

PRIX DE THESE CODEGEPRA 2010
(thèses soutenues en 2009)

**Modélisation d'opérations unitaires dans la chaîne de production des pâtes
papetières : cuisson Kraft et séquence de blanchiment ECF**

Sandeep JAIN

LGP2 (UMR 5518 CNRS/Grenoble INP-Pagora, Saint Martin d'Hères)
Directeurs de thèse : Dr. HDR Gérard MORTHA et Dr. Martine RUEFF
Gérard.Mortha@pagora.grenoble-inp.fr

Présentation de la thèse

Cette thèse de doctorat, titrée « Modélisation d'opérations unitaires dans la chaîne de production des pâtes papetières: cuisson Kraft et séquence de blanchiment ECF » a été effectuée du 1^{er} novembre 2005 au 30 mars 2009 soit une durée de 41 mois.

Cette thèse de doctorat fut réalisée dans le cadre de projet ECOBLEACH de Pôle de Compétitivité Chimie-Environnement Lyon Rhône-Alpes « AXELERA/RHODANOS », en partenariat avec industrie (ARKEMA, Lyon), Université (PAGORA – INPG, Grenoble) et Centres de Recherche (CTP et FCBA, Grenoble). La thèse a été financée par ARKEMA et le pôle de compétitivité AXELERA/RHODANOS.

L'industrie des pâtes et papiers est une industrie dynamique et en croissance constante. Elle porte fort intérêt au développement de nouveaux produits et de nouvelles technologies, à l'amélioration des procédés, à la réduction de la consommation énergétique et la protection de l'environnement. Ainsi, la Recherche et Développement dans ce secteur ont pour but principal d'apporter des solutions à ces problématiques, mettant particulièrement l'accent sur le respect des nouvelles réglementations en matière d'environnement et l'optimisation des coûts. La recherche menée dans cette thèse porte sur ces préoccupations environnementales ainsi que les enjeux économiques et industriels : construction de simulateurs permettant l'optimisation des procédés (plus propres et consommer moins d'énergie), d'obtenir des produits plus durables et servant de guide pour le travail R&D d'évolution des procédés.

De manière générale, les usines de pâtes et papiers intègrent cinq secteurs : préparation du bois, fabrication de la pâte, régénération des produits chimiques, blanchiment de la pâte et fabrication du papier. La recherche menée dans cette thèse porte sur l'étude, l'interprétation et l'amélioration de deux de ces procédés, c'est-à-dire les procédés Kraft de mise en pâte et blanchiment ECF qui sont les deux technologies les plus utilisées dans les secteurs industriels correspondants. Le travail de recherche est divisé en deux grandes parties :

- La première concerne les réactifs chimiques, le processus et l'ingénierie de l'environnement pour les procédés de cuisson Kraft et du blanchiment ECF de la pâte.
- La deuxième partie concerne utilisation des méthodes de programmation avancée pour développer des simulateurs numériques des procédés de cuisson Kraft et de blanchiment ECF et démonstration de leurs applications multiples en tant qu'outil d'ingénierie pour la prédiction, la décision, le diagnostic, la régulation, l'optimisation des processus ou la formation.

Le travail de la thèse a consisté, en premier lieu, à une revue complète et exhaustive de la littérature, déjà abondante sur le sujet, mais incomplète sur les aspects modélisation. Dans le cas de la cuisson Kraft, un modèle existant a été sélectionné, fondé sur une approche cinétique chimique, puis étendu et perfectionné ; dans le cas du blanchiment ECF, un nouveau simulateur complet a été construit par assemblage d'équations existantes ou inédites, ajoutant aux modèles précédentes précisions et nouvelles approches en vue de la prédiction des rejets environnementaux du procédé.

Concernant la modélisation de la cuisson Kraft, les points suivants ont été plus particulièrement développés :

- Etude des effets d'hétérogénéité de taille des copeaux de bois lors de la cuisson
- Cuissons de mélanges de différentes espèces de bois, différant par leurs caractéristiques physiques (densité, porosité) ou chimiques (constituants, facteurs cinétiques)
- Facteur de procédé : cuissons localement hétérogènes en température
- Cumul et comparaison des effets précédents, hiérarchisation des conséquences

Il s'avère que l'influence sur les résultats de cuisson (rendement massique, degré de délignification) des variations des facteurs chimiques du bois domine celle des facteurs physiques, produisant moins d'hétérogénéité. La température contribue le plus significativement à la dispersion des résultats ; là encore la plus grande énergie d'activation des processus chimiques par rapport aux processus physiques a comme conséquence des résultats fortement différenciés. Les hétérogénéités de taille des copeaux apportent elles aussi une contribution élevée à la dispersion, du fait de l'effet de la diffusion dans les copeaux épais ; le modèle démontre que les copeaux surdimensionnés cuisent d'autant moins bien qu'ils sont peu nombreux parmi les copeaux de faible taille, ces derniers consommant plus rapidement les réactifs de cuisson.

