



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005989A3

NUMERO DE DEPOT : 09200571

Classif. Internat. : C02F

Date de délivrance le : 12 Avril 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

Vu le procès verbal dressé le 18 Juin 1992 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
avenue F.D. Roosevelt 50 CP165, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Place Reine
Fabiola 6/1 - B 1080 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : PROCEDE DE DECOLORATION DE L'EFFLUENT DES USINES DE PATES A PAPIER.

INVENTEUR(S) : Jaspers Charles, Av. de la Bruyère 80, B-1640 Rhode-St.Genèse
(BE); Delaunois Paul, Chaussée d'Alseberg 1259, B-1180 Bruxelles (BE)

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

Bruxelles, le 12 Avril 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

A. SACOTJAU

Secrétaire d'administration

5

10 PROCÉDÉ DE DÉCOLORATION DE L'EFFLUENT
 DES USINES DE PÂTES À PAPIER

Objet de l'invention

La présente invention concerne un procédé de décoloration de l'effluent des usines de pâtes à papier, en
15 particulier l'effluent résultant du procédé kraft de préparation de la pâte à papier.

Arrière-plan technologique à la base de l'invention

Dans la préparation du papier selon le procédé kraft, les matières premières sont traitées sous haute pression et à température élevée en présence d'un mélange de
20 sulfure de sodium et de soude caustique.

La pâte à papier obtenue est ensuite décolorée (blanchie) par différents composés tels que le chlore, le dioxyde de chlore, l'hypochlorite de sodium ou d'autres
25 agents de décoloration.

La lignine, les tanins et autres constituants responsables de la coloration de la pâte à papier réagissent avec ces agents chlorés et sont éliminés de cette pâte par lavage avec un agent alcalin tel que la soude caustique.

30 D'autres étapes supplémentaires peuvent être également comprises dans ce procédé mais l'effluent obtenu après ce lavage alcalin est déjà responsable de près de 80% de la coloration obtenue dans l'effluent final rejeté par les usines de pâtes à papier.

35 Etat de la technique

Il est connu par le document "Study of the Color of Waste Liquor of Pulp Industry, The relationship Between the Color of Waste Liquor in the Kraft Pulp Multistage

Bleaching and the Isolated Cl_2 -oxylignin" (Sameshima et Kondo, Mokuzai Gakkaishi 16, 347 (1970) et par le brevet US 4.000.033 que la précipitation des composants colorés de l'effluent peut être obtenue en diminuant le pH de celui-ci
5 à des valeurs de l'ordre de 1,5.

Cependant, ce procédé de traitement présente l'inconvénient de devoir nécessiter l'addition de grandes quantités d'acides à l'effluent et de devoir disposer ensuite d'un procédé de traitement de cet effluent fortement acide, ce qui
10 est aussi complexe et coûteux que de traiter l'effluent coloré original.

Il est également connu par le brevet US-4.420.369 de pouvoir obtenir une précipitation des composés responsables de la coloration de l'effluent des usines de pâtes à papier, en additionnant à cet effluent des boues résiduelles
15 du procédé de préparation de la pâte à papier.

L'acidification préalable de ces boues permet la dissolution des cations d'aluminium, de calcium et de fer et favorise la formation d'un complexe insoluble entre les
20 composés responsables de la coloration et les cations.

Cependant, comme certaines de ces boues sont déficientes en certains de ces cations, il est indispensable d'ajouter à ces boues les quantités nécessaires de cations d'aluminium, de calcium et/ou de fer afin d'obtenir une
25 précipitation des composés responsables de la coloration des effluents.

Ce traitement préalable des boues augmente la difficulté de mise en oeuvre et le coût de ce procédé.

Buts de l'invention

30 La présente invention vise à fournir un procédé de décoloration des effluents des usines de pâtes à papier qui ne présente pas les inconvénients de l'état de la technique susmentionné.

Le but principal de la présente invention vise à
35 fournir un procédé de décoloration peu coûteux, peu polluant et qui présente une grande simplicité de mise en oeuvre et d'exécution.

Un but complémentaire de la présente vise à fournir

un procédé qui puisse être combiné avec les procédés traditionnels de dépollution, sans modification de ceux-ci.

