



Modélisation et simulation de l'atelier de régénération de l'usine Kraft

Jean-Baptiste Picot

► To cite this version:

Jean-Baptiste Picot. Modélisation et simulation de l'atelier de régénération de l'usine Kraft. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI063 . tel-00819888

HAL Id: tel-00819888

<https://theses.hal.science/tel-00819888>

Submitted on 2 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Mécanique des Fluides, Procédés, Énergétique

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Jean Baptiste Picot

Thèse dirigée par Gérard Mortha et
co-encadrée par Martine Rueff

préparée au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers
dans l'École Doctorale I-MEP2

Modélisation et simulation de l'atelier de régénération de l'usine kraft

Thèse soutenue publiquement le 21 décembre 2012,
devant le jury composé de :

M. Patrice Nortier

Professeur, Grenoble INP, Président

M. Xavier Joulia

Professeur, ENSIACET, Rapporteur

M. Éric Schaer

Professeur, ENSIC, Rapporteur

M. Thierry Mayade

Directeur R&D, Munksjö, Examineur

M. Gérard Mortha

Professeur, Grenoble INP, Directeur de Thèse

Mme Martine Rueff

Ingénieur de recherche, AGEFPI - LGP2, Co-encadrante



Cette thèse a été rendue possible grâce au financement accordé par le
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Ce document a été composé sur un clavier standard modifié à la
disposition bépo grâce au logiciel libre « Portable Keyboard Layout » de FARKAS Máté.
La disposition est fournie par bepo.fr.

La bibliographie a été gérée à l'aide de l'outil libre Zotéro.

Introduction.....	11
L'usine kraft	11
L'atelier de régénération, une discipline ?	15
La problématique	15
Ce manuscrit.....	15
Chapitre 1. Solutions aqueuses et liqueurs papetières.....	17
Partie 1 : Thermodynamique des solutions aqueuses.	17
1.1 Introduction.....	17
1.2 Le modèle e-NRTL.....	19
1.2.1 Définitions, notations, états de référence	19
Unité de concentration	19
Activité, coefficient d'activité.....	20
État de référence.....	20
Potentiel chimique	20
1.2.2 Description du modèle e-NRTL.....	20
Terme Pitzer-Debye-Hückel.....	21
Terme NRTL	21
Effet de la température.....	21
1.2.3 Modalités d'application.....	22
1.3 Mise en œuvre du modèle e-NRTL.....	22
1.3.1 Précautions d'usage	22
Signe des paramètres d'interaction	22
Valeur par défaut	23
Déterminations successives/simultanées	23
1.3.2 Détermination des paramètres d'interaction	23
Démarche	23
Résultats.....	24
Cas du sulfure de sodium (Na_2S) et de l'hydrosulfure de sodium (NaHS).....	24
1.3.3 Cas des liqueurs papetières.....	25
1.4 Solubilité des sels dans les liqueurs.....	25
1.4.1 Introduction.....	25
1.4.2 Sulfate et carbonate de sodium	26
1.4.3 Burkeite	26
Une histoire longue... ..	26
... Mais une thermodynamique incohérente.....	27
Sources expérimentales	28
La tentative du modèle de solution solide	28
Développement d'un nouveau modèle.....	31

Précipitation du cristal de référence.....	31
Substitution du cristal de référence.....	33
Récapitulatif	34
Qualité du modèle.....	35
L'apport de la cristallographie.....	36
1.4.4 Le cas du dicarbonate.....	36
Modèle de composition constante	37
Le modèle de défaut ponctuel	37
1.4.5 Confrontation des données de Shi (2002) avec la littérature	39
L'analyse	39
Notre proposition de correction	40
1.4.6 Analyse des modèles de solubilité	40
1.4.7 Sels de calcium	41
1.4.8 Récapitulatif des modèles de solubilité dans les liqueurs papetières	41
Annexe à la Partie 1 : code XCas pour le modèle de solution solide	43
Code	43
Résultats obtenus.....	43
Illustration graphique.....	43
Partie 2 : Propriétés des liqueurs papetières.....	44
2.1 Propriétés de l'eau	44
2.2 Grandeurs chimiques caractéristiques.....	44
2.3 Composition des liqueurs.....	45
2.4 Élévation de la température d'ébullition	45
La théorie	45
Le cas des liqueurs noires.....	46
2.5 Masse volumique	48
2.6 Enthalpie de mélange, enthalpie et capacité thermique massique.....	49
La théorie	49
Le cas de la liqueur noire.....	50
Le modèle théorique.....	50
Le modèle retenu	51
2.7 Conductivité thermique	52
2.8 Viscosité	52
Chapitre 2. La modélisation des procédés de régénération.	55
Partie 3 : La concentration des liqueurs noires.....	55
3.1 Introduction.....	55
3.2 Les modèles d'évaporateurs existants et leur analyse	57
Les modèles en $UA \cdot \Delta T$	57