Concernant la modélisation du blanchiment ECF, les développements ont porté sur l'élaboration par stade de modèles cinétiques et stœchiométriques, semi-empiriques, permettent de décrire les évolutions d'indice kappa, blancheur, pH, consommation des réactifs, en prenant en compte l'état initial de la pâte et l'introduction d'eaux recyclées des étapes de lavage (carry-over). Plus particulièrement, par rapport à des modèles plus anciens, de nouveaux modèles pour les stades d'extraction alcaline renforcés par l'oxygène et/ou le peroxyde d'hydrogène ont été développés. La mise au point de modèles de prédiction de la DCO (demande chimique en oxygène) et la DCO résistante à la biodégradation a fait l'objet d'un chapitre particulier. Ceux-ci s'appuient généralement sur la variation de l'indice kappa au cours d'un stade de blanchiment, effet principal, nuancé par les effets de pH, carry-over et rapport charge en réactif sur taux de lignine initial.

L'ensemble des développements de modélisation a été appuyé par une étude expérimentale étendue. Pour finir, un chapitre a été consacré à la démonstration d'application du simulateur pour la résolution d'études de cas d'optimisation et autres problématiques.

Les outils résultants de la thèse sont des programmes informatiques exécutable, utilitaire rapide et autonome pour micro-ordinateur PC, développé sous plateforme Visual-Studio et C++, dont l'exploitation se fera à des fins éducatives (formation) et industrielles (contrôle des procédés, développement et optimisation). D'ailleurs, les simulateurs ont été présentés pendant le congrès PAGORA Days 2007. A l'occasion de cet événement, des scientifiques, des industriels, des thésards et aussi bien des chercheurs (environ 40) internationaux ont pu évaluer l'efficacité et l'application de ces simulateurs dans la cadre d'une étude d'optimisation de procédés. D'après ce sondage, les performances globales de simulateurs ont été fortement appréciées.

La thèse a donné lieu à une large diffusion scientifique : sept publications internationales, deux chapitres d'ouvrage, seize communications internationales.

Les modèles cinétiques développés dans cette thèse sont aujourd'hui utilisés dans les milieux scientifiques et industriels pour la prédiction, la décision, le diagnostic, la régulation et l'optimisation des processus. De même, les simulateurs développés durant cette thèse sont exploités à PAGORA pour formation et travaux pratiques ainsi que chez ARKEMA avec ses partenaires d'industries papetières pour le contrôle des procédés, développement, optimisation et formation.

L'ensemble des développements pendant la thèse ont donné naissance à plusieurs pistes de recherches : le développement d'équations cinétique et stœchiométriques de la procédé cuisson Kraft plus détaillés pour les résineux et feuillus ; comparer les tendances pour les résineux et les feuillus; développer des modèles cinétiques et stœchiométriques pour les autres stades du procédé de blanchiment ECF, notamment les stades de délignification à l'oxygène et au peroxyde d'hydrogène à la fin du blanchiment ou lors du 2^e stade d'extraction ; améliorer les modèles de prédiction de la DCO et DCO résistante en tenant compte des effets des recyclages dans les circuits partiellement ou totalement fermés ; développement d'un simulateur dynamique, plus proche du fonctionnement réel d'une usine. La poursuite de certaines pistes est déjà en cours à PAGORA.

Liste des publications et communications

Chapitres d'ouvrages

1. **Jain, S.** and Mortha, G., "Optimization of full ECF bleaching sequences using novel models", in *Modelling, Simulation and Optimization*, IN-TECH, ISBN 978-953-7619-36-7, Vienna, Austria (2009, accepted)
2. **Jain, S.** and Mortha, G., "Application of Kraft cooking models for optimization", in *Modelling, Simulation and Optimization*, IN-TECH, ISBN 978-953-7619-36-7, Vienna, Austria (2009, accepted)

