

THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INPG**

**Spécialité : Génie des procédés, Option : Chimie des procédés papetiers**

Préparée au **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers de l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble – UMR CNRS 5518**

Dans le cadre de l'École Doctorale Matériaux et Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

**Yahya HAMZEH**

Le 20/07/2005

**EVALUATION DE NOUVEAUX PROCEDES DE DELIGNIFICATION ET  
BLANCHIMENT EN REACTEUR A DEPLACEMENT DE LIQUEUR, ET  
COMPARAISON AVEC LES PROCEDES TRADITIONNELS**

**Directeur de thèse : Dominique LACHENAL**

**Co directeur : Gérard MORTHA**

JURY

M. Jacques MOLINIER

Président

M. Yves GONTHIER

Rapporteur

M. CarlosPASCOAL NETO

Rapporteur

M. Pierre LARNICOL

Examineur

M. Gérard MORTHA

Co-directeur de thèse

M. Dominique LACHENAL

Directeur de thèse



THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INPG**

**Spécialité : Génie des procédés, Option : Chimie des procédés papetiers**

Préparée au **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers de l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble – UMR CNRS 5518**

Dans le cadre de l'École Doctorale Matériaux et Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

**Yahya HAMZEH**

Le 20/07/2005

**EVALUATION DE NOUVEAUX PROCEDES DE DELIGNIFICATION ET  
BLANCHIMENT EN REACTEUR A DEPLACEMENT DE LIQUEUR, ET  
COMPARAISON AVEC LES PROCEDES TRADITIONNELS**

**Directeur de thèse : Dominique LACHENAL**

**Cø directeur : Gérard MORTHA**

JURY

M. Jacques MOLINIER

Président

M. Yves GONTHIER

Rapporteur

M. CarlosPASCOAL NETO

Rapporteur

M. Pierre LARNICOL

Examineur

M. Gérard MORTHA

Co-directeur de thèse

M. Dominique LACHENAL

Directeur de thèse



## *Remerciements*

Avant d'exposer les résultats, je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Dominique LACHENAL, Professeur à l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, qui m'accueillie au sien de son laboratoire en me proposant ce sujet de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces quatre années.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur Gérard Mortha, Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Grenoble ayant co-encadré cette thèse. Merci pour son soutien inconditionnel, sa disponibilité, pour ses encouragements et sa sympathie.

Je remercie les membres du jury ayant accepté de juger ce travail : Monsieur Jacques Molinier, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Toute ma gratitude à Monsieur Yves Gonthier, Professeur à l'Université de Savoie et Monsieur Carlos Pascoal Neto, Professeur à l'Université d'Aveiro au Portugal, pour le temps consacré à juger ce travail en tant que rapporteurs. Je souhaite également adresser mes remerciements à Monsieur Pierre Larnicol, Business Manager du Group ARKEMA, qui a accepté de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe de chimie du bois et des pâtes de l'EFPG. Merci à Nathalie Marlin, Alain Maréchal, Marie-Christine Brochier, Christiane Caille, Christine Chirat, Antonin D'aveni, Marie Thèrese Viardin, Karine Briche qui m'ont soutenu pendant ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jean-Claude Roux, Professeur à l'EFPG, Mademoiselle Martine Rueff, Ingénieur de recherche pour leur aide et leurs conseils précieux.

Je tiens à remercier tous les thésards avec qui j'ai partagé ces quatre années : Nicolas, Michael, Dinah, Christelle, Nathalie, Rabi, Nicolas, Geraldine, Christophe, Philippe, Sylvain, Guillaume, Sudarath, Audrey et Mathieu.

Je remercie enfin tous les enseignants, techniciens et chercheurs de l'EFPG pour leur sympathie qui m'ont permis d'effectuer mon travail dans les meilleures conditions.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	8
<b>CHAPITRE I :</b>	
<b>DELIGNIFICATION DE LA PATE CHIMIQUE PAR LE DIOXYDE DE CHLORE EN SYSTEME BATCH</b> .....	13
<b>I.1. Introduction</b> .....	14
<b>I.2. Mécanisme réactionnel du dioxyde de chlore lors du blanchiment des pâtes chimiques</b> .....	17
<b>I.2.1. Réaction du dioxyde de chlore avec les noyaux aromatiques</b> .....	17
<i>I.2.1.1. Quantité d'acide muconique formées sur la lignine lors d'un stade D<sub>0</sub></i> .....	20
<i>I.2.1.2. Quantité de quinones formées sur la lignine lors d'un stade D<sub>0</sub></i> .....	22
<i>I.2.1.2.1. Réactions des quinones au cours de la délignification</i> .....	22
<i>I.2.1.2.2. Détermination de la quantité de quinones par mesure du méthanol libéré</i> .....	23
<i>I.2.1.2.3. Détermination de la quantité de quinones par spectroscopie RMN</i> .....	25
<i>I.2.1.2.4. Détermination de la quantité de quinones par mesure de l'indice kappa et de la teneur en lignine des pâtes</i> .....	25
<b>I.2.2. Réaction du dioxyde du chlore avec les structures oléfines initialement présentes dans la pâte</b> .....	27
<b>I.2.3. Réaction de dioxyde de chlore avec les autres constituants de la pâte</b> .....	27
<b>I.2.4. Réaction du dioxyde de chlore avec les structures oxydées de la lignine</b> .....	27
<b>I.3. Conclusion de l'étude bibliographique</b> .....	30

<b>I.4. Déblignification d'une pâte de résineux par un seul stade à différentes charges en dioxyde de chlore.....</b>	<b>31</b>
<b>I.4.1. Mesure de la lignine par la méthode Klason : évaluation du rapport lignine totale/indice kappa .....</b>	<b>32</b>
<b>I.4.2. Calcul du nombre d'électrons échangés au cours de la déblignification par le dioxyde de chlore.....</b>	<b>35</b>
<b>I.4.3. Quantification des quinones par spectroscopie RMN du <sup>19</sup>F.....</b>	<b>37</b>
<b>I.4.4. Etude du blanchiment (DE) (DE) (DE) sur une pâte kraft de résineux .....</b>	<b>39</b>
<b>I.5. Conclusion .....</b>	<b>40</b>

**Chapitre II :**

<b><i>ÉTUDE DU COMPORTEMENT D'UN ECOULEMENT A TRAVERS LE MATELAS FIBREUX ENREACTEUR A LIT FIX .....</i></b>	<b>42</b>
---	-----------

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>43</b>
<b>II.2. Caractérisation des fibres.....</b>	<b>44</b>
<b>II.2.1. Caractérisation morphologique .....</b>	<b>44</b>
<b>II.2.2. Mesure du volume, de la surface spécifique des fibres sur appareil Pulmac .....</b>	<b>44</b>
<i>II.2.2.1. Principe de la mesure .....</i>	<i>44</i>
<i>II.2.2.2. Résultats expérimentaux .....</i>	<i>48</i>
<b>II.3. Étude des pertes de pression dans les lits de fibres.....</b>	<b>50</b>
<b>II.3.1. Nombre de Reynolds .....</b>	<b>50</b>
<b>II.3.2. Régimes d'écoulement .....</b>	<b>51</b>
<b>II.3.3. Domaine de validité de la loi de Darcy .....</b>	<b>52</b>
<b>II.3.4. Description du réacteur et formation du lit fixe de fibres.....</b>	<b>53</b>
<b>II.3.5. Evaluation de la qualité de la formation des lits fixes par mesure des pertes de pression à travers la structure fibreuse.....</b>	<b>56</b>

<b>II.3.6. Mesures des pertes de pression et perméabilité à l'eau effectuées sur le réacteur</b>	59
<i>II.3.6.1. Résultats expérimentaux</i>	59
<i>II.3.6.2. Effet de la consistance de matelas sur la perméabilité</i>	64
<i>II.3.6.3. Effet de la température sur la perméabilité</i>	65
<b>II.4. Dispersion axiale dan un lit fixe de fibre</b>	66
<b>II.4.1. Modèle de dispersion axiale ; démonstration</b>	67
<b>II.4.2. Détermination du coefficient de dispersion axiale</b>	71
<i>II.4.2.1. Modèle de l'écoulement piston avec dispersion axiale sans terme source</i>	71
<i>II.4.2.2. Méthode de détermination du nombre de Peclet du réacteur et du temps de séjour moyen</i>	73
<b>II.4.3. Protocole expérimental</b>	76
<b>II.4.4. Étude du temps de séjour moyen du traceur dans les lits de fibres</b>	77
<b>II.4.5. Étude de la dispersion axiale dans les lits de fibres</b>	78
<i>II.4.5.1. Effet de la vitesse de l'écoulement</i>	78
<i>II.4.5.2. Effet du type de fibres</i>	80
<i>II.4.5.3. Effet de la consistance de lit</i>	82
<i>II.4.5.4. Effet de la température</i>	83
<b>II.4.6. Calcul de la diffusion moléculaire</b>	84
<b>II.4.7. Détermination de la dispersion axiale avec un traceur non ionique</b>	85
<i>II.4.7.1. Comparaison des temps de séjour moyen pour différentes molécules de traceur</i>	86
<i>II.4.7.2. Étude de la dispersion axiale avec un traceur non ionique</i>	88
<b>II.4.8. Comparaison avec des travaux antérieurs</b>	89
<b>II. 5. Conclusion</b>	93

**Chapitre III :**

<b>ÉTUDE DE LA DELIGNIFICATION DE LA PATE KRAFT DE RESINEUX EN REACTEUR A LIT FIXE ET A DEPLACEMENT DE LIQUEUR</b>	96
--	----

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>97</b>
<b>III.2. Etape limitante de la réaction du dioxyde de chlore avec la pâte.....</b>	<b>99</b>
<b>III.2.1. Etape limitante externe .....</b>	<b>100</b>
<b>III.2.2. Etape limitante interne .....</b>	<b>100</b>
<b>III.2.3. Etape limitante chimique .....</b>	<b>100</b>
<b>III.3. Dispositif expérimental : réacteur en lit fixe.....</b>	<b>101</b>
<b>III.4. Principales réactions du ClO<sub>2</sub> au cours du blanchiment .....</b>	<b>103</b>
<b>III.4.1. Réactions des produits formés à l'issue des étapes primaire et secondaire .....</b>	<b>103</b>
<i>III.4.1.1. Ions chlorite.....</i>	<i>103</i>
<i>III.4.1.2. HClO et Cl<sub>2</sub>.....</i>	<i>105</i>
<i>III.4.1.3. Radical Cl<sup>•</sup> .....</i>	<i>106</i>
<i>III.4.1.4. Radical ClO<sup>•</sup> .....</i>	<i>107</i>
<b>III.4.2. Mécanisme de la formation du chlorate .....</b>	<b>107</b>
<b>III.5. Dosage des composés inorganiques chlorés.....</b>	<b>111</b>
<b>III.5.1. Dioxyde de chlore, chlorite et chlorate .....</b>	<b>111</b>
<i>III.5.1.1. Mode opératoire .....</i>	<i>112</i>
<b>III.5.2. Dosage des ions Cl<sup>-</sup>.....</b>	<b>113</b>
<i>III.5.2.1. Mode opératoire.....</i>	<i>113</i>
<b>III.5.3. Oxydant effectif consommé par la pâte.....</b>	<b>114</b>
<b>III.6. Délignification de la pâte kraft de résineux avec échelon continu de réactif.....</b>	<b>117</b>
<b>III.6.1. Évolution de la concentration des espèces chlorées formées .....</b>	<b>120</b>
<i>III.6.1.1. Stœchiométries générales .....</i>	<i>120</i>
<i>III.6.1.2. Evolution de la concentration en dioxyde de chlore .....</i>	<i>120</i>
<i>III.6.1.3. Evolution de la concentration en chlorite .....</i>	<i>121</i>
<i>III.6.1.4. Evolution de la concentration en chlorate .....</i>	<i>122</i>
<i>III.6.1.5. Evolution de la concentration en chlorure.....</i>	<i>124</i>

III.6.2. Efficacité de la délignification en lit fixe.....	126
III.6.3. Profil de délignification obtenu en lit fixe .....	128
III.6.4. Comparaison des quantités d'oxydant effectif consommé par la pâte en lit fixe et en batch .....	132
II.6.5. Division de la charge en dioxyde de chlore en trois stades en lit fixe .....	135
<b>III.7. Délignification de la pâte kraft de résineux en lit fixe avec échelon court de réactif.....</b>	<b>137</b>
III.7.1. Comparaison des efficacités des échelons longs et courts et du système batch..	138
III.7.2. Évolution de la concentration des espèces chlorées formées .....	140
III.7.2.1. Stœchiométrie généralel .....	140
III.7.2.2. Perte de pouvoir oxydant dans le stade DE avec échelon court de réactif.	140
III.7.3. Délignification avec échelon court de réactif et charge en ClO <sub>2</sub> divisée.....	142
III.7.4. Effet du débit sur l'efficacité de la délignification.....	146
III.7.5. Extraction alcaline renforcée par le peroxyde d'hydrogène .....	147
III.8. Conclusion .....	149

#### *Chapitre IV :*

<b><i>REACTION DU DIOXYDE DE CHLORE AVEC LES COMPOSES MODELES DE LA LIGNINE ET LES PRODUITS REACTIONNELS.....</i></b>	<b>152</b>
---	------------

IV.1. Réaction du dioxyde de chlore avec les matières organique- Étude bibliographique.....	153
IV.1.1. Réaction du dioxyde de chlore avec les double liaisons C = C.....	155
IV.1.2. Conclusion de l'étude bibliographique .....	163
IV.2. Réaction du dioxyde de chlore avec les composés modèles de lignine	163
IV.2.1. Composés étudiés .....	163
IV.2.2. Oxydation des composés modèles par le permanganate de potassium.....	165
IV.2.3. Réaction des composés modèles avec le dioxyde de chlore .....	166

IV.2.3.1. Préparation et dosage des composés par HPLC.....	166
IV.2.3.2. Évolution de la solution de dioxyde de chlore sans introduction des composés modèles .....	170
<b>IV.2.4. Réactivité de l'acide maléique et ses dérivés de avec le dioxyde de chlore.....</b>	<b>171</b>
IV.2.4.1. Acide maléique.....	171
IV.2.4.2. Acide méthyle maléique (Acide citraconique).....	172
<b>IV.2.5. Réactivité de l'acide muconique avec le dioxyde de chlore.....</b>	<b>173</b>
IV.2.5.1. Cinétique de la réaction .....	173
IV.2.5.2. Evolution de la concentration du dioxyde de chlore et des espèces chlorées .....	175
IV.2.5.3. Réactivité du dioxyde de chlore avec l'acide muconique en présence de DMSO .....	176
IV.2.5.4. Effet de la concentration en acide muconique sur sa réactivité avec le dioxyde de chlore.....	178
<b>IV.2.6. Réactivité de l'acide Cis, Cis-2,5-diméthyle muconique (ADMMU) avec le dioxyde de chlore .....</b>	<b>179</b>
<b>IV.2.7. Comparaison de la réactivité de l'ADMMU avec le dioxyde de chlore avec l'ozone .....</b>	<b>181</b>
<b>IV.2.8. Réaction de composés modèles de la lignine avec le dioxyde de chlore .....</b>	<b>184</b>
<b>IV.2.9. Réaction du 3,4 diméthoxy benzyle alcool (ADMB) avec le dioxyde de chlore en présence de DMSO .....</b>	<b>188</b>
<b>IV.2.10. Réactions compétitives .....</b>	<b>189</b>
IV.2.10.1. Comparaison de la vitesse de réaction du dioxyde de chlore avec l'ADMMU et l'ADMB .....	189
IV.2.10.2. Réaction du dioxyde de chlore avec un mélange d' ADMMU, ADMB et vanilline.....	190
IV.2.10.3. Réaction du dioxyde de chlore avec un mélange d'ADMMU, ADMB et vanilline en présence de DMSO .....	192
<b>IV.3. Conclusion .....</b>	<b>193</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>195</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>200</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>216</b>



## ***INTRODUCTION GENERALE***

Au cours des quinze dernières années, les impacts environnementaux du blanchiment de la pâte à papier fabriquée par voie chimique ont été fortement réduits grâce au développement rapide des nouvelles technologies dites ECF (Elemental Chlorine Free) et TCF (Total Chlorine Free). La séquence de blanchiment ECF utilise le dioxyde de chlore comme réactif principal de délignification. Celui-ci agit comme agent délignifiant en début de séquence (stade D<sub>0</sub>), puis comme agent blanchissant, réagissant sur les ultimes structures oxydables de la lignine résiduelle en fin de séquence (stades D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>). Des stades d'extraction alcaline (stades E) sont insérés entre les stades (D) et permettent la solubilisation des produits oxydés ainsi que la réactivation de la lignine résiduelle avant le stade (D) suivant. Dans les évolutions les plus récentes des procédés ECF, les stades (E) ont été complétés par l'ajout de réactifs oxygénés agissant en milieu alcalin tels le peroxyde d'hydrogène (stades Ep) ou l'oxygène gazeux (stades Eo). La bonne compatibilité environnementale, les atouts économiques et la qualité supérieure des pâtes ECF par rapport aux pâtes TCF constituent les raisons essentielles pour lesquelles la technologie ECF s'est généralisée en occupant 95 % du marché mondial des nouveaux procédés actuels (Best Available Technologies).

Aujourd'hui, les objectifs des recherches visent encore à optimiser ces nouveaux procédés. En effet, les chiffres sont considérables et parlent d'eux-mêmes : le dioxyde de chlore utilisé représente environ 1-2 % des 200 millions de tonnes de pâte à papier chimique produite chaque année dans le monde. Le dioxyde de chlore représente de très loin le premier marché mondial de la production de chlorate. Etant donné la croissance de l'activité économique mondiale, toujours suivie de prêt par l'activité papetière, on peut comprendre l'enjeu économique que représenterait l'invention d'un nouveau procédé de blanchiment ECF moins polluant et plus économique.

L'un des objectifs ayant toujours été poursuivi est l'utilisation optimale de la capacité oxydante du dioxyde de chlore (ClO<sub>2</sub>). En effet, dans les conditions classiques d'utilisation industrielle du dioxyde de chlore, l'efficacité de ce réactif diminue au fur à mesure de l'avancement de la délignification ou du blanchiment. Il semble que le problème d'efficacité au cours des stades D<sub>0</sub> soit lié à la surconsommation du dioxyde de chlore par de nombreuses réactions secondaires ne contribuant pas nécessairement à la délignification. En effet, selon une étude théorique fondée sur le mécanisme de délignification par ClO<sub>2</sub>, l'ouverture des noyaux aromatiques de la lignine et la formation d'unités acides carboxyliques, impliquant un transfert de 4 équivalents redox par noyau aromatique, devrait suffire à assurer la solubilisation et l'extraction de la lignine. Or, les mesures en laboratoire, corroborant les

résultats industriels, montrent que plus de 9 équivalents redox par noyau aromatique sont réellement consommés au cours de la délignification par  $\text{ClO}_2$ .

Au cours des stades  $D_1$  et  $D_2$ , le problème d'efficacité se pose d'une autre manière dans la mesure où la réactivité du dioxyde de chlore devient faible sur certaines structures de la lignine résiduelle, dont la connaissance est encore imparfaite, ayant comme conséquence la décomposition du dioxyde de chlore et des espèces intermédiaires et la génération importante de chlorate, oxydant inactif.

Le but de notre étude est, d'une part, la compréhension des mécanismes principaux de délignification au cours des stades  $D_0$  et des réactions secondaires sur la lignine. Ce thème déjà très vaste en soi n'a pas été complété au cours de cette thèse par l'étude plus vaste encore de la réactivité des structures de la lignine résiduelle lors des stades finaux du blanchiment.

D'autre part, nous avons souhaité sortir du système réactionnel classique de  $\text{ClO}_2$  en procédé batch afin d'étudier les possibilités de mise en oeuvre de conditions optimales permettant l'utilisation de la plus grande partie possible du pouvoir oxydant de  $\text{ClO}_2$  pour les réactions utiles de délignification. S'il est possible d'atteindre cet objectif, on réduit à la fois le coût en réactif de plusieurs dizaines de pourcent, ainsi que l'impact environnemental du fait de la génération moindre de composés organochlorés et de chlorate.

Pour cela, il faut parvenir à limiter les réactions entre le dioxyde de chlore et les produits secondaires formés à l'issue des réactions initiales lors du stade  $D_0$ . Un choix approprié est la délignification en réacteur à déplacement relatif de la liqueur par rapport à la pâte, qui contrairement au procédé batch, permet la séparation et l'élimination continue des produits formés dans la zone réactionnelle. A l'échelle du laboratoire, nous avons entrepris d'appliquer ce principe en menant l'étude de la délignification de la pâte chimique écrue dans un réacteur de type lit fixe.

Le premier chapitre aborde l'étude des réactions des structures oxydables de la lignine avec le dioxyde de chlore au cours de la délignification de la pâte kraft. Cette revue bibliographique aborde également les réactions des produits réactionnels, faisant l'objet d'un nombre plus rare d'études. Dans la partie expérimentale, nous avons mesuré le nombre d'équivalents redox consommés par la lignine à différentes charges en dioxyde de chlore appliquées par rapport à la pâte. L'oxydabilité de la lignine résiduelle des pâtes oxydées a été étudiée en mesurant le rapport entre taux de lignine (méthode de Klason) et indice d'oxydabilité au permanganate de potassium (indice kappa). Complémentairement, le taux de groupements quinoniques dans la lignine résiduelle, mesuré par RMN du  $^{19}\text{F}$  après dérivation, a été étudié en fonction de la charge en dioxyde de chlore appliquée. D'autre part, les performances d'un procédé batch à

séquence divisée de type (DE) (DE) (DE) ont été étudiées, et comparées à la séquence classique  $D_0E$ , à différents niveaux de charge en dioxyde de chlore. Cette étude introduit les prémisses du travail en réacteur à lit fixe.

Le second chapitre est destiné à la caractérisation des propriétés d'écoulement à travers des matelas fibreux constitués et utilisés dans les conditions d'un réacteur de blanchiment à déplacement de liqueur. Ceci afin de caractériser les aspects énergétiques (pertes de charge) et de dispersion axiale de l'écoulement. Le premier paragraphe s'attache à la caractérisation hydrodynamique des fibres. Dans le second paragraphe, les lois générales d'écoulement dans les milieux poreux ont été appliquées pour l'évaluation de la reproductibilité de la formation des lits fixes épais. Les pertes de charge et la perméabilité ont été étudiées pour différents types de fibres, en faisant varier la consistance de lit et la température. Dans la suite, nous décrivons la méthode de mesure de la dispersion axiale et les résultats obtenus sont comparés aux données de la littérature. Les résultats de ce chapitre permettent de comprendre, choisir et sélectionner les meilleures conditions hydrodynamiques afin que la séparation et l'élimination des produits réactionnels dans un réacteur de blanchiment à déplacement de liqueur soient les plus efficaces possible.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude proprement dite de la délignification de la pâte écrue en lit fixe. La délignification a été effectuée avec échelon long à basse concentration en réactif et avec échelon court à concentration élevée en étudiant différentes conditions opératoires. Au cours de chaque essai, les concentrations en espèces chlorées éluées du réacteur ont été mesurées et un bilan redox calculé, permettant d'en déduire la sélectivité des réactions sur la matière organique. Les résultats obtenus ont été analysés et comparés avec ceux des systèmes batch  $D_0E$  et multi-batch à séquence divisée  $(DE)_n$ .

Dans le quatrième chapitre, l'étude des raisons chimiques de la surconsommation en réactif est à nouveau reprise en s'attachant plus particulièrement aux réactions de composés modèles de la lignine avec le dioxyde de chlore, celles peu étudiées des dérivés des acides maléique et muconique. Les cinétiques de ces réactions ont été mesurées et comparées avec celles de composés modèles plus traditionnels, phénoliques et non phénoliques, représentatifs de la lignine initiale. Un bilan de l'échange électronique pour la dégradation de chaque composé a été étudié. Les taux de consommation du dioxyde de chlore des espèces seules et en mélange entre-elles ont été étudiés, permettant d'obtenir les vitesses relatives de dégradation des composés, et de mettre en évidence le rôle de l'acide hypochloreux intermédiaire par piégeage de ce dernier avec du diméthylsulfoxyde en excès.

En conclusion, il sera fait une synthèse du travail accompli, et l'énoncé des limites de sélectivité qu'il est possible d'atteindre lors de la délignification par le dioxyde de chlore. Pour le futur, cette étude permettra de comparer les procédés sur des bases rationnelles et de connaître les limites théoriques qu'il devrait être possible d'atteindre.

***CHAPITRE I :***  
***DELIGNIFICATION DE LA PATE CHIMIQUE PAR LE***  
***DIOXYDE DE CHLORE EN SYSTEME BATCH***

## I.1. Introduction

Le blanchiment des pâtes chimiques est une opération complémentaire à la cuisson qui élimine la lignine résiduelle par des produits oxydants ainsi que d'autres substances colorées, tout en limitant au maximum la dégradation des hydrates de carbone. Il est effectué en plusieurs stades et l'ensemble de ces stades est appelé séquence de blanchiment.

L'obtention d'un gain de blancheur élevé est l'objectif premier du blanchiment mais d'autres considérations doivent être prises en compte. La stabilité de la blancheur obtenue, la qualité finale de la pâte et le coût de la séquence de blanchiment font partie de ces considérations ainsi que la nature des effluents résultant de la séquence utilisée. La non-toxicité des effluents générés lors des stades de blanchiment est de plus en plus importante, surtout depuis les années 80. En effet, à cette époque, la séquence la plus couramment utilisée (CEDED) était constituée d'une stade de chloration (C) de la pâte utilisant le chlore moléculaire ( $\text{Cl}_2$ ) suivi de plusieurs stades (D) au dioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ ), eux-mêmes précédés d'une extraction alcaline (E). Cette séquence permettait d'obtenir des pâtes possédant une blancheur élevée et stable tout en préservant les caractéristiques physiques de la pâte. Cependant, le problème majeur de cette séquence était la forte quantité d'AOX (Adsorbable Organic Halogens) rejetée dans l'environnement, de l'ordre de 4 à 7 kg par tonne de pâte blanchie.

Dès les années 70, la recherche a fait évoluer l'industrie des pâtes en développant des séquences utilisant de nouveaux agents de délignification et de blanchiment.

Finalemment de nouvelles technologies, comme la cuisson prolongée, l'utilisation d'un stade à l'oxygène (O), l'introduction d'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) ou de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans les stades d'extraction alcaline (Eo ou Ep), ont permis de supprimer le stade (C) pour produire des pâtes blanchies dites ECF (Elementary Chlorine Free). Le résultat a conduit à une diminution importante de la quantité de composés organo-chlorés dans les effluents, jusqu'à des niveaux de 0,4 à 0,5 kg d'AOX (Adsorbable Organic Halogens) par tonne de pâte blanchie.

Parallèlement, la recherche sur l'utilisation de réactifs non chlorés a permis de mettre au point d'autres types de séquences de blanchiment pour produire des pâtes dites TCF (Totally Chlorine Free). Les agents chimiques utilisés dans ce type de séquence reposent sur l'emploi de réactifs sans chlore comme l'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les peroxyacides.

Le procédé ECF s'est beaucoup développé durant ces dix dernières années. Les chiffres suivants présentent la situation actuelle du blanchiment des pâtes chimiques. La production

mondiale annuelle de pâtes chimiques s'élève à 130 millions de tonnes. Plus de 60% de cette production est destinée à la fabrication de papiers blancs pour usage graphique [1].

A l'heure actuelle les procédés ECF sont reconnus comme les plus performants parmi les BAT (Best Available Technologies) pour le blanchiment des pâtes chimiques [2], et plus de 75% de la production mondiale de pâtes chimiques blanchies utilisent des séquences ECF tandis que seulement un peu plus de 5% des pâtes sont blanchies par des séquences TCF (Figure I-1) [1,4]. Sur le plan toxicologie, des études [3-6] ont montré qu'il n'existe pas de différence entre les effluents générés par les procédés ECF et les effluents TCF. Cependant, il faut noter que l'effluent d'une séquence de type TCF peut être théoriquement brûlé dans la chaudière de régénération kraft ce qui permet de réduire la pollution, alors que pour une séquence de type ECF, la fermeture des circuits est impossible à cause de la présence de chlorures dans les effluents du blanchiment au dioxyde de chlore, les chlorures engendrant des problèmes de corrosion [7].

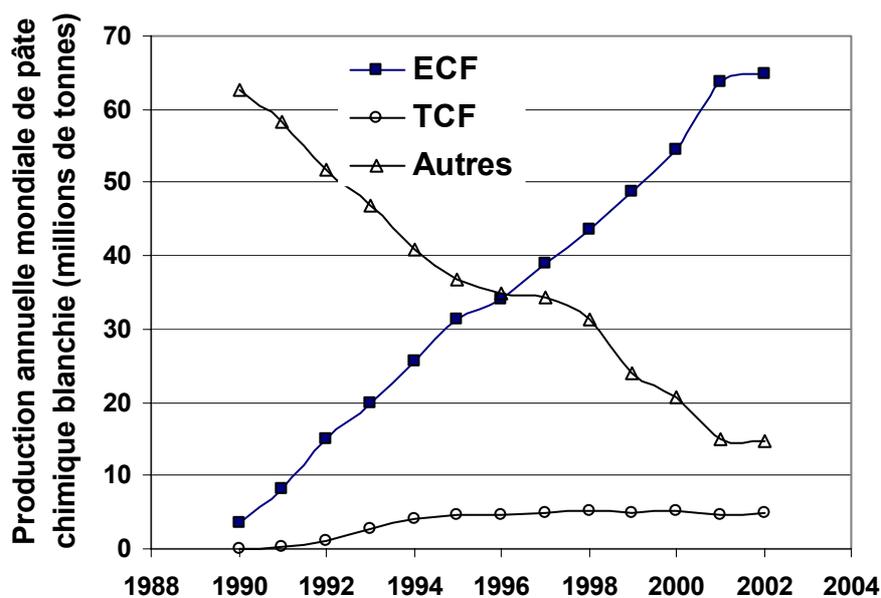


Figure I-1: Répartition des différents types de blanchiment utilisés dans le monde [1,4].

Durant les vingt dernières années, les objectifs prioritaires de la recherche dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques concernaient la mise au point de séquences ECF et TCF peu ou non polluantes. Aujourd'hui les objectifs ont évolué et concernent l'optimisation des séquences (durée, coût et consommation de produits chimiques) ainsi que la recherche de catalyseurs pour améliorer la délignification ou le blanchiment [8]. Dans le cadre de l'optimisation de la consommation du dioxyde de chlore dans les séquences ECF, un problème d'efficacité (en terme d'utilisation du pouvoir oxydant fourni par le dioxyde de

chlore) s'est toujours posé. En effet dans les conditions classiques d'utilisation industrielle du dioxyde de chlore, une partie du  $\text{ClO}_2$  se transforme en ions chlorate, espèce oxydante perdue car sans action sur la pâte [9]. Un autre problème d'efficacité est celui lié à la surconsommation du dioxyde de chlore par des réactions secondaires. En effet, selon une étude théorique [10] basée sur le mécanisme de délignification par le dioxyde de chlore, l'ouverture des noyaux aromatiques et la formation d'unités acides carboxyliques, utilisant 4 équivalents redox par noyau aromatique, devraient suffire à assurer la solubilisation et l'extraction de la lignine (Figure I-2). Or, les mesures en laboratoire corroborant les résultats industriels montrent que plus de 9 équivalents redox par noyau aromatique de la lignine sont réellement consommés au cours de l'oxydation. Le mécanisme simplifié représenté par la réaction bilan de la figure I-2 n'est donc pas unique, et il y a lieu d'étudier les nombreux autres mécanismes secondaires accompagnant la délignification par  $\text{ClO}_2$ .

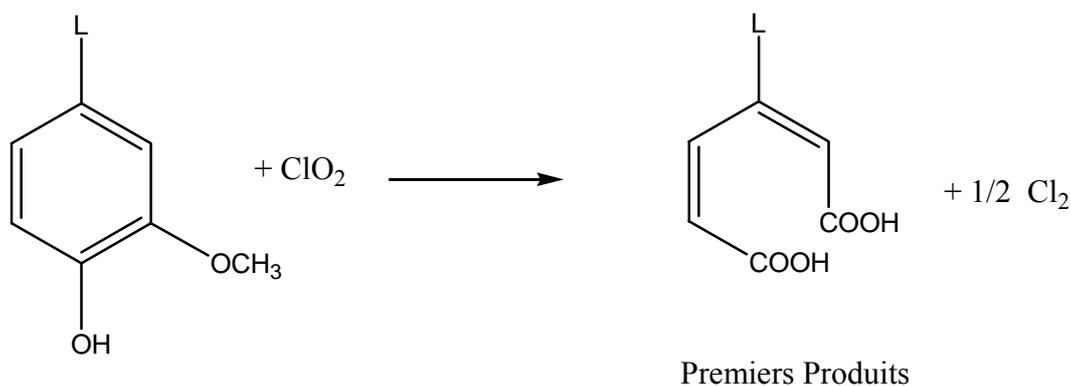


Figure I-2: Mécanisme général du blanchiment par le dioxyde de chlore

On peut imaginer différentes raisons de la surconsommation du dioxyde de chlore :

- Le dioxyde de chlore ne réagit pas selon le mécanisme représenté sur la figure I-2,
- Le dioxyde de chlore réagit avec d'autres structures présentes dans la lignine résiduelle comme les structures oléfines par exemple,
- le dioxyde de chlore réagit avec des composés de la pâte autres que de la lignine,
- le dioxyde de chlore réagit avec les premiers produits formés au cours de la réaction avec la lignine. Ainsi par exemple, une partie du pouvoir oxydant de  $\text{ClO}_2$  pourrait être utilisé dans des réactions avec les dérivés de l'acide muconique.

Dans les paragraphes suivants, nous allons développer les quatre hypothèses présentées ci-dessus.

## **I.2. Mécanisme réactionnel du dioxyde de chlore lors du blanchiment des pâtes chimiques**

### **I.2.1. Réaction du dioxyde de chlore avec les noyaux aromatiques**

De nombreuses études sur les mécanismes réactionnels du dioxyde de chlore avec la lignine et les composés modèles de lignine ont permis de caractériser un certain nombre de réactions [11]. De manière générale, l'attaque du dioxyde de chlore sur la lignine est une attaque électrophile radicalaire [12].

L'attaque électrophile initiale sur des unités aromatiques de la lignine conduit pour les unités phénoliques à la formation des radicaux phénoxy et ses formes mésomères par perte d'un proton (Figure I-3), ou à celle d'un cation radical oxonium et ses formes mésomères pour les unités non phénoliques (Figure I-4).

Ces radicaux réagissent ensuite, lors d'une seconde étape, par couplage avec une autre molécule de dioxyde de chlore.

Dans le cas des radicaux phénoxy (Figure I-3), il y a d'abord formation d'un ester méthylique de chlorite instable d'ortho ou para-quinols (IIB). Après hydrolyse, des composés de type ortho-quinone ou acide muconique sont formés. À partir de la forme mésomère radicalaire des structures para-quinone (IIC), on obtient un composé de type para quinone. La formation de ce dernier nécessite la présence d'un groupement hydroxy en position  $C\alpha$ . Le mésomère (ID) conduit à la formation d'un époxy lactone par réarrangement intermoléculaire. Selon Dence et Reeve [11] la réaction du dioxyde de chlore à partir de la forme mésomère IB est la voie dominante par rapport aux réactions à partir des mésomères (IA), (IC) et (ID). Il convient de noter que les produits (IIB<sub>1</sub>) et (IIC<sub>1</sub>) sont formés par l'échange de 4 électrons alors que (IIB<sub>2</sub>) et (IID<sub>1</sub>) ne nécessitent pour être formés qu'un échange de 2 électrons seulement.

Pour les unités non phénoliques, les mécanismes sont du même type (Figure I-4). Elles conduisent à la formation de structures para-quinone avec déméthylation ou à des structures de type acide muconique. L'élimination d'un atome d'hydrogène sur le carbone  $C\alpha$  de la chaîne latérale du cation radical (mésomère IC) conduit à une structure carbonyle.

Le cation radical contenant un groupement hydroxy en position  $C\alpha$  de la chaîne latérale (mésomère ID) peut subir un réarrangement par rupture de la liaison  $C\alpha - C\beta$ .

Il est important de noter que la vitesse de réaction du dioxyde de chlore avec des unités non phénoliques est  $10^5$  fois plus lente que celle avec les unités phénoliques. La limitation

cinétique est due à l'étape initiale d'attaque électrophile du noyau aromatique, qui est plus rapide sur le phénol libre.

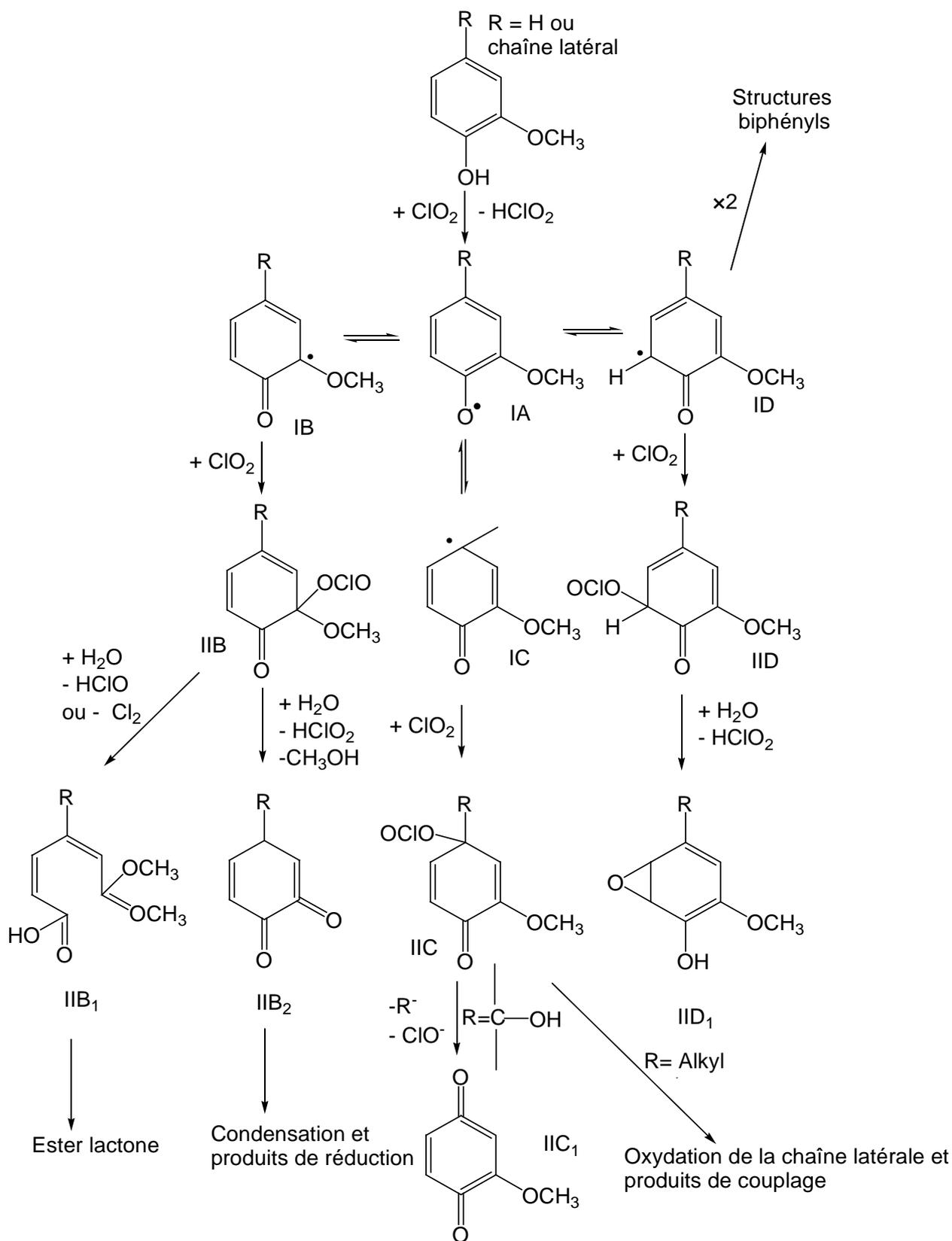


Figure I-3: Réaction du dioxyde de chlore avec les unités phénoliques de la lignine [11]

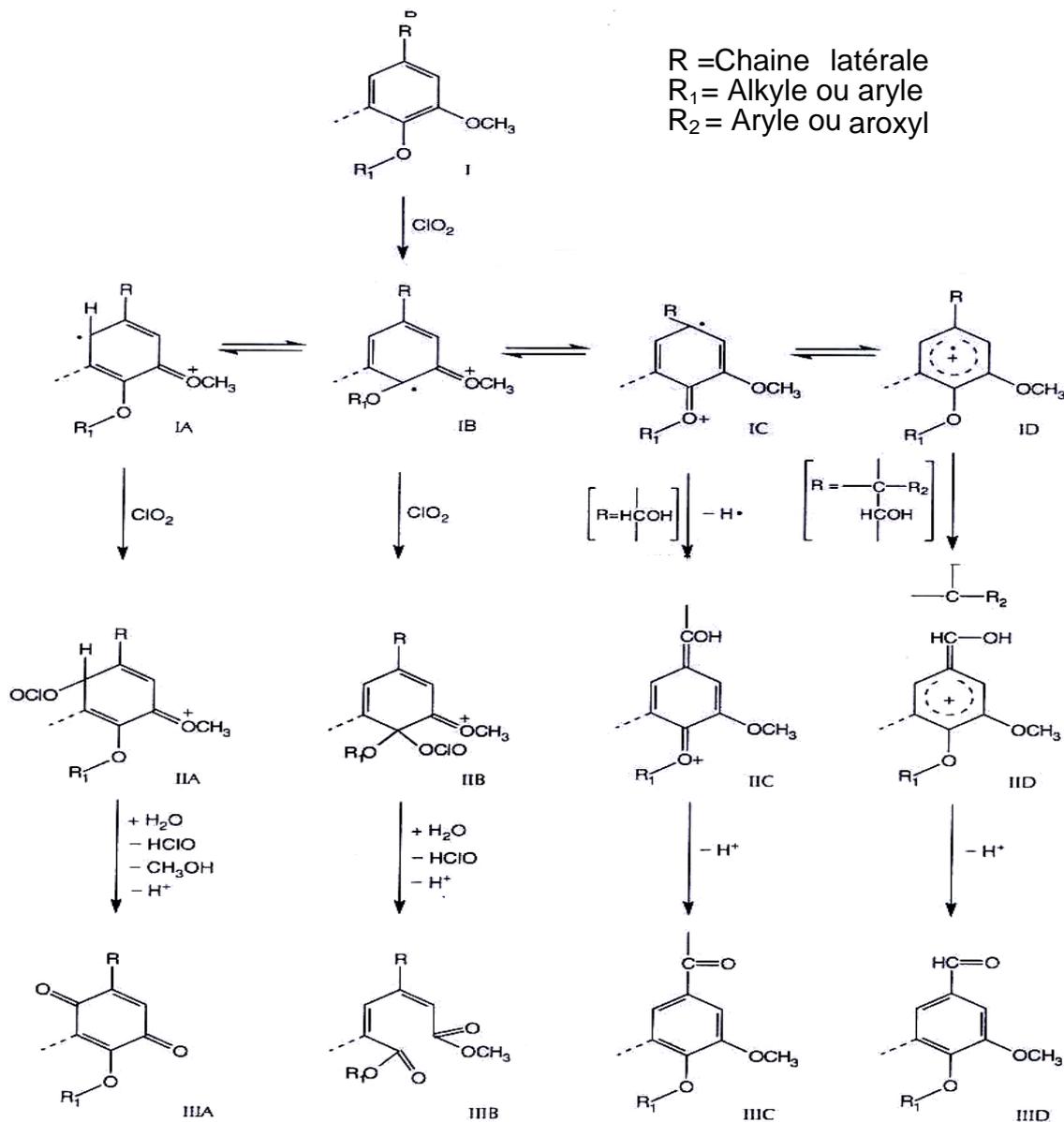


Figure I-4: Réaction du dioxyde de chlore avec les unités non phénoliques de la lignine [11].

Selon Dence [11], les principaux produits de réaction du dioxyde de chlore avec la lignine sont des quinones et des structures de type acide muconique. Cependant, Ni *et al.* [13], Mc Kague *et al.* [14, 15, 17, 19], Sarkanen *et al.* [16] n'ont pas détecté de quinone dans les produits réactionnels, tandis que Vilen *et al.* [18], Brage *et al.* [20, 21], Lindgren [22] et Dence [23] ont trouvé de l'acide muconique et des orthoquinones dans le milieu réactionnel. En effet, les quantités d'acide muconique et de quinones formées au cours de la réaction du dioxyde de chlore avec la lignine ne sont pas bien connues et les résultats expérimentaux ne sont pas tous en accord les uns par rapport aux autres.

### ***1.2.1.1. Quantité d'acide muconique formée sur la lignine lors d'un stade D<sub>0</sub>***

D'après les travaux de Gellerstedt *et al.* [24, 25], l'oxydation de la lignine après une séquence OD(Eop) provoque une réduction du nombre de groupements méthoxyles et de noyaux aromatiques ainsi qu'une augmentation des fonctions acides carboxyliques.

D'après Lachenal *et al.* [26], l'oxydation de la pâte kraft par le dioxyde de chlore augmente la quantité de groupements acide carboxylique. On passe de 0,07 mole/mole lignine résiduelle pour la pâte écrue à 0,32 mole/mole et 0,38 mole/mole pour des charges en ClO<sub>2</sub> respectivement égales à 0,76% et 1,9%. La quantité d'unités carboxyles présentes dans l'effluent de blanchiment n'est pas donnée dans cette étude.

En 1997, Evtuguin et Robert [27] ont développé une méthode permettant de quantifier les groupements carboxyliques de type muconique présents dans la lignine extraite de la liqueur noire après délignification du bois par l'oxygène en milieu organique. D'après cette étude, une quantité importante de groupements carboxylique de type acide muconique sont convertis en structures lactone sous l'effet du changement de pH. La saponification et la méthylation ont conduit à la redistribution des signaux observés en spectroscopie RMN <sup>13</sup>C à 169-178 ppm. Ce changement est attribué à la modification des structures des lactones. L'estimation quantitative de ces dernières conduit à la détermination quantitative des acides muconiques. Les résultats de cette étude ont mis en évidence la formation d'acides muconiques par ouverture de la liaison C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. D'après ces auteurs, la spectroscopie RMN du <sup>13</sup>C est une excellente méthode pour quantifier les acides muconiques présents dans la lignine.

Sun *et al.* [28] ont utilisé la spectroscopie RMN du <sup>31</sup>P pour conduire des études quantitatives sur la lignine kraft résiduelle. La lignine résiduelle extraite par voie enzymatique a été traitée par différents agents de blanchiment. Ils ont constaté que la teneur en groupements carboxyles dans la lignine augmente après un stade de délignification par le dioxyde de chlore. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau I-1.

Vilen *et al.* [29] ont quantifié les structures de type acides muconiques dans des effluents des stades D<sub>0</sub> et D<sub>0</sub>E dans trois usines différentes utilisant des blanchiments ECF sans traitement à l'oxygène. Les résultats montrent que les produits solubles dans un stade D<sub>0</sub> contiennent des structures plus oxydées que les produits solubles dans un stade d'extraction alcaline. L'extraction de la lignine a été effectuée par précipitation des liqueurs à pH = 3. Les résultats montrent que des matières organiques solubilisées dans le stade D<sub>0</sub> ont principalement une faible masse moléculaire (moins de 1000 daltons). La plupart des matières organiques de forte masse moléculaire (plus de 1000 daltons) sont solubilisées dans le stade E.

Tableau I-1 : Quantité de groupements carboxyles dans la lignine résiduelle après traitement par différents ratio de dioxyde de chlore [28]

Charge en ClO <sub>2</sub> (mole/mole C <sub>9</sub> )	Groupements carboxyles (mmole/g lignine)- (mole/mole C <sub>9</sub> ) <sup>*</sup>
0	0,28 - 0,05
0,2	0,63 - 0,126
0,45	0,93 - 0,185
0,93	1,11 - 0,222
1,33	1,07 - 0,214

\* : masse molaire d'une unité C<sub>9</sub> supposée égale à 200 g (unité monomère de lignine)

D'après cette étude, 7% des atomes de carbone de l'effluent d'un stade E sont de nature carboxylique. Dans le cas d'un effluent de stade D<sub>0</sub>, cette valeur varie de 8 à 11%. Ceci correspond à 0,63 unités carboxyliques formées par unité C<sub>9</sub> de lignine initiale dans le cas de l'effluent du stade E et 0,85 dans le cas de l'effluent du stade D<sub>0</sub>. Environ 22 à 42% des acides carboxyliques sont de type muconique (voir tableau I-2). Les autres acides présents dans ces liqueurs sont probablement des acides formés par des réactions secondaires sur les premiers produits de la réaction.

Tableau I-2 : Quantité d'acides carboxyliques dans les composés de forte masse moléculaire de l'effluent de blanchiment ECF [29]

Usine	Stade	Acides carboxyliques totaux (mmole/g lignine) –mole/mole C <sub>9</sub> ) <sup>*</sup>	Dérivés de l'acide muconique mmole/g lignine - (%/acides carboxylique totaux)
Usine A	D <sub>0</sub>	3,1 - 0,62	1,3 - (42%)
	E	3 - 0,60	0,9 - (30%)
Usine B	D <sub>0</sub>	4,3 - 0,86	1,6 - (37%)
	E	3,2 - 0,64	0,7 - (22%)
Usine C	D <sub>0</sub>	3,2 - 0,64	
	E	2,94 - 0,59	1 - (34%)

\* : masse molaire d'une unité C<sub>9</sub> supposée égale à 200 g

D'après Dahlman *et al.* [30], Les composés de forte masse moléculaire présents dans les effluents de blanchiment conservent leur nature aromatique. La quantité totale d'acides carboxyliques dans un effluent de blanchiment ECF est d'environ 2,9 mmole/g pour les résineux et 3,3 mmole/g pour les feuillus. Ceci correspond à 0,58 unités carboxyliques par unité C<sub>9</sub> de lignine pour les résineux et 0,66 pour les feuillus.

L'ensemble de ces études montre donc que la réaction du dioxyde de chlore sur la lignine conduit à la formation d'acides carboxyliques. La quantité d'acides carboxyliques formés est de l'ordre de 0,6 à 0,8 unités par unité C<sub>9</sub> de lignine. Une partie de ces acides (20-40%) sont des dérivés de l'acide muconique.

### ***1.2.1.2. Quantité de quinones formées sur la lignine lors d'un stade D<sub>0</sub>***

#### *1.2.1.2.1. Réactions des quinones au cours de la délignification*

En général, les quinones formées sont instables dans un stade de blanchiment au dioxyde de chlore (70°C, pH 3-4). Selon certains auteurs elles sont soit réduites en catéchol même en l'absence de tout réactif, soient dimérisées ou polymérisées [20, 31]. Enfin, elles peuvent aussi réagir avec les ions chlorite selon le schéma de la Figure I-5 [20, 32]. Dans cette réaction, deux équivalents électroniques sont échangés et, au total, l'acide muconique a bien été formé par échange de quatre équivalents électroniques (par réaction de 2 molécules de dioxyde de chlore sur le noyau phénolique de départ).

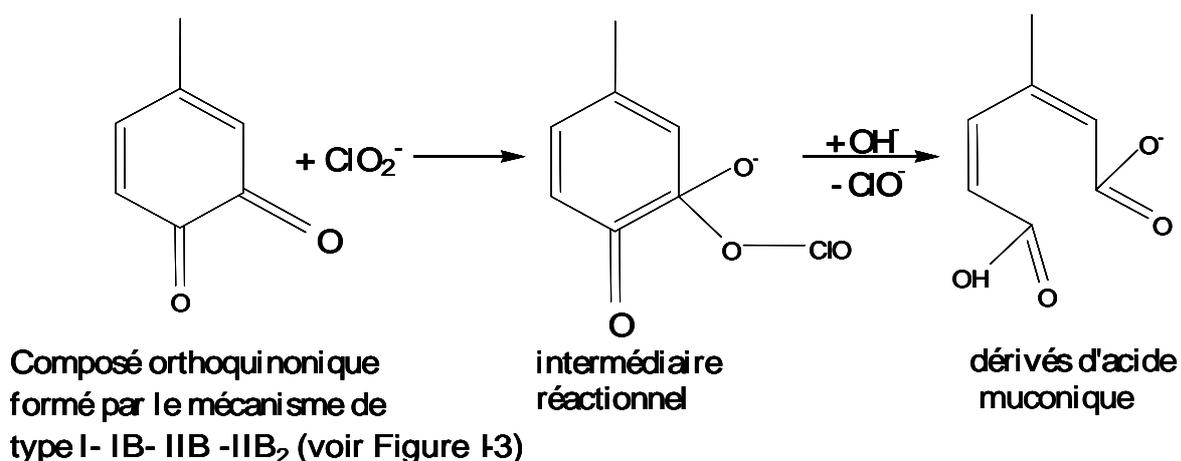


Figure1-5 : Réaction des ions chlorites avec l'orthoquinone et formation d'acide muconique selon Gierer [32]

Marmor [33] a étudié la réaction de la 1,4-Naphthoquinone et de la 2-méthyl-1,4-Naphthoquinone avec l'acide hypochloreux dans différents solvants. Il a constaté qu'en milieu aqueux les produits principaux sont des dérivés du chlore. En revanche, en solvant organique, les quinones réagissent avec l'acide hypochloreux et produisent les époxydes correspondants. D'après cet auteur, la présence de peroxydes dans les solvants organiques (dioxane, tétrahydrofurane (THF), isopropyle éther) conduit à l'époxydation des quinones. Enfin, selon McKague *et al.* [34], les quinones formées au cours de la réaction du Cl<sub>2</sub> sur des modèles de la lignine réagissent avec l'acide hypochloreux, ce qui conduit à la formation des cyclohexènonnes chlorées. D'après Vilen *et al.* [18] la quinone formée par la réaction du dioxyde de chlore sur le méthylcatéchol réagit avec l'acide hypochloreux présent dans le milieu, ce qui conduit à la formation de la cyclopentènone chlorée. Plus récemment, Matéo [35] a montré que le dioxyde de chlore réagissait sur les quinones. En effet, l'imprégnation de para-quinone sur de la pâte blanchie a conduit à la diminution de la blancheur de cette dernière. Le dioxyde de chlore a permis de regagner la blancheur perdue.

#### *1.2.1.2.2. Détermination des quinones par mesure du méthanol libéré*

Comme il est montré dans la littérature, la réaction du dioxyde de chlore avec la lignine (voie B, produit IIB<sub>2</sub>) conduit à la formation de méthanol. D'après Sun *et al.* [27], après oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore, on observe une réduction de 25-50 % du taux de groupements méthoxyle dans la lignine oxydée. Ni *et al.* [35] ont également trouvé une réduction de 30% des méthoxyles totaux.

Certains auteurs [36] postulent que la quantité d'orthoquinone formée est directement équivalente à la quantité de méthanol libéré au cours de la réaction de délignification par le dioxyde de chlore (figure I-3). Selon Dence *et al.* [22], la quantité d'orthoquinone formée au cours de la délignification serait égale à la quantité de méthanol libéré par rupture directe de la liaison chlorite - ester méthylique d'orthoquinol (figure I-3, voie B, produit IIB<sub>2</sub>). Cependant, selon Ni *et al.* [13], une partie du méthanol formé pourrait également résulter de l'hydrolyse acide sous l'effet de la température de l'ester méthylique d'acide chloreux d'orthoquinol (figure I-6 voie 1), laquelle ne conduirait pas à la formation d'orthoquinone. Cette seconde voie constituerait une voie de formation indirecte de méthanol.

Pour trancher sur cet aspect du mécanisme, la quantité totale de méthanol récupérable a été obtenue par l'évaporation du mélange réactionnel à la pression atmosphérique et à température suffisamment élevée. Le méthanol évaporé est déterminé dans le distillat. Ensuite, le méthanol libéré du fait de la formation ortho-quinone (méthanol direct) a été

déterminé par l'évaporation du mélange réactionnel à température ambiante sous pression réduite. La différence entre méthanol total et méthanol direct est donc le méthanol libéré par l'hydrolyse de la liaison ester sous l'effet de la température (méthanol indirect). Les résultats de cette étude [22] sont présentés dans le tableau I-3. On constate que 10 à 40% du méthanol libéré proviendrait de l'hydrolyse indirecte de la liaison ester. Ces expériences permettent de conclure que la quantification du méthanol libéré n'est donc pas une mesure absolue et directement utilisable pour quantifier la quantité d'orthoquinones formées au cours de la délignification par  $\text{ClO}_2$ .

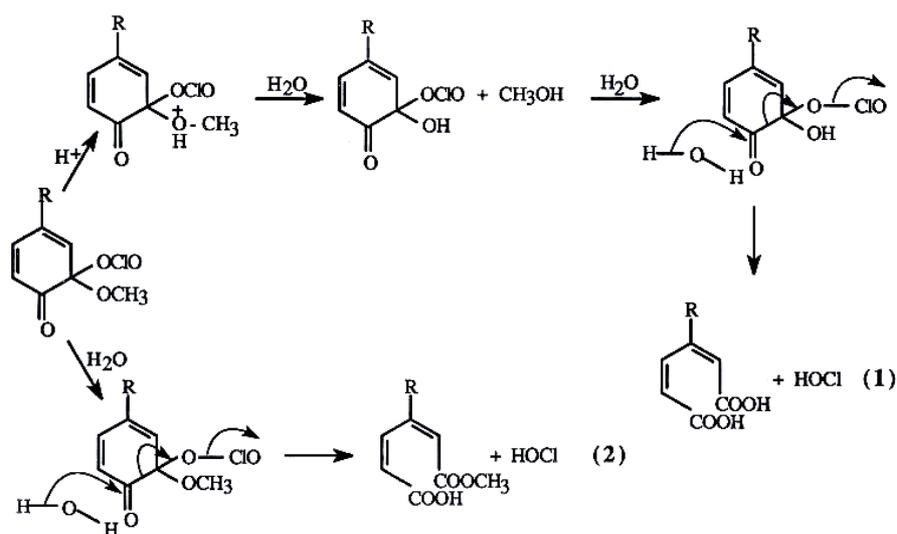


Figure I-6: Réaction d'hydrolyse de l'ester d'acide chloreux [13]

Tableau 1-3 : Quantité de méthanol libéré au cours de la réaction du dioxyde de chlore sur différents composés [23]

Substance	Quantité de méthanol total (%) par rapport au rendement théorique	Méthanol direct (%)	Méthanol indirect (%)	Méthanol indirect/total (%)
Alcool vanillique	87	53	34	40
Lignine sulfite	65	58	7	11
Lignine bouleau	34	27	7	20

#### *I.2.1.2.3. Détermination de la quantité de quinones formées par spectroscopie RMN*

Les méthodes suffisamment sensibles de dosage des fonctions quinone sur la lignine sont rares. La dérivation par des réactifs fluorés suivie par l'analyse par RMN  $^{19}\text{F}$  semble être une méthode attractive pour la détermination des groupements fonctionnels de la lignine [26,38].

Zadwaski *et al.* [39] ont quantifié par spectroscopie RMN de  $^{31}\text{P}$  la teneur en quinones de la lignine extraite de la pâte écrue et de la pâte après oxydation par le dioxyde de chlore. La teneur en quinones pour la pâte écrue serait d'environ 1,8 unités pour 100 unités  $\text{C}_9$ . Après les traitements  $\text{D}_0$  et  $\text{D}_0\text{E}$ , la teneur en quinones augmenterait à 4,9 et 3,5 unités pour 100 unités  $\text{C}_9$  respectivement. Une faible différence entre la quantité de quinones avant et après les traitements alcalins serait donc observée.

#### *I.2.1.2.4. Détermination de la quantité de quinones formées par mesure de l'indice kappa<sup>1</sup> et de la teneur en lignine des pâtes*

Plus récemment, Brogdon *et al.* [37, 40, 42, 43] ont conduit une étude basée sur la variation du rapport taux de lignine/ indice kappa dans des pâtes écrues et des pâtes délignifiées par le dioxyde de chlore. Dans ces travaux, 38% au maximum de noyaux aromatiques seraient convertis en structures orthoquinoniques au cours de la délignification par le dioxyde de chlore. Cette étude montre aussi que le rapport lignine klason/indice kappa est de 0,15 pour les pâtes écrues et de 0,18 pour les pâtes délignifiées au dioxyde de chlore. Enfin, ce rapport est à nouveau égal à 0,15 lorsque le stade de délignification au dioxyde de chlore est suivi d'une extraction alcaline. La différence entre les pâtes écrues ou extraites (après DE) et les pâtes délignifiées au dioxyde de chlore (après D) est attribuée à la plus faible consommation de permanganate de potassium par les structures de type orthoquinone, principales fonctions produites au cours de la réaction du dioxyde de chlore sur la pâte écrue. Après extraction alcaline, les quinones sont transformées en polyphénols, réactifs lors des stades suivant celui au dioxyde de chlore.

Selon ces auteurs la surconsommation de dioxyde de chlore dans les séquences de blanchiment est due à l'apparition puis à la disparition de quinones au cours de séquences de blanchiment. Toutefois, ces résultats sont discutables :

- Li *et al.* [44] ont conduit une étude sur la relation entre les structures oxydées de la lignine et leur contribution à l'indice kappa. Ces travaux ont montré que la consommation

---

<sup>1</sup> Indice kappa : voir définition en partie annexe.

moyenne de permanganate de potassium pour les pâtes écrues est d'environ 11,7 équivalents par noyau aromatique. Après délignification à l'oxygène, cette valeur diminue et devient égale à 9,7 équivalents. Enfin, après oxydation par le peroxyde d'hydrogène à 80°C, 7,7 équivalents de permanganate de potassium sont consommés par noyau aromatique. Les auteurs supposent que la diminution de la consommation du permanganate de potassium par la lignine oxydée est due aux groupes carboxyles conjugués, notamment les acides muconiques. Dans les milieux réactionnels des stades (O) ou (OP) riches en ions  $\text{OOH}^-$ , les quinones sont détruites de façon très efficace, donc la diminution de la consommation de permanganate ne peut pas être attribuée à de telles structures. La consommation de permanganate de potassium par les structures phénoliques oxydées a été mesurée et cette valeur est de 2 à 10,8 équivalents par mole de noyau aromatique selon les structures.

- Dans une deuxième étude [43], Brogdon montre que la consommation de permanganate de potassium par les composés modèles quinoniques varie de 7,6 à 12,5 équivalents par mole selon la nature des quinones. La plupart des quinones semblent consommer plus de 9,5 équivalents, seul le dérivé de l'alcool benzylique portant deux fonctions quinones en position ortho consomme 7,6 équivalents. Par conséquent, il semble difficile d'attribuer une sous consommation de permanganate de potassium à seulement quelques espèces puisque cette consommation est très différente selon la taille et la nature des groupements fonctionnels de la lignine présents dans la pâte.
- Si l'on considère que 38% des noyaux aromatiques sont convertis en orthoquinones, transformées à leur tour en polyphénols lors de l'extraction alcaline, après une séquence DE, réalisée avec suffisamment de dioxyde de chlore, l'indice kappa théorique devrait être de 9,5 alors que l'indice kappa généralement obtenu après une séquence DE est de 4 à 5.
- Enfin les composés contenant des fonctions quinones en position para ou ortho sont des substances colorées et leur présence dans la pâte à de telles quantités devrait avoir un effet négatif non seulement sur la blancheur mais aussi sur la stabilité de la blancheur. Or, la blancheur de la pâte après réaction du dioxyde de chlore est élevée, ce qui suggère que les quinones intermédiaires ont certainement disparu par réaction avec des réactifs présents dans le milieu lors de la délignification.

Bien que des quinones soient formées lors de la délignification par le dioxyde de chlore, la quantité générée subsistant comme produit final dans la pâte doit être faible. Par conséquent,

la formation de quinones dans la pâte lors d'une délignification au dioxyde de chlore ne peut pas expliquer à elle seule la consommation excessive d'oxydant lors du blanchiment.

### **I.2.2. Réaction du dioxyde de chlore avec les structures oléfines initialement présentes dans la pâte**

Le dioxyde de chlore peut aussi réagir avec des structures de type oléfines bien qu'en quantité faible. Dans le cas des structures styrène et stilbène de la lignine, la réaction serait radicalaire et du même type que celle avec les structures aromatiques selon Gierer [45] et Brage *et al.* [46]. Cependant la fréquence de ce type de liaison dans la lignine résiduelle est trop faible (3/100 unités C<sub>9</sub>) pour expliquer la surconsommation de dioxyde de chlore [47].

### **I.2.3. Réaction du dioxyde de chlore avec les autres constituants de la pâte**

Pour les pâtes chimiques, la mesure de l'indice kappa reflète la quantité de lignine et autres matières oxydables par le permanganate de potassium. Parmi ces matières oxydables, on trouve des acides hexénuroniques ainsi que d'autres composés répertoriés sous la dénomination "fausse lignine". Ces derniers composés présentent une structure inconnue mais ils sont probablement de type hydrates de carbone contenant des doubles liaisons ainsi que des groupements aldéhyde et céto-carboxyliques [48, 49]. L'importance relative de ces structures varie selon le type de pâte et de séquence de blanchiment subie par la pâte. Li *et al.* [49, 50] ont estimé qu'en général 3 à 6 unités d'indice kappa d'une pâte écrue de feuillus et 1 à 3 unités d'indice kappa d'une pâte écrue de résineux sont dues aux acides hexénuroniques. Pour la pâte kraft de pin, 1 à 3 unités d'indice kappa seraient dues aux composés de type "fausse lignine".

La réaction du dioxyde de chlore avec les acides hexénuroniques est bien connue et conduit à la formation de chloroacides aliphatiques [51]. Cette réaction est lente et a lieu dans différents stades des séquences ECF [52]. Enfin, l'élimination des acides hexénuroniques par un stade acide diminue peu la consommation de dioxyde de chlore [53].

### **I.2.4. Réaction du dioxyde de chlore avec les structures oxydées de la lignine**

La réaction du dioxyde de chlore avec les premiers produits formés au cours de la délignification par le dioxyde de chlore a été peu étudiée dans la littérature. Barton, en 1950 [17], a attribué la présence de l'acide oxalique et de l'acide fumarique dans l'effluent de la délignification de pâtes de résineux par le chlorite, à l'oxydation de l'acide muconique par le dioxyde de chlore.

McKague *et al.* [19] ont étudié la réaction des modèles de dimères de la lignine contenant une liaison  $\beta$ -O-4, avec le dioxyde de chlore (figure I-7). Les résultats montrent que la réaction entre 2 moles de  $\text{ClO}_2$  et 1 mole de composé dimère conduit majoritairement au dimère de l'ester méthylique de l'acide muconique. Les autres produits formés sont des dérivés de l'acide maléique (figure I-7). Il est intéressant de noter que le dérivé de l'acide muconique réagit avec les réactifs présents dans le milieu pour produire des dérivés de l'acide maléique alors que l'unité non phénolique ne réagit pas.

Dans une autre étude McKague *et al.* [14, 15] ont étudié la réaction de composés modèles dimères 5-5' de la lignine avec le dioxyde de chlore. Environ 30% des produits réactionnels sont de type dérivés d'acide méthyle maléique. Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé pour la formation des dérivés de l'acide maléique sur les composés modèle dimère de type 5-5' (Figure I-8). La première étape est la formation des dérivés de l'acide muconique qui serait suivie de la rupture de liaisons C-C.

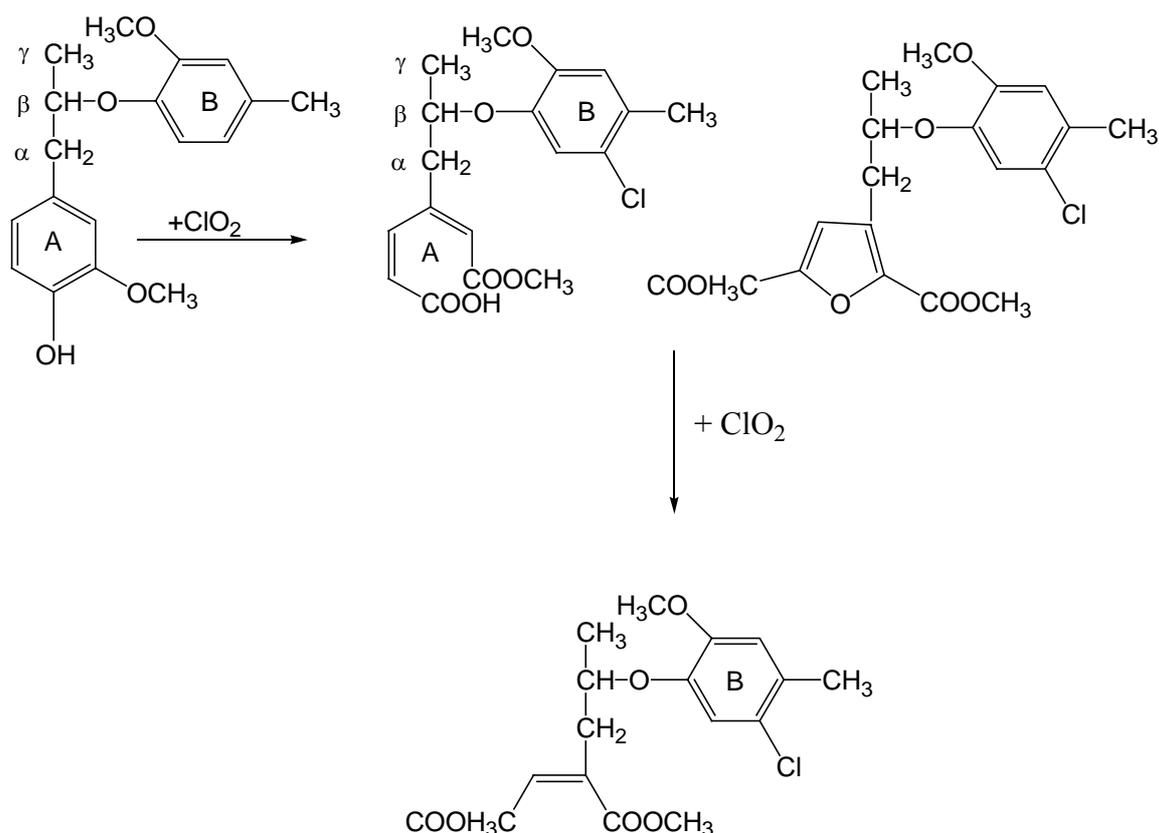


Figure I-7 : Réaction du dioxyde de chlore avec des dimères  $\beta$ -O-4 selon [19].

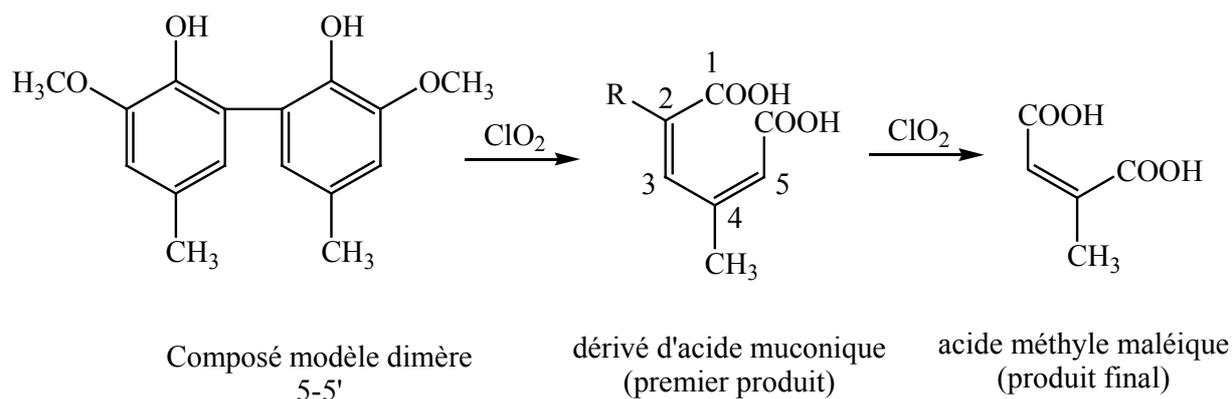


Figure I-8 : Formation de dérivés d'acide maléique par réaction du dioxyde de chlore avec des composés modèles dimères 5-5' de la lignine [14, 15]

Une autre étude [54] sur la réaction du dioxyde de chlore avec les composés modèles de la lignine de feuillus a montré que la réaction d'une mole de composé modèle avec 2 moles de dioxyde de chlore conduit principalement à la formation du composé chloré dont le noyau aromatique n'a pas été ouvert (composé 3a dans la Figure I-9). D'autre part, la réaction d'une mole de ces composés modèles avec 3 moles de dioxyde de chlore mène à la formation de plus petites molécules 4a et 4b.