Le bilan enthalpique	58
Le modèle dynamique par discrétisation	58
3.3 Développement d'un nouveau modèle.....	59
Coefficients de transfert.....	59
Liqueur noire	59
Condensation de la vapeur.....	60
Vapeur et condensat monophasique	60
Paroi	60
Coefficient de transfert global.....	61
Intégration du flux de chaleur	61
Recirculation de la liqueur.....	61
3.4 Validation du modèle	61
3.5 Profils dans l'évaporateur	64
3.6 Bilan : comparaison de la cohérence des modèles	66
Annexe à la Partie 3 : Profils dans les évaporateurs d'extrémité de train.	68
Partie 4 : La combustion des liqueurs noires.	70
4.1 Introduction.....	70
4.2 Définitions	70
Taux de réduction.....	70
Air d'excès	71
Équation de Shomate	71
Données.....	71
4.3 Le bilan de matière.....	71
Fraction inorganique	71
Fraction organique et gaz de combustion.....	72
Autres détails.....	72
Récapitulatif	72
4.4 Le bilan énergétique.....	72
4.4.1 Air et gaz de combustion.....	73
4.4.2 Salin	74
4.4.3 Enthalpies de réaction.....	76
Définitions	76
Composés inorganiques en solution	76
Composés inorganiques dans le salin.....	77
Composés de l'air et des gaz de combustion	77
Produits de dégradation des polysaccharides.....	77
Produits de dégradation de la lignine	79
Le cas des extractibles.....	80

4.4.4 Récapitulatif	80
4.5 Bilan sur un cas concret.....	81
Partie 5 : La régénération des liqueurs.	83
5.1 Introduction.....	83
5.2 La dissolution du salin	83
5.3 La calcination, le four à chaux	84
Bilan de matière	85
Bilan enthalpique	85
Enthalpie spécifique	85
Enthalpie de réaction	86
Pertes thermiques	86
Exemple sur un cas concret.....	86
5.4 L'extinction	88
5.5 La caustification.....	89
Enthalpie de réaction	89
Équilibre réactionnel	90
Méthodes de détermination de la constante d'équilibre de caustification	90
Détermination de la constante d'équilibre	91
Comparaison des résultats des différentes méthodes	92
Réalité industrielle	92
5.6 La séparation	93
Annexe à la Partie 5 : calcul des compositions à partir des données de Randell et Genco (1991)	94
Chapitre 3. La programmation.	95
Partie 6 : Les langages retenus.....	95
6.1 Introduction.....	95
6.2 Le langage Modelica.....	96
6.2.1 Les principes du langage	96
Un code basé sur des équations	96
Un langage très fortement orienté objet.....	97
Un héritage et une réutilisation aisés	97
Une connexion aisée entre les modules	98
6.2.2 Une approche de l'évaporateur en langage Modelica.....	99
L'intégration du flux de chaleur	99
La recirculation de liqueur	101
Bilan de la programmation.....	101
Résultats obtenus.....	101
L'inadaptation du logiciel à notre besoin.....	102

6.2.3 Un langage algorithmique pour décrire les opérations unitaires.....	102
6.2.4 ... Et un autre pour assembler les opérations	102
Partie 7 : La programmation des opérations unitaires.	103
7.1 Les bibliothèques.....	103
Les propriétés de l'eau et de la vapeur	103
Les routines mathématiques.....	103
Recherche de racine en une dimension	104
Recherche de racine en dimensions multiples.....	104
Recherche de minimum en une dimension	105
Recherche de minimum en dimensions multiples	105
Méthode du simplexe.....	105
Méthode directionnelle.....	106
Intégration.....	107
7.2 Les principaux objets manipulés	108
Une règle générale	108
Les liqueurs.....	108
L'eau et la vapeur	109
L'air et les fumées	110
Le salin	110
La chaux.....	110
7.3 L'implémentation des modèles	110
7.3.1 Le modèle e-NRTL.....	111
7.3.2 La description des liqueurs.....	111
7.3.3 La précipitation de sels.....	112
Précipitation de la burkeite seule	112
Précipitation couplée de burkeite et de carbonate de sodium	114
7.3.4 L'évaporation de la liqueur.....	114
L'équilibre liquide-vapeur lors de l'évaporation	114
L'intégration du flux de chaleur	117
Recirculation de la liqueur.....	118
7.3.5 La chaudière de régénération	119
7.3.6 Le four à chaux	119
7.3.7 La boucle de caustification	119
Le dissolvant	119
L'extincteur.....	119
Le caustifieur	120
La séparation	121
7.3.8 Bilan	121