Brève description des figures

- 5 - La figure 1 représente le pourcentage de coloration résiduelle de deux lots différents d'effluent traité en fonction de la quantité de lactosérum ajouté.
- La figure 2 représente le pourcentage de coloration résiduelle de l'effluent traité en fonction de la
10 quantité de caséine ajoutée.
- La figure 3 représente le pourcentage de coloration résiduelle de l'effluent en fonction du pH d'acidification.
- 15 - La figure 4 représente la quantité totale de précipité formée (A) et la quantité de précipité formée à partir des constituants de l'effluent (B) en fonction de la quantité de caséine ajoutée.

Eléments caractéristiques de l'invention

20 L'invention concerne un procédé de décoloration de l'effluent résultant du procédé kraft de préparation de la pâte à papier, dans lequel l'effluent est mélangé avec un composé protéique, le mélange obtenu est ensuite précipité en le portant à un pH acide, de préférence inférieure à 3 et le précipité coloré est récupéré par décantation et/ou
25 filtration.

De préférence, le mélange comprend entre 0,001 et 1 gramme de composé protéique par litre d'effluent.

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, le composé protéique est un composé protéique
30 extrait du lait, tel que le lactosérum ou une protéine raffinée telle que la caséine.

Selon une autre forme d'exécution préférée de l'invention, le composé protéique est une protéine extraite du soja.

35 Avantageusement, le mélange est précipité en le portant à un pH acide par addition d'un effluent acide, tel que l'effluent C1 résultant du procédé de préparation de la pâte à papier.

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

Selon le procédé de la présente invention, l'effluent E1 (qui est l'effluent final obtenu après le traitement de la pâte à papier par de la soude caustique) est
5 mélangé avec un composé protéique d'origine animale, végétale ou microbiologique, soit sous forme brute, comme le lactosérum (contenant environ 15% de substance active), soit sous forme raffinée, comme la caséine ou une protéine extraite du soja.

10 Ce mélange est ensuite précipité en portant celui-ci à une valeur de pH inférieure à 3.

Ce précipité coloré obtenu rapidement est constitué principalement par des chloro-lignines de haut poids moléculaire fixés aux composés protéiques. Ce précipité peut être
15 facilement séparé de l'effluent par décantation ou plus rapidement par une filtration grossière. La quantité de précipité formée est de l'ordre de 0,25 kg par m³ d'effluent, soit 2,5 kg par tonne de pâte à papier produite.

Selon le procédé de l'invention, les dérivés organochlorés ne sont pas dégradés, ils sont transférés simplement d'une phase liquide vers une phase solide qui est traitée ultérieurement par pyrolyse, ou ajoutée aux boues de station d'épuration, ou encore traitée par dégradation biologique dans les systèmes de traitement traditionnels de
25 dépollution.

Une décoloration de plus de 90% de l'effluent E1 peut par exemple être obtenue en combinant le procédé de précipitation selon l'invention avec le biotraitement de l'effluent par le microorganisme *Phanerochaete chrysosporium*.

30 Le procédé selon l'invention permet d'éliminer jusque 75% de la coloration et 50% des substances organochlorées adsorbables sur charbon actif (AOX), de l'effluent E1, pour des concentrations en réactifs relativement faibles.

Le Tableau I ci-dessous reprend pour trois concentrations en lactosérum en poudre et en caséine, le pourcentage de diminution de la densité optique (D0465 à pH 7,6) et le pourcentage de diminution de la concentration en organochlorés adsorbables (AOX).
35

Tableau I

Identification	DO ₄₆₅	% décol.	conc. en	% élim.
témoin	508	0	35,5	0
Lactosérum 0,02%	412	19	30,6	13,8
Lactosérum 0,10%	313	39	24,3	31,5
Lactosérum 0,50%	171	66	18,3	51,5
Caséine 0,002%	411	19	31	12,7
Caséine 0,010%	320	37	22,8	35,8
Caséine 0,050%	174	65	18,8	47

10

On constate qu'il est possible avec 0,5% de "substance brute" (lactosérum en poudre) et 0,05% de "produit raffiné" (caséine) de diminuer de moitié la concentration en organochlorés adsorbables (AOX) et de deux tiers la couleur de l'effluent E1.

15

Afin d'évaluer l'impact sur l'environnement du traitement de l'effluent E1 par le composé protéique, les valeurs de demande biochimique en oxygène (DBO) et de demande chimique en oxygène (DCO) d'effluents E1 traités par différentes quantités de lactosérum et de caséine ont été mesurées.

20

Les résultats de ces mesures sont présentées au tableau II. Remarquons que la DBO et la DCO sont mesurées sur le filtrat. L'effluent E1 est porté à pH 2, filtré et le filtrat est remis à pH neutre.