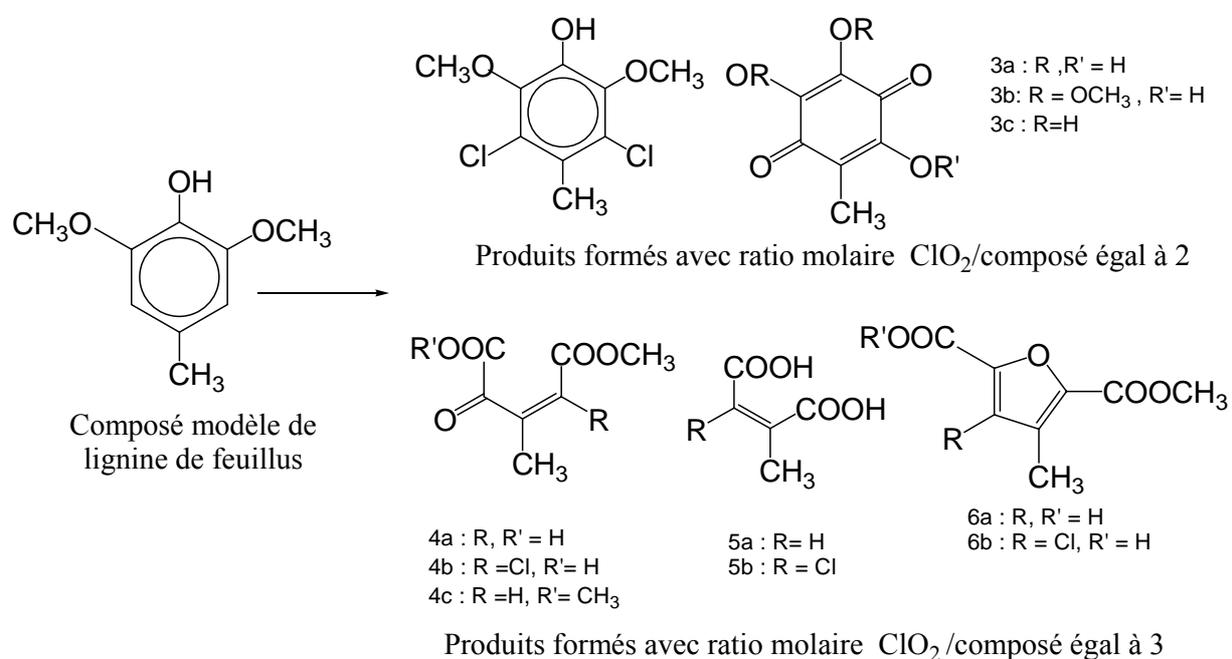


Figure I-9 : Produits de la réaction du dioxyde de chlore avec les composés modèles de la lignine de feuillus [54].

Bien qu'il n'ait pas étudié la réaction de l'acide muconique avec  $\text{ClO}_2$ , Dence [55] souligne que les dérivés de l'acide muconique peuvent être l'objet d'une attaque oxydative par les réactifs oxydants du blanchiment comme l'ozone, l'oxygène et le dioxyde de chlore.

La réaction du dioxyde de chlore avec l'acide muconique est à rapprocher de celle avec l'acide hexénuronique. Ces deux acides présentent en effet une similarité de structure (Figure I-10).

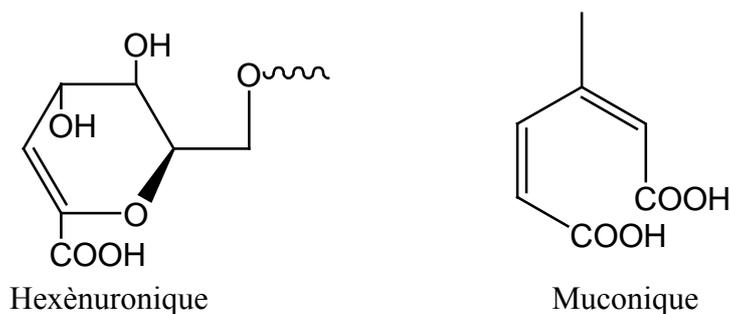


Figure I-10 : Structures de l'acide hexénuronique et de l'acide muconique

Selon Masschelein [56, 57] lorsque le ratio dioxyde de chlore/noyau phénolique est supérieur à 5, les produits principaux de la réaction entre le phénol et le dioxyde de chlore sont des acides oxaliques, maléiques et fumariques ainsi que du dioxyde de carbone et de l'eau.

### I.3. Conclusion de l'étude bibliographique

Le dioxyde de chlore est le réactif le plus couramment utilisé en délignification et plus de 90% des pâtes chimiques blanchies sont actuellement produites avec ce réactif. Les différentes études bibliographiques montrent que plus de 50% du pouvoir oxydant du dioxyde de chlore serait consommé dans des réactions concurrentes théoriquement inutiles à la délignification, la conversion des structures phénoliques en acide muconique étant en principe suffisante à la solubilisation de la lignine. Afin de minimiser le coût en réactif ainsi que les effets négatifs sur l'environnement, il est intéressant de chercher à éliminer certains produits de la lignine oxydée avant qu'ils ne puissent réagir davantage avec le dioxyde de chlore introduit. Une des solutions envisagées, plusieurs fois étudiée [53, 58, 59, 156], serait de diviser la charge en dioxyde de chlore et de l'introduire par petites quantités, suivi à chaque fois d'une extraction alcaline. Cette approche a été déjà proposée dans le cas du dichlore [60]. Dans la partie qui suit, nous allons d'abord calculer le nombre d'équivalents échangés au cours de la délignification par le dioxyde de chlore appliqué en différents fractionnements de

la charge. Une étude complémentaire sera nécessaire afin de quantifier les quinones produites sur les lignines de ces pâtes.

#### I.4. Délignification d'une pâte de résineux en un seul stade à différentes charges en dioxyde de chlore

La figure I-11 présente les résultats de délignification d'une pâte kraft de résineux d'indice kappa initial 24,8 traitée par différentes charges en dioxyde de chlore à 70°C pendant 60 minutes.

Dans tous les essais, de l'acide sulfurique a été introduit pour s'assurer que le pH final soit dans la zone 2-2,4. Un stade de délignification par  $\text{ClO}_2$  permet en général d'éliminer environ 50% de la lignine. Avec de fortes charges en dioxyde de chlore, la lignine résiduelle semble de moins en moins réactive au dioxyde de chlore. Une relation non linéaire entre l'indice kappa et le taux de dioxyde de chlore consommé est alors observée. Finalement, il apparaît qu'il est impossible de blanchir totalement une pâte kraft écrue par un seul stade de délignification au dioxyde de chlore.

A même charge de dioxyde de chlore, le traitement  $\text{D}_0\text{E}$  permet d'atteindre des indices kappa inférieurs à celui observé après un stade  $\text{D}_0$ . La comparaison des traitements  $\text{D}_0$  et  $\text{D}_0\text{E}$  indique donc que l'extraction alcaline est nécessaire pour hydrolyser et solubiliser les lignines oxydées.

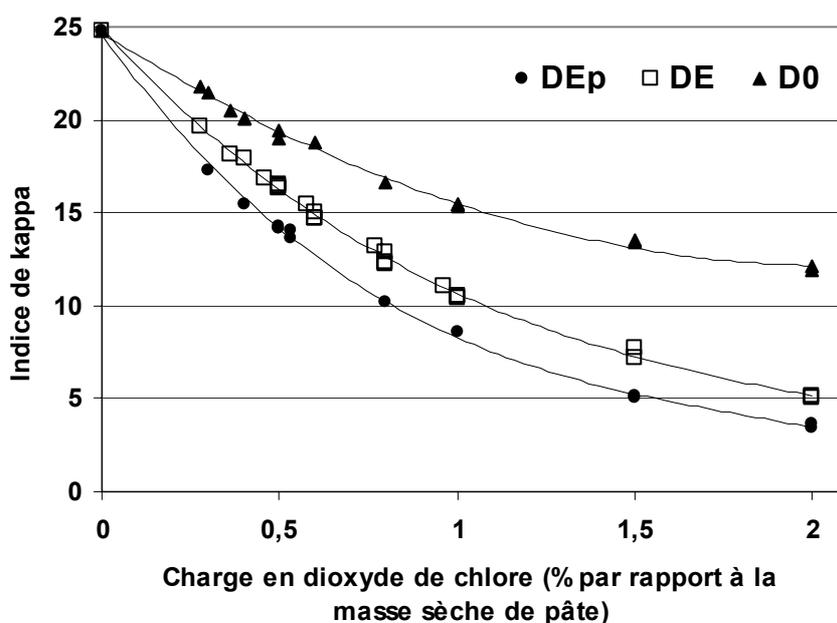


Figure I- 11 : Evolution de l'indice kappa pour différentes charges en dioxyde de chlore appliquées sur une pâte écrue de résineux (ASPA).

#### **I.4.1. Mesure de la lignine par la méthode de Klason : évaluation du rapport lignine totale/indice kappa**

La lignine résiduelle des pâtes écruës peut être quantifiée à partir de l'indice kappa à condition que l'équivalent d'oxydation du permanganate par la lignine soit connu. En effet, pour les pâtes chimiques ayant un rendement de cuisson inférieur à 70%, la relation entre l'indice kappa mesuré et le taux de lignine obtenu par hydrolyse acide sulfurique (méthode de Klason) est linéaire. Récemment, il a été montré que la relation entre l'indice kappa et le taux de lignine varie avec l'espèce et le procédé de cuisson. Par conséquent, cette relation doit être établie pour chaque pâte [48, 50]. Selon ces auteurs, pour les pâtes écruës, la lignine consomme environ 11,6 équivalents de permanganate de potassium par unité phénylpropane unité (C<sub>9</sub>). Dans ce cas, le rapport entre l'indice kappa et taux de lignine (exprimé en % massique par rapport à la pâte) est d'environ 0,15. Cette relation varie lorsque la pâte subit différents stades de blanchiment et par conséquent, elle doit être déterminée après chaque stade.

Pour déterminer ce rapport, nous allons donc déterminer le taux de lignine dans la pâte par la méthode de Klason après délignification par différentes charges de dioxyde de chlore. Les résultats sont résumés dans le tableau I-4.

Dans la pâte D<sub>0</sub>, obtenue par traitement avec 2% de dioxyde de chlore, la délignification atteint 37%. Une partie importante de la lignine oxydée reste attachée aux fibres.

Plus la charge en dioxyde de chlore augmente, plus la contribution de la lignine soluble dans la lignine Klason croît. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Brogdon [43]. Ceci peut être dû à la dissolution de la lignine oxydée.

D'après le tableau I-4, l'évolution du rapport lignine totale/indice kappa en fonction de la charge en dioxyde de chlore montre que plus la charge est élevée, plus ce rapport augmente. Pour les faibles charges en dioxyde de chlore, inférieures à 0,6%, l'augmentation n'est pas significative car la quantité de la lignine oxydée est insuffisante. Au delà de 0,6%, il augmente de façon significative.

Dans le cas de pâte traitée par DE, 80% de délignification peut être obtenu en un seul stade. Le rapport lignine totale/indice kappa en fonction de la charge en ClO<sub>2</sub> est quasiment stable jusqu'à 0,8% de ClO<sub>2</sub> puis ce rapport augmente progressivement. Autrement dit, avec l'avancement de la délignification, la consommation de permanganate de potassium par la lignine diminue. Ceci signifie que malgré la solubilisation d'une partie importante de la lignine oxydée dans le stade d'extraction alcaline, une partie de la lignine oxydée reste dans la pâte ce qui augmente le rapport lignine totale/indice kappa.

Des résultats similaires ont été présentés par Li *et al.* [44] dans le cadre d'une étude sur la consommation de permanganate par la lignine oxydée d'une pâte de résineux ayant subi un traitement ODE et également par Berry *et al.* [61].

L'introduction de peroxyde d'hydrogène (0,3% par rapport à la pâte sèche) dans le stade d'extraction alcaline réduit encore l'indice kappa de 1-2 unités, alors que la mesure du taux de lignine par la méthode de Klason ne montre pas de différence significative entre une pâte D<sub>0</sub>E et D<sub>0</sub>Ep. Ces résultats, confirmés par une étude de Ranger [62], sont logiques car la délignification au peroxyde d'hydrogène commence à partir de 80°C.

Brogdon *et al.* [40, 43] ont étudié le rapport lignine totale/indice kappa dans des conditions similaires à notre étude. Pour une pâte traitée par ClO<sub>2</sub> (stade D<sub>0</sub>), ce rapport passe de 0,15 à 0,18. Cette augmentation est attribuée à la présence de quinones dans la pâte oxydée. Selon ces auteurs, les structures quinoniques consomment 34% de permanganate de potassium en moins. Par conséquent, le taux de lignine mesuré par l'indice kappa est sous estimé.

Après extraction alcaline, les quinones seraient transformées en structures polyphénoliques et dans ce cas, la consommation de permanganate de potassium est équivalente à celle des phénols, et le rapport lignine totale / indice kappa est alors égal à 0,15. En examinant l'ensemble des publications par ces auteurs, on constate que la pâte étudiée est une pâte très difficile à blanchir, car c'est une pâte d'indice kappa 24 délignifiée au dioxyde de chlore avec un facteur kappa<sup>2</sup> de 0,15. L'indice kappa obtenu après délignification est environ de 11 alors que dans notre cas l'indice kappa est de 6,6 avec le même facteur kappa. Dans notre étude du traitement D<sub>0</sub>Ep, on observe le même phénomène, mais dans ce cas, l'augmentation du rapport lignine totale / indice kappa n'est pas dû à la présence de structures quinoniques car les ions HOO<sup>-</sup> en milieu alcalin réagissent avec celles-ci pour donner des composés incolores.

De ce fait, nous ne pouvons pas attribuer la faible consommation de permanganate de potassium aux structures quinoniques. De façon générale, la consommation du permanganate par la lignine oxydée est inférieure à celle de la lignine non oxydée, ce qui peut être attribuée à n'importe quel type de structure formée par action oxydante sur la lignine, comme il a été montré par Li *et al.* [44].

---

<sup>2</sup> Le facteur kappa correspond au ratio de la charge de ClO<sub>2</sub> appliquée (exprimée en % de Cl/kappa) à l'indice kappa.

Tableau I-4 : Détermination de la teneur totale en lignine et du rapport lignine/indice kappa pour différentes charges de ClO<sub>2</sub> appliquées.

Stade	Charge ClO <sub>2</sub> (%)	Indice kappa	Lignine soluble (%)	Lignine insoluble (%)	Lignine totale (%)	Lignine totale /indice kappa
D <sub>0</sub>	0	24,8	0,21	3,50	3,71	0,150
	0,28	21,8	0,26	3,11	3,37	0,155
	0,3	21,5	0,31	3,03	3,34	0,155
	0,4	20,1	0,27	2,86	3,13	0,156
	0,5	19,4	0,25	2,76	3,02	0,155
	0,6	18,8	0,27	2,76	3,04	0,162
	0,8	16,6	0,29	2,45	2,74	0,165
	1	15,5	0,36	2,36	2,71	0,175
	1,5	13,5	0,39	2,09	2,48	0,183
	2	12,1	0,40	1,91	2,31	0,191
D <sub>0</sub> E	0,28	19,6	0,18	2,80	2,98	0,152
	0,4	17,9	0,23	2,49	2,72	0,152
	0,5	16,4	0,21	2,30	2,51	0,153
	0,6	14,7	0,21	2,07	2,28	0,155
	0,8	12,3	0,21	1,71	1,92	0,156
	1	10,5	0,21	1,48	1,69	0,161
	1,5	6,6	0,23	0,91	1,14	0,173
	2	5,1	0,22	0,68	0,89	0,175
D <sub>0</sub> Ep	0,3	17,3	0,25	2,40	2,65	0,153
	0,4	15,5	0,26	2,33	2,58	0,166
	0,5	14,3	0,27	2,10	2,37	0,166
	0,8	10,2	0,29	1,53	1,82	0,178
	1	8,6	0,30	1,31	1,61	0,187
	1,5	5,2	0,31	0,70	0,98	0,188
	2	3,6	0,38	0,33	0,7	0,194

D<sub>0</sub> stage : Charge variable, 70°C, 60 minutes, Consistance de pâte 10%

E stage : 1% NaOH, 70°C, 60 minutes, Consistance de pâte 10%

Ep stage : 1% NaOH, 0,3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70°C, 60 minutes, Consistance de pâte 10%

#### I.4.2. Calcul du nombre d'électrons échangé au cours de la délignification par le dioxyde de chlore

D'après les résultats obtenus sur la teneur en lignine totale, mesurée par la méthode de Klason, présentés dans le tableau I-4, nous allons calculer le nombre d'électrons échangé au cours de la délignification pour les traitements D<sub>0</sub>, D<sub>0</sub>E et D<sub>0</sub>Ep, en supposant que la masse d'une mole d'unité monomère de lignine (unité C<sub>9</sub>) est égale à 200 g [10] et que tout le pouvoir oxydant du dioxyde de chlore est consommé par la lignine. Les résultats sont présentés dans le tableau I-5.

Tableau I-5 : Calcul du nombre d'électrons consommés pour éliminer une unité C<sub>9</sub> de lignine pour différentes charges en dioxyde de chlore

Charge en ClO <sub>2</sub> (mmol)	Charge en ClO <sub>2</sub> (%)/pâte	pH final	ClO <sub>2</sub> résiduelle (mmol)	Chlorite (mmol)	Chlorate (mmol)	Electrons par unités C <sub>9</sub> en D <sub>0</sub>	Electrons par unités C <sub>9</sub> en D <sub>0</sub> E	Electrons par unités C <sub>9</sub> en D <sub>0</sub> Ep
0,41	0,28	2,5	0	0	0	11,8	5,6	*
0,44	0,3	2,5	0	0	0	11,7	*	4,1
0,59	0,4	2,4	0	0	0	10,0	5,9	5,2
0,74	0,5	2,3	0	0	0,03	10,4	6,1	5,5
0,89	0,6	2,3	0	0	0,04	12,9	6,2	*
1,19	0,8	2,2	0	0	0,04	12,1	6,6	6,3
1,48	1	2,3	0	0	0,09	14,8	7,3	7,0
2,22	1,5	2,3	0	0	0,15	17,9	8,6	8,2
2,96	2	2,3	0	0	0,24	21,0	10,5	9,9

La quantité minimale d'électrons nécessaires pour éliminer une unité C<sub>9</sub> par un stade D<sub>0</sub>E est d'environ 5,6 équivalents. Le nombre d'électrons consommés pour l'élimination d'une unité C<sub>9</sub> augmente avec la charge en dioxyde de chlore et il atteint 10,2 électrons par unité C<sub>9</sub> lorsque 2% de dioxyde de chlore sont appliqués. Si on considère que 4 électrons suffisent pour oxyder une unité C<sub>9</sub>, on trouve que, même à faible charge en dioxyde de chlore, le nombre d'électrons échangés pour éliminer une unité C<sub>9</sub> est de 5,6 équivalents, soit 40 % de plus que l'estimation basée sur le mécanisme réactionnel présenté dans la figure I-4 (4 électrons par noyau). Cette valeur est obtenue en supposant que toute la lignine oxydée est éliminée de la fibre après le stade DE. Alors qu'il est probable qu'une partie de la lignine

oxydée reste dans la pâte, ce qui augmente le nombre d'électrons consommés pour éliminer une unité C<sub>9</sub> de lignine de 4 à 5,6. Ceci a été démontré dans l'évaluation du rapport lignine totale/ indice kappa (voir paragraphe I.4.1). Cependant, il demeure qu'à forte charge en réactif, la consommation du dioxyde de chlore est environ deux fois plus importante qu'à faible charge (environ 10 électrons échangés par unité C<sub>9</sub>).

D'après la Figure I-12, en dessous de 0,6% de dioxyde de chlore, la consommation d'électrons croît légèrement mais au delà de cette charge, la consommation augmente de façon linéaire et importante. Sachant que la quantité de noyaux phénoliques dans la lignine de pâte écrue (ASPA) est de 0,52/unité C<sub>9</sub> (mesurée par RMN du <sup>13</sup>C) et en supposant que la réaction de délignification consomme 4 électrons, on en déduit par calcul qu'il faut environ 0,5 % de ClO<sub>2</sub> pour dégrader les 0,52 noyaux phénoliques de la lignine de la pâte ASPA. On en conclut donc que pour des charges en ClO<sub>2</sub> inférieures à 0,6 %, ce sont les noyaux phénoliques libres qui devraient réagir et être transformés en différents produits de réaction. Au delà de 0,6 % charge en ClO<sub>2</sub>, le dioxyde de chlore serait consommé dans les réactions des produits réactionnels issus des noyaux phénoliques et les réactions des structures non phénoliques. Il convient de noter que les noyaux non phénoliques sont également susceptibles de réagir avec le dioxyde de chlore après leur transformation en noyaux phénoliques par l'action des espèces HClO/Cl<sub>2</sub> intermédiaires générées lors de la délignification par ClO<sub>2</sub>. Donc on en conclut que les réactions secondaires deviennent plus importantes après réaction complète des OH phénoliques initiaux.

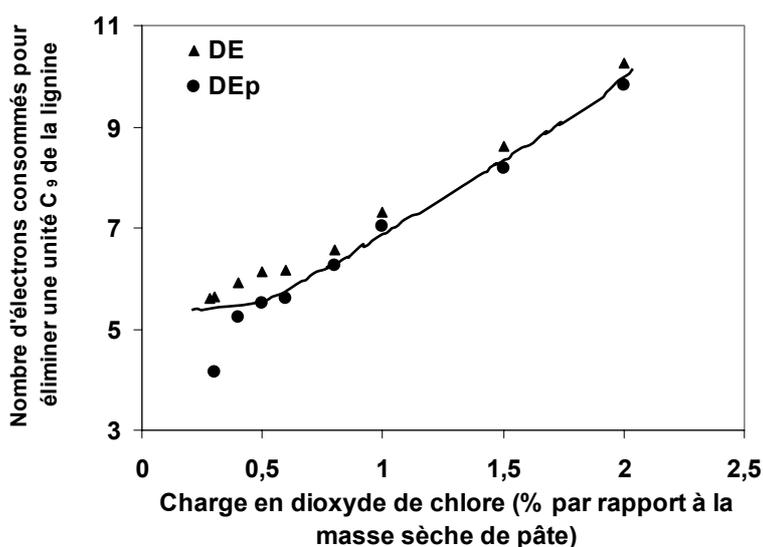


Figure I-12 : Calcul du nombre d'électrons consommés par unité C<sub>9</sub> pour différentes charges en ClO<sub>2</sub> appliqué

Les résultats donnés dans la littérature [26, 28] confirment aussi que la quantité de structures phénoliques libres diminue rapidement lorsque des charges en  $\text{ClO}_2$  inférieures à 0,8 % sont appliquées, mais au delà la quantité de structures OH phénoliques reste stable quelle que soit la charge en  $\text{ClO}_2$ . Cet effet est attribué à la production de noyaux phénoliques par hydrolyse des liaisons  $\beta$ -O-4 sous l'action du chlore ou de l'acide hypochloreux.

Dans un stade  $D_0$ , le ratio d'électrons consommés / nombre de noyaux aromatiques éliminés est beaucoup plus important que dans les traitements  $D_0E$  et  $D_0Ep$ . Ce résultat est prévisible car une partie de la lignine oxydée n'est pas solubilisée.

L'introduction d'oxydant supplémentaire sous forme de peroxyde d'hydrogène dans l'extraction alcaline augmente la délignification. Selon Runge *et al.* [62] les principaux effets du renforcement de l'extraction alcaline par un oxydant sont l'enrichissement de la lignine en acides carboxyliques et la diminution de la teneur en noyaux phénoliques ainsi que la chute de la masse moléculaire de la lignine solubilisée. Il a été également montré qu'il y a très peu de différences entre la quantité de lignine résiduelle exprimée par la mesure de Klason après une extraction renforcée par rapport à une extraction alcaline conventionnelle. Malgré cela l'indice kappa chute de 1 à 3 points.

#### **I.4.3. Quantification des quinones par spectroscopie RMN du $^{19}\text{F}$**

Une des principales structures colorées des pâtes chimiques et mécaniques est la structure quinonique. Les structures ortho et para quinones ont été décelées par de nombreux auteurs parmi les produits de la délignification des pâtes par le dioxyde de chlore. La détection et la mesure de structures quinoniques est difficile en raison de leur instabilité. En effet les ortho quinones et les catéchols sont intra convertis et ces composés sont souvent présents simultanément dans le milieu réactionnel en tant que participants à un système redox.

Peu d'études ont été conduites sur la réaction des quinones avec le dioxyde de chlore ou avec des composés chlorés présents dans le milieu réactionnel (stade D). Selon Simpson [31] les composés quinoniques sont réduits en catéchols ou sont engagés dans des réactions de condensation et polymérisation même en l'absence de tout réactif.

Brage *et al.* [20] ont étudié la réaction de la 4-méthyl ortho benzoquinone avec le dioxyde de chlore à température ambiante avec un rapport molaire de 0,5 à 1. Les produits de réaction sont minoritairement des dimères et majoritairement des produits de polymérisation de masse moléculaire plus élevée. Aucune formation de dérivés de l'acide muconique n'a pu être observée. Selon cette étude, le dioxyde de chlore, oxydant électrophile comme l'oxygène et l'ozone, est incapable de réagir directement sur les quinones. En revanche le carbonyle

conjugué des quinones peut réagir avec l'ion nucléophile des chlorites. Le dioxyde de chlore et l'ion chlorite coopèreraient dans le stade D, comme l'oxygène et l'anion perhydroxyle dans le stade O.

Néanmoins les quinones formées peuvent réagir avec les réactifs présents dans le milieu (voir paragraphe I.2.1.2.1.). Les quinones présentes dans la pâte avant D et après D (réalisé avec plusieurs charges en ClO<sub>2</sub>) préalablement extraite par acidolyse (voir Annexe 2), ont été mesurées par RMN du <sup>19</sup>F (voir Annexe 3) avec la méthode développée par Sévillano *et al.* [38]. Les résultats sont résumés dans le tableau I-6.

Tableau I-6 : Groupements carbonyles présents dans la pâte kraft écrue après traitement par différentes charges en dioxyde de chlore (nombre/unité C<sub>9</sub>)

ClO <sub>2</sub> (% / pâte)	Aldéhyde + Cétone (nombre/ C <sub>9</sub> )	Quinones (nombre/ C <sub>9</sub> )
0	0,180	0,016
0,46	0,189	0,027
0,6	0,191	0,027
0,8	0,212	0,024
1	0,210	0,029
2	0,203	0,032

L'analyse quantitative montre que la quantité de quinones augmente légèrement après le traitement au dioxyde de chlore, mais cette quantité reste stable quelle que soit la charge de dioxyde de chlore appliquée. Zawadzki [39] a décelé 0,0448 quinones/unité C<sub>9</sub> de lignine dans une pâte kraft traitée par 2,3 % de dioxyde de chlore. Cependant, dans les conditions de l'extraction acide, les quinones sont probablement transformées en hydroquinones par l'acide chlorhydrique (Figure I-13). Par conséquent les teneurs en quinone mesurées après extraction par acidolyse de la lignine sont certainement sous estimées.

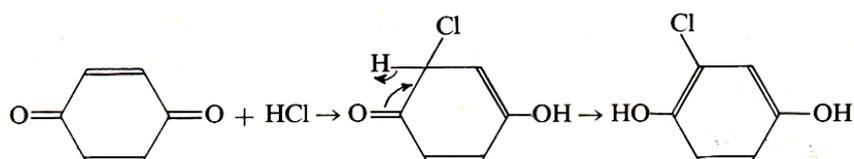


Figure I-13 : Réaction possible de l'ortho quinone avec l'acide chlorhydrique pendant l'extraction acide de la lignine [63].

#### **I.4.4. Etude du blanchiment (DE) (DE) (DE) sur une pâte kraft de résineux**

En 1987, Berry et Fleming [60] ont constaté que les séquences  $(C_R E)^n$  peuvent délignifier une pâte kraft avec de faibles charges en chlore.  $C_R$  est une chloration rapide et  $n$  représente le nombre de séquences. Une séquence  $(C_R E)^2$  permet d'économiser 15 à 25% de réactif par rapport à un traitement CE conventionnel et si on ajoute encore des traitements ( $n$  égal à 3, 4, 5), on économise davantage de chlore et l'indice kappa est plus faible. Ces résultats sont attribués à l'élimination de la lignine oxydée et à la réactivation de la lignine (groupes bloquants) par l'extraction alcaline. L'effluent de la chloration rapide est plus toxique que celui d'un traitement CE conventionnel. Il en a été conclu que, d'une part, lors d'un traitement CE conventionnel, les premiers produits de la chloration les plus toxiques sont détruits tout au long de la réaction, et d'autre part, les derniers produits de réaction sont les principaux responsables de la surconsommation du dichlore.

En 1999, Lachenal *et al.* [53, 58, 156] ont montré le même phénomène lors de la délignification de pâtes de résineux traitées par le dioxyde de chlore. Il a été constaté que la division de la charge de dioxyde de chlore en trois stades (DE) (DE) (DE) au lieu d'un seul stade DE, permet d'économiser plus de 20 % de réactifs chimiques et de diminuer fortement la quantité d'AOX formés (50% de réduction). Il y a lieu de noter ici que lors de cette étude, au cours de la séquence (DE) (DE) (DE), d'une part, chaque stade (D) a été réalisé à faible temps de réaction de manière à simuler une réaction de courte durée en mixer, et d'autre part, les stades (DE) successifs ont été effectués sans lavage intermédiaire entre (D) et (E). De plus, la charge en soude a également été divisée sur les trois stades. Alors que lors du traitement DE classique, un lavage est réalisé entre (D) et (E), et la charge en soude appliquée sur le stade (E) est plus élevée (en général, le taux de soude calculé représente 50% de l'équivalent chlore actif appliqué sur le stade (D), avec un minimum de 1% de soude/pâte).

Dans cette partie, nous allons à nouveau comparer l'effet de la division de la charge de dioxyde de chlore en trois stades, en considérant cette fois la charge effective consommée par la pâte, qui tient compte de l'oxydant effectivement consommé, déduction faite des pertes sous forme de chlorite et chlorate laissés dans le milieu réactionnel en fin de réaction. Pour cela, on a déterminé la quantité de chlorate, chlorite et dioxyde de chlore résiduels après chaque stade. Pour chaque stade (DE), la délignification a été effectuée avec une charge en dioxyde de chlore de 0,8% et 20 g de pâte ont été traités à 10% de concentration et à 70°C

pendant 60 minutes. L'extraction alcaline a été réalisée avec 1% soude appliquée à chaque stade, à 70°C, pendant 60 minutes et à 10 % de concentration.

Les résultats confirment qu'une séquence (DE) (DE) (DE) est plus efficace qu'une séquence (DE). En effet à même charge totale en  $\text{ClO}_2$ , la séquence (DE) (DE) (DE) permet d'atteindre des indices kappa plus faibles que le traitement DE. D'après la Figure I-14, dans les deux cas, DE et (DE) (DE) (DE), pour des charges en dioxyde de chlore inférieures à 2%, la charge effective consommée par la pâte est presque égale à la charge introduite (95%). Ceci montre que la formation de chlorate est peu importante à faible charge en dioxyde de chlore.

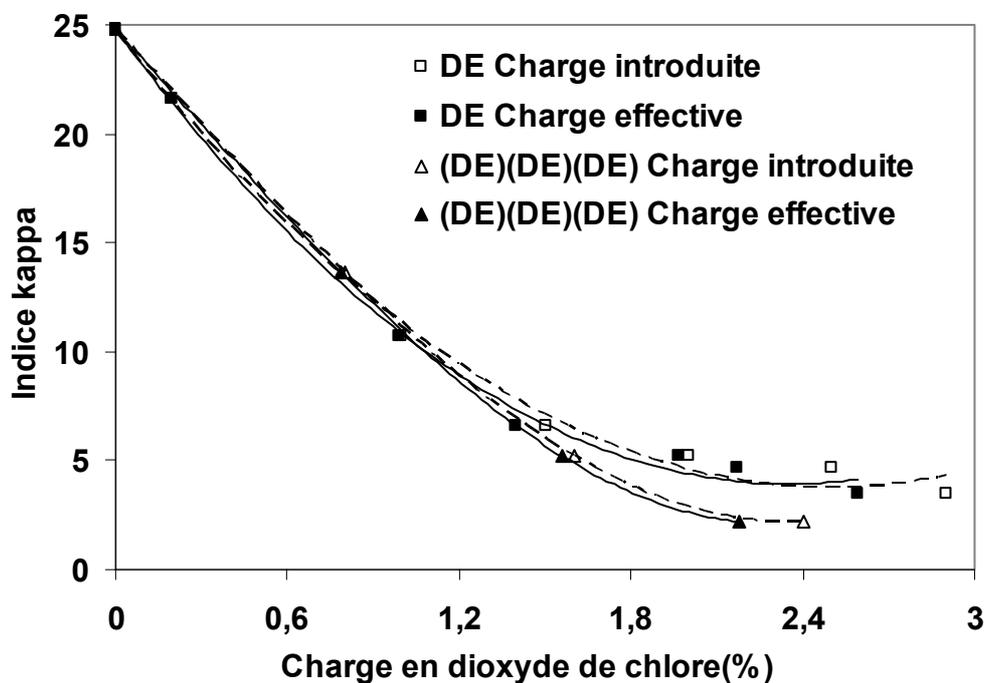


Figure I-14 : Comparaison du traitement DE avec la séquence (DE) (DE) (DE)

## I.5. Conclusion

Les études décrites dans ce chapitre, nous indiquent que la surconsommation de dioxyde de chlore est due à un ensemble de réactions secondaires inutiles pour la délignification. Pour limiter ces réactions, la division de la charge totale en dioxyde de chlore en plus petites charges et le stade  $D_0$  rapide avec une charge en  $\text{ClO}_2$  réduite ont été étudiés. Ces nouveaux traitements semblent conduire à d'excellents résultats de délignification.

Dans le chapitre suivant nous allons examiner la délignification par déplacement en réacteur de type lit fixe dont le but sera de compartimenter la pâte en zone réactionnelle et de séparer en continu, par élution les produits de la réaction, avant qu'ils ne réagissent avec  $\text{ClO}_2$ , par entraînement dans le flux aval. Sur la base des résultats acquis, ce principe de réacteur devrait, lui aussi, permettre d'augmenter la sélectivité de la réaction tout en travaillant à flux continu, contrairement au système batch.

## *Chapitre II*

### *ÉTUDE DU COMPORTEMENT D'UN ECOULEMENT A TRAVERS LE MATELAS FIBREUX*

## II.1. Introduction

L'écoulement à travers un lit fixe est couramment rencontré dans des opérations unitaires de l'industrie papetière telles que le lavage des pâtes et le blanchiment de lits fixes fibreux par déplacement de liqueur. Ce procédé consiste à acheminer les réactifs en solution à travers un lit de pâte et les produits réactionnels sont transportés par migration dans la pâte. La structure du milieu poreux fibreux joue un rôle important dans ces procédés. Par exemple, au cours du lavage par déplacement, une quantité d'eau identique à la quantité de liqueur noire présente dans le matelas fibreux est théoriquement suffisante. Cependant, des problèmes d'homogénéité d'écoulement liés à la structure du milieu poreux provoquent une diminution de l'efficacité de l'opération, ainsi qu'une dilution importante des liqueurs qui n'est pas intéressante du point de vue économique.

La réaction du dioxyde de chlore avec la lignine est une réaction consécutive. Les noyaux aromatiques phénoliques réagissent très rapidement avec le dioxyde de chlore. Après une diminution importante de la quantité de noyaux aromatiques phénoliques, le dioxyde de chlore réagit avec les noyaux aromatiques non phénoliques et les produits formés au cours des réactions des noyaux aromatiques phénoliques. Ceci conduit à une surconsommation de dioxyde de chlore, et, comme il a été vu dans le premier chapitre, l'efficacité du dioxyde de chlore est constamment décroissante à partir d'une certaine charge en dioxyde de chlore. Une possibilité d'éviter ces réactions inutiles est d'éliminer les premiers produits avant qu'ils ne réagissent avec le dioxyde de chlore.

Notre étude s'appuie sur l'utilisation d'un lit fixe pour délignifier de la pâte kraft afin de séparer et éliminer les produits formés en zone réactionnelle. En effet, dans un blanchiment conventionnel, la réaction du dioxyde de chlore avec la lignine conduit à la formation de produits réagissant avec les réactifs présents dans le milieu. Dans un blanchiment par déplacement, ces produits sont éliminés ce qui conduit à une délignification plus sélective et permet une diminution de la charge en dioxyde de chlore. Comme l'opération de lavage, l'efficacité de la séparation dépend, d'une part, des caractéristiques des fibres et du matelas fibreux, et d'autre part, du comportement de l'écoulement à travers le matelas fibreux. La séparation efficace des produits réactionnels et la minimisation du volume des effluents sont obtenues pour une distribution de temps de séjour correspondant à un écoulement piston.

L'analyse de nombreuses travaux antérieurs sur le comportement des écoulements à travers un matelas fibreux nous a montré que la plupart d'entre elles concernent les lits fixes de faible épaisseur, à vitesse de fluide élevée correspondant aux conditions du lavage des pâtes.

Dans ce chapitre, nous allons effectuer dans un premier temps des mesures de pertes de charge pour évaluer la reproductibilité de formation des matelas fibreux et déterminer les caractéristiques macroscopiques moyennes d'un lit fixe épais constitué de fibres cellulosiques, à moyenne consistance. Des vitesses faibles de passage de fluide ont été appliquées, ces conditions correspondant à celle d'un réacteur de délignification.

Dans un deuxième temps, nous allons décrire la méthode de mesure de la dispersion axiale et présenterons les résultats obtenus. Cette étude fournira des informations sur les cheminements empruntés par l'écoulement, les zones mortes et les hétérogénéités de structure des lits fixes. Une comparaison avec les études antérieures de la littérature sera effectuée dans le but de fournir une vue synthétique des mécanismes de dispersion et des conséquences qui peuvent être tirées sur la séparation des produits réactionnels.

## **II.2. Caractérisation des fibres**

### **II.2.1. Caractérisation morphologique**

Les caractéristiques physiques des pâtes sont fortement influencées par la morphologie des fibres. Avant tout, nous allons déterminer les principales grandeurs morphologiques des fibres. Les fibres utilisées dans ce travail correspondent à trois types de pâte cellulosique :

- pâte kraft écrue de résineux (usine ASPA, Finlande), d'indice kappa 25.
- pâte kraft de feuillus (cuisson de bois de bouleau réalisée en laboratoire).
- pâte à la soude de bagasse (usine iranienne), d'indice kappa 8.

La détermination des dimensions des fibres a été effectuée sur l'appareil MORFI LABO (LB-01) de l'EFPG. Les mesures sont basées sur l'analyse d'image. Les résultats sont représentés dans le tableau II-1.

### **II.2.2 Mesure du volume et de la surface spécifique des fibres sur appareil Pulmac**

#### ***II.2.2.1. Principe de la mesure***

Une description de cet appareil est donnée en annexe 4. L'expérience consiste à déterminer la perte de charge (mesurée par un manomètre à eau) et le débit (mesuré par un rotamètre) en écoulement laminaire (valeur de nombre de Reynolds très faible) d'eau dégazée à travers un matelas fibreux de faible épaisseur (4-8 g de pâte sèche). La pâte est préalablement défloculée et désaérée. Pour la formation du lit fixe, la suspension de pâte a été diluée initialement à une consistance inférieure à 1% afin que les fibres se déposent relativement librement les unes par rapport aux autres. Ceci évite la floculation et permet d'obtenir un matelas homogène.

Tableau II-1 : Caractérisation des fibres étudiées

Biométrie des fibres	Longueur moyenne de fibre (mm)	Largeur moyenne de fibre (µm)	Masse linéique moyenne (mg/m)
pâte kraft de résineux			
essai 1	0,92	27,3	0,199
essai 2	0,95	27,7	0,189
essai 3	0,95	27,7	0,185
moyenne	0,94	27,6	0,191
pâte kraft de feuillus			
essai 1	0,60	23,3	0,108
essai 2	0,60	23,6	0,109
essai 3	0,59	23,7	0,109
moyenne	0,60	23,5	0,109
pâte soude de bagasse			
essai 1	0,58	31,8	0,157
essai 2	0,57	31,4	0,154
essai 3	0,56	31,8	0,159
moyenne	0,57	31,7	0,156

Les paramètres hydrodynamiques sont calculés à partir de l'équation de Kozeny-Carman, qui a été largement utilisée pour modéliser la chute de pression d'un fluide en écoulement laminaire à travers un matelas fibreux incompressible [63].

$$\frac{\Delta P}{H} = k A_{vd}^2 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \mu U_0 \quad (II-1)$$

$A_{vd}$  ( $m^{-1}$ ) est la surface spécifique hydrodynamique du milieu poreux que l'on doit distinguer de  $A_{vs}$  ( $m^{-1}$ ), la surface spécifique statistique des particules ;

$$A_{vd} = \frac{\text{surface du milieu poreux vu par l'écoulement}}{\text{volume du solide}}$$

$$A_{vs} = \frac{\text{surface moyenne des particules}}{\text{volume moyen des particules}}$$

Désignons par  $A_v$  ( $m^{-1}$ ) la surface spécifique du lit :

$$A_v = \frac{\text{surface mouillée}}{\text{volume du lit}}$$

La relation entre  $A_{vd}$  et  $A_v$  est alors :  $A_v = (1-\varepsilon) A_{vd}$

Dans l'équation II-1,  $k$  est la constante de Kozeny et sa valeur dépend de la tortuosité du milieu et de la forme des pores. Pour des particules sphériques, les divers auteurs ont donné une valeur de  $k$  variant entre 5 et 6. Pour des matelas fibreux, la valeur moyenne de la constante de Kozeny ( $k = 5,5$ ) a été retenue pour des porosités comprises entre 0,6 et 0,8 [64].

On peut écrire :

$$S_c = \frac{A_{vd}(1-\varepsilon)}{C} \quad (\text{II-2})$$

$$C = \frac{m_s}{a.H} \quad (\text{II-3})$$

$$V_s = \frac{S_c}{A_{vd}} = \frac{1-\varepsilon}{C} \quad (\text{II-4})$$

La relation (II-1) devient alors :

$$\frac{\Delta P}{H} = k\mu S_c^2 \frac{C^2}{(1-V_s C)^3} \frac{Q}{a} \quad (\text{II-5})$$

Avec :

$S_c$  : Surface spécifique des fibres par unité de masse de fibres sèches ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ )

$C$  : Masse de fibres sèches par unité de volume de matelas fibreux ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ )

$V_s$  : Volume spécifique des fibres basé sur la surface spécifique hydrodynamique ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )

$Q$  : Débit d'eau circulant à travers le matelas fibreux ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$a$  : Section droite du matelas fibreux ( $\text{m}^2$ ),

$H$  : Hauteur du matelas fibreux (m)

$\Delta P$  : Perte de pression (Pa)

$\varepsilon$  : Porosité (indice de vide) du matelas fibreux basé sur la surface spécifique hydrodynamique ou fraction volumique de phase fluide dans le matelas.

On obtient la forme finale :

$$\left(\frac{C}{R_p}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1}{kS_c^2}\right)^{\frac{1}{3}} (1-V_s C) \quad (\text{II-6})$$

Avec :

$$R_p = \frac{a^2 \cdot \Delta P}{Q \cdot m_s \cdot \mu} \quad (\text{II-7})$$

La mesure de pertes de charges  $\Delta P$  à débit  $Q$  pour différentes consistances  $R_p$  sont effectuées. L'évolution de  $(C/R_p)^{1/3}$  en fonction de  $C$  permet de déterminer les valeurs  $S_c$  et de  $V_s$  en obtenant l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite calculée par régression linéaire des points expérimentaux. Un exemple de cette méthode est présenté figure II-1 et tableau II-2.

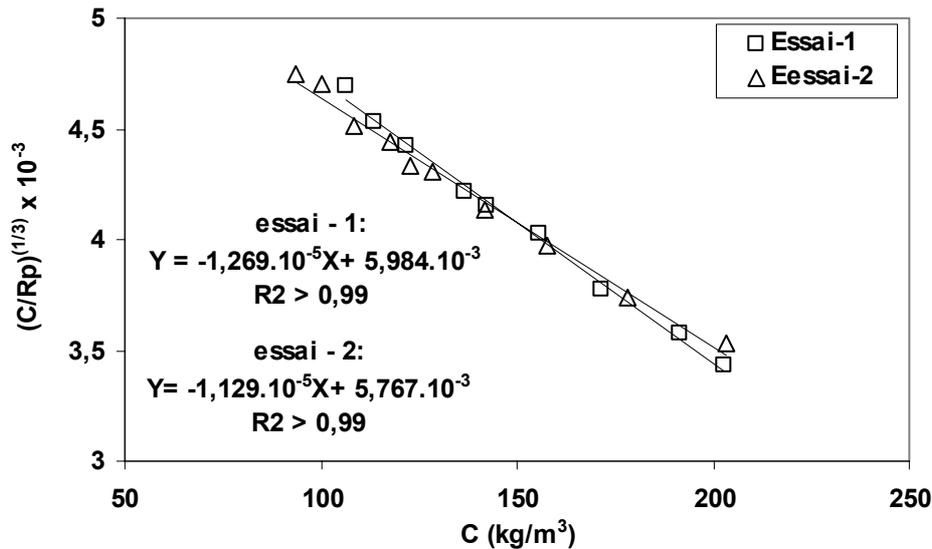


Figure II-1 : Mesures de perméabilité hydraulique des matelas fibreux sur appareil Pulmac.

Évolution de  $(C/R_p)^{1/3}$  en fonction de  $C$  pour les fibres de résineux ( $R_p$  en m/kg).

Un exemple (Résineux : essai 1) de calcul de  $S_c$ ,  $V_s$  et  $A_{vd}$ , à partir des données de la figure II-1, est donné dans la partie suivante. À partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite, on trouve :

$$\left(\frac{1}{kS_c}\right)^3 = 5,984 \cdot 10^{-3}; \text{ avec } k = 5,5 \text{ on obtient } S_c = 917 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$V_s = -\frac{-1,269 \cdot 10^{-5}}{5,984 \cdot 10^{-3}} = 0,00212 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$A_{vd} = \frac{S_c}{V_s} = 4,3 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$$

Tableau II-2 : Exemple de détermination de C et  $R_p$  à partir des mesures de perméabilité hydraulique effectuées sur l'appareil Pulmac – Pâte de Résineux, essai 1.

M de pâte (kg)	a (cm <sup>2</sup> )	H (m)	Debit (m <sup>3</sup> /s)	$\Delta P$ (Pa)	C	$R_p$	$(C/R_p)^{1/3}$
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0315	1,96.10 <sup>-7</sup>	240	106,3	1,03.10 <sup>9</sup>	4,69.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0295	1,96.10 <sup>-7</sup>	284	113,5	1,22.10 <sup>9</sup>	4,54.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0275	1,96.10 <sup>-7</sup>	328	121,8	1,41.10 <sup>9</sup>	4,42.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0245	1,96.10 <sup>-7</sup>	426	136,7	1,83.10 <sup>9</sup>	4,21.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0235	1,96.10 <sup>-7</sup>	466	142,5	1,99.10 <sup>9</sup>	4,15.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0215	1,96.10 <sup>-7</sup>	559	155,7	2,39.10 <sup>9</sup>	4,02.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0195	1,96.10 <sup>-7</sup>	745	171,7	3,19.10 <sup>9</sup>	3,78.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0175	1,96.10 <sup>-7</sup>	981	191,3	4,20.10 <sup>9</sup>	3,57.10 <sup>-3</sup>
9,46.10 <sup>-3</sup>	28,26	0,0165	1,96.10 <sup>-7</sup>	1177	202,9	5,04.10 <sup>9</sup>	3,43.10 <sup>-3</sup>

### II.2.2.2. Résultats expérimentaux

Les expériences sont effectuées à température ambiante. Le tableau (II-3) montre les résultats obtenus par extrapolation linéaire de l'équation (II-5). En général, les fibres cellulosiques sont gonflées dans l'eau et les matelas fibreux obtenus se compriment sous faible pression, ce qui complique l'analyse. La formation des matelas fibreux est effectuée par filtration d'une suspension diluée et compression progressive à l'aide d'un piston muni d'une masse de 500 g. Deux poids de 30 N peuvent être rajoutés en cours d'essai pour diminuer l'épaisseur du lit. En principe, la compression du matelas fibreux a pour seul effet de réduire la porosité du milieu et elle n'agit pas par déformation des particules, ce qui pourrait entraîner des variations de surface et de volume spécifiques. On suppose également que la surface spécifique dynamique, c'est-à-dire la surface vue par l'écoulement reste constante et ne varie pas avec la compression. Autrement dit, la surface occultée par les contacts inter fibres reste négligeable et ne varie pas en fonction de la porosité.

La surface spécifique hydrodynamique est inférieure à la surface totale du milieu poreux. En effet, la méthode de perméabilité à l'eau permet d'obtenir la surface réelle uniquement accessible à l'écoulement. Celle-ci représente la surface des fibres directement en contact avec le fluide.

Les valeurs de surface et volume spécifique déterminés à partir de la mesure sur Pulmac sont reportées dans le Tableau II-3.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux donnés dans la littérature (Tableau II-4). L'étude de Grén [65] a montré que le volume spécifique de la pâte est indépendant de l'indice kappa. En revanche la surface spécifique diminue de façon linéaire à indice kappa croissant dans la gamme d'indice kappa de 15 à 100. Cette évolution peut être attribuée à une diminution du diamètre des fibres avec la baisse de l'indice kappa.

Mortha [66] a montré que la surface spécifique dynamique ( $A_{vd}$ ) ne change pas sur une pâte de kraft résineux au cours du blanchiment au dioxyde de chlore.

Tableau II-3: Détermination du volume spécifique ( $V_s$ ), de la surface spécifique ( $S_c$ ) et de la surface spécifique hydrodynamique ( $A_{vd}$ ) des fibres sur appareil Pulmac

Type de fibres	$S_c$ ( $m^2.kg^{-1}$ )	$V_s$ ( $m^3.kg^{-1}$ )	$A_{vd}$ ( $m^{-1}$ )	R
Résineux : essai 1	917	0,0021	$4,32.10^5$	0,9951
essai 2	974	0,0019	$5,03.10^5$	0,9880
moyenne	$945 \pm 27$	$0,0020 \pm 0,0001$	$4,68.10^5$	
Feuillus : essai 1	974	0,0017	$5,74.10^5$	0,9812
essai 2	990	0,0016	$6,25.10^5$	0,9635
essai 3	919	0,0017	$5,41.10^5$	0,9897
moyenne	$961 \pm 40$	$0,0016 \pm 0,0001$	$5,80.10^5$	
bagasse : essai 1	960	0,0019	$5,07.10^5$	0,9839
essai 2	955	0,0017	$5,48.10^5$	0,9703
moyenne	$958 \pm 3$	$0,0018 \pm 0,0001$	$5,27.10^5$	

Tableau II-4 : Valeurs de volume et surface spécifiques indiquées dans la littérature

Type de pâte	$S_c$ ( $m^2.kg^{-1}$ )	$V_s$ ( $m^3.kg^{-1}$ )	$A_{vd}$ ( $m^{-1}$ )	référence
Kraft résineux blanchi	1150	0,0043	$2,71.10^5$	[70]
Kraft eucalyptus blanchi	1800	0,00072		[69]
Pâte écrue de résineux	$1250 \pm 150$			[66]
Kraft résineux	1055	0,0022	$4,88.10^5$	[68]
résineux	2595	0,0013		[67]
Pâte écrue de résineux	1320	0,0020	$3,62.10^5$	[71]

Il est possible que les valeurs un peu plus élevées de surface et volume spécifiques reportées dans la littérature par rapport à nos résultats puissent être attribuées à des dégazages imparfaits, entraînant la présence d'air dans les pores, notamment dans le lumen des fibres.

De manière plus générale, les caractéristiques morphologiques et d'hydratation des fibres sont liées à la nature des fibres et au procédé de fabrication des pâtes. Des différences interviennent également au niveau du raffinage, du séchage, du remouillage et du défibrage des pâtes et papiers. Par conséquent, ces différents facteurs doivent être pris en considération pour comparer les résultats de différentes études.

### **II.3. Étude des pertes de pression dans les lits de fibres**

Depuis les travaux précurseurs de Darcy, la détermination des chutes de pression lors de l'écoulement des fluides à travers les milieux poreux a été le sujet de nombreuses études. Les données actuellement disponibles dans la littérature, relatives aux écoulements en lit fixe sont très abondantes mais pour la plupart obtenues sur des lits désaérés incompressibles formés d'objets à géométrie simple et bien connue. Ces données ne permettent pas de prédire le comportement d'un lit fixe de fibre de pâte papetière de géométrie complexe, grande porosité, forte compressibilité et la présence de bulles d'air qui perturbent ce comportement. La plupart des travaux de la littérature sur le comportement hydrodynamique des lits fixes de fibres cellulosiques ont trait au procédé de lavage et concernent des lits de faible épaisseur et à vitesse de fluide plus élevée que dans le cas qui nous intéresse.

Notre travail constitue donc une étape nécessaire à la compréhension des comportements hydrodynamiques des lits fixes épais constitués de fibres papetières. Dans un premier temps, une étude bibliographique sur l'écoulement à travers les milieux poreux est brièvement présentée. Dans un deuxième temps, des mesures de pertes de charge en lit fixe formés avec différents types de fibres papetières ont été effectuées. Les paramètres variables ont été la température, la consistance de lit et la vitesse de circulation de fluide. Ceci afin d'évaluer la qualité et la reproductibilité de la formation des lits. Enfin, les études de dispersion axiale renseignent sur les cheminements du fluide à travers le milieu poreux, le modèle d'écoulement, l'homogénéité et la reproductibilité des matelas fibreux.

#### **II.3.1. Nombre de Reynolds**

L'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux subit une dégradation d'énergie. Elle est généralement exprimée sous forme d'une chute de pression. La chute de pression dépend de

la nature du milieu poreux ainsi que du régime d'écoulement caractérisé par le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho U_0 d_p}{\mu} \quad (\text{II-8})$$

Avec :  $U_0$  : vitesse en fut vide ( $\text{m.s}^{-1}$ )  
 $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\mu$  : viscosité du fluide ( $\text{Pa.s}$ )  
 $d_p$  : diamètre de particule ou de pore (m).

Dans le cas de sphères ou les contacts dans un empilement sont ponctuels, on peut écrire :

$$A_{vd} = A_{vs} = \frac{6}{d_p}$$

Dans les cas de milieux poreux composés de pores cylindriques, le diamètre moyen des pores est égal à :

$$d_p = \frac{4\varepsilon}{A_{vd}(1-\varepsilon)}$$

Dans la plupart des études sur les milieux poreux fibreux, la valeur du diamètre moyen des pores est calculée à partir de l'équation :

$$d_p = \frac{4}{A_{vs}}$$

### II.3.2. Régimes d'écoulement

D'une façon générale, la chute de pression due au passage d'un fluide à travers un milieu poreux non consolidé s'écrit sous la forme :

$$\frac{\Delta P}{H} = aU_0 + bU_0^2 + f(U_0) \quad (\text{II-9})$$

Avec :

$aU_0$  : Terme proportionnel à la vitesse, la dégradation d'énergie étant due aux forces de frottement visqueux exercées au sein du fluide et en paroi des pores.

$bU_0^2$  : Terme inertiel proportionnel au carré de la vitesse, la dégradation d'énergie étant due à la turbulence dans le fluide.

$f(U_0)$  : Terme correctif qui est fonction de  $U_0$  ; il est généralement négligeable d'après Scheidegger [73].

Aux faibles nombres de Reynolds, la dégradation d'énergie est due aux seules forces de frottement visqueux. Dans ce cas, la relation entre la chute de pression et la vitesse superficielle du fluide est linéaire et la loi de Darcy s'applique :

$$U_0 = \frac{B_0}{\mu} \frac{\Delta P}{H} \quad (\text{II-10})$$

Avec :

- $U_0$  : vitesse en fut vide ( $\text{m.s}^{-1}$ ),
- $B_0$  : perméabilité du milieu poreux ( $\text{m}^2$ )
- $\Delta P$  : perte de pression (Pa)
- $\mu$  : viscosité du fluide (Pa.s)
- $H$  : épaisseur du milieu poreux (m).

A partir d'une certaine valeur de la vitesse  $U_0$ , cette relation n'est plus valable, on parle alors de régime laminaire non linéaire ou régime transitoire. Les premières relations tenant compte des effets de non linéarité ont été proposées par Reynolds en 1900 puis par Forcheimer en 1901 [Cité par 72].

$$\frac{\Delta P}{H} = \alpha \cdot \mu \cdot U_0 + \beta \cdot \rho \cdot U_0^2 \quad (\text{II-11})$$

D'après Scheidegger [73], Happel et Brenner [Cité par 72], la non validité de la loi Darcy est due essentiellement aux changements de direction du fluide lors du passage dans le milieu poreux.

Aux plus fortes valeurs du nombre de Reynolds, le régime d'écoulement devient turbulent.

### II.3.3. Domaine de validité de la loi Darcy

La valeur critique du nombre de Reynolds critique à partir de laquelle la loi Darcy ne s'applique plus a été largement étudiée. Les résultats obtenus sur de nombreux milieux poreux montrent que la valeur critique du nombre de Reynolds varie selon le milieu considéré, l'arrangement et la distribution en taille des particules.

Scheidegger [73] a déterminé une plage de variation de nombre Reynolds critique allant de 0,1 à 75 à partir d'une étude bibliographique sur de nombreux milieux poreux.

Les études d'Ingmanson *et al.* [74] sur des matelas fibreux constitués de fibres de Nylon et Dacron montrent que les écoulements ne sont plus linéaires pour des valeurs de nombre de Reynolds inférieures à 1. Ces auteurs soulignent également que pour la plupart des pâtes de

fibres de bois, une vitesse maximale d'environ  $10^{-2}$  m.s<sup>-1</sup> peut être considérée comme la limite du régime laminaire linéaire.

Kyan *et al.* [75] ont étudié des lits constitués de fibres de verre, de Nylon et Dacron. Ils ont observé que la relation entre la perte de pression et la vitesse d'écoulement restait linéaire jusqu'à un nombre de Reynolds de particule de 0,4. Ils n'attribuent pas ce phénomène à un changement de régime d'écoulement, mais à une perte d'énergie supplémentaire absorbée sous forme élastique par les fibres qui se déforment.

Van Heiningen *et al.* [76], ont déterminé la chute de pression d'un matelas épais de fibres de résineux d'une hauteur de 6 cm, à concentration de 10% et ils ont montré que la relation entre la perte de pression et la vitesse d'écoulement est linéaire jusqu'à un débit de 175 ml/min, lequel correspond à un nombre de Reynolds de particule de 0,2.

Ainsi, peu d'articles décrivent les écoulement non linéaires dans les matelas fibreux et ceci est probablement dû au comportement de ces milieux : aux fortes vitesses d'écoulement de fluide ou aux fortes pertes de charge, les lits ne sont pas stables et des passages préférentiels ont tendance à se créer.

#### **II.3.4. Description du réacteur et formation du lit fixe de fibres**

Le réacteur est constitué d'une colonne verticale en verre, d'un diamètre interne de 6 cm, à double paroi thermostatée, dont l'alimentation en liquide s'effectue par le bas à travers un filtre fixe en verre fritté (indice de porosité 2), retenant le lit de pâte. Celui-ci est constitué sur une hauteur de 20 cm, et limité par un second filtre amovible. Au dessus du filtre de sortie, un faible volume mort permet l'emplacement d'une électrode (pH ou conductivité) et conduit à l'évacuation. Le liquide, préchauffé avant le réacteur dans un serpentin échangeur, est introduit à débit constant de 1 à 40 ml/min par une pompe péristaltique (figure II-2).

Il est très difficile de faire un matelas fibreux véritablement homogène ou même limité à un certain degré d'inhomogénéité avec les matériaux fibreux. Autrement dit, la formation d'un matelas fibreux qui permet d'avoir une distribution d'écoulement de type quasi-piston nécessite un mode opératoire très précis. Une telle distribution d'écoulement assure la distribution uniforme du fluide dans le matelas fibreux. Si le fluide de déplacement est une solution de dioxyde de chlore, la présence de cheminements préférentiels ou autre comportement non idéal d'écoulement conduit à une région non blanchie dans le matelas fibreux. On sait que l'on ne peut pas faire deux matelas fibreux parfaitement identiques à même comportement d'écoulement, en raison de la géométrie et des caractéristiques des fibres cellulosiques. Le mieux qui puisse être fait d'un point de vue expérimental est de

travailler avec précision et de mesurer les caractéristiques d'écoulement du matelas obtenu. Après plusieurs essais, une technique a été développée permettant la formation de matelas fibreux suffisamment homogènes et reproductibles.

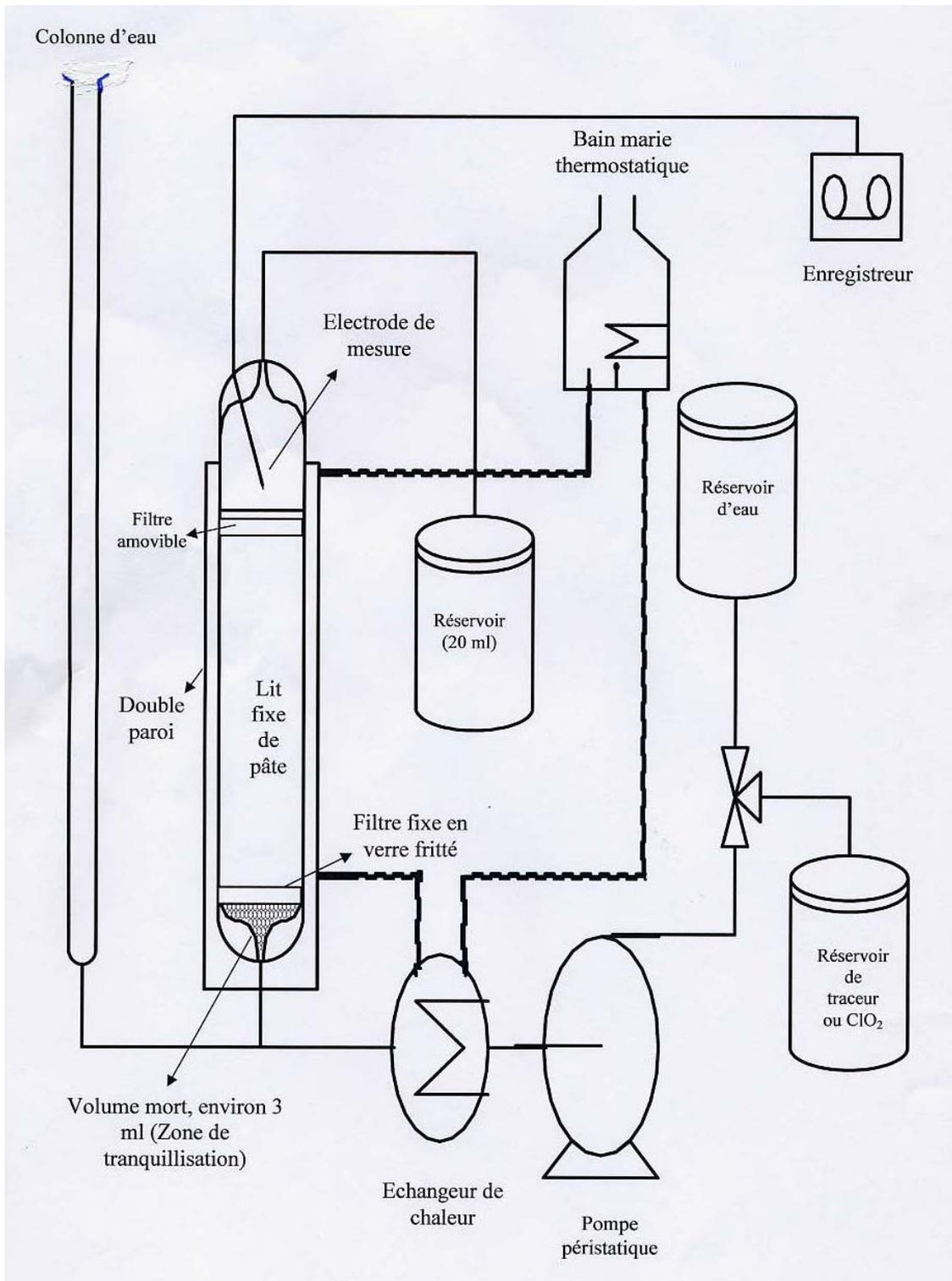


Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la perméabilité et de la dispersion axiale.

La masse de pâte nécessaire pour former un matelas fibreux d'une certaine consistance dépend de la surface et de la hauteur de matelas fibreux et peut être calculée à partir de l'équation suivante.

$$M = \frac{a.H}{\frac{1}{\rho_f} + \frac{1}{\rho_l} \left( \frac{100}{C_m} - 1 \right)} \quad (\text{II-12})$$

Avec :

- M : masse sèche de pâte (kg)
- A : surface du matelas fibreux ( $28,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ )
- H : hauteur du matelas fibreux (0,20 m)
- $\rho_f$  : densité de la matière lignocellulosique ( $1540 \text{ kg/m}^3$ )
- $\rho_l$  : densité du liquide ( $1000 \text{ kg/m}^3$ )
- $C_m$  : consistance du matelas fibreux (%).

Nous avons utilisé la méthode de filtration pour former les matelas fibreux. Cette méthode permet le meilleur contrôle des paramètres de structure. D'une part, en utilisant une suspension suffisamment diluée, la floculation des fibres est minimisée et les fibres sont bien individualisées. D'autre part, les fibres sont disposées aléatoirement dans un plan parallèle à leur grand axe et perpendiculairement à la direction de l'écoulement.

La formation d'un lit fixe fibreux homogène à consistance de lit de 7-11% est réalisée à partir d'une suspension diluée de fibres dont la concentration est comprise entre 10 et 20 g/l. La pâte utilisée est mise à tremper dans l'eau pendant 24 heures à température ambiante. Elle est ensuite passée au désintegrateur de laboratoire (appareil LHOMARGY à lames non coupantes) pendant 10 min afin d'éliminer les floes de fibres. La suspension obtenue est diluée jusqu'à la concentration désirée puis introduite dans la colonne en verre du réacteur. Cette suspension est doucement agitée manuellement à l'aide d'une hélice afin d'éliminer toutes les bulles. Après filtration par écoulement lent à travers le filtre fixe en verre fritté à la base de la colonne, le matelas formé est tassé par application d'une charge constante sur le lit. Cette étape est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un lit d'une hauteur de 20 cm. Il en résulte un matelas fibreux, soit peu comprimé à  $C_m = 7\%$ , soit assez comprimé à  $C_m = 10-11\%$ .

Le contrôle visuel de la structure d'un matelas fibreux homogène se présente comme une superposition régulière de couches stratifiées qu'il est possible de rediviser en strates plus

fines après démoulage du lit. En revanche dans un matelas fibreux non homogène, la structure n'est pas stratifiée et le lit se divise en morceaux et non en couches stratifiées.

### **II.3.5. Evaluation de la qualité de la formation des lits fixes par mesure des pertes de charge à travers la structure fibreuse**

La reproductibilité de la formation des lits fixes de fibres est un point important discuté dans la littérature [68, 76]. Celle-ci peut être évaluée par mesure de perméabilité à travers le lit [65, 76, 77, 78].

Jackson et James [78] ont réalisé une étude bibliographique des travaux expérimentaux et théoriques sur la perméabilité aux écoulements à faible nombre de Reynolds à travers les milieux poreux fibreux constitués de différents matériaux. Pour comparer les données expérimentales, ils ont utilisé deux paramètres adimensionnels,  $B_0/S^2$  ( $S^2$  : section de fibres) et la fraction solide ( $1 - \varepsilon$ ) au lieu de la porosité. La figure 2-3 permet de visualiser les ordres de grandeur ainsi que les étendues de variation des perméabilités en fonction de la porosité.

Selon les auteurs, les deux facteurs les plus importants et leurs effets sur la perméabilité sont :

- a) L'arrangement des fibres ; La résistance à l'écoulement est deux fois plus importante pour les fibres disposées perpendiculairement à la direction de l'écoulement par rapport aux fibres qui sont arrangées parallèlement à celle-ci. Par conséquent, on peut supposer que seule l'orientation des fibres peut expliquer des différences de perméabilité de cet ordre de grandeur.
- b) L'homogénéité du milieu poreux ; une distribution uniforme des fibres dans le milieu conduit à une perméabilité plus faible. Un autre aspect de ce facteur est la création de passages préférentiels dans le milieu poreux sous l'effet d'un fort gradient de pression, compte tenu de la faible perméabilité du matelas fibreux.

Cependant, la dispersion des données dans la figure II-3 peut s'expliquer par l'existence de nombreux facteurs influant la perméabilité.

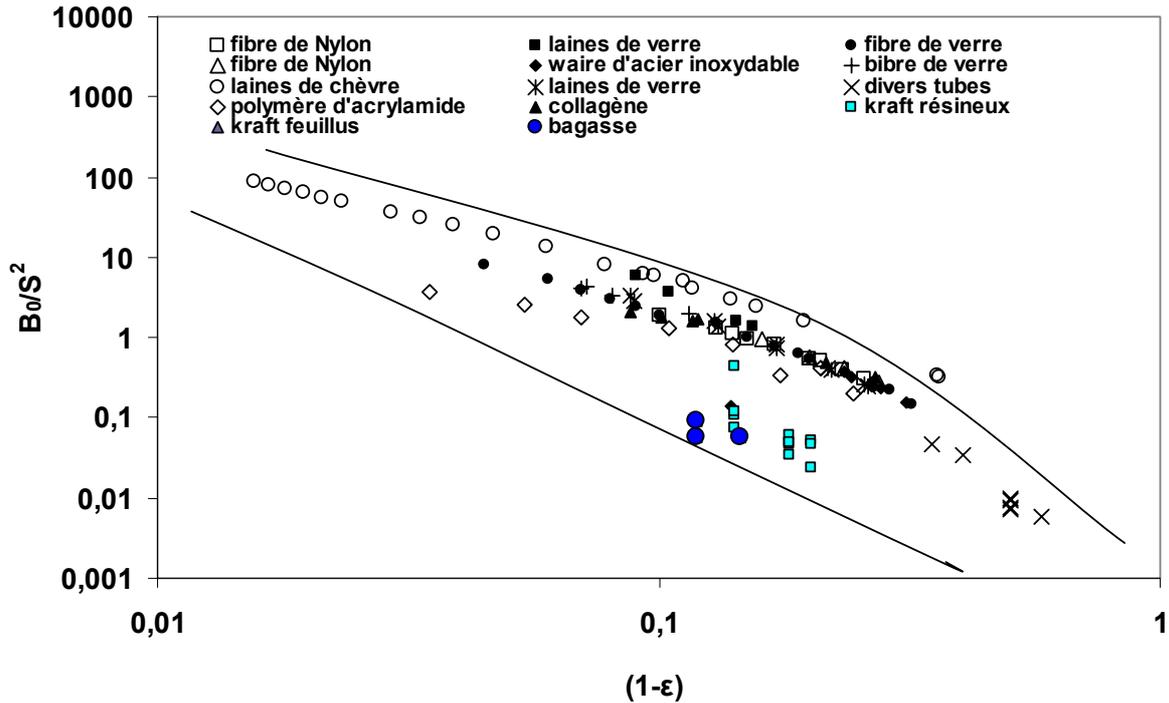


Figure (II-3) : Évolution du critère adimensionnel ( $B_0/S^2$ ) en fonction de la fraction solide ( $1-\epsilon$ ) pour des milieux poreux fibreux constitués de différents matériaux [78]

Hakan *et al.* [77] ont étudié l'influence de l'état de structuration du matelas fibreux, de l'épaisseur du matelas et de la vitesse d'écoulement à travers le matelas sur la chute de pression et l'efficacité lors de l'opération unitaire de lavage des pâtes. Ils ont évalué la qualité de formation du matelas par mesure de perméabilité en supposant qu'un lit constitué avec des pâtes floculées provoque une perte de pression plus faible qu'un lit constitué avec une pâte défloculée. Selon ces auteurs, l'évolution de la chute de pression en fonction du débit est spécifique à chaque type de pâte. Par conséquent, la mesure de perméabilité d'évaluer l'état de déstructuration d'un lit pour un type donné de pâte. Ils ont également montré que la chute de pression et l'efficacité de lavage sont fortement dépendantes de la façon dont le matelas a été formé. Les matelas fibreux formés à partir d'une suspension diluée (moins floculée, à priori) conduisent à une chute de pression plus élevée que ceux formés à partir d'une suspension concentrée. Par ailleurs, un matelas de fibres donnant une faible chute de pression indique un lit plus hétérogène et plus floculé qu'un lit avec une forte chute de pression. Pendant la formation du matelas fibreux, les fibres ont tendance à s'orienter. Dans une suspension très diluée, les fibres tendent à s'arranger de manière perpendiculaire au fluide. Ceci entraîne la création d'un matelas dense et très homogène présentant une forte chute de

pression. En utilisant une suspension de consistance plus élevée, la structure du matelas devient plus hétérogène et la perméabilité du lit devient plus élevée.

Dans les mêmes conditions de formation du matelas, les fibres de feuillus donnent généralement une chute de pression plus élevée que les fibres de résineux. Les fibres courtes créent une structure plus homogène et conduisent à des diamètres de pores plus petits.

La présence de floccs, même de très petite taille (2 mm par exemple), conduit à l'augmentation régulière de la perméabilité. Dans la pratique, une perméabilité deux à trois fois plus importante est observée dans un matelas contenant des floccules [77].

Li *et al.* [79] ont étudié la stabilité de matelas de pâte mécanique. Ce type de pâte a la caractéristique particulière de contenir un nombre plus important de particules fines que la pâte chimique. Ils ont souligné que la consistance de la suspension est un paramètre important pour la formation des matelas fibreux. La formation d'un matelas fibreux à partir d'une suspension diluée de pâte mécanique conduit à la formation d'une couche d'eau sur le matelas et à une consistance plus élevée à la base de celui-ci. Ceci est dû à la résistance à l'écoulement très élevée de la pâte mécanique. Il est également montré que le mouvement d'eau à travers le matelas de fibres de pâte mécanique ne conduisait pas à la migration des particules fines. L'analyse de la distribution en longueur des fibres d'une pâte de type Aspen CTMP (pâte chimico thermomécanique de feuillus, l'Aspen) a mis en évidence une différence négligeable entre la distribution initiale et celle mesurée après passage de l'eau. En comparant leurs résultats avec ceux d'autres auteurs, ils en concluent que, à hauteur de matelas, consistance et débit d'eau équivalent, la perméabilité des pâtes mécaniques est plus faible que celle des pâtes chimiques.