Partie 8 : L'assemblage des opérations unitaires en langage Modelica.	122
8.1 Le développement des objets	122
Les types utilisés.....	122
Les connecteurs.....	123
Les modules.....	124
De la difficulté d'initialiser certains problèmes : la fonction homotopie.....	126
Un utilitaire d'extraction des résultats.....	127
Bilan.....	130
8.2 L'assemblage des objets.....	130
Chapitre 4. La simulation.....	133
Partie 9.	133
9.1 Un exemple d'atelier de régénération	133
9.2 Évaporation de liqueur et boucle calcium.....	136
9.3 La boucle du calcium	136
9.3.1 Point optimum de fonctionnement	137
Débit de calcium dans la boucle.....	137
Concentration en OH^- ou débit d' OH^-	138
9.3.2 Récupération de chaleur	139
Usine initiale.....	139
Améliorations possibles	140
Siccité des boues de carbonate.....	141
Le taux de réduction à la chaudière	142
9.4 La chaudière	143
9.5 L'optimisation du train d'évaporation	145
9.5.1 Le modèle.....	146
La mesure	146
La régulation.....	147
Le réglage	147
Le cas de la simulation	149
9.5.2 La simulation	150
9.6 Trois problématiques papetières	154
9.7 Conclusions.....	156
Conclusion	157
Références bibliographiques.....	159
Notations.....	164
Publications	167

Introduction

Qu'est-ce qu'une usine de pâte à papier ? La réponse est dans la question, on y produit de la pâte. L'usine est donc composée d'une ligne fibre, qui transforme le tronc d'arbre en copeaux, les cuit, puis blanchit les fibres produites, prêtes à être utilisées par l'usine de papier.

Pourtant, ceci n'est qu'une moitié de l'usine, et l'autre partie permet à la première de fonctionner en lui fournissant les réactifs chimiques nécessaires. Cette deuxième partie est l'atelier de régénération, qui récupère les éléments chimiques dégradés par la cuisson pour les régénérer sous leur forme active.

Le Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers s'est jusqu'ici relativement peu préoccupé de l'atelier de régénération. Sur les trente dernières années et 42 thèses abordant l'usine de pâte, 42 se sont concentrées sur la ligne fibre (cuisson et blanchiment), dont... deux abordant le lavage des pâtes, et... aucune sur l'atelier de régénération. Des statistiques plus globales au niveau mondial sont difficiles à obtenir, cependant, on constatera au cours de ce travail que certains mécanismes de la régénération sont encore peu ou mal compris, et modélisés, faute de mieux, par des corrélations sans rapport à la physique ou la thermodynamique des phénomènes.

L'atelier de régénération « bouclant » le procédé kraft, c'est-à-dire recirculant les liqueurs noires dans la ligne fibre après leur régénération, l'étude de ce dernier est inévitable pour comprendre le fonctionnement global d'une usine. Il est, de plus, un consommateur important de vapeur et de gaz naturel. A la suite de l'augmentation des coûts énergétiques, l'optimisation des procédés est un point d'intérêt essentiel pour les industriels. La vue globale d'une usine est indispensable pour que de tels projets soient efficaces.

Cette thèse vise à une meilleure compréhension des phénomènes en jeu lors de la régénération des liqueurs de cuisson kraft, et aboutit à un simulateur informatique de l'atelier de régénération.

L'usine kraft

Deux procédés chimiques de mise en pâte existent. Le procédé « bisulfite » est réservé pour certaines pâtes de spécialité, la fibre produite présentant une faible résistance mécanique. La quasi-intégralité de la pâte chimique destinée à la papeterie est produite par le procédé « kraft ».

Le procédé kraft est composé de deux lignes principales, la ligne fibre et l'atelier de régénération, tel qu'illustrés dans la Figure 1.

