

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 09841**

(54)

Procédé de blanchiment de craie naturelle.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 09 C 1/02; D 21 C 9/16.

(22)

Date de dépôt..... 2 juin 1982.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : RFA, 4 juin 1981, n° P 31 22 218.8.

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 10-12-1982.

(71)

Déposant : PEROXID-CHEMIE GMBH, résidant en RFA.

(72)

Invention de : Werner Sebb et Heinrich Dammann.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Solvay & Cie (Société Anonyme), direction nationale pour la France,  
12, cours Albert-I<sup>er</sup>, 75383 Paris Cedex 08.

-1-

Procédé de blanchiment de craie naturelleCas PC.81/2 (E.108)PEROXID-CHEMIE G.m.b.H.

La présente invention concerne un procédé de blanchiment de craie naturelle par traitement de fines particules de craie en milieu aqueux au moyen de peroxyde d'hydrogène à température élevée.

Les craies trouvent des applications largement répandues comme  
5 craies à écrire, matières de charge pour le caoutchouc et les matières plastiques, compositions de couchage du papier, pour la fabrication de couleurs, dans la fabrication de câbles, des mastics et des poudres dentifrices. Les matières premières de la craie sont constituées par les craies naturelles que l'on trouve en  
10 plusieurs endroits du globe. Ces craies naturelles se distinguent fréquemment par un degré de pureté étonnamment élevé, mais on a malgré tout constaté que pour de nombreuses applications le degré de pureté ou le degré de blanc n'est pas suffisant et peut être amélioré par des opérations d'épuration adéquates.

15 Les procédés d'épuration de la craie habituels sont par exemple des simples procédés de lavage.

Des exigences particulièrement élevées en ce qui concerne la pureté et le degré de blanc sont imposées tout spécialement aux craies à employer dans les compositions de couchage de papeterie.  
20 Les craies de couchage du papier posent un double problème, à savoir : la craie doit d'abord être épurée dans la plus grande mesure possible et puis la grandeur des particules de la craie épurée doit être encore réduite afin d'augmenter davantage le degré de blanc.

25 On connaît, par le brevet britannique n° 1 069 276, un procédé d'épuration de carbonates minéraux blancs, parmi lesquels la craie. Ce procédé d'épuration consiste en un traitement du carbonate au moyen de peroxyde d'hydrogène, de chlore ou de brome. On y utilise, par exemple, un mélange de 1 partie en poids de craie et de 2  
30 parties en poids d'eau, à un pH de 10, auquel on ajoute une solution

-2-

de  $H_2O_2$ ; après une agitation assez longue à température ambiante, filtration et séchage, on obtient une craie blanchie. Ce procédé convient principalement pour séparer les acides humiques de coloration foncée qui se trouvent dans les craies. Le produit ainsi  
5 obtenu ne constitue toutefois pas une composition de couchage pigmentée.

On connaît aussi, par le brevet britannique n° 1 264 190, un procédé par lequel des argiles, des terres décolorantes et du kaolin peuvent être décolorés et blanchis par traitement avec des  
10 oxydants aqueux. Ainsi, une suspension aqueuse de ces terres est blanchie, éventuellement à température élevée, dans une zone de pH comprise entre 3,5 et 5,5, au moyen d'un dithionite de métal ou à un pH d'environ 3,5 au moyen de NaOCl ou encore à un pH de 5,5 au moyen de  $H_2O_2$ . Le blanchiment du kaolin au moyen de peroxyde  
15 d'hydrogène est effectué par exemple en ajoutant du  $H_2O_2$  à un mélange de 20 % en poids de kaolin et de 80 % en poids d'eau et en portant à l'ébullition. Après acidification, filtration et séchage, on obtient un produit blanchi. Le produit obtenu ne consiste pas en une craie et de plus il ne s'agit pas d'une composition de  
20 couchage pigmentée.

L'invention a dès lors pour objectif de fournir un procédé d'épuration et de blanchiment de craie naturelle dans lequel la craie est obtenue à l'état hautement épuré et dans lequel le produit  
25 peut être autant que possible utilisé directement comme composition de couchage pigmentée blanche ou peut être traité pour former une composition blanche de couchage du papier.

On a trouvé, à présent, un procédé de blanchiment de craie dans lequel une suspension de craie dans de l'eau contenant un dispersant est portée au moussage par traitement avec du  $H_2O_2$   
30 aqueux à température élevée, les particules étrangères contenues dans la craie ou prenant naissance dans celle-ci passant en pratique complètement dans la mousse et pouvant dès lors être séparées en même temps que celle-ci.