D'autres études portant sur la comparaison de différentes pâtes démontrent également la différence importante entre la pâte chimique et la pâte mécanique. Ainsi la perméabilité des lits de pâte kraft mesurée par Van Heiningen et Ali [76] est deux fois plus grande que celle obtenue pour la pâte mécanique [79].

Les lits de fibres sont constitués de particules anisotropes et leur porosité peut atteindre des valeurs très élevées voisines de 0,99. La qualité de la formation et l'état de floculation des lits fixes de fibres à moyenne consistance (7-12%) dépendent, d'une manière générale, de la morphologie des fibres, c'est à dire de leur longueur et de leur rapport d'aspect (longueur/diamètre), ainsi que de la concentration des suspensions initiales utilisées pour la formation. La reproductibilité de la formation est meilleure lorsque la floculation est plus faible, ce qui s'obtient avec une suspension fibreuse plus diluée, de consistance inférieure à 0,3%.

Compte tenu de ces paramètres, il est important de connaître l'état de structuration du lit, les conditions de la formation du matelas fibreux et l'homogénéité de ce dernier.

Le but de notre étude des pertes de pression dans les lits de fibres sera donc multiple : évaluation de la méthode de la formation de lit fixe épais (20 cm), évaluation de la reproductibilité de formation, étude des effets de la consistance de lit et de température sur la perméabilité. Les essais seront effectués à vitesse faible de fluide, conditions qui correspondent à celles d'un réacteur de délignification.

### **II.3.6. Mesures des pertes de pression et de perméabilité à l'eau effectuées en réacteur**

Le dispositif utilisé (figure II-2) permet d'effectuer des mesures de perte de pression sur des hauteurs de lits de 20 cm. La mesure de perte de pression est effectuée par un manomètre différentiel vertical à eau, avec pression d'air. Avant la mesure de la perte de pression, toutes les bulles sont éliminées par la circulation du fluide à l'extérieur du système. Le fluide en circulation est de l'eau distillée dégazée à 18-50°C. Le liquide, préchauffé avant le réacteur dans un serpentin échangeur, est introduit à débit constant par une pompe péristaltique. La mesure de débit est effectuée après stabilisation de la pression dans la colonne d'eau par pesée de l'eau sortant du réacteur.

#### ***II.3.6.1. Résultats expérimentaux***

Les mesures de perte de pression permettent en premier lieu d'évaluer la vitesse maximale de fluide qui peut être appliquée sur le lit. Un lit épais à moyenne consistance constitué de fibres cellulosiques papetières est très compressible. Par conséquent, pour éviter en cours d'essai la déformation et la compression supplémentaire du matelas en bas de colonne du fait de l'écoulement, la vitesse d'écoulement doit être augmentée très progressivement lors de la mise en service. Pour l'ensemble des essais, le débit de fluide a varié de 1 à 40 ml/min, correspondant à des nombres de Reynolds de pore de 0,003 à 0,18. À partir des mesures de perte de pression, nous avons déterminé la perméabilité des matelas fibreux. La perte de pression de la colonne vide a été mesurée afin de prendre en compte la perte de charge due à l'installation.

Pour chaque essai, on représente la perte de charge en fonction de débit. Cela permet de valider l'application de la loi de Darcy (Figures II-4, II-5, II-6, II-7, II-8 et II-9). Les résultats montrent que la relation entre la perte de pression et le débit est linéaire jusqu'à un débit maximum de 40 ml/min. Au-delà de ce débit le matelas d'une consistance de 10% subit une compression à la base de la colonne entraînant une diminution de la hauteur de ce dernier.

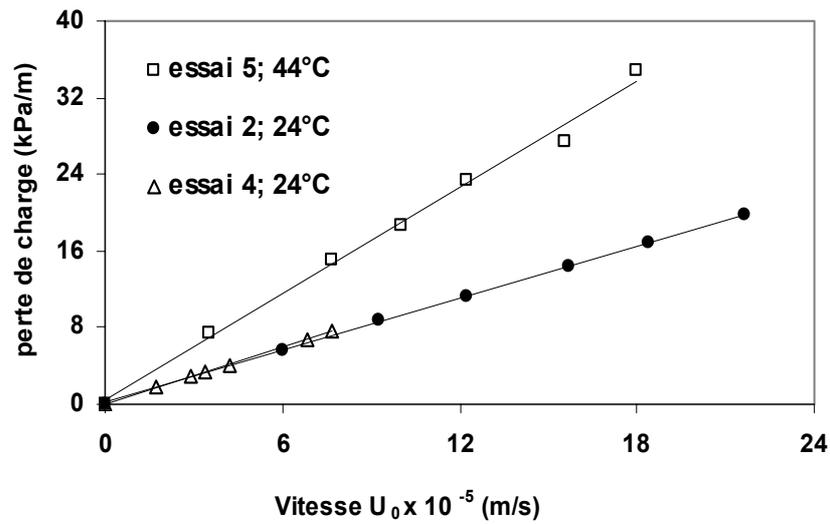


Figure II-4 : Pertes de charge dans les lits de fibres de résineux à consistance de 10% à différentes températures - Evolution de  $\Delta P/H$  en fonction de  $U_0$  (vitesse en fût vide).

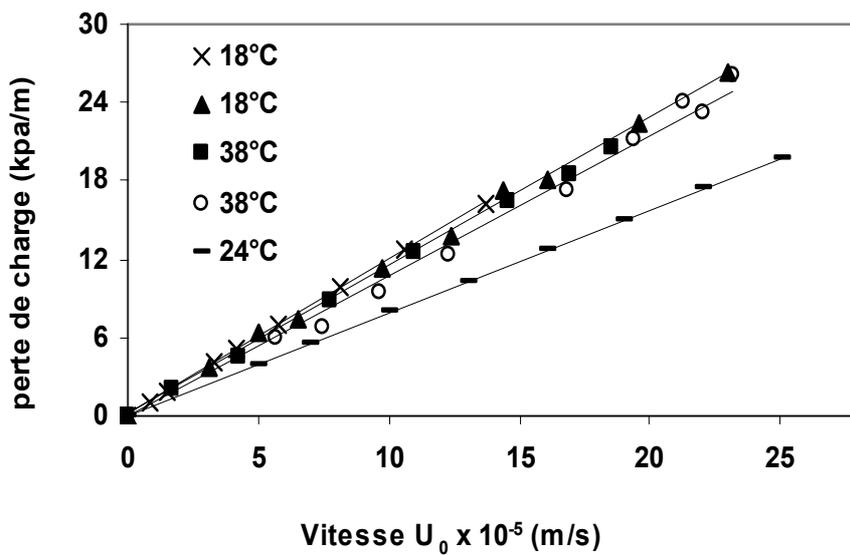


Figure II-5 : Pertes de charge dans les lits de fibres de résineux à consistance de 9 % à différentes température – Evolution de  $\Delta P/H$  en fonction de  $U_0$  (vitesse en fût vide).

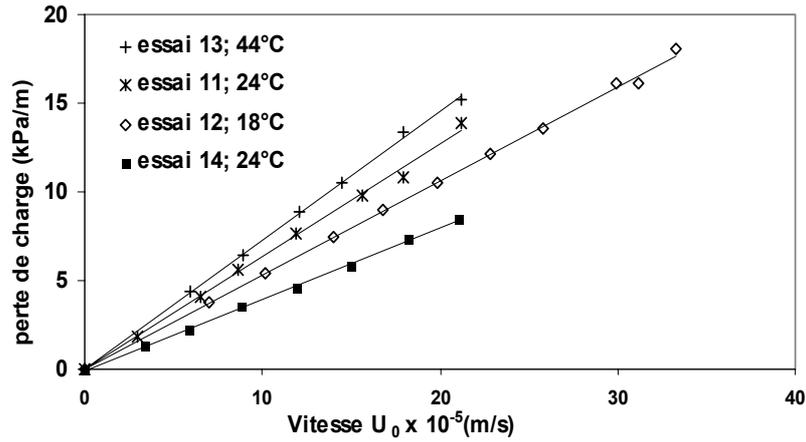


Figure II-6 : Pertes de charge dans les lits de fibres de résineux à consistance de 7 % (essai 14 à 5%) à différentes températures – Evolution de  $\Delta P/H$  en fonction de  $U_0$  (vitesse en fût vide).

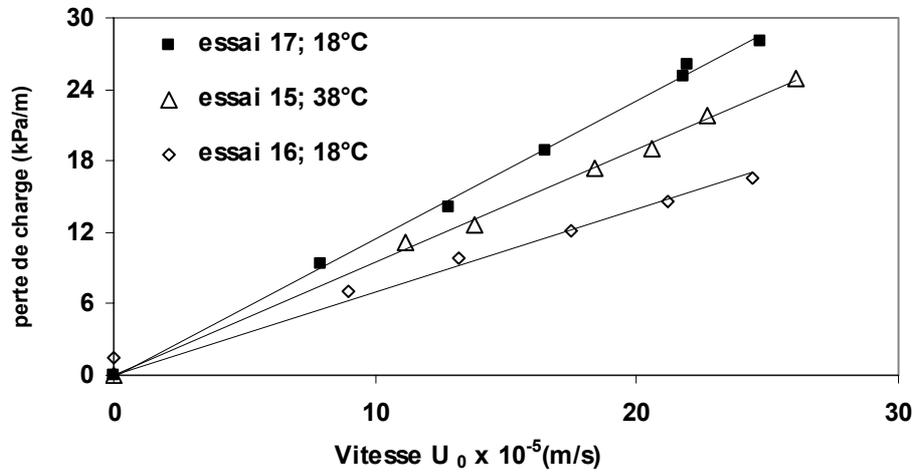


Figure II-7 : Pertes de charge dans les lits de fibres de feuillus à consistance de 7,2% (essai 16 à 8,8 %) à différentes températures - Evolution de  $\Delta P/H$  en fonction de  $U_0$  (vitesse en fût vide).

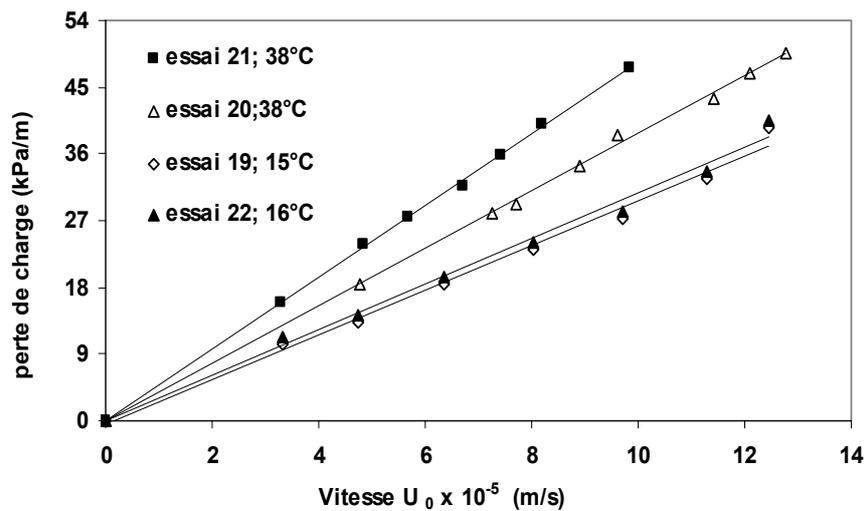


Figure II-8 : Pertes de charge dans les lits de fibres de bagasse à consistance de 10,4% à différentes température – Evolution de  $\Delta P/H$  en fonction de  $U_0$  (vitesse en fût vide).

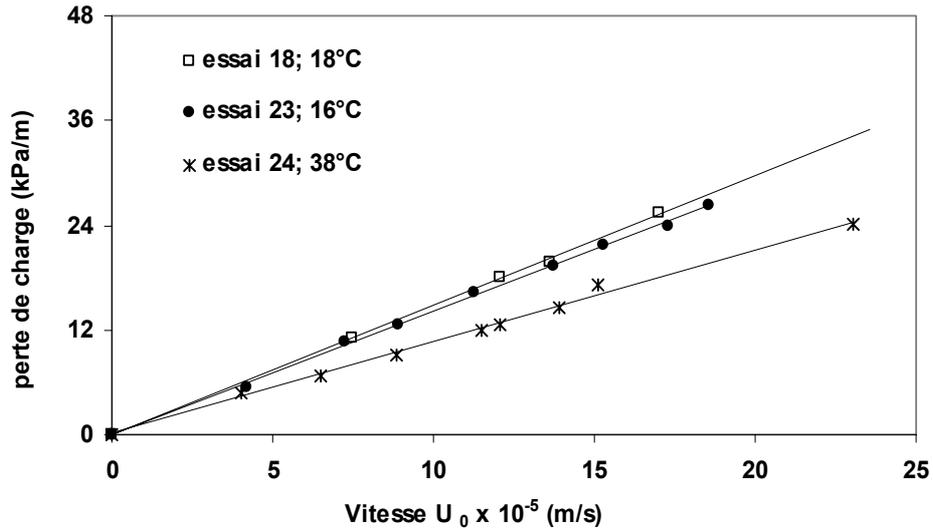


Figure II-9 : Pertes de charge dans les lits de fibres de bagasse à consistance de 7,9% (essai 18 à 9,9 %) à différentes températures - Evolution de  $\Delta P/H$  en fonction de  $U_0$  (vitesse en fût vide).

Le tableau II-4 regroupe les valeurs de perméabilité spécifique calculées à partir de la loi de Darcy (équation II.10) pour les différents essais. La reproductibilité des valeurs de perméabilité spécifique peu être jugée bonne puisque les écarts observés pour des lits fixes formés dans des conditions identiques ne dépassent pas 8%, et sont généralement inférieurs à 4-5%. Les valeurs de perméabilité spécifique trouvées dans la littérature présentent une vaste plage de variation comprise entre  $10^{-11}$  et  $10^{-17}$  (tableau II-5). L'ordre de grandeur des valeurs trouvées dans notre étude se situe donc en accord avec les données de la littérature (tableau II-5).

Tableau II-4 : Valeurs de perméabilité spécifique des matelas fibreux

Type de fibres	Consistance (%)	Viscosité d'eau ( $\mu\text{Pa.s}$ )	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Porosité	$B_0 \times 10^{12}$ ( $\text{m}^2$ )
Kraft résineux	10	911	24	0,80	9,7
	10	911	24	0,80	9,1
	10	607	44	0,80	3,2
	9	911	24	0,82	11,4
	9	1054	18	0,82	8,6
	9	1054	18	0,82	9,1
	9	678	38	0,82	6,1
	9	678	38	0,82	5,7
	7	911	24	0,86	14,3
	7	1054	18	0,86	20,1
	7	607	44	0,86	8,3
	5	911	24	0,90	22,9
Kraft Feuillus	7,2	678	38	0,88	6,1
	7,2	1054	18	0,88	12,6
	8,8	1054	18	0,85	7,8
Bagasse	9,9	1054	18	0,82	6,8
	10,4	1139	15	0,80	3,6
	10,4	678	38	0,80	1,7
	10,4	678	38	0,80	1,2
	10,4	1120	16	0,80	3,4
	7,9	1120	16	0,87	6,5
	7,9	678	38	0,87	6,3

Tableau II-5 : Synthèse bibliographique des plages de variation de la perméabilité spécifique de matériaux fibreux en fonction de la porosité [80]

Type de fibres	Porosité	$B_0$ ( $\text{m}^2$ )
Fibres rigides mono-disperses de différentes tailles	0,4-0,9	$10^{-16}$ - $10^{-11}$
Feutres de presse de machine à papier	0,4-0,8	$10^{-14}$ - $10^{-12}$
Pâtes de résineux et de feuillus	0,55-0,85	$10^{-15}$ - $10^{-12}$
Pâte mécanique en mélange avec de la pâte chimique	0,2-0,75	$10^{-15}$ - $10^{-13}$
Pâte kraft de résineux blanchie et non blanchie	0,6-0,7	$10^{-17}$ - $10^{-13}$
Pâte kraft de résineux	0,6-0,7	$10^{-16}$ - $10^{-14}$
Pâte de résineux blanchie et non blanchie	0,6-0,8	$10^{-17}$ - $10^{-14}$
Pâte de résineux en mélange avec de la pâte d'eucalyptus	0,4-0,85	$10^{-18}$ - $10^{-14}$
Résultats trouvés dans notre étude	0,8-0,9	$10^{-12}$ - $10^{-11}$

### II.3.6.2. Effet de la consistance de matelas sur la perméabilité

Le tableau II-4 montre que la perte de charge augmente à plus forte consistance de lit. Cet effet est attendu, du fait de la réduction de porosité du lit (figure II-10). L'effet semble plus marqué pour la pâte de résineux que pour les pâtes de bagasse et de feuillus. Les valeurs de porosité ont été calculées sur la base du volume spécifique de fibre mesuré sur l'appareil Pulmac (tableau II-3).

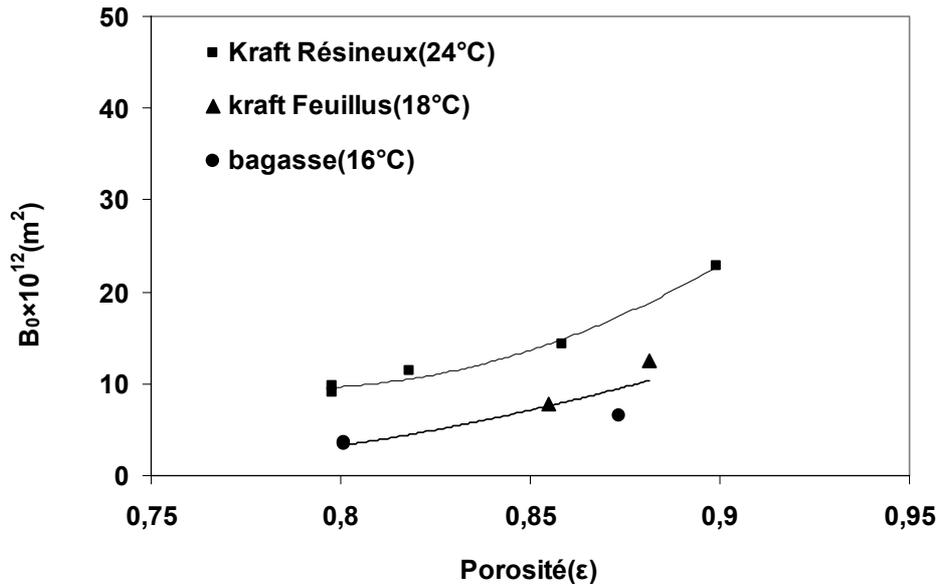


Figure II-10 : Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité pour différentes pâtes.

Ces résultats, et notamment le caractère non linéaire des courbes  $B_0 = f(\epsilon)$ , peuvent être discutés au vu des théories développées dans la littérature. Robertson *et al.* [71] ont modifié l'équation de Kozeny-Carman de telle sorte qu'elle puisse s'appliquer aux fibres à l'état gonflé. Dans ce modèle la diminution de la porosité avec l'augmentation de la consistance de matelas est une fonction linéaire. La surface et le volume spécifique sont constants quelle que soit la concentration du matelas.

Selon Wang *et al.* [70], en augmentant la concentration du matelas fibreux, le contact entre les fibres augmente, ce qui conduit à une diminution de la surface externe des fibres par unité de masse de fibre. La surface spécifique et le volume spécifique de fibre diminueraient lorsque la consistance de matelas augmente. La relation entre la porosité et la surface spécifique serait donc non linéaire.

Rasi *et al.* [81] ont étudié l'évolution de la perméabilité lorsque des particules fines étaient introduites dans le réseau fibreux. Ils ont montré que la perméabilité diminuait rapidement

lorsque la proportion de fines augmentait. Cette évolution de la perméabilité est liée à l'importante augmentation de la surface spécifique lorsque des fines sont introduites dans le réseau fibreux. Ils ont conclu ainsi que la surface spécifique est un facteur dominant dans la détermination de la perméabilité.

L'ensemble de ces études montre que la surface spécifique des fibres diminue de façon non linéaire avec l'augmentation de la consistance de la pâte, ce qui conduit à l'augmentation non linéaire de la perméabilité.

### ***II.3.6.3. Effet de la température sur la perméabilité***

Un effet inattendu est celui de la température, dont l'augmentation diminue la valeur de la perméabilité (tableau II-4 et figure II-11).

Carlsson *et al.* [82] ont étudié l'effet de la température sur la perméabilité à l'eau de lits de fibres de pâte kraft et ils n'ont pas trouvé d'influence significative pour des valeurs comprises entre 20 et 60°C. Selon ces auteurs, le gonflement de la fibre kraft et de la cellulose est indépendant de la température. Les auteurs ont également montré qu'un matelas de fibres de viscose de porosité 0,72 ne retient pas des macromolécules de Dextran de taille moléculaire 560 Å. Ils en ont conclu que le fluide (eau) circule dans les larges pores de diamètre supérieur à 560 Å.

Pour expliquer nos observations, à savoir une diminution de la perméabilité à température plus élevée, on peut supposer que tous les pores sont accessibles au fluide. Mais sous l'effet du gradient de pression, l'eau emprisonnée dans les micropores circule moins vite que dans les pores plus grands (pores inter-fibres). Avec la décroissance de la viscosité du fait de l'augmentation de température, la vitesse de fluide dans les plus petits pores devient plus importante. Ce qui provoque une augmentation de la surface spécifique hydrodynamique du matelas fibreux, conduisant à une diminution de la perméabilité du lit.

La température peut également avoir un effet sur la flexibilité des fibres. Sous l'effet d'un gradient de pression, la surface de contact entre les fibres augmente pour des fibres plus flexibles, ce qui conduit à un matelas de plus faible perméabilité. Ce phénomène est moins important pour les fibres courtes et peu flexibles. Ainsi pour la bagasse et pour le feuillus, la variation de perméabilité est moindre que pour les fibres longues de résineux (figure II-11). La variation de perméabilité avec la température est également moindre pour les faibles concentrations en pâte. On peut penser que lorsque la concentration en pâte est faible, la variation de surface de contact entre les fibres varie peu sous l'effet de la température.

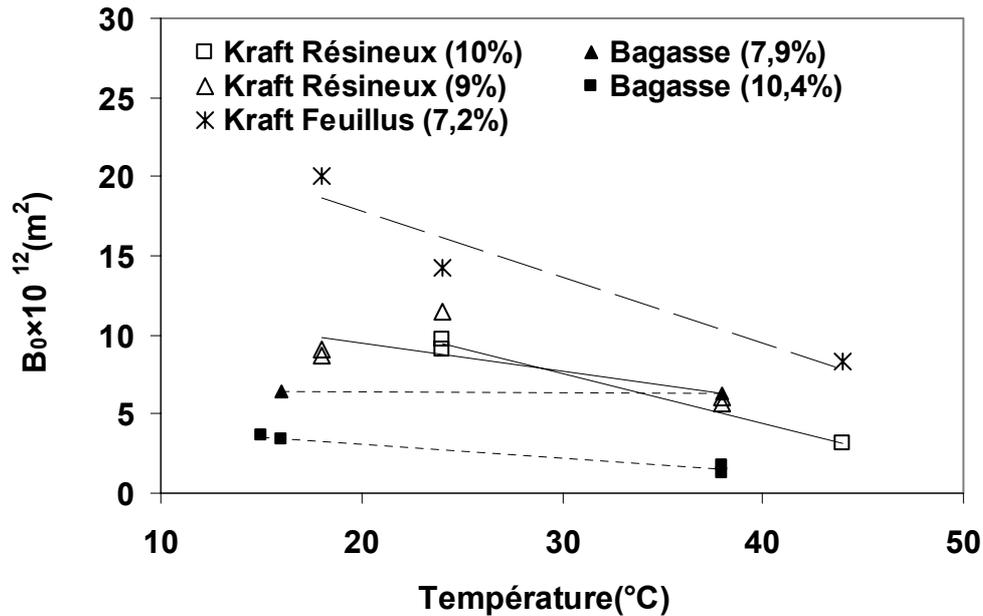


Figure II-11 : Évolution de la perméabilité en fonction de la température pour différentes pâtes

#### II.4. Dispersion axiale dans les lits fixes de fibre

La plupart des auteurs traitant de la dispersion axiale dans des lits de fibres cellulosiques papetières ont étudié la dispersion au cours de l'opération de lavage des pâtes. Dans ce cas l'objectif est d'obtenir une extraction maximale des solutés avec une utilisation d'eau minimale. Dans le cas idéal et théorique de la séparation par déplacement piston, un volume d'eau équivalent à la fraction de vide du lit est suffisant pour extraire 100% des solutés. Mais en pratique, la diffusion moléculaire des composés retenus par les fibres et la dispersion hydrodynamique de l'écoulement provoquent une déformation du front eau de lavage/eau contaminée et entraînent une diminution d'efficacité d'extraction des solutés.

Une courbe classique de lavage de pâte par déplacement extraite du travail expérimental de Trinh *et al.* [83] est montrée sur la figure II-12. L'allure générale de cette courbe indique que l'écoulement à travers le matelas au cours du lavage n'est pas un écoulement idéal, mais qu'il se situe plutôt entre l'écoulement piston et l'élution d'un réacteur parfaitement agité de même volume.

Pour caractériser un écoulement de ce type, plusieurs modèles d'écoulement non idéaux ont été développés. Parmi ceux-ci les modèles d'écoulement avec dispersion axiale sont les plus souvent appliqués pour décrire le lavage de la pâte à papier par déplacement [68, 87].

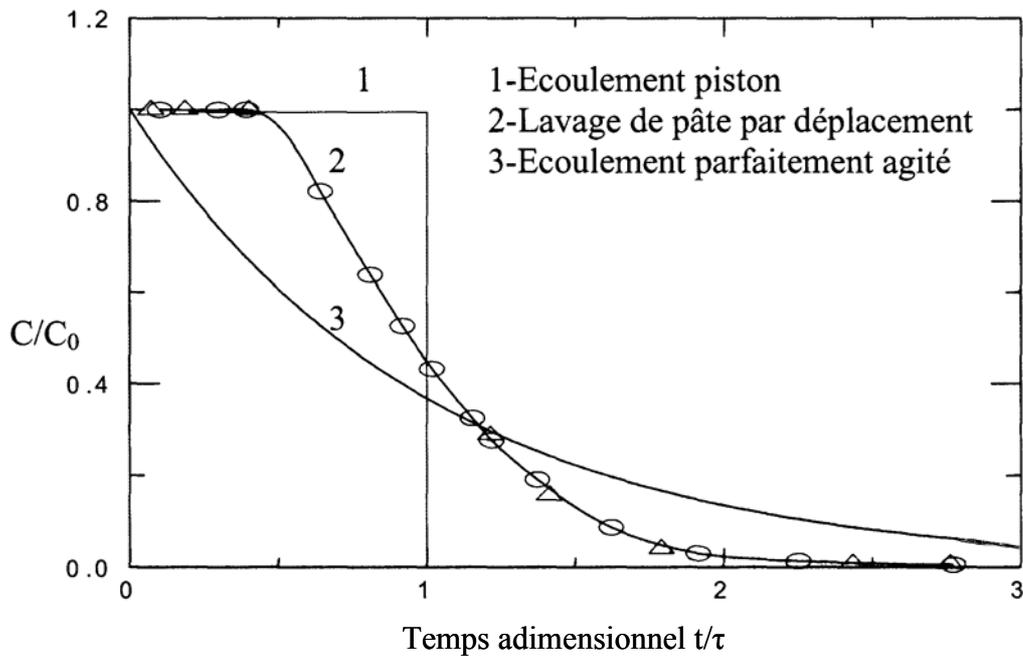


Figure II-12 : Courbe typique de lavage de la pâte par déplacement, comparaison avec l'écoulement piston idéal et l'écoulement parfaitement agité [83] ; temps de passage  $\tau = V/Q$

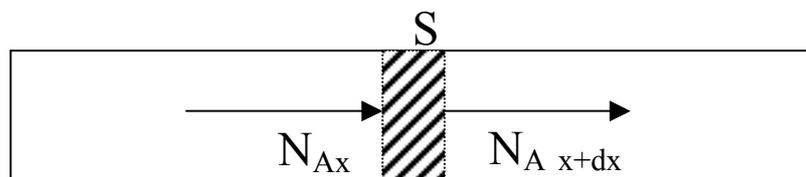
#### II.4.1. Modèle de dispersion axiale ; démonstration

Le flux molaire d'une espèce A dans le pore, à une longueur  $x$  de l'entrée, est donné par

$$\text{l'équation suivante : } \tilde{F}_A = \tilde{U}C_A - D_{AX} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{II-13})$$

Où  $C_A$  est la concentration de l'espèce considérée à la distance  $x$ ,  $D_{AX}$  est un coefficient dit « de dispersion axiale » dans l'écoulement au niveau d'un pore et  $\tilde{U}$  la vitesse molaire de déplacement du mélange.

Considérons une zone réactionnelle (volume ou élément de volume), siège d'une transformation chimique et susceptible d'échanger de la matière avec l'extérieur (flux d'entrée/sortie). Le bilan matière sur une espèce A traversant l'élément de volume est :



$$dV = S \cdot dx$$

$\tilde{N}_A$  = densité de flux molaire de A

$$\tilde{N}_A = \tilde{x}_A \tilde{N} + \tilde{I}_A$$

$\tilde{N} = \tilde{U} C =$  densité de flux molaire d'entrainement du mélange

$\tilde{x}_A =$  fraction molaire de A ;  $C =$  concentration molaire du mélange

$\tilde{I}_A =$  flux molaire diffusif

Flux de A entrant – flux de A sortant = flux de A accumulé – flux de A produit

$$\tilde{N}_{Ax} S - \tilde{N}_{A \ x+dx} S = dV \frac{\partial C_A}{\partial t} - \Phi(C_A) \quad (\text{II-14})$$

Sans terme source ou de réaction chimique  $\Phi(C_A)$  :

$$-\frac{\partial \tilde{N}_A}{\partial x} \cdot dx \cdot S = dV \frac{\partial C_A}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial \tilde{N}_A}{\partial x} \quad (\text{II-15})$$

Or :

$$\tilde{N}_A = \tilde{x}_A N + \tilde{I}_A = \tilde{x}_A \left( \frac{u_0}{\varepsilon} C \right) - D_{Ax} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{II-16})$$

Soit :

$$\tilde{N}_A = \frac{u_0}{\varepsilon} C_A - D_{Ax} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{II-17})$$

D'où :

$$\frac{\partial \tilde{N}_A}{\partial x} = \frac{u_0}{\varepsilon} \frac{\partial C_A}{\partial x} - D_{Ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (\text{II-18})$$

On obtient finalement le modèle d'écoulement avec dispersion axiale sans réaction ni terme source sous la forme :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{Ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{u_0}{\varepsilon} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{II-19})$$

L'équation (II-19) peut alors être réécrite sous forme adimensionnelle en posant :

$$X = \frac{x}{H}$$

$$T = \frac{t}{\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{H \varepsilon}{u_0}$$

La forme adimensionnelle est obtenue de la façon suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{Ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{u_0}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \frac{t}{\tau} \text{ et } \tau = \frac{H\varepsilon}{u_0} \\ t = T.\tau \text{ et } dt = dT.\frac{H\varepsilon}{u_0} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \frac{t}{\tau} \Rightarrow dt = \tau dT \\ X = \frac{x}{H} \Rightarrow dx = H dX \end{array} \right\}$$

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{H\varepsilon} = \frac{1}{H\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial T} \\ \frac{D_{Ax}}{u_0} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_{Ax}}{H^2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \\ -\frac{u_0}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{u_0}{\varepsilon} \frac{1}{H} \frac{\partial C}{\partial X} \end{array} \right]$$

$$\frac{1}{H\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{D_{Ax}}{H^2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{u_0}{\varepsilon} \frac{1}{H} \frac{\partial C}{\partial X}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{H\varepsilon}{u_0} \frac{D_{Ax}}{H^2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \\ P_e = \frac{u_0 H}{\varepsilon D_{Ax}} \\ \frac{1}{P_e} = \frac{H\varepsilon}{u_0} \frac{D_{Ax}}{H^2} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X}$$

On obtient la forme finale :

Avec terme réactionnel :  $\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} + \tau \Phi(C)$

Sans terme réactionnel :  $\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X}$

(II-20)

Sous cette forme réduite, le modèle d'écoulement piston avec dispersion fait apparaître un seul paramètre, le nombre de Peclet ( $Pe$ ) qui caractérise le mélange entre la phase déplaçante et la phase déplacée. Le nombre de Peclet correspond à un rapport entre le temps de transit du fluide dans le lit [ $L/(u_0/\varepsilon)$ ] et le temps caractéristique de transfert de l'espèce convectée par diffusion moléculaire ou turbulente au sein des couches fluides à travers le lit [ $L^2/D$ ] ( $L$  étant une longueur caractéristique). Le nombre de Peclet varie de zéro pour un écoulement parfaitement mélangé à l'infini pour un écoulement piston idéal.

L'équation générale du modèle de transport dans un écoulement avec dispersion radiale et axiale est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{rad} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial x} + \Phi(C) \quad (\text{II-21})$$

Ce modèle à deux paramètres ( $D_{ax}$ ,  $D_{rad}$ ) peut être réduit à un seul paramètre si l'on suppose que la dispersion radiale est absente ou que son effet est pris en compte dans le coefficient de dispersion axiale. Si la dispersion radiale devient trop importante, le modèle sera incapable de décrire correctement les données expérimentales.

Quand la dispersion radiale est négligeable devant la dispersion axiale, l'équation (II-21) se réduit à l'équation II-20.

Ce modèle est appelé modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale. La dispersion axiale dans un lit fixe décrite par l'équation II-13 résulte de deux phénomènes : d'une part, la diffusion moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration, et d'autre part, la diffusion turbulente engendrée par les fluctuations de vitesse du fluide s'écoulant dans le milieu poreux. Le premier phénomène est important lorsque le fluide est un gaz ou dans le cas de faibles vitesses d'écoulement pour les liquides, alors que le deuxième prédomine pour les fortes vitesses.

Le nombre de Peclet, basé sur la hauteur du réacteur H, apparaît à partir de l'équation II-19 en posant :

$$Pe_H = U^* \cdot \frac{H}{D_{ax}} = \frac{U_0 H}{\varepsilon D_{ax}} \quad (\text{II-22})$$

avec

$Pe_H$  : le nombre de Peclet basé sur la hauteur H

H : la hauteur H de lit fixe (m)

$U^*$  : vitesse interstitielle =  $U_0/\varepsilon$  ( $m \cdot s^{-1}$ )

On peut noter que le coefficient de dispersion axiale est une fonction croissante de la vitesse.

Il peut s'écrire généralement sous la forme (selon Wakao):

$$D_{ax} = \alpha \cdot U_0^m \quad (\text{II-23})$$

Avec dans la plupart des cas  $0,8 < m < 1,2$ .

Sherman [84], Pellet [85], Poirier [86] et Mauret [87] ont montré que le modèle d'écoulement piston à dispersion axiale s'adapte bien à la description de l'écoulement à travers un matelas constitué de fibres cellulosiques papetières.

En revanche, Lee [88] et Van Heiningen [76] ont rapporté que l'écoulement à travers un matelas de fibres papetières serait mieux décrit par un modèle d'écoulement de type filets parallèles. Dans ce modèle, la déviation du modèle d'écoulement par rapport à l'écoulement piston est attribuée à la variation de la perméabilité locale dans le matelas fibreux.

La détermination du coefficient de dispersion axiale s'effectue, en général, à partir de la détermination de la fonction de distribution des temps de séjour d'un traceur dans le milieu poreux. Les résultats sont généralement présentés sous forme dimensionnelle :

$$D_{ax} = f\left(U_0 \text{ ou } \frac{U_0}{\varepsilon}\right)$$

Ou sous forme adimensionnelle :

$$\frac{D_{ax}}{v} = f\left(Re_p \text{ ou } Re_i\right)$$

Où  $Re_p$  est le nombre de Reynolds de particule et  $Re_i$  est le nombre de Reynolds de pore (interstitiel).

## **II.4.2. Détermination du coefficient de dispersion axiale**

### ***II.4.2.1. Modèle de l'écoulement piston avec dispersion axiale sans terme source***

La résolution de l'équation II-19, permet la détermination du nombre de Peclet. Cette résolution dépend des conditions aux limites à l'entrée et à la sortie du réacteur. La technique expérimentale consiste à injecter au débit d'entrée un traceur. L'injection du traceur peut se faire de différentes façons :

- ✓ Injection de type impulsion avec un point de mesure,
- ✓ Injection de type échelon avec un point de mesure,
- ✓ Injection de type sinusoïdal avec un point de mesure,
- ✓ Injection de type quelconque avec deux points de mesure.

La dernière méthode ne peut pas être appliquée, car la formation d'un lit homogène est impossible en utilisant des détecteurs au sein du matelas fibreux avec le réacteur dont nous

disposons. Nous avons utilisé la deuxième méthode, car le volume mort dans les tuyaux et à la base du réacteur (convergent rempli de billes de verre sous le filtre) est très petit : 3 ml, soit environ 0,5% du volume du lit égal à 565,5 ml ; les dimensions du lit étant un diamètre de 6 cm et une hauteur de 20 cm. Ce qui permet de supposer que l'échelon réalisé est proche de parfait. La section d'étude est définie comme étant la hauteur du lit fixe. Les conditions aux limites en entrée et en sortie sont celles d'un réacteur de type clos, fermé à la dispersion en entrée et en sortie.

La distribution des temps de séjour est déterminée à partir de l'analyse des signaux de concentration d'entrée  $x(t)$  et de sortie  $y(t)$  :

$$y(t) = \int_0^t E(t) x(t - \bar{t}_s) d\bar{t}_s \quad (\text{II-24})$$

$\bar{t}_s$  est le temps séjour moyen et  $E(t)$  représente la fonction de distribution des temps de séjour. En prenant la transformée de Laplace pour l'équation (2-24) on obtient :

$$Y(s) = F(s) \cdot X(s) \quad (\text{II-25})$$

Où  $X(s)$ ,  $Y(s)$  et  $F(s)$  sont les transformées de Laplace de  $x(t)$ ,  $y(t)$  et  $E(t)$ .

$F(s)$  est la fonction de transfert du réacteur que l'on obtient en écrivant la transformée de Laplace de l'équation (II-19) :

$$D_{ax} \frac{d^2 \ell(s)}{dx^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{d\ell(s)}{dx} - s \ell(s) = 0 \quad (\text{II-26})$$

Avec  $C(t) = 0$  à  $t=0$ .

Différentes solutions sont données dans la littérature [89] selon les conditions aux limites imposées au réacteur. Les différents cas peuvent être énoncés :

1. Réacteur illimité :  $F_1(s) = \frac{1}{q} \exp\left[\frac{P_c}{2}(1-q)\right]$  et  $\bar{t}_s/\tau = 1+2/Pe$  (II-27)

2. Réacteur illimité à deux points de mesure interne(x, y) :

$$F_2(s) = \exp\left[\frac{P_c}{2}(1-q)\right] \quad (\text{II-28})$$

3. Réacteur clos :

$$F_3(s) = \frac{4q \exp\left[\frac{P_c}{2}(1-q)\right]}{(1+q)^2 - (1-q)^2 \exp[-P_c q]} \quad \text{et} \quad \bar{t}_s/\tau = 1 \quad (\text{II-29})$$

Avec  $q$  : 
$$q = \left(1 + \frac{4s \bar{t}_s}{Pe}\right)^{1/2} \quad (\text{II-30})$$

Le troisième cas correspond à la configuration utilisée pour l'expérience. Cependant, la comparaison des fonctions  $F_3(s)$  et  $F_2(s)$  montre une différence extrêmement faible, de l'ordre de 1 pour mille lorsque  $Pe > 50$ , comme le montre le tableau de valeurs II-5 suivant :

Tableau II-5 : Variation de différentes solution de  $F(s)$  en fonction de  $Pe$

s	Pe = 20			Pe = 30			Pe=100			Pe=150		
	$F_1(s)$	$F_2(s)$	$F_3(s)$									
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0,351	0,385	0,385	0,357	0,380	0,379	0,364	0,372	0,371	0,365	0,370	0,370
1,5	0,216	0,246	0,613	0,218	0,239	0,238	0,222	0,228	0,228	0,222	0,226	0,226
2	0,135	0,160	0,159	0,135	0,154	0,152	0,135	0,141	0,141	0,135	0,139	0,139
3	0,056	0,071	0,070	0,054	0,064	0,064	0,051	0,054	0,054	0,051	0,053	0,053
4	0,024	0,033	0,032	0,023	0,028	0,028	0,020	0,021	0,021	0,019	0,020	0,020
5	0,011	0,016	0,015	0,010	0,013	0,013	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,008
6	0,005	0,008	0,008	0,004	0,006	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
7	0,003	0,004	0,004	0,002	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
10	0	0,001	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Ceci nous autorise à retenir une méthode de traitement correspondant à la fonction  $F_2(s)$ , la plus simple, comme le décrit J. Comiti [72, 90].

A partir des équations (II-28) et (II-30) on obtient l'expression de la fonction de transfert :

$$F(s) = \exp \left\{ \frac{Pe}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4s \bar{t}_s}{Pe}} \right) \right\} \quad (\text{II-31})$$

#### **II.4.2.2. Méthode de détermination du nombre de Peclet du réacteur et du temps de séjour moyen**

Plusieurs méthodes ont été proposées pour estimer la valeur du coefficient de dispersion axiale et du temps de séjour moyen à partir des deux courbes enregistrées ou tracées.

Nous avons utilisé la méthode de l'analyse de Fourier et l'ajustement des courbes dans le domaine temporel, basé sur la comparaison du signal de réponse expérimental avec le signal de réponse calculé dans le domaine temporel. Cette méthode est jugée comme étant la plus précise [72, 90]. Le principe de cette méthode consiste à optimiser la fonction de transfert de telle sorte que l'écart, dans le domaine temporel, entre la courbe de sortie expérimentale et la courbe de sortie calculée soit minimal. La courbe de sortie calculée est obtenue à partir de la courbe d'entrée expérimentale et de la fonction de transfert.

En pratique, on dispose des signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  enregistrés par des détecteurs en entrée et en sortie du lit. Ces signaux sont normés :

$$C_1(t) = \frac{x(t)}{\int_0^{2T} x(t) dt} \quad (\text{II-31})$$

$$C_2(t) = \frac{y(t)}{\int_0^{2T} y(t) dt} \quad (\text{II-32})$$

Dans le cas d'un échelon de concentration de durée limitée, appliqué en entrée de réacteur,  $t = 0$  est le temps de démarrage de l'échelon d'entrée, et  $t = 2T$  est le temps nécessaire pour que le signal de sortie  $y(t)$  redevienne nul, c'est à dire après passage complet du traceur injecté.

Le signal d'entrée normalisé  $C_1(t)$  est exprimé sous la forme d'une série de Fourier :

$$C_1(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^N \left( a_n \cos \frac{nt\pi}{T} + b_n \sin \frac{nt\pi}{T} \right) \quad (\text{II-33})$$

Avec :

$$a_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_1(t) \cos \frac{nt\pi}{T} dt$$

$$b_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_1(t) \sin \frac{nt\pi}{T} dt$$

De même, le signal de sortie expérimental normalisé, est exprimé sous la forme :

$$C_2(t) = \frac{a_0^*}{2} + \sum_{n=1}^N \left( a_n^* \cos \frac{nt\pi}{T} + b_n^* \sin \frac{nt\pi}{T} \right) \quad (\text{II-34})$$

Avec :

$$a_n^* = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_2(t) \cos \frac{nt\pi}{T} dt$$

$$b_n^* = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_2(t) \sin \frac{nt\pi}{T} dt$$

Le signal de sortie calculé [ $C_2$  calculé (t)] s'obtient à partir du signal d'entrée et de la fonction de transfert du modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale. Son expression sous la forme de série de Fourier s'écrit :

$$C_2 \text{ calculé}(t) = \frac{a_0^{**}}{2} + \sum_{n=1}^N \left( a_n^{**} \cos \frac{nt\pi}{T} + b_n^{**} \sin \frac{nt\pi}{T} \right) \quad (\text{II-35})$$

Avec :

$$a_n^{**} = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_2(t) \cos \frac{nt\pi}{T} dt$$

$$b_n^{**} = \frac{1}{T} \int_0^{2T} C_2(t) \sin \frac{nt\pi}{T} dt$$

L'expression de  $C_2$  calculé s'obtient à partir de  $C_1(t)$  et de la fonction de transfert donnée par l'équation (II-13) :

$$F(s) = \frac{\int_0^{2T} C_2 \text{ calculé} \exp(-st) dt}{\int_0^{\infty} C_1 \exp(-st) dt} = \exp \left[ \frac{Pe}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4st_s}{Pe}} \right) \right] \quad (\text{II-36})$$

En posant  $s = i\omega$  avec  $\omega = \pi n/T$  et en considérant que  $C_1(t) = C_2(t) = 0$  pour  $t \geq 2T$ , on obtient :

$$F(s) = F(i\omega) = \frac{\int_0^{2T} C_2 \text{ calculé} \exp(-i\omega t) dt}{\int_0^{\infty} C_1 \exp(-i\omega t) dt} = R_n + i I_n \quad (\text{II-37})$$

En posant :

$$R_n = \exp(Y) \cos Z \quad \text{avec} \quad Y = Pe/2 - a \cos b$$

$$I_n = -\exp(Y) \sin Z \quad \text{avec} \quad Z = a \sin b$$

$$a = \left[ \left( \frac{Pe}{2} \right)^4 + (t_s s \omega Pe_H)^2 \right]^{1/4}$$

$$b = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left( \frac{4 t_s s \omega}{Pe} \right)$$

A partir des équations (II-33), (II-35) et (II-37), on tire :

$$\begin{aligned} a'_n &= R_n a_n + I_n b_n \\ b'_n &= R_n b_n - I_n a_n \end{aligned}$$

La comparaison des  $C_2$  expérimentaux et des  $C_2$  calculés a été effectuée visuellement par superposition des courbes, de manière à ce qu'en changeant les paramètres ( $Pe, \bar{t}_s$ ), on ait le meilleur ajustement entre les deux courbes. En cas de différence trop élevée, les résultats ne sont pas pris en compte.

#### II.4.3. Protocole expérimental

Nous utilisons le même dispositif expérimental pour la mesure des pertes de charge et de la dispersion axiale. La méthodologie consiste à injecter un traceur après stabilisation du pH et de la ionicité de la pâte. Celle-ci est obtenue par passage d'une solution à 2 mmol/l d'hydrogencarbonate de sodium pendant 4 h à 20°C, puis par lavage à l'eau distillée (4 h, 20°C). L'échelon de concentration en NaCl dilué (2 mmol/l) correspond à une injection de 2 à 3 min (un temps plus long étant appliqué aux faibles débits). Le traceur est injecté au même débit que l'éluant (eau) afin de limiter les perturbations introduites par le changement de la vitesse d'écoulement.

Le signal de sortie (signal conductimétrique proportionnel à la concentration en NaCl) est mesuré en continu dans l'effluent de sortie par une électrode conductimétrique à faible temps de réponse. L'enregistrement, en fonction du temps, de la variation de la concentration en NaCl permet d'obtenir la courbe de sortie expérimentale  $C_2(t)$ . Pour le traitement des résultats, la forme du signal de concentration d'entrée est corrigée pour tenir compte des faibles volumes morts dans le circuit d'injection.

L'identification à partir des courbes expérimentales ( $C_1(t)$  et  $C_2(t)$ ) des termes  $Pe_H$  et  $t_s$ , le temps de séjour moyen du fluide, permet d'en déduire  $D_{ax}$ . Un exemple de superposition des courbes de sortie, expérimentale et calculée, est présenté sur la figure II-13. Toutes les expériences ont démontré une bonne application du modèle de dispersion axiale, un signal expérimental mono-modal ayant toujours été obtenu. Cette observation recoupe celle de certains auteurs travaillant dans des gammes de vitesse superficielle faible, bien que supérieures dans la plupart des cas à celles appliquées dans cette étude. En augmentant les vitesses d'écoulement, certains auteurs [68] ont obtenu un signal déviant de la forme mono-modale prévue par le modèle, attribué au développement d'écoulements préférentiels à travers le réseau fibreux floculé.

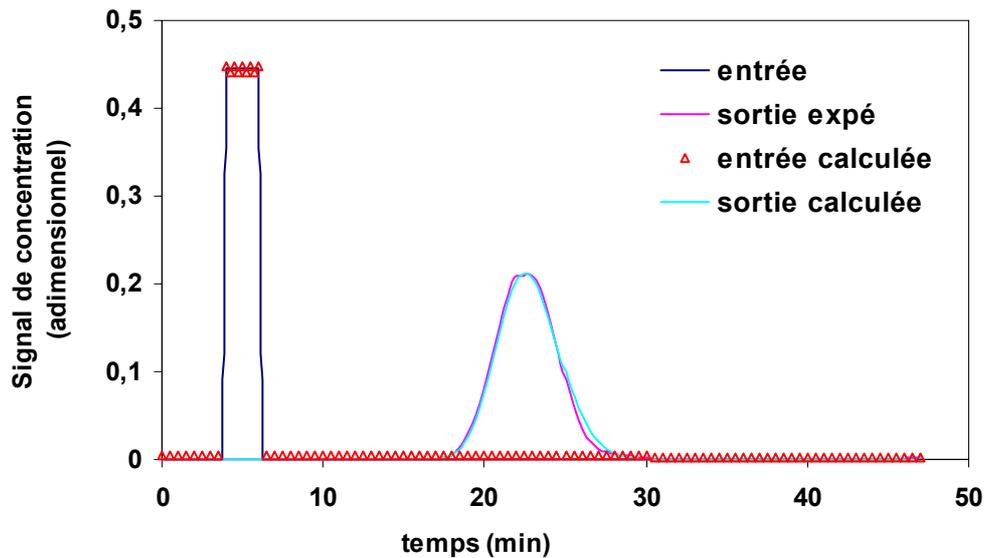


Figure II-13 : Exemple de superposition des courbes de concentration de sortie expérimentale et calculée pour la détermination de  $Pe_H$

Note 1 : échelle de temps en min ; échelle de signal : signaux adimensionnels normalisés (surface unitaire)

Note 2 : pâte de résineux type Aspa, température 18°C, consistance de lit 9%, hauteur de lit 20 cm,

Volume 565,5 ml, débit 37 ml/min,  $U_o=2,18 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ,  $\epsilon=0,805$ ,  $t_s=14,5 \text{ min}$ ,  $Pe_H=240$ ,

$D_{ax}=2,25 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

#### II.4.4. Étude du temps de séjour moyen du traceur dans les lits de fibres

L'étude par le modèle utilisé permet de déterminer le nombre de Peclet et le temps séjour moyen du traceur. Les données permettant la comparaison du temps de séjour du traceur et du temps de passage du fluide, calculé à partir du volume spécifique géométrique pour l'ensemble des essais, sont rassemblées sur la figure II-14.

Nous voyons que pour des débits élevés correspondant à des faibles temps de passage, le temps de séjour moyen est assez proche du temps de passage du fluide. Ces résultats confirment qu'à haut débit, la dispersion axiale provient de la dispersion hydrodynamique. De plus, la diffusion du traceur dans les fibres peut être négligée, car si ce phénomène devenait important, le temps de séjour moyen du traceur dans le matelas fibreux serait supérieur au temps de passage du fluide. En revanche, à faible débit (temps de passage élevé), il semble que le temps de séjour du traceur soit supérieur au temps de passage du fluide, calculé sur la base du volume hydrodynamique des fibres. Ceci démontre l'incidence de phénomènes de transfert ou d'interactions internes aux fibres.

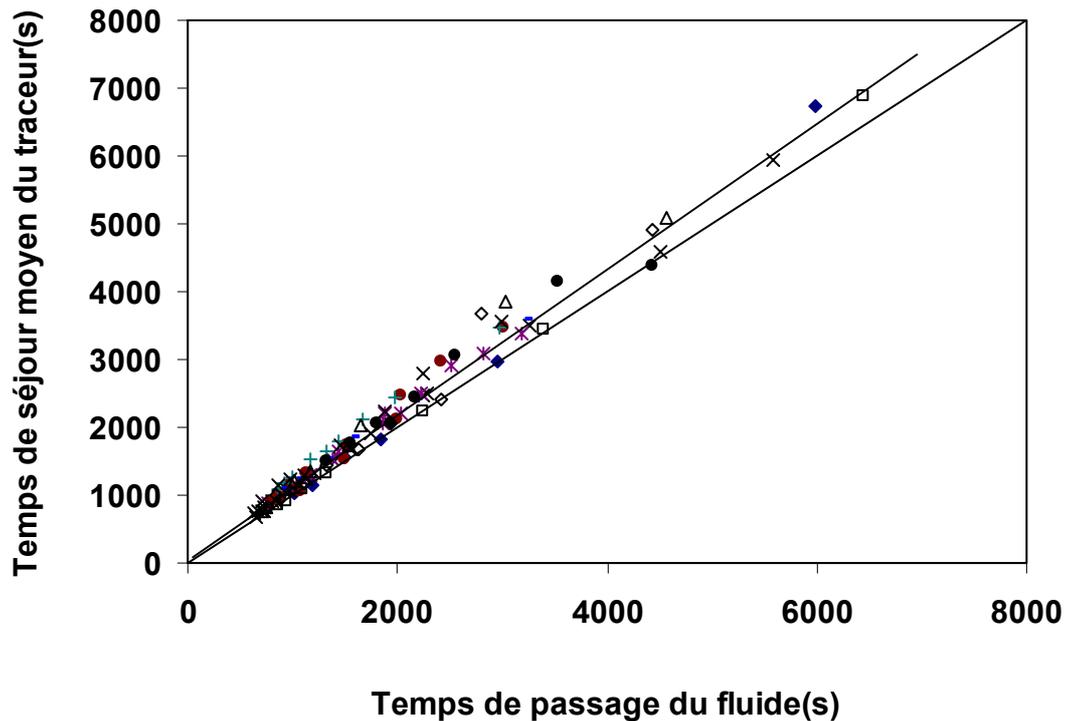


Figure II-14 : Comparaison du temps de séjour moyen et du temps de passage du fluide dans les lits fixes des différentes pâtes étudiées

Dans ce cas le traceur peut explorer la totalité du milieu poreux et la dispersion axiale est la résultante de deux phénomènes : la dispersion hydrodynamique et la diffusion. De plus, la porosité du lit calculée à partir du temps de séjour moyen devient supérieure à celle calculée à partir du volume spécifique hydrodynamique déterminé par l'appareil Pulmac, et elle tient compte du volume qu'occupe le fluide interne aux fibres.

## II.4.5. Étude de la dispersion axiale dans le lit de fibres

### II.4.5.1. Effet de la vitesse d'écoulement

Pour évaluer la dispersion axiale en fonction du débit, le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  a été corrélé à la vitesse en fût vide  $U_0$  sous la forme suivante :

$$D_{ax} = A \cdot U_0^B \quad (II-38)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau II-6.

Tableau II-6 : Dispersion axiale dans les lits de fibres papetières - Détermination des coefficients A et B

N°Essai	Type de pâte	Consistance (%)	Température (°C)	$D_{ax} = A \cdot U_0^B$	
				A	B
Essai-1	résineux	9	19	0,0006	0,91
Essai-2	résineux	9	24	0,0061	1,1
Essai-3	résineux	9	38	0,0082	1,13
Essai-4	résineux	9	48	0,0036	1,04
Essai-5	résineux	7	18	0,0007	0,94
Essai-6	résineux	7	24	0,0008	0,91
Essai-7	résineux	7	38	0,0148	1,22
Essai-8	résineux	7	44	0,001	0,93
Essai-9	résineux	5	24	0,00007	0,75
Essai-10	feuillus	7,2	18	0,0002	0,91
Essai-11	feuillus	7,2	38	0,0012	0,98
Essai-12	feuillus	8,8	18	0,00007	0,82
Essai-13	feuillus	8,8	38	0,0008	0,95
Essai-14	bagasse	10	18	0,0006	1,01
Essai-15	bagasse	10	38	0,0012	0,93

Il convient de noter que pour les fibres de bagasse (fibres courtes et peu flexibles), à partir d'une certaine vitesse ( $U_0 = 3,10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ ), la perte de charge provoque la déformation du lit fixe et il est alors impossible d'utiliser une vitesse plus élevée. L'examen des résultats met en évidence le comportement suivant : le terme B est proche de 1, traduisant l'augmentation quasi linéaire de la dispersion axiale avec le débit (figure II-15) ; le nombre de Peclet est indépendant du débit à l'exception de l'expérience réalisée avec une pâte de résineux à consistance de 5% à 24°C (essai-9), pour laquelle l'exposant B égal à 0,75 indique un plafonnement de  $D_{ax}$  lorsque  $U_0$  augmente. Le terme A n'est pas constant et varie d'un essai à l'autre en fonction de la température ou du type de fibre.

### II.4.5.2. Effet du type de fibres

La comparaison du terme  $Pe/H$  pour les résultats obtenus avec différents types de fibres (résineux, feuillus et bagasse) dans des conditions équivalentes de température et de consistance est donné dans le tableau II-7 et les figures II-15 et II-16.

Tableau II-7 : Comparaison des valeurs moyennes du nombre de Peclet obtenues pour les différents types de fibres

Résineux kraft			Feuillus kraft			Bagasse		
C (%)	Température (°C)	Pe	C (%)	Température (°C)	Pe	C (%)	Température (°C)	Pe
9	18	210	8,8	18	760	10,4	18	475
9	38	100	8,8	38	200	10,4	38	205

Nous voyons que quelle que soit la température, la dispersion est 3 à 4 fois plus importante dans le lit de fibres de résineux. Cette constatation sur l'effet de la longueur de fibre recoupe les tendances indiquées dans la littérature, observées sur des fibres de viscose [68]. On peut donc penser que les fibres plus longues conduisent à un milieu plus hétérogène créant des passages préférentiels, la création de micro-flocs ou des effets de micro-floculation entraînant des fluctuations de vitesse locale plus élevées par rapport à des fibres courtes.

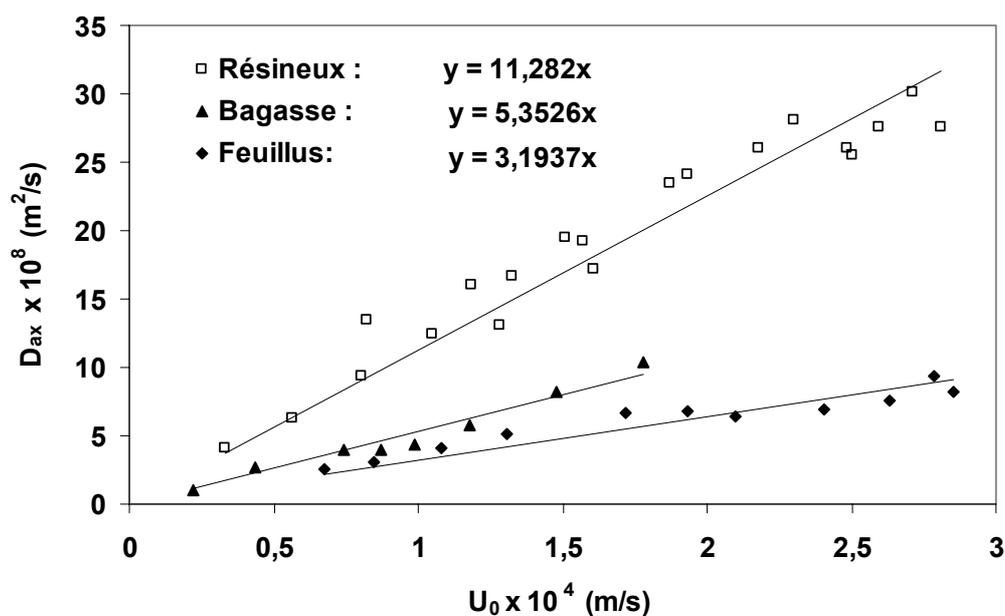


Figure II-15 : Évolution des valeurs de  $D_{ax}$  à 18°C pour les différentes pâtes

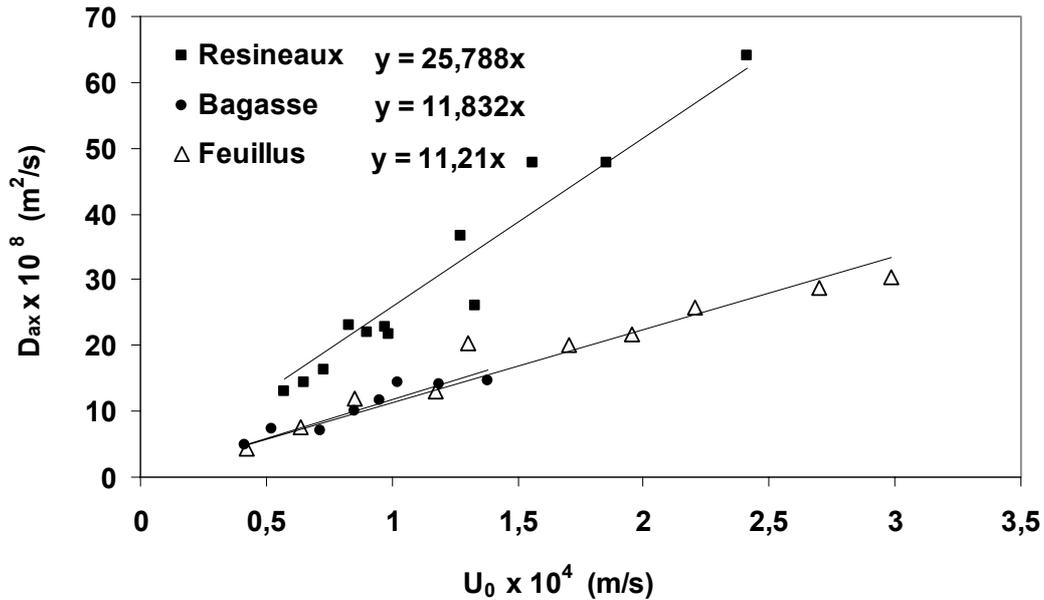


Figure II-16 : Évolution des valeurs de  $D_{ax}$  à 38°C pour les différentes pâtes

Certaines études rapportent l'importance du rapport longueur sur diamètre de particule (rapport d'aspect) conditionnant la structure du lit. Plus ce rapport est grand (plus la particule a une anisotropie marquée), plus les D.T.S. (fonction de distribution des temps de séjour) présentent des épaulements ou plusieurs maxima. Sherman [84] et Pellet [85] dans des études sur les fibres de viscose ont également constaté que la dispersion axiale augmentait avec le rapport  $l_p/d_p$ . Ils ont également montré que pour les fibres de rapport longueur/diamètre de fibre compris entre 50 et 400, la dispersion axiale est fortement influencée par la longueur de fibres. Pellet [85] a mis en évidence l'influence du rapport  $l_d/d_p$  sur la dispersion axiale. Le terme  $D_{ax}/(U_0 d_p)$  est constant pour un rapport  $l_d/d_p$  donné et croît fortement si  $l_d/d_p$  augmente. Il attribue ce phénomène à une augmentation de la distribution en taille des pores avec l'anisotropie de la particule.

Pour les fibres étudiées, les rapports d'aspect sont donnés dans le tableau II-8.

Tableau II -8 : Rapport d'aspect (longueur/diamètre) pour les différentes fibres utilisées - détermination des longueurs et largeurs moyennes effectuée sur appareil Morfi-labo à l'EFPG

Particule	Rapport d'aspect ( $l_f/d_f$ )
Pâte kraft de résineux	<b>34,1</b>
Pâte kraft de feuillus	<b>25,5</b>
<b>Pâte soude de bagasse</b>	<b>18</b>

La comparaison des fibres de feuillus et bagasse (ayant des rapports d'aspect différents mais presque les mêmes dispersions axiales) démontre que le rapport d'aspect n'explique pas à lui seul le comportement observé, et il faut certainement introduire un paramètre de flexibilité des fibres.

#### **II.4.5.3. Effet de la consistance de lit**

Les résultats obtenus pour les lits de fibres à différentes consistances sont donnés dans le tableau II-9. Il semble qu'à consistance moyenne (7 - 9%), la consistance de lit n'influence que peu la dispersion axiale. Le nombre de Peclet croît légèrement quand la consistance décroît. Sur ce point, des tendances variables sont reportées dans la littérature. Selon l'étude de Gren *et al.* [91] la consistance n'a aucun effet sur l'efficacité du lavage dans un lit de 60 mm de hauteur. Lee [92] a au contraire constaté que l'efficacité du lavage diminuait avec l'augmentation de la consistance. Toutes ces études, cependant, ont été faites dans une gamme plus élevée de vitesse d'écoulement.

Tableau II-9 : Comparaison des valeurs moyennes du nombre de Peclet obtenues pour différentes consistances de lit

Résineux kraft			Feuillus kraft		
C (%)	Température (°C)	Pe	C (%)	Température (°C)	Pe
<b>9</b>	18	210	<b>7,2</b>	18	510
<b>7</b>	18	185	<b>8,8</b>	18	755
<b>9</b>	38	100	<b>7,2</b>	38	160
<b>7</b>	38	115	<b>8,8</b>	38	205
<b>9</b>	24	100			
<b>7</b>	24	125			
<b>5</b>	24	310			
<b>9</b>	48	100			
<b>7</b>	48	115			

La relative indépendance de la dispersion axiale vis-à-vis de la consistance peut être expliquée par le fait que dans la gamme de consistance étudiée, le volume occupé par l'écoulement varie peu. Ainsi, le volume attribué à l'écoulement représente environ 90% du volume total à 5% de consistance, 83% à 10% de consistance et 75% à 14% de consistance. Le volume occupé par la fibre représente donc entre 5% et 15 % du volume total.

Dans des études sur le lavage des fibres, plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer les effets de la consistance des matelas fibreux sur la dispersion des fronts de déplacement et donc sur l'efficacité du lavage. Selon Grén *et al.* [91], la diminution de la porosité hydrodynamique avec l'augmentation de consistance pourrait être compensée par un meilleur transfert de matière au sein des fibres. Selon Trinh *et al.* [83], dans des lits de hauteur supérieure à 25 mm, l'augmentation de la consistance diminue l'efficacité de lavage, résultats attribués à des pertes de pression plus élevées contribuant à la formation de cheminements préférentiels. Cependant, ces études ont été réalisées dans des lits tassés à consistance élevée et ne s'appliquent pas aux conditions de notre étude.

#### ***II.4.5.4. Effet de la température***

Très peu d'études dans la littérature rapportent l'effet de la température sur la dispersion axiale. De plus, les évolutions reportées semblent contradictoires. Nos résultats concernant l'effet de la température sur la dispersion axiale sont donnés dans le tableau II-10.

Tableau II-10: Comparaison des valeurs moyennes du nombre de Peclet obtenues pour différentes températures

Résineux kraft			Feuillus kraft			Bagasse		
C (%)	Température (°C)	Pe	C (%)	Température (°C)	Pe	C (%)	Température (°C)	Pe
9	<b>18</b>	210	7,2	<b>18</b>	510	10,4	<b>18</b>	475
9	<b>24</b>	100	7,2	<b>38</b>	160	10,4	<b>38</b>	205
9	<b>38</b>	100	8,8	<b>18</b>	755			
9	<b>48</b>	100	8,8	<b>38</b>	200			
7	<b>18</b>	185						
7	<b>24</b>	125						
7	<b>38</b>	115						
7	<b>48</b>	110						

D'après les descriptions de Poirier *et al.* [86] et Trinh *et al.* [83], une température variant entre 30 et 50°C n'a aucun effet sur le comportement hydrodynamique du lavage des fibres par déplacement. Selon ces auteurs, la dispersion axiale dans le lavage par déplacement est décrite dans une certaine mesure par les rapports de viscosité et de densité entre le fluide

déplaçant et les fluides déplacés. Ces rapports sont alternativement commandés par la température des deux fluides. Cependant, dans notre cas, la température du fluide déplaçant est toujours la même que celle du fluide déplacé. En revanche, selon Lee [92], avec l'augmentation de la température, l'efficacité du lavage augmente. Cet effet est plus important à consistance élevée.

Notre étude semble révéler, au contraire, que la température semble être un facteur prépondérant, et ce plus particulièrement dans le cas des pâtes à fibres courtes présentant une dispersion axiale faible.

Cette constatation recoupe la variation également importante observée sur les valeurs de perméabilité de lit, corroborant ainsi l'hypothèse d'une augmentation assez significative avec la température des phénomènes d'écoulement préférentiel au sein de la structure du lit.

#### II.4.6. Calcul de la diffusion moléculaire

Afin de vérifier l'effet de la température sur la diffusion moléculaire du traceur, nous allons calculer la diffusivité d'une solution très diluée de NaCl dans l'eau à différentes températures. Pour cela, nous utilisons la formule de Nernst-Einstein basée sur les mobilités ioniques de paires d'ions :

$$D_{\text{NaCl/eau}} = 8,93 \times 10^{-10} T \frac{1/Z_A + 1/Z_B}{1/\lambda_A + 1/\lambda_B} \quad (\text{II-39})$$

$D_{\text{NaCl/eau}}$  : diffusivité ou coefficient de diffusion moléculaire en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$Z$  : valeur absolue de la charge de l'ion (pour  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  égale à 1)

$T$  : température (K)

$\lambda$  : conductivité équivalente limite, exprimée en  $\text{S}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$

Les valeurs des conductivités équivalentes limites  $\lambda$  pour les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  à la température  $\theta(^{\circ}\text{C})$  sont égales à :

$$\text{Ion Na}^+ : \lambda_{\text{Na}^+} = 50,1 + 1,092(\theta - 25) + 4,72 \times 10^{-3}(\theta - 25)^2 - 1,15 \times 10^{-5}(\theta - 25)^3$$

$$\text{Ion Cl}^- : \lambda_{\text{Cl}^-} = 76,35 + 1,54(\theta - 25) + 4,65 \times 10^{-3}(\theta - 25)^2 - 1,28 \times 10^{-5}(\theta - 25)^3$$

Les résultats de diffusivité sont calculés dans le tableau II-11.

Tableau II-11 : Diffusivités aqueuses de NaCl à différentes températures (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$\theta$ (°C)	$\lambda_{\text{Na}^+} \times 10^4$ ( $\text{S}^{-1}.\text{m}^2.\text{eq}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{Cl}^-} \times 10^4$ ( $\text{S}^{-1}.\text{m}^2.\text{eq}^{-1}$ )	$D_{\text{NaCl/eau}}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
18	42,69	65,80	$1,4.10^{-9}$
24	49,01	74,81	$1,6.10^{-9}$
38	65,07	97,13	$2,2.10^{-9}$
44	72,47	107,20	$2,5.10^{-9}$

Ces résultats montrent que le coefficient de diffusion augmente d'environ 80% entre 18°C et 44°C. Cependant, cette évolution semble en général plus faible que l'augmentation de  $D_{\text{ax}}$ . Ce qui indique que la variation de la diffusivité du soluté avec la température contribue en partie seulement à l'augmentation de la dispersion axiale.

De manière générale, les études relatant peu ou pas d'effet de la température ont été réalisées à vitesse de fluide plus grande et sur des lits fibreux peu épais. Ainsi, il semblerait qu'un effet plus important de la température soit révélé à vitesse lente de fluide. Dans ces conditions, la diffusion moléculaire interviendrait pour une plus large part à la dispersion. Un tel résultat est important dans l'optique de prédire le comportement des réactions fibres/liqueur effectuées à des températures variables, lesquelles sont imposées par les vitesses de réaction chimique.

#### II.4.7. Détermination de la dispersion axiale avec un traceur non ionique

Le fait d'avoir utilisé un traceur ionique (NaCl) n'exclut pas les interactions électrostatiques possibles au sein des fibres, porteuses de groupements carboxyliques ionisés à pH neutre ; ceci en dépit des précautions utilisées (stabilisation du pH et de la force ionique). En effet, il semble intéressant de savoir si une petite molécule comme NaCl occupe la totalité ou une partie seulement de la porosité des fibres, ou bien seulement le volume interstitiel du lit.

Dans cette optique, des essais ont été réalisés sur la pâte kraft de résineux en utilisant du glucose et du dextran 2000 comme traceur. Ces molécules sont non ioniques et donc sans interaction électrocinétique avec les fibres. Le glucose est la plus petite molécule avec un diamètre moléculaire de 8 Å, et peut accéder à la plupart des pores dans la paroi des fibres [88], [96], alors que le dextran avec un diamètre moléculaire d'environ 560 Å est presque complètement exclu. Le dispositif utilisé est le même qu'avec le traceur ionique mais la concentration du traceur à la sortie de réacteur est mesuré par raccordement d'un réfractomètre chromatographique. L'emploi de ce type de matériel procure une grande précision de mesure. Le prélèvement est effectué immédiatement en sortie de lit et raccordé à

une pompe chromatographique puis au réfractomètre à l'aide de tubes chromatographiques de faibles diamètres. Ce dispositif permet d'obtenir des volumes morts très faibles (temps de passage de quelques secondes) et par conséquent, d'observer les concentrations en traceur quasiment sans retard ni dispersion par rapport à la sortie du lit fixe.

#### II.4.7.1. Comparaison de temps de séjour moyens pour différentes molécules de traceur

Les valeurs de nombre de Peclet et de temps de séjour moyen ont été déterminées pour les différents traceurs sur des lits fixes formés dans les mêmes conditions. Les résultats de la figure (II-17) montrent qu'à débit identique, le temps de séjour moyen des différents traceurs suit l'ordre suivant : NaCl > glucose > dextran.