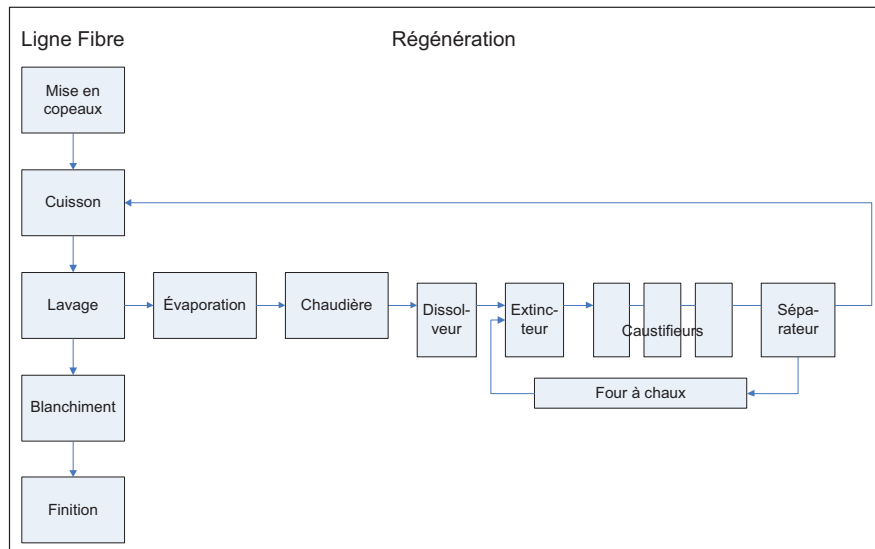


Figure 1. Schéma récapitulatif de l'usine de pâte kraft.

Le bois est composé de trois constituants principaux :

- La cellulose, un polymère linéaire de glucose de haut poids moléculaire ($DP_{\text{bois}} \sim 3500$). C'est le constituant principal de la pâte à papier, on cherche à le préserver pendant la cuisson.
- Les hémicelluloses, ensemble de polymères composés d'hexoses et de pentoses, de plus faible poids moléculaire ($DP_{\text{bois}} \sim 300$), ramifiés. Leur préservation est recherchée, cependant, leur structure et leurs faibles poids moléculaires les rendent sensibles aux conditions de cuisson et une fraction importante en est perdue en fin de cuisson.
- La lignine, un polymère réticulé d'unités phénylpropane de haut poids moléculaire. C'est le composant que la cuisson et le blanchiment cherchent à retirer intégralement.

La Figure 2 illustre les proportions relatives typiques de ces composés dans des bois de résineux et de feuillus ainsi que leur fraction résiduelle après cuisson.

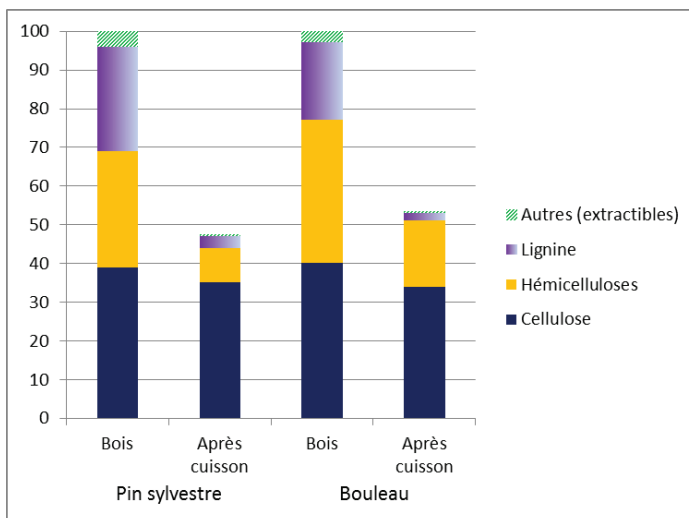


Figure 2. Composition typique de bois et de pâte à papier après cuisson kraft de résineux (pin sylvestre) et de feuillu (bouleau). Données (Grace et Malcom 1989, p. 29).

Les conditions de cuisson sont relativement sévères afin de dégrader et solubiliser la lignine. La Table 1 illustre des conditions typiques pour une cuisson de résineux. La dégradation de la lignine résiduelle après cuisson est réalisée par des séquences impliquant des agents oxydants, classiquement une première étape à l'oxygène suivie de trois étapes au dioxyde de chlore. Le blanchiment a pour effet la disparition de la lignine résiduelle, avec un effet négligeable sur la masse des polysaccharides. La pâte blanchie est ensuite égouttée, pressée et séchée pour être transportée vers les usines de papier ou utilisée sur place dans le cas d'usines intégrées pâte-papier.

En sortie de cuisson, la pâte est séparée de la liqueur de cuisson, dite liqueur noire. Elle contient les résidus des réactifs de cuisson ainsi qu'une fraction organique dissoute correspondant aux éléments de dégradation du bois. La Table 2 présente une composition classique de liqueur noire.

La liqueur noire entre dans l'atelier de régénération à environ 15% de teneur en matière sèche ou siccité. La première étape de la régénération est sa concentration dans un train d'évaporateur à contre-courant jusqu'à une siccité de 50 à 75% afin qu'elle puisse être brûlée. La chaudière de régénération a le double rôle de combustion de la fraction organique de la liqueur et de réduction de l'élément soufre sous sa forme active pour la cuisson. L'énergie dégagée par la combustion produit la vapeur utilisée à l'usine, l'excédent est utilisé en production d'électricité.