25

Tableau II

Identification	DCO avant	DCO après	DBO avant	DBO après
Lactosérum 0,02%	1730	1545	840	650
Lactosérum 0,10%	1730	2145	840	1250
Lactosérum 0,50%	1730	5380	840	3000
Caséine 0,002%	1730	1710	840	700
Caséine 0,010%	1730	1680	840	640
Caséine 0,050%	1730	940	840	500

30

On constate que l'utilisation du lactosérum entraîne une augmentation de la charge polluante de l'effluent E1 traité alors que la caséine la réduit sensiblement. Cependant, la charge polluante liée à la forme brute du composé protéique est d'un faible impact sur l'environnement, car rapidement biodégradable.

Exemple I

On ajoute à l'effluent E1 et sous agitation, différentes doses de lactosérum. Le mélange est ensuite porté à pH 2 au moyen d'acide nitrique concentré. Après filtration, la densité optique du filtrat est comparée à de l'effluent E1 non traité.

La figure 1 reprend les résultats de deux expériences réalisées sur deux effluents E1 provenant de deux lots différents.

On observe qu'en utilisant le procédé de décoloration selon la présente invention, on obtient avec une "substance brute" une élimination de 55 à 63% de la couleur (DO_{465} à pH 7,6) à partir d'une concentration de 0,2% (le rendement de la précipitation diminue fortement au-dessus de cette concentration).

En outre, on observe qu'une très faible quantité de réactif suffit pour éliminer 20% de la couleur.

Exemple II

Une même quantité du produit (2 g/l) est ajoutée sous agitation à différentes fioles contenant un même volume d'effluent. Le mélange est ensuite amené à différents pH au moyen d'acide nitrique concentré. Les diverses solutions sont filtrées et le filtrat (DO_{650} à pH 7) est comparé à de l'effluent non traité.

Comme l'indique la figure 2, l'efficacité de la décoloration dépend fortement du pH. Elle est d'autant meilleure que le pH est bas.

Il est nécessaire d'obtenir un pH inférieur à 4 pour un bon rendement de précipitation et le rendement maximum est obtenu à un pH égal à 2. Il est également possible pour atteindre le pH de précipitation d'utiliser l'effluent acide C1 résultant également du procédé de préparation de la

pâte à papier, avant le traitement de cette pâte à papier par la soude caustique. L'acidification de l'effluent E1 obtenue par ajout d'une quantité égale d'effluent C1, dont le pH varie entre 1,75 et 2, porte le pH du mélange aux environs de 3 et permet une décoloration de 55% pour une concentration de 0,2% du "produit brut".

Exemple III

Différentes quantités de caséine ont été ajoutées sous agitation à de l'effluent. Après ajustement du pH à la valeur 2, on filtre et on compare la densité optique (DO_{465} à pH 7,6) du filtrat à l'effluent non traité. Les résultats de cette expérience sont repris sur la figure 3.

On peut atteindre une décoloration de l'effluent de l'ordre de 80% pour des concentrations de 0,2% en caséine. Des concentrations très faibles (0,15 g/l) permettent déjà de réduire la coloration de moitié.

Comme précédemment, la décoloration est d'autant meilleure que le pH est bas et l'acidification nécessaire à une bonne précipitation peut être obtenue par ajout de l'effluent acide C1.

Les expériences menées dans ce cadre donnent des résultats équivalents (mélange équivalent E1/C1 à pH 2,7, on obtient 82% de décoloration pour 2 g/l de produit raffiné).

Exemple IV

La figure 4 représente le poids total de précipité en fonction de la quantité de substance précipitante ajoutée. Cette expérience confirme que la majeure partie des composés colorés peuvent être éliminés par des concentrations inférieures à 0,05 g/l en "substance raffinée".

Pour des concentrations supérieures à 0,1 g/l, le rendement de la réaction de précipitation n'est plus modifiée.

Exemple V

Le tableau III ci-dessous reprend le pourcentage de décoloration de l'effluent mesurée par densité optique à différentes concentrations en protéine de soja obtenue à partir de fèves et de tourteaux de soja.

Tableau III

5	% protéine soja (poids/volume)	Décoloration (%) DO ₄₆₅ mesurée à pH 7,6
	0,002	35
	0,0045	46
	0,009	57,5
	0,01	61
	0,02	65,5
	0,04	73

10

Exemple VI

Le tableau IV ci-dessous reprend le pourcentage de décoloration de l'effluent mesurée par densité optique à différentes concentrations en ovalbumine (protéine extraite

15

de l'oeuf).