Le volume total accessible pour les différentes molécules de traceur, calculé à partir du temps de séjour, est présenté dans le tableau II-12.

La faible différence entre glucose et NaCl montre que l'absorption des ions  $\text{Na}^+$  par les parois des fibres est négligeable. En effet, le passage préalable d'une solution de  $\text{NaHCO}_3$  permet la neutralisation complète des groupements ionisables de la matrice et empêche les phénomènes d'échange d'ions avec NaCl.

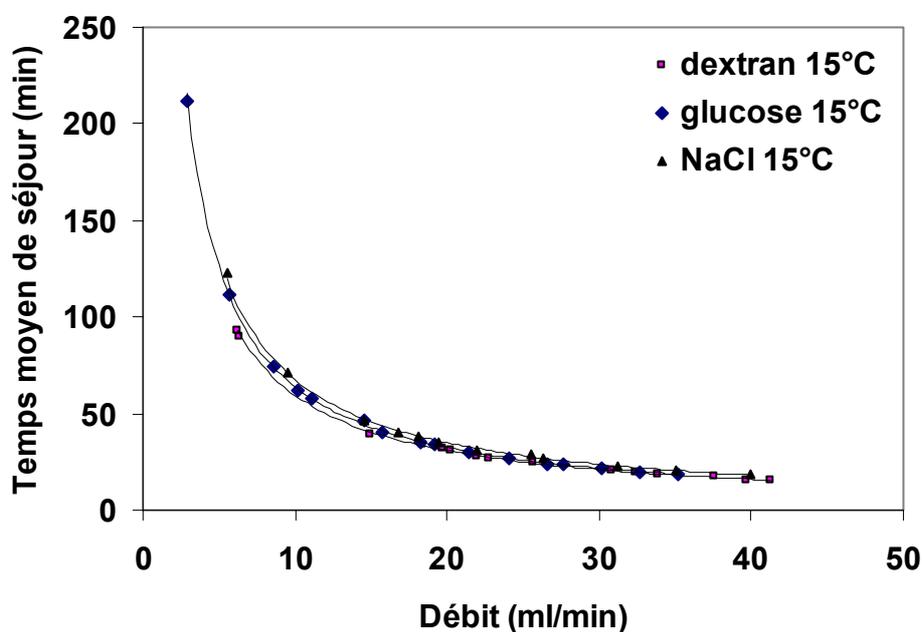


Figure II-17 : Temps de séjour moyen pour différents traceurs (pâte kraft de résineux, consistance de lit 9%, masse sèche de pâte 50,8 g, température 15°C).

Tableau II-12 : Volume total accessible pour différentes molécules de traceur (pâte kraft résineux, consistance de lit 9%, masse sèche de pâte 50,8 g, température 15°C).

Traceur	NaCl	Glucose	Dextran
Volume total accessible (ml)	607,3	605,7	525,5

La détermination du volume de pore dans les fibres est basée sur le principe de la chromatographie d'exclusion stérique inverse. Le principe est l'injection d'une série de molécules ou de polymères de différentes tailles moléculaires. Les injections sont faites séparément dans le liquide d'élution. La différence des temps d'élution avec une molécule exclue est enregistrée, et ceci donne accès au volume total des pores accessibles pour une molécule donnée. Le volume total des pores accessibles pour le glucose et NaCl (par rapport au dextran) est 1,57 ml/g de pâte et 1,61 ml/g de pâte, respectivement. En général, le volume total des pores accessibles par l'eau est de l'ordre de 1,1 à 1,7 ml/g de pâte [97]. Stone *et al.* [98] ont donné 1,5 ml/g, Ali [76] 1,4 ml/g pour la pâte kraft de résineux. Il convient de noter que dans notre étude, la valeur du volume accessible déterminé est très sensible à chaque point de mesure, notamment à faible débit. Cet effet pourrait être attribué à la faible concentration de la pâte, le volume total occupé par celle-ci étant de moins de 10% du volume total du milieu.

Le volume total accessible pour chaque traceur est indépendant de la température (figures II-18 et II-19).

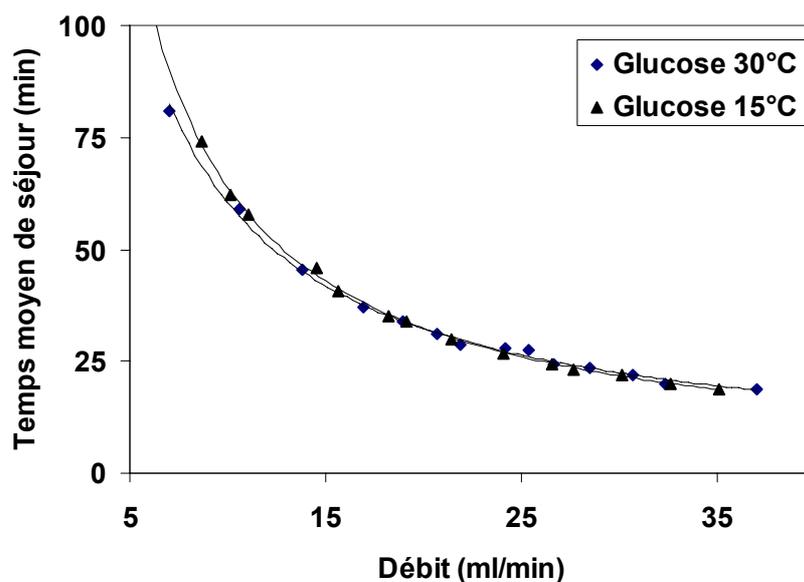


Figure II-18 : Volume total accessible au glucose à 15°C et à 30°C (pâte kraft de résineux, consistance de lit 9%, masse sèche de pâte 50,8 g).

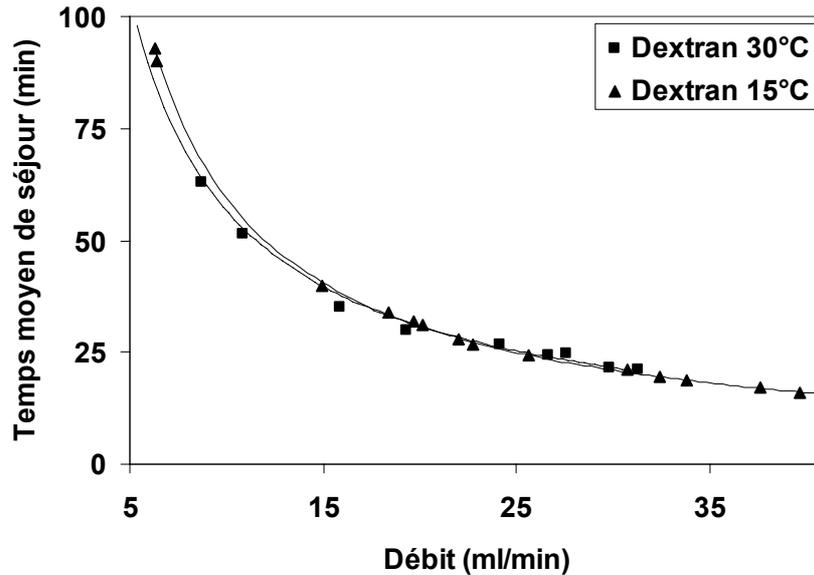


Figure II-19 : Volume total accessible au dextran à 15°C et à 30°C (pâte kraft de résineux, consistance de lit 9%, masse sèche de pâte 50,8 g).

#### II.4.7.2. Étude de la dispersion axiale avec un traceur non ionique

Les valeurs du nombre de Peclet pour le glucose et le dextran ont été déterminées à deux températures : 15°C et 30°C (tableau II-12). A faible température, le nombre de Peclet du dextran est plus faible que celui du glucose et de NaCl. Avec l'augmentation de la température, le nombre de Peclet pour le dextran ne change pas mais pour le NaCl et le glucose, il diminue en atteignant une valeur proche de celle du dextran.

Tableau II-12 : Valeurs du nombre de Peclet pour différents traceurs à différentes températures

	15°C	30°C
glucose	181	118
dextran	97,6	102,7
NaCl	209 (à 19°C)	101 (à 38°C)

A partir de ces valeurs, le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  en lit de fibres de résineux a été déterminé pour les traceurs non ioniques. Les résultats sont présentés dans la figure II-20 et comparés à ceux obtenus avec NaCl.

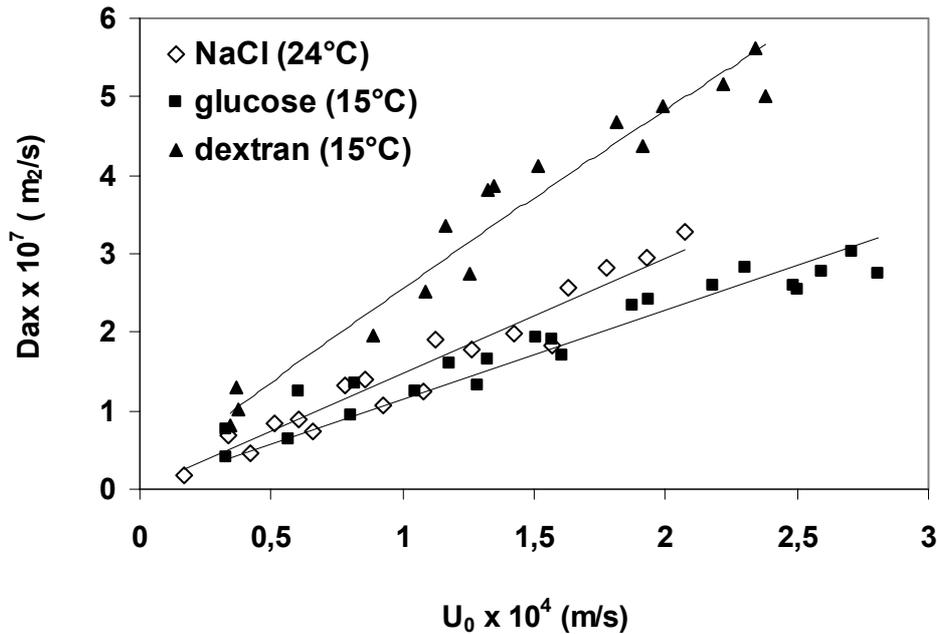


Figure II-20 : Évolution de  $D_{ax}$  pour différents traceurs en fonction de la vitesse du fluide (pâte kraft résineux, consistance de lit 9%, masse sèche de pâte 50,8 g)

Ces résultats montrent que la dispersion axiale pour le glucose est faible par rapport au dextran et relativement proche de NaCl. Ceci indique que l'écoulement d'un composé de faible taille moléculaire est plus homogène que l'écoulement d'une grosse molécule. En effet le glucose pénètre et migre à l'intérieur des fibres par diffusion. En revanche, le dextran est exclu de l'intérieur des fibres et son passage au sein du lit s'effectue dans le volume inter-fibres par l'écoulement, où l'effet de dispersion des trajets et de fluctuation des vitesses est plus important.

A l'instar de NaCl, la dispersion axiale du glucose augmente avec la température alors qu'elle n'augmente pas pour le dextran. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la diffusion moléculaire pour le glucose. Dans le cas du dextran, la dispersion axiale étant due à l'écoulement, les effets sont moindres car ils dépendent en écoulement laminaire de la racine carrée du Reynolds (donc de la viscosité du fluide qui varie peu entre 15 et 30°C), et du rapport viscosité cinématique/diffusivité (nombre de Schmidt) à un exposant de 1/3.

#### II.4.8. Comparaison avec des travaux antérieurs

Nous avons résumé dans le tableau II-13 les résultats obtenus par différents auteurs concernant la détermination de la dispersion dans les matelas fibreux. Une partie de ce tableau a été extrait du travail de Mauret [87]. Afin de pouvoir comparer les résultats de

différents études, on calcule la longueur caractéristique de la dispersion ( $l_d$ ) pour plusieurs travaux, sachant que :

$$l_d = \frac{D_{ax}}{U^*} = \frac{H}{Pe_H} \quad (\text{II-40})$$

$$\alpha = \frac{l_d}{d_f} \quad (\text{II-41})$$

On remarque au vu du résumé de ces différents travaux, qu'il existe une grande dispersion dans les résultats obtenus par les différents auteurs, même dans le cas des lits fixes de particules sphériques, pour des conditions opératoires identiques [72].

Selon van Heiningen et Ali [76], l'origine de cette dispersion est l'utilisation d'un nouveau matelas pour chaque expérience. Dans ce cas, l'effet de la formation du matelas fibreux reste un paramètre non contrôlable.

Les études de Sherman [84] confirment également l'importance de la formation du lit, comme le montrent les expériences sur deux lits différents de fibre de dacron qui ont donné des coefficients de dispersion axiale différant d'un facteur 3. Sherman obtient des dispersions jusqu'à 100 fois supérieures à celles obtenues dans des lits de billes pour les mêmes diamètres de particules.

Tableau II-13 : comparaison de la dispersion axiale dans les lits de fibres - Calcul de la longueur caractéristique de dispersion  $l_d$  (\* :  $\alpha$  est calculé en supposant  $d_f = 40 \mu\text{m}$ )

auteurs	Conditions expérimentales	$H/Pe_H = l_d$ (m)	$\alpha = l_d/d_f$
Poirier [86] et Trinh [83]	$2,5 < H < 8,5 \text{ cm}$ $1,5 \cdot 10^{-4} < U_0 < 9 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ 3% < consistance < 15% pâte kraft écrue de résineux	$1,3 \cdot 10^{-3}$ à $8,3 \cdot 10^{-3}$	32,5 à 208*
Grahs [93, 95]	$10 < H < 17 \text{ cm}$ $1,7 \cdot 10^{-4} < U_0 < 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ 6% < consistance < 10% pâte kraft écrue de résineux	$4,4 \cdot 10^{-4}$ à $1,0 \cdot 10^{-3}$	11 à 25*
Jarvelainen et Ahonen Cité par [68]	$5 < H < 11 \text{ cm}$ $3,8 \cdot 10^{-4} < U_0 < 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ 3% < consistance < 15% pâte kraft de résineux	$9,8 \cdot 10^{-4}$ à $1,25 \cdot 10^{-2}$	24,5 à 313*
Sherman [84] et Pellet [85]	$3 < H < 8 \text{ cm}$ $2,0 \cdot 10^{-4} < U_0 < 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ $0,7 < \varepsilon < 0,9$ fibre de viscose/de dacron	$3,0 \cdot 10^{-4}$ à $1,3 \cdot 10^{-3}$ pour $d_f$ variant de 16 à 122 $\mu\text{m}$	4 à 8
Ali et van Heiningen [76]	$2 < H < 6 \text{ cm}$ $2,0 \cdot 10^{-4} < U_0 < 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ consistance=10% pâte kraft écrue de résineux	$5,6 \cdot 10^{-4}$ à $1,56 \cdot 10^{-3}$ traceur glucose $1,3 \cdot 10^{-3}$ à $2,4 \cdot 10^{-3}$ traceur dextran	21,1 à 58,8 49,9 à 89,5
Z. Li <i>et al.</i> [78]	$2 < H < 4 \text{ cm}$ $3,8 \cdot 10^{-4} < U_0 < 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ consistance = 10% pâte mécanique de résineux	$7,1 \cdot 10^{-4}$	17,85
Mauret <i>et al.</i> [68,87]	$3,4 < H < 5,25 \text{ cm}$ $2,4 \cdot 10^{-4} < U_0 < 3,88 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ $0,67 < \varepsilon < 0,82$ fibre de viscose 20dtex	$7,3 \cdot 10^{-4}$ à $7,1 \cdot 10^{-3}$ pour $d_f = 50 \mu\text{m}$	14,6 à 142
	$H = 3,4 \text{ cm}$ $2,4 \cdot 10^{-4} < U_0 < 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ pâte kraft écrue de résineux	défloculée : $5,4 \cdot 10^{-3}$ floculée : $2,6 \cdot 10^{-3}$ à $5,25 \cdot 10^{-3}$	135* 13 à 65*
Nos résultats	$H = 20 \text{ cm}$ $3 \cdot 10^{-5} < U_0 < 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ pâte kraft écrue de résineux Consistance= 9%	18°C : $1,3 \cdot 10^{-3}$ 24°C : $3,2 \cdot 10^{-3}$ 38°C : $3,2 \cdot 10^{-3}$ 48°C : $3,1 \cdot 10^{-3}$	19,3 83,6 83,6 80,4
	$H = 20 \text{ cm}$ $3 \cdot 10^{-5} < U_0 < 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ pâte kraft écrue de résineux Consistance= 7 %	18°C : $1,4 \cdot 10^{-3}$ 24°C : $2,2 \cdot 10^{-3}$ 38°C : $2,4 \cdot 10^{-3}$ 48°C : $2,6 \cdot 10^{-3}$	26,9 42,6 47,1 49,3
	$H = 20 \text{ cm}$ $4,4 \cdot 10^{-5} < U_0 < 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ pâte écrue de feuillus 7,2% < Consistance < 8,8 %	18°C : $4,5 \cdot 10^{-4}$ 38°C : $1,6 \cdot 10^{-3}$ 18 °C : $3,5 \cdot 10^{-4}$ 38 °C : $1,3 \cdot 10^{-3}$	8,9 31,1 8,7 31,7
	$H = 20 \text{ cm}$ $2,1 \cdot 10^{-5} < U_0 < 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ pâte écrue de bagasse Consistance= 10 %	18°C : $6,1 \cdot 10^{-4}$ 38 °C : $1,5 \cdot 10^{-3}$	11,8 28,2

Trinh *et al.* [83] recense quatre paramètres principaux sur la dispersion axiale :

- la vitesse de circulation du fluide,
- l'épaisseur du matelas fibreux,
- la consistance du matelas,
- la température.

Les résultats obtenus par différents auteurs sur l'importance et le sens de variation de ces paramètres sont divergents. Ainsi, les diverses études ont conclu que l'augmentation de la vitesse de déplacement de fluide n'a aucun effet [91, 92], ou un effet positif [93], ou un effet négatif [94] sur l'efficacité de lavage. Certains auteurs ont montré qu'une consistance plus élevée de lit a un effet légèrement positif [94], alors que d'autres ont affirmé que c'est un facteur dominant [92] concernant l'efficacité de lavage. Enfin, l'effet favorable d'une plus grande épaisseur de lit sur l'efficacité de lavage est le seul qui n'a pas été contredit [83].

Il y a plusieurs raisons pour expliquer ces contradictions :

- En premier lieu, les paramètres principaux présentent des relations complexes avec l'efficacité de lavage. L'effet des variations d'un paramètre dépendra de la valeur des trois autres paramètres principaux.
- En second lieu, l'efficacité du lavage par déplacement est évaluée à partir de différents paramètres.
- Enfin, l'utilisation de pâtes et de techniques expérimentales différentes peut également mener à une dispersion des résultats.

En se basant sur un plan d'expériences, ces auteurs ont montré que les paramètres étaient des variables liées. La relation entre le nombre de Peclet basé sur la hauteur de li H et les quatre paramètres principaux est représentée dans l'équation suivante :

$$Pe_H = - 43,08 + 17,90.H + 3,12.C + 219,67.U_0 - 0,58.H.C - 27,32.C.U_0 - 0,91.H^2$$

C : Consistance du matelas fibreux exprimée en pourcentage ( $3 < C < 17\%$ )

$U_0$  : Vitesse du fluide en fût vide en  $cm.s^{-1}$  ( $0,01 < U_0 < 0,08 cm.s^{-1}$ )

H : Épaisseur du milieu poreux exprimé en cm ( $2,5 < H < 8,5 cm$ )

Ils ont établi une relation entre le nombre de Peclet et l'efficacité du lavage. Cette relation montre que l'efficacité de lavage par déplacement est très sensible à la réduction du nombre de Peclet ; ainsi, un nombre de Peclet compris entre 2 et 20 correspond à une efficacité de lavage comprise entre 70 et 88%. Au delà de  $Pe = 20$ , l'efficacité du lavage croît très lentement.

Ainsi, pour un lit à consistance inférieure ou égale à 10% avec une hauteur de plus de 4,3 cm, et quelles que soient les vitesses superficielles, un nombre de Peclet supérieur à 20 correspond à une efficacité de lavage supérieure à 88%. Dans ce travail, la longueur de dispersion définie par l'équation II-40 est minimale ( $l_d = 0,109$  cm) pour une épaisseur de lit de 2,5 cm, une vitesse de  $0,01 \text{ cm.s}^{-1}$  et une consistance de 17%. A partir d'une épaisseur de 4 cm, la plus petite longueur de dispersion est obtenue pour des fortes vitesses et des faibles consistances. Pour les consistances moyennes (7 - 11%) la valeur optimale de l'épaisseur varie de 3 à 4,5 cm et l'effet de la vitesse est réduit. Pour la consistance de 8%, la longueur de dispersion ne dépend pas de la vitesse superficielle, et ceci quelle que soit la valeur de l'épaisseur.

La comparaison des résultats obtenus montre que l'ordre de grandeur de nos résultats est comparable avec ceux de la littérature. Cependant, nous avons mis en évidence l'effet de la température, paramètre assez peu étudié et dont l'influence, au vu de nos résultats, se révèle sans ambiguïté. On peut mettre en parallèle l'intensité de la dispersion axiale et la valeur de la perte de charge, qui correspond à l'énergie dissipée par le fluide au passage du lit. Nos résultats montrent en effet qu'à l'instar de la dispersion axiale, la perte de charge augmente avec la température. On peut dire que la dispersion est liée à la perte de charge et donc à la dissipation d'énergie. En général, la dispersion décroît lorsque la température diminue, c'est-à-dire pour une valeur plus faible d'énergie dissipée par l'écoulement.

## **II. 5. Conclusion**

Nous avons étudié des comportements hydrodynamiques de matelas fibreux constitués par différents types de fibres cellulosiques papetières de hauteur de 20 cm, formés par filtration d'une suspension de fibres non désaérée. Il faut souligner que les matelas fibreux sont des milieux poreux très particuliers, puisqu'ils ont la propriété de s'organiser en lits fixes jusqu'à des porosités voisines de 0,99. En outre, la compressibilité des matelas peut rendre délicate la mise en œuvre expérimentale.

Après plusieurs essais nous avons développé une méthode permettant la formation de matelas reproductibles par filtration. Compte tenu du caractère compressible des matelas soumis à de fortes pertes de charge à moyenne consistance, nous avons travaillé à très faible vitesse d'écoulement. L'étude bibliographique montre la validité de la loi de Darcy pour déterminer la perméabilité de ces milieux dans ces conditions d'écoulement.

L'évaluation de la qualité de la formation des lits fixes par mesure des pertes de charge et calcul de la perméabilité par la loi de Darcy, montre que la reproductibilité de la perméabilité est bonne et les écarts observés sur les valeurs de perméabilité pour des lits fixes formés dans des conditions identiques ne dépassent pas 8%, et sont généralement inférieurs à 4 - 5%.

La comparaison de différentes pâtes montre que la perméabilité du matelas poreux dépendait du rapport d'aspect des fibres. Plus le rapport croît, plus la perméabilité augmente. Pour les fibres les plus longues, le milieu poreux est moins homogène, ce qui se traduit par une augmentation de la perméabilité. Cependant, la comparaison des fibres de feuillus et de bagasse montre que le rapport d'aspect n'est pas le seul paramètre dans le comportement d'écoulement à travers de matelas fibreux. Par ailleurs, une consistance plus élevée augmente la perte de charge. Cependant, il est difficile de dépasser une consistance de 11% en maintenant suffisamment homogène la formation de lits de 20 cm d'épaisseur par notre méthode de formation des lits.

Il est apparu que la température joue un rôle particulièrement important sur la perméabilité et nous avons attribué ce phénomène à une modification de la structure du matelas, ou à un changement de la porosité effective du milieu poreux. En général, une perte de charge faible est obtenue à faible consistance, température et vitesse du fluide.

La mesure du coefficient de dispersion axiale montre que celui-ci dépend linéairement de la vitesse du fluide, de la température et des dimensions des fibres.

À faible vitesse d'écoulement, l'homogénéité du fluide peut ne pas être assurée. Le fluide sera piégé dans des zones stagnantes ou à circulation très lente. Une vitesse de fluide très élevée provoque une forte perte de charge, ce qui conduit à la création de cheminements préférentiels. Entre les deux, un domaine optimal de vitesse avec un optimum de perte de pression semble exister pour lequel la dispersion axiale reste minimale.

La consistance du matelas n'influence pas la dispersion axiale de façon significative donc une consistance voisine de 9 - 10% semble la consistance optimale pour laquelle la formation d'un lit homogène est assurée.

A température élevée, la perte de charge est élevée et conduit à une augmentation de la dispersion axiale, effet dans lequel l'augmentation de la diffusivité du soluté joue

probablement un rôle partiel, compte tenu des faibles vitesses de fluide. Par ailleurs, l'utilisation d'un traceur exclu des fibres, le dextran, permet de bien distinguer l'effet de dispersion par écoulement, peu sensible à la température, de l'effet de diffusion dans les pores des fibres accessibles aux petites molécules (glucose et NaCl).

La comparaison des différentes fibres montre que la dimension des fibres joue un rôle très important dans l'hydrodynamique du matelas fibreux. Pour un rapport longueur/diamètre élevé, l'anisotropie des particules croît ainsi que la distribution en taille du diamètre des pores dans le lit. Ceci se traduit par une perméabilité supérieure et une augmentation de la dispersion axiale.

Pour conclure vis à vis de la délignification, qui dans notre cas sera étudiée au prochain chapitre sur une pâte de résineux dans des lits fixes de même géométrie, il semble qu'une vitesse de fluide voisine de 20 ml/min, une consistance voisine de 10% et une température faible permettent d'obtenir une efficacité maximale vis à vis de la dispersion axiale.

### *Chapitre III*

*Étude de la délignification de la pâte kraft de résineux en réacteur à  
lit fixe et à déplacement de liqueur*

### III.1. Introduction

Au cours de la délignification par le dioxyde de chlore, il a été vu que les noyaux aromatiques phénoliques réagissaient très rapidement, les produits réactionnels s'accumulant dans le milieu. Au terme de cette étape rapide, la délignification se poursuit par l'attaque des unités non phénoliques et les réactions des produits formés au cours des premières réactions. Dans le premier chapitre, nous avons vu que l'efficacité de la délignification diminuait rapidement après réaction des noyaux phénoliques. La perte en réactif due à la suroxydation des produits organiques dans le milieu détermine pour une large part l'efficacité de la délignification globale en système batch [10, 53].

L'ensemble de ces considérations, ainsi que l'apport récent de nouvelles connaissances en terme de comportements hydrodynamiques des lits fixes de fibres conduisent à envisager la reprise d'études sur les systèmes de délignification en réacteur à déplacement de liqueur, dont la principale caractéristique est la capacité de séparation des produits de réaction par entraînement dans le flux de liqueur en aval de la zone réactionnelle.

Afin de limiter les réactions entre le dioxyde de chlore et les produits réactionnels, deux solutions peuvent être envisagées : la première serait l'utilisation d'une petite charge en dioxyde de chlore, équivalente à la quantité rapidement consommée par les noyaux phénoliques de la lignine. L'application de ce concept en séquence multiple (mini-stades (DE) consécutifs, entrecoupés de lavages intermédiaires après le stade E) a permis d'obtenir un gain très important, d'environ 25 % de réactif [53, 59, 99]. La deuxième solution serait l'utilisation d'un lit fixe à percolation de liqueur à travers les fibres, permettant l'élimination des produits réactionnels dans le flux aval. Il est donc possible d'espérer améliorer l'efficacité de délignification, car les réactions du dioxyde sont consécutives, et de ce fait, l'élimination des produits réactionnels formés par entraînement dans le flux aval empêche leur réaction ultérieure.

La délignification classique par le dioxyde de chlore utilise des mélangeurs (mixers) à moyenne consistance de pâte (8-15%) permettant un contact homogène entre le dioxyde de chlore et la suspension de pâte. Celle-ci passe ensuite dans une tour durant un temps de séjour moyen de 45 minutes, temps au cours duquel les fibres ne sont pas soumises à un mouvement relatif par rapport à la liqueur. Les transferts sont alors principalement dus à la diffusion dans la liqueur entre les fibres (flocs) et dans la paroi interne des fibres.

En 1962, Rapson *et al.* [100] ont présenté pour la première fois à l'échelle du laboratoire le concept de blanchiment par déplacement de liqueur ou « blanchiment dynamique ». Dans ce concept le passage d'une solution de blanchiment est forcé à travers un lit de fibres. Les

résultats montrent une augmentation de la blancheur par rapport système batch. Ce type de contact est également utilisé dans le lavage de pâte par déplacement. Les réactifs et les produits réactionnels sont déplacés par écoulement de liqueur de lavage à travers le lit de fibres. D'autres études ont également indiqué un avantage énergétique du mouvement relatif, permettant une délignification à température plus basse [101].

En 1975, la première installation industrielle de ce type de blanchiment est montée sur le site de Temple-Eastex Inc. à Evadale au Texas. Dans cette installation, reprenant le principe du lavage des pâtes par déplacement, quatre diffuseurs de blanchiment de pâte ont été placés en série dans une tour unique après un stade de chloration classique (CEDED).

Cependant, dans les installations plus récentes, l'utilisation d'une seule tour a été abandonnée et cela pour plusieurs raisons : manque de contrôle du temps de séjour, conditions chimiques trop rigoureuses pour les parties métalliques des éléments installés, forte consommation en produits chimiques, et finalement, l'impossibilité d'utiliser un mélangeur haute intensité lors des mélanges réactif - pâte [102].

Le principe du blanchiment par déplacement est présenté sur la figure III-1. Il est similaire au blanchiment batch classique par le séquençage des stades, la pâte circulant du bas vers le haut de la tour. La figure III-1 montre que trois étapes séparées peuvent être distinguées dans un blanchiment par déplacement :

- une première zone dynamique où le réactif est injecté à travers la suspension de pâte en mouvement ; le mouvement liqueur-fibre est relatif, et le surplus liquide introduit déplace la liqueur de blanchiment éliminée du stade précédent
- une seconde zone statique où la liqueur et la pâte montent à co-courant sans mouvement relatif jusqu'à la zone suivante de déplacement,
- une troisième zone dynamique où les produits réactionnels sont déplacés par la liqueur du stade suivant ou par une liqueur de lavage.

Les principaux avantages du blanchiment par déplacement par rapport au blanchiment batch sont, d'une part, l'absence de lavage entre les différents stades, et d'autre part, la durée réduite du blanchiment, de l'ordre de quelques minutes seulement (incluant la zone statique). Ainsi, les économies à réaliser sur le coût des investissements, l'énergie, l'eau, la vapeur et enfin la diminution des volumes d'effluents sont importantes [103].

La blancheur élevée obtenue est attribuée à l'augmentation du coefficient de transfert de matière à la surface des fibres en raison de la réduction de l'épaisseur du film liquide

entourant les fibres [100, 103], et également au déplacement continu et rapide des produits de réaction à l'extérieur de la fibre par l'écoulement (effet de lessivage) [104].

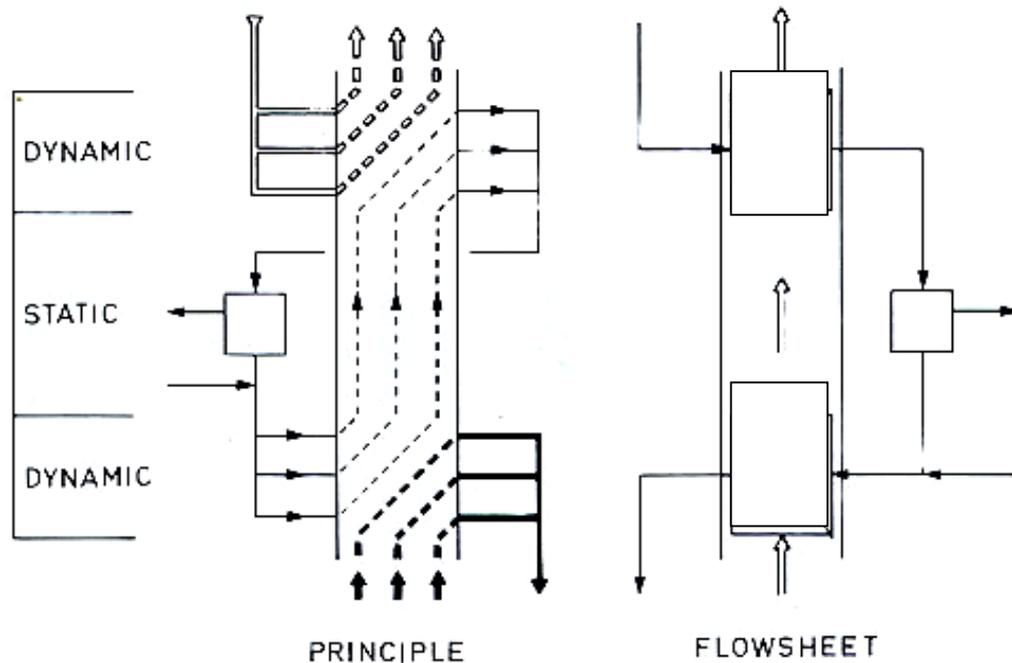


Figure III-1 : Le principe du blanchiment par déplacement

Les avantages des systèmes à déplacement ne se retrouvent pas en système batch, où l'efficacité de délignification diminue au fur à mesure de l'avancement de la réaction, et devient très lente au-delà d'un certain taux de délignification, avec une consommation en réactif très élevée.

Dans la partie qui suit, nous aborderons de manière plus détaillée les hypothèses qui peuvent expliquer l'origine de la plus faible réactivité des fibres, celles-ci pouvant être à priori de nature chimique (diminution de la réactivité), ou de nature physique (cinétique de transfert des espèces réactionnelles).

### III.2. Étapes limitantes de la réaction du dioxyde de chlore avec la pâte

Les étapes limitantes dans le blanchiment de la pâte peuvent être de nature physique ou chimique. La limitation physique peut être attribuée à la rapidité des transferts en phase liquide, soit par convection (ou diffusion en cas de phase stagnante) dans la couche liquide externe aux fibres, soit par diffusion dans la paroi interne des fibres, jusqu'aux sites réactionnels.

### **III.2.1. Etape limitante externe :**

Au cours du blanchiment batch, si le mélange entre les produits chimiques et la pâte n'est pas effectué de façon homogène, la résistance au transfert de matière est due à la diffusion des produits chimiques dans la phase liquide externe peu agitée [106]. Dans le blanchiment dynamique, la diffusion est réduite à l'épaisseur de la couche limite à la surface des fibres.

Cette théorie de cinétique limitante par transfert externe proposée par Koch [107] et Rapson *et al.* [100] a été réfutée par Ackert [108] qui en utilisant le même système expérimental, n'a trouvé aucune augmentation de la vitesse réactionnelle en augmentant le débit de déplacement. De plus, cet auteur démontre que le transfert de matière est plus rapide que la réaction étudiée.

La proposition de Rapson *et al.* [100] est en fait fondée sur la blancheur plus élevée obtenue lors d'un blanchiment par déplacement. Dans le cas de la chloration, MacKinnon [109] a constaté que la résistance au transfert externe à travers la couche limite pouvait être négligée après 10 secondes de réaction.

### **III.2.2. Etape limitante interne**

Plusieurs auteurs [110, 111] ont affirmé que l'étape limitante dans le blanchiment de la pâte serait la diffusion des produits chimiques dans la paroi interne des fibres. La barrière formée par la stagnation des produits de réaction conduirait à une augmentation de la résistance à la diffusion interne et par conséquent à un ralentissement de l'avancement des réactions. Selon cette hypothèse, la limite atteinte pour la diminution de l'indice kappa au cours d'une séquence de délignification tiendrait au fait que les réactifs chimiques n'atteindraient jamais la lignine résiduelle au delà de cette barrière.

Cette théorie a été réfutée par Barry et Fleming [112] et Kuang *et al.* [113] : ces auteurs ont montré la présence de composés organo-chlorés dans la lignine résiduelle n'ayant pas réagi après une séquence CE. Barry et Fleming [112] ont également affirmé que si la diffusion était un facteur limitant, alors une augmentation de la durée de blanchiment devrait l'éliminer totalement, ce qui n'est jamais observé en chloration de la pâte.

### **III.2.3. Etape limitante chimique**

Barry et Fleming [112] ont conclu que les facteurs limitants de la réaction seraient dus à la faible réactivité de certains produits réactionnels et invoquent une théorie de « groupes bloquants ». Ils affirment que lors des réactions entre les réactifs (chlore moléculaire ou dioxyde de chlore) et la pâte, certains "groupes bloquants", probablement des chloroquinones

et des acides carboxyliques chlorés, seraient formés. Cette formation diminue alors la réactivité de la lignine résiduelle avec le chlore, et l'élimination de ces groupes par extraction alcaline permettrait de rétablir la vitesse de chloration ultérieure. Cette hypothèse permettrait d'expliquer l'existence d'un indice kappa limite après un stade CE ou D<sub>0</sub>E ; ceci bien que, en utilisation non conventionnelle, c'est-à-dire en très large excès, le dioxyde de chlore ait la capacité, contrairement au chlore, de blanchir totalement la pâte en un seul stade [114]. Dans un travail expérimental plus récent, Ni *et al.* [115] confirment cette approche théorique de l'existence de groupes bloquants.

Des travaux récents [10, 53, 59,] confirment que la diminution de l'efficacité de la délignification par le dioxyde de chlore est attribuable à la suroxydation des produits de réaction primaire formés au cours de la réaction avec la lignine.

Certains produits, tels l'acide muconique et ses dérivés, seront étudiés plus en détail au cours du chapitre IV.

Pour conclure cette étude bibliographique, il nous faut admettre que la blancheur élevée obtenue au cours d'un blanchiment par déplacement n'est vraisemblablement pas due à la diminution de la résistance au transfert de matière du fait du déplacement relatif de la liqueur par rapport aux fibres. En revanche, les raisons seraient plutôt à rechercher dans le déplacement rapide des produits de réaction, laissant la place à une réaction de la lignine résiduelle encore fixée sur la matrice. Cependant, aucune étude en laboratoire n'a permis d'étudier de manière très précise les effets de déplacement lors du blanchiment de la pâte écrue, afin d'évaluer et de quantifier dans quelle mesure les produits de réaction pouvaient être effectivement éliminés par déplacement.

Ce point, ainsi que la recherche d'une mise en œuvre optimisée des conditions expérimentales, fait l'objet des parties suivantes.

### **III.3. Dispositif expérimental : réacteur en lit fixe**

Le réacteur employé est le même que celui utilisé pour l'étude hydrodynamique en lit fixe (figure II-2). Le réacteur simule le fonctionnement d'une tour de blanchiment de surface ( $a = 28,27 \text{ cm}^2$ ), avec une circulation de réactif du bas vers le haut à travers un lit de pâte immobile. Chaque tranche horizontale de volume élémentaire  $dV = a \times dh$  est supposée homogène. Au vu des résultats du chapitre précédent, les fortes valeurs de nombre de Peclet obtenues montrent que la dispersion axiale dans le lit est assez faible, et en présence de réaction chimique rapide, celle-ci est encore diminuée. De ce fait, l'écoulement est proche d'un réacteur de type piston. Ceci peut être visualisé sur les photos de la figure III-2, où après

une expérience de blanchiment par le dioxyde de chlore, l'on distingue clairement la partie basse du lit délignifiée (pâte blanche), de la partie haute n'ayant pas encore réagi (pâte brune). Le schéma du dispositif réacteur et parties annexes est identique à celui déjà présenté (figure II.2). L'électrode conductimétrique est remplacée par une électrode de pH pour la mesure dans l'éluat au dessus du filtre en sortie de lit. Un tube de prélèvement est également placé à cet endroit afin d'effectuer des analyses d'espèces chlorées minérales. En tête de réacteur, la solution de dioxyde de chlore de concentration connue est chauffée par l'intermédiaire d'un serpentin échangeur en bain thermostaté. Toutes les expériences ont été réalisées à débit constant. Après introduction du volume de solution de  $\text{ClO}_2$  requis, environ 1,5 litres d'eau distillée sont introduits à même débit et température pour éluer le dioxyde de chlore et les produits de réaction au sein du lit. Les concentrations des différentes espèces chlorées éluées en sortie de réacteur sont dosées, le pH est mesuré, et un bilan électronique d'oxydation des molécules organiques peut être calculé.

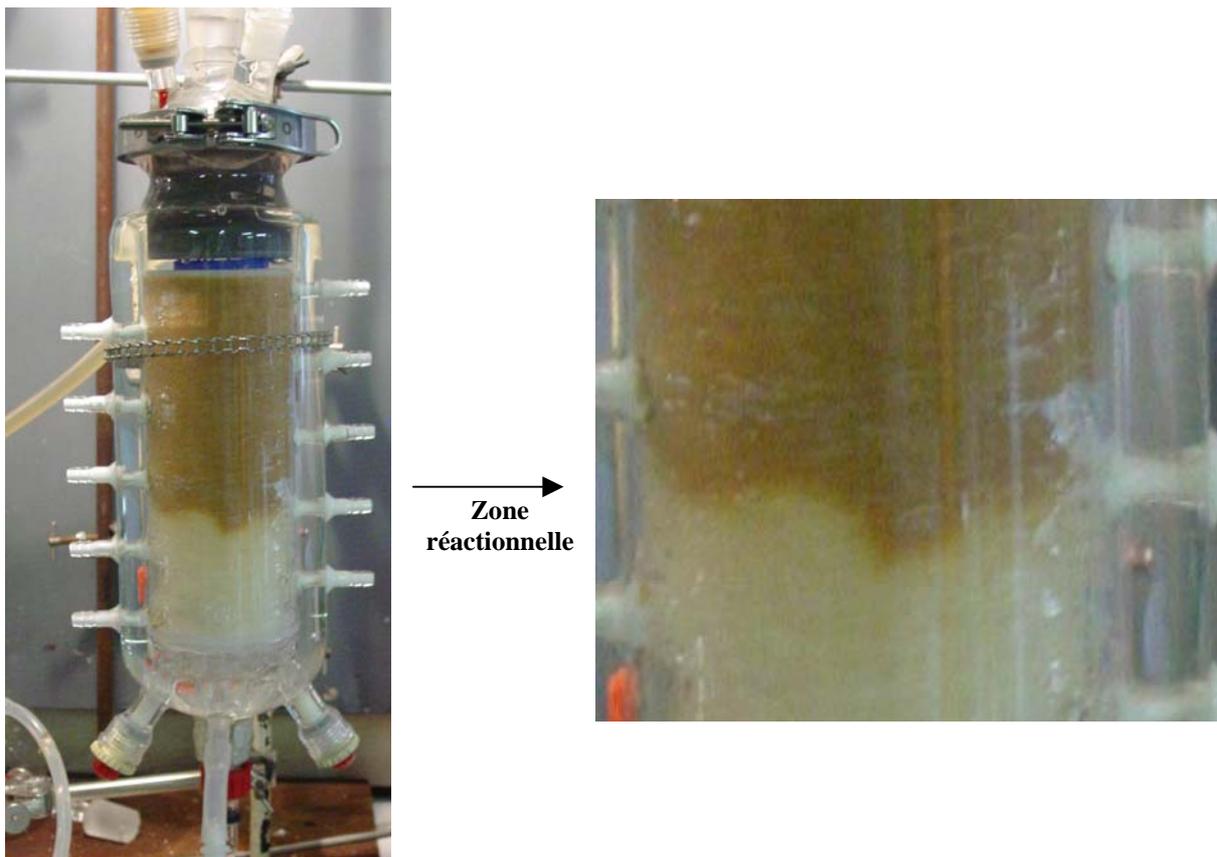
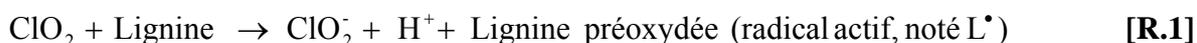


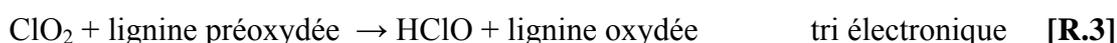
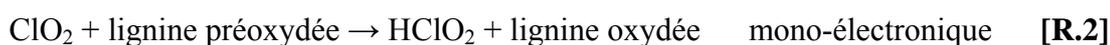
Figure III-2 : Blanchiment de pâte écrue de résineux en lit fixe (figure de gauche) ; le déplacement de la zone réactionnelle est proche d'un réacteur de type piston (figure de droite).

### III.4. Principales réactions du dioxyde de chlore au cours du blanchiment

La réaction du dioxyde de chlore avec la lignine s'opère en deux étapes. La première étape est un transfert mono-électronique conduisant à la formation d'un radical phénoxy et de l'ion chlorite :



La deuxième étape est la réaction de la lignine préoxydée avec le dioxyde de chlore, mono ou tri-électronique :



Selon d'Aveni et Robert [116, 117] la réduction du  $\text{ClO}_2$  à un degré d'oxydation plus bas que le chlorite peut s'expliquer par l'éventualité de deux réactions concurrentes avec le radical de lignine actif ( $\text{L}^\bullet$ ).



L'existence de [R.5] introduit la possibilité éventuelle de la présence du radical  $\text{ClO}^\bullet$ , espèce n'ayant cependant jamais pu être mise en évidence de manière expérimentale. La réaction [R.4] serait favorisée par un défaut de  $\text{ClO}_2$ , alors que la réaction [R.5] serait favorisée par un excès de  $\text{ClO}_2$ .

Selon Huie *et al.* [118] la valeur de  $k$  pour la réaction [R.4] serait très nettement inférieure à  $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour un pH de 6,6 à 7,3.

Contrairement aux auteurs précédents, Kolar *et al.* [119, 120] ont attribué la présence éventuelle du radical  $\text{ClO}^\bullet$  à la réaction du dioxyde de chlore avec des composés à double liaison aliphatique selon la réaction suivante :



#### III.4.1. Réactions des produits formés à l'issue de l'étape primaire et secondaire

##### III.4.1.1. Ions chlorite

L'ion chlorite est en équilibre avec l'acide chloreux  $\text{HClO}_2$  :



La valeur du  $\text{pK}_a$  de  $\text{HClO}_2$  (2,4 à 70°C ; 2,0 à 25°C) implique que sa dissociation en ion  $\text{ClO}_2^-$  est partielle ou totale dans les conditions classiques du blanchiment (pH compris entre 2,5 et 5). Au delà de pH 5-6, le chlorite est stable et ne subit aucune dismutation notable.

En présence de lignine, certains auteurs [121] ont émis l'hypothèse d'une réaction possible de l'acide chloreux :



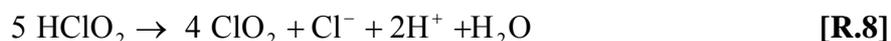
Cependant, aucune preuve de l'existence de cette réaction n'est vraiment établie car étant donné les conditions basses de pH pour que la présence d'acide chloreux soit significative, cette réaction est probablement concurrencée par la dismutation de l'acide chloreux lui-même, générant de l'acide hypochloreux, puis du dioxyde de chlore, agent délignifiant.

Concernant l'ion chlorite ( $\text{ClO}_2^-$ ), ce dernier est réputé stable vis-à-vis de la lignine, bien que certains auteurs indiquent une réaction possible avec les groupements nucléophiles, tels les aldéhydes (figure I-5).

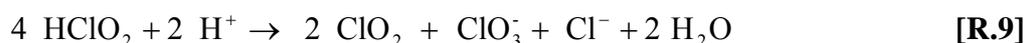
Comme précédemment, cette réaction même modique est source d'acide hypochloreux et de dioxyde de chlore.

La dismutation du chlorite, ou de son partenaire d'équilibre, l'acide chloreux, met en jeu des mécanismes complexes, non totalement élucidés, ayant fait l'objet de multiples recherches.

A pH très acide et à 25°C (milieu  $\text{HClO}_4$ , 2M), la stoechiométrie globale conduit à la régénération du dioxyde de chlore selon l'équation-bilan [105, 122, 123]:



A pH assez acide ( $\text{pH} \approx 1,5-2$ ), le mécanisme conduit à une formation de chlorate plus marquée tendant vers la stoechiométrie [122, 123, 124] :

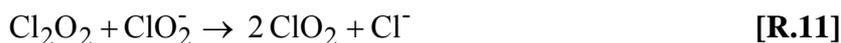


Selon différents auteurs, [122, 123, 124, 125], la réaction [R.9] est favorisée en l'absence de chlorure ainsi qu'en augmentant le pH, alors que la présence de chlorure catalyse [R.8], c'est à dire la régénération de dioxyde de chlore.

Dans la pratique une stoechiométrie intermédiaire entre les réactions [R.8] et [R.9] est observée, car les ions  $\text{Cl}^-$  générés par la réaction [R.9] favorisent la réaction [R.8].

A pH moins acide ( $\text{pH} 5-6$ ), Peintler *et al.* [128] confirment le mécanisme de Schmitz et Rooze [122] étudié en milieu plus acide, en proposant les réactions suivantes entre l'acide hypochloreux et le chlorite :



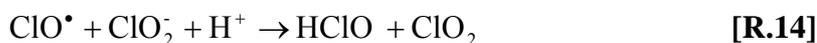


Avec  $\frac{k_{11}}{k_{12}} = 5,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$



Selon ces auteurs, la contribution de [R.13] devient plus importante lorsque le ratio  $\text{HClO}/\text{ClO}_2^-$  augmente.

En admettant l'existence du radical  $\text{ClO}^\bullet$  selon Kolar *et al.*, sa réaction avec les ions chlorite serait la suivante [120] :



Alfassi *et al* [127] indiquent que cette réaction est très rapide ( $k = 9,8 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Cette réaction a également été invoquée par Wartiovaara [128, 129], mais sous la forme d'un équilibre.

### III.4.1.2. HClO et $\text{Cl}_2$

L'acide hypochloreux est en équilibre avec le chlore moléculaire, les ions chlorures et les ions hypochlorites selon les équilibres suivants :



Les valeurs de pK des équilibres indiquent que l'espèce prédominante est HClO à  $\text{pH} \geq 1,5$  et  $[\text{Cl}^-] \leq 10^{-2} \text{ M}$ . A concentration en chlorure plus élevée, le diagramme des espèces prédominantes en fonction du pH est généralement donné tel que sur la figure III-3 :

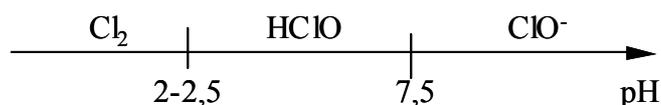
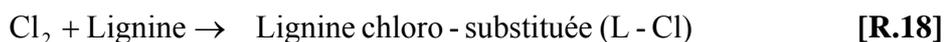
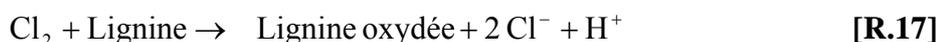


Figure III-3 : Effet du pH sur les équilibres [R.15] et [R.16]

À pH acide dans les conditions du blanchiment, Cl<sub>2</sub> est plus réactif que HClO avec la lignine. La principale action de Cl<sub>2</sub> sur la lignine est la chloration des noyaux aromatiques, mais il a été récemment montré [130] que Cl<sub>2</sub> ou HClO contribuent à la rupture des liaisons éther inter unités de la lignine, et à la formation de groupements phénoliques libres. Cette action contribuerait à la synergie entre chlore et dioxyde de chlore, ce dernier réagissant principalement sur les unités phénoliques libres. Lors d'un stade D<sub>0</sub>, le faible indice kappa obtenu lorsque le pH final est faible (pH ≤ 2) est attribué à la prédominance de Cl<sub>2</sub>.

En milieu fortement acide, la réaction de Cl<sub>2</sub> avec les matériaux organiques peut conduire à la formation de radicaux Cl• (voir paragraphe suivant). Cependant, parmi toutes les réactions possibles de Cl<sub>2</sub>, les réactions d'oxydation ou de chloration des noyaux aromatiques de la lignine demeurent largement prépondérantes.



La réaction [R.18] serait responsable de la formation de composés organo-chlorés en réagissant avec la lignine.

À pH alcalin, ClO<sup>-</sup> peut oxyder la lignine selon la réaction suivante :



L'oxydation du dioxyde de chlore en chlorate par HClO est également mentionnée :



### III.4.1.3. Radical Cl•

La formation de Cl• au cours du blanchiment D<sub>0</sub> a été détectée uniquement en milieu assez acide et en présence d'un excès de Fer (II) ajouté [131] :



En présence d'un excès de ClO<sub>2</sub> et chlorite, la réaction de capture de Cl• par ClO<sub>2</sub> et HClO<sub>2</sub> peut s'écrire :



Cependant, le fort potentiel d'oxydation ( $> 2$  V) du radical  $\text{Cl}^\bullet$  rend également possible l'oxydation de la cellulose.

#### III.4.1.4. Radical $\text{ClO}^\bullet$

Du fait de sa très grande réactivité, la présence du radical  $\text{ClO}^\bullet$  lors du blanchiment par  $\text{ClO}_2$  n'a jamais été véritablement prouvée ;  $\text{ClO}^\bullet$  peut réagir de différentes façons :

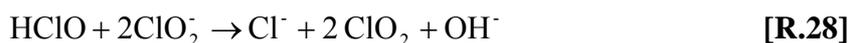


Le radical  $\text{ClO}^\bullet$  réagit avec le chlorite selon la réaction [R.14].

Selon Alfassi *et al.* [127] la dimérisation de  $\text{ClO}^\bullet$  est également très rapide (constante de vitesse  $2k = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) :



Selon d'Aveni *et al.*, [116, 117]  $\text{ClO}^\bullet$  peut être formé par la réaction [R.5] en présence d'un excès de  $\text{ClO}_2$ , conduisant à la formation de  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ . La réaction de  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  avec les chlorites conduirait à la formation de chlorate selon les réactions suivantes :



Selon ce mécanisme, la réaction [R.26] serait concurrente à la réaction [R.11] proposée par d'autres auteurs, réaction suivie de [R.12] et [R.13].

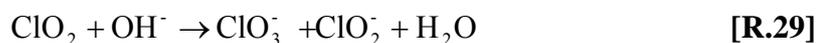
Il existe donc certaines contradictions apparentes entre les différentes hypothèses réactionnelles proposées, et le mécanisme exact de formation des chlorates au cours du blanchiment par  $\text{ClO}_2$  ne peut être considéré à ce jour comme connu avec une grande certitude.

#### III.4.2. Mécanisme de la formation du chlorate

Le chlorate est une espèce oxydante inactive lors du blanchiment de la pâte dans la gamme de pH appliqué. Sa formation dépend fortement du pH, de la réactivité de la pâte et de la charge en dioxyde de chlore [9, 66]. Dans les conditions du blanchiment en séquence ECF (application de  $\text{ClO}_2$  en solution pure ou contenant une faible quantité de chlore moléculaire),

la formation de chlorate diminue avec l'augmentation du pH. Divers mécanismes et voies réactionnelles ont été proposées par les chercheurs pour expliquer leurs résultats [66, 132].

En milieu neutre ou alcalin, le dioxyde de chlore est instable et sa dismutation a lieu selon la réaction [R.29]. Cette réaction augmente avec l'augmentation du pH et conduit au même ratio molaire de chlorate et chlorite.



Un mécanisme pour cette réaction a été proposé par Wartiovaara [128, 129], faisant intervenir un intermédiaire réactionnel hypothétique, l'acide peroxochloreux.

Cependant, dans les conditions acides du blanchiment, la contribution de cette réaction à la formation de chlorate serait très faible : environ 2% du chlorate total formé selon Germgard *et al.* [132, 133].

Rapson *et al.* [133] expliquent la formation de chlorate par la dismutation acide de l'acide chloreux dont le mécanisme a été évoqué plus haut. Leur explication apparaît logique compte tenu du fait de la diminution de la formation de chlorate avec l'augmentation du pH. Cependant cette explication a été réfutée par Ni *et al.* [134] et Germgard [132], indiquant que la formation de chlorate par dismutation de  $\text{HClO}_2$  contribuerait seulement à une faible part de la formation totale du chlorate.

Etudiant la génération de chlorate à partir des réactions des espèces oxychlorées en milieu aqueux, Emmenegger et Gordon [123] indiquent que la présence de  $\text{HClO}$  favoriserait la formation de chlorate par la réaction [R.10] suivie de [R.12], alors que la présence de  $\text{Cl}_2$  favoriserait la régénération du dioxyde de chlore par la réaction suivante [R.30], se substituant à [R.10] :



La diminution du pH, déplaçant l'équilibre [R.15] vers la droite, contribue à favoriser la formation de  $\text{Cl}_2$  et la régénération du dioxyde de chlore. Cet effet apparaît cependant contraire au cas du blanchiment où la formation de chlorate est plus élevée à pH plus acide.

Si la plupart des auteurs s'accordent sur le fait qu'une partie au moins des chlorates serait issu de la décomposition du chlorite selon un mécanisme où intervient l'acide hypochloreux, certains voient dans la présence du radical  $\text{ClO}^\bullet$  intermédiaire une voie majoritaire [116, 117,

119, 120], bien que les hypothèses mécanistiques soient différentes selon les auteurs (voir les mécanismes cités plus haut).

Plus récemment, Mortha [9, 66], utilisant un réacteur à alimentation progressive en  $\text{ClO}_2$  travaillant à pH contrôlé, constate que le chlorate est formé principalement lorsque du dioxyde de chlore est dosé en excès dans le milieu réactionnel. Aussi bien dans le cas des pâtes écruées ou préblanchies par  $\text{Cl}_2$ , ceci se produit au-delà d'un certain niveau de délignification de la pâte. A pH faiblement acide ( $> 4$ ), l'accumulation de chlorite intermédiaire diminue, du fait de la moindre réactivité de  $\text{ClO}_2$  sur la lignine, générant le chlorite et l'acide hypochloreux. Cependant, le taux de chlorate augmente dans ces conditions, et il y a lieu de penser que ce dernier puisse être issu, soit de la décomposition de  $\text{ClO}_2$  en présence de chlorite sous l'effet de la température, mettant en jeu un mécanisme radicalaire, soit de certaines réactions de  $\text{ClO}_2$  avec des produits de réaction non phénoliques tels les composés à double liaison, ce second mécanisme mettant également en jeu le radical  $\text{ClO}^\bullet$ .

Dans une étude relativement récente du mécanisme de formation du chlorate lors du blanchiment, Ni *et al* [134] retiennent les réactions [R.8], [R.12] et [R.29] comme étant les plus probables. Leurs résultats indiquent cependant que la réaction [R.12] serait la réaction principale et les réactions [R.8] et [R.29] minoritaires. La faible formation de chlorate à pH élevé est attribuée à la quantité importante de chlorite non réactif. Une quantité plus élevée devrait être formée selon ces auteurs si le chlorite réagissait totalement.

Dans une étude plus récente encore, Yoon *et al.* [121] situent le maximum de formation de chlorate à pH 2,5. Retenant l'hypothèse de la réaction [R.12] comme principale voie de formation du chlorate, ils proposent le mécanisme suivant :  $\text{HClO}_2$  et  $\text{ClO}_2^-$  sont issus des réactions [R.1] et [R.2] sont en équilibre à pH acide ; la proportion de chaque espèce est montrée sur la figure III-3. Le diagramme étant établi sur la base d'une valeur de pKa égale à 2 à 25°C (le pKa étant de 2,4 à 70°C, selon [66]).

D'autre part,  $\text{HClO}$  est produit non seulement par la réaction [R.3] mais aussi par la réaction [R.7] de  $\text{HClO}_2$  sur la lignine à pH acide (déjà évoquée, en supposant qu'elle ait lieu). En capturant  $\text{HClO}$  avec le DMSO et par dosage du  $\text{DMSO}_2$  formé, ils montrent que la formation de  $\text{HClO}$  augmente lorsque le pH diminue (figure III-4). Le seuil de 50% obtenu à pH acide semble correspondre à l'enchaînement des réactions [R.1] et [R.3] et corrobore des résultats antérieurs de Kolar *et al.* [119] ayant capturé  $\text{HClO}$  par l'acide sulfamique.

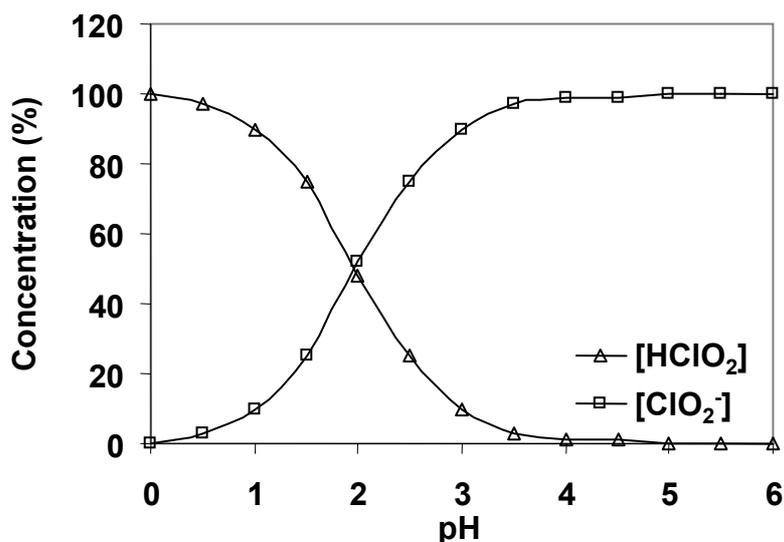


Figure III-3 : Concentration de HClO<sub>2</sub> en équilibre avec ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> selon le pH, à 25°C

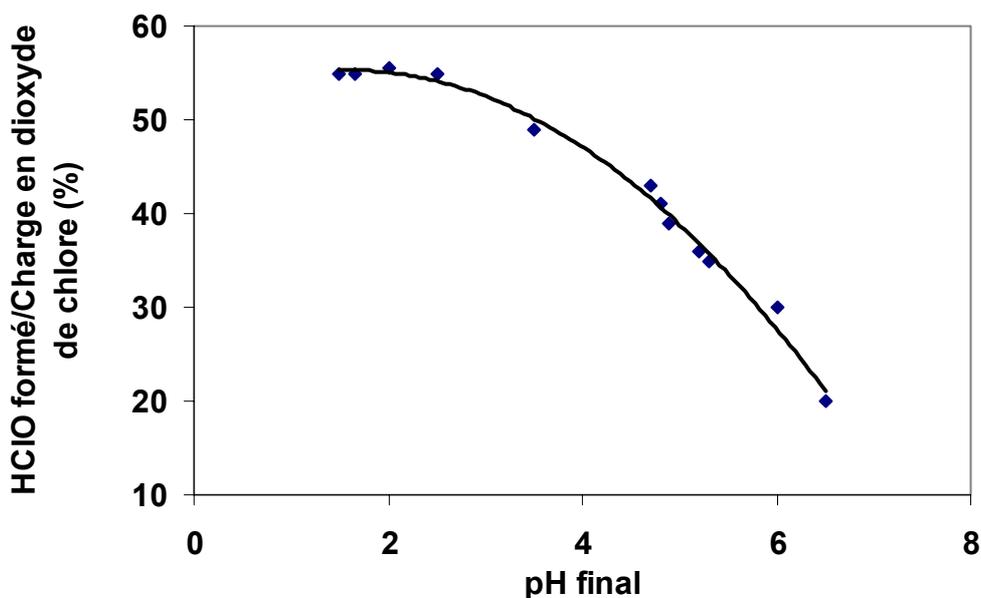


Figure III-4 : Effet du pH sur la formation de la HClO lors de la délignification d'une pâte kraft par le dioxyde de chlore

Au delà de pH 4, il n'y a que du chlorite en solution. A pH 2-4, il y a encore suffisamment de chlorite pour que la réaction [R.12] ait lieu. En conséquence, deux mécanismes concurrents interviendraient : avec la diminution du pH, la formation de HClO augmente, mais également la formation de Cl<sub>2</sub> favorisant la régénération de dioxyde de chlore au profit d'une diminution des chlorates. Simultanément, l'augmentation de HClO favorise la réaction [R.10] suivie de [R.12] avec les chlorites majoritairement présents à pH > 2-2,4. L'équilibre entre ces deux

situations (formation de  $\text{Cl}_2$  et réaction [R.12]) conduit à un maximum de formation de chlorate à pH voisin de 2,5.

Pour conclure sur ces différentes études, aucune preuve définitive sur la pertinence et la prépondérance de certains mécanismes par rapport à d'autres n'a été véritablement apportée. Cependant, en faisant la synthèse des différents travaux, on est conduit à retenir deux mécanismes comme étant les plus probables, apportant leur propre contribution :

- d'une part, la réaction [R.12] entre le chlorite et l'acide hypochloreux,
- d'autre part, l'existence de mécanismes radicalaires où interviennent ou non la présence de certains composés organiques secondaires, ainsi que le radical  $\text{ClO}^\bullet$ .

La pertinence de ce second mécanisme sera revue et discutée au cours du chapitre 4.

Quant au mécanisme de dismutation du chlorite dont l'un des bilans est [R.9] en milieu moyennement acide, même s'il ne fournit pas l'essentiel du chlorate car de faible importance lorsque la lignine est abondante et réactive (forte génération de  $\text{HClO}$  réagissant avec  $\text{ClO}_2^-$ ), on constate que [R.12] est, là encore, l'étape réactionnelle de génération du chlorate [122, 124].

Pour la suite de cette étude, nous verrons que la formation de chlorate constitue un sérieux handicap à l'efficacité de la délignification en lit fixe. En effet, le dioxyde de chlore apparaît rapidement en excès dans la partie déjà délignifiée du lit et ceci donne lieu à une forte génération de chlorate à température élevée. Ce point confirme certains travaux antérieurs [66].

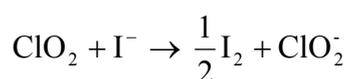
### **III.5. Dosage des composés inorganiques chlorés**

#### **III.5.1. Dioxyde de chlore, chlorite et chlorate**

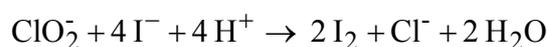
Différentes méthodes ont été appliquées pour doser les espèces minérales chlorées dans des solutions concentrées et dans des liqueurs de blanchiment. La principale difficulté rencontrée dans ces dosages est due, d'une part, à la coexistence dans le milieu d'espèces de potentiel redox sensiblement identique, et d'autre part, à la faible réactivité des ions chlorates. Pour doser les espèces minérales chlorées, nous avons utilisé la méthode iodométrique modifiée proposée par Wartiovaara [128] et reprise par Mortha [9, 66]. Cette méthode répond aux critères imposés par les expériences : rapidité (< 20 min), précision ( $10^{-5}$  M), faible volume d'échantillon (prise d'essai unique de 20 ml).

### III.5.1.1. Mode d'opérateur

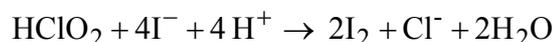
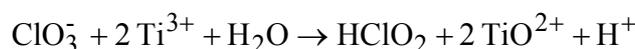
1. Un échantillon de 20 ml de liqueur de blanchiment est introduit dans un bécher contenant 30 ml d'une solution tampon borate à pH 8,3 (11 g d'acide borique + 0,9 g de NaOH par litre) et 30 ml d'iodure de potassium en excès (solution à 10 % en poids). L'iode libéré (réduction du dioxyde de chlore en chlorite) est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de titre T. Le volume à l'équivalence est noté  $V_1$  :



2. Sur la même prise d'essai, on ajoute 5 ml d'HCl 2M (acidification à pH  $\approx$  2). L'iode formé par réduction du chlorite en chlorure est à nouveau dosé par le thiosulfate de sodium et le volume de thiosulfate de titre T est noté  $V_2$ .



3. Par ajout de 10 ml d' HCl, 2M, le pH l'échantillon diminue vers 0,7. Environ 2 ml d'une solution de  $\text{TiCl}_3$ , préparée à 1,5% en masse dans HCl 2M, sont ensuite ajoutés. Les réactions suivantes sont immédiates et quantitatives :



L'iode libéré est à nouveau dosé par le thiosulfate de sodium. Le volume de thiosulfate de titre T nécessaire pour le dosage à pH 0,7 est noté  $V_3$ .

A partir du volume d'essai V (20ml) et des volumes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  de chute de burette, on peut calculer les concentrations des espèces chlorées en mole/l :

$$|\text{ClO}_2| = \frac{V_1}{V} \times T$$

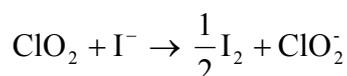
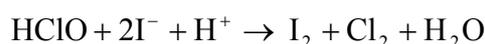
$$|\text{ClO}_2^-| = \left( \left( \frac{V_2 - V_1}{4V} \right) \times T \right) - |\text{ClO}_2| \quad \text{Ou bien} \quad |\text{ClO}_2^-| = \left( \frac{V_2 - 5V_1}{4V} \right) \times T$$

$$|\text{ClO}_3^-| = \left( \frac{V_3 - V_2}{4V} \right) \times T$$

Le dosage de la liqueur de blanchiment a été effectué en présence de thiodène (indicateur coloré sensible à l'iode) et avec une solution de thiosulfate de sodium de titre  $T=0,01$  M. Cette solution n'étant pas stable, elle est préparée pour chaque essai.

Dans le cas où  $V_2 < 5V_1$ , le milieu ne contient pas de chlorite et le premier dosage correspond au dosage d'un mélange de  $\text{ClO}_2$  et  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$ .

On a alors les réactions à pH 8,3 :



Dans ce cas, les concentrations des espèces dosées en mole/l sont données par :

$$|\text{ClO}_2| + 2|\text{HClO}| = \frac{V_1}{V} \times T$$

$$|\text{ClO}_2| = \frac{(V_2 - V_1)}{4V} \times T$$

$$|\text{Cl}_2| + |\text{HClO}| = \frac{1}{2} \left( \frac{V_1 \times T}{V} - \frac{(V_2 - V_1) \times T}{4V} \right)$$

### III.5.2. Dosage des ions $\text{Cl}^-$

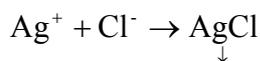
Les ions chlorures sont dosés par argentométrie selon une méthode modifiée proposée par Gordon et Tang [136] utilisant un mélange eau-méthanol en proportion 1 :2 v/v comme solvant, et appliquée par Mortha [66] pour les liqueurs de blanchiment.

#### III.5.2.1. Mode d'opérateur

Tout d'abord, le chlore moléculaire et le dioxyde de chlore sont éliminés par un barbotage d'azote pendant 10 minutes suivi par une neutralisation par une solution de sulfite du sodium. Après barbotage, 10 ml d'échantillon sont dilués dans 20 ml d'un mélange eau - méthanol à 70% V/V. Le dosage potentiométrique des ions chlorures est réalisé par du nitrate d'argent dans un mélange eau - méthanol à 70% V/V. L'utilisation d'un milieu semi-organique a pour effet d'augmenter le saut de potentiel au point équivalent.

Pour ce dosage, on utilise un dispositif de titrage comprenant un couple d'électrode argent/calomel/pont électrolytique  $\text{NaNO}_3$  1 M, une burette automatique et un enregistreur.

La vitesse de dosage est constante, et le point équivalent est mesuré à partir de l'enregistrement graphique. La solution de nitrate d'argent (environ  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M) est précisément titrée par le dosage de 2,5 mmoles de chlorure de sodium.



$$[\text{Cl}^-] = \frac{V \times T}{V_{\text{essai}}}$$

Avec V le volume de la solution de nitrate d'argent de titre T (mole/l), et  $V_{\text{essai}}$  le volume de la prise d'essai.

*Remarque : Les méthodes de titration chimique et titrage potentiométrique ont été préférées aux méthodes chromatographiques (chromatographie ionique ou électrophorèse capillaire des anions) pour leur simplicité, très bonne reproductibilité et précision (meilleure que 4-5% environ pour les échantillons les plus dilués).*

### III.5.3. Oxydant effectif consommé par la pâte (équivalent redox)

Lors de la réaction du dioxyde de chlore au cours du blanchiment, les différentes espèces détectables stables dans le milieu réactionnel, leur degré d'oxydation respectif et leur capacité d'oxydation par rapporte aux ions chlorures sont donnés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Degré d'oxydation et capacité d'oxydation espèces chlorées

Espèce chimique	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_2$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{HClO}$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}^-$
Degré d'oxydation	+5	+4	+3	+1	0	-1
Capacité d'oxydation	6	5	4	2	1( $\times 2$ )	0

Le dioxyde de chlore est la seule espèce introduite dans le réacteur. Le bilan électronique est donc le suivant :

$$N_e = N_i - N_s$$

$N_e$  : nombre d'équivalents redox consommés par la pâte (eq) = oxydant effectif

$N_i$  : nombre d'équivalents redox introduits dans le réacteur (eq)

$N_s$  : nombre d'équivalents redox en sortie du réacteur (eq)

On peut écrire :

$N_i$  = nombre de mole du dioxyde de chlore introduit  $\times$  capacité d'oxydation de  $\text{ClO}_2$

$N_s = \sum$  nombre de mole de la  $i^{\text{ème}}$  espèce chlorée en sortie de réacteur  $\times$  Capacité d'oxydation de la  $i^{\text{ème}}$  espèce chlorée

Donc :

$$N_e = \left\{ (\text{mole ClO}_2 \text{ introduit} \times 5) \right\} - \left\{ \begin{array}{l} (\text{mole ClO}_3^- \text{ en sortie} \times 6) + (\text{mole ClO}_2 \text{ en sortie} \times 5) \\ + (\text{mole ClO}_2^- \text{ en sortie} \times 4) \end{array} \right\}$$

La charge effective est exprimée en % de ClO<sub>2</sub> par rapport à la masse de pâte sèche. Elle est égale au nombre d'équivalents redox consommés par la pâte (Ne) divisé par la capacité d'oxydation du dioxyde de chlore (Ne/5), exprimée en g de ClO<sub>2</sub>/100 g de pâte sèche.