Le salin issu de la chaudière ne contient plus que les éléments inorganiques, sous forme réduite pour le soufre, l'essentiel du sodium étant associé à du carbonate. Le salin est dissous, puis mélangé à de la chaux vive. L'étape de caustification correspond alors à l'échange de l'ion carbonate de la liqueur avec l'ion hydroxyde de la chaux alors éteinte. Les boues de carbonate de calcium

sont ensuite séparées, par décantation ou filtration, de la liqueur blanche régénérée avant d'être calcinées en chaux vive dans un four à chaux. La liqueur blanche est prête à être réintroduite au niveau de la cuisson.

Table 1. Composition classique d'une liqueur blanche et exemple de conditions de cuisson industrielle. Données (Grace et Malcom 1989; Gullichsen et Fogelholm 1999, p. 8138).

Liqueur blanche typique			Conditions de cuisson typiques	
NaOH	2.9	mol/kg _{eau}	Liqueur	4.5 kg/kg _{bois}
NaHS	0.5	mol/kg _{eau}	Montée en T°C	90 min
Na ₂ CO ₃	0.3	mol/kg _{eau}	Cuisson	90 min
Na ₂ SO ₄	0.1	mol/kg _{eau}	Température	170 °C
Na ₂ SO ₃	0.006	mol/kg _{eau}		
Na ₂ S ₂ O ₃	0.006	mol/kg _{eau}		
NaCl	0.08	mol/kg _{eau}		

Table 2. Composition classique d'une liqueur noire à 50% de siccité. Données (Bhargava et al. 2008; Bialik et al. 2009).

	Bialik	Bhargava ⁽²⁾	
Na ₂ CO ₃	1.45	0.51	mol/kg _{eau}
Na ₂ SO ₄	0.24	0.11	mol/kg _{eau}
NaOH	1.19	2.83	mol/kg _{eau}
NaCl	0.06	0	mol/kg _{eau}
NaHS	0.90	1.23	mol/kg _{eau}
Na ₂ SO ₃	0.05	0	mol/kg _{eau}
Na ₂ S ₂ O ₃	0.27	0.11	mol/kg _{eau}
Na-organique	1.23	0	mol/kg _{eau}
Polysaccharides ⁽¹⁾	0.32	0.34	kg/kg _{eau}
Lignine dégradée	0.32	0.34	kg/kg _{eau}

⁽¹⁾ Polysaccharides sous forme dégradée.

⁽²⁾ Fraction organique ajustée, voir Partie 2.

La cuisson kraft serait idéalement autonome en réactifs de cuisson, puisque l'intégralité du soufre et du sodium seraient récupérés pour produire à nouveau de la liqueur blanche, et l'intégralité du calcium est recirculé dans la boucle. Cependant, l'usine réelle présente certaines pertes en matière, essentiellement au niveau du lavage de la pâte après cuisson où une partie des éléments est entraînée avec la pâte. Environ 3% de sodium par rapport au flux circulant est introduit dans le cycle de cuisson-régénération en amont de la chaudière, sous forme de sulfate de sodium (Adams 1997, p. 43). Par ailleurs, la chaux circulant dans la boucle du calcium perdant de son efficacité, principalement suite à l'entraînement d'impuretés, environ 5% du débit circulant est renouvelé (Grace et Malcom 1989, p. 579).

L'atelier de régénération, une discipline ?

Si l'étude de la ligne fibre est adaptée à une vision chimiste, l'étude de la boucle de régénération ne peut pas se limiter à l'étude de sa chimie. La difficulté d'obtenir une vision globale des phénomènes dans la boucle de régénération provient probablement de la multidisciplinarité nécessaire à son approche. Alors que les liqueurs peuvent être décrites par la thermodynamique, la modélisation de son évaporation passera par le génie des procédés, la combustion par la thermochimie, la dissolution, l'extinction et la calcination essentiellement à nouveau par du génie des procédés, les valeurs utilisées faisant cependant appel à la thermochimie, et la caustification est affaire de génie chimique. Afin de rendre les modèles exploitables, une large part d'algorithmique est nécessaire. Et finalement, en toute fin de travail, nous verrons que des connaissances en automatique peuvent se révéler utiles...

Est-ce cette multidisciplinarité qui a souvent encouragé la « modélisation » des phénomènes par de simples corrélations, peu justifiées, non extrapolables ?

La problématique

La compréhension et la description des phénomènes en jeu est nécessaire à l'obtention de modèles d'un procédé robustes et fiables.

Des logiciels de simulation propriétaires dédiés à l'industrie papetière existent aujourd'hui. Cependant, la documentation autour des modèles implémentés est lacunaire, et lorsqu'elle existe, montre l'utilisation de modèles basiques.