Tableau IV

20	% protéine ovalbumine (poids/volume)	Décoloration (%) DO ₄₆₅ mesurée à pH 7,6
	0,0085	60
	0,0250	65

REVENDEICATIONS

1. Procédé de décoloration de l'effluent résultant du procédé kraft de préparation de la pâte à papier, caractérisé en ce que l'effluent est mélangé avec un composé protéique, en ce que le mélange obtenu est précipité en le portant à un pH acide et en ce que le précipité coloré est récupéré par décantation et/ou filtration.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange comprend entre 0,001 et 1 gramme de composé protéique par litre d'effluent.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le composé protéique est une protéine extraite du soja.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le composé protéique est extrait du lait.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le composé protéique est du lactosérum.

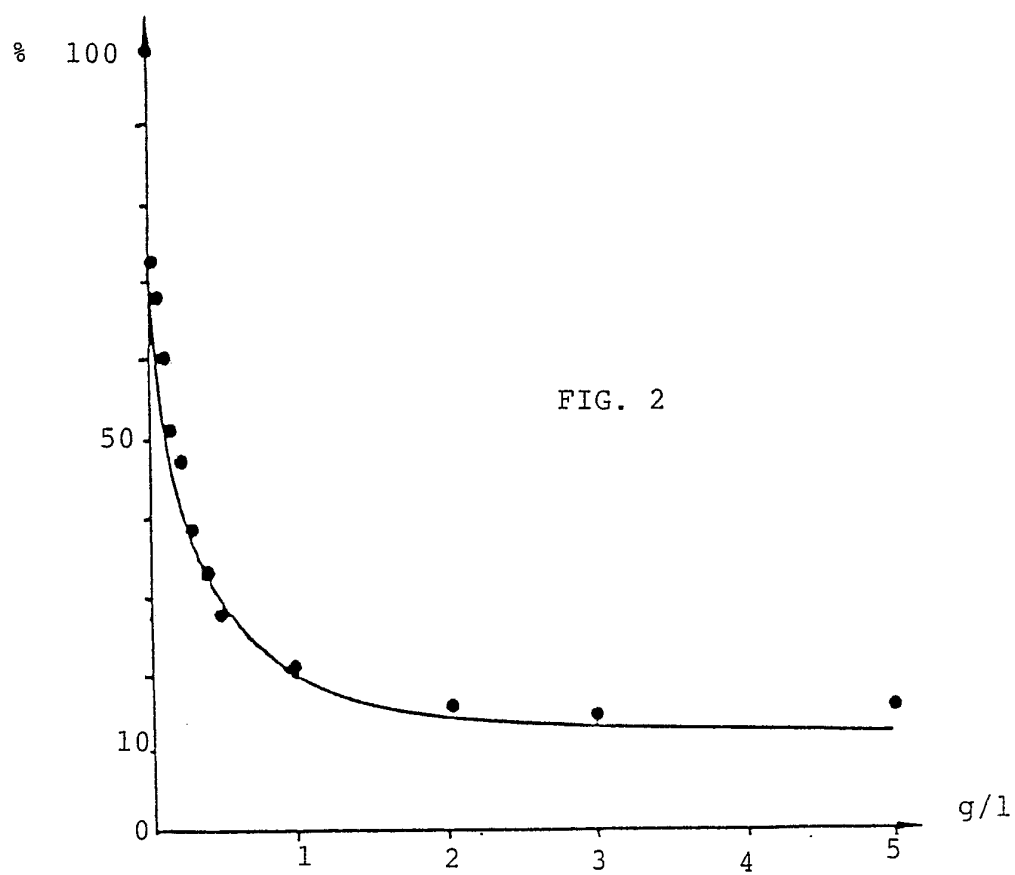
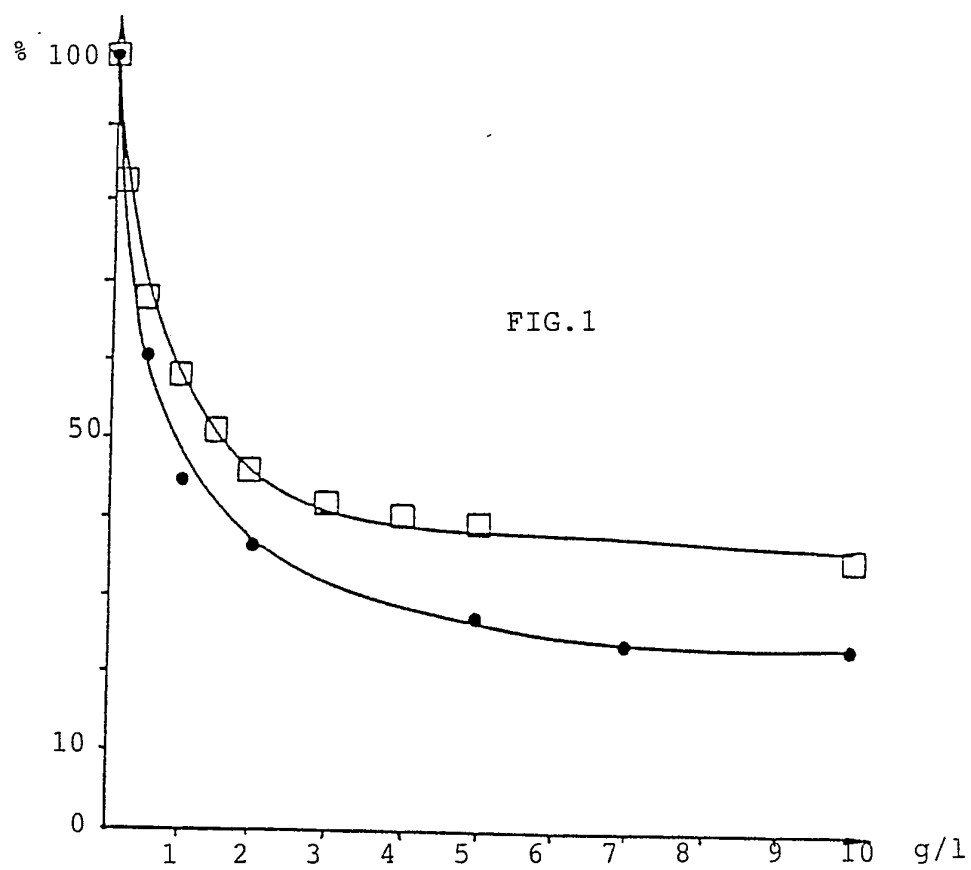
6. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le composé protéique est la caséine.