Publications internationales

1. **Jain, S.** and Mortha, G., "Effects of Temperature Gradients in Batch Kraft Cooking of Wood Species Mixtures", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 6: A108 (2008)
2. Mortha, G. and **Jain, S.**, "SFGP 2007 - Modelling Kraft Cooking of Wood Species Mixtures", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 6: A18 (2008)
3. **Jain, S.**, Mortha, G., Bénattar, N. and Calais, C., "Critical assessment on modelling of elemental chlorine free bleaching sequence", *TAPPSA Journal*, February – March Issue (2008)
4. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., "New and Improved Models for All Stages in Full ECF Bleaching Sequences of Softwoods and Hardwoods", 10th International Conference on Computer Modeling and Simulation (uksim 08), IEEE Press, April 2008, pp. 272-277, DOI: 10.1109/UKSIM.2008.7 (2008)
5. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., "New Predictive Models for COD from All Stages in Full ECF Bleaching Sequences", 10th International Conference on Computer Modeling and Simulation (uksim 08), IEEE Press, April 2008, pp. 278-283, DOI: 10.1109/ UKSIM.2008.8 (2008)
6. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., "Kinetic Models For All Chlorine Dioxide And Extraction Stages In Full ECF Bleaching Sequences Of Softwoods And Hardwoods", *Tappi Journal* (accepted 2009)
7. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., "Predictive Correlations For Cod And Resistant Cod Formed In All Stages In Full ECF Bleaching Sequences", *JPPS* (submitted 2008, under review)

Conférences et séminaires

1. Mortha, G., **Jain, S.** and Rueff, M., “Modelling non-ideal flow and yield of transformation (delignification) in a chlorine dioxide (D_o) bleaching tower”, SFGP, 14-16 October, Marseille, France (2009)
2. Margarido, M., Mortha, G., **Jain, S.** and Perez, D.D.S., “Kraft cooking modelling assessment: predicted values compared to real data from laboratory batch cooks of various wood species and mixtures”, 15th ISWFPC, 15-18 June, Oslo, Norway (2009)
3. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., “New and Improved Models for all stages in full ECF Bleaching Sequences of Softwoods And Hardwoods”, International Pulp Bleaching Conference, Québec City, Canada, 2-5 June, pp 15-20 (2008)
4. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., “Prediction of COD from all Chlorine Dioxide and Extraction stages in Full ECF Bleaching Sequences”, International Pulp Bleaching Conference , Québec City, Canada, 2-5 June, pp 125-130 (2008)
5. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., “New and Improved Models for All Stages in Full ECF Bleaching Sequences of Softwoods and Hardwoods”, 10th International Conference on Computer Modeling and Simulation (uksim 2008), uksim/Eurosim, Cambridge, England, pp. 272-277 (2008)
6. **Jain, S.**, Mortha, G. and Calais, C., “New Predictive Models for COD from All Stages in Full ECF Bleaching Sequences”, 10th International Conference on Computer Modeling and Simulation (uksim 2008), uksim/Eurosim, Cambridge, England, pp. 278-283 (2008)
7. **Jain, S.** and Mortha, G., “Modelling Batch Non-Isothermal Digester During Kraft Cooking, 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), August 24-28, Stockholm, Sweden (2008)
8. **Jain, S.** and Mortha, G., “On the effects of temperature gradients in non-isothermal batch digester during Kraft pulping process”, 41st International Pulp and Paper Congress and Exhibition (ABTCP), Sao Paulo, Brazil, 13-16 October (2008)
9. **Jain, S.**, Mortha, G., Bénattar, N. and Calais, C., “Critical assessment on modelling of elemental chlorine free bleaching sequence”, 14th ISWFPC, Durban, South Africa, 25-28 June, ID 172 (2007)
10. Mortha, G. and **Jain, S.**, “Modeling Kraft cooking of wood species mixture”, 11th SFGP Congress, St. Etienne, n° 360, Th. 10, 9-11 October (2007)
11. Mortha, G. and **Jain, S.**, “Modeling Kraft cooking of wood species mixture”, 11th SFGP Congress, St. Etienne, Poster presentation, 9-11 October (2007)
12. **Jain, S.** and Mortha, G., “Multistage ECF bleaching sequence simulator”, Pagora Days, during the ATIP Congress and exhibition, Grenoble, 16-18 October (2007)
13. Mortha, G. and **Jain, S.**, “Modélisation de la cuisson du bois pour produire des pâtes à papier”, Journée d'animation scientifique GEMME Modélisation, ENSEEG, Grenoble, Novembre 29 (2007)
14. Mortha, G. and **Jain, S.**, “Modeling Kraft cooking of wood species mixture”, 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), August 27-30, Vienna, Austria, pp 397-401 (2006)
15. Mortha, G. and **Jain, S.**, “Simulation de la cuisson Kraft: un outil pour la formation des ingénieurs papetiers”, 10th SFGP Congress, Toulouse, Proceedings CD-ROM, rubrique formation, poster presentation (in French), 20-22 September (2005)
16. Mortha, G., Kalra, R., **Jain, S.**, D. Da Silva Perez, D., and Leroy, N., “Kraft pulping modelling: a tool for predicting the effect of chip size non-uniformity during batch cooking”, 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), Riga, Latvia, August 22-25 (2004)