L'objet de l'invention est donc constitué par un procédé de  
35 blanchiment de craie naturelle par traitement au moyen de peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux selon lequel

-3-

- a) on prépare une suspension aqueuse de 50 à 80 % en poids de craie naturelle finement divisée et de 50 à 20 % en poids d'eau, ayant une teneur de 0,1 à 1,5 % en poids - par rapport au poids à sec des craies - d'un dispersant et éventuellement une teneur en un stabilisant ou un activant du peroxyde d'hydrogène ou d'un sel de ce dernier et d'un métal divalent,
- b) on broie au mouillé la suspension afin de réduire au moins environ les 4/10 de ses particules jusqu'à une grosseur de moins de 4  $\mu\text{m}$  (micromètres) (correspondant à une surface de 3 à 10  $\text{m}^2/\text{g}$ ),
- c) on ajoute à la suspension, à des températures comprises entre 50 et 90°C et à un pH alcalin, du peroxyde d'hydrogène ou un sel de ce dernier et d'un métal divalent et on agite intensivement jusqu'à obtention du mélange et d'un moussage commençant,
- d) on laisse la suspension au repos jusqu'à achèvement de la formation de mousse et puis
- e) on sépare la mousse formée ainsi que les particules foncées qui y sont contenues.

Les craies qui doivent être traitées conformément à l'invention peuvent avoir des compositions quelque peu différentes suivant leur lieu de provenance. Une craie naturelle fréquemment employée comprend, par exemple, 93 % en poids de  $\text{CaCO}_3$ , 4 % en poids de silicate d'aluminium, 0,5 % en poids de composés de fer, 0,3 % en poids de sels de manganèse, de petites quantités de composés de cuivre et de composés de nickel et de petites quantités d'acides humiques de coloration foncée.

La suspension aqueuse à blanchir suivant l'invention contient de la craie naturelle sous forme finement divisée, c'est-à-dire dont les 4/10 et le plus souvent environ les 9/10 des particules ont une dimension de moins de 4  $\mu\text{m}$  (correspondant à une surface de 3 à 10  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Toutefois, vu que la craie naturelle non moulue présente ordinairement une structure particulaire plus grossière, il faut effectuer une réduction adéquate de la grandeur des particules avant d'exécuter le blanchiment proprement dit conforme à l'invention. Ceci est réalisé par broyage au mouillé de la suspension contenant un dispersant, dans un broyeur au mouillé courant pour de telles opérations.

-4-

Une suspension devant être traitée suivant l'invention présente une teneur en matières solides relativement élevée de 50 à 80 % en poids, de préférence de 60 à 70 % en poids. Pour qu'une suspension aussi riche en solide reste malgré tout suffisamment visqueuse pour permettre un broyage au mouillé et le blanchiment ultérieur au moyen de  $H_2O_2$  suivant l'invention, il est nécessaire d'ajouter des dispersants bien appropriés. Un avantage supplémentaire conféré par l'ajout de dispersants réside dans le fait que l'on obtient, comme produit fini du procédé, une composition de couchage pigmentée qui peut être dans bien des cas mise en oeuvre directement.

Comme dispersants convenant pour le procédé de blanchiment de l'invention, on peut mentionner du polyacrylate de sodium de bas poids moléculaire.

En général, ces dispersants sont mis en oeuvre en une proportion de 0,1 à 1,5 % en poids, par rapport au poids de la craie sèche; on utilise de préférence une quantité de 0,4 à 1,0 % en poids.

A la suspension ainsi préparée, on ajoute du  $H_2O_2$  aqueux à des températures comprises entre 50 et 90°C en agitant de manière intensive. L'ajout du  $H_2O_2$  s'effectue en général en une fois et en agitant énergiquement; l'agitation est poursuivie jusqu'à ce qu'il commence à se former de la mousse puis on l'arrête afin que la formation de mousse puisse avancer sans être gênée. On ajoute de préférence du  $H_2O_2$  à une concentration de 30 à 60 %. La quantité requise dépend de la qualité de la craie mise en oeuvre et s'élève au total à environ 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids de la craie sèche. Au lieu de  $H_2O_2$  on peut aussi utiliser un sel de celui-ci et d'un métal divalent, de préférence du peroxyde de calcium, du peroxyde de magnésium ou du peroxyde de zinc. Les modes d'exécution ci-après sont valables pour un sel de ce type, moyennant adaptation.

La température réactionnelle doit être d'au moins 50°C, mais n'est en général pas supérieure à 90°C afin que la libération d'oxygène à partir du  $H_2O_2$  et les réactions d'oxydation ainsi que la formation de mousse qui s'ensuivent puissent se produire assez rapidement mais de manière contrôlée. Le domaine de température préféré est compris entre 70 et 80°C.