*Un exemple de calcul de la charge effective est présenté ci-après :*

On étudie la délignification en lit fixe de 50,86 g de pâte sèche, correspondant à un lit à 9% de consistance. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Charge en dioxyde de chlore 1,50 %/pâte sèche (11,3 mmol de ClO<sub>2</sub>) diluées dans 900 ml (solution diluée de ClO<sub>2</sub> à 12,55 mmol/l).
- Débit d'introduction de la solution de ClO<sub>2</sub> : 26,3 ml/min pendant 34,2 min.
- Introduction d'eau distillée au même débit pour éluer le lit.
- Le dosage de ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub> et ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> a été effectué tout de suite après l'accumulation de 100 ml de liqueur en sortie du réacteur sur une prise d'essai de 20 ml.
- La concentration du thiosulfate de sodium est égale à 0,006 mole/l. Les résultats sont présentés dans le tableau III-2.

Dans cet exemple, 56,5 meq redox de pouvoir oxydant ont été introduits dans le réacteur sous forme de dioxyde de chlore.

Dans la liqueur finale, 2,7 meq de dioxyde de chlore correspondent à 4,8% de la quantité introduite en entrée ; 0,41 meq de chlorite correspondent à 0,72 % de pouvoir oxydant en entrée, et 9,6 meq de chlorate correspondent à 17% de pouvoir oxydant en entrée.

Soit, au total, 22,52% de pouvoir oxydant sortant du réacteur, non consommé par la pâte.

On en déduit :  $N_e = N_i - N_s = 56,5 - 12,76 = 43,74$  meq

La charge effective pour cet exemple sera calculée de la façon suivante :

Charge effective (%) = charge introduite (%) – charge non consommée par la pâte (%)

Charge effective =  $1,5 \times (1 - 22,52/100) = 1,165 \%$  ClO<sub>2</sub>/pâte sèche

Tableau III-2 : Exemple de mode de calcul de la charge effective

Volume d'effluent en sortie (ml)	pH	V <sub>1</sub> ml	V <sub>2</sub> ml	V <sub>3</sub> ml	ClO <sub>2</sub> mmole	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mmole	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmole	ClO <sub>2</sub> mmole entrée	meq redox entrée	meq redox sortie (ClO <sub>2</sub> )	meq redox sortie (ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	meq redox sortie (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	meq sortie totale
0		-	-	-	-	-	-	0	0	-	-	-	
100		-	-	-	-	-	-	12,5	6,27	-	-	-	
200		-	-	-	-	-	-	12,5	6,27	-	-	-	
300		-	-	-	-	-	-	12,5	6,27	-	-	-	
400	6,1	-	-	-	-	-	-	12,5	6,27	-	-	-	
500	6,0	-	-	0,1	-	-	0,01	12,5	6,27	-	-	0,00	0,00
600	5,8	-	0,4	2,0	-	0,03	0,13	12,5	6,27	-	0,01	0,08	0,09
700	4,4	-	1,2	10,3	-	0,09	0,68	12,5	6,27	-	0,04	0,41	0,44
800	3,4	-	0,9	16,5	-	0,07	1,16	12,5	6,27	-	0,03	0,70	0,73
900	2,6	-	0,1	16,6	-	0,01	1,23	12,5	6,27	-	0,00	0,74	0,74
1000	2,2	-	-	19,5	-	-	1,46	0	0	-	-	0,87	0,87
1100	2,1	-	0,2	20,8	-	0,02	1,53	0	0	-	0,01	0,92	0,93
1200	2,0	0,6	3,9	23,0	0,19	0,05	1,43	0	0	0,10	0,02	0,86	0,97
1300	2,0	1,6	9,1	32,4	0,48	0,08	1,74	0	0	0,24	0,03	1,04	1,31
1400	2,0	2,1	12,3	48,1	0,64	0,12	2,67	0	0	0,32	0,05	1,60	1,97
1500	2,1	4,3	25,0	63,0	1,30	0,25	2,84	0	0	0,65	0,10	1,70	2,45
1600	2,2	6,6	36,0	46,0	1,97	0,22	0,75	0	0	0,99	0,09	0,45	1,52
1700	2,4	1,8	10,2	14,2	0,54	0,09	0,29	0	0	0,27	0,04	0,18	0,48
1800	2,6	0,9	4,7	6,4	0,27	0,02	0,12	0	0	0,13	0,01	0,07	0,22
1900	2,7	0,03	0,2	0,4	0,04	-	0,02	0	0	0,02	-	0,01	0,03
<b>Total</b>									<b>56,5</b>	<b>2,7</b>	<b>0,41</b>	<b>9,6</b>	<b>12,76</b>

### III.6. Délignification de la pâte kraft de résineux avec un échelon long de réactif :

La délignification la pâte kraft de résineux d'indice kappa 25 en lit fixe a été en premier lieu étudiée avec un échelon long de réactif, c'est-à-dire par introduction continue à débit constant d'une solution diluée de dioxyde de chlore à travers le lit de pâte, jusqu'à atteindre la charge en  $\text{ClO}_2$  fixée pour l'expérience. L'éluion des espèces est ensuite réalisée sans interruption par introduction continue d'eau distillée à même débit et température.

A un instant donné, il existe dans ces conditions trois zones dans le lit de pâte (figure III-5) :

- En bas du lit, une zone où la pâte a déjà réagi avec le dioxyde de chlore ; la solution de dioxyde de chlore traverse le lit sans réagir avant d'atteindre le front réactionnel,
- Une zone ou front réactionnel où la pâte réagit avec le dioxyde de chlore,
- Une zone non transformée où le dioxyde de chlore n'a pas encore atteint la pâte.

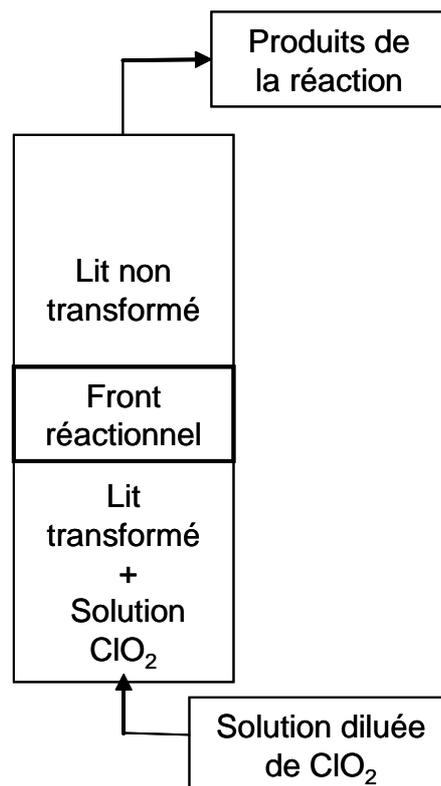


Figure III-5 : Schéma de la délignification par  $\text{ClO}_2$  en lit fixe par application d'un échelon continu de réactif en solution diluée

Les conditions opératoires et les résultats de la délignification pour quatre températures différentes sont récapitulés dans les tableaux III-3, III-4 et III-5.

Il apparaît que la perte de pouvoir oxydant est essentiellement due à la formation de chlorate. Ceci, à l'exception de l'essai 19, à 45°C avec une forte charge en ClO<sub>2</sub>, où une fraction non négligeable de ClO<sub>2</sub> sort du réacteur sans réaction, du fait de la faible vitesse de réaction à basse température et de la forte charge en ClO<sub>2</sub> appliquée sur cet essai. Les résultats et tendances montrés dans ces tableaux seront repris et discutés plus en détail dans les parties suivantes.

Tableau III-3: Délignification de la pâte en lit fixe par application d'un échelon long d'une solution diluée de dioxyde de chlore à 70°C

Essai n°		4	6	25	14	17	20	10	33	34	35	32	123
Consistance du lit (% en poids)		9	9	10	10	10	10	10,5	9	9	9	9	9
Débit (ml/min)		29,	29,7	27,2	22,5	22,5	22,6	20,0	26,7	25,7	27,5	26	27,5
Charge appliquée (ClO <sub>2</sub> )	ClO <sub>2</sub> / pâte sèche (%)	1	2	1	0,95	2	2,5	0,93	1,5	2,4	2	2,5	3
	Volume de solution de ClO <sub>2</sub> (l)	1,24	1,24	0,90	0,90	,90	0,81	0,81	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
	Concentration de la solution de ClO <sub>2</sub> (mM)	6,0	12,1	9,3	8,8	18,1	23,2	9,7	12,5	20	17	21	25,2
Perte de pouvoir oxydant (%)	Sous forme ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,1	0	0	0,15	0	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Sous forme ClO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Sous forme ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19,2	26,4	16,6	20,2	23,8	25,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Totale	19,3	26,4	16,6	20,4	23,8	25,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Charge effective (%)		0,81	1,47	0,83	0,76	1,52	1,86	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Indice kappa final	Minimum	2,7	2,86	3	3,54	2,8	2,24	3	2,8	3,1	2,9	2,9	2,2
	Moyen	13,1	7,3	13,6	14,3	7,3	3,3	14,8	8,8	4,4	7,3	4,2	2,3
	Maximum	20,1	21,8	20,7	21,4	21,1	9,9	21,2	18,8	5,8	17,7	5,1	2,4

nd : non déterminé

Tableau III-4 : Délignification de la pâte en lit fixe avec un échelon long d'une solution diluée de dioxyde de chlore, à 55°C et à 45°C

Essai n°		18	24	29	30	31	15	19	23	28
Température (°C)		55	55	55	55	55	45	45	45	45
Consistance du lit (% en poids)		10	10	9	10	10	10	10	10	10
Débit (ml/min)		22,6	27	25,9	26,7	26,1	22,6	22,6	27	26,5
Charge appliquée (ClO <sub>2</sub> )	ClO <sub>2</sub> / pâte sèche (%)	2	1	1,5	1	1,5	0,97	2,16	1	1,5
	Volume de solution de ClO <sub>2</sub> (l)	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
	Concentration de la solution de ClO <sub>2</sub> (mM)	18,4	9,3	13,9	8,3	12,5	9,31	20,1	9,3	13,9
Perte de pouvoir oxydant (%)	Sous forme ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,26	0	0	0,1	0,15	0	2,04	0	0,3
	Sous forme ClO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0,16	0	10,2	0	0,1
	Sous forme ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20,3	14,1	14,9	19,3	17,9	16,7	15	15,1	14,7
	Totale	20,6	14,1	14,9	13,4	18,2	16,7	27,2	15,1	15
Charge effective (%)		1,59	0,86	1,26	0,86	1,23	0,81	1,57	0,85	1,27
Indice kappa final	Minimum	3,77	5,8	4,35	6,36	5,38	6,24	4,28	6,1	4,8
	Moyen	5,67	12,4	8,17	12,3	8,31	12,0	5,1	11,8	8,2
	Maximum	12	21,9	19,4	21,3	16,8	21,4	6,1	21,2	13,3

nd : non déterminé

Tableau III-5 : Délignification de la pâte en lit fixe avec un échelon long d'une solution diluée de dioxyde de chlore, à 20°C et à 35°C

Essai N		5	7	8	16	22	26	27
Température (°C)		18	35	20	35	20	20	35
Consistance du lit (% en poids)		9	9	9	10	10	10	9
Débit (ml/min)		29,7	29,6	29,6	19,0	25,0	26,4	26,3
Charge appliquée (ClO <sub>2</sub> )	ClO <sub>2</sub> / pâte sèche (%)	1	1	1	1	1	1	1,5
	Volume de solution de ClO <sub>2</sub> (l)	1,25	1,15	1,24	0,9	0,9	0,9	0,9
	Concentration de la solution de ClO <sub>2</sub> (mM)	6,0	6,5	6,0	9,1	9,3	9,3	12,5
Perte de pouvoir oxydant (%)	Sous forme ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,37	1,81	nd	0,16	5,11	3,3	4,8
	Sous forme ClO <sub>2</sub>	3,5	0	nd	0	0,48	2,08	0,72
	Sous forme ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,95	12,8	nd	17,7	7,19	1	17
	Totale	13,8	14,6	nd	17,8	12,8	13,4	22,5
Charge effective (%)		0,86	0,85	nd	nd	0,87	0,87	1,16
Indice kappa final	Minimum	8,9	8,0	9,19	5,31	8,5	8,9	6,1
	Moyen	9,6	10,2	10,7	9,8	10,8	10,3	6,86
	Maximum	12,5	19,5	15	21,0	17,3	16,4	8,7

### III.6.1. Évolution de la concentration des espèces chlorées formées

#### III.6.1.1. Stœchiométries générales

L'évolution générale des concentrations en espèces chlorées mesurées en sortie de lit au cours de la réaction est présentée figure III-6. Plusieurs réactions successives ont lieu, faisant apparaître les espèces  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ . Par ailleurs, le pH chute rapidement, surtout lorsque de fortes conditions opératoires sont appliquées (température et charge en dioxyde de chlore élevée). Le chlorite intermédiairement formé disparaît rapidement suite à la diminution du pH. La formation de chlorate augmente progressivement avec l'avancement de la réaction et atteint un seuil avant de diminuer à la fin de l'introduction de  $\text{ClO}_2$  par dilution avec l'eau distillée. La concentration en ions  $\text{Cl}^-$  augmente très rapidement et en général, reste à un niveau constant avant diminution par dilution.

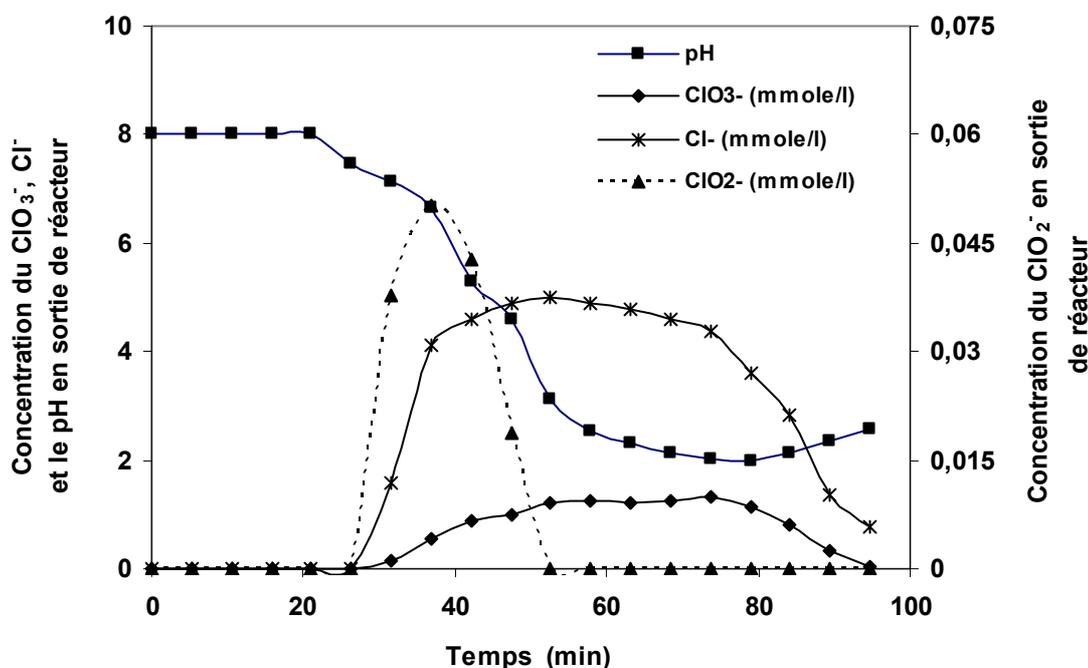


Figure III-6 : Evolution en sortie de réacteur de la concentration des espèces chlorées (essai-16 : charge  $\text{ClO}_2$ /pâte = 1% ; température 35°C ; échelon d'injection de durée : 47,3 min correspondant à l'injection de 8,2 mmol de  $\text{ClO}_2$  à un débit de 19 ml/min ; concentration en  $\text{ClO}_2$  de la solution injectée : 9,1 mM)

#### III.6.1.2. Evolution de la concentration en dioxyde de chlore

Comme il a été dit précédemment le dioxyde de chlore appliqué est généralement totalement consommé, hormis à faible température, à forte charge en dioxyde de chlore et à débit élevé (figure III-7). Le pouvoir oxydant non consommé sous forme de  $\text{ClO}_2$  est donc très faible (tableaux III-3, III-4, III-5).

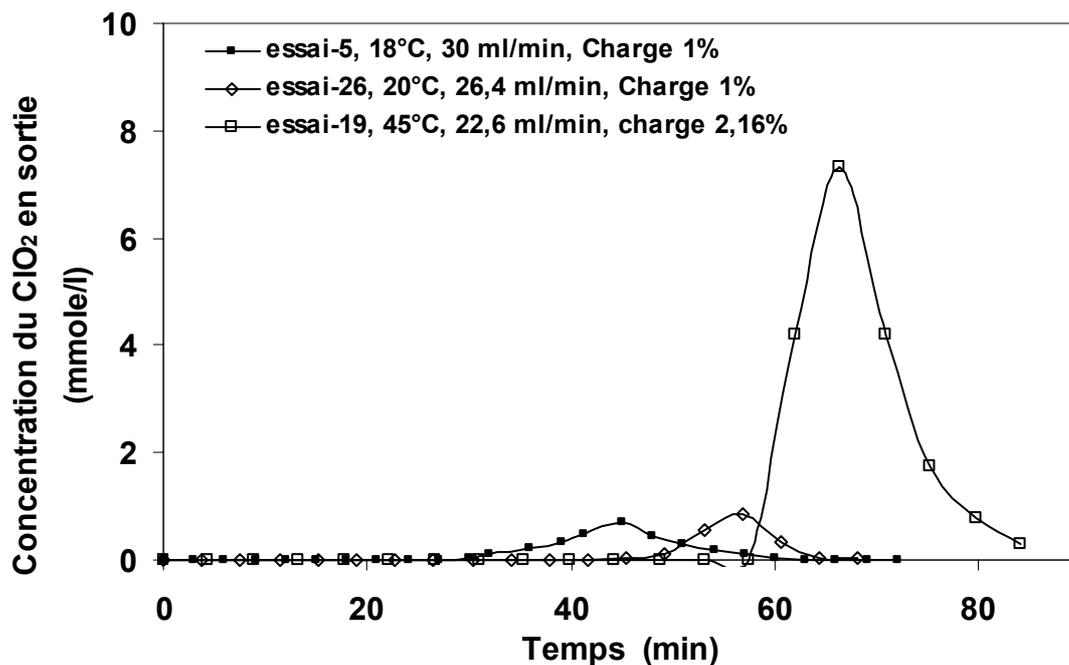


Figure III-7 : Evolution de la concentration en dioxyde de chlore en sortie du réacteur à différentes températures

### III.6.1.3. Evolution de la concentration en chlorite

Dans plupart des essais, la perte du pouvoir oxydant sous forme le chlorite est nulle. Cependant, dans quelques essais, le chlorite formé en début de réaction n'est pas transformé totalement et apparaît en sortie de réacteur. La concentration en chlorite en sortie de réacteur augmente alors jusqu'à un maximum puis diminue suite à la chute du pH.

Dans le cas où une forte charge en  $\text{ClO}_2$  est appliquée, une partie du pouvoir oxydant sort également du réacteur sous forme de chlorites (essai 19, figure III-8). Dans ce cas, le chlorite apparaît avant le dioxyde de chlore, comme on peut le voir en comparant les figures III-7 et III-8 pour l'essai 19.

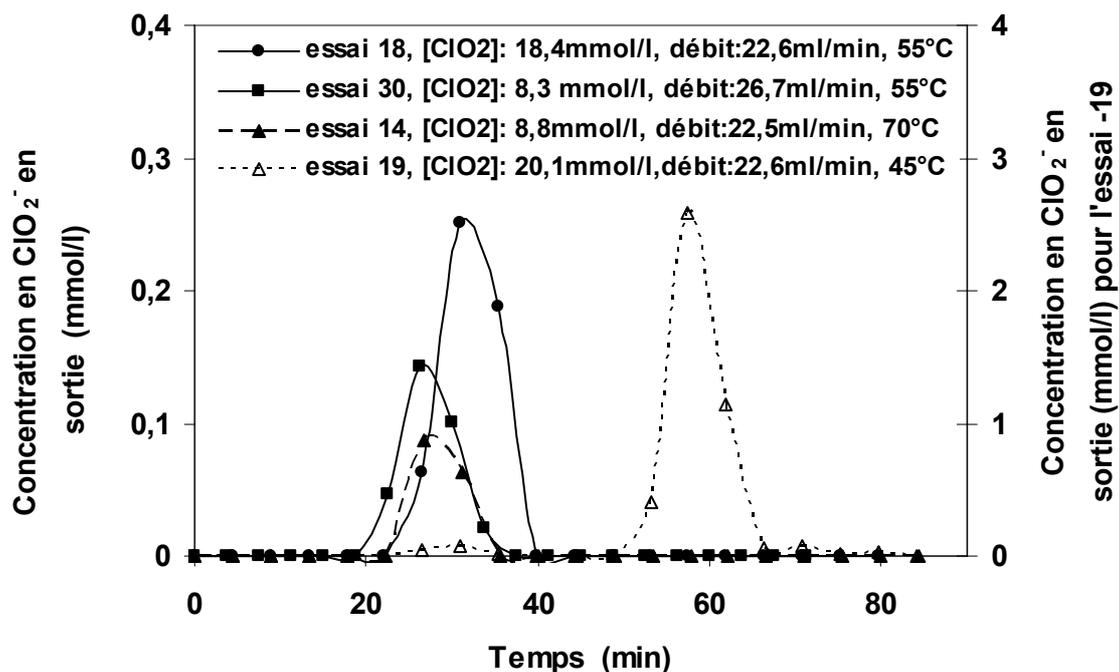


Figure III-8 : Evolution de la concentration en chlorite à différentes températures

#### III.6.1.4. Evolution de la concentration en chlorate

La concentration en chlorate en sortie de réacteur, en fonction de la température, est présentée sur la figure III-9. On remarque que l'apparition des chlorates se produit rapidement, mais toutefois légèrement après le front de montée des chlorures. Ceci confirme que la formation de chlorure résulte principalement de la réaction directe avec la lignine, tandis que la formation de chlorate résulte de la transformation des intermédiaires chlorés issus de la réaction initiale. On constate que le front de montée est en premier lieu rapide, puis nettement plus lent après un certain niveau de réaction. La période lente, non observée dans le cas des chlorures, est probablement due à l'augmentation progressive de la zone délignifiée, où les réactions de décomposition du dioxyde de chlore et du chlorite en excès aboutissent à une formation de chlorate importante. En revanche, dans le front de montée rapide, la génération relativement rapide des intermédiaires chlorés par réaction avec la lignine conduisent à une formation de chlorate modique, mais plus rapide.

Outre l'effet de la température, la comparaison des figures III-9 et III-10 montre un effet important de la concentration de  $\text{ClO}_2$ , la formation de chlorates apparaissant plus importante en solution introduite plus concentrée.

Un point important apparaît dans le fait qu'à 20°C, la quantité de chlorate formé dans la zone transformée (palier lent) est relativement faible par rapport aux températures plus élevées.

Il semble que l'explication la plus probable soit liée au fait que le chlorate continue à être formé lorsque, d'une part, la température est suffisamment élevée pour activer la décomposition du dioxyde de chlore, mais surtout, du fait qu'à température élevée, certaines réactions sur les produits organiques secondaires, génératrices d'acide hypochloreux (voire de radicaux organiques) puissent avoir lieu.

On constate, en effet (tableaux III-3, III-4, III-5) que les paliers de délignification maximum atteints sont nettement plus bas à température plus élevée qu'à température basse. D'autre part, il sera vu au chapitre IV que la réaction de l'acide hypochloreux est faible sur certains produits organiques secondaires, tels les composés à double liaison générés après l'étape primaire de  $\text{ClO}_2$  sur la lignine (acide muconique et ses dérivés).

Ainsi, l'acide hypochloreux et le chlorite, générés simultanément dans le milieu lors de la délignification résiduelle en présence d'un excès de  $\text{ClO}_2$ , contribueraient de manière importante à la formation de chlorate dans le milieu (voir les mécanismes décrits antérieurement).

Cette observation tend à corroborer les études de Mortha [66, 9] en réacteur à alimentation progressive en  $\text{ClO}_2$ , montrant que la formation de chlorate n'intervenait de manière significative qu'au-delà d'un certain seuil de délignification, lorsque du dioxyde de chlore apparaissait dans le milieu et que la réaction devenait relativement lente.

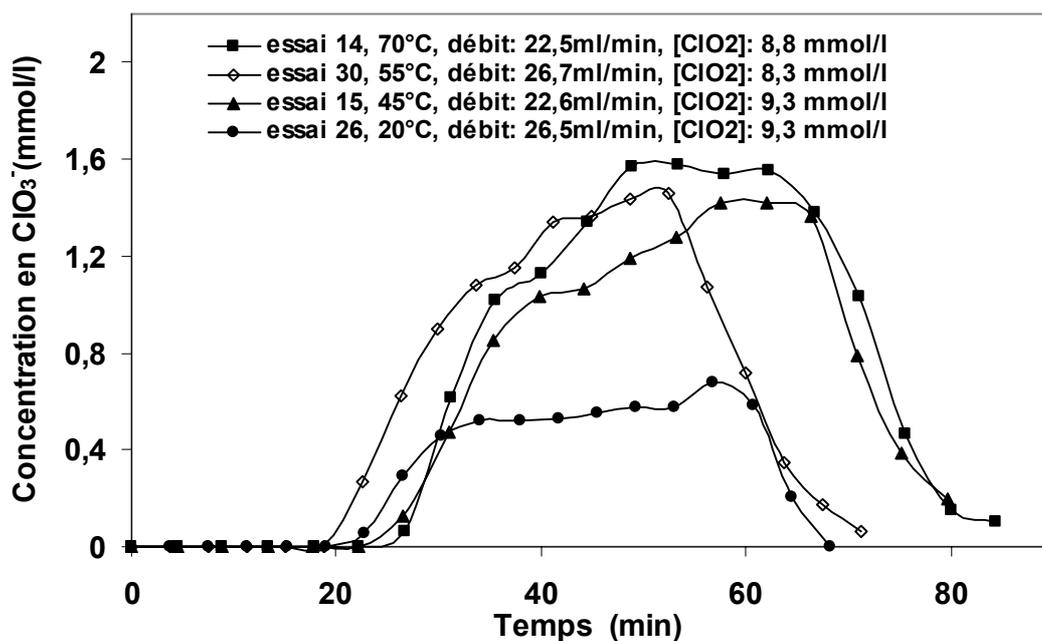


Figure III-9 : Evolution de la concentration en chlorate à différentes températures.

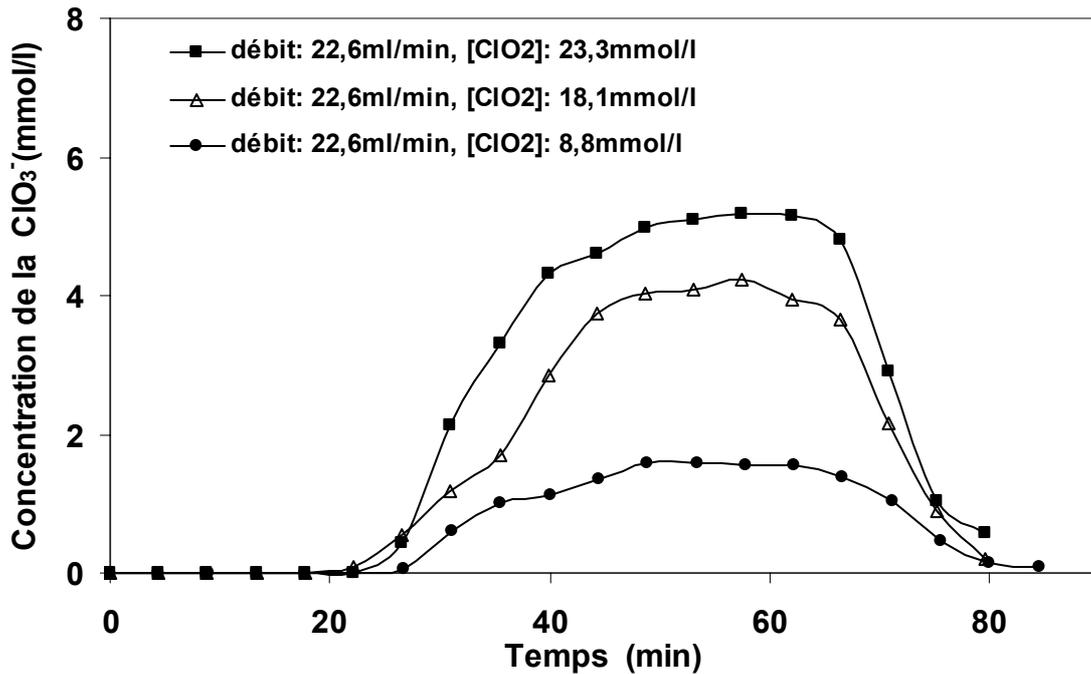


Figure III-10 : Evolution de la concentration en chlorate à différentes concentration initiales (température =70°C).

#### III.6.1.5. Evolution de la concentration en chlorure

L'évolution de la concentration en chlorure montre que celle-ci dépend de la concentration initiale de la solution de ClO<sub>2</sub>, autrement dit de la charge en dioxyde de chlore appliquée (figure III-11).

Le rapport Cl<sup>-</sup>/ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> diminue progressivement avec l'avancement de la réaction (figure III-12), passant d'une valeur très élevée (environ 300) jusqu'à une valeur limite environ égale à 2. Cette évolution montre que la réaction du dioxyde de chlore en présence d'un fort taux de lignine aboutit essentiellement à la formation de chlorure. Les espèces chlorées intermédiaires produites (HClO et ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) par les réactions initiales [R.1], [R.2] et [R.3] réagissent essentiellement en régénérant le dioxyde de chlore (R.9, R.11, R.14 et R.28) ou en présence d'une grande quantité de lignine phénolique, par chloration ou oxydation des noyaux aromatiques (R.18). Comme indiqué précédemment, l'avancement de la délignification diminue l'importance des réactions de l'acide hypochloreux ou des radicaux sur la lignine et contribue à augmenter la formation de chlorate.

La valeur particulière du rapport limite Cl<sup>-</sup>/ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> correspond à un mécanisme réactionnel limite obtenu lorsque le dioxyde de chlore est en excès par rapport à la lignine de la pâte. La

même valeur limite de 2 avait été trouvée par d'Aveni en système batch, en présence de dioxyde de chlore en excès [116, 117] par rapport à la pâte.

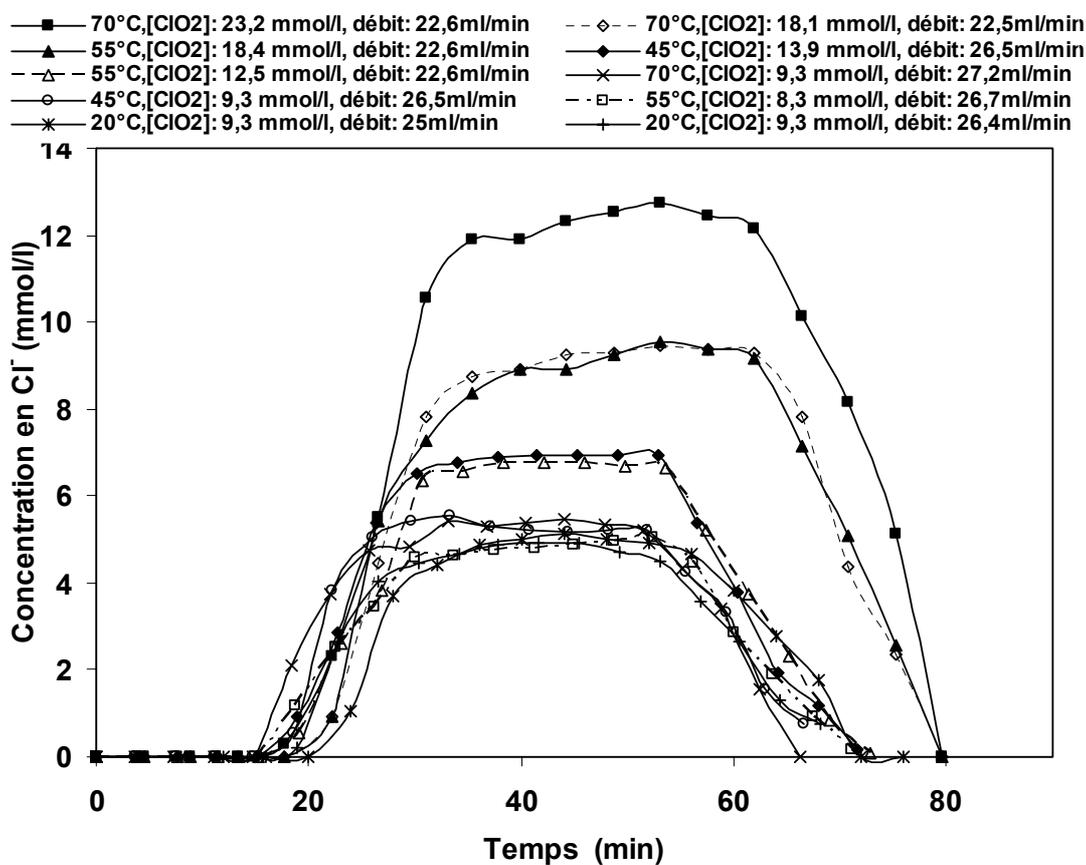


Figure III-11 : Evolution de la concentration en chlorure pour différentes conditions opératoires.

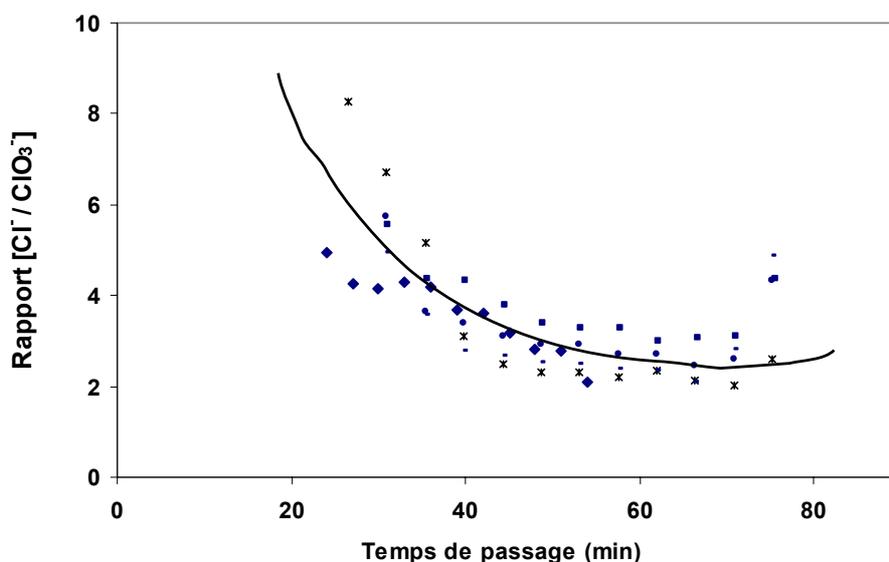


Figure III-12 : Evolution du rapport  $[Cl^-]/[ClO_3^-]$  au cours de la délignification en lit fixe avec un échelon long de réactif.

(Points expérimentaux correspondants aux données des figures III-9, III-10 et III-11)

### III.6.2. Efficacité de la délignification en lit fixe

L'évolution de l'indice kappa en fonction de la charge en dioxyde de chlore à différentes températures peut être comparée entre système batch et lit fixe (figure III-13). D'une manière générale, la délignification en batch à 70°C est plus efficace qu'en lit fixe à même température, sauf à forte charge (charge > 2,4% ClO<sub>2</sub>/pâte). En lit fixe, la délignification est plus efficace à faible température qu'à forte température. Comparés à 20°C et à faible charge, le système batch et le lit fixe tendent vers des efficacités comparables.

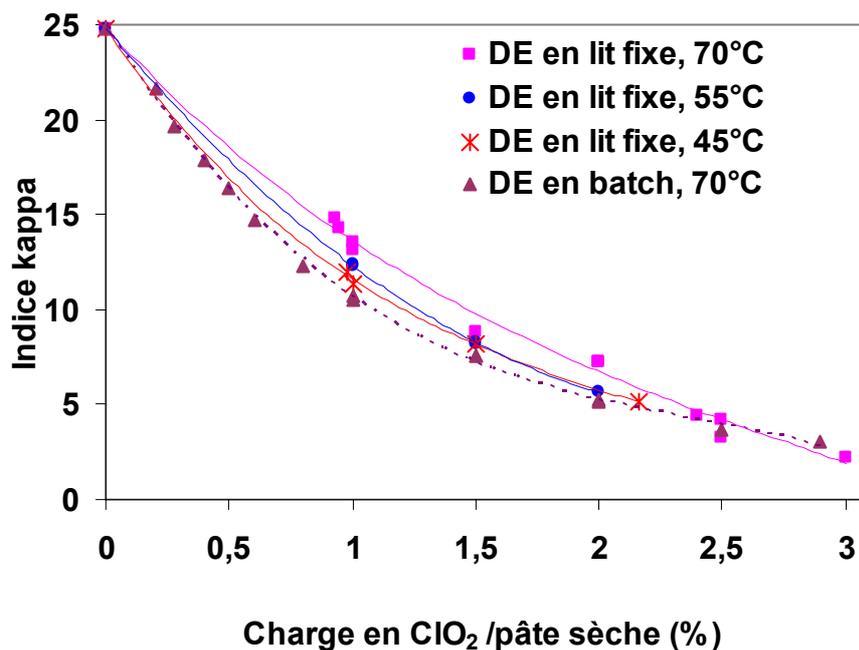


Figure III-13 : Délignification en lit fixe à différentes températures. Comparaison avec le système batch (précision des mesures d'indice kappa :  $\pm 0,2$  unités).

La figure III-14 permet de comparer les indices kappa moyens obtenus en lit fixe, à différentes températures, en fonction de la charge en dioxyde de chlore. On observe que quelle que soit la charge en dioxyde de chlore, la délignification est plus efficace à faible température.

Les résultats précédents démontrent de manière évidente que l'efficacité réduite en lit fixe, en mode d'échelon long en réactif, par rapport au système batch, est due à la formation importante de chlorate (tableaux III-3, III-4 et III-5) : environ 15 à 25% du pouvoir oxydant appliqué est transformé en chlorate. Comme il a été remarqué, la formation de chlorate en lit fixe est plus importante à température élevée et à forte concentration en dioxyde de chlore (figure III-15). Un minimum de perte en pouvoir oxydant est obtenu à 20°C, et l'on peut

observer qu'à cette température l'effet de la concentration de la solution de dioxyde de chlore est très faible, ce qui n'est pas le cas à température plus élevée.

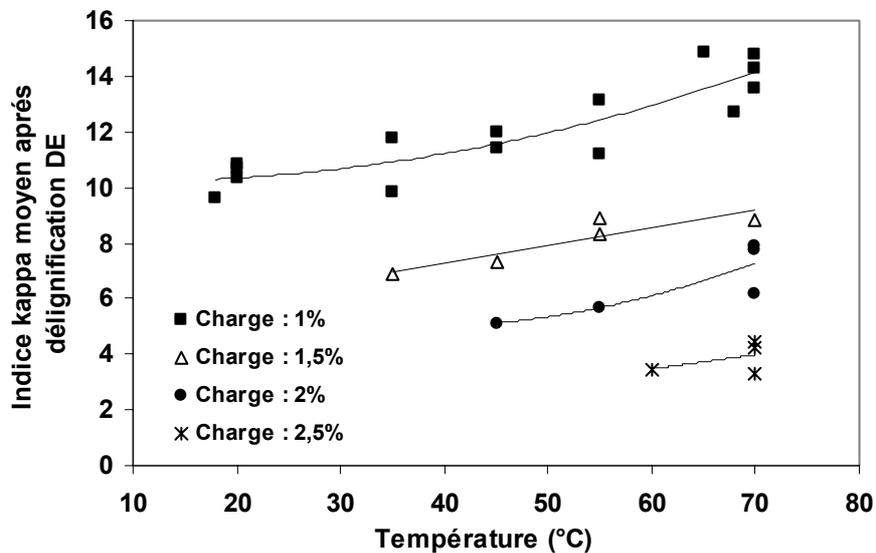


Figure III-14 : Indice kappa obtenu après délignification DE en lit fixe, pour différentes conditions opératoire (pâte de résineux d'indice kappa initial 24,8)

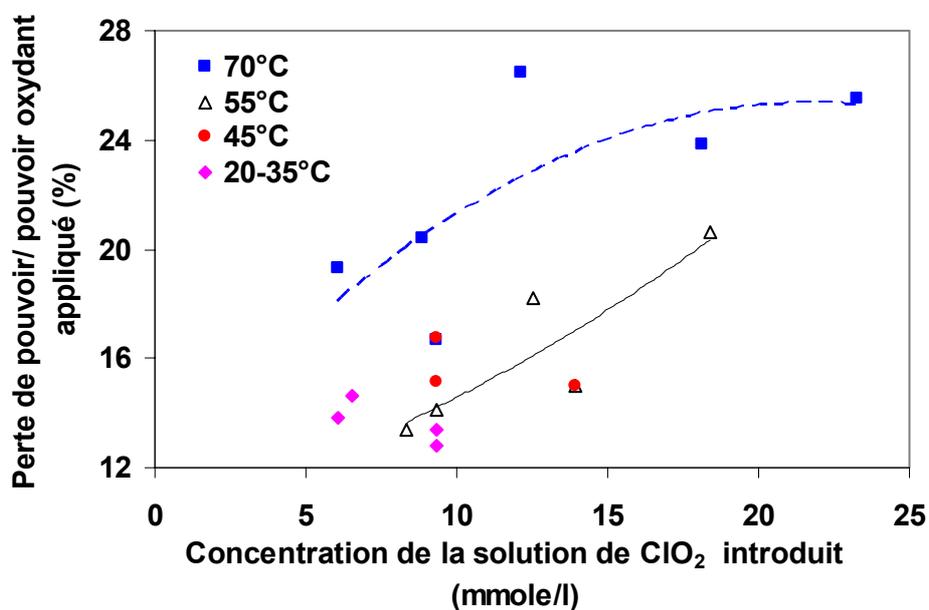


Figure III-15 : Effet de la température et de la concentration de la solution de dioxyde de chlore sur la perte de pouvoir oxydant

### III.6.3. Profil de délignification obtenu en lit fixe

Pour déterminer l'indice kappa résiduel après délignification sur la hauteur du lit fixe, le lit fibreux après réaction avec  $\text{ClO}_2$  et élution par l'eau de lavage est extrait de la colonne en un seul bloc (par soufflage d'air) sans rupture du matelas, puis divisé en 5 fractions. Après homogénéisation de chaque fraction dans l'eau, lavage, extraction alcaline (1% de soude/pâte,  $70^\circ\text{C}$ ), lavage puis séchage à température ambiante, l'indice kappa de chaque fraction a été déterminé<sup>◇</sup>.

À partir des résultats obtenus pour chaque fraction, le profil de la délignification a pu être établi.

L'indice kappa moyen pour la totalité du lit a été calculé à partir de la masse sèche de la pâte de chaque fraction en utilisant la relation suivante :

$$\text{Indice kappa moyen} = \frac{\sum M_i \times \text{indice kappa}_i}{M_{\text{total}}}$$

$M_i$  : masse sèche de pâte de chaque fraction

Indice kappa  $_i$  : indice kappa de la fraction  $i$

$M_{\text{total}}$  : masse totale de pâte dans le lit

L'indice kappa en fonction de la hauteur du lit pour différentes conditions sont présentés sur les figures III-16, III-17, III-18 et III-19.

Les résultats obtenus conduisent aux remarques suivantes :

- ✓ Le profil de délignification est fonction de la température, de la charge en dioxyde de chlore et du débit de déplacement de la solution de dioxyde de chlore. Parmi ces facteurs, l'influence de la température est la plus importante.
- ✓ Pour une température identique, l'augmentation de la charge en réactif conduit au déplacement du front réactionnel vers le haut du lit, comme un piston dans une colonne, sans diminution importante du palier d'indice kappa minimum. Cet effet est plus marqué à température plus élevée, où le front est beaucoup plus raide, délimitant la transition entre la zone délignifiée et la zone non délignifiée. Ainsi, la différence de réactivité à température élevée ( $60^\circ\text{C}$  -  $70^\circ\text{C}$ ) apparaît très nettement, le dioxyde de chlore et les espèces oxydantes formées réagissant très rapidement avec la lignine. Dans ce cas, le front réactionnel se déplace très nettement.

---

<sup>◇</sup> Certaines expériences ont été traitées sans extraction alcaline, celle-ci ayant été réalisée en lit fixe après délignification par  $\text{ClO}_2$

- ✓ Dans les mêmes conditions de température et charge en dioxyde de chlore, un débit plus élevé conduit à un léger déplacement du front réactionnel vers le haut du lit. De plus, l'indice kappa minimum obtenu est un peu plus élevé.
- ✓ A faible température, la délignification est plus homogène sur la hauteur du lit. Cependant l'indice kappa minimum obtenu reste élevé, et en augmentant la charge appliquée en dioxyde de chlore, les réactifs sortent du lit sans réaction complète.
- ✓ A forte température et en présence d'une forte charge en dioxyde de chlore, toute la hauteur du lit de pâte est délignifiée de façon homogène et efficace. La pâte délignifiée atteint un taux de lignine très faible.
- ✓ L'indice kappa minimum obtenu est fonction de la charge en dioxyde de chlore et de la température. La valeur de l'indice kappa minimum (DE) pour la délignification en lit fixe est de 2 à 2,5 unités plus faibles que l'indice kappa minimum obtenu en système batch. A faible température ou à température élevée, la concentration de la solution en dioxyde de chlore a peu d'influence sur ce minimum ; en revanche, à moyenne température (45°C -55°C), l'effet de la concentration est plus marqué (figure III-20).

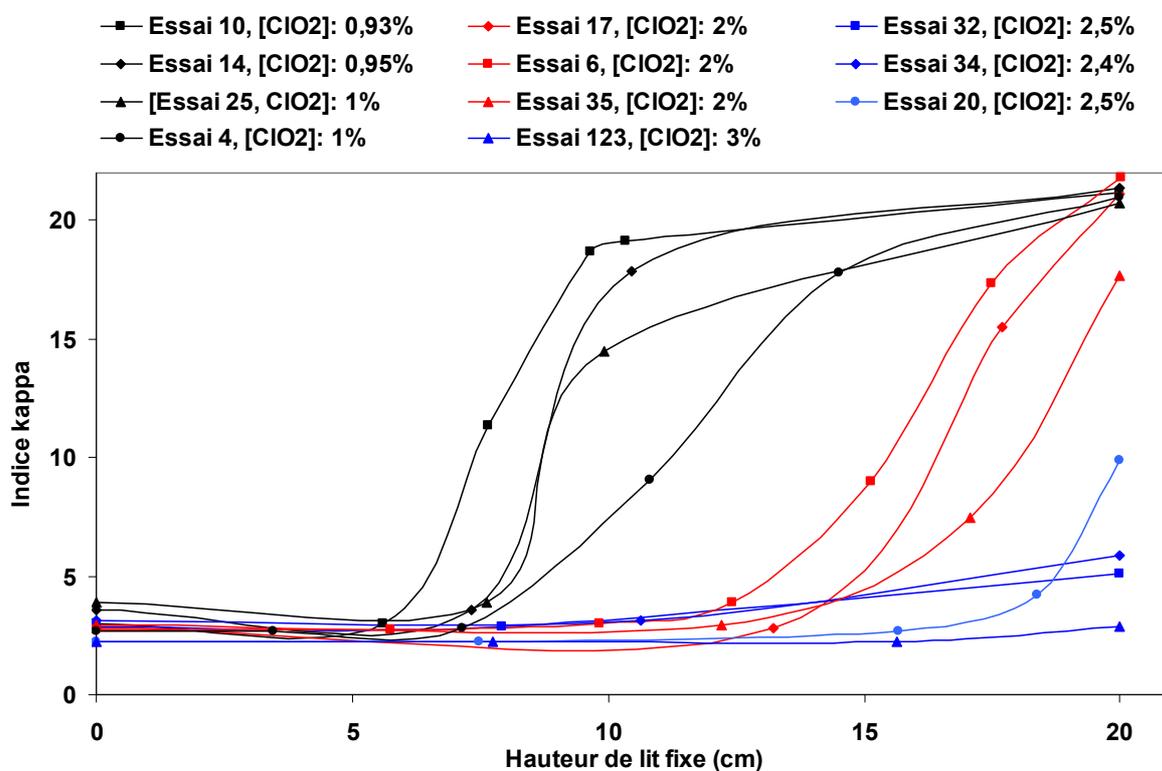


Figure III-16 : Effet de la charge en ClO<sub>2</sub> sur le profil de délignification en lit fixe à 70°C

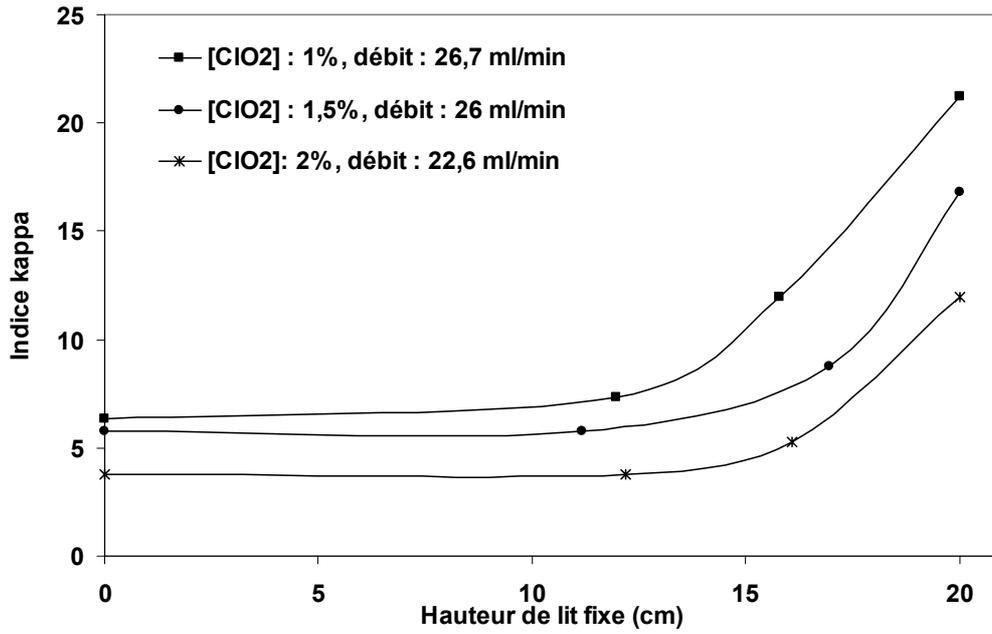


Figure III-17 : Effet de la charge en ClO<sub>2</sub> sur le profil de délignification en lit fixe à 55°C

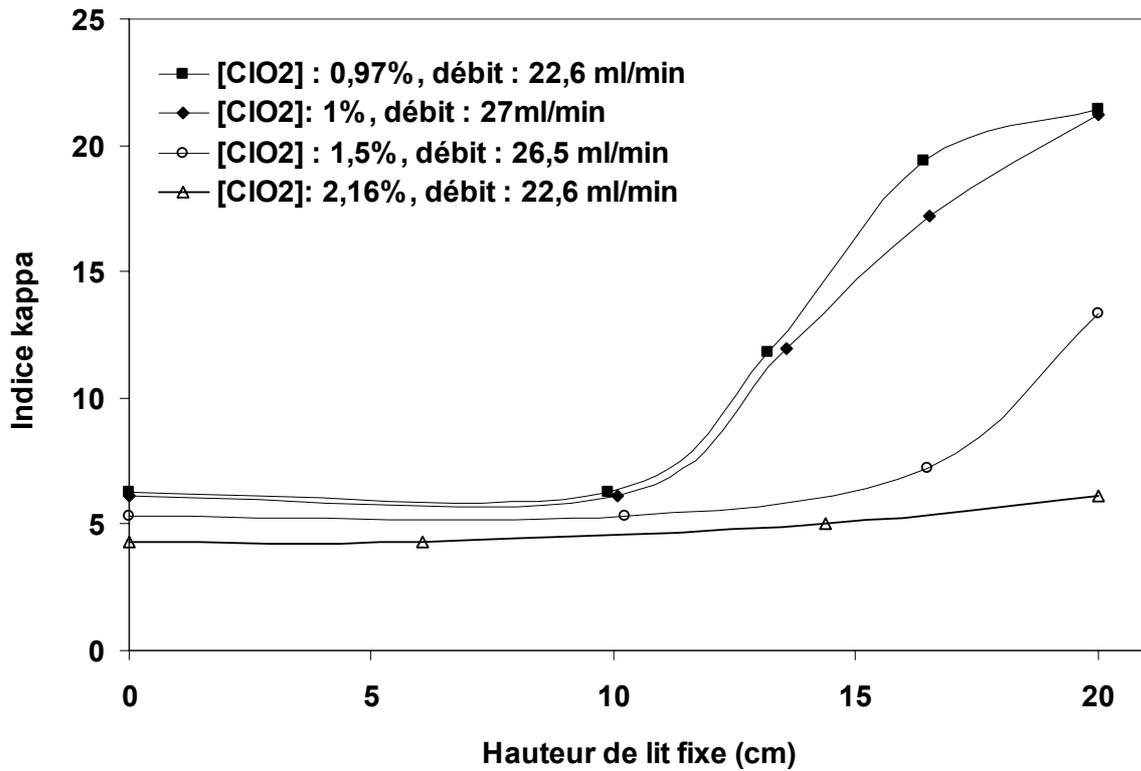


Figure 3-18 : Effet de la charge en ClO<sub>2</sub> sur le profil de délignification en lit fixe à 45°C

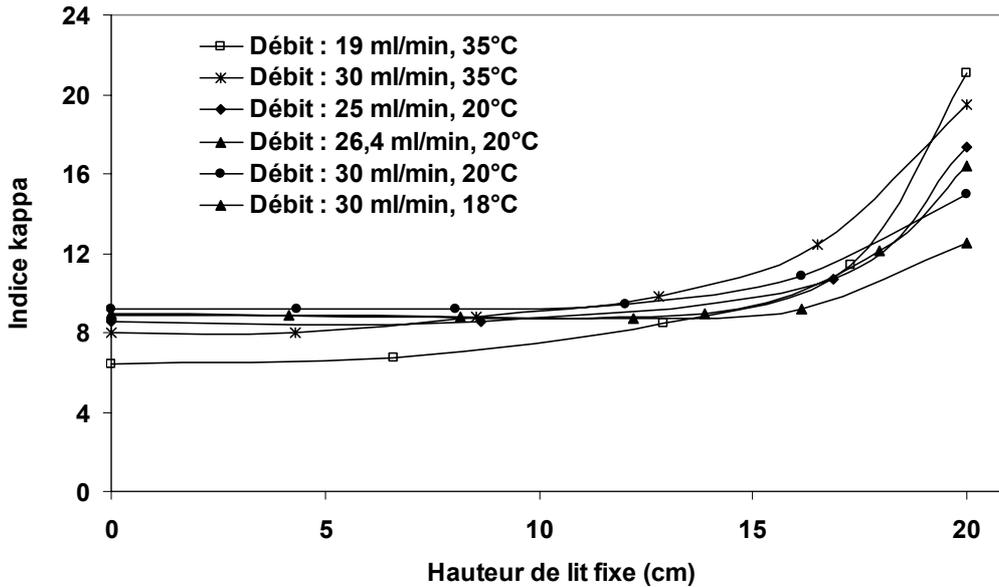


Figure III-19 : Profil de délignification en lit fixe à 20°C et à 35°C, charge  $\text{ClO}_2$ /pâte = 1%

✓ L'effet de la température sur l'indice kappa minimum est présenté sur la figure III-21. L'évolution est quasi-linéaire et les variations sont importantes à faible charge en dioxyde de chlore. La dispersion des résultats observée à 1% de charge à 35°C peut être attribuée à la variation du débit et à l'évolution de la concentration en dioxyde de chlore (voir tableau III-5, essais 7 et 16). Un faible indice kappa obtenu correspond à un faible débit et une forte concentration. Le même phénomène a été observé à 1% de charge (voir tableau III-4 essais 10, 14 et 25) et 2,5% (voir tableau III-3 essais 20, 32 et 34) à 70°C.

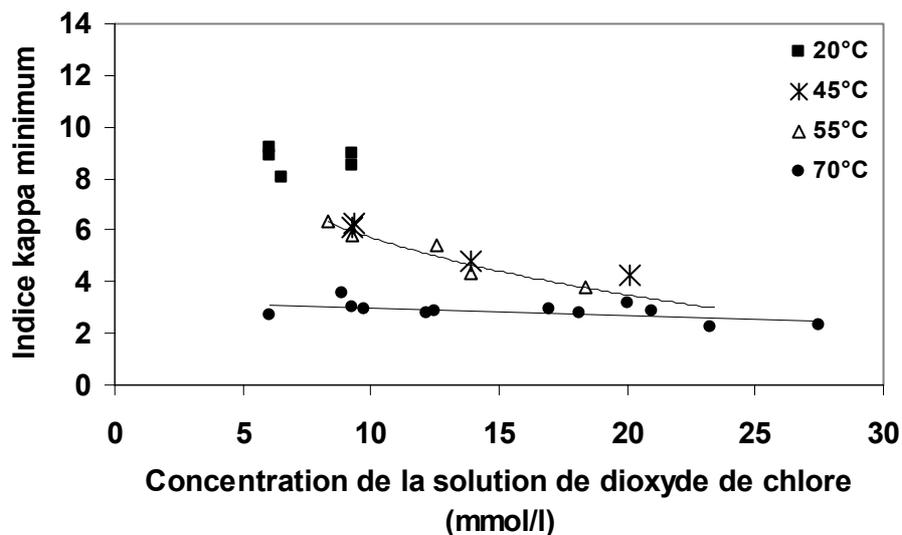


Figure III-20 : Effet de la concentration de la solution de dioxyde de chlore sur l'indice kappa minimum obtenu à différentes températures

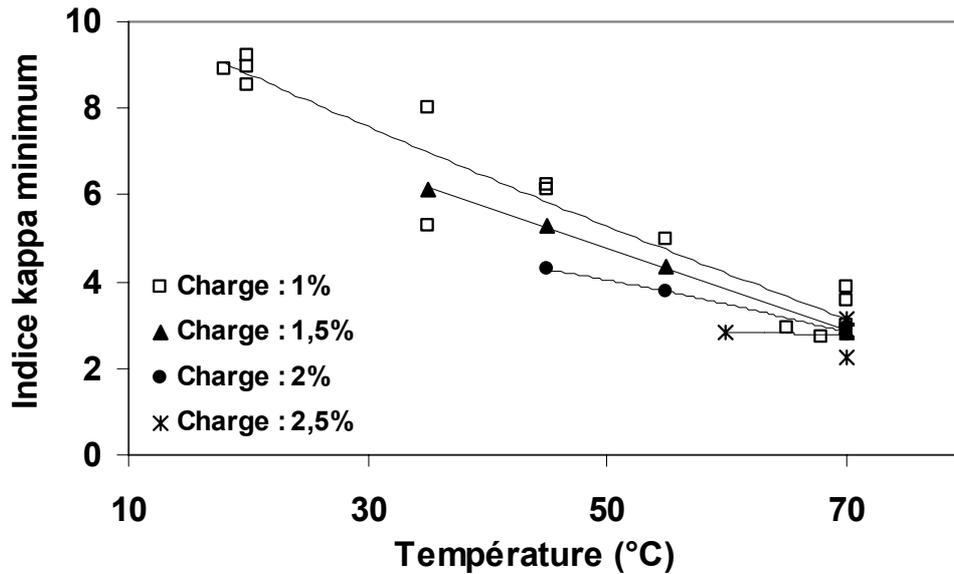


Figure III-21 : Effet de la température et de la charge en dioxyde de chlore sur l'indice kappa minimum obtenu

#### III.6.4. Comparaison des quantités d'oxydant effectif consommé par la pâte en lit fixe et en batch

Il a été vu au paragraphe précédent que l'efficacité de la délignification en lit fixe était plus faible qu'en système batch. En effet, on a montré qu'environ 25% du pouvoir oxydant appliqué était transformé en chlorate. Après correction de cette perte de pouvoir oxydant, on peut comparer les pouvoirs oxydants effectifs consommés par la pâte entre les deux systèmes. La comparaison des courbes d'évolution d'indice kappa en fonction des charges effective ou appliquée en lit fixe est représentée sur la figure III-22. Il apparaît que la différence entre charge appliquée et charge effective est plus importante à charge et température élevées. Par exemple à 70°C, pour 3% de ClO<sub>2</sub> appliqué, seulement 2% sont consommés par la pâte. Un tel comportement n'apparaît pas en batch (figure III-23).

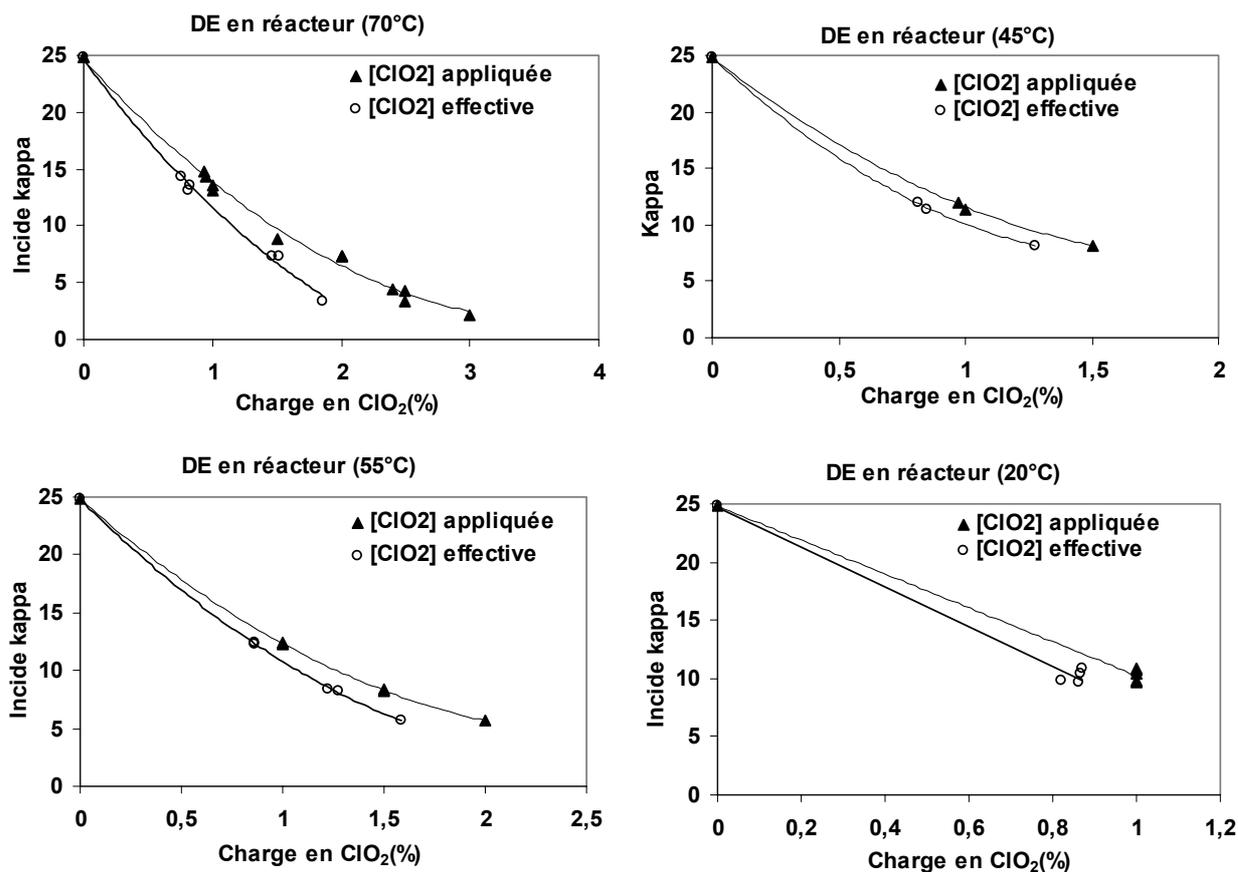


Figure III-22 : Comparaison des évolutions en lit fixe de l'indice kappa en fonction de la charge effective et de la charge appliquée en ClO<sub>2</sub>, à différentes températures.

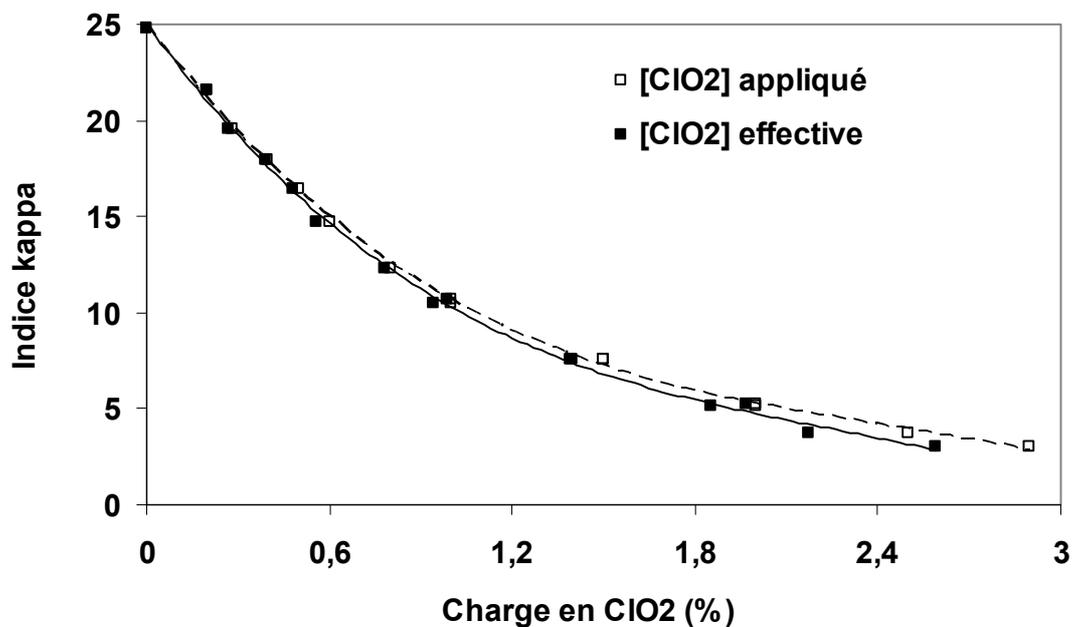


Figure III-23 : Comparaison des évolutions de l'indice kappa en fonction de la charge effective et de la charge appliquée en ClO<sub>2</sub> au cours de la délignification batch à 70°C, 60 min.

En terme d'efficacité, une autre comparaison apparaît intéressante à étudier : celle entre procédé lit fixe et procédé multi-batch à charge divisée du type (DE) (DE) (DE). On rappelle que cette séquence, décrite au chapitre I, consiste à diviser la charge en  $\text{ClO}_2$  en trois stades (DE) successifs, chaque stade consistant en une délignification par  $\text{ClO}_2$  en milieu acide de durée courte en mixeur, suivie d'une extraction alcaline à faible charge en soude (1 h,  $70^\circ\text{C}$ ), sans lavage intermédiaire avant l'extraction alcaline. Le lavage n'est appliqué qu'entre les stades (DE) consécutifs.

Par principe, le procédé (DE) (DE) (DE) utilise un concept d'efficacité optimale telle qu'on souhaiterait l'obtenir en lit fixe : application d'une faible charge, extraction des produits oxydés et réactivation de la lignine à chaque étape, et élimination des produits oxydés par lavage entre les stades de manière à rendre le  $\text{ClO}_2$  plus sélectif au stade suivant.

La comparaison des délignifications batch (DE), multi-batch (DE) (DE) (DE) et en lit fixe en fonction de la charge effective en  $\text{ClO}_2$  montre que l'efficacité du traitement en lit fixe est similaire à celle de la séquence multi-batch (figure III-24), prouvant ainsi une sélectivité identique sur la matière organique. On peut donc en conclure que lors de la délignification en lit fixe, les réactions secondaires de produits réactionnels avec le dioxyde de chlore sont modiques, du fait de l'élimination d'au moins une partie de ces produits par l'écoulement.

Cependant, contrairement au procédé multi-batch, la délignification en lit fixe est limitée par les réactions entre espèces inorganiques aboutissant à la formation de chlorate en zone de lit transformé où le dioxyde de chlore est en excès par rapport à la pâte, ce qui conduit à une faible efficacité en terme de dioxyde de chlore appliqué.

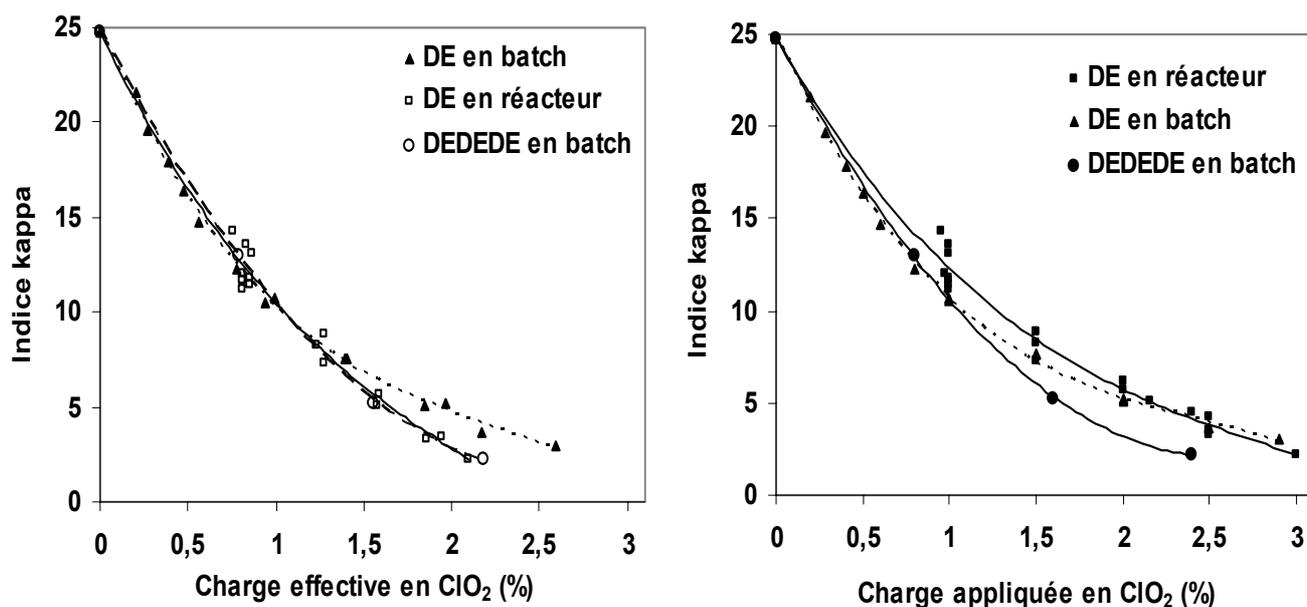


Figure III-24 : Comparaison de l'efficacité de la délignification en batch et en lit fixe.

### III.6.5. Division de la charge en dioxyde de chlore en trois stades en lit fixe

Il a été vu plus haut que l'un des concepts du procédé multi-batch à charge divisée consiste à réduire la charge appliquée à chaque stade. Nous avons tenté d'appliquer ce concept en lit fixe, en divisant la charge appliquée également en trois stades.

Le premier stade a été réalisé à faible débit et température afin de réaliser une délignification homogène sur toute la hauteur du lit. Pour éviter la perte de pouvoir oxydant par la formation de chlorite ne réagissant pas ou peu à faible température, il a été introduit, avant l'introduction de la solution de dioxyde de chlore, 100 ml d'eau acidifiée à pH = 4,5.

Le deuxième stade a été réalisé à moyenne température et le troisième stade à haute température, sans acidification préalable. Entre chaque stade un stade d'extraction alcaline a été effectué en lit fixe en utilisant une solution de soude de même volume que le lit fixe (565ml) contenant 1,2 % de soude par rapport à la pâte sèche, à 70°C et à faible débit (12-14 ml/min). Les conditions opératoires des stades et l'indice kappa moyen obtenu sont présentés dans le tableau III-6. La comparaison des résultats des séquences  $(DE)_{\text{lit fixe}}$  et  $(DEDEDE)_{\text{lit fixe}}$  est présenté sur la figure III-25.

Tableau III-6 : Conditions opératoires et résultats du traitement DEDEDE en lit fixe (précision des mesures d'indice kappa :  $\pm 0,2$  unités).