Le but de ce travail est de se doter d'outils de simulation robustes et fiables qui permettront d'analyser les procédés et, à terme, d'optimiser l'usine kraft. Une attention sera portée à ce que ces outils puissent être réutilisés aisément dans des contextes de recherche et d'enseignement, si possible sans l'utilisation de logiciels propriétaires.

Ce travail a été rendu possible notamment par l'attribution d'un financement du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Ce manuscrit

Ce manuscrit est partagé en quatre sections principales. Le premier chapitre est un travail préparatoire à la modélisation des procédés, et s'intéresse aux liqueurs. On y trouvera une description thermodynamique des liqueurs (Partie 1) et de leurs propriétés thermiques et de transport (Partie 2). Une large partie de la thermodynamique sera consacrée à une représentation de l'équilibre de précipitation du sel de burkeite lors de la concentration des liqueurs. Le deuxième

chapitre de ce manuscrit est consacré à la description et la modélisation des séquences de la régénération. On s'intéressera à la description d'un évaporateur (Partie 3), de la chaudière (Partie 4), de la dissolution et de la boucle du calcium (Partie 5). Le chapitre suivant traite de simulation, de la transposition des modèles dans un langage algorithmique afin de pouvoir les exploiter de manière confortable. On y trouve une description des langages retenus (Partie 6), la programmation des séquences isolées (Partie 7) et leur assemblage en atelier complet (Partie 8). Le chapitre final démontre la faisabilité de simuler l'atelier de régénération global et analyse l'impact des paramètres de fonctionnement principaux (Partie 9).

Chapitre 1. Solutions aqueuses et liqueurs papetières.

Au long de l'usine de pâte à papier, l'eau est le principal vecteur de transport : transport des éléments chimiques pour la cuisson, de la pâte, des résidus de cuisson... L'accès aux propriétés de ces solutions sera nécessaire modéliser le procédé. Ce premier chapitre vise à rassembler ces propriétés. Il se divise en deux parties principales : la première est orientée vers les solutions aqueuses d'éléments inorganiques et se focalise essentiellement sur l'aspect thermodynamique ; elle servira de base à la deuxième partie qui s'attache à la description des liqueurs résiduelles de cuisson, les liqueurs noires.

Partie 1 : Thermodynamique des solutions aqueuses.

1.1 Introduction

Les liqueurs en jeu dans la production de la pâte sont à des concentrations élevées, la plage pouvant s'élever à plusieurs moles de composés ioniques par kilogramme d'eau. Les modèles de solutions idéales ne sont plus appropriées : la Figure 3 illustre la qualité de ce modèle de solution idéale dans la prédiction de l'activité de l'eau en solution, ainsi qu'un modèle basé uniquement sur les interactions de longue portée entre les espèces (type Debye-Hückel) et un modèle simulant à la fois les interactions à courte et longue distance (modèle e-NRTL). On observe, dans le cas du sulfate de sodium Na_2SO_4 , que seul un modèle de solution aqueuse qui ne se limite pas aux interactions de longue portée permet une représentation correcte de l'activité des constituants.

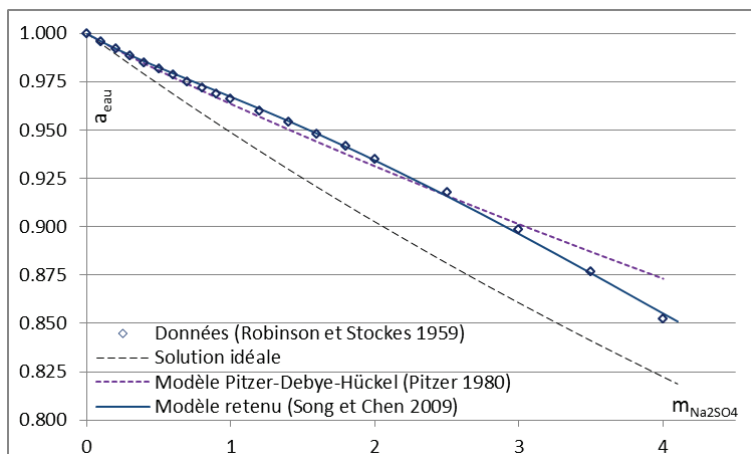


Figure 3. Comparaison des modèles d'activité de l'eau en fonction de la concentration en NaSO_4 (mol/kg_{eau}) dans le cas du sulfate de sodium.

Dans la littérature, on retrouve quatre modèles utilisés couramment pour représenter des solutions ioniques concentrées (Song et Chen 2009) :

- le modèle de Pitzer (1991),
- le modèle Uniquac (Abrams et Prausnitz 1975),
- le modèle de Chen ou modèle e-NRTL (Chen et Evans 1986; Song et Chen 2009),
- le modèle MSE de Wang, développé par OLI systems Inc. (Wang et al. 2002).