-5-

Lors du broyage au mouillé des particules de craie contenues dans la suspension, poussé jusqu'à obtention de la grandeur désirée, il se dégage une quantité importante de chaleur, ce qui donne lieu à un échauffement de la suspension. Cette quantité de chaleur peut  
5 être utilisée pour chauffer la suspension à traiter suivant l'invention, pour le traitement par le  $H_2O_2$  conformément à l'invention, à la température réactionnelle désirée. Par conséquent, pour profiter de l'énergie calorifique libérée, il est préférable que l'étape opératoire du traitement par du  $H_2O_2$  soit directement rattachée à  
10 l'étape opératoire du broyage au mouillé au cours de laquelle la suspension s'est échauffée.

Le procédé de l'invention s'effectue favorablement au pH naturel de la craie qui se situe à peu près entre 8 et 9.

Toutefois, il s'est avéré que l'on peut obtenir de meilleurs  
15 résultats en ajoutant encore un peu de lessive alcaline, ce qui élève le pH. Il est avantageux que le pH soit élevé jusqu'au domaine compris entre 9 et 10.

Au cours de la réaction, le peroxyde d'hydrogène se décompose en oxygène et en eau. L'oxygène formé est consommé, d'une part  
20 pour oxyder les impuretés organiques, tels que les acides humiques, et d'autre part pour former la mousse à partir de la suspension, mousse avec laquelle les particules étrangères se trouvant dans la suspension et les produits d'oxydation sont éliminés de la suspension.

La vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène et la  
25 vitesse optimale d'oxydation et de formation de mousse peuvent être réglées par des variations de la température, du pH et de l'addition de  $H_2O_2$ , mais aussi par ajout de stabilisants ou d'activants. On peut, par exemple, effectuer une stabilisation par addition de verre soluble. Le point de savoir s'il faut ajouter un stabilisant  
30 ou un activant dans un cas concret déterminé dépend entre autres de la température à laquelle le procédé doit être exécuté. Dans le domaine supérieur de l'intervalle des températures applicables, il est souvent avantageux d'effectuer une stabilisation, tandis que dans le domaine inférieur une activation est souhaitable. Comme  
35 stabilisants convenant à cet effet on peut mentionner par exemple

les composés inorganiques et organiques du phosphore, tels que  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ou les dérivés d'acides phosphoniques, le silicate de sodium (= verre soluble) et les chélateurs comme l'EDTA, le DTPA et le NTA.

- 5 Une caractéristique saillante du procédé suivant l'invention réside dans la formation de mousse. En effet, la mousse sortant par le haut de la suspension aqueuse de craie entraîne aussi en dehors de la suspension les produits d'oxydation formés dans celle-ci ainsi que les autres particules étrangères qu'elle contient.
- 10 Cette mousse a une coloration foncée allant du brun gris au noir. Cette mousse sale qui s'accumule au-dessus de la suspension de craie peut être aisément séparée par des procédés usuels, par exemple par enlèvement mécanique ou par aspiration. La mesure du degré de blanc d'un échantillon de craie effectuée après achèvement
- 15 de la formation de mousse a mis en évidence une amélioration moyenne du degré de blanc de l'ordre de 2 à 3 points.

- On peut obtenir encore une augmentation moyenne d'environ 0,5 à 1,5 points du degré de blanc en laissant agir ultérieurement le peroxyde d'hydrogène restant pendant environ 1/2 à 2 heures à
- 20 température élevée sur les impuretés organiques encore présentes. Ainsi, suivant une variante préférée du procédé, on continue à chauffer la suspension en présence de peroxyde d'hydrogène en excès après achèvement de la formation de mousse; on chauffe de préférence à une température de 60 à 80°C pendant 1/2 à 2 heures. Le produit
- 25 obtenu par ce procédé présente une amélioration moyenne de 4 points du degré de blanc.

- Suivant le procédé de l'invention on obtient donc une suspension de craie à haute teneur en produit solide et ayant un degré de blanc amélioré par rapport au produit de départ. Les compositions
- 30 obtenues suivant le procédé peuvent être utilisées immédiatement comme matière de charge aqueuse ou bien elles peuvent être éventuellement traitées de manière à former une composition de couchage du papier de couleur blanche de qualité déterminée ou encore une matière de charge, un abrasif, etc. sec, blanc et pulvérulent.

-7-

Pour assurer le bon fonctionnement du procédé de l'invention, il importe que les dispersants qui sont contenus dans la suspension ne soient pas oxydés par le peroxyde d'hydrogène ou par l'oxygène formé à partir de ce dernier. Cela revient à dire qu'au cours du traitement les dispersants présents ne doivent pas être dissociés ni détruits ni éliminés de quelque façon que ce soit, mais qu'ils doivent conserver leur activité dispersante initiale. Le produit obtenu suivant le procédé ne constitue donc pas simplement un mélange de craie et d'eau, mais il présente les propriétés d'une composition de couchage pigmentée comprenant un mélange de craie et d'eau et un dispersant.