Essai N°		Température (°C)	Charge en ClO <sub>2</sub> (%)	Indice kappa moyen
Essai 36 charge totale en ClO <sub>2</sub> = 2,3 (%)	D <sub>1</sub> E	20	1	3,9
	D <sub>2</sub> E	50	0,8	
	D <sub>3</sub> E	80	0,5	
Essai 38 charge totale en ClO <sub>2</sub> = 2,0 (%)	D <sub>1</sub> E	20	0,93	5,3
	D <sub>2</sub> E	30	0,6	
	D <sub>3</sub> E	70	0,47	
Essai 39 charge totale en ClO <sub>2</sub> = 2,0 (%)	D <sub>1</sub> E	25	0,8	5,3
	D <sub>2</sub> E	40	0,7	
	D <sub>3</sub> E	70	0,5	
Essai 40 charge totale en ClO <sub>2</sub> = 1,85 (%)	D <sub>1</sub> E	20	0,9	5,7
	D <sub>2</sub> E	50	0,6	
	D <sub>3</sub> E	70	0,35	
Essai 41 charge totale en ClO <sub>2</sub> = 1,6 (%)	D <sub>1</sub> E	25	0,75	7,2
	D <sub>2</sub> E	37	0,57	
	D <sub>3</sub> E	70	0,35	
Essai 42 charge totale en ClO <sub>2</sub> = 1,5 (%)	D <sub>1</sub> E	20	0,75	7,7
	D <sub>2</sub> E	40	0,5	
	D <sub>3</sub> E	60	0,25	

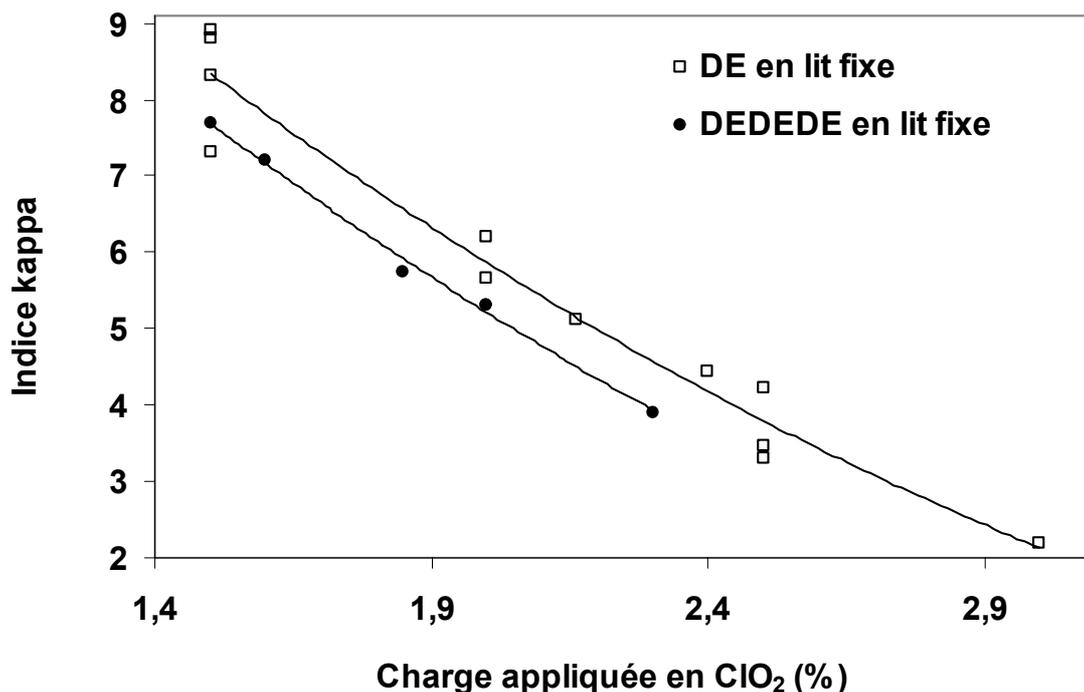


Figure III-25 : Comparaison de l'indice kappa moyen obtenu après DE (à température  $\geq 45^{\circ}\text{C}$ ) et DEDEDE en lit fixe (conditions opératoires décrites tableau III-6)

Les résultats montrent qu'en lit fixe, la division de la charge appliquée et l'insertion de stades d'extraction alcaline ne conduit qu'à une amélioration très modique seulement de l'efficacité en terme de ratio indice kappa/charge appliquée. Ceci est toujours dû au fait que l'on ne peut éviter la formation de chlorate, notamment lors du second et du troisième stade à température élevée.

Pour conclure d'un point de vue général, nos expériences en lit fixe ont montré que la sélectivité sur la matière organique pouvait être nettement améliorée par rapport au procédé batch classique. Cependant, aucun des procédés appliqués (batch, multi-batch ou lit fixe mono ou multi stades) n'a permis d'atteindre la sélectivité théorique de 4 équivalents consommé par unité phénolique oxydée de lignine. Il faut ainsi conclure que quel que soit le procédé, une partie des produits de réaction de la lignine reste probablement accrochée à la matrice fibreuse. Ce fait n'est pas étonnant a priori car il justifie l'emploi des stades d'extraction alcaline prolongée, dont l'efficacité est influencée par la durée, la charge en soude et la température.

La délignification en lit fixe en échelon long et à faible concentration en dioxyde de chlore a montré ses limites pratiques en terme d'efficacité du fait de la formation de chlorate importante dans la zone de lit transformée. Dans la suite de ce travail, nous allons essayer de

limiter la formation des chlorates et d'optimiser le temps de contact entre la pâte oxydée et le dioxyde de chlore.

Pour cela, les conditions seront modifiées de la manière suivante :

- Acidification de la pâte avant introduction de la solution de dioxyde de chlore de manière à optimiser le pH compte tenu de l'effet de déplacement éliminant les ions  $H^+$ ,
- Introduction de faibles volumes de solution plus concentrée en dioxyde de chlore, de manière à limiter le temps de contact entre le dioxyde de chlore et la pâte déjà transformée. Nous tenterons ainsi d'accélérer l'accès du réactif à la zone réactionnelle où la forte charge en dioxyde de chlore est en contact avec une teneur en lignine élevée,
- Suppression du préchauffage de la solution de dioxyde de chlore. Ceci limite, d'une part, la décomposition potentielle dans l'échangeur avant l'accès au réacteur (bien que le temps de séjour y soit court), et d'autre part, introduit un gradient de température au sein du lit. En effet, une faible température en bas de lit où la concentration du dioxyde de chlore est élevée est favorable à la limitation de la formation de chlorate. Progressivement, l'augmentation de la température dans le lit est favorable à l'accélération des cinétiques, palliant ainsi à la baisse de réactivité de la lignine due à l'avancement de la délignification et à la diminution de la concentration en réactif.

Pour parvenir à ces conditions opératoires, les essais ont été réalisés en réacteur à lit fixe avec introduction de dioxyde de chlore par application d'un échelon de réactif de courte durée, suivi d'introduction d'eau distillée. La gamme de débit n'a pas été modifiée, de manière à rester dans la zone de fonctionnement hydrodynamique du lit fixe favorable compte tenu des pertes de charge et de la dispersion axiale (voir chapitre II)

### **III.7. Délignification de la pâte kraft de résineux en lit fixe avec échelon court de réactif**

La solution de dioxyde de chlore préparée à environ 10-12 g  $ClO_2/l$  est directement injectée. Dans ces conditions, le front de montée de la solution de dioxyde de chlore se déplace à la même vitesse que le front d'avancement de la zone délignifiée, et ainsi, le temps de contact du dioxyde de chlore concentré avec la zone de pâte blanchie est court (figure III-26). Ceci est dû au fait que le volume de solution de  $ClO_2$  introduit est très petit (5 à 25 ml selon la charge en dioxyde de chlore que l'on souhaite appliquer), et l'introduction de l'échelon de réactif s'effectue pendant un temps court (1 à 2 minutes). Ce type de fonctionnement peut donc être qualifié d'échelon court non permanent.

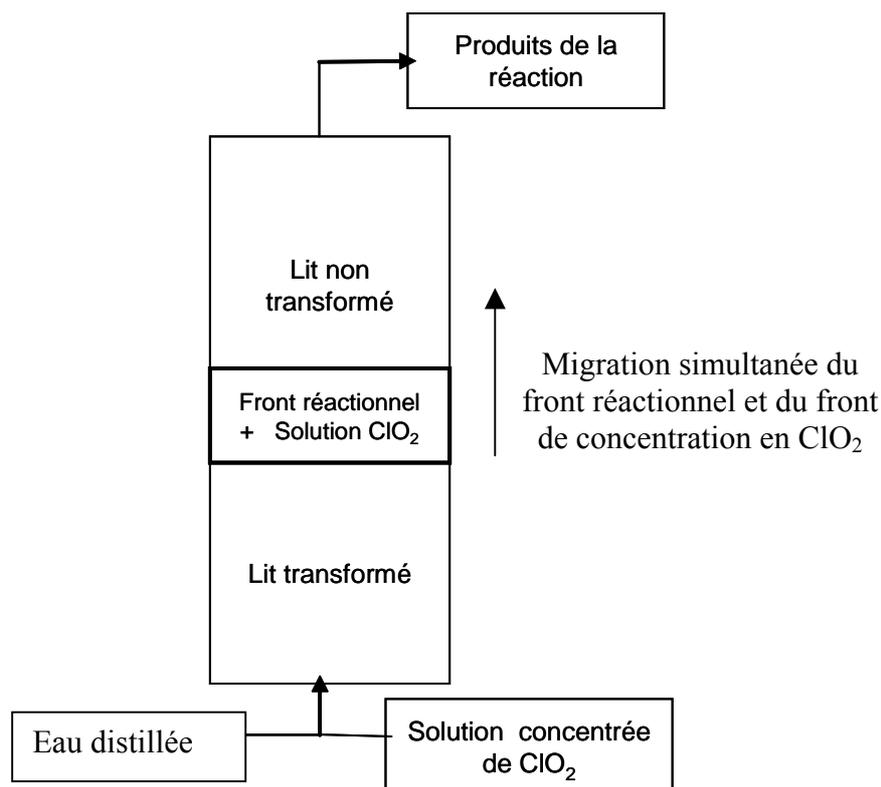


Figure III-26 : Schéma de la délignification en lit fixe avec application d'un échelon court d'une solution concentrée de  $\text{ClO}_2$

### III.7.1. Comparaison des efficacités de délignification en lit fixe en mode échelon long, en mode échelon court et en système batch

Les conditions opératoires des essais de délignification avec échelon court de réactif sont présentées dans le tableau III-7. La figure III-27 montre que l'efficacité de la délignification avec échelon court de réactif est supérieure à celle d'un échelon long de réactif mais comparable avec celle du système batch. La perte de pouvoir oxydant est donc diminuée en appliquant ces nouvelles conditions opératoires, et tend à rejoindre l'efficacité du système batch, sans toutefois la dépasser (figure III-27). Un tel résultat semble être imputé au fait que les produits de réaction solubilisés dans l'effluent se déplacent à la même vitesse que la solution de dioxyde de chlore, et l'on ne bénéficierait pas dans ces conditions de l'effet de déplacement permettant la séparation des produits de réactions hors de la zone réactionnelle. Ainsi, la délignification en lit fixe avec échelon court de réactif est assimilable à un mini-batch se déplaçant avec l'écoulement, donc ayant le même comportement que le système batch classique.

Tableau III-7 : Conditions opératoires et résultats des essais de délignification en lit fixe par application d'un échelon court de réactif

Essai N°	Température (°C)	Débit (ml/min)	Rapport ClO <sub>2</sub> /pâte sèche (%)	Perte de pouvoir oxydant (%)	Charge effective (%)	Indice kappa moyen de lit
53	32	20	0,85	-	-	14
55	30	50	0,6	-	-	16,6
60	60	25	1,8	2,4	1,76	6,8
61	68	23	2,2	1,6	2,16	4,8
62	40	24	1,1	2,6	1,07	10,9
63	40	23	0,9	2,7	0,88	12,2
64	38	25	1	2,6	0,97	12,5
68	35	25	0,8	3,8	0,77	13,6
69	35	25	0,6	6	0,56	16,1
70	30	25	0,6	4,7	0,57	15,7
77	60	25	1,65	4,4	1,577	7,1
78	40	25	1	2,5	0,98	11,6
79	33	26	0,41	-	-	17,3
71	48	40	0,5	5,1	0,474	16,3

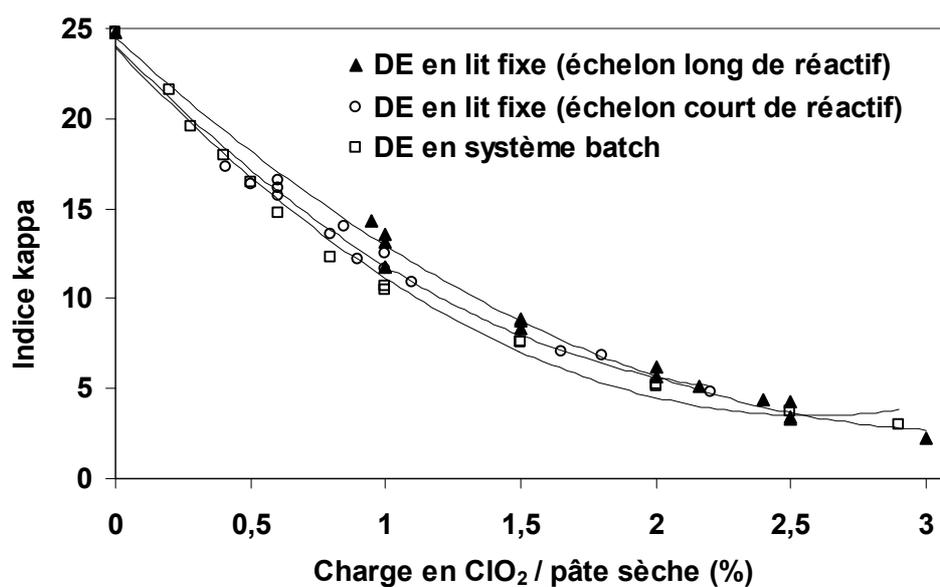


Figure III-27 : Comparaison de la délignification en lit fixe (échelon long ou court de réactif) et de la délignification en système batch

### III.7.2. Évolution de la concentration des espèces chlorées formées

#### III.7.2.1. Stœchiométries générales

Un exemple d'allure générale des courbes de concentration en espèces chlorées et du pH est présenté sur la figure III-28. Contrairement au mode échelon long, on observe en mode échelon court une montée rapide et non progressive des concentrations en espèces chlorées en sortie de réacteur jusqu'à un maximum, puis une diminution immédiatement après par dilution avec l'eau. On observe également que la concentration en chlorate et chlorite est plus faible qu'en mode échelon long. De plus, le dioxyde de chlore étant introduit en faible volume, la largeur du front de sortie des espèces chlorées est également relativement réduite. Ce résultat confirme que la dispersion axiale demeure relativement modique, démontrant ainsi que la zone réactionnelle se déplace comme un piston peu large à travers le réacteur.

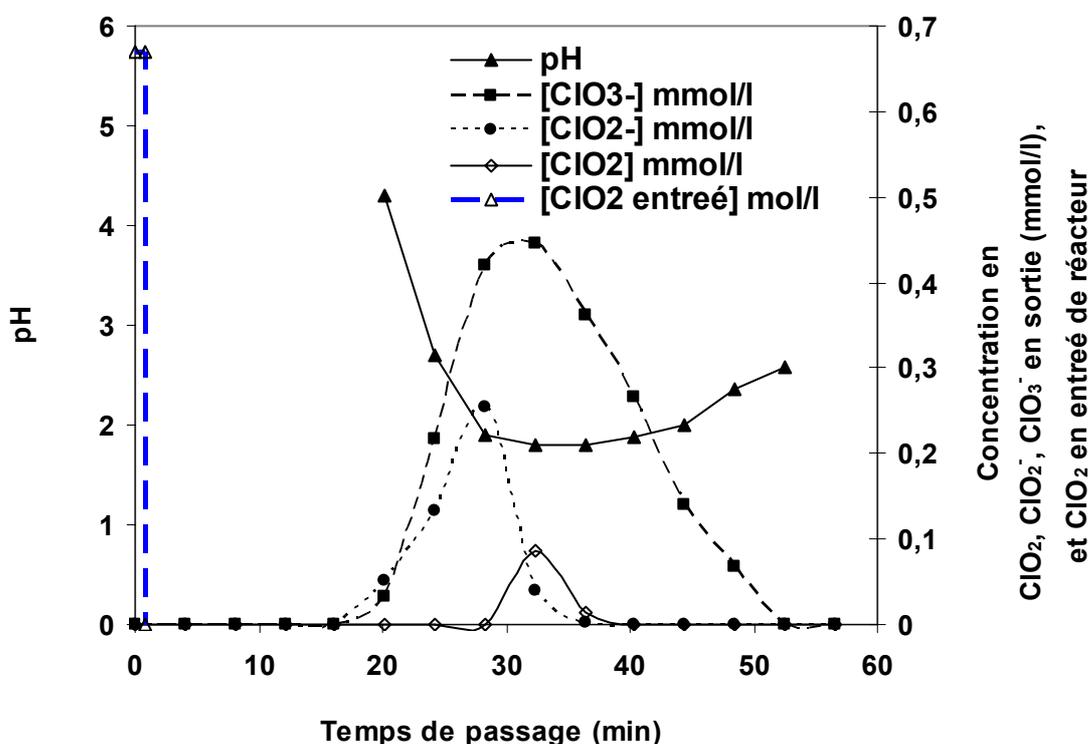


Figure III-28 : Évolution de la concentration en espèces chlorées formées (solution de dioxyde de chlore à 13,58 mmol/l, introduite pendant 45 s, débit de déplacement 24,7 ml/min, température 55°C et charge en dioxyde de chlore 1,8%)

#### III.7.2.2. Perte de pouvoir oxydant dans le stade DE en mode échelon court

Les résultats des mesures de perte de pouvoir oxydant en sortie du réacteur sont présentées dans le tableau III-7. Comparativement au lit fixe en mode échelon long, la perte de pouvoir

oxydant diminue fortement en mode échelon court, et ne dépasse pas 6%. Par ailleurs elle n'est pas dépendante de la température ni de la charge appliquée. Il apparaît que la concentration en chlorate varie dans un intervalle relativement faible, entre 0,25 et 0,45 mmol/l, et est peu influencée par la température (figure III-29).

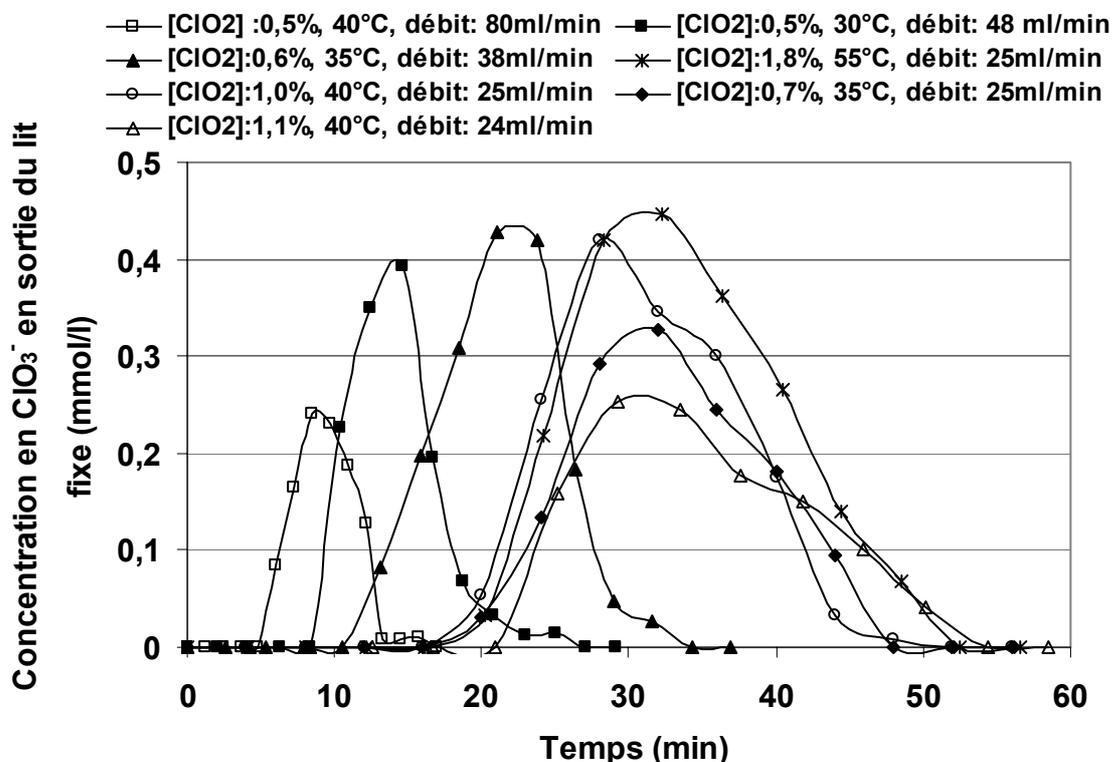


Figure III-29 : Évolution de la concentration en chlorate en sortie de lit fixe pour différentes conditions opératoire en mode échelon court

Le diminution de la formation de chlorate peut être attribuée, d'une part, à l'existence d'un gradient de température dans le lit, de telle sorte que les conditions en bas du lit où la concentration en dioxyde de chlore est élevée et la température faible conduisent à une faible décomposition du dioxyde de chlore ; et d'autre part, l'acidification locale et la concentration en chlorure étant plus fortes dans la zone réactionnelle (moins d'effet de déplacement), l'équilibre  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$  est déplacé vers la gauche.

Ceci conduit à l'augmentation du  $\text{Cl}_2$ , dont la réaction favorise la formation du  $\text{ClO}_2$  au lieu de  $\text{ClO}_3^-$  à partir de la décomposition du chlorite. De plus la diminution de la concentration en  $\text{HClO}$  limite les réactions potentielles entre  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}_2$  conduisant à la formation de chlorate. D'autre part, la présence d'un excès de chlorite produit par les réactions initiales de

ClO<sub>2</sub> avec la lignine favorise la réaction de régénération [R.11] par rapport à la formation de chlorate [R.12].

### **III.7.3. Délignification en mode échelon court avec une charge en ClO<sub>2</sub> divisée**

L'efficacité de la délignification en mode échelon court tend à s'approcher du système batch. Ceci est apparemment dû à la forte charge en dioxyde de chlore appliquée et au déplacement simultané de la zone réactionnelle où la concentration en dioxyde de chlore est élevée ainsi que celle des produits de réaction, insuffisamment évacués par l'effet de déplacement.

Ainsi, comme précédemment, pour diminuer les réactions secondaires, il peut être envisagé de diviser la charge appliquée en deux ou trois fractions, entrecoupées de stades alcalins destinés à extraire la lignine oxydée et à réactiver la lignine résiduelle.

Cependant, il est clair qu'en appliquant une faible charge, il faut également appliquer des conditions réactionnelles moins fortes afin que le réactif ne soit pas consommé rapidement dans les premières couches du réacteur, et que la délignification perdure et reste suffisamment homogène à travers le réacteur. On peut également supposer qu'avec des conditions de température moins drastiques (environ 30-35°C), le dioxyde de chlore réagira préférentiellement avec la lignine plutôt qu'avec les produits réactionnels.

Au cours de la première série d'essais (essais 43 à 51), nous avons réalisé l'extraction alcaline en lit fixe à 70°C et à faible débit (15 ml/min). Cependant, en dépit de nombreuses tentatives d'adaptation des conditions visant à rendre la délignification la plus homogène possible sur la hauteur du lit, il s'est avéré difficile d'assurer une délignification homogène à travers le lit. La délignification sur les tranches sommitales du lit demeure faible, car le réactif est majoritairement consommé en partie basse.

Ceci nous a conduit à proposer un mode d'action différent : après le premier stade D<sub>0</sub> en lit fixe à faible charge, on réalise l'extraction alcaline hors du lit fixe, en sac polyéthylène. Pour les second et troisième traitements DE, la procédure est similaire, c'est-à-dire que l'extraction est réalisée hors lit fixe et celui-ci est reformé après chaque stade E. Des prélèvements d'environ 2 g de pâte pour les mesures d'indice kappa ont été effectués après chaque stade E sur la pâte homogène. Les conditions opératoires et les résultats sont reportés dans les tableaux suivants.

Cependant, la comparaison des essais avec extraction alcaline en lit fixe ou hors lit fixe (tableaux III-8 et III-10) montre une faible différence, le gain d'efficacité obtenu hors lit fixe étant modique, voire presque nul à faible charge, alors qu'il apparaît plus élevé à forte charge. En effet, il semble qu'en lit fixe, l'on bénéficie à faible charge du fait que la lignine oxydée

soit solubilisée puis déplacée par l'écoulement, effet qui compense le faible temps de contact entre la pâte et le front de montée de la soude concentrée à travers le réacteur (et ce, même à débit faible). Ceci, par comparaison avec une extraction alcaline conventionnelle où l'ensemble de la pâte est en contact avec de la soude plus diluée, mais pendant plus longtemps. A forte charge en ClO<sub>2</sub>, le temps de contact du front de montée de soude avec la pâte est certainement insuffisant étant donné la plus grande quantité des composés oxydés à éliminer de la matrice fibreuse.

Tableau III-8 : Conditions opératoires et résultats de délignification en lit fixe multi-stades avec un échelon court de réactif : stades (DE)<sub>lit fixe</sub>, [(DE)<sub>lit fixe</sub> (DE)<sub>lit fixe</sub>] et [(DE)<sub>lit fixe</sub> (DE)<sub>lit fixe</sub> (DE)<sub>lit fixe</sub>] avec extraction alcaline réalisée en lit fixe

Essai N	Température (°C)			Débit (ml/min)			Rapport ClO <sub>2</sub> / pâte sèche (%)			Indice kappa moyen de lit
	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DEDEDE
43, DEDE	37	37		38	26		0,7	0,3		10,8
44, DEDEDE	30	30	40	30	24	25	0,72	0,46	0,3	6,7
45, DE	70			27			1,8			6,5
46, DEDEDE	30	30	50	25	24	25	0,67	0,4	0,26	7,6
47, DEDEDE	25	25	45	25	25	25	0,63	0,58	0,49	6,5
48, DEDEDE	20	20	45	20	25	27	0,8	0,61	0,38	5,5
50, DEDEDE	23	23	45	20	23	24	0,92	0,82	0,5	4,4
51, DEDEDE	30	30	45	40	27	27	0,8	0,7	0,5	4,6

Tableau III-9 : Conditions opératoires et résultats de la délignification avec un échelon court de réactif par les stades [(D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E] avec extraction alcaline hors lit fixe

Essai N°	Température (°C)		Débit (ml/min)		Rapport ClO <sub>2</sub> / pâte sèche (%)		Perte de pouvoir oxydant (%)		Charge effective (%)		Indice kappa moyen de lit	
	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>
52	27	50	22	25	0,8	0,7					14,6	7,6
54	32	50	20	25	0,8	0,6					14,8	8,1
56	33	50	26	31	0,7	0,6	9	16	0,64	0,50	15,9	9,8
57	35	50	20	30	0,7	0,55	10,4	15	0,63	0,47	16,5	10,5
58	33	50	42	42	0,6	0,45	6,2	8	0,56	0,41	17,4	12,6
59	35	45	38	38	0,6	0,5	6	11	0,56	0,45	16,8	11,3
65	35	55	24	24	0,8	0,8	2,6	3,5	0,78	0,77		6,7
67	35	55	23	24	0,8	0,7	3	5,4	0,78	0,66	14,4	7,2
68	35	55	25	26	0,8	0,7	3,8	5,7	0,77	0,66	13,6	7,9
78	50	70	25	26	1	1	2,5	6,2	0,98	0,94	11,6	4,5

La comparaison des résultats (figure III-30) montre que la division de la charge totale augmente de manière assez importante l'efficacité de la délignification surtout lorsque de fortes charges sont appliquées.

Au cours de la délignification en un seul stade DE en lit fixe, on augmente les réactions secondaires lorsque la charge dépasse 0,8%. En effet, les pertes de pouvoir oxydant attribuées à la formation de chlorate sont presque les mêmes dans les trois séquences DE et DEDE et DEDEDE (comparaison tableaux, III-7, III-9, III-10) et par conséquent le gain d'efficacité est attribuable à une meilleure sélectivité réactionnelle sur la matière organique. De ce point de vue, le comportement de la délignification en lit fixe en mode échelon court est similaire à la délignification en système batch.

Tableau 3-10 : Conditions opératoires et résultats de la délignification en mode échelon court de réactif par les stades

[(D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E] avec extraction alcaline hors lit fixe.

N°	Température (°C)			Débit (ml/min)			Rapport ClO <sub>2</sub> /pâte sèche (%)			Perte de pouvoir oxydant (%)			Charge effective (%)			Indice kappa Moyen de lit		
	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>
53	32	45	70	20	24	22	0,85	0,5	0,35							14	8,7	5,3
54	32	50	60	20	25	32	0,8	0,6	0,45							14,8	8,1	4,3
55	30	50	70	50	54	45	0,6	0,6	0,6							16,6	8,6	4,3
56	33	50	80	26	31	31	0,7	0,6	0,5	9	16	21	0,64	0,50	0,40	15,9	9,8	4,8
57	35	50	70	20	30	31	0,7	0,55	0,45	10,4	15	9,8	0,63	0,47	0,41	16,5	10,5	5,7
58	33	50	55	42	42	37	0,6	0,45	0,45	6,2	8	9,3	0,56	0,41	0,41	17,4	12,6	6,7
59	35	45	45	38	38	25	0,6	0,5	0,5	6	11	22	0,56	0,45	0,39	16,8	11,3	5,2
67	35	55	70	23	24	25	0,8	0,7	0,7	3	5,4	5,8	0,78	0,66	0,66	14,4	7,2	2,8
68	35	55	70	25	26	26	0,8	0,7	0,7	3,8	5,7	5,6	0,77	0,66	0,66	13,6	7,9	3,5
69	35	50	70	25	26	26	0,6	0,6	0,6	6	9,6	12,7	0,56	0,54	0,52	16,1	8,9	4,6
70	30	50	55	25	27	27	0,6	0,5	0,5	4,7	7,6	10,2	0,57	0,46	0,45	15,7	10,4	5,1
79	33	45	50	26	24	24	0,41	0,41	0,41							17,3	12,9	8,7

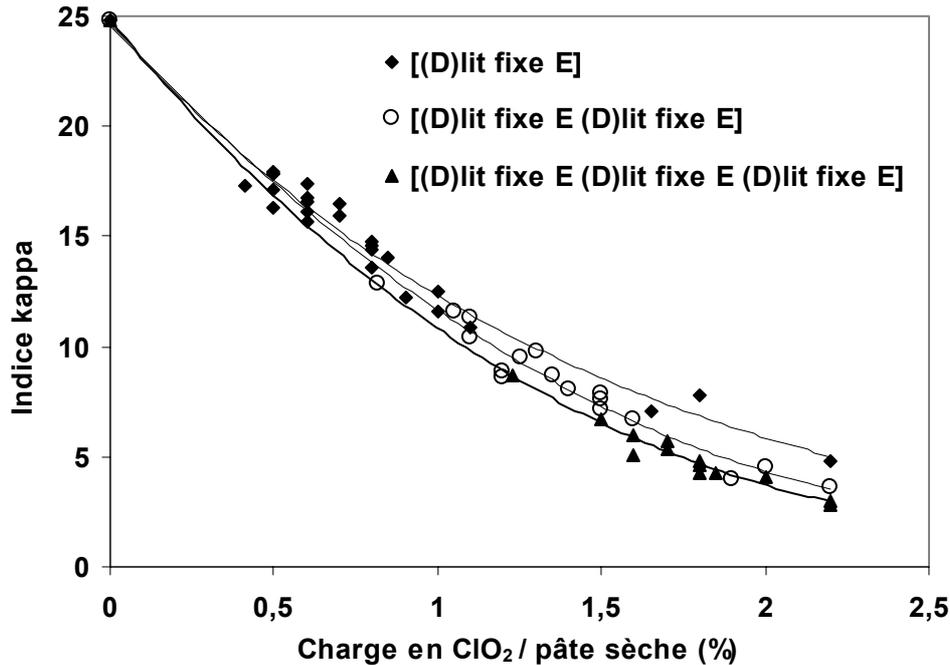


Figure III-30 : Effet de la division de la charge en ClO<sub>2</sub> appliquée en lit fixe avec un échelon court de réactif : comparaison des traitements [(D)<sub>lit fixe</sub> E], [(D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E] et [(D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E] avec extraction hors lit fixe.

#### III.7.4. Effet du débit sur l'efficacité de la délignification

Il semblait intéressant de compléter les données précédentes en étudiant l'effet de la vitesse d'écoulement sur l'efficacité de la délignification et quelques essais ont été réalisés à différents débits. Les essais ont été réalisés à température basse (cinétique chimique limitante) et pour de faibles charges appliquées (les essais à fort débit et à forte charge entraînant un relargage important de dioxyde de chlore n'ayant pas réagi à travers le réacteur).

Les résultats sont présentés dans le tableau III-11, et mettent en évidence que le débit d'écoulement n'a pas d'influence importante sur l'efficacité de la délignification puisque l'indice kappa moyen reste sensiblement constant. De même, les taux de chlorate observés lors de ces expériences n'ont pas changé.

Tableau III-11 : Effet de la vitesse d'écoulement sur l'efficacité de la délignification (température et charge en ClO<sub>2</sub> appliquée fixées) – extraction alcaline hors lit fixe.

N°	Température (°C)	Débit (ml/min)	ClO <sub>2</sub> /pâte sèche (%)	Perte de pouvoir oxydant (%)	Charge effective (%)	Indice kappa Moyen de lit
76	35	30	0,5	5,9	0,470	17,9
71	35	40	0,5	5,1	0,474	16,3
72	35	60	0,5	5,5	0,472	17,8
74	35	82	0,5	4,6	0,477	17,8
73	35	90	0,5	5,7	0,471	17,1

Ainsi, il semble que, comme cela a été dit précédemment, la température demeure le facteur le plus influent sur la sélectivité ainsi que sur le taux de chlorate formé. Une température élevée favorise la formation de chlorate ainsi que les réactions secondaires du ClO<sub>2</sub> avec les produits non éliminés par l'écoulement.

### III.7.5. Extraction alcaline renforcée par le peroxyde d'hydrogène

Il est bien connu que l'utilisation d'un stade d'extraction alcaline renforcée par l'ajout d'oxydants tels l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène conduit en système batch à un gain de blancheur et permet un emploi plus restreint des oxydants chlorés. Le stade d'extraction alcaline renforcé au peroxyde d'hydrogène de type Ep est plus coûteux mais conduit généralement à une efficacité meilleure que le stade E<sub>O</sub> (renforcé à l'oxygène).

Pour tester l'effet de l'extraction renforcée sur la délignification en lit fixe en mode échelon court, nous avons appliqué une extraction alcaline renforcée avec 0,3% de peroxyde de hydrogène par rapport à la pâte sèche.

Les résultats sont présentés dans le tableau III-12 et sur la figure III-31.

Tableau III-12 : Effet de l'extraction alcaline renforcée au peroxyde d'hydrogène (0,3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport à la pâte sèche) sur la délignification [(D)<sub>lit fixe</sub> Ep (D)<sub>lit fixe</sub> Ep (D)<sub>lit fixe</sub> Ep] en lit fixe en mode échelon court (Ep réalisé hors lit fixe)

N	Température (°C)			Débit (ml/min)			Rapport ClO <sub>2</sub> /pâte sèche (%)			Indice kappa moyen de lit		
	DEp <sub>1</sub>	DEp <sub>2</sub>	DEp <sub>3</sub>	DEp <sub>1</sub>	DEp <sub>2</sub>	DEp <sub>3</sub>	DEp <sub>1</sub>	DEp <sub>2</sub>	DEp <sub>3</sub>	DEp <sub>1</sub>	DEp <sub>2</sub>	DEp <sub>3</sub>
80	30	50	70	26	26	24	0,66	0,5	0,33	13,8	7,7	4,1
81	28	40	50	33	41	33	0,52	0,33	0,24	13,3	8,7	5,7
82	31	40	55	30	25	40	0,55	0,45	0,25	13,8	7,4	4,8

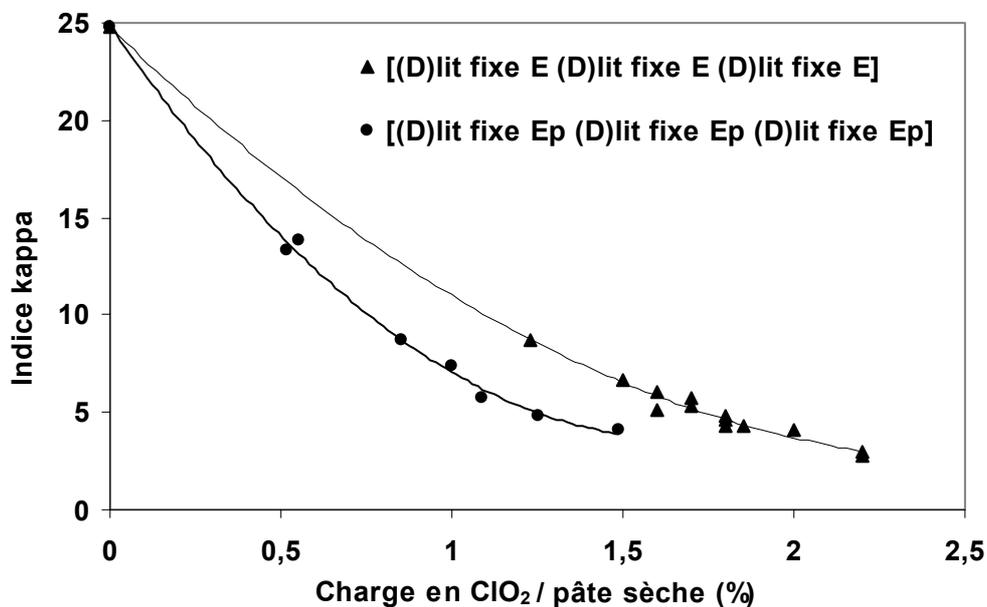


Figure III-31 : Effet de l'extraction renforcée au peroxyde d'hydrogène sur la délignification en lit fixe en mode échelon court - Comparaison des séquences [(D)<sub>lit fixe</sub> Ep (D)<sub>lit fixe</sub> Ep (D)<sub>lit fixe</sub> Ep] et [(D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E (D)<sub>lit fixe</sub> E] - extraction alcaline réalisée hors lit fixe.

Ces résultats montrent qu'un gain très important peut être obtenu par l'ajout de peroxyde d'hydrogène.

Dans le tableau III-13, il est possible de comparer les résultats en multi-stades lit fixe et les résultats en multi-stades batch avec ajout de peroxyde d'hydrogène. En batch, les charges et les températures ont été progressivement ajustées de manière à parvenir à une répartition optimale des réactifs. Le résultat obtenu pour les meilleurs essais est le suivant : avec un facteur chlore de seulement 0,11-0,12, il est possible de parvenir à un indice kappa minimum

de 3,2 sur la pâte écrue de résineux (indice kappa initial est 24,8). Un tel résultat réaliserait à priori une économie sur la charge en chlore de près de 40-45%, par rapport aux charges conventionnelles appliquées sur un stade D<sub>0</sub>. Ainsi, le concept du mini-batch combiné à l'utilisation du peroxyde d'hydrogène en extraction alcaline est très intéressant. Le résultat obtenu en multi-stades lit fixe est quant à lui légèrement moins intéressant, pour les raisons de sélectivité vis-à-vis de la formation de chlorate évoquées plus haut, mais le gain réalisé demeure très élevé par rapport au stade D<sub>0</sub> conventionnel.

Tableau III-13 : Comparaison des muti-stades en lit fixe et en batch ; Extraction alcaline à 70°C, 60 min, 1,1% de soude par rapport à pâte sèche, avec lavage après extraction alcaline (D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> ont été réalisés à 35°C, 50°C et 70°C, respectivement)

N°	Rapport ClO <sub>2</sub> /pâte sèche (%)			Rapport H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /pâte sèche (%)			Indice kappa moyen de lit		
	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>	DE <sub>1</sub>	DE <sub>2</sub>	DE <sub>3</sub>
80, [(D) <sub>lit fixe</sub> Ep (D) <sub>lit fixe</sub> Ep (D) <sub>lit fixe</sub> Ep	0,6	0,57	0,33	0,5	0,3	0,2	13,8	7,7	4,1
81, [(D) <sub>lit fixe</sub> Ep (D) <sub>lit fixe</sub> Ep (D) <sub>lit fixe</sub> Ep	0,52	0,33	0,24	0,3	0,2	0,15	13,3	8,7	5,7
82, [(D) <sub>lit fixe</sub> Ep (D) <sub>lit fixe</sub> Ep (D) <sub>lit fixe</sub> Ep	0,55	0,45	0,25	0,3	0,2	0,15	13,8	7,4	4,8
84, DEpDEpDEp	0,53	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	15	7,1	3,3
87, DEpDEpDEp	0,46	0,35	0,4	0,3	0,3	0,1	15,1	7,6	3,7
89, DEpDEpDEp	0,58	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	13,5	7,4	3,2
90, DEpDEDE	0,5	0,3	0,2	0,3	0	0	15,4	9,5	5,9
91, DEpDEDE	0,4	0,3	0,3	0,3	0	0	16,4	10,1	5,5
92, DEpDEDE	0,3	0,3	0,4	0,3	0	0	16,3	11,5	5,8

### III.8. Conclusion

L'étude bibliographique du blanchiment par déplacement montre qu'une blancheur plus élevée peut être obtenue par rapport au système batch conventionnel, du fait du drainage continu et rapide par l'écoulement des produits de réaction extraits des fibres. Afin d'évaluer l'effet de déplacement au cours de la délignification de la pâte écrue, les expériences de blanchiment ont été réalisées en réacteur de type lit fixe par passage d'une solution de dioxyde de chlore à débit constant.

Les résultats de délignification par application d'un échelon continu de réactif en solution diluée montre que l'efficacité globale de la délignification diminue en augmentant la température. À faible température, l'efficacité est comparable à celle obtenue en système batch ; à température élevée, le système batch est moins efficace uniquement à forte charge. L'efficacité réduite en lit fixe dans ces conditions est attribuée à la formation importante de chlorate par décomposition du dioxyde de chlore dans la zone de lit déjà transformée, où la quantité de lignine résiduelle est faible ou peu réactive. À température élevée et à forte charge en dioxyde de chlore, la formation de chlorate est encore plus forte, ce qui conduit à une perte de pouvoir oxydant dépassant 25% du dioxyde de chlore appliqué. En système batch, la formation de chlorate est généralement inférieure à 5% lors du stade  $D_0$ .

Cependant, lorsque la comparaison entre système batch et lit fixe en mode échelon long est effectuée en terme de pouvoir oxydant effectif consommé par la matière organique (déduction faite des pertes de pouvoir oxydant dues au chlorate), on montre que l'efficacité du blanchiment en lit fixe est très élevée par rapport au système batch et comparable avec celle d'un batch développé en mini-stades consécutifs [mini-batch en cascade (DE) (DE) (DE)]. Ces résultats démontrent l'effet de déplacement et l'élimination d'une partie des produits réactionnels par l'écoulement. On constate ainsi l'importance de ces derniers dans les réactions aboutissant à la surconsommation de dioxyde de chlore lors d'un stade  $D_0$  classique. Le profil de délignification sur la hauteur du lit fixe est fonction de la température, de la charge en dioxyde de chlore et du débit de déplacement de la solution de dioxyde de chlore. Parmi ces facteurs, l'influence de la température est la plus importante. À faible température, la délignification est la plus homogène sur la hauteur du lit, mais il est impossible d'atteindre des seuils de délignification très bas, même dans la partie amont du lit exposée à l'arrivée du réactif frais. En revanche, à forte température, la pâte délignifiée atteint des taux de lignine très bas et la transition entre zone délignifiée et non délignifiée est très nette, ce qui confirme que le fonctionnement du réacteur est proche du modèle idéal de type piston.

Contrairement au système batch, l'efficacité de délignification en lit fixe n'est pas améliorée par application de multi stades où la charge en dioxyde de chlore est divisée.

En revanche, l'efficacité globale de la délignification en lit fixe est améliorée par application d'un échelon court à forte concentration en dioxyde de chlore, car la perte de pouvoir oxydant sous forme de chlorate est alors réduite.

Les résultats montrent cependant que la délignification en lit fixe en échelon court fournit un résultat d'efficacité globale similaire au procédé batch. La formation de chlorate est ramenée à 5-6% par rapport à la charge en dioxyde de chlore appliquée, mais les réactions des produits

réactionnels avec les réactifs ne peuvent dans ces conditions pas être évitées. On observe alors que, dans ce cas, la division de la charge en mini-stades augmente l'efficacité globale de délignification. Les résultats montrent alors que, en système batch comme en lit fixe, la combinaison de l'extraction alcaline avec la division de la charge en trois stades consécutifs est la meilleure solution permettant de réduire la consommation du dioxyde de chlore.

Les meilleurs résultats atteints dans notre étude montrent une réduction possible de 40 à 45% de la charge en dioxyde de chlore à performance de délignification équivalente ; de telles valeurs peuvent être considérées comme particulièrement remarquables, et à notre connaissance, jamais atteintes en stade conventionnel.

## *Chapitre : IV*

*Réaction du dioxyde de chlore avec les composés modèles de la lignine et les produits réactionnels issus des réactions primaires sur la lignine*

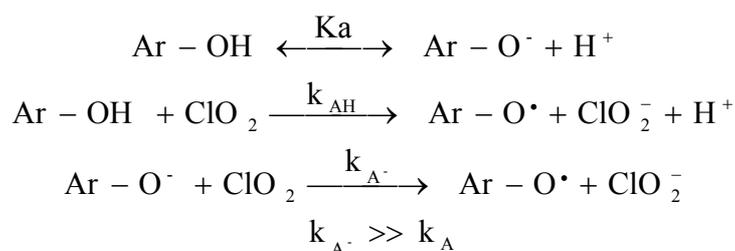
#### **IV.1. Réaction du dioxyde de chlore avec les matières organiques - Revue bibliographique**

Le dioxyde de chlore possède une structure radicalaire stable et est principalement utilisé comme agent oxydant dans différents procédés, comme le blanchiment de la pâte à papier ou le traitement des eaux potables.

De nombreux auteurs ont étudié les réactions du dioxyde de chlore avec les composés organiques. Selon Rav-Acha.CH [57] dans les conditions utilisées pour la purification de l'eau (pH neutre et température ambiante), le dioxyde de chlore ne réagit pas avec la plupart des hydrates de carbone aliphatiques. Les acides carboxyliques sont réactifs vis à vis du dioxyde de chlore lorsqu'ils contiennent des groupes réactifs spécifiques. Cependant Paluch *et al.* (cité par Rav-Acha) ont souligné que l'acide benzylique est un produit de réaction du dioxyde de chlore sur l'acide benzoïque à pH neutre. Les alcools sont également inertes à pH neutre vis à vis du dioxyde de chlore. Dans des conditions extrêmes, en milieu acide, à haute température et en présence d'excès de dioxyde de chlore, les alcools peuvent réagir avec le dioxyde de chlore pour produire des aldéhydes et des acides carboxyliques. Hoigné *et al.* [137] ont constaté que le dioxyde de chlore, à faible concentration, ne réagit pas avec le benzaldéhyde, alors que Otto *et al.* [cité par Rav-Acha] ont montré que le dioxyde de chlore réagit rapidement avec les aldéhydes et les cétones.

Hoigné *et al.* [137] ont étudié, dans le cas du traitement des eaux (la concentration des substances et du dioxyde de chlore étant très faible), la réaction de différents composés avec le dioxyde de chlore. Ces travaux ont permis de déterminer des cinétiques de consommation du dioxyde de chlore mais aucune analyse quantitative des produits formés n'a été réalisée. Les structures oléfiniques contenant une simple double liaison, les hydrocarbures aromatiques, les aldéhydes, les cétones et les hydrates de carbone ne réagissent pas avec le dioxyde de chlore dans les conditions du traitement de l'eau. Nous avons regroupé dans le tableau (IV-1) les constantes de vitesse déterminées par ces auteurs, les réactions correspondantes pouvant exister lors d'un blanchiment.

Lors du blanchiment de pâte écrue, les structures phénoliques réagissent bien avec le dioxyde de chlore. La cinétique de cette réaction est du second ordre et la constante globale ( $k$ ) de la réaction peut être exprimée en fonction de la constante de la dissociation ( $K_a$ ) du phénol quel que soit le pH.



$$k = \frac{k_{\text{AH}}|\text{H}^+| + K_a \cdot k_{\text{A}^-}}{K_a + |\text{H}^+|}$$

à pH < 4, lorsque  $K_a \ll |\text{H}^+|$ ,  $k \approx k_{\text{AH}} + \frac{K_a}{|\text{H}^+|}$ ,

à pH > 12-13, lorsque  $K_a \gg |\text{H}^+|$ ,  $k \approx k_{\text{AH}} \frac{|\text{H}^+|}{K_a} + k_{\text{A}^-}$

Tableau IV-1 : Constantes de vitesse de consommation du dioxyde de chlore par différents substrats [137]

Substance	pK <sub>a</sub>	pH	k <sub>AH</sub> (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>A-</sub> (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k à pH 8	référence
Phénol	10	1,2-6,7	0,4	4,9.10 <sup>7</sup>	0,5.10 <sup>6</sup>	[137]
Acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque)	3	1,5-6	<0,1	46	46	[137]
Salicylate (2-hydroxybenzoate)	13,6	7-10,5	<46	6.10 <sup>7</sup>	1,5.10 <sup>3</sup>	[137]
Catéchol (2-hydroxyphénol)	9,1	2-4,5	<5000	2.10 <sup>9</sup>	156.10 <sup>6</sup>	[137]
Résorcinol (3-hydroxyphénol)	9,2	2-4,4	40	4,8.10 <sup>7</sup>	3.10 <sup>6</sup>	[137]
Vanilline	7,7	2-2,6		1,8.10 <sup>8</sup>	5.10 <sup>3</sup>	[137]
p- crésol (4-methoxy phénol)	10,3	2,5-6	50	5,2.10 <sup>8</sup>	2,6.10 <sup>6</sup>	[137]
Cyclohexène		5-7	0,03		0,03	[137]
Acide maléique	1,8-6	7		<10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>-5</sup>	[137]
Acide fumarique	3-4,4	3-6	<10 <sup>-5</sup>		<10 <sup>-5</sup>	[137]
Benzaldéhyde		8	<2.10 <sup>-3</sup>		<2.10 <sup>-3</sup>	[137]
4-benzoquinone		8	<3.10 <sup>-4</sup>		<3.10 <sup>-4</sup>	[137]
4-benzoquinone		8			<<10 <sup>-2</sup>	[138]
p- crésol (4-methoxy phénol)		<3,5	10 <sup>2</sup>			[138]
p- crésol (4-methoxy phénol)		6	10 <sup>4</sup>			[138]
Styrène (en absence de H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		2-6	4.10 <sup>2</sup>			[138, 120]
Styrène (en présence de H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		2-6	4			[138, 120]
Styrène		5	<5.10 <sup>-5</sup>		<5.10 <sup>-5</sup>	[137]

La croissance du pH augmente la dissociation des hydroxyles phénoliques et ceci conduit à une constante de vitesse  $k$  plus élevée car l'ion phénate réagit beaucoup plus rapidement avec le dioxyde de chlore.

Les données ci-dessus concordent avec celles reportées par d'autres auteurs. Pour le gâiacol (2-methoxy phénol)  $k_{AH} \approx 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{A^-} \approx 1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $K_a \approx 10^{-10}$  [selon 139]. Pour le phénol,  $k_{AH} \approx 0,4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{A^-} \approx 4,9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $K_a \approx 10^{-10}$  [137, 139].

Wajon *et al.* [140] indiquent des valeurs de  $k$  (cf. tableau IV.2) pour le phénol à différent pH :

Tableau IV-2: Valeur de  $k$  pour le phénol à différents pH [140,141]

pH	7,99	7	5,81	5,76	4,6	4,52	2,18	1,75	1,45	1,06
$k$	$3,2 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	0,80	0,44	0,34	0,29

Les noyaux phénoliques réagissent très rapidement avec le dioxyde de chlore lorsqu'ils sont présents sous forme d'ion phénolate. Aux  $\text{pH} = \text{p}K_a - 6$ , (pour le phénol, le  $\text{p}K_a$  est égal à 10), la contribution cinétique des phénols ionisés et non ionisés est égale. Aux pH inférieurs, (cas du phénol, à  $\text{pH} < 4$ ), la fraction non ionisée détermine la vitesse globale de la réaction. Par exemple à pH 2 la cinétique réactionnelle des ions phénate est 100 fois plus lente que celle des phénols non ionisés.

Les structures non phénoliques réagissent plus lentement avec le dioxyde du chlore. Ceci est dû principalement à leur incapacité de dissociation. Ces structures réagissent avec le dioxyde de chlore par la formation d'un radical cationique.

#### IV.1.1. Réaction du dioxyde de chlore avec les double liaisons C = C

Lors de l'oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore, la plupart des sites phénoliques réagissent rapidement et il ne reste donc plus que des unités aromatiques non phénoliques et des structures oléfines porteuses de doubles liaisons dans la lignine résiduelle, ainsi que dans les produits réactionnels issus de la réaction des groupements phénoliques. La réactivité des composés insaturés vis-à-vis d'un oxydant électrophile dépend de la présence de groupements donneurs d'électrons sur le reste de la molécule.

A très faible concentration, Hoigné [137] n'a pas constaté de réaction entre le dioxyde de chlore et les composés possédant des doubles liaisons aliphatiques.

Lindgren *et al.* [142] ont étudié la réaction du dioxyde de chlore avec la structure insaturée cyclohexène. Ce composé réagit avec le dioxyde de chlore par la rupture de la double liaison C = C (Figure IV-1), Les auteurs supposent que le radical ClO<sub>2</sub> attaque le carbone en position α par rapport à double liaison éthylénique, conduisant à la formation d'un radical allyle. Ce radical réagirait avec le dioxyde de chlore, menant à la formation du produit I, et il réagirait aussi avec le chlore moléculaire Cl<sub>2</sub> généré à partir de HClO issu de ce mécanisme, pour former le produit II.

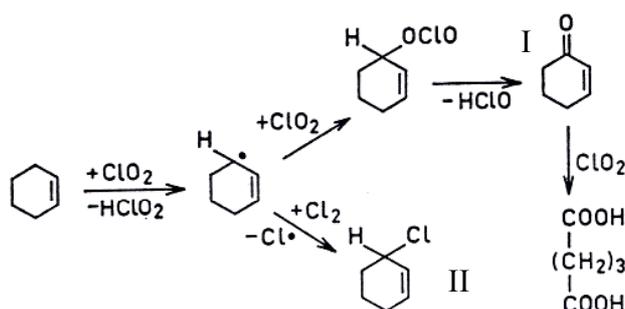


Figure IV-1 : Réaction du dioxyde de chlore avec un cycle insaturé de type cyclohexène [142]

Les mêmes types de produits réactionnels ont été décelés après réaction du dioxyde de chlore sur le méthyle oléate [142].

Selon Singh [144], Gierer [12], Kolar *et al.* [119, 120], le dioxyde de chlore réagit avec des structures insaturées pour produire des époxydes et un radical ClO<sup>•</sup> selon les réactions suivantes (Figure IV-2). D'après Kolar, la réaction d'époxydation (R-I) est la réaction qui initie et limite la réaction des doubles liaisons C = C avec le dioxyde de chlore. En utilisant de l'acide sulfamique pour capturer l'acide hypochloreux, c'est-à-dire pour limiter la réaction R-III, Kolar *et al.* ont constaté que cette dernière est 100 fois plus rapide que la réaction R-I (tableau IV-3).

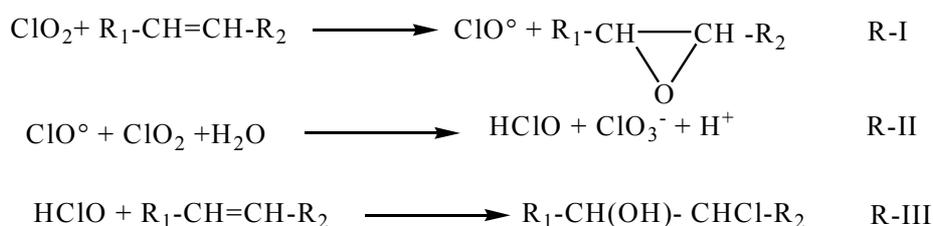


Figure IV-2: Réaction du dioxyde de chlore avec les structures oléfiniques [120]

Tableau IV-3: Constantes de vitesse de consommation de  $\text{ClO}_2$  par le styrène en absence et en présence d'acide sulfamique  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$  [120]

Substance	pH	$k_{\text{HA}}$ ( $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
Styrène (en absence de $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ )	2-6	$4.10^2$
Styrène (en présence de $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ )	2-6	4

Selon Kolar [119, 120] et Hoigné [137], contrairement au cas des noyaux aromatiques, la réaction des doubles liaisons  $\text{C} = \text{C}$  avec  $\text{ClO}_2$  ne dépendrait pas du pH. En effet d'après le tableau IV-3, la constante de vitesse  $k_{\text{HA}}$  ne varie pas dans une gamme de pH de 2 à 6.

En revanche, la réactivité de l'époxyde formé dépend du pH. En milieu acide ( $\text{pH} \approx 2$ ), l'hydrolyse de l'époxyde conduit à la formation de diol, alors qu'à pH 6, l'époxyde formé est relativement stable.

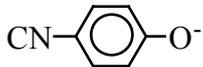
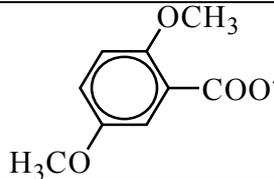
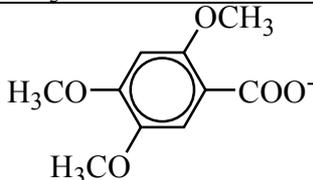
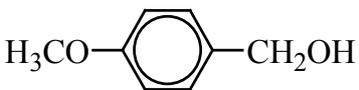
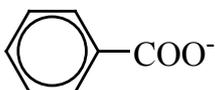
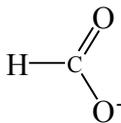
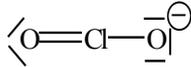
Le radical  $\text{ClO}^\bullet$  formé est très réactif. Le tableau IV-4 présente les constantes de vitesse de réaction de  $\text{ClO}^\bullet$  avec certains composés organiques. Ce radical peut également réagir avec l'excès de dioxyde de chlore pour former du chlorate et de l'acide hypochloreux (R-II). Ce dernier réagit alors sur la double liaison  $\text{C} = \text{C}$  [145].

Cependant, d'après les travaux plus récents de Brage *et al.* [46], l'action du dioxyde de chlore sur les stilbènes et les styrènes peut être décrite par un mécanisme commun.

La première étape serait la formation d'un radical cationique intermédiaire dont les formes mésomères réagissent avec l'oxydant de façon similaire à la réaction de dioxyde de chlore avec le noyau aromatique, c'est à dire en formant un ester de chlorite (figure IV-3).

L'étape suivante serait une réaction ionique, soit par réarrangement moléculaire interne (Figure IV-4), soit par l'attaque d'un nucléophile présent dans milieu, notamment l'eau, le méthanol ou le chlorite (Figure IV -5).

Tableau IV-4 : Constantes de vitesse à 25°C de réaction de ClO• avec différents composés  
[138, 127]

Substance	pH	k (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Formule chimique
Ion 4-cyanophénoxide	13	1,4.10 <sup>9</sup>	
1,4 -diméthoxybenzène	10	1,5.10 <sup>9</sup>	
Ion 2,5-diméthoxybenzoate	13	7,0.10 <sup>8</sup>	
Ion 2,4,5-triméthoxybenzoate	13	1,1.10 <sup>9</sup>	
Alcool 4-méthoxybenzylique	11	<1,0.10 <sup>7</sup>	
Ion benzoate	12	<3,0.10 <sup>6</sup>	
Ion formate	12	<1,0.10 <sup>6</sup>	
Ion chlorite ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10	9,4.10 <sup>8</sup>	

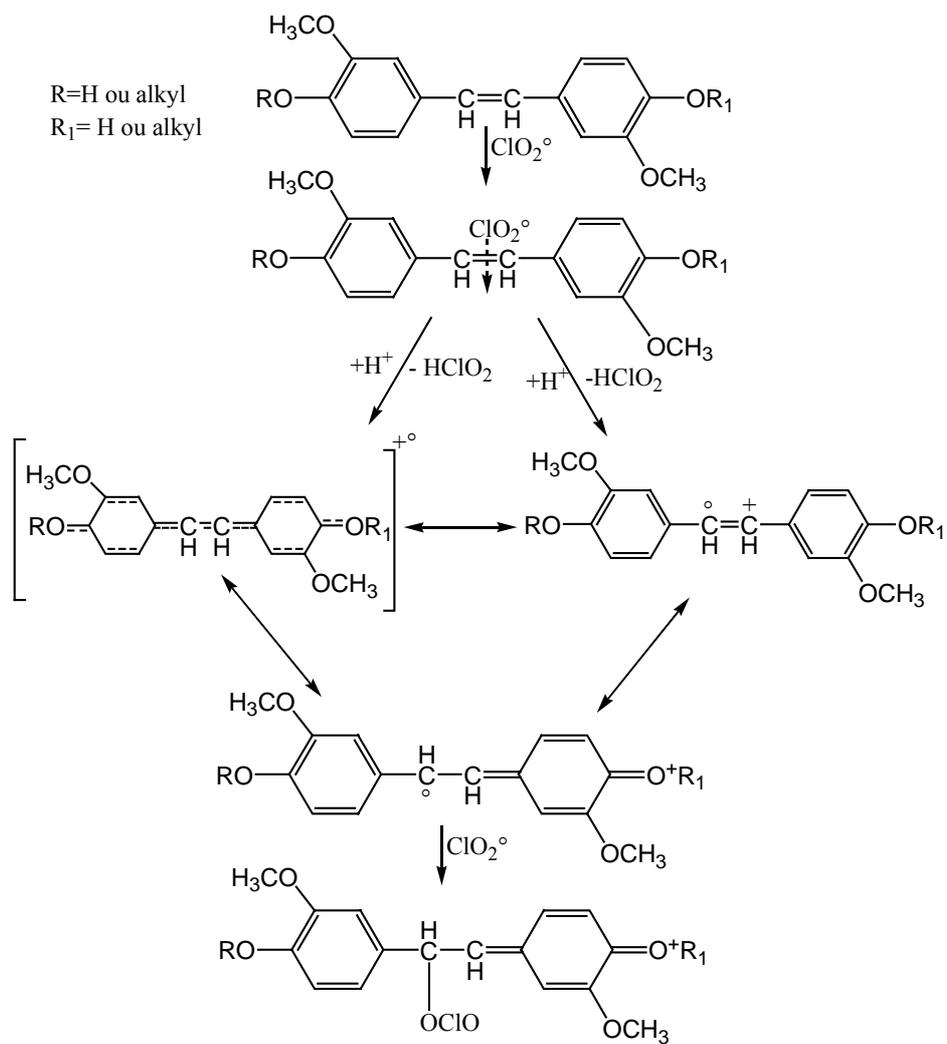


Figure IV-3 : réaction initiale radicalaire du dioxyde de chlore sur des structures oléfiniques  
d'après Brage *et al.* [46]

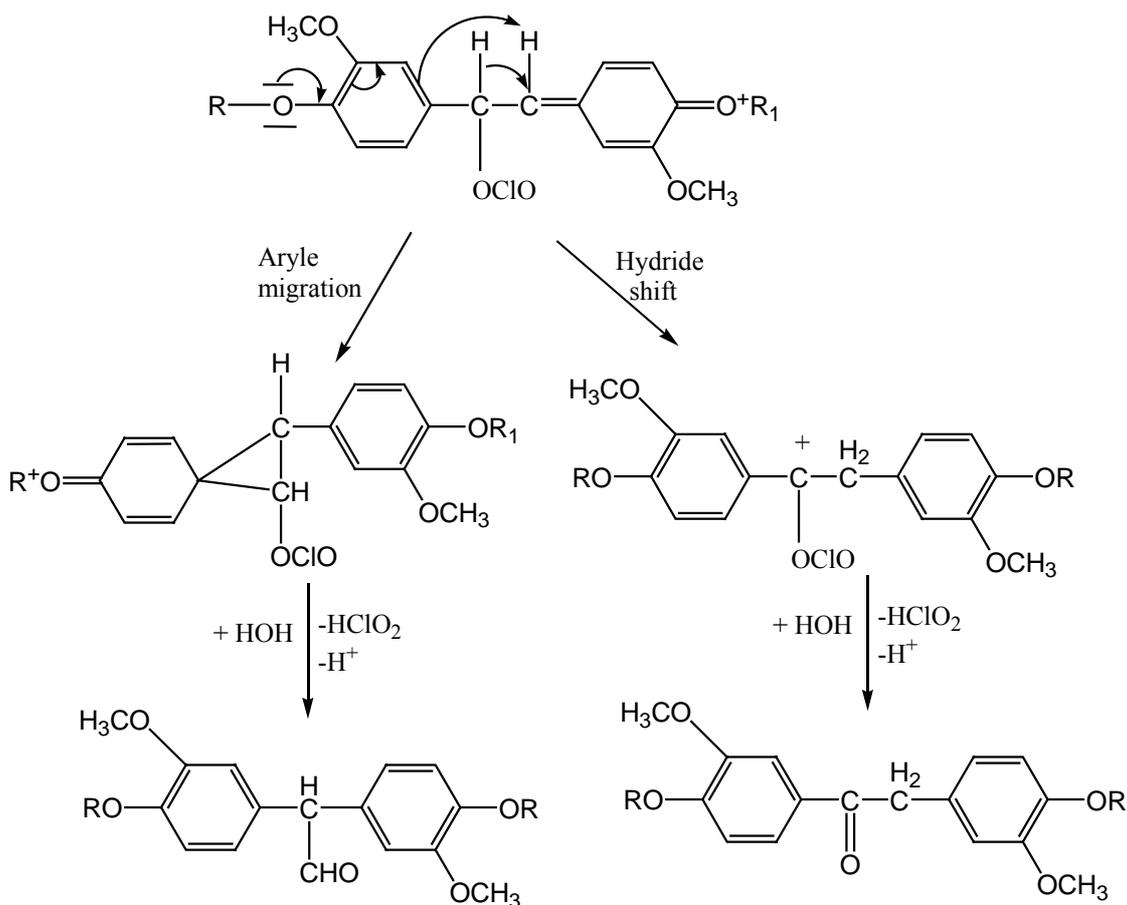


Figure IV -4 : Réarrangement intra-moléculaire de l'ester de chlorite intermédiaire [46]

Toujours selon ces auteurs, (Brage *et al.* [46]), le mécanisme direct de l'époxidation serait une voie minoritaire alors que selon Kolar *et al.* [119, 120] le mécanisme d'époxidation serait le plus probable. Un fait important montré dans l'étude de Brage *et al.* est que le dioxyde de chlore ne réagit qu'avec la double liaison C = C entre les deux noyaux aromatiques. Le noyau aromatique dans ces structures n'est pas attaqué même s'il est porteur d'un groupement OH phénolique. Ceci est dû à la forte densité électronique sur l'atome de carbone en position  $\beta$  qui désactive le noyau aromatique. La rupture de la double liaison est observée uniquement pour les structures de type styrène- $\beta$  aryle éther. Ceci démontre l'importance de la présence de groupements donneurs d'électron sur le reste de la molécule.

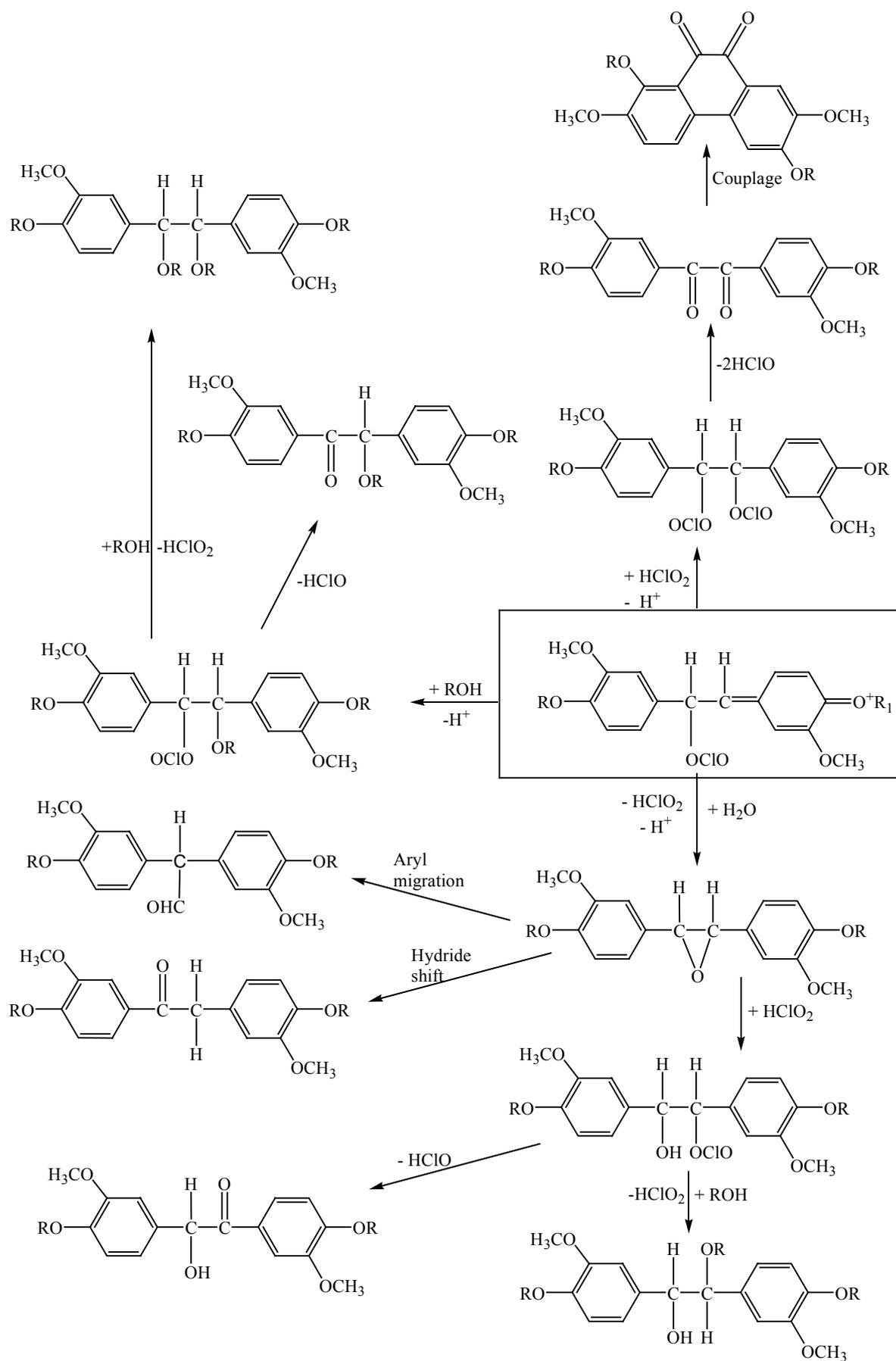


Figure IV-5: Attaque d'un nucléophile sur l'ester de chlorite intermédiaire [46]

McKague *et al.* [146] ont étudié la réaction du dioxyde de chlore avec la pinosylvine et la pinosylvine diméthyle (figure IV-6). Ils ont constaté que dans le cas de la pinosylvine, le rendement en produits monomères est de 15% par rapport aux produits totaux. L'acide benzoïque est le monomère majoritaire. Parmi les produits dimères, les dérivés de l'acide maléique (4a et 4b) sont les produits principaux. Dans le cas de la pinosylvine diméthyle, la double liaison C = C entre les deux noyaux aromatiques est le principal site d'attaque du dioxyde de chlore. Les produits chlorés sont formés uniquement sur le noyau aromatique contenant les fonctions methoxy. Ces résultats montrent que ces noyaux aromatiques sont de très bons donneurs d'électrons. Dans le cas de la pinosylvine, la double liaison entre deux noyaux et les fonctions phénol réagissent chacune avec le dioxyde de chlore, alors que les noyaux phénoliques (3-(3,4-diméthoxyphénol)-2-propène-1-ol et 4,4'-dihydroxy-3,3'-diméthoxystilbène) étudié par Brage *et al.* [46] ne réagissaient pas avec le dioxyde de chlore. Cette différence peut être attribuée à la réaction plus rapide des polyphénols par rapport au phénol [140]. La chloration est probablement attribuable à la formation de l'acide hypochloreux (HClO) ou de chlore moléculaire (Cl<sub>2</sub>).