La Figure 3 illustre l'insuffisance des modèles les plus simples ne tenant compte que des interactions de longue portée entre les constituants à représenter les concentrations élevées ; les modèles ci-dessus sont complétés avec des interactions à courte distance pour les quatre cas et moyenne distance pour le modèle MSE.

Le modèle de Pitzer présente les interactions à courte portée comme la somme des interactions entre les paires, les triplets, etc. d'espèces présentes en solution. Il est largement utilisé grâce notamment à une importante base de données de paramètres d'interaction fournie par Pitzer (1991). Cependant, les termes d'association de composants, binaires, ternaires et au-delà, le rendent relativement lourd pour des solutions salines complexes. Le modèle Uniquac a au départ été développé pour des solutions sans électrolytes, avant d'être étendu à ce cas. Il présente des caractéristiques d'utilisation assez similaires au modèle NRTL mais exige, en plus des paramètres d'interaction binaire, des paramètres de surface et de volume pour chaque espèce présente. Le modèle de Wang combine l'interaction à longue portée avec un terme Uniquac et un terme supplémentaire à moyenne distance.

Enfin, le modèle e-NRTL — electrolyte Non Random Two Liquids — présente l'enthalpie libre d'excès comme la somme de deux termes : un terme de type Debye-Hückel, et un terme NRTL pour les interactions à courte portée. La formulation exige pour chaque sel en solution uniquement deux paramètres puis les paires de sels ayant un ion en commun demandent à nouveau un couple de paramètres. Ces interactions de deuxième ordre ont un impact mineur sur les résultats finaux. Le nombre de paramètres nécessaires est limité, les paramètres sont peu sensibles aux modifications de température (Chen et al. 1982; Chen et Evans 1986).

Le principal défaut de ce modèle est l'absence, à notre connaissance, de base de données de paramètres d'interaction accessible librement. Une des premières publications sur le sujet (Chen et al. 1982) fournissait quelques valeurs pour des sels couramment rencontrés mais ces valeurs ne sont plus applicables au modèle modifié par la suite (Chen et Evans 1986; Song et Chen 2009). Les autres publications indiquant des paramètres d'interaction sont souvent limitées à une plage d'utilisation très étroite, leurs résultats sont rarement transposables à d'autres cas. Les paramètres nécessaires sont cependant facilement recalculés à partir de valeurs expérimentales.

On a choisi ici de travailler avec le modèle e-NRTL, pour le nombre limité de paramètres d'interaction nécessaires, sa validité sur une large plage de concentrations, le faible impact des paramètres de composants présents en faible quantité, la faible dépendance des paramètres à la température, la facilité de calcul des paramètres nécessaires. Nous évaluerons nous-même les paramètres d'interactions nécessaires à l'application du modèle.

1.2 Le modèle e-NRTL

1.2.1 Définitions, notations, états de référence

Unité de concentration

L'unité de travail du modèle e-NRTL est la fraction molaire de l'élément considéré. Elle est notée x , et est calculée par rapport à tous les constituants, solvant et autres éléments non chargés inclus :

$$x_i = \frac{m_i}{\frac{1000}{M_{\text{eau}}} + \sum_{\text{cations}} m_c + \sum_{\text{anions}} m_a + \sum_{\substack{\text{molécules} \\ (\text{hors solvant})}} m_m}$$

où m_i représente la molalité de l'élément i autre que le solvant exprimée en mol/kg_{eau}, M la masse molaire en g/mol et :

$$x_{eau} = \frac{1000/M_{eau}}{\frac{1000}{M_{eau}} + \sum_{cations} m_c + \sum_{anions} m_a + \sum_{\substack{molécules \\ (hors\ solvant)}} m_m}.$$

Activité, coefficient d'activité

L'activité est notée a_i , elle correspond à une correction de la concentration à travers le coefficient d'activité γ_i : $a_i = \gamma_i \cdot x_i$.

État de référence

Les références choisies sont les références asymétriques : solvant pur, et espèces en solutions infiniment diluées. Par définition, on a $\gamma_i \xrightarrow{x_i \rightarrow 0} 1$ pour les espèces différentes du solvant et $\gamma_{eau} \xrightarrow{x_{eau} \rightarrow 1} 1$.

Potentiel chimique

Le potentiel chimique se décompose en : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$. Le choix de la référence asymétrique impose l'enthalpie libre de référence des espèces en solutions μ_i° comme celle de l'espèce i dans une solution théorique de fraction molaire du composant égale à un, et se comportant comme une solution infiniment diluée ($\gamma_i \xrightarrow{x_i \rightarrow 0} 1$) (par exemple Pitzer 1991, p. 10). Dans le cas du solvant, l'enthalpie libre de référence est celle du solvant pur.

