter l'éclat à un niveau permettant le traitement par l'ozone ou des étages supplémentaires doivent être présents après le traitement par l'ozone pour porter l'éclat à un niveau approprié. Pour cette raison, on pense que normalement une séquence de blanchiment par l'oxygène est nécessaire avant le traitement par l'ozone. L'éclat obtenu dépendra du stade de réduction en pâte, une formation de pâte kraft donnant une pâte plus brillante qu'une formation de pâte à la soude. Si le traitement par l'ozone n'augmente pas l'éclat dans une mesure appropriée, alors les stades ultérieurs de blanchi-

ment pourraient être utilisés, comme l'utilisation de dioxyde de chlore, d'eau oxygénée ou d'un procédé combiné tel qu'une séquence dioxyde de chlore, extraction, dioxyde de chlore ou une extraction suivie d'un 5 deuxième traitement à l'ozone.

Dans les revendications ci-après, l'énergie de mélange" est l'énergie ou la puissance en chevaux appliquée directement à la bouillie traitée avec le gaz et n'indique pas la puissance en chevaux du moteur qui 10 est utilisé .

L'eau comprendra des impuretés provenant du blanchiment des fibres cellulosiques à mesure que 15 l'opération continue. Si l'eau est recyclée à un autre traitement à l'ozone, alors l'eau comprendra initialement ces impuretés. Le terme "eau" tel qu'utilisé dans les revendications englobe chacune de ces conditions.

Le brevet E.U.A. N° 4 012 280 délivré le 10 Mars 1977 au nom de Hutchinson, le brevet E.U.A. N° 20 3 888 727 délivré le 10 juin 1975 au nom de Kenig, le brevet d'Allemagne de l'Ouest N° 2 610 891 du 9 septembre 1976 au nom de Sjostrom et le brevet d'Allemagne de l'Est N° 98 549 du 20 Juin 1973 au nom de Fiehn décrivent divers additifs qui peuvent être utilisés 25 dans un procédé de production de pâte, et le terme "additifs" tel qu'utilisé dans les présentes revendications englobe ces additifs aussi bien que des additifs contribuant à la teneur en sulfure.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour blanchir des fibres cellulosiques, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations suivantes :

* on forme une bouillie en plaçant
5 lesdites fibres cellulosiques dans un solvant essentiellement aqueux ayant un pH initial sensiblement compris entre 2 et 8, lesdites fibres cellulosiques étant présentes dans ladite bouillie à raison d'environ 0,017 à environ 0,7 %, en poids à l'état séché au four,
10 par rapport au poids total de ladite bouillie dégazée ;

* on ajoute à ladite bouillie un gaz contenant de l'ozone, l'ozone étant présent à raison d'environ 0,05 à environ 23 % du poids total du gaz contenant l'ozone, et

15 * on mélange la bouillie et le gaz en utilisant une énergie de mélange comprise entre environ 0,00007 et environ 0,036 cheval par litre de la bouillie traitée avec le gaz, le transfert de l'ozone étant ainsi facilité.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite bouillie et ledit gaz sont mélangés en utilisant une énergie de mélange d'environ 0,00007 et environ 0,014 cheval par litre de la bouillie traitée avec le gaz, le transfert de l'ozone au travers de l'interface gaz-liquide étant ainsi facilité.

25 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques sont présentes à raison d'une quantité d'environ 0,15 à environ 0,7 % du poids total de la bouillie dégazée.

30 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques sont présentes à raison d'une quantité comprise entre environ 0,3 et environ 0,7 % du poids total de ladite

bouillie dégazée.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques comprennent des fibres de pâte de bois.

5 6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz contenant l'ozone a une vitesse superficielle de gaz comprise entre 60,96 et 1158 mètres par heure.

10 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le gaz contenant l'ozone a une vitesse superficielle de gaz comprise entre 60,96 et 426,7 mètres par heures.

15 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite bouillie et ledit gaz sont mélangés en utilisant une énergie de mélange comprise entre environ 0,007 et environ 0,036 cheval par litre de la bouillie traitée avec le gaz, le transfert de l'ozone au travers de l'interface liquide-solide étant ainsi facilité.

20 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques sont présentes à raison d'une quantité comprise entre environ 0,15 et environ 0,7 % par rapport au poids total de la bouillie dégazée.

25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques sont présentes dans une proportion comprise entre environ 0,3 et 0,7 % par rapport au poids total de la bouillie dégazée.

30 11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques comprennent des fibres de pâte de bois.

35 12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite bouillie et ledit gaz sont mélangés, en utilisant une énergie de mélange

dans la bouillie comprise entre environ 0,00007 et environ 0,007 cheval par litre de la bouillie dégazée, le transfert de l'ozone au travers de l'interface gaz liquide étant ainsi facilité.

5 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques sont présentes à raison d'une quantité comprise entre environ 0,15 et environ 0,7 % par rapport au poids total de la bouillie dégazée.

10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques sont présentes à raison d'une quantité comprise entre environ 0,3 et environ 0,7 % par rapport au poids total de la bouillie dégazée.

15 15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le gaz contenant l'ozone présente une vitesse superficielle à travers la bouillie comprise entre 60,96 et 1158 mètres par heure.

20 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le gaz contenant l'ozone présente une vitesse superficielle à travers la bouillie comprise entre 60,96 et 426,7 mètres par heure.

25 17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que lesdites fibres cellulosiques sont constituées par des fibres de pâte de bois.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'on blanchit lesdites fibres de pâte de bois à l'aide d'oxygène, préalablement à la formation de ladite bouillie.

30 19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'on traite les fibres de pâtes de bois par un agent chimique de blanchiment additionnel, après ledit traitement à l'ozone.

35 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'agent chimique de blanchiment

additionnel est du dioxyde de chlorure.

21. Procédé selon la revendication 20,
caractérisé en ce que l'on traite lesdites fibres de
pâte de bois avec un agent chimique d'extraction et,
ensuite, avec un agent chimique de blanchiment après
le traitement au dioxyde de chlorure.

22. Procédé selon la revendication 19,
caractérisé en ce que l'agent chimique de blanchiment
additionnel est de l'eau oxygénée.

23. Procédé selon la revendication 17,
caractérisé en ce que l'on traite lesdites fibres de
pâte de bois avec un agent chimique d'extraction et un
agent chimique de blanchiment après ledit traitement à
l'ozone.

24. Procédé selon la revendication 23,
caractérisé en ce que ledit agent chimique de blanchi-
ment est de l'ozone.