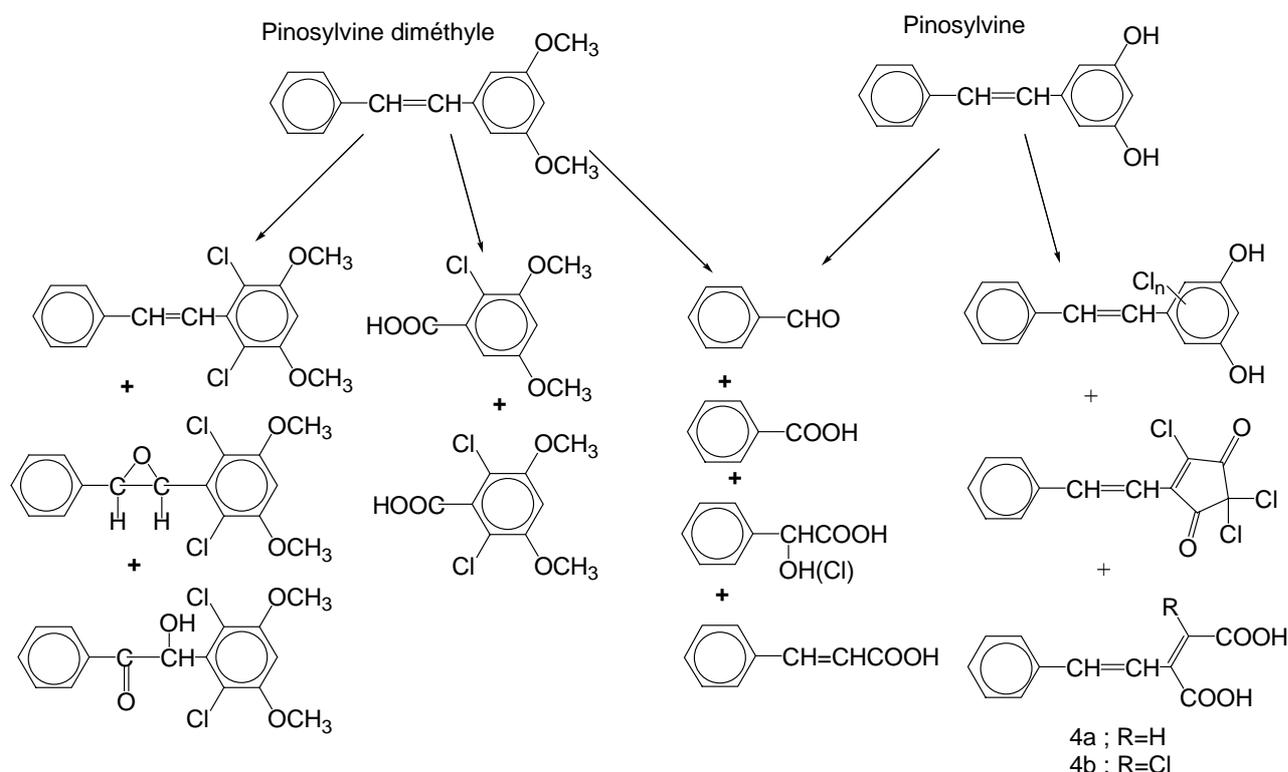


Figure IV-6 : réaction du dioxyde de chlore avec la pinosylvine et la pinosylvine diméthyle

[146]

La réaction de  $\text{ClO}_2$  avec les acides hexénuroniques présents dans les pâtes kraft a fait l'objet de plusieurs travaux. D'après Ragnar [147] la dégradation des acides hexénuroniques n'est pas une réaction majeure du stade  $D_0$  (premier traitement de la pâte par  $\text{ClO}_2$  dans une séquence de blanchiment). Dans ce stade le dioxyde de chlore ne réagit pas efficacement avec les acides hexénuroniques. Récemment Törngren *et al.* [52] ont conclu que le dioxyde de chlore présentait une certaine réactivité avec les acides hexénuroniques mais que cette réaction était cinétiquement limitée dans un stade  $D_0$  où la teneur en lignine est relativement importante. La dégradation des acides hexénuroniques est plus efficace lors du stade  $D_2$  où la teneur en lignine est plus faible. Selon Vuorinen [51], les produits de réaction sont des acides dicarboxyliques chlorés ou non.

#### **IV.1.2 Conclusion de l'étude bibliographique**

L'analyse des travaux antérieurs a permis de mettre en évidence la réaction possible du dioxyde de chlore avec les doubles liaisons  $\text{C} = \text{C}$  dans les conditions du blanchiment des pâtes à papier. Or, après ouverture des noyaux aromatiques, suite à la réaction du dioxyde de chlore, des doubles liaisons  $\text{C} = \text{C}$  sont présentes sur les produits obtenus. La réactivité du dioxyde de chlore sur les composés à double liaison figurant parmi les produits réactionnels formés au cours du premier stade de délignification devrait dépendre essentiellement de la présence ou non de groupements donneurs d'électron sur le reste de la molécule. Cependant, la réaction du dioxyde de chlore avec ces produits apparaît malheureusement comme inutile à la délignification et pourrait être la principale cause de surconsommation de  $\text{ClO}_2$  lors des stades au dioxyde de chlore. Pour mieux explorer ce point, nous allons étudier les réactions du dioxyde de chlore avec certains composés modèles représentatifs des produits primaires de la réaction de  $\text{ClO}_2$  avec les structures phénoliques, à savoir les acides muconique et maléique et leur dérivés. Des composés de ces type seront choisis et mis en contact avec du dioxyde de chlore afin d'étudier leur réactivité. Les consommations de  $\text{ClO}_2$  par ces réactions seront mesurées et les vitesses relatives de dégradation des composés seront comparées avec celles de composés phénoliques et non phénoliques.

### **IV.2. Réaction du dioxyde de chlore avec les composés modèles**

#### **IV.2.1. Composés modèles étudiés**

Nous avons choisi deux types de composés modèles (voir figures IV-7 et IV-8).

- Des composés contenant le groupement acide carboxylique et des doubles liaisons, représentant les produits réactionnels les plus couramment identifiés, tels que les dérivés de l'acide muconique et de l'acide maléique.
- Des composés modèles représentatifs de la lignine initiale (structure phénolique et non phénolique) afin de comparer leur réactivité avec les produits précédents.

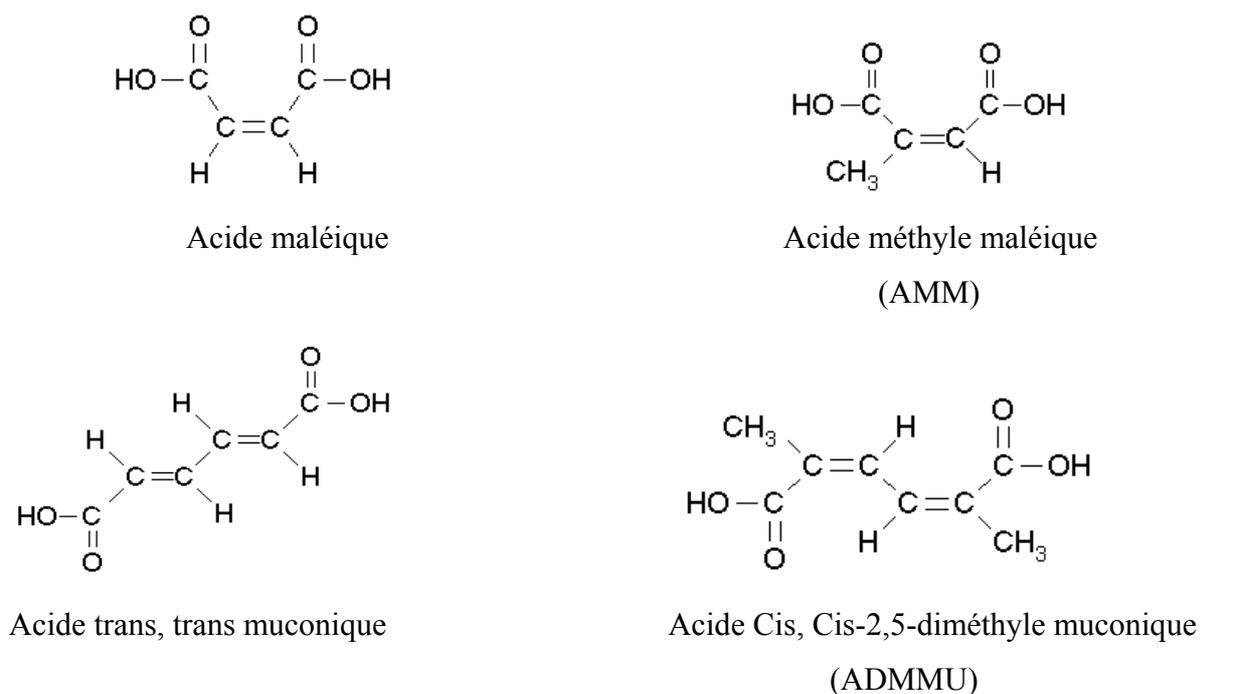


Figure IV-7 : Composés modèles représentatifs de structures portées par les produits de la réaction de ClO<sub>2</sub> avec la lignine

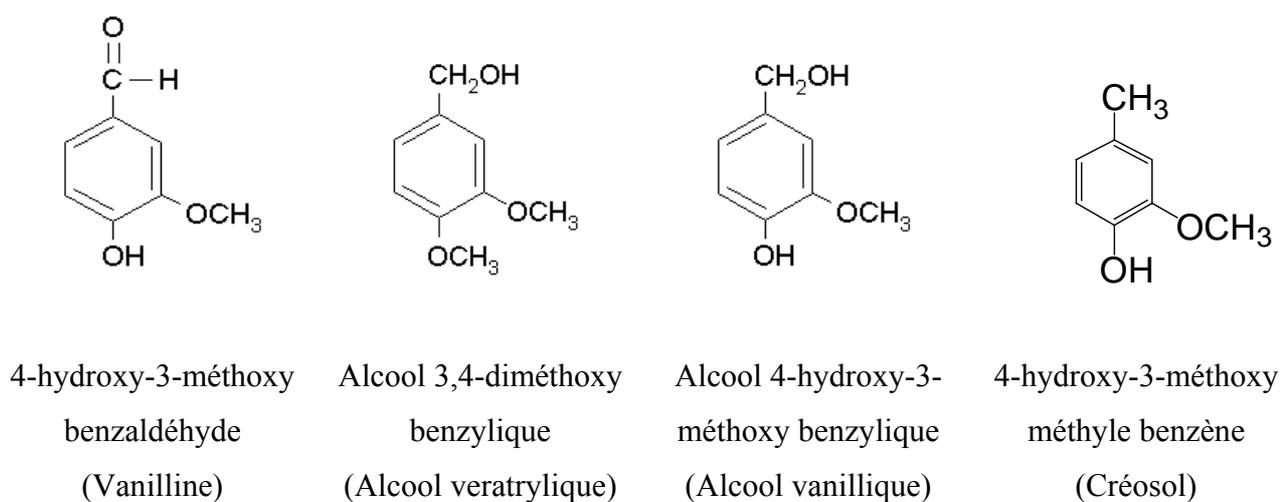


Figure IV-8 : Composées modèles représentatifs de structures de la lignine initiale des pâtes



L'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium est bien connue et on l'utilise classiquement pour le dosage du permanganate. Pour d'autres composés, le mécanisme de l'oxydation par le permanganate de potassium n'est pas aussi clair.

Nos résultats sont en général comparables à ceux présentés dans la littérature [43, 50]. Selon Li *et al* [50] les composés monomères de la lignine phénoliques et non phénoliques consomment environ de 12 à 17 équivalents de permanganate de potassium. Cependant, dans nos essais, la para benzoquinone consomme environ deux fois plus de permanganate de potassium que la quantité indiquée par Brogdon [43]. Selon cet auteur les quinones consommeraient moins de permanganate de potassium que les autres groupements étudiés (noyaux phénoliques et non phénoliques). Nos résultats sur la consommation de permanganate par la para benzoquinone indiquent que l'estimation de la teneur en quinones dans des pâtes par la mesure de la consommation de permanganate de potassium, méthode proposée par Brogdon, est sujette à caution.

### **IV.2.3. Réaction de composés modèles avec le dioxyde de chlore**

#### ***IV.2.3.1. Préparation et dosage des composés par HPLC***

Pour doser les composés modèles nous avons utilisé la technique HPLC (chromatographie liquide haute performance). La séparation des composés est réalisée à travers une colonne, traversée par un solvant déplacé par une pompe à débit constant. Les molécules interagissent différemment dans la colonne selon leur nature chimique et prennent un certain retard selon leurs caractéristiques (masse moléculaire, groupement fonctionnel, etc.). Un détecteur, placé en sortie de colonne, détecte le passage de chacune des substances. L'intensité de la réponse (aire du pic chromatographique) permet d'avoir accès aux concentrations des substances.

Pour la séparation des acides carboxyliques, nous avons utilisé une colonne spécifique des acides organiques de type RT 300-6,5 polyspher OAHY fournie par Merck. Le solvant est une solution d'acide sulfurique  $10^{-2}$  M au débit de 0,30 ml/min et la colonne est portée à 50°C. Pour la détection nous avons utilisé un réfractomètre ERC-7500 et un détecteur UV à 280 nm (Spectra Physics) montés en série.

Pour la séparation des composés modèles de la lignine et de l'acide diméthyle muconique nous avons utilisé une colonne de type phase inverse ALLTIMA, C18 10U de longueur 250 mm fournie par la société Alltech. Le solvant est un mélange d'eau acidifiée par l'acide acétique à 0,1% et d'acétonitrile en proportion volumique 90/10. Le débit de solvant est fixé à 0,60 ml/min, et la température est 50°C. La détection est effectuée par UV à 280 nm.

L'enregistrement des données a fait appel à un logiciel (BORWIN, Société JMBS Développements 38, France) qui donne accès aux aires des pics HPLC.

Afin de permettre des mesures quantitatives et d'évaluer la stabilité des composés modèles nous avons réalisé les étapes suivantes :

1. Détermination des temps de rétention pour chaque composé. Les résultats montrent que chaque composé présente un seul pic.
2. Réalisation de la courbe d'étalonnage par injection d'un volume constant avec différentes concentrations en composés modèles. Deux exemples de résultats sont donnés sur les figures IV -10 et IV-11. Les courbes d'étalonnage obtenues sont des droites présentant un excellent coefficient de régression.

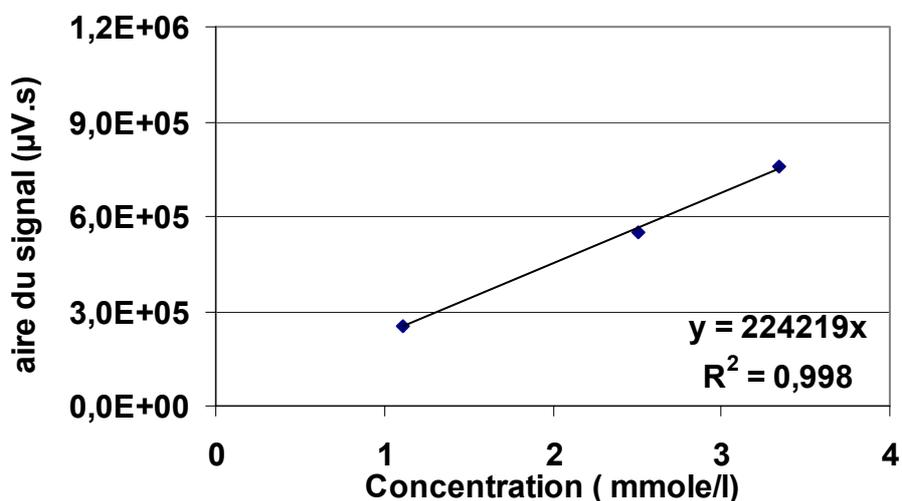


Figure IV-10 : Courbe étalon de l'acide maléique (temps de rétention 13,9 minutes)

Le tableau IV-6 présente les conditions des mesures quantitatives pour tous les composés étudiés

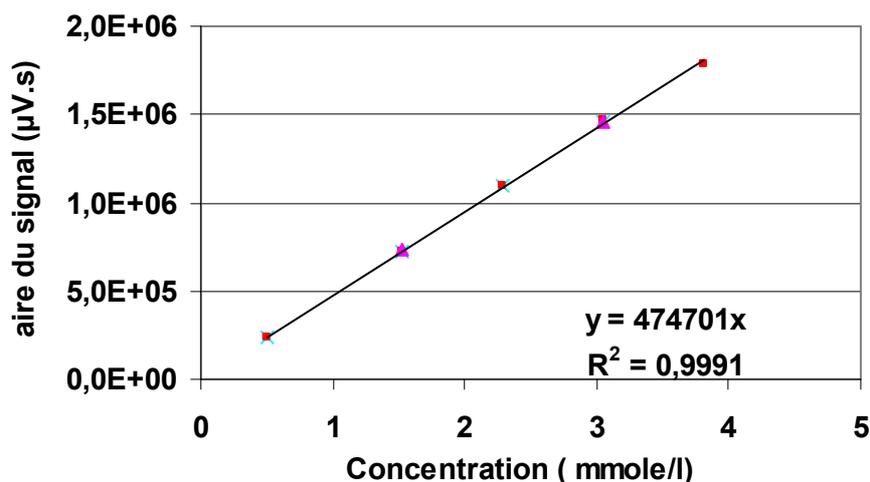


Figure IV-11 : Courbe étalon de l'acide muconique (temps de rétention 40,1 minutes)

Tableau IV-6 : Conditions de mesures quantitatives pour tous les composés étudiés par HPLC\*

Composé modèles	Colonne	Détecteur	sensibilité de détecteur	Temps de rétention (min)	Equation de la courbe d'étalonnage
Acide maléique	OAHY	réfractomètre	RR= 8	13.9	$y=224219x$ $R^2 > 0,99$
Acide muconique	OAHY	réfractomètre	RR= 8	40.1	$y=474701x$ $R^2 > 0,99$
MMA	OAHY	réfractomètre	RR= 8	17.8	$y=136797x$ $R^2 > 0,99$
ADMMU	ALLTIMA, C18	détecteur UV	1,0 V Terminal F/E	61.4	$y=272456x$ $R^2 > 0,99$
Vanilline	ALLTIMA, C18	détecteur UV 280 nm	1,0 V Terminal F/E	34.4	$y=3535017.3x$ $R^2 > 0,99$
Alcool Vanillique	ALLTIMA, C18	détecteur UV 280 nm	1,0 V Terminal F/E	12.3	$y=713967x$ $R^2 > 0,99$
ADMB	ALLTIMA, C18	détecteur UV 280 nm	1,0 V Terminal F/E	29.1	$y=903299x$ $R^2 > 0,99$

- : Dans tout les essais le débit de solvant est fixé à 0,30 ml/min et la température de mesure est 50°C. Dans l'équation de la courbe d'étalonnage, y représente l'aire de pic en µV.s et x représente la concentration du composé modèle en mmol/l.
- AMM : acide méthyle maléique ; ADMMU : Acide Cis, Cis-2,5 diméthyle muconique ; ADMB : alcool diméthoxy benzylique

3. Évaluation de la stabilité des composés modèles vis-à-vis des conditions de travail (température maximale de 80°C, 24 heures de réaction, pH 2-3). Ceci permet de vérifier que la concentration des composés modèles reste stable et que d'autres réactions comme l'hydrolyse n'aient pas lieu en l'absence de ClO<sub>2</sub>. Les résultats montrent que tous les composés utilisés dans cette étude sont stables dans les conditions de travail.
4. Vérification de la stabilité des composés modèles vis-à-vis du sulfite de sodium et du diméthyl sulfoxyde (DMSO). Le sulfite de sodium est utilisé pour la neutralisation du dioxyde de chlore résiduel et le DMSO a été ajouté pour capturer l'acide hypochloreux intermédiaire lors de certaines expériences avec les composés modèles. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Stabilité des composés modèles à 80°C et pH 2-3, en présence de sulfite de sodium et de DMSO

Temps de réaction (min)	Acide maléique (%) +NaSO <sub>3</sub>	Acide muconique (%) +NaSO <sub>3</sub> +DMSO	AMM (%) +NaSO <sub>3</sub> +DMSO	ADMMU (%) +NaSO <sub>3</sub> +DMSO	ADMB (%) +NaSO <sub>3</sub> +DMSO
0	100	100	100	100	100
5	Nd	99,6	nd	nd	nd
15	Nd	99,3	nd	nd	nd
26	Nd	nd	97,4	nd	nd
48	51,2	nd	nd	nd	95
62	Nd	nd	97,3	nd	nd
72	Nd	96	nd	100	nd
100	3,9	nd	nd	nd	nd
122	Nd	nd	94,9	nd	98
450	Nd	95,7	nd	nd	97
5000	Nd	nd	nd	95	nd

nd : non déterminé ; AMM : acide méthyle maléique ; ADMMU : Acide Cis, Cis-2,5 diméthyle muconique ; ADMB : alcool diméthoxy benzylique

Nous voyons qu'à l'exception de l'acide maléique presque entièrement transformé en 100 minutes en présence du sulfite de sodium, tous les composés modèles sont stables vis-à-vis du

sulfite de sodium et du DMSO. Cette stabilité n'étant pas absolue, nous avons utilisé le sulfite de sodium en quantité juste égale à celle nécessaire pour neutraliser le dioxyde de chlore en excès, afin de limiter les réactions secondaires. Cette quantité est contrôlée visuellement (disparition de la coloration jaune du dioxyde de chlore).

#### IV.2.3.2. Évolution de la solution de dioxyde de chlore sans introduction des composés modèles

Les résultats des essais sans introduction de composés modèles montrent que la concentration en dioxyde de chlore diminue au cours de temps et une partie du dioxyde de chlore est transformée en chlorate et HClO (figure IV-12). Le réacteur contenant la solution de dioxyde de chlore n'étant pas totalement à l'abri de la lumière, on peut penser qu'une partie au moins des réactions en cause soit due à la décomposition photochimique du ClO<sub>2</sub> à la lumière du jour.

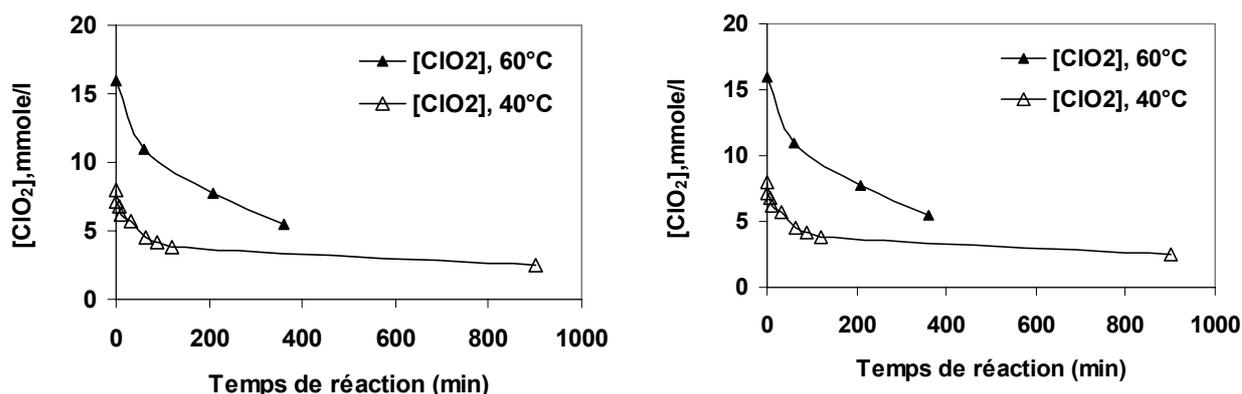
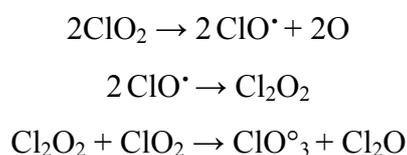
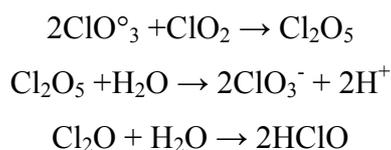


Figure IV-12 : Évaluation de la concentration de ClO<sub>2</sub> (figure de gauche) et ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et HClO/Cl<sub>2</sub> au cours du temps (figure de droite) à 40°C et 60°C

Le mécanisme de décomposition de ClO<sub>2</sub> est complexe ; selon d'Aveni [116, 117], l'espèce Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> serait responsable de la formation de l'ion chlorate et le mécanisme réactionnel serait le suivant :



Suivie de



Le dioxyde de chlore peut s'échapper facilement à l'ouverture du ballon de réaction. Un seul prélèvement a donc été réalisé par expérience (au lieu de prélèvements réalisés à différents temps de réaction). Ainsi cela permet de comparer les résultats de la réaction en fonction du temps à même concentration initiale, sans perte en dioxyde de chlore pendant l'expérience.

#### IV.2.4. Réactivité des dérivés de l'acide maléique avec le dioxyde de chlore

##### IV.2.4.1 Acide maléique

Nous avons fait réagir l'acide maléique avec le dioxyde de chlore dans un flacon fermé de volume 50 ml dans les conditions opératoires suivantes :

Concentration en acide maléique : 6 mmol/l

Concentration en dioxyde de chlore : 24 mmol/l

Température : 80°C

Temps de réaction: 30-1500 min

Les résultats sont présentés dans la figure IV-13.

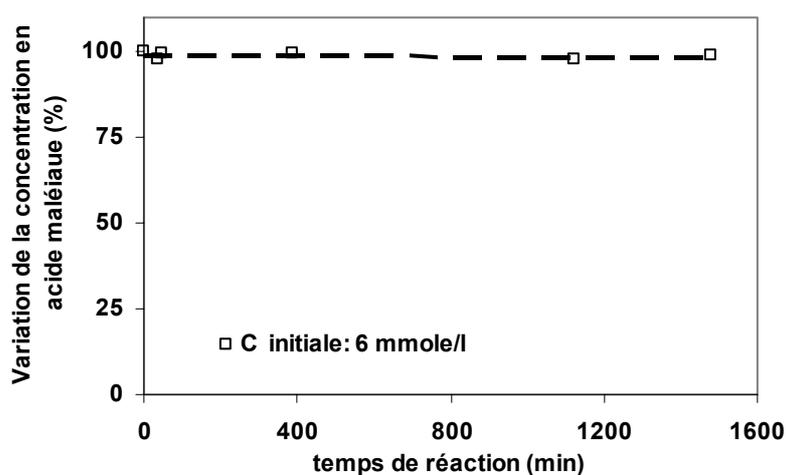


Figure IV-13 : Stabilité de l'acide maléique vis à vis du dioxyde de chlore

La concentration de l'acide maléique après 1500 minutes de contact avec le dioxyde de chlore en excès à 80°C reste stable. L'acide maléique ne réagit donc pas avec le dioxyde de chlore. Ceci confirme les résultats montrés dans la plupart des études [14, 54] avec les composés modèles de la lignine, où l'on trouve que l'acide maléique est l'un des produits finaux de la réaction avec du dioxyde de chlore en excès.

Si l'on considère l'hypothèse de Lindgren *et al.* [142, 143] selon laquelle le dioxyde de chlore attaque l'atome de carbone en position  $\alpha$  par rapport à la double liaison, on constate que dans l'acide maléique, la présence des groupements carboxyles sur ces carbones réduit fortement la densité électronique et inhibe la réaction radicalaire de  $\text{ClO}_2$ . Il est donc logique que l'acide maléique ne réagisse pas et nos résultats le confirment. Malgré cela, la concentration en dioxyde de chlore diminue légèrement pendant l'expérience, du fait de la décomposition de ce dernier. La variation observée est d'environ 10%.

#### ***IV.2.4.2 Acide méthyle maléique (Acide citraconique)***

Afin de tester l'effet du groupement donneur d'électrons (groupe méthyle), nous avons fait réagir l'acide méthyle maléique (acide citraconique) avec le dioxyde de chlore dans les mêmes conditions qu'avec l'acide maléique. Les conditions opératoires sont les suivantes :

Concentration en acide méthyle maléique : 2,5 et 19 mmol/l

Concentration en dioxyde de chlore : 20 et 152 mmol/l

Température : 70°C

Temps de réaction : 30-1500 min

Les résultats sont présentés dans la figure IV-14.

Selon la figure IV-14, la concentration de l'acide méthyle maléique diminue au cours du temps, alors que l'acide maléique (figure IV-12) ne montrait aucune diminution. L'augmentation de la concentration de l'acide méthyle maléique ne change pas notablement sa réactivité vis à vis du dioxyde de chlore. En conséquence, on constate que la présence d'un groupement donneur d'électrons augmente bien la réactivité de l'acide maléique avec le dioxyde de chlore mais que cette réactivité reste faible.

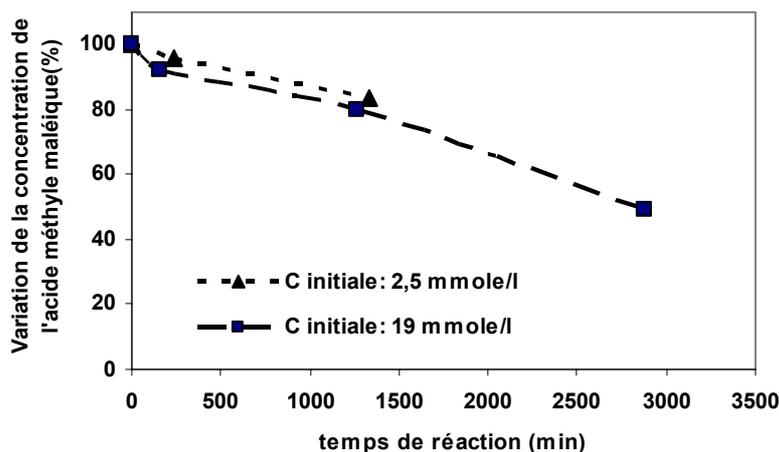


Figure IV-14 : Cinétique de réaction de l'acide méthyle maléique avec le dioxyde de chlore à différentes concentrations

## IV.2.5. Réactivité de l'acide muconique avec le dioxyde de chlore

### IV.2.5.1. Cinétique de la réaction

Contrairement à l'acide maléique, l'acide muconique est très peu soluble dans l'eau à pH neutre. L'acide muconique est solubilisé à la concentration de 4-5 mmol/l, à une température de l'ordre de 70°C, après 5 à 6 heures d'agitation. Il convient de remarquer que l'acide muconique est stable et que sa structure reste inchangée après sa solubilisation, même réalisée à haute température. Après solubilisation complète, on garde la solution à 40-50°C pour éviter la précipitation. Dans ces conditions, la concentration reste stable. Ceci a été vérifié par HPLC avant réaction avec le dioxyde de chlore. La réaction de l'acide muconique avec le dioxyde de chlore a ensuite été réalisée dans les conditions suivantes :

Concentration en acide muconique : 3,85 mmol/l

Concentration en dioxyde de chlore : 28 mmol/l

Température : 50-70-80°C

Temps de réaction : 25-1500 min

Les résultats de la réaction de l'acide muconique avec le dioxyde de chlore sont présentés dans la Figure IV-15. On constate que l'acide muconique réagit avec  $\text{ClO}_2$ . Sa réactivité vis-à-vis de celui-ci dépend fortement de la température. À 50°C, 50% de l'acide muconique au maximum réagit avec le dioxyde de chlore en 400 minutes. À 80°C, la réaction est rapide pendant les 100 premières minutes et ralentit ensuite. Ces résultats démontrent que l'acide muconique est plus réactif que l'acide maléique.

Cependant, ces résultats indiquent également que le dioxyde de chlore ne devrait pas réagir avec l'acide muconique au cours d'un stade D<sub>0</sub> (température peu élevée, temps de réaction court, disparition de plus de 90% du dioxyde de chlore au cours de 10 premières minutes). La réaction du dioxyde de chlore avec l'acide muconique se produirait par contre plus probablement au cours des stades D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> où les conditions opératoires sont plus sévères (temps de réaction de plusieurs heures et température en général voisine de 70 à 80°C).

En présence d'un excès de ClO<sub>2</sub> (molaire ratio = 7) il apparaît que la disparition de l'acide muconique suit une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre par rapport à ce dernier (figures IV-15 et IV-16). Le tracé de Ln(k) en fonction de 1/T apparaît bien linéaire, selon la loi d'Arrhénius, et permet la détermination de l'énergie d'activation de la réaction : 40,7 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Cette valeur correspond à celle d'une réaction faiblement activée, et semble se situer dans un ordre de grandeur assez proche de valeurs autour de 50-60 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> trouvées dans la littérature pour la cinétique de délignification par ClO<sub>2</sub>.

Par conséquent, la cinétique observée est susceptible de correspondre à l'étape élémentaire de réaction : ClO<sub>2</sub> + acide muconique → produits de réaction.

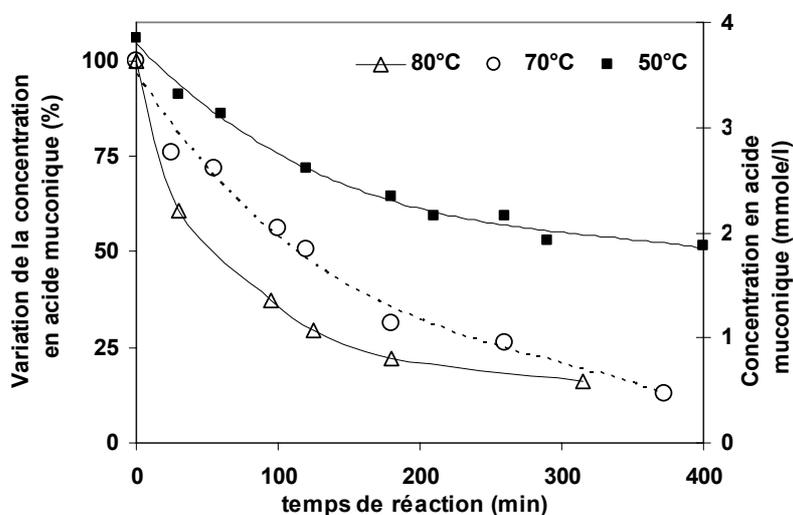


Figure IV-15 : Cinétique de réaction de l'acide muconique avec le ClO<sub>2</sub> à différentes températures

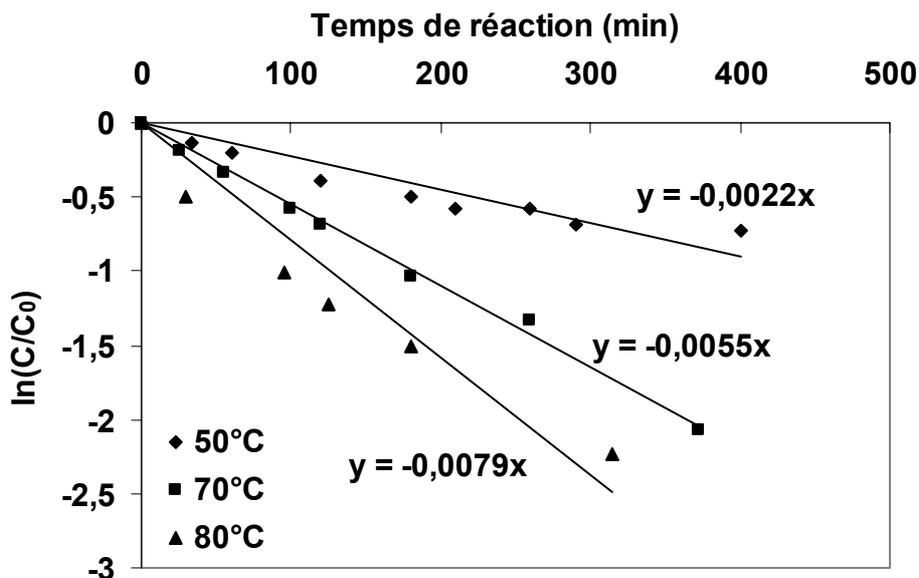
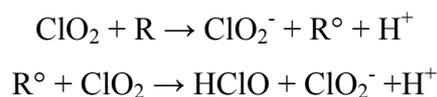


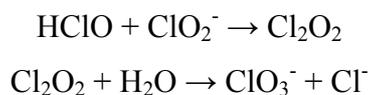
Figure IV-16 : Représentation logarithmique de la concentration de l'acide muconique en fonction du temps à différentes températures.

#### IV.2.5.2. Evolution de la concentration du dioxyde de chlore et des espèces chlorées

L'évolution de la concentration en dioxyde de chlore et en chlorate au cours de la réaction avec l'acide muconique est présentée sur la Figure IV-17. La concentration en dioxyde de chlore diminue au cours du temps d'environ 1 à 4 moles par mole d'acide muconique dégradée. Il est impossible de déterminer la quantité exacte d'électrons échangés, car une partie du dioxyde de chlore s'échappe à l'ouverture du ballon de réaction. Nous voyons également qu'une grande partie du dioxyde de chlore est transformée en chlorate. La formation du chlorate augmente avec l'augmentation de la température et du temps de réaction figure (IV-17). Dans les conditions opératoires ( $\text{ClO}_2$  en excès et présence de  $\text{C}=\text{C}$ ) la formation de chlorate peut être attribuée à deux mécanismes. Le premier mécanisme donnerait lieu aux réactions suivantes ( $\text{R}$  = composés organiques avec double liaison) :



Suivie par :



Le deuxième mécanisme est la formation de chlorate à partir de l'intermédiaire  $\text{ClO}^\bullet$ , selon le mécanisme d'époxydation de la double liaison développé par Kolar *et al.* [120].

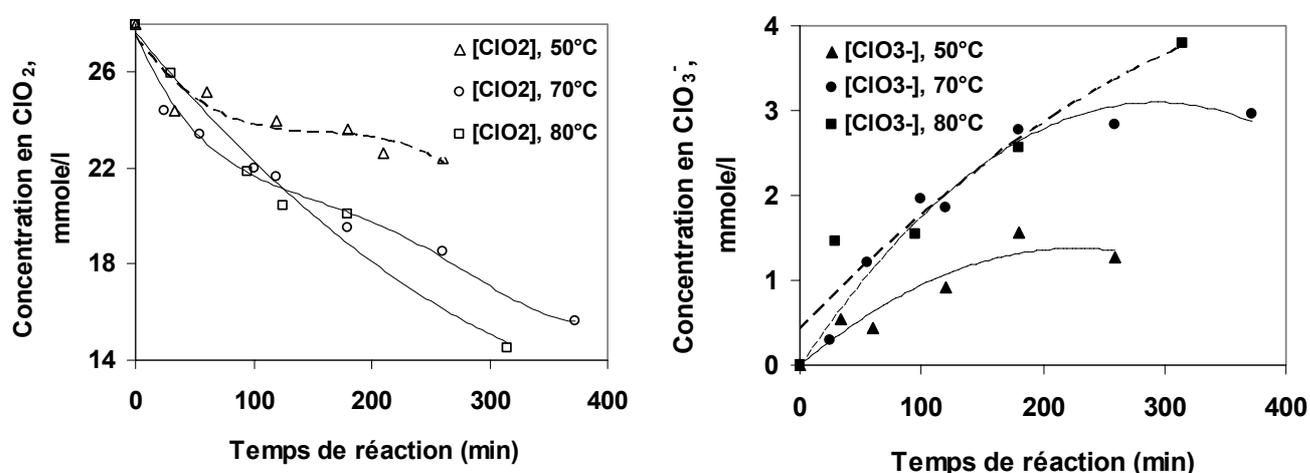
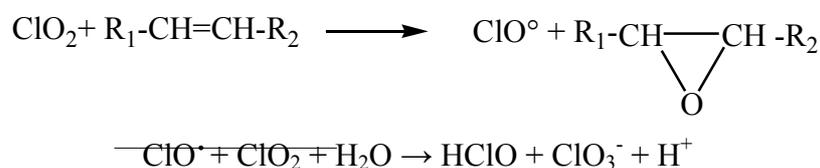


Figure IV-17 : Cinétique de consommation du  $\text{ClO}_2$  (figure de gauche) et formation de  $\text{ClO}_3^-$  (figure de droite) à différentes températures

#### IV.2.5.3. Réactivité du dioxyde de chlore avec l'acide muconique en présence de DMSO

L'élimination de l'acide hypochloreux/dichlore, espèces intermédiaires formées pendant la délignification au dioxyde de chlore, permet d'étudier l'action directe du dioxyde de chlore sur les composés modèles. Pour cela on introduit, avant le dioxyde de chlore, du DMSO en large excès (5 fois la concentration en dioxyde de chlore). Le DMSO ne réagit ni avec le dioxyde de chlore ni avec l'ion chlorite, mais il réagit avec  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}_2$  [148]. La réaction de  $\text{HClO}$  avec le DMSO est plus rapide que la réaction de  $\text{HClO}$  avec les composés modèles ou avec l'ion chlorite ( $\text{ClO}_2^-$ ). La réaction majoritaire est donc la suivante [149] :

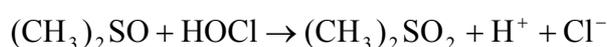


Figure IV-18 : Réaction du DMSO avec l'acide hypochloreux

Les résultats sont donnés sur la figure IV-19.

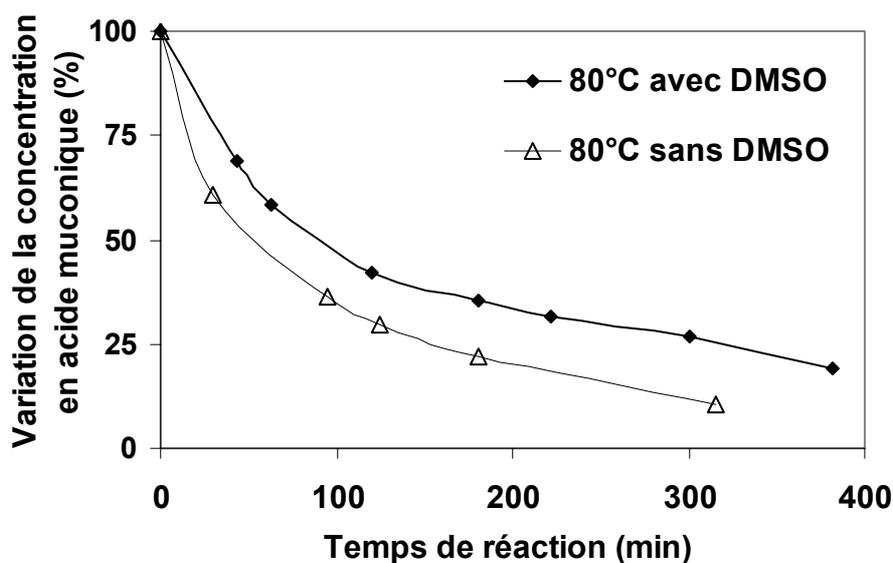


Figure IV-19 : Cinétique de réaction de l'acide muconique avec le  $\text{ClO}_2$  en présence de DMSO

La vitesse de réaction du  $\text{ClO}_2$  avec l'acide muconique diminue peu lorsque du DMSO est introduit. Il apparaît donc que le dioxyde de chlore réagit directement sur l'acide muconique et que la capture de l'acide hypochloreux n'a pas d'effet important sur la vitesse de réaction. On peut en déduire que la réaction du dioxyde de chlore sur les doubles liaisons  $\text{C} = \text{C}$  est une réaction directe radicalaire. Ceci a été démontré pour la réaction du dioxyde de chlore sur la double liaison  $\text{C} = \text{C}$  des composés modèles de lignine [46, 146].

Lors du traitement de l'acide muconique par  $\text{ClO}_2$ , la quantité de chlorite formé est très faible par rapport au traitement des composés modèles de lignine (figure IV-20). L'application de DMSO pour capturer  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}_2$  conduit à une forte augmentation de la quantité finale du chlorite résiduel. Dans le cas de l'étude des composés modèles de lignine, la capture de l'acide hypochloreux par l'acide sulfamique conduit aussi à l'augmentation de la quantité de chlorite résiduel [120, 13]. Ceci a été montré aussi dans le paragraphe **IV.2.9**. Dans le cas de la réaction du dioxyde de chlore avec la double liaison, le chlorite formé réagit probablement très rapidement avec  $\text{HClO}$ .

La formation d'ions chlorates en l'absence de DMSO est 2 à 3 fois plus importante qu'en présence de DMSO (figure IV-20). Ce qui confirmerait la prédominance du premier mécanisme cité au paragraphe **IV.2.5.2**, car en capturant  $\text{HClO}$  par le DMSO, la formation de chlorate par le premier mécanisme devient nulle.

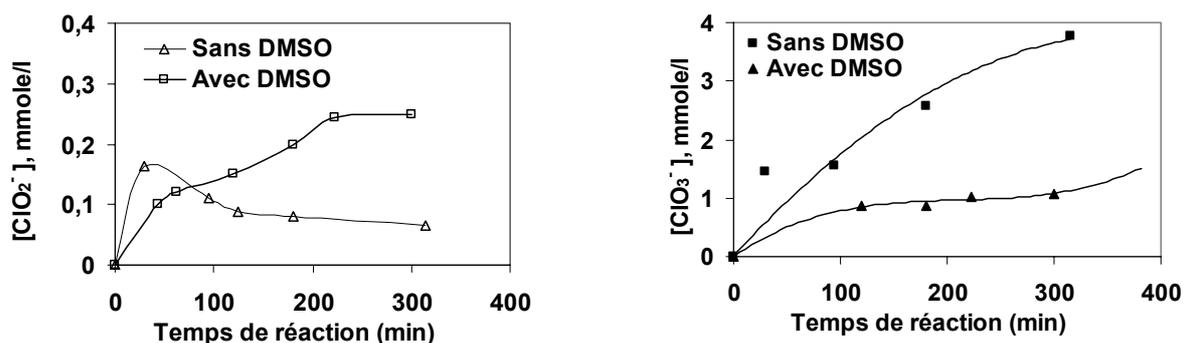


Figure IV-20 : Comparaison de la formation de chlorite (figure de gauche) et chlorate (figure de droite) en présence ou en absence du DMSO à 80°C.

#### IV.2.5.4. Effet de la concentration en acide muconique sur sa réactivité avec le dioxyde de chlore

L'acide muconique est un produit très peu soluble dans l'eau à pH neutre ou acide. Pour arriver à solubiliser l'acide muconique à la concentration de 19 mmol/l (équivalente à celle des unités de lignine lorsqu'une pâte kraft d'indice kappa 25 est délignifiée par ClO<sub>2</sub> à 10% de concentration en pâte en supposant que la masse molaire d'une unité monomère de la lignine égale à 200 g), on le place en milieu légèrement alcalin (pH compris entre 9-10) et à 70°C. Après solubilisation complète, on ajuste le pH à 3-4 avec de l'acide chlorhydrique en restant à une température supérieure à 50°C. Avant d'étudier la réaction avec le dioxyde de chlore, on a vérifié qu'aucun changement de structure n'intervenait au cours de la solubilisation en milieu alcalin. Le résultat montre que la structure de la molécule n'est pas changée et qu'on a toujours un seul pic chromatographique correspondant à la concentration injectée.

Le résultat de la réaction du dioxyde de chlore avec l'acide muconique à deux concentrations différentes est présenté dans la figure IV-21. A la plus forte concentration, la réaction dégrade 50% de l'acide muconique en 15 minutes environ (contre 2 h à la plus faible concentration).

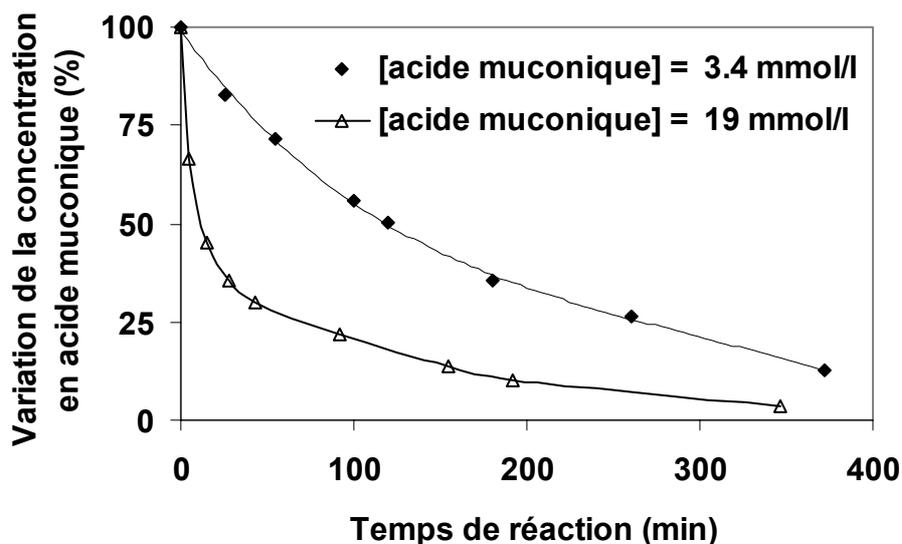


Figure IV-21: Cinétique de réaction de l'acide muconique avec le dioxyde de chlore à différentes concentrations à 70°C

Bien que nos résultats expérimentaux aient mis en évidence une réaction du dioxyde de chlore avec l'acide muconique, il apparaît que la vitesse de la réaction, même à concentration élevée en acide muconique reste modérée.

Une explication pourrait être que ce composé ne possède pas de groupement donneur d'électrons. La présence de tels groupes favorise l'activité dipolarophile de la double liaison C = C et facilite la cyclo-addition de l'oxydant sur la double liaison. L'étude d'Eriksson et Gierer [135] sur l'action de l'ozone sur la double liaison C = C a montré l'effet favorable de la présence des groupements hydroxyle, méthoxy aryle ou aroxy sur la vitesse de rupture des doubles liaisons oléfiniques des dérivés de l'acide muconique.

Pour étudier l'effet des groupements donneurs d'électrons sur la réactivité de l'acide muconique avec  $\text{ClO}_2$ , nous avons choisi comme modèle l'acide Cis, Cis-2,5-diméthyle muconique, produit vendu par Aldrich.

#### IV.2.6. Réactivité de l'acide Cis,Cis-2,5-diméthyle muconique (ADMMU) avec le dioxyde de chlore

Les résultats de l'étude de la stabilité de l'acide Cis,Cis-2,5-diméthyle muconique (tableau IV-7) montre que cette molécule est stable en présence de sulfite du sodium.

De façon similaire à l'acide muconique, on fait réagir l'acide Cis, Cis-2,5-diméthyle muconique avec le dioxyde de chlore dans les conditions suivantes :

Concentration en ADMMU: 4 mmol/l

Concentration dioxyde de chlore : 28 mmol/l

Température : 50-70-80°C

Temps de réaction : 30 minutes

Les résultats montrent qu'en moins de 5 minutes, l'ADMMU a totalement réagi avec le dioxyde de chlore. Ce résultat confirme que la présence de groupements donneurs d'électrons (groupement méthyle) augmente la réactivité du composé modèle avec  $\text{ClO}_2$ .

Pour déterminer la quantité de dioxyde de chlore consommé par l'ADMMU, la réaction a été faite en augmentant le ratio molaire de dioxyde de chlore par rapport à l'ADMMU. La réaction a été réalisée sur une solution d'ADMMU de concentration 19 mmol/l, dans un ballon à volume constant de 58 ml, placé dans bain-marie à 70°C, pendant 30 min. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-8. Encore une fois, comme nous l'avons vu dans le cas de l'acide muconique, une quantité importante (plus de 30%) de dioxyde de chlore est transformée en ions chlorate. En revanche, la quantité d'ions chlorite est faible. Avec l'augmentation de la charge en dioxyde de chlore et la diminution du pH, la quantité d'ions chlorite tend encore à diminuer.

Tableau IV-8: Taux de transformation des espèces chlorées et quantité d'oxydant consommé par l'ADMMU

$\text{ClO}_2/\text{ADMMU}$ initial (mol/mol)	$\text{ClO}_2$ initial (mmol/l)	ADMMU initial (mmol/l)	ADMMU final (mmol/l)	$\text{ClO}_2$ final (mmol/l)	$\text{ClO}_2^-$ final (mmol/l)	$\text{ClO}_3^-$ final (mmol/l)
0	0,0	19,0	19,0	0	0	0
0,2	3,4	17,2	15,7	0	0,5	1,0
0,6	10,7	17,8	7,9	0	0,5	4,20
0,8	13,9	17,4	4,4	0	0,73	5,05
1	17,0	17,0	3,6	0	0,7	7,05
1,3	21,5	16,5	1,6	0	0,4	7,30
1,4	22,8	16,3	0,7	0,20	0,1	8,25
1,5	24,2	16,1	0,4	0,60	0,26	8,50
1,6	25,5	16,0	0,2	1,60	0,35	8,75

La figure IV-22 représente le nombre d'électrons échangés par mole d'ADMMU. Ce résultat a été obtenu à partir du dosage des composés inorganiques chlorés. Nous voyons qu'à faible charge en dioxyde de chlore la disparition d'une mole d'ADMMU nécessite l'échange d'environ 2,3 moles d'électrons, ce qui correspond à la réaction d'une double liaison, alors qu'à forte charge, 4 moles d'électrons sont échangées par mole d'ADMMU, ce qui correspond à la réaction de deux doubles liaisons.

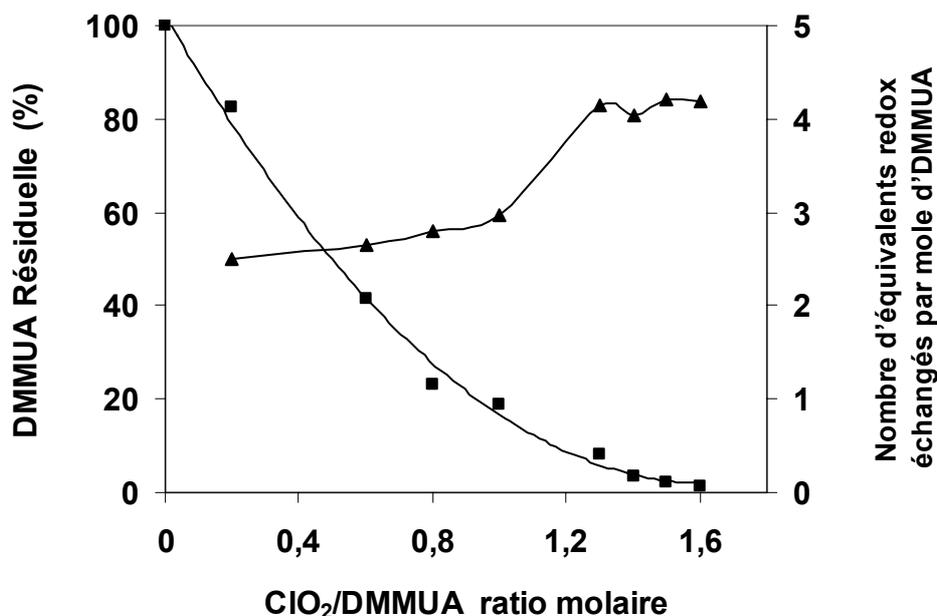


Figure IV-22 : Nombre d'électrons échangés par mole d'ADMMU

#### IV.2.7. Comparaison de la réactivité de l'ADMMU avec le dioxyde de chlore et l'ozone

La réaction de l'ozone sur les dérivés de l'acide muconique a été étudiée par Eriksson et Gierer [135]. Selon ces auteurs l'oxydation de la double liaison  $\text{C} = \text{C}$  des dérivés de l'acide muconique est plus rapide que l'oxydation des structures non phénoliques. Le principal produit de cette réaction est l'ester I mais d'autres produits minoritaires (II et III) sont également formés (figure IV-23). McKague *et al.* [146] ont trouvé le même type de produit lors de la réaction du dioxyde de chlore avec des composés modèles de la lignine.

Ferron *et al.* [150] ont proposé un mécanisme d'attaque des dérivés de l'acide muconique par l'ozone avec perte d'une molécule de peroxyde d'hydrogène et d'acide glyoxylique. L'attaque d'une deuxième molécule d'ozone puis un réarrangement conduit à la formation d'un cycle furanique (figure IV-24).

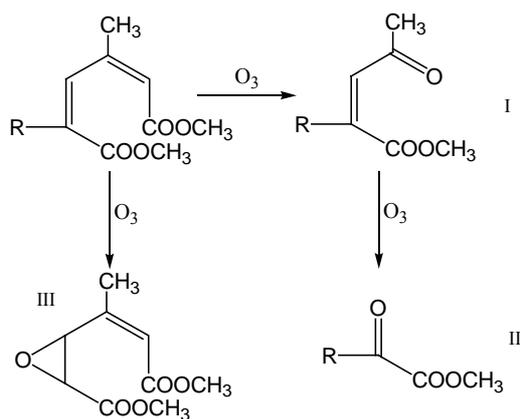


Figure IV-23: Produits identifiés dans l'ozonation de structures muconiques dérivées de la lignine (R : noyau non phénolique) [135].

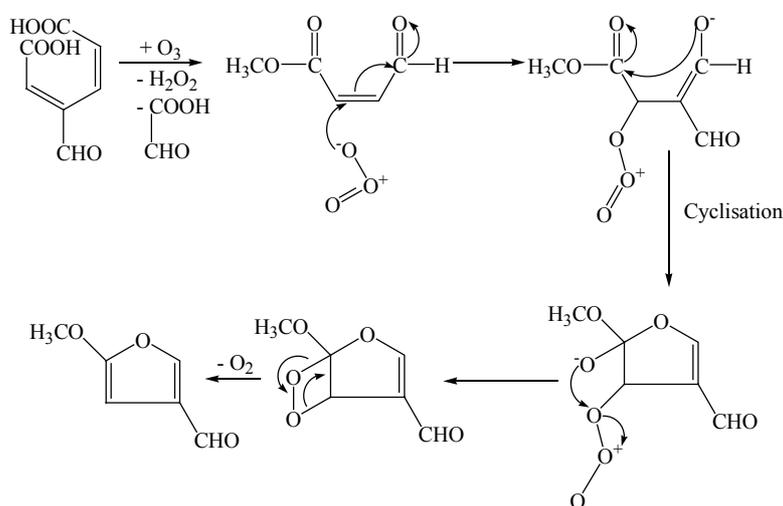


Figure IV-24 : formation d'un cycle furanique lors de l'attaque de l'acide muconique par l'ozone d'après Ferron [150].

Pour comparer l'action de l'ozone et celle du dioxyde de chlore sur l'ADMMU, nous avons fait réagir l'ozone sur une solution d'ADMMU. L'analyse par HPLC des produits formés par action du dioxyde de chlore et de l'ozone sur l'ADMMU est présentée dans les figures IV-25 et IV-26. La réaction de l'ozone et du dioxyde de chlore sur l'ADMMU conduit à la formation de différents produits parmi lesquels on trouve deux produits similaires sortant aux temps de rétention 22,9 et 32,8 minutes. Ce dernier produit apparaît comme un des produits principaux de la réaction de l'ADMMU avec  $ClO_2$  et  $O_3$ .

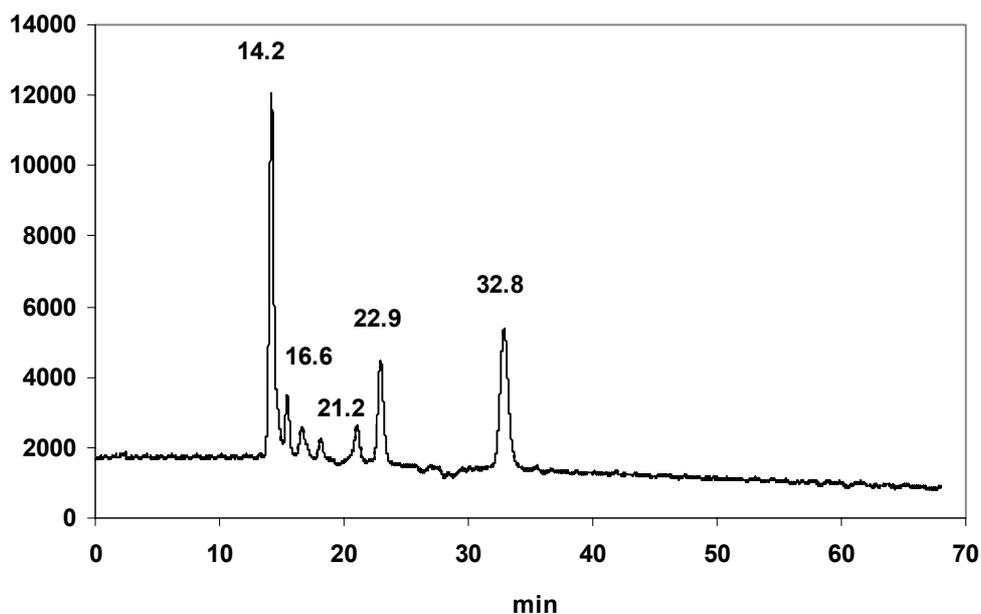


Figure IV-25 : Chromatogramme d'analyse par HPLC des produits formés par l'action de l'ozone sur l'ADMMU

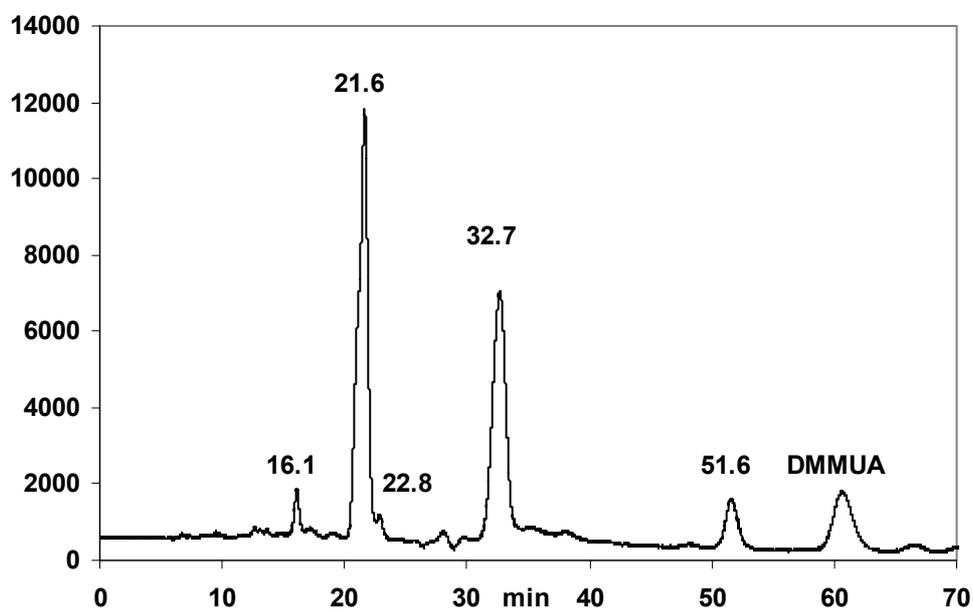


Figure IV-26 : Chromatogramme d'analyse par HPLC des produits formés par l'action du ClO<sub>2</sub> sur l'ADMMU

#### IV.2.8. Réaction de composés modèles de la lignine avec le dioxyde de chlore

Afin de comparer la réactivité du dioxyde de chlore avec les dérivés de l'acide muconique d'une part, et différents composés modèles de lignine d'autre part, les réactions de l'alcool 3,4-diméthoxy benzylique (ADMB – composé non phénolique), de la vanilline et de l'alcool vanillique (composés phénoliques) avec le dioxyde de chlore ont été étudiées dans des conditions semblables à celles appliquées dans l'étude de l'ADMMU. Les résultats sont donnés dans les tableaux IV-9, IV-10, et IV-11 et dans la figure IV-27.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

Concentration du composé : 19 mmol/l

Concentration du dioxyde de chlore : variable

Température : 70°C

Temps de réaction : 60 min

Tableau IV-9 : Concentration des espèces chlorées et quantité d'oxydant consommé par l'ADMB (alcool 3,4-diméthoxy benzylique)

ClO <sub>2</sub> /ADMB (mol/mol)	ClO <sub>2</sub> initial (mmol/l)	ADMB initial (mmol/l)	ADMB final (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)
0	0	19,0	19,0	0	0	0
0,2	3,7	18,5	14,2	0	0,38	0,14
0,4	7,2	18,0	11,9	0	0,19	0,43
0,6	10,5	17,5	8,7	0	0,14	0,52
0,8	13,7	17,1	5,5	0	0,19	0,86
1	16,7	16,7	2,9	0	0,19	0,71
1,2	19,5	16,3	0,8	0	0,19	1
1,4	22,3	15,9	0,0	0	0,29	0,95

Tableau IV-10 : Concentration des espèces chlorées et quantité d'oxydant consommé par la vanilline (3-méthoxy, 4-hydroxy benzaldéhyde)

ClO <sub>2</sub> /vanilline (mol/mol)	ClO <sub>2</sub> initial (mmol/l)	Vanilline initiale (mmol/l)	Vanilline finale (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)
0	0	19,0	19,0	0	0	0
0,2	3,7	18,5	15,5	0	0	0,19
0,4	7,2	18,0	13,1	0	0	0,24
0,6	10,6	17,6	10,7	0	0,05	0,33
0,8	13,7	17,2	7,1	0	0,09	1,28
1	16,7	16,7	3,8	0	0,09	0,9
1,2	19,7	16,4	0,6	0	0,05	0,76
1,4	22,4	16,0	0,0	0	0	0,90
1,6	25,0	15,6	0,0	0	0	1,66
2,4	34,5	14,4	0,0	0	0	3,63

Tableau IV-11 : Concentration des espèces chlorées et quantité d'oxydant consommé par l'alcool vanillique (alcool 3-méthoxy, 4-hydroxy benzylique)

ClO <sub>2</sub> /alcool vanillique (mol/mol)	ClO <sub>2</sub> initial (mmol/l)	Alcool vanillique initial (mmol/l)	Alcool vanillique final (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)
0	0	19,0	19,0	0	0	0
0,2	3,7	18,5	16,2	0	0,119	0,21
0,4	7,2	18,0	12,0	0	0,190	0,14
0,6	10,6	17,6	7,0	0	0,095	0,14
0,8	13,7	17,2	2,3	0	0,095	0,62
1	16,7	16,7	0,0	0	0,095	0,9
1,2	19,7	16,4	0,0	0	0,143	1,28
1,4	22,4	16,0	0,0	0	0,523	1,52
1,6	25,0	15,6	0,0	0	0,380	1,52

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'acide muconique et de l'ADMMU, la quantité d'ions chlorate formés est très faible avec ces modèles de lignine. Celle-ci ne dépasse pas 7% du ClO<sub>2</sub>. D'après la figure IV-27, pour que la réaction entre le ClO<sub>2</sub> et le composé

modèle soit totale, les ratios molaires suivants doivent être utilisés : 0,9 à 1 pour l'alcool vanillique et 1,2 – 1,3 pour l'ADMB et la vanilline.

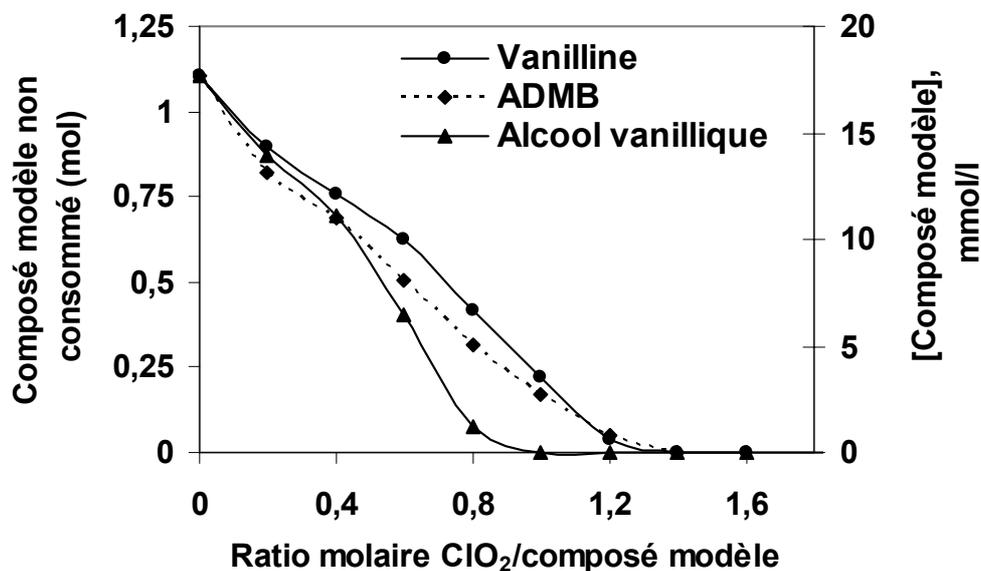


Figure : IV-27 : Réaction des composés modèles de lignine avec différentes charges en  $\text{ClO}_2$  à  $70^\circ\text{C}$  après 60 min de réaction

Le nombre d'équivalents échangés par ces composés modèles est donné sur la figure IV-28. Pour être totalement consommé, l'alcool vanillique échange 4 équivalents par mole et la vanilline et l'ADMB échangent environ 5,5 à 6 équivalents par mole.

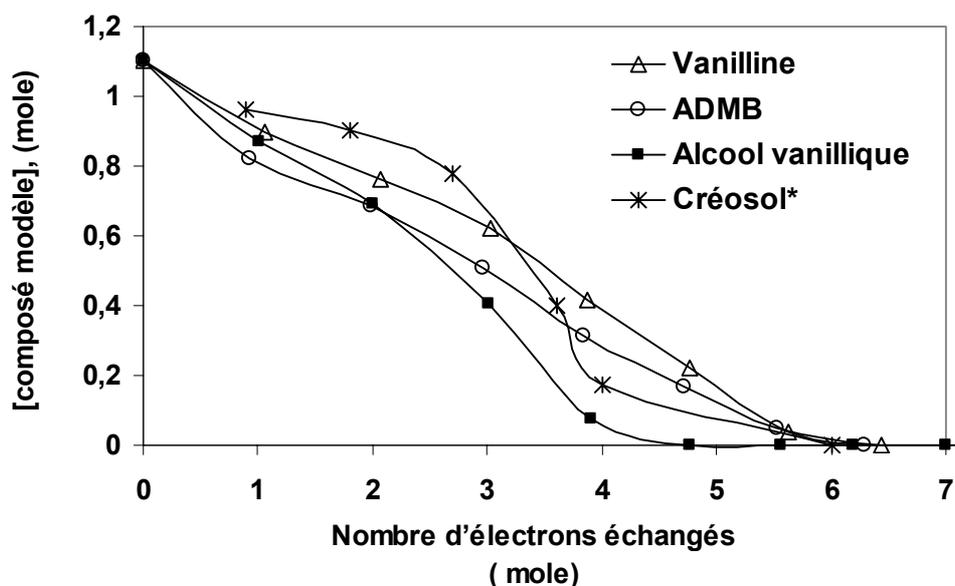


Figure IV-28 : Nombre d'électrons consommés au cours de la réaction des composés modèles de lignine avec différentes charges en  $\text{ClO}_2$  à  $70^\circ\text{C}$ , après 60 min de réaction.

\*: les résultats du créosol proviennent de la littérature [151]

Ce résultat confirme notre hypothèse de départ : un noyau aromatique de lignine échange 4 électrons. La plus grande quantité d'électrons échangés par l'ADMB peut être attribuée à la réaction des produits primaires de réaction de ce composé avec le dioxyde de chlore. Seger *et al.* [152] ont analysé les produits formés au cours de la réaction de 1 mole de dioxyde de chlore avec 1 mole d'ADMB à 70°C (dans des conditions similaires à celles utilisées ici). Les résultats de cette étude montrent que l'oxydation des produits primaires de la réaction avec ClO<sub>2</sub> conduit à la formation de petites molécules, alors même qu'une partie des noyaux aromatiques de la molécule de départ n'est pas encore oxydée.

Inversement la réaction de l'alcool vanillique avec le dioxyde de chlore serait très rapide de sorte que les produits formés par cette réaction n'auraient pas le temps de réagir avec le dioxyde de chlore.

Dans le cas de la vanilline, l'oxydation du groupement aldéhyde peut avoir lieu et expliquer le résultat observé [16, 56].

Très peu d'études ont cherché à quantifier le nombre d'électrons échangés par la lignine ou par les composés modèles de lignine. Dans la plupart des études, l'objectif reste l'analyse des produits réactionnels. Cependant Nonni *et al.* [151], dans une étude similaire, ont analysé les produits de la réaction du créosol avec le dioxyde de chlore en faisant varier le ratio dioxyde de chlore/créosol. Les résultats obtenus par ces auteurs sont résumés dans le tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Produits réactionnels du créosol avec différentes quantités de ClO<sub>2</sub> [151]

ClO <sub>2</sub> /Créosol (mole/mole)	0,18	0,36	0,54	0,72	0,8	1,2
Créosol résiduel (%)	96,1	90,4	78,1	40	17,1	0,2
6-chloro créosol (%)	1,6	2,9	4,8	21	28,2	0,9
5-6 dichloro créosol (%)	0	0	0	0	trace	trace
4-méthyle catéchol (%)	0	0	0,1	6	3	0,1
5-chloro -4- méthyle catéchol (%)	0	0	trace	3	0,1	0,4
Noyaux aromatiques totaux (%)	97,7	93,3	83	70	48,4	1,6
Noyaux aromatiques chlorés totaux (%)	1,6	2,9	4,8	24	28,3	1,3

D'après le tableau IV-12, avec une charge en dioxyde de chlore de 1,2 moles par mole de créosol, plus de 98% du créosol est oxydé et conduit à des produits résultant de l'ouverture du noyau aromatique.

Dans notre travail, nous n'avons pas effectué l'analyse des produits formés.

#### IV.2.9. Réaction de l'alcool 3,4 diméthoxy benzylique (ADMB), avec le dioxyde de chlore en présence de DMSO

La réaction du dioxyde de chlore avec l'ADMB a été réalisée en présence de DMSO. La quantité de DMSO utilisée est 5 fois supérieure à celle du dioxyde de chlore. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-13.

Tableau IV-13: Concentration des espèces chlorées et quantité d'oxydant consommé par l'ADMB en présence de DMSO

ClO <sub>2</sub> /ADMB (mol/mol)	ClO <sub>2</sub> initial (mmol/l)	ADMB initial (mmol/l)	ADMB final (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)
0	0	19,0	19,0	0	0	0
0,4	7,4	18,5	17,6	0	1,4	0,14
0,6	10,8	18,0	17,2	0	1,9	0,43
0,8	14,1	17,6	16,4	0	2,6	0,48
1	17,2	17,2	15,6	0	2,8	0,67
1,2	20,0	16,7	14,0	0	4	0,90
2,5	35,7	14,3	10,8	0	4,4	2
3,5	43,0	12,3	6,6	0	5,46	2,42
4,5	46,8	10,4	3,4	0	5,8	3,56
5	47	9,4	2,0	0	6,3	4,04
5,5	46,2	8,4	1	0	7,5	4,32

La comparaison des résultats obtenus en présence et en l'absence de DMSO (tableaux IV.9 et IV.13) montre qu'après capture de l'acide hypochloreux par le DMSO, la quantité de chlorite dosée croît sensiblement alors que la quantité de chlorate diminue légèrement. La consommation de l'ADMB est inférieure et des charges très élevées de ClO<sub>2</sub> sont nécessaires pour faire disparaître entièrement l'ADMB. Ceci est dû à la réaction de l'acide hypochloreux avec le DMSO qui d'une part consomme le pouvoir oxydant qui se trouve sous forme d'acide hypochloreux et d'autre part limite la régénération de dioxyde chlore par la réaction du chlorite avec l'acide hypochloreux [130, 155]. Ceci également confirme l'importance du rôle de l'acide hypochloreux dans la délignification par ClO<sub>2</sub>. Selon certaines études, HClO attaquerait les liaisons éther de la lignine générant de nouveaux noyaux phénoliques qui

réagiraient ensuite avec le dioxyde de chlore. Ceci ne peut être évidemment vérifié dans le cas présent dans le cas d'un composé modèle monomère.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Ni *et al.* [13]. Pour un ratio molaire dioxyde de chlore/ADMB de 1, 2, 3 et 4 mol/mol, ces auteurs observent une consommation de ADMB respectivement égale à 24%, 40%, 60%, et 84%. Ils indiquent que la quantité de chlorate formé est négligeable. Dans notre étude, la quantité de chlorate est d'environ 3-4%.