L'exemple ci-après explicite l'invention.

#### Exemple

Une suspension de craie provenant du Schleswig-Holstein (district de Steinburg) et ayant la composition ci-après :

	CaO	= 52,4 %
	CO <sub>2</sub>	= 41,8 %
	SiO <sub>2</sub>	= 3,73 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 0,54 %
20	MgO	= 0,66 %
	Fe <sub>(2+ et 3+)</sub>	= 0,67 %
	Mn	= 0,29 %
	Ni	= 0,01 %
	Cr	= 0,002 %,

d'eau et d'un dispersant, dans laquelle la teneur en matières solides est de 64 % en poids et la teneur en dispersant de 0,6 % en poids et dans laquelle les particules ont à 80 % des dimensions inférieures à 4 µm et une surface moyenne de 5 m<sup>2</sup>/g, a reçu un ajout - à 70°C - de 0,2 % en poids de verre soluble (38° Bé), 0,1 % en poids d'hydroxyde de sodium solide et 1,5 % en poids de peroxyde d'hydrogène à 50 %, toutes les indications de poids étant rapportées au poids à sec de la craie mise en oeuvre; l'addition a été effectuée, chaque fois, à des intervalles de 10 min, sous agitation intensive et dans l'ordre mentionné. Après l'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, on a encore agité pendant 5 min. Environ 2 à 3 minutes après arrêt de l'agi-



-8-

tation, s'est déclenchée une formation croissante de mousse qui a augmenté environ de moitié le volume total. La mousse de coloration foncée a été éliminée continûment en 10 min; après cela, la formation de mousse s'est atténuée à vue d'oeil. Un échantillon de la dispersion prélevé après 10 min avait encore une teneur bien nette en  $H_2O_2$ .

Après séchage, broyage et pastillage d'un échantillon prélevé, on a pu constater une augmentation de 2,5 points du degré de blanc.

Après un temps de réaction ultérieur de 1 h à 70°C, il ne restait plus que des traces de  $H_2O_2$  dans la suspension restante ou dans la composition de couchage pigmentée. Un échantillon séché présentait alors un degré de blanc supérieur de 3,5 points à celui d'un échantillon non traité. L'effet de blanchiment global de 3,5 points se subdivise donc en 2,5 points pour le moussage conforme à l'invention et en 1 point pour le blanchiment ultérieur au moyen de  $H_2O_2$  en excès.

-9-

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

1 - Procédé de blanchiment de craie naturelle par traitement au moyen de peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux caractérisé en ce que :

- 5 a) on prépare une suspension aqueuse de 50 à 80 % en poids de craie naturelle finement divisée et de 50 à 20 % en poids d'eau, ayant une teneur de 0,1 à 1,5 % en poids - par rapport au poids à sec des craies - d'un dispersant et éventuellement une teneur en un stabilisant ou un activant du peroxyde d'hydrogène ou d'un sel de ce
- 10 dernier et d'un métal divalent,
- b) on broie au mouillé la suspension afin de réduire au moins environ les 4/10 de ses particules jusqu'à une grosseur de moins de 4  $\mu$ m (correspondant à une surface de 3 à 10  $m^2/g$ ),
- c) on ajoute à la suspension, à des températures comprises entre 50
- 15 et 90°C et à un pH alcalin, du peroxyde d'hydrogène ou un sel de ce dernier et d'un métal divalent et on agite intensivement jusqu'à obtention du mélange et d'un moussage commençant,
- d) on laisse la suspension au repos jusqu'à achèvement de la formation de mousse et puis
- 20 e) on sépare la mousse formée ainsi que les particules foncées qui y sont contenues.

2 - Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'on ajoute à la suspension une quantité de dispersant de 0,4 à 1,0 % en poids par rapport au poids à sec de la craie.

- 25 3 - Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on maintient à l'étape c) une température de 70 à 80°C.

- 4 - Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on maintient à l'étape c) un pH compris entre
- 30 9 et 10.

5 - Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on ajoute du peroxyde d'hydrogène à une concentration de 40 à 60 %.

-10-

6 - Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'on effectue le broyage suivant l'étape b) immédiatement avant l'étape c) et en ce qu'on utilise l'énergie calorifique libérée pendant le broyage pour réaliser le chauffage suivant l'étape c).

- 5        7 - Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on chauffe pendant 1/2 à 2 heures, à une température de 60 à 80°C, la suspension débarrassée de la mousse et contenant encore du peroxyde d'hydrogène.