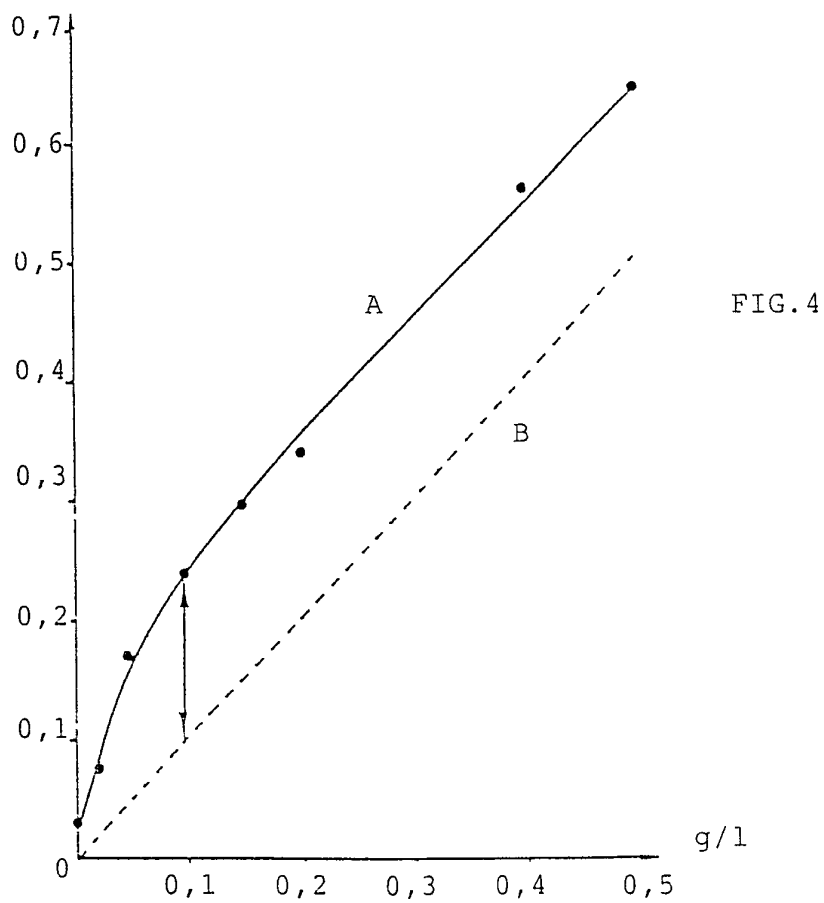
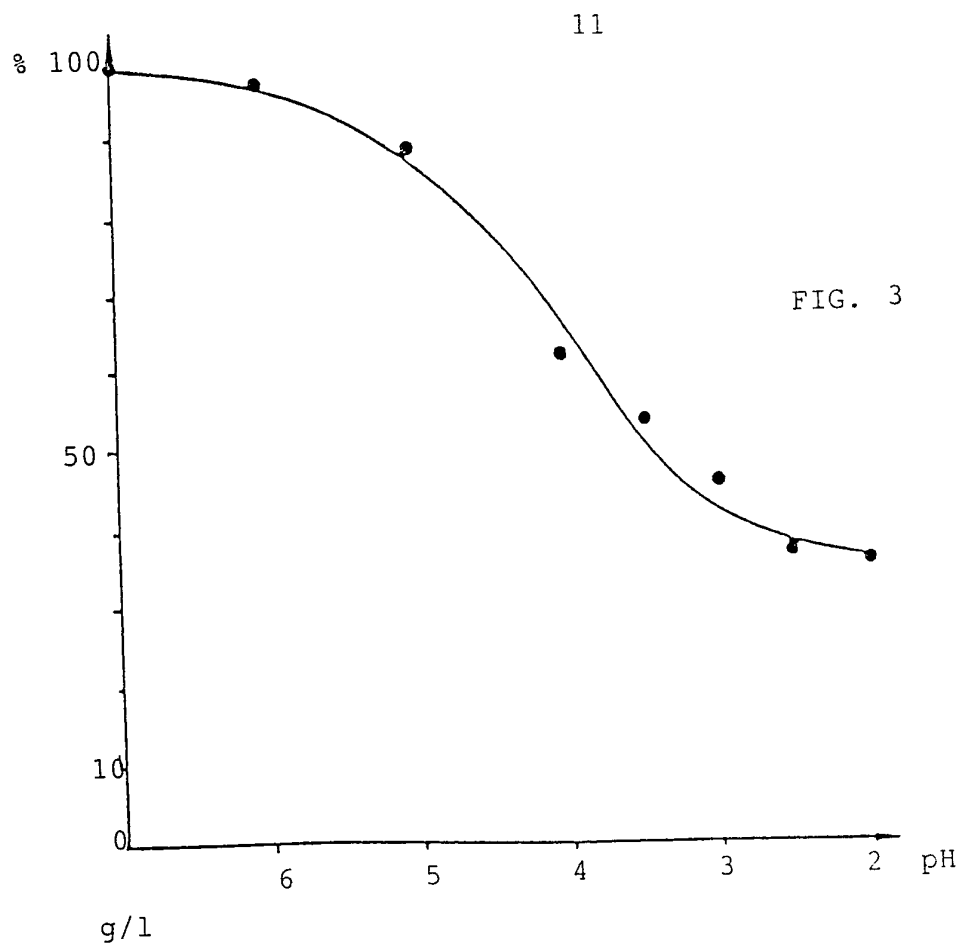
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 6 caractérisé en ce que le mélange est précipité en le portant à un pH acide par addition d'un effluent acide.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange est précipité à un pH acide par addition de l'effluent C1 résultant du procédé de préparation de la pâte à papier.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange est précipité en le portant à un pH inférieur à 3.

10







Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9200571
BO 3762

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 355 137 (GEORGE WINTER) * colonne 1 - colonne 3 * ---	1,3,4,6	C02F1/28 C02F9/00
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7607, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 76-11803X & JP-A-50 051 482 (HITACHI) 8 Mai 1975 * abrégé *	1	
A	WO-A-9 200 919 (PURE 1998 AG) * abrégé * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C02F
Date d'achèvement de la recherche 22 FEVRIER 1993		Examinateur KASPERS H.M.C.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9200571
BO 3762

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22/02/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4355137	19-10-82	AU-B- 534060	05-01-84
		US-A- 4261819	14-04-81
		AU-A- 6328280	22-04-82

WO-A-9200919	23-01-92	Aucun	