#### IV.2.10. Etude des réactions compétitives

##### IV.2.10.1. comparaison de la vitesse de réaction du dioxyde de chlore avec l'ADMMU et l'ADMB

Afin de comparer la vitesse de réaction du dioxyde de chlore avec l'ADMMU et l'ADMB, nous avons fait réagir différentes quantités de dioxyde de chlore avec un mélange contenant des quantités équimolaires de ces composés. Les résultats des essais sont présentés dans le tableau IV-14 et la figure IV-29.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

Concentration de composé : 19 mmol/l

Concentration du dioxyde de chlore : variable

Température : 70°C

Temps de réaction : 60 min

Tableau IV-14 : réaction d'un mélange équimolaire des composés ADMMU et ADMB à différentes charges en ClO<sub>2</sub>

Ratio molaire ClO <sub>2</sub> / composé (mol/mol)	ClO <sub>2</sub> initial (mmol/l)	ADMB final (mmol/l)	ADMMU final (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> (mmol/l)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)
0	0,0	19,0	19,0	0,00	0,00	0,00
0,45	8,1	15,5	16,5	0,00	0,10	1,00
0,9	15,4	11,4	13,3	0,00	0,24	1,71
1,1	18,0	6,3	9,4	0,00	0,17	2,66
1,55	24,1	2,0	8,0	0,00	0,10	4,37
2	29,8	0,1	6,6	0,00	0,10	2,95
2,5	35,3	0,0	5,7	0,00	0,10	3,23
3,2	42,2	0,0	2,1	0,00	0,05	4,80

Comme le montre la figure IV-29, l'ADMB réagit plus vite que l'ADMMU. Après introduction d'environ 2 moles de dioxyde de chlore pour une mole d'ADMB et une mole d'ADMMU, l'ADMB réagit totalement alors qu'il reste environ 0,4 mole d'ADMMU. Il est intéressant d'observer que, bien que l'ADMB réagisse plus facilement que l'ADMMU, ce dernier est néanmoins progressivement consommé avant la disparition totale de l'ADMB. Ce qui montre que dans une réaction de blanchiment par  $\text{ClO}_2$ , la consommation de  $\text{ClO}_2$  par les dérivés d'acide muconique formés sera compétitive à la délignification.

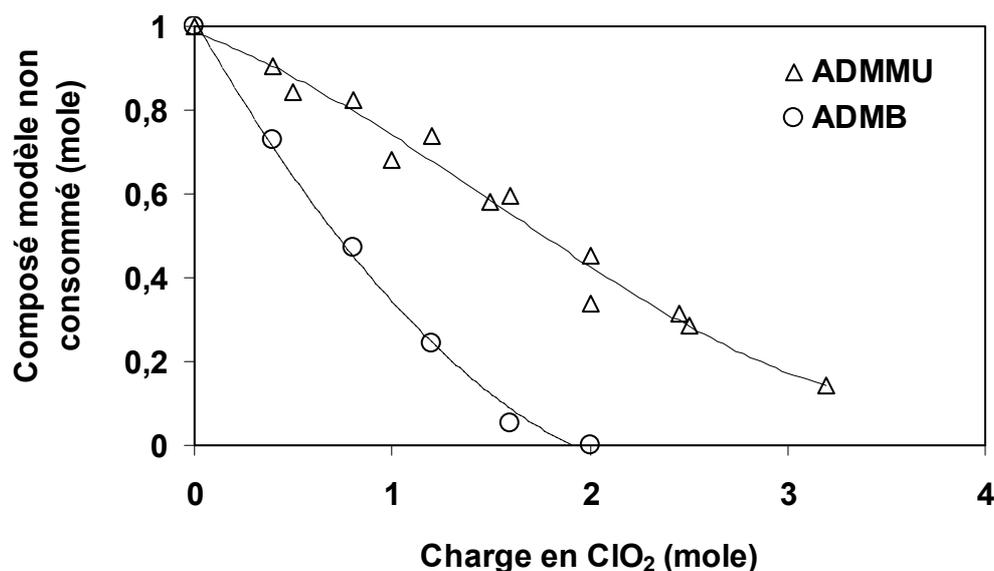


Figure IV-29 : réaction d'un mélange équimolaire des composés ADMMU et ADMB avec différentes charges en  $\text{ClO}_2$

Ainsi, alors qu'il suffisait de 1,2 moles de dioxyde de chlore pour consommer totalement une mole d'ADMB (tableau IV-9), 2 moles de  $\text{ClO}_2$  sont nécessaires en présence d'ADMMU pour éliminer 1 mole d'ADMB. La différence correspond à celle consommée par l'ADMMU. Le nombre d'électrons échangés pour éliminer une mole d'ADMB en mélange avec une mole d'ADMMU est de 8 électrons, alors que nous avons vu sur la figure IV-28 qu'environ 5,5 – 6 électrons étaient suffisants pour éliminer 1 mole d'ADMB.

#### ***IV.2.10.2. Réaction du dioxyde de chlore avec un mélange des composés ADMMU, ADMB et vanilline***

Pour comparer la vitesse de réaction des trois composés modèles avec  $\text{ClO}_2$ , nous avons fait réagir le dioxyde de chlore avec un mélange équimolaire des trois composés. Les résultats sont présentés sur la figure IV-30.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

Concentration des composés : 9,5 mmol/l

Concentration en dioxyde de chlore : variable

Température : 70°C

Temps de réaction : 60 min

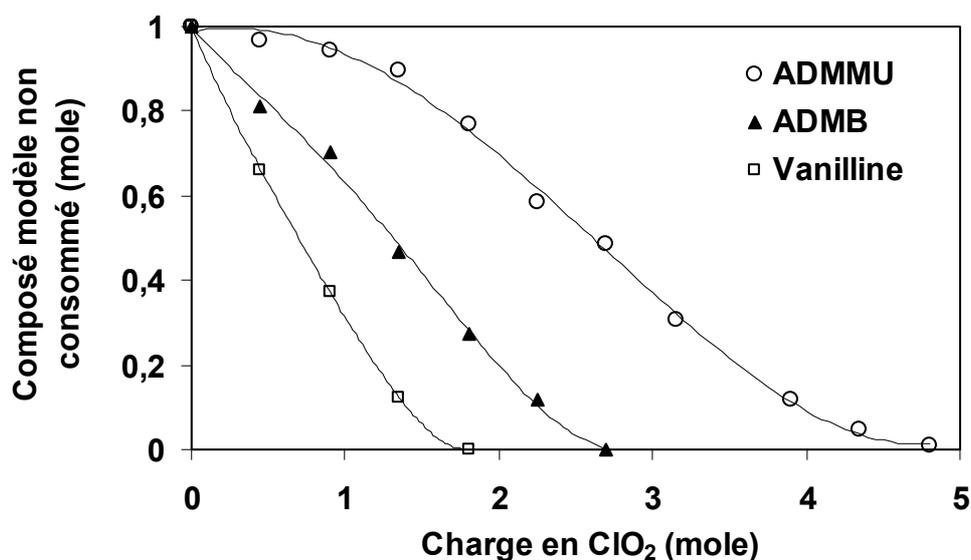


Figure IV-30 : Réaction d'un mélange équimolaire d'ADMMU, ADMB et vanilline pour différentes charges de ClO<sub>2</sub> appliquées.

D'après la figure IV-30, pour obtenir la dégradation totale d'une mole de noyau phénolique et d'une mole de ADMB en présence de l'ADMMU, environ de 2,8 moles de dioxyde de chlore sont nécessaires, alors qu'en l'absence d'ADMMU, 2,4 moles de ClO<sub>2</sub> suffisaient (figure IV-27). A nouveau, on constate qu'environ 50% de l'ADMMU a réagi avant la réaction complète de l'ADMB.

Ce résultat montre que la vitesse de réaction de l'ADMMU est voisine de celle des noyaux non phénoliques. De ce point de vue, la présence du groupement donneur d'électrons sur l'ADMMU est très importante.

La molécule de lignine étant un polymère constitué de noyaux phénoliques et non phénoliques, les noyaux phénoliques réagiront rapidement avec le dioxyde de chlore. Après réaction complète de ceux-ci, il existe en présence des produits réactionnels issus de la réaction des noyaux phénoliques avec ClO<sub>2</sub> et des noyaux non phénoliques n'ayant pas réagi. A partir de ce moment, la consommation du ClO<sub>2</sub> sera due à ces deux types de composés.

Selon l'étude de McKague *et al.* [19] concernant la réaction du dioxyde de chlore avec des composés dimères ayant des noyaux phénoliques et non phénoliques (Figures I-7 et I-8), avec un ratio molaire  $\text{ClO}_2$ /dimère égal à 2, une partie de l'acide muconique formé réagit avec le dioxyde de chlore. Les produits résultants sont des dérivés de l'acide maléique, alors que le noyau non phénolique ne réagit pas avec le dioxyde de chlore. Ces résultats ont été confirmés par une autre étude sur la réaction du dioxyde de chlore avec les dimères ayant des noyaux phénoliques [14] avec un ratio molaire  $\text{ClO}_2$ /dimère égal à 6, les principaux produits étant des dérivés chlorés et non chlorés de l'acide méthyle maléique. L'ensemble de ces résultats indique que dans la lignine, les produits de la réaction des noyaux phénoliques avec  $\text{ClO}_2$  peuvent réagir plus rapidement avec  $\text{ClO}_2$  que les noyaux non phénoliques.

De plus, les réactions des dérivés de l'acide muconique et celles des noyaux non-phénoliques sont inégalement affectées par une variation de pH. De telle sorte qu'à pH élevé, la vitesse de réaction des noyaux non-phénoliques diminue très rapidement [153, 154], alors que la vitesse de réaction des dérivés de l'acide muconique n'est pas affectée par le pH [120]. Par conséquent, des valeurs de pH plus élevées augmenteraient l'importance des réactions secondaires lors de la délignification par  $\text{ClO}_2$ .

#### ***IV.2.10.3. Réaction du dioxyde de chlore avec un mélange des composés ADMMU, ADMB et vanilline en présence de DMSO***

D'une manière générale, l'acide hypochloreux généré pendant la réaction du dioxyde de chlore est rapidement consommé dans les réactions ultérieures. Afin de déterminer l'effet de  $\text{HClO}$  produit in situ sur la réaction compétitive des dérivés de l'acide muconique et des noyaux non phénoliques, les expériences sont effectuées en présence de DMSO (figure IV-31). Comme précédemment, le DMSO est ajoutée en excès avant le dioxyde de chlore.

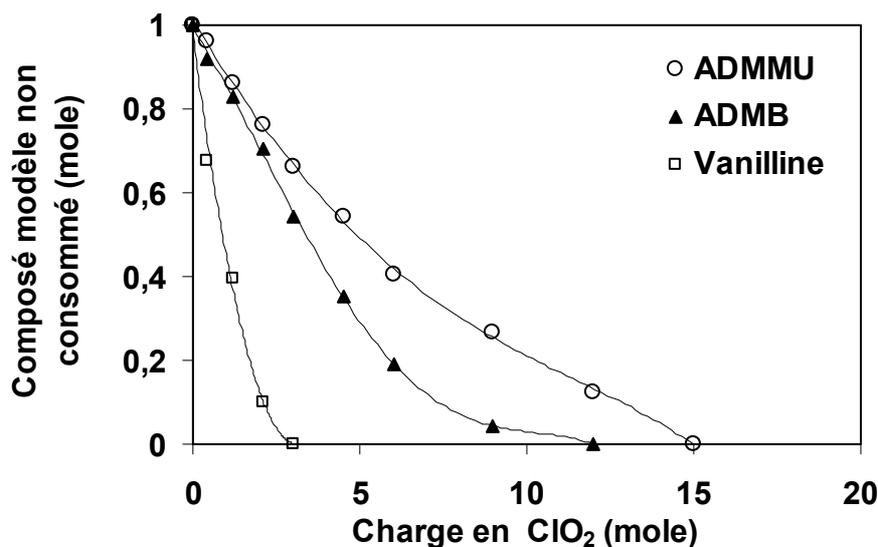


Figure IV-31 : Réaction d'un mélange équimolaire d'ADMMU, ADMB et vanilline pour différentes charges de ClO<sub>2</sub> appliquées en présence de la DMSO.

La comparaison des figures IV-30 et IV-31 montre que la capture de HClO améliore la sélectivité de la réaction de ClO<sub>2</sub> vis-à-vis de la vanilline. Cependant il est nécessaire d'utiliser davantage de dioxyde de chlore pour compenser le pouvoir oxydant consommé par le DMSO. Le taux de réaction de l'ADMB est considérablement diminué quand HClO est capturé par le DMSO. Enfin la réactivité de l'ADMMU est beaucoup moins affectée que celle de l'ADMB. Ces résultats montrent que lors de l'oxydation des structures non phénoliques par ClO<sub>2</sub>, HClO contribue davantage que ClO<sub>2</sub> à la dégradation de ces structures. Par contre dans le cas des structures de type acide muconique, la capture de HClO a un effet moins prononcé, ce qui prouve que la dégradation de ces structures est due à l'action directe de ClO<sub>2</sub>. Le ralentissement observé serait dû à la perte du pouvoir oxydant du fait de l'oxydation du DMSO par HClO et de l'accumulation de chlorite, empêchant la régénération de ClO<sub>2</sub>. Comme déjà mentionné, il est probable que l'ADMB réagisse beaucoup plus rapidement avec HClO (ou Cl<sub>2</sub>, son partenaire d'équilibre) qu'avec ClO<sub>2</sub>, ce qui n'est pas le cas pour le DMMUA ou la vanilline.

### IV.3.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réaction du dioxyde de chlore avec des composés modèles représentatifs des produits réactionnels de ClO<sub>2</sub> sur la lignine. Les principaux produits de réaction attaqués par ClO<sub>2</sub> sont les composés à double liaison. Une étude bibliographique montre que la réaction du dioxyde de chlore sur la double liaison est une

attaque radicalaire. Dans certains cas, cette réaction est plus rapide que la réaction de  $\text{ClO}_2$  sur les noyaux non phénoliques.

Les résultats montrent que l'acide maléique et ses dérivés ne réagissent pas avec le dioxyde de chlore. L'acide muconique réagit avec le dioxyde de chlore et sa réactivité dépend de la température et de sa concentration ainsi que du ratio molaire  $\text{ClO}_2$ /acide muconique. La réaction de l'acide muconique avec le dioxyde de chlore est accompagnée de la formation d'une quantité importante de chlorates.

La présence d'un groupement donneur d'électrons augmente la réactivité de l'acide muconique. En effet, l'acide diméthyl muconique réagit beaucoup plus rapidement que l'acide muconique. La réactivité de l'acide diméthyl muconique ne dépend pas de la température et il réagit rapidement même à faible température.

La réaction de l'alcool vanillique, de la vanilline et de l'alcool 3,4-diméthoxy benzylique avec le dioxyde de chlore montre que pour l'alcool vanillique l'échange de 4 électrons par mole est suffisant pour une réaction complète. Le nombre d'électrons échangés par la vanilline et l'alcool 3,4-diméthoxy benzylique est d'environ 5,5.

La réaction compétitive de l'acide diméthyle muconique et de l'alcool 3,4-diméthoxy benzylique avec le  $\text{ClO}_2$  montre que la vitesse de disparition de ce dernier est un peu plus rapide que la vitesse de disparition de l'acide diméthyle muconique. Cependant les études bibliographiques montrent qu'en présence d'un groupement donneur d'électron lié à l'acide muconique, la réaction devient plus rapide que la réaction des noyaux non phénoliques. La réaction compétitive de l'acide diméthyle muconique et de l'alcool 3,4-diméthoxy benzylique peut être également influencée par la variation du pH de telle sorte qu'à pH élevé, la réaction des structures non phénoliques diminue alors que la réaction des dérivés de l'acide muconique est indépendante du pH.

Enfin en captant l'acide hypochloreux intermédiaire formé, on a pu montrer que  $\text{ClO}_2$  réagissait beaucoup moins bien avec les structures non phénoliques, alors que les structures acides muconiques ne sont qu'indirectement affectées (défaut de régénération de  $\text{ClO}_2$  du fait de l'accumulation de chlorite). Ceci confirme que lors de la dégradation des structures non phénoliques de la lignine par  $\text{ClO}_2$ , la formation de  $\text{HClO}$  contribue fortement à accroître la dégradation, soit par chloration des noyaux aromatiques, soit par dégradation des liaisons éther conduisant à la formation de nouvelles structures phénoliques réactives avec  $\text{ClO}_2$ .

## ***CONCLUSION GENERALE***

Le dioxyde de chlore est le réactif le plus utilisé pour le blanchiment de la pâte chimique. Son utilisation dans les différents stades de la séquence de blanchiment est accompagnée par une perte de pouvoir oxydant due à la formation chlorate ainsi qu'à la suroxydation des produits organiques issus des premières étapes réactionnelles. Ces réactions ont lieu dans les conditions classiques des stades de blanchiment. Le but de cette étude a été de perfectionner la connaissance du mécanisme réactionnel du dioxyde de chlore, et par ce biais, de tenter d'éliminer les facteurs de surconsommation de dioxyde de chlore. Parvenir à cet objectif ambitieux réduirait à la fois l'impact environnemental et le coût du blanchiment.

L'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre a montré qu'environ 50% du dioxyde de chlore est consommé de manière inefficace dans des réactions secondaires inutiles à la délignification. L'évolution du rapport du taux de lignine sur l'indice kappa, ainsi que l'étude du nombre d'électrons consommé par la pâte pour différentes charges en dioxyde de chlore, montre que les réactions secondaires deviennent plus importantes au-delà d'une certaine charge appliquée. Cette charge équivaut à la quantité de dioxyde de chlore qui dégrade la quasi totalité des noyaux phénoliques de la lignine résiduelle de la pâte. Au-delà, la suroxydation des produits réactionnels accroît considérablement la consommation de  $\text{ClO}_2$ . Ces résultats, confrontés à ceux obtenus à partir de l'oxydation de composés modèles avec  $\text{KMnO}_4$  et l'analyse quantitative des quinones par RMN  $^{19}\text{F}$  ont confirmé que les premiers produits de la réaction des noyaux phénoliques de la lignine avec le dioxyde de chlore sont essentiellement de type acide muconique et dérivés, formés par l'échange d'un peu plus de 4 électrons à faible charge en  $\text{ClO}_2$ , et de type acide maléique et dérivés lorsque l'échange atteint 10 électrons ou plus à charge en  $\text{ClO}_2$  élevée.

L'élimination des réactions secondaires responsables de la surconsommation de  $\text{ClO}_2$  est envisageable par différentes méthodes : utilisation d'une faible quantité de dioxyde de chlore, juste suffisante pour assurer la réaction rapide avec les noyaux phénoliques, puis élimination des produits réactionnels par un stade d'extraction alcaline, ou bien élimination continue des produits réactionnels en cours de réaction en utilisant un procédé autre que le système batch classique.

La première solution peut être facilement mise en œuvre en divisant en mini stades batch, avec extraction alcaline intermédiaire, la charge totale en  $\text{ClO}_2$  normalement appliquée sur seul stade batch à pleine charge. Ce procédé conduit à lui seul à une réduction de 20-25% du dioxyde de chlore consommé. Dans des conditions optimisées, c'est-à-dire optimisation de la séquence à faible charge, notamment par le contrôle du pH final du stade  $\text{ClO}_2$  à une valeur proche de 2 - 2,5, et par application d'un stade d'extraction alcaline renforcée par  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans

des séquences (DEp) (DEp) (DEp), on parvient à un résultat très considérable, à savoir 40 à 45% de réduction de la consommation du ClO<sub>2</sub>.

Pour réaliser la deuxième solution, nous avons entrepris de délignifier la pâte dans un réacteur à déplacement de liqueur, dans lequel la solution de dioxyde de chlore est mise en circulation à travers un matelas fibreux afin d'éliminer par entraînement dans le flux aval les produits solubilisés. L'optimisation des conditions de formation des matelas épais à moyenne consistance (7 - 10%), la reproductibilité de la formation et le comportement hydrodynamique des lits ont été étudiés au cours du chapitre II par des mesures de perméabilité et de dispersion axiale. Les résultats montrent que la formation de matelas homogènes à moyenne consistance est très délicate. En utilisant la technique de filtration d'une suspension diluée de fibres et compression successive, il est possible de former avec une bonne reproductibilité des matelas fibreux assez homogènes de 20 cm de hauteur à 10% de consistance.

La comparaison des perméabilités de lits constitués avec différentes fibres, en faisant varier la consistance, la température et le débit montre que la dimension des fibres et la température sont les facteurs les plus importants dans le comportement hydrodynamique du matelas fibreux, dans les conditions hydrodynamiques du blanchiment par déplacement. Pour un rapport longueur/diamètre élevé, l'anisotropie des particules croît ainsi que la distribution en taille du diamètre des pores dans le lit. Ceci se traduit par une perméabilité supérieure et une augmentation de la dispersion axiale.

La température est particulièrement importante sur la perméabilité et la dispersion axiale. Avec l'augmentation de la température, il a été observé une augmentation de la perte de charge. Cet effet est plus prononcé pour les fibres de résineux. La dispersion axiale augmente aussi avec la température, effet dans lequel l'augmentation de la diffusivité joue probablement un rôle partiel, compte tenu des faibles vitesses de fluide. Par ailleurs, l'utilisation d'un traceur exclu du volume poreux interne des fibres, le dextran, permet de bien distinguer l'effet de dispersion par écoulement, peu sensible à la température, de l'effet de diffusion dans les pores des fibres uniquement accessibles aux petites molécules (glucose et NaCl).

Globalement cependant, la dispersion axiale peut être considérée assez faible dans les conditions hydrodynamiques utilisables pour la délignification de la pâte en lit fixe épais. Ceci indique qu'une élimination efficace des produits réactionnels par entraînement dans le flux aval est possible et valide l'idée initiale du blanchiment par déplacement. En général, une faible perte de charge et une faible dispersion axiale sont obtenues à faible consistance, température et vitesse du fluide. Pour la délignification d'une pâte de résineux par

déplacement, une vitesse de fluide voisine de 20 ml/min, une consistance voisine de 10% et une température faible représentent des conditions optimales de déplacement.

Les résultats de la délignification de la pâte par déplacement sont présentés au chapitre III. L'application d'un échelon continu de réactif a montré qu'à température élevée, l'efficacité globale du blanchiment de la pâte par déplacement est faible par rapport au système batch. Ceci résulte de la formation importante de chlorate dans la zone de lit déjà transformée. Par contre, déduction faite des chlorates, c'est à dire comptée en terme de pouvoir oxydant consommé par la matière organique, l'efficacité du blanchiment par déplacement est très améliorée par rapport au système batch. Ceci confirme l'effet d'élimination d'une partie des produits réactionnels par l'écoulement, et l'efficacité atteinte devient comparable à celle d'un batch développé en mini stades consécutifs [(DE) (DE) (DE)]. Cependant, contrairement à la délignification en batch, la division en lit fixe de la charge en dioxyde de chlore appliqué n'améliore pas l'efficacité de délignification. Le profil de délignification résultant sur la hauteur du lit fixe est fortement influencé par la température, la charge en dioxyde de chlore et le débit de déplacement de la solution de dioxyde de chlore. Parmi ces facteurs, l'influence de la température est la plus importante. À faible température, la délignification est la plus homogène sur la hauteur du lit, mais le taux de lignine résiduel sur les fibres demeure élevé du fait de l'insuffisance de réactivité du substrat, même dans la partie amont du lit exposée à l'arrivée du réactif frais. En revanche, à forte température, la pâte délignifiée atteint des taux de lignine très bas, jusqu'à 2,5 unités d'indice kappa plus bas qu'en système batch. Dans ces conditions, on observe que la transition entre la zone délignifiée et la zone non délignifiée du lit est très nette. Ceci, d'une part, confirme la faible dispersion axiale démontrée par l'étude hydrodynamique, et d'autre part, valide le fonctionnement du réacteur qui tend à être proche du modèle piston idéal.

Afin de minimiser la formation de chlorate dans la zone transformée, principal inconvénient du réacteur en lit fixe, des expériences de délignification par déplacement ont été réalisées en appliquant des échelons courts de réactif en solution concentrée. Dans ces conditions l'efficacité globale de la délignification devient similaire à celle du procédé batch. La formation de chlorate est faible mais les réactions des produits réactionnels avec les réactifs ne peuvent pas être évitées. A l'instar du système batch, la division de la charge en trois stades consécutifs combinée avec l'extraction alcaline augmente l'efficacité de la délignification.

Au cours du chapitre IV, les réactions du dioxyde de chlore avec des composés modèles représentatifs de la lignine et des produits réactionnels de  $\text{ClO}_2$  sur la lignine ont été étudiées

et comparées. Une étude bibliographique montre que la réaction du dioxyde de chlore sur les doubles liaisons semble possible sous certaines conditions et serait une attaque radicalaire. Dans certains cas, cette réaction serait plus rapide que la réaction de  $\text{ClO}_2$  sur les noyaux non phénoliques de la lignine.

La réaction de l'alcool vanillique, de la vanilline et de l'alcool 3,4-diméthoxy benzylique avec le dioxyde de chlore confirme qu'environ 5 à 6 électrons d'oxydation par molécule de composé modèle permettent d'assurer une réaction complète. Le surplus de  $\text{ClO}_2$  appliqué est consommé dans des réactions secondaires. Ce résultat sur des composés modèles de lignine corrobore le résultat obtenu sur la pâte kraft où il avait été trouvé un minimum de 5,6 électrons par unité  $\text{C}_9$  de lignine.

L'acide maléique et ses dérivés ne réagissent pas ou peu avec le dioxyde de chlore. Par contre l'acide muconique réagit avec le dioxyde de chlore et sa réactivité dépend de la température et de la concentration. Cette réaction est accompagnée d'une formation importante de chlorates.

La présence d'un groupement donneur d'électrons en position  $\alpha$  de la double liaison augmente la réactivité de l'acide muconique ; ainsi l'acide diméthyle muconique réagit beaucoup plus rapidement avec un échange de 2 à 4 électrons selon la charge en dioxyde de chlore appliqué. La vitesse de réaction des dérivés de l'acide muconique est similaire à celle des noyaux non phénoliques. Cependant, dans le cas de la lignine, polymère de structure complexe comportant différents groupements substituants, la réaction des premiers produits réactionnels de type dérivés d'acide muconique pourrait être plus rapide que celle des noyaux non phénoliques.

En définitive et pour conclure, les résultats obtenus au cours de cette thèse montrent finalement que la délignification par  $\text{ClO}_2$  en lit fixe à déplacement de liqueur ne semble pas un procédé globalement efficace, malgré l'avantage d'éliminer partiellement les produits réactionnels en cours de réaction du fait de l'écoulement, le système ne pouvant empêcher la formation de chlorate dans la partie délignifiée du lit. Cependant, cette étude a permis de cerner les limites de sélectivité de l'action du dioxyde de chlore sur la lignine de la pâte kraft, et il a été montré que la délignification en système batch à charge en dioxyde de chlore divisée en trois stades consécutifs, avec application d'une faible charge au premier stade (facteur  $\kappa$  0,05), et avec application d'extractions alcalines intermédiaires renforcées par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apparaît comme une solution à la fois réaliste et la meilleure, permettant de réduire jusqu'à 40 - 45% la consommation de dioxyde de chlore par rapport à un stade ( $\text{D}_0$ ) conventionnel.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- 1) The Alliance for Environmental Technology, "Trends in World Bleached Chemical Pulp Production", AET International Survey ([www.aet.org](http://www.aet.org))
- 2) European Commission, "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC): Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry", July 2000.
- 3) Tana J., Ruonala S., Ruoppa M., Lehtinen K.J., "Environmental effects of effluents from ECF-and TCF-bleaching", *The Finnish Environment*, 1999, 54p
- 4) Hamm U., Götsching L., "ECF and TCF Bleached Pulps: A Comparison of their Environmental Impact", *Int. Papwirtsch*, (2), 42-49 (2003)
- 5) Bright D.A., Hodson P.V., Lehtinen K.J., McKague B., Rogers J., Solomon K, "Evaluation of ecological risks associated with the use of chlorine dioxide for the bleaching of pulp", International pulp bleaching conference, Helsinki, Finland, 1-5 June 1998, Book 1, oral presentations, pp 195-203
- 6) Solomon K., Bergman H., Huggett R., MacKay D. and McKague B., "A Review and Assessment of the Ecological Risks Associated with the Use of Chlorine Dioxide for the Bleaching of Pulp", International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, Canada, 13-16 June 1994, Paper Presentations ,pp 145-161
- 7) Eklund H., "ECF vs TCF. A time to assess and a time to act", *Pulp and paper*, 69 (5), 83-87, (1995)
- 8) Dyer T., Ragauskas A.J. "Developments in Bleaching Technology Focus on Reduction Capital, Operating Costs" *Pulp and Paper*, 76 (3), 49-53 (2002)

- 9) Mortha G., D'Aveni A., Renaud M., "Étude du blanchiment par ClO<sub>2</sub> des pâtes cellulosiques dans un réacteur à alimentation progressive", *Revue ATIP*, 44 (7), 251-262 (1990)
- 10) Lachenal D., Chirat C., "Evaluation de l'efficacité des réactifs de blanchiment. Nouvelle approche", *Revue ATIP*, 53 (4-5), 125-130 (1999)
- 11) Dence C.W., Reeve D.W., "Pulp Bleaching, Principles and Practice", Tappi Press, Atlanta, Section 3, Chapitre III, 127-148 (1996)
- 12) Gierer J., "Chemistry of delignification, Part 2: Reaction of lignins during bleaching", *J. Wood Sci. Technol.*, 20 (1), 1-33 (1986)
- 13) Ni Y., Shen X., Van Heiningen A.R.P., "Studies on the reaction of phenolic and non-phenolic lignin model compounds with chlorine dioxide", *J. Wood Chem. Technol.*, 14 (2), 243-262 (1994)
- 14) McKague A.B., Kang G., Reeve D.W., "Reactions of lignin model dimers with chlorine dioxide", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 9(2), 84-87 (1994)
- 15) McKague A.B., Reeve D.W., Xi F., "Reaction of lignin model compounds sequentially with chlorine dioxide and sodium hydroxide", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 9(2), 114-118 (1994)
- 16) Sarkanen K.V., Kakehi K., Murphy R.A., White H., "Studies on oxidative delignification mechanisms: Part I. oxidation of vanillin with chlorine dioxide", *Tappi J.*, 45 (1) 24-28 (1962)
- 17) Barton J.S., "The Reaction Products of Lignin and Sodium Chlorite in Acid Solution" *Tappi J.*, 33(10), 496-503 (1950)
- 18) Vilen E., Reeve D.W., McKague A.B., "Reaction of lignin model compounds with pulp bleaching chemicals: Reaction of 4-methylcatechol with chlorine dioxide", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 10 (2), 119-121 (1995)

- 19) McKague A.B., Kang G., Reeve D.W., "Reactions of lignin model dimer with chlorine and chlorine dioxide", *Holzforschung*, 47 (6), 497-450 (1993)
- 20) Brage C., Eriksson T., Gierer J., "Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps, Part I", *Holzforschung*, 45 (1), 23-30 (1991)
- 21) Brage C., Eriksson T., Gierer J., "Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps, Part II", *Holzforschung*, 45 (2), 147-152 (1991)
- 22) Lindgren B.O., "Chlorine dioxide and chlorite oxidations of phenols related to lignin", *Svensk Papperstidn*, 74 (3), 57-63 (1971)
- 23) Dence C.W., Gupta M.K., Sarkanen K.V., "Studies on oxidative delignification mechanisms, Part II: Reaction of vanillyl alcohol with chlorine dioxide and sodium chlorite", *Tappi. J.*, 45 (1), 29-37 (1962)
- 24) Gellerstedt G., Lindfors E., "On the structure and reactivity of residual lignin in Kraft pulp fibers", *International Pulp Bleaching Conference 1991*, 11-14 June 1991, Stockholm, Sweden, vol. 1, pp 78-88
- 25) Gellerstedt G., Lindfors E.L., Pettersson M., Robert D., "Reactions of lignin in chlorine dioxide bleaching of kraft pulps", *Res. Chem. Intermediate*, 21 (3-5), 441-456, (1995)
- 26) Lachenal D., Fernandes J.C., Froment P., "Behaviour of residual lignin in kraft pulp during bleaching", *Journal of Pulp and Paper Science*, 21 (5), J173-J177 (1995)
- 27) Evtuguin D.V., Robert D., "The detection of muconic acid type structures in oxidized lignins by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy", *J. Wood Sci. Technol.* 31 (6), 423-431 (1997)
- 28) Sun Y., Argyropoulos D.S., "A comparison of the reactivity and efficiency of ozone, chlorine dioxide, dimethyldioxirane and hydrogen peroxide with residual Kraft lignin", *Holzforschung*, 50 (2), 175-182 (1996)

- 29) Vilen E.J., McKague A.B., Reeve D.W., "Quantification of muconic acid-type structures in high molecular weight material from bleach plant effluents", *Holzforschung*, 54 (3), 273-278 (2000)
- 30) Dahlman O.B., Reimann A.K., Stromberg L.M., Morck R.E., "High-molecular-weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching", *Tappi J*, 78 (12), 99-109 (1995)
- 31) Simson B., Ayers J., Schwab G., Galley M., Dence C., "Reaction of O-Benzoquinones in aqueous media", *Tappi J*, 61 (7), 41-46 (1978)
- 32) Gierer J., "Basic principles of bleaching: Part 2: Anionic process", *Holzforschung*, 44 (6), 395-400 (1990)
- 33) Marmor S., "The reaction of hypochlorous acid with some quinines and related compounds", *Journal of Organic Chemistry*, 30 (10), 6556-6557 (1965)
- 34) McKague A.B., Reeve D.W., "Reactions of lignin model compounds with pulp bleaching chemicals. Reaction of 4-methyltrichlocatechol", *Can.J.Chem.*, 70 (6), 1711-1716, (1992)
- 35) Mateo C., "Influence de la structure chimique des pâtes cellulosiques sur leur aptitude au blanchiment", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Novembre 2002
- 36) Ni Y., Kubes G., van Heiningen A.R.P., "Characterisation of pulp demethylation during chlorine dioxide bleaching of kraft pulp", *J. Wood Chem. Technol.*, 15 (1), 153 (1995)
- 37) Brogdon B.N., Mancosky D.G., Lucia L.A., "New insights into lignin modification during chlorine dioxide bleaching sequences (I): chlorine dioxide delignification", 12th International symposium on wood and pulping chemistry (ISWPC), Madison, WI, USA, 9-12 June 2003, Vol. III, Poster presentations, pp 131-134
- 38) Sevillano R.M., Mortha G., Barrelle M., Lachenal D., "Fluorine  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy for the quantitative analysis of carbonyl groups in lignins", *Holzforschung*, 55 (3), 286-295 (2001)

- 39) Zawadzki M., Runge T., Ragauskas A., "Facile detection of ortho- and para-quinone structures in residual kraft lignin by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy", *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (3) 102-106 (2000)
- 40) Brogdon B.N., Mancosky D.G., Lucia L.A., "New insights into lignin modification during chlorine dioxide bleaching sequences (III): Modification in (EO) vs. E stage", 12th International symposium on wood and pulping chemistry (ISWPC), Madison, WI, USA, 9-12 June 2003, Oral presentations, pp 57-60
- 41) Brogdon B.N., Dimmel D.R., McDonough T.J., "Bleachability of kraft pulps treated by ethanol-based chlorine dioxide delignification sequences", *J. Wood Chem. Technol.*, 21 (3), 299-312 (2001)
- 42) Brogdon B.N., Dimmel D.R., McDonough T.J., "The influence of the bleaching medium on chlorine dioxide delignification", *J. Wood Chem. Technol.*, 21(2), 143-156 (2001)
- 43) Brogdon B.N., "Influence of oxidized lignin structures from chlorine dioxide delignified pulps on the kappa number test", *Journal of Pulp and Paper Science*, 27 (11), 364-369 (2001)
- 44) Li J., Sevastyanova O., Gellerstedt G., "The relationship between kappa number and oxidizable structures in bleached Kraft pulps", *Journal of Pulp and Paper Science*, 28 (8), 262-266 (2002)
- 45) Gierer J., "Basic principles of bleaching. Part 1: Cationic and Radical processes", *Holzforschung*, 44 (5), 387-394 (1990)
- 46) Brage C., Eriksson T., Gierer J., "Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps, Part III: Reactions with model compounds representing olefinic structures in native and residual lignins", *Holzforschung*, 49 (2), 127-138 (1995)

- 47) Yamasaki T.S, Hosoya S., Chen C-L., Gratzl J., Chang H-M., "Characterization of residual lignin in Kraft pulp", International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. SPCI Stockholm, Vol.2, 34-42, (1981)
- 48) Li J., Sevastyanova O., Gellerstedt G., "The distribution of oxidizable structures in ECF- and TCF- bleached Kraft pulps", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 17(4), 415-419 (2002)
- 49) Li J., Gellerstedt G., "Oxymercuration-demercuration kappa number: An accurate estimation of the lignin content in chemical pulps", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 17 (4) 410-414 (2002)
- 50) Li J., Gellerstedt G., "On the structural significance of the kappa number measurement", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 13 (2), 153-158 (1998)
- 51) Vuorinen T., Fagerstrom P., Rasanen E., Vikkula A., "Selective hydrolysis of hexonuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes" 9th International symposium on wood and pulping chemistry (ISWPC), oral presentations, Montreal, Que, Canada, 9-12 June, pp M4-1-M4-4, (1997)
- 52) Törnngren A., "Hexenuronic acid reactions in chlorine dioxide bleaching - aspects on in situ formation of molecular chlorine", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 17 (2), 179-182 (2002)
- 53) Lachenal D., Chirat C., "Improvement of ClO<sub>2</sub> delignification in ECF bleaching", International pulp bleaching conference - oral presentations, Halifax, Nova Scotia, Canada, 27-30 June, pp 159-162, (2000)
- 54) McKague A.B., Reeve D.W., Grey A.A., "Reactions of the hardwood lignin model compound 4-methylsyringol with chlorine dioxide", Appita J., 51 (6), 448-450 (1998)
- 55) Dence C.W., Reeve D.W., "Pulp Bleaching, Principles and Practice", Tappi Press, Atlanta, Section 2, Chapitre III, 127-148 (1996)

- 56) Masschelein W.J., "Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine", Ann Arbor Science, MI 59-88 (1979)
- 57) Rava-Acha CH., "The reactions of chlorine dioxide with aquatic organic materials and their health effects", Water Research, 18 (11), 1329-1341 (1984)
- 58) Lachenal D., Chirat C., "About efficiency of the most common bleaching agents", Tappi Pulping Conference, Orlando, FL, USA, 31 Oct.-4 Nov., vol. 2, pp 623-630, (1999)
- 59) McDonough T.J., Courchene C.E., Baromès J-C., "Rapid  $D_0$  and simplified bleaching for low capital, low AOX, and low chemical", International pulp bleaching conference - oral presentations, Halifax, Nova Scotia, Canada, 27-30 June, pp 151-157, (2000)
- 60) Berry R.M., Fleming B.I., "Rapid chlorination at ambient temperature with repeated chlorination and extraction", Paperi ja puu, 69 (3), 1987, 236-243, (1987)
- 61) Berry R.M., Fleming B.I., "The consumption of alkali in extraction stages", Journal of Pulp and Paper Science, 11 (6), J176-J180 (1985)
- 62) Runge T.M., Ragauskas A.J., "NMR Analysis of oxidative alkaline extraction stage lignins", Holzforschung, 53 (6), 623-631 (1999)
- 63) Arnaud P., "Cours de Chimie organique", 9<sup>e</sup> Edition, Gauthier-Villars Editeur, Chapitre 19, pp : 291-316, 1975, Paris
- 64) Cowan W.F., "Wet pulp characterisation by means of specific surface, specific volume and compressibility", Pulp and Paper Canada, 71 (9), 63-66 (1970)
- 65) Grén U.B., "Compressibility and permeability of packed beds of cellulose fibres", Svensk Papperstidning, 75 (19), 785-793 (1972)
- 66) Mortha G., "Contribution a l'étude du blanchiment des pâtes cellulosiques par le dioxyde de chlore dans un réacteur agité a alimentation progressive", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Juillet (1989)

- 67) Maunir C.O., Ramarao B.V., "Effect of flocculation on pulp drainage characteristics", Engineering conference, Chicago, ILL, USA, 16-19 Sept., Book 1, pp 221-238, (1996)
- 68) Mauret E., "Mesure des pertes de pression et de la dispersion axiale dans les matelas fibreux", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Juillet (1995)
- 69) Kumar P., Ramarao B.V., "Characterization of specific surface area, compressibility and specific filtration resistance of papermaking pulps" Papermakers Conference, Chicago, IL, USA, 23-26 Apr., pp 465-490, Atlanta, GA, USA: Tappi Press, (1995)
- 70) Wang J., Hrymak A.N., Pelton R.H., "Specific surface and effective volume of water-swollen fibres by a permeability method", Journal of Pulp and Paper Science, 28 (1), 13-16 (2002)
- 71) Robertson A.A., Mason S.G., "Specific surface of cellulose fibers by the liquid permeability method", Pulp and Paper Canada, 50 (13), 110-117 (1949)
- 72) Comiti J., "Contribution à la modélisation des lits fixes. Application aux lits de particules parallélépipédiques : dégradation d'énergie dispersion axiale transfert de matière", Thèse Docteur Es Sciences. Institut National Polytechnique de Grenoble, Septembre (1987)
- 73) Scheidegger A.E., "The physics of flow through porous media", University of Toronto press, Toronto (1960)
- 74) Ingmanson W.L., Andrews B.D., "High-velocity water flow through fibre mats", Tappi J., 46 (3), 150-155 (1963)
- 75) Kyan C.P., Wasan D.T., Kintner R.C., "Flow of single-phase fluids through fibrous beds", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 9 (4), 596-603 (1970)
- 76) Van Heiningen A. R. P., Ali-of O., "Fingering flow or axial dispersion for flow through pulp pads? A fundamental and experimental analysis", Pulp washing, 96, Vancouver, BC, Canada, 7-10 Oct., pp 1-8, (1996)

- 77) Hakan D., Urban G., "Displacement washing of pulp fiber beds-Comment on the influence of permeability", Pulp washing, 96, Vancouver, BC, Canada, 7-10 Oct., pp 9-12, (1996)
- 78) Jackson G.W., James D.F., "The permeability of fibrous porous media", Canadian Journal of Chemical Engineering, 64 (6), 364-374 (1986)
- 79) Li Z., Ni Y., van Heiningen A.R.P., "Flow-through characterization of mechanical pulp pads", Journal of Pulp and Paper Science, 25 (8), 294 (1999)
- 80) Reverdy-bruas N., "Contribution a l'étude des propriétés physiques des structures fibreuses compressibles", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Septembre (2002)
- 81) Rasi M., Koponen A., Aaltosalmi U., Timonen J., Kataja M., Niskanen K. J., "Permeability of paper: experiments and numerical simulations", Tappi International Paper Physics Conference, Proceedings, San Diego, Sept. 26-30, 297-306, (1999)
- 82) Carlsson G., Lindstrom T., Florén T., "Permeability to water of compressed pulp fibre mats", Svensk Papperstidning, 86 (12, 14) , R128 - R,134, (1983)
- 83) Trinh D.T., Poirier N.A., Crotagino R.H., "Displacement washing of wood pulp: an experimental study", Journal of Pulp and Paper Science, 15 (1), J28-J35 (1989)
- 84) Sherman W.R., "The movement of a soluble material during the washing of a bed of packed solids", AIChE J., 10 (6), 855-860 (1964)
- 85) Pellett Gerald L., " Longitudinal dispersion, intraparticle diffusion, and liquid-phase mass transfer during flow through multiparticle systems", Tappi J., 49 (2) 75-82 (1966)
- 86) Poirier N.A., Crotagino R.H., Douglas W.J.M., "Axial dispersion models for displacement washing of packed bed of wood pulp fibres", Canadian Journal of Chemical Engineering, 66 (2), 936-944 (1988)

- 87) Mauret E., Renaud M., "Measurement of axial dispersion in fiber beds: application to displacement washing of pulp", *Appita J.*, 55 (2), 123-128 (2002)
- 88) Lee P.F., "Channelling and displacement washing of wood pulp fibre pads", *Tappi J.*, 67 (11), 100-103 (1984)
- 89) Villermaux J., "Génie de la réaction chimique" conception et fonctionnement des réacteurs, 2<sup>e</sup> Edition, Lavoisier, Paris, pp. 188 (1993)
- 90) Wakao N., Kaguei S., "Heat and mass transfer in packed beds", Gordon and Breach Science Publisher (1982)
- 91) Grèn U., Strom K.H.U., "Displacement washing of packed beds of cellulose fibres", *Pulp and Paper Canada*, 86 (9), 72-76 (1985)
- 92) Lee P.F., "Optimizing the displacement washing of pads of wood pulp fibers", *Tappi J.*, 62 (9) 75-78 (1979)
- 93) Grahs L.E., "Displacement washing of packed bed of cellulose fibres", *Svensk Papperstidning*, 79 (4), 123-128 (1976)
- 94) Hakamaki H., Kovasin K., "The effect of some parameters on brownstock washing", *Pulp and Paper Canada*, 86 (9), T243-T249 (1985)
- 95) Grahs L. E., "Displacement washing of packed bed of cellulose fibres. Part 2: analysis of laboratory experiments", *Svensk Papperstidning*, 79 (3), 84-89, (1976)
- 96) Stone J.E., Scallan A.M., "Structural model of the cell wall of water swollen pulp fibres based on their accessibility to macromolecules", *Cellulose Chem. Technol.*, 2 (3), 343-358 (1968)
- 97) Berthold J., Salmen L., "Inverse size exclusion chromatography (ISEC) for determining the relative pore size distribution of wood pulps", *Holzforschung*, 51 (4), 361-368, (1997)

- 98) Stone J.E., Scallan A.M., "Structural model of the cell wall of water swollen pulp fibres based on their accessibility to macromolecules", *Cellulose Chem. and Technol.*, 2 (3), 343-358, 1968
- 99) Histed J., "Simplified Bleaching: environmental advantages for existing bleach plants", *Pulp and Paper Canada*, 9 (10) 77-80 (1997)
- 100) Rapson W.H, Anderson C.B., "Dynamic Bleaching: continuous movement of pulp through liquor increases bleaching rate" *Tappi J.*, 49 (8), 329-334 (1966)
- 101) Land J.G., Campbell.R.T., "Rapid chlorine dioxide bleaching", *Tappi J.*, 57 (2), 104-108 (1974)
- 102) Dence C.W., Reeve D.W., "Pulp Bleaching, Principles and Practice", Tappi Press, Atlanta, Section VI, Chapter 4, 597-623 (1996)
- 103) Gullichsen J., "The bleaching of pulp", (Singh.R.P Edit.) 3<sup>rd</sup> edn, Tappi Press, Atlanta, Chapter 10 (1979)
- 104) Ali-of O., "Dynamic chlorination of Kraft pulp", Ph.D, Thesis, McGill University, Montral, Canada (1989)
- 105) Schmitz G., Rooze H., " Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de Chlore 3. La disputation du chlorite", *Can.J.Chem.*, 63 (8), 1177-1187, (1985)
- 106) Paterson A. H. J., Kerekes, R. J., "Fundamentals of mixing in pulp suspensions: diffusion of reacting chlorine", *Tappi J.*, 67(5), 114-17, (1984)
- 107) Koch D.D, "Kraft pulp chlorination studies in a differential reactor: effect of flow rate and chlorine concentration", Ph.D, Thesis, University of Idaho, (1971)
- 108) Ackert J. E., Koch, D. D., Edwards, L. L., "Displacement chlorination of kraft pulps: I. An experimental study and comparison of models", *Tappi J.*, 58(10), 141-145, (1975)
- 109) Mackinnon. J, Ph.D, Thesis ,McGill University, Montral, Canada (1987)

- 110) Pugliese Sebastian C., McDonough, Thomas J. "Kraft pulp chlorination: a new mechanistic description. Tappi J., 72 (3), 159-167, (1989)
- 111) Giertz H.W, "Developments in bleaching processes" Tappi J., 34 (5) 209-215, (1951)
- 112) Berry R. M., Fleming, B. I., "Why do chlorination and extraction fail to delignify unbleached kraft pulp completely?, *Holzforschung*, 41(3), 177-183, (1987)
- 113) Kuang S - J., Saka S., Goring D. A. I., "The distribution of chlorine in chlorinated Kraft pulp fibers from spruce wood as determined by TEM-EDXA", *J. Wood Chem. Technol.*, 4 (2), 163-169, (1984)
- 114) Rapson W.H., Anderson C.B. "Bleaching in five stages to the asymptotic limit using only one oxidant and sodium hydroxide", *International. Pulp Bleaching Conference Proc. Quebec City, Quebec, Canada June 18–21, 1985; 227; CPPA.*
- 115) Ni Y., Kubes, G. J., Van Heiningen, A.R.P., "A new mechanism for pulp delignification during chlorination", *Journal of Pulp and Paper Science*, 16 (1), 13-19, (1990)
- 116) D'Aveni A., Robert A., "Bleachnig of cellulose pulps by chlorine dioxide.II the role of oxychloride products formed during bleaching", *Cellulose Chem.Technol.*, 15 (6), 661-668, (1981)
- 117) D'Aveni A., "Contribution à l'étude du blanchiment des pates cellulosiques par le bioxyde de chlore", *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Juillet (1979)*
- 118) Huie R.E., Neta P., "Kenitics of One-Electron transfer reaction involving ClO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>", *J.Phys.Chem.*, 90, 1193-1198, (1960)
- 119) Kolar J.J., B.O.Lindgren, Pettersson.B, "Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching, Intermediately formed Hypochlorous acid", *J. Wood Sci.Thechnol.*, 17 (2), 117-128, 1983

- 120) Kolar J.J., Lindgren B.O., "Oxidation of styrene by chlorine dioxide and by chlorite in aqueous solutions", *Acta Chemica Scandinavica B* 36 (9) 1982, pp : 599-605
- 121) Yoon B-H, Wang L-J., Yoon S-L., Kim S-J., "Mechanism of chlorate formation in chlorine dioxide delignification", *Appita J.*, 57 (6), 472-480, (2004)
- 122) Schmitz G., Rooze H., " Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de Chlore I. Stoechiométrie des réactions du chlorite et cinétique en présence d'ortho-tolidine", *Can.J.Chem.*, 59 (8), 1177-1187, (1981)
- 123) Emmenegger.C, Gordon.G, "The rapid interaction between sodium chlorite and dissolved chlorine", *Inorganic Chemistry*, 6 (3), 633-635, (1967)
- 124) Schmitz G., Rooze H."Mécanisme des reactions du chlorite et du dioxyde de Chlore 2. Cinétique des réactions du chlorite en présence d'ortho-tolidine", *Can.J.Chem.*, 62 (11), 2231-2234, (1984)
- 125) Hong C.C., Rapson.W.H, "Kinetics of disproportionation of chlorous acide", *Can.J.Chem.*,46(12), 2053-2060, (1968)
- 126) Peintler G., Nagypal.I, Epstein.I.R, "Kinetics and mecanism of the reaction between chlorite ion and hypochlorous acid", *J.Phys.Chem.*, 94 (7), 2954-2958, (1990)
- 127) Alfassi Z.B., Huie.R.E, Mosseri.S, Neta.P, "Kinetics of one-electron oxidation by the ClO radical", *Radiat.Phys.Chem*, 32 (1), 85-88, (1988)
- 128) Wartiovaara I., "A theoretical model for the reaction mechanism of chlorine dioxide bleaching", *Paperi ja Puu-Paper*, 64 (11), 680-683, (1982)
- 129) Wartiovaara I., "The influence of pH on the D<sub>1</sub> stage of D<sub>1</sub>CED<sub>1</sub> bleaching sequence", *Paperi ja Puu-Paper* , 64 (9), 534-545, (1982)
- 130) Ni Y., Kubes G.J., Van Heiningen A.R.P., "development of the phenolic lignin during ClO<sub>2</sub> bleaching of kraft pulp", *J. Wood Chem. Technol.*, 15 (1), 153-161, (1995)

- 131) Joncourt M. J., Mortha G., Lachenal D., "Investigations on the effect of additives during chlorine dioxide prebleaching", 9th International symposium on wood and pulping chemistry (ISWPC), oral presentations, Montreal, Canada, 9-12 June, J6-1-J6-5, (1997)
- 132) Germgaard .U, Teder.A, Tormund.D, "Chlorate formation during ClO<sub>2</sub> stages of pulp bleaching", Paperi ja Puu-Paper 63 (3), 127-133, (1981)
- 133) Rapson.W.H, Anderson.C.B, "Improving the efficiency if chlorine dioxide bleaching"Trans.Tech.Sect.CCPA 3(2), pp:52, (1977)
- 134) Ni.Y, Kubes.G.J, Van Heiningen.A.R.P, "Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp with ClO<sub>2</sub>, J.Pulp and Paper.Sci, 19 (1), J1-J6, (1993)
- 135) Erikson.T, Gierer.J, "Studies on the ozonation of structural elements in residual Kraft lignin", J. Wood Chem. Technol., 5 (1), 53-84, (1985)
- 136) Tang T-F., Gordon, G., "Quantitative determination of chloride, chlorite, and chlorate ions in a mixture by successive potentiometric titrations", Analytical Chemistry 52 (9), 1430-1433, (1980)
- 137) Hoigne J., Bader H. "Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water-I. Rate constants for inorganic and organic compounds" Water Research, 28 (1), 45-55 (1994)
- 138) Neta P., Huie R.E., Ross A.B., "Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution", Table 24: rate constants of chlorine dioxide in aqueous solutions, J. Phys.Chem.Ref.Data, 17 (3), 1213-1222 (1988)
- 139) Tratnyek P.G., Hoigne J., "Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water-II. Quantitative structure-activity relashinships for phenolic compounds", Water Research, 28 (1), 57-66 (1994)
- 140) Wajon. J.E., Rosenblatt D.H., Burrows E.P., "Oxidation of phenol and hydroquinone by chlorine dioxide", Environ.Sci.Technol., 16 (7), 396-402 (1982)

- 141) Grikley E., Gordon G., "The kinetics and mechanism of the reaction between chlorine dioxide and phenol in acidic aqueous solution", *J.Inorg. Nucl. Chem*, 35 (3), 2383-2392 (1973)
- 142) Lindgren B.O., Svahn C.M., "Chlorine dioxide oxidation of cyclohexene", *Acta Chem. Scand.*, 19 (1), 7-13 (1965)
- 143) Lindgren B.O., Svahn C.M., "Reactions of chlorine dioxide oxidation with unsaturated compounds II. Methyl Oleate", *Acta Chem. Scand.*, 20 (1), 211-218 (1966)
- 144) Singh A., "Mechanisms of reactions of chlorine, chlorine dioxide and nitrogen dioxide", *Journal of Pulp and Paper Science*, 21 (2), J48-J53, (1990)
- 145) Marmor S, Maroski J.G, "Reactions of hypochlorous acid with hindered olefines", *Journal of organic chemistry*, 31 (12), 4278-4281, (1966)
- 146) McKague A.B., Reeve D.W, "reactions of pinosylvin and pinosylvin dimethyl ether with chlorine dioxide", *J. Wood Chem. Technol.*, 2 (3), 199-210, (2001)
- 147) Ranger M, "A novel spectrophotometric tool for bleaching studies and determination of hexenuronic acid removal", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 16 (1), 68-71, (2001)
- 148) Imaizumi N., Nakahara Y., Suzuki K., Oikawa K., "Effet of dimethylsulfoxide as a masking agent for chlorine in the selective determination of aqueous chlorine dioxide", *Chemistry Letters*, 1333-1336 (1993)
- 149) Joncourt M.J., Froment P., Lachenal D., Chirat C., "Reduction of AOX formation during chlorine dioxide bleaching", *Tappi J.*, 83 (1), 144-148 (2000)
- 150) Ferron B., Croué J.P., Doré M., "Comparative study of ozonation of two lignin model compounds: coniferic alcohol and ferulic acid. Identification of some by-products", *Ozone Science and Engineering*, 17 (6), 687-699 (1995)

151) Nonni A.J., Dence C.W., "The reactions of creosol and propiguaiacone with chlorine, chlorine dioxide and their combinations", *Svensk Papperstidn*, 84 (3), R17-R24 (1981)

152) Seger G.E., Chang H., Jameel H., "Chlorine dioxide reactions with non phenolic lignin model compounds". *Tappi J.* 74 (12), 195 -196, (1991)

153) Svenson, D.R., Kadla J.F., Chang H., Jameel H., "Effect of pH on the inorganic species involved in a chlorine dioxide reaction system", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41(24): 5927-5933 (2002)

154) Gunnarsson N. P. I., Ljunggren, Sten C.H. "The kinetics of lignin reactions during chlorine dioxide bleaching. Part 1. Influence of pH and temperature on the reaction of 1-(3, 4-dimethoxyphenyl) ethanol with chlorine dioxide in aqueous solution", *Acta Chemica Scandinavica*, 50 (5), 422-431,(1996)

155) Ni Y., Kubes G.J., Van Heiningen A.R.P., "Rate processes of chlorine species distribution during chlorine dioxide prebleaching of kraft pulp", *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 7(4): 200 -2004, (1992)

156) Chirat C., Lachena, D., Mortha, G. ClO<sub>2</sub> splitting in chlorine dioxide delignification. TAPPI Pulping/Process and Product Quality Conference, Boston, MA, United States, Nov. 5-8, 411-414, (2000)

## *Annexes*

## **Annexe 1 : Indice Kappa et protocole adapté à des composés modèles**

L'indice kappa, rend compte de l'oxydabilité d'une pâte par le permanganate de potassium. Il est défini par le nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium décimale consommée par gramme de pâte dans des conditions normalisées : durée de l'essai de 10 minutes, température 25°C, consommation de permanganate de potassium égale à 50%.

Cet indice d'oxydabilité est considéré en première approximation comme directement proportionnel au taux de lignine de la pâte. Cependant, le coefficient de proportionnalité varie en fonction de l'espèce de bois et du procédé de délignification. De plus, dans certaines pâtes, certaines espèces autres que la lignine peuvent également consommer du permanganate de potassium et peuvent donc conduire à une surestimation de la teneur en lignine.

Cet indice est déterminé selon la norme NF ISO 302-1981 (ou NF T 12-018, identique à la précédente) ou des normes dérivées adaptées en fonction de la quantité de lignine présente dans la pâte (NF T 12-019).

Un protocole similaire à celui de l'indice kappa a été conçu au cours de la thèse pour être adapté à l'oxydation de composés modèles de la lignine en solution.

Ce protocole est décrit par les étapes suivantes :

10-20 ml d'une solution homogène (à environ 4 mmol/l) de composé modèle a été ajouté à 180-190 ml solution contient 20 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4N) et 10 ml de KMnO<sub>4</sub> (0,2 N). Après 10 min de réaction à température ambiante, l'addition de 20 ml d'une solution de KI (1 N) stoppe l'oxydation du composé modèle. L'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium (0,1 N). Après détermination de la quantité de permanganate de potassium consommé, l'équivalent d'oxydation a été calculé. Le volume de la solution de composé modèle ajouté, entre 10 et 20 ml, est calculé de telle sorte que la consommation de KMnO<sub>4</sub> soit environ 50%.

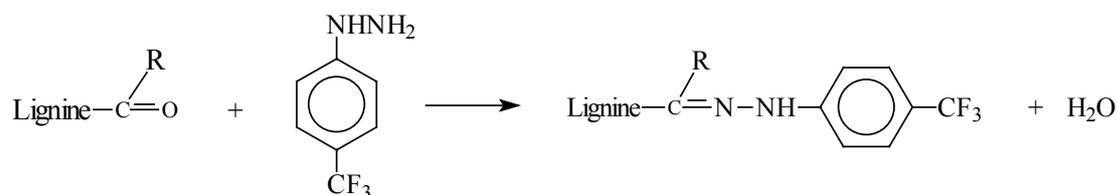
## **Annexe 2 : Extraction de la lignine par hydrolyse acide (acidolyse)**

100 grammes de pâte sont introduits dans un ballon de 2 litres avec 1,5 litres d'un mélange dioxane - eau 82:18 (v/v) contenant 0,1 M d'acide chlorhydrique. Cette suspension est portée à reflux pendant deux heures (pour les feuillus, l'acidolyse est réalisée sous atmosphère d'azote). Le contenu du ballon est ensuite filtré sur creuset en verre fritté n°4 et le résidu est lavé plusieurs fois avec un mélange dioxane - eau non acidifié. Les filtrats sont regroupés et

élevaporés sous vide à l'aide d'un rotavapor. Lorsque l'on évapore 500 ml de solvant, on rajoute 500 ml d'eau jusqu'à élimination totale du dioxane. La solution est laissée au repos une nuit au réfrigérateur pour favoriser la précipitation de la lignine. Après précipitation et filtration sur creuset n°4, la lignine est récupérée, lavée à l'eau distillée puis séchée sous vide.

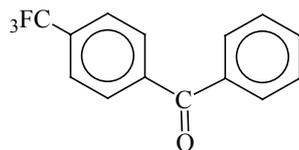
### Annexe 3 : Dosage des fonctions carbonyles de la lignine par RMN du <sup>19</sup>F

La méthode consiste à marquer les groupes carbonyles de la lignine avec un dérivé fluoré. Pour cela, il faut dériver la lignine en faisant réagir une hydrazine fluorée sur les fonctions carbonyles de la lignine afin de former des hydrazones. L'hydrazine de départ portant des atomes de fluor, la lignine est « marquée » au fluor :



100 mg de lignine sont dissous dans un mélange contenant 4 ml de DMF et 1 ml d'eau ainsi que trois gouttes d'acide orthophosphorique. Après dissolution complète, 100 mg de 1-(4-trifluorométhyl)-phénylhydrazine sont introduits dans le milieu réactionnel. La réaction se déroule pendant 24 heures à l'abri de la lumière. Le mélange est ensuite précipité dans 200 ml d'eau froide environ. Après filtration (sans vide), la lignine dérivée est lavée plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer toute trace de réactif. Elle est finalement séchée à l'étuve à 40°C avant analyse.

Il reste ensuite à doser la lignine par RMN du fluor, par intégration du signal par rapport à un étalon interne. Le choix de l'étalon interne est important. Cette substance doit être inerte vis à vis de la lignine dérivée, avoir un signal qui ne recouvre pas ceux de la lignine dérivée mais en même temps suffisamment proche pour que le spectre ait une résolution correcte. De plus si la structure chimique de la partie fluorée est similaire à celle de la lignine dérivée, les rapports d'intégration n'en seront que meilleurs. 50 à 100 mg de lignine dérivée (à peser précisément) sont dissous dans 0,7 ml de DMSO-d<sub>6</sub> puis introduits dans un tube de RMN de 5 mm. Nous avons utilisé la 4-trifluorométhyl benzophénone (F<sub>3</sub>BP), produit commercial, non toxique et bon marché comme étalon interne. 10 mg de F<sub>3</sub>BP sont à peser précisément pour 100 mg de lignine.



Le fluor est détecté sur la bobine du proton. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $C_6F_6$ . Déplacements chimiques :  $\delta_{F_3BP} = 101,025$  ppm -  $\delta_{F_3PH} = 103,77$  ppm. La séquence utilisée est une séquence à une dimension classique. Aucun découplage du proton n'a été effectué afin d'éviter les effets nOe dus aux protons sur le fluor. Les temps de relaxation  $T_1$  des différents composés, lignine et étalon interne, ont été mesurés au préalable par la méthode d'inversion-récupération. Aucun n'est supérieur à 2 s. Par précaution, après équilibre thermique, la calibration de l'impulsion à  $90^\circ$  a été vérifiée sur chaque tube de lignine dérivée. Pour le choix de la fenêtre d'acquisition, plusieurs tubes ont été utilisés pour calibrer les différents composés par rapport au  $C_6F_6$ . Ensuite la fenêtre la plus petite possible a été choisie pour avoir la meilleure définition possible. Aucune fonction d'apodisation n'a été effectuée avant la transformation de Fourier du signal de FID (fast induction decay).

### Paramètres

tnfrq = 376,3MHz      fréquence du fluor (émetteur)  
 sw = 3014 Hz          largeur de la fenêtre spectrale correspondant au fluor  
 pw90 = 10  $\mu$ s      longueur d'impulsion du fluor à  $90^\circ$

Paramètres	AQ	d1	dec	np	fn	nt
F quantitatif	1,33 s	10 s	nnn	8 K	16 K	80

Connaissant les aires des pics à analyser et celui de l'étalon interne, on peut aisément déterminer la quantité de groupements carbonyles contenus dans la lignine de départ.

Soit :

Nombre de fonctions aldéhydes + cétones pour 200 g de lignine dérivée : **x**

Nombre de fonctions quinones pour 200 g de lignine dérivée : **x/2** (une quinone contient 2 groupes C=O)

$$x = \frac{\text{int}_L \times m_{F_3BP} \times M_L}{\left(\text{int}_{F_3BP} \times m_L \times M_{F_3BP}\right) - \left(\text{int}_L \times m_{F_3BP} \times \left(M_{F_3} - M_{H_2O}\right)\right)}$$

$\text{int}_{F_3BP}$  : intégrale de la F<sub>3</sub>BP

$\text{int}_L$  : intégrale de la lignine

$m_{F_3BP}$  : masse de F<sub>3</sub>BP introduite

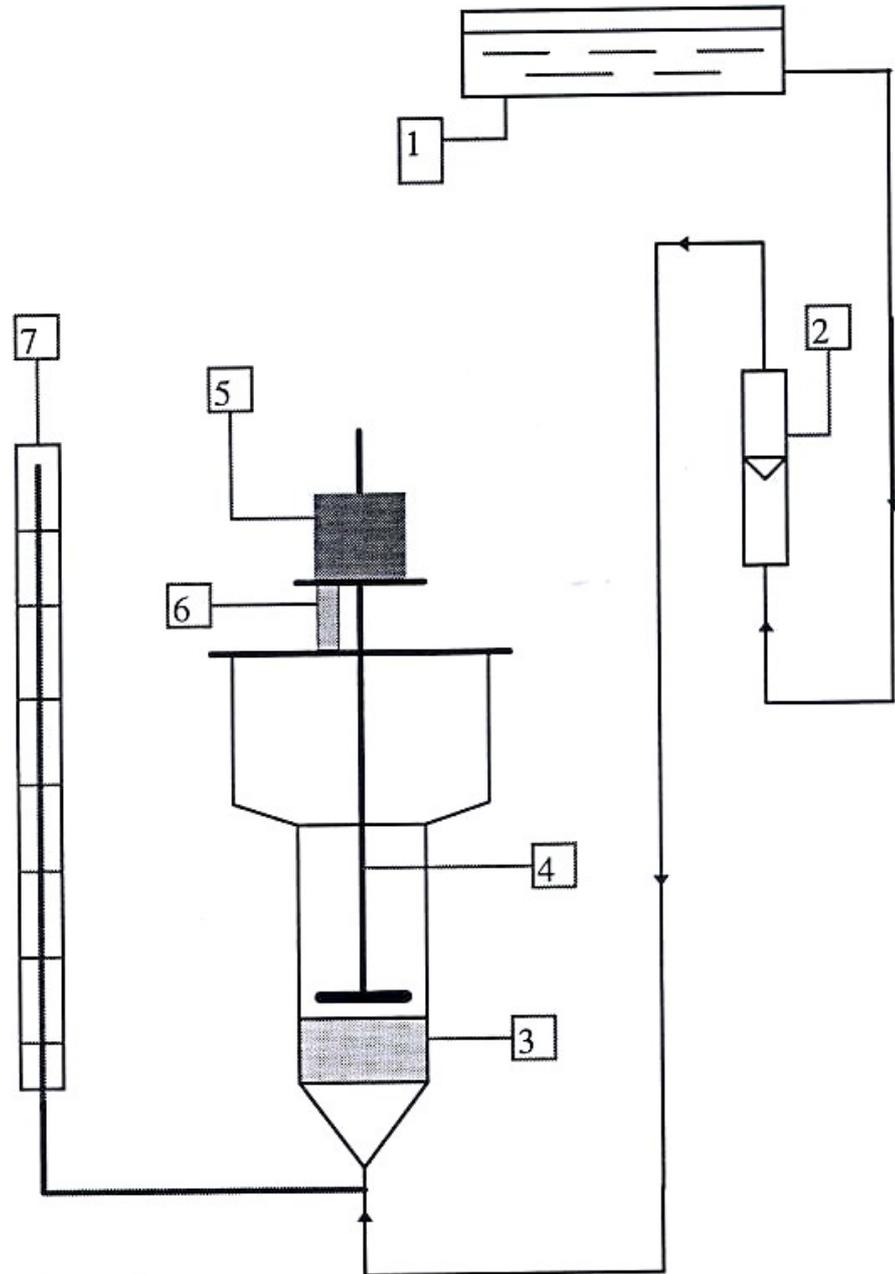
$m_L$  : masse de lignine introduite

$M_{H_2O}$  : masse molaire de l'eau, 18 g/mole

$M_{F_3}$  : masse molaire de l'hydrazine fluorée, 176 g/mole

$M_{F_3BP}$  : masse molaire de la F<sub>3</sub>BP, 250 g/mole

**Annexe 4 : Schéma de l'appareil Pulmac pour la détermination du volume et de la surface spécifique des fibres par perméabilimétrie**



- Légende :
- 1 : réservoir
  - 2 : rotamètre
  - 3 : matelas fibreux
  - 4 : piston
  - 5 : masse servant à comprimer le matelas fibreux
  - 6 : système de mesure de l'épaisseur du matelas fibreux
  - 7 : tube manométrique

## **Évaluation d'un nouveau procédé de blanchiment par le dioxyde de chlore en réacteur à déplacement de liqueur et comparaison avec les procédés batch conventionnels ou non conventionnels**

Le dioxyde de chlore est le réactif le plus utilisé pour le blanchiment des pâtes chimiques. En système batch conventionnel, environ 50% du réactif est consommé dans des réactions inutiles intervenant à l'issue des premières étapes de délignification. L'étude des composés modèles de lignine et de la pâte kraft confirme qu'environ 5 à 6 électrons d'oxydation par unité  $C_9$  de la lignine sont suffisants pour assurer une réaction complète. Les réactions secondaires interviennent principalement après la dégradation rapide des groupements phénoliques libres. Parmi celles-ci, l'acide muconique et ses dérivés formés au cours des premières étapes réagit en échangeant 2 à 4 électrons, à une vitesse similaire à celles des unités non phénoliques de la lignine, dont l'élimination est également favorisée par l'acide hypochloreux intermédiaire. La limitation des réactions secondaires est possible en utilisant un réacteur à lit fixe de fibres, induisant un déplacement relatif de la liqueur par rapport aux fibres. L'étude hydrodynamique a permis de caractériser les paramètres du lit fixe (pertes de charge, dispersion axiale). Les résultats de blanchiment ont confirmé l'obtention d'une plus grande sélectivité des réactions organiques, mais une perte d'efficacité globale en raison d'une plus grande formation de chlorate. En revanche, fondé sur un principe similaire, le procédé multi-batch  $[DE(p)]_n$  à charge divisée en réactif permet d'augmenter la sélectivité réactionnelle de 40%.

### **Evaluation of a novel chlorine dioxide bleaching process using a flow-through reactor and comparison with conventional or non-conventional batch processes**

Chlorine dioxide is the most common bleaching agent for chemical pulps. In batch process approximately 50% of oxidizing capacity of  $ClO_2$  is consumed in useless reactions with the primary reaction products. The reaction of  $ClO_2$  with model compounds and kraft pulp confirms that approximately 5 to 6 electrons of oxidation per  $C_9$  unit of lignin is sufficient for the complete reaction. The more  $ClO_2$  applied is consumed in secondary reactions which become more significant after degradation of the phenolic rings.

The results also showed that the muconic acid structures react with  $ClO_2$ . The reactivity depends on the temperature and the concentration. Dimethyl muconic acid reacts more rapidly with an exchange of 2 to 4 electrons according to the  $ClO_2$  charge. The rate of its reaction is similar to that of the non-phenolic rings reaction rate.

Displacement bleaching makes it possible to limit secondary reactions due to separation of reaction products from the reaction zone. The hydrodynamic study made it possible to optimize the principal parameters of the formation of the fibre fixed bed and the efficiency of elimination of the reaction products by the flow. The results of the pulp delignification by displacement showed that this process does not more effective because of the chlorate formation, in spite of elimination the reaction products. However, delignification in system multi-batch, with a low charge at the first stage with an intermediate alkali extraction stage lead to reduce up to 40% the  $ClO_2$  consumption.

### **Mots Clés**

Blanchiment, pâtes chimiques, dioxyde de chlore, lignine, acide muconique, sélectivité réactionnelle, lit fixe, procédé multi-batch.