Résumé de la thèse

Modélisation d'opérations unitaires dans la chaîne de production des pâtes papetières: cuisson Kraft et séquence de blanchiment ECF

Le travail de recherche développé au cours de la thèse a porté sur la modélisation de la cuisson Kraft et sur la modélisation du blanchiment par séquence ECF (Elemental Chlorine Free), procédés principaux intervenant dans la fabrication des pâtes cellulosiques par voie chimique. La chimie et les procédés ont été largement revus théoriquement et pratiquement en vue de l'établissement de modèles mathématiques globalisateurs pertinents, s'appuyant ou non sur des études plus anciennes. En première partie de thèse, les problématiques sont décrites. Le choix d'un modèle existant de cuisson Kraft a permis dans un premier temps de décrire l'influence des facteurs généraux, puis plus spécifiquement, après surdéveloppement mathématique du modèle, d'aborder les facteurs de non-uniformité tels que distribution d'épaisseur des copeaux, hétérogénéité des températures au sein du réacteur, et pour finir prédiction des cuissons d'espèces différentes de bois en mélange. La recherche sur la modélisation du blanchiment ECF a, quant à elle, visé à l'établissement de nouveaux modèles s'appliquant indépendamment pour chaque stade de la séquence : blanchiment oxydatif au dioxyde de chlore (D_0 , D_1 , D_2), stades d'extraction alcaline de type (E, EO, EP et EOP), utilisant l'oxygène et/ou le peroxyde d'hydrogène en renforcement de la soude. Par regroupement des modèles, appuyés par une étude expérimentale approfondie, la séquence complète ECF a ainsi été modélisée : prédiction de l'indice kappa, de la blancheur, du pH, de la consommation des réactifs, ainsi que des paramètres environnementaux des effluents : DCO et DCO ultime (résistante à la biodégradation). La seconde partie de la thèse a visé la construction d'une plateforme de simulation sous Visual Studio 2005/MATLAB/CADSIM /ODBC/EXCEL, aboutissant à l'élaboration d'un outil SIMULATEUR d'application multiple : ingénierie, prédiction, décision, diagnostic, régulation, formation.

Mots clés : Pâtes cellulosiques, pâtes chimiques, blanchiment, séquence ECF, modélisation, génie chimique, procédé chimique, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, oxygène, stades de blanchiment, optimisation des procédés, cuisson Kraft, mélange de bois, copeau, mélange de copeau

Modelling unit operations in the paper pulp production fiberline: Kraft cooking and ECF bleaching sequence

The research in this thesis focussed on the issues related to the modelling of the two major process areas of the pulp and paper industry, namely, Kraft cooking and ECF (Elemental Chlorine Free) bleaching, their interpretation and eventual development of the models. The thesis can be divided globally into two general parts. The first part dealt with the issues related to chemical, process and environmental engineering during the ECF bleaching and Kraft cooking processes. The research on Kraft cooking predictively investigated the extent and the nature of pulp non-uniformity in the isothermal as well as non-isothermal batch digester. Specifically, the two sources of non-uniformity studied were temperature gradients and chip mixtures: either mixed-size chips, according to a thickness distribution law, or mixtures of different wood species. The research on ECF bleaching involved development of new and improved semi-empirical kinetic and stoichiometric models for all the chlorine dioxide stages (D_0 , D_1 , D_2) and extraction stages, including oxygen and/or peroxide reinforced, (E, EO, EP, EOP) in a full ECF bleaching sequence, in addition to the mathematical correlations for the COD and resistant COD formed in each bleaching stage. The models predict the variations of kappa number, pH, brightness, bleaching chemicals consumption and effluent load. The second part of the thesis involved use of software engineering skills through deep programming required for the development of simulators using platforms like Visual Studio 2005/MATLAB/CADSIM/ODBC/EXCEL. Comprehensive and advanced simulators were developed for Kraft cooking and ECF bleaching processes and their multi-purpose applications such as an important engineering tool for prediction, decision, diagnosis, process regulation, process optimization or education were demonstrated.

Keywords: cellulosic pulps, chemical pulps, bleaching, ECF sequence, modelling, chemical engineering, chemical process, chlorine dioxide, hydrogen peroxide, oxygen, bleaching stages, process optimizing, Kraft pulping, wood mixtures, wood chips, chip thickness distribution