Historiquement, les valeurs d'enthalpie libre sont tabulées à partir de l'état de référence molaire : $\gamma_i \xrightarrow{m_i \rightarrow 0} 1$, l'état de référence des espèces en solution est celui dans une solution théorique à 1 mol/kg_{eau} se comportant comme une solution infiniment diluée. La conversion de la valeur de μ_i° entre la référence historique et celle choisie ici est possible à partir de (Pitzer et Simonson 1986; Wang et al. 2002) :

$$\mu_x^\circ = \mu_m^\circ + RT \ln\left(\frac{1000}{M_{eau}}\right)$$

1.2.2 Description du modèle e-NRTL

Le modèle e-NRTL considère l'enthalpie libre d'excès des solutions comme l'addition des contributions d'un terme représentant les interactions à longue portée, modélisé par une forme de l'équation Debye-Hückel proposée par Pitzer (Pitzer et Mayorga 1973; Pitzer 1980; Pitzer et Simonson 1986), l'autre représentant les interactions à courte portée : le terme NRTL (Chen et al.

1982; Chen et Evans 1986; Song et Chen 2009). Les coefficients d'activité en découlent sous la forme : $\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{PDH}) + \ln(\gamma_i^{LC})$.

Terme Pitzer-Debye-Hückel

Le terme Pitzer-Debye-Hückel est exprimé par :

$$\ln(\gamma_{eau}^{PDH}) = \frac{2 \cdot A_x \cdot I_x^{3/2}}{1 + \rho \cdot I_x^{1/2}}$$

$$\ln(\gamma_{i=c,a}^{PDH}) = -A_x \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \cdot \ln(1 + \rho \cdot I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho \cdot I_x^{1/2}} \right]$$

où $I_x = 1/2 \cdot \sum_{i=c,a} x_i z_i^2$ est la force ionique du milieu, $A_x = \sqrt{1000/M_{eau}} \cdot A_\phi$ est l'expression du paramètre de Debye-Hückel exprimé pour des concentrations en fraction massique, z_i la charge ionique des espèces et ρ un paramètre lié au diamètre de collision des espèces, traité comme un paramètre expérimental.

Terme NRTL

Le terme NRTL apporte la contribution des interactions locales entre les espèces. Dans le développement du modèle, les interactions à courte portée sont calculées dans des cellules autour d'un ion ou d'une molécule. On suppose qu'il y a répulsion entre les espèces de charge de même signe, de manière à ce que la cellule autour d'un ion ne contienne pas d'ion de charge de même signe, et que la cellule autour d'une espèce non chargée soit électriquement neutre. L'enthalpie de mélange d'excès est calculée à partir d'énergies d'interaction entre les différents composés (par exemple Chen et al. 1982; Akia et Feyzi 2006). L'expression des coefficients d'activité est de la forme $\ln(\gamma^{LC}) = f(x_i, z_i, \tau_{ij}, \alpha_{ij})$, où τ_{ij} et α_{ij} sont des paramètres binaires entre les espèces présentes (couples anion-cation, solvant). Les formules complètes seront trouvées dans (Song et Chen 2009).

Effet de la température

Les paramètres d'interaction du terme NRTL varient peu avec la température (Chen et al. 1982; Chen et Evans 1986). Une corrélation des valeurs à 25°C reste largement valide à plus haute température. L'activité des constituants varie cependant avec la température au travers du terme Pitzer-Debye-Hückel.

1.2.3 Modalités d'application

Les paramètres retenus pour l'application du modèle sont les suivants :

- $\rho = 14.9$. Les premières publications de Pitzer (Pitzer et Mayorga 1973; Pitzer 1980) proposent une valeur à 8.94, puis Pitzer et Simonson (1986) s'orientent vers la valeur de 14.9. Wang et al. (2002) choisissent la valeur de 14. Nous conservons $\rho = 14.9$, la valeur recommandée dans la description du modèle e-NRTL, généralement utilisée lors de l'application du modèle.
- $A_\phi = A_x \cdot \sqrt{M_{eau}/1000}$: nous utiliserons l'interpolation suggérée par Chen et al. (1982), qui, bien que de forme mathématique redondante (la matrice de corrélation entre les termes montre des dépendances élevées), fournit une valeur fiable sur la plage de température de 0 à 350°C :

$$A_\phi = -61.44534 \cdot \exp((T - 273.15)/273.15) + 2.864468 \cdot (\exp((T - 273.15)/273.15))^2 + 183.5379 \cdot \ln(T/273.15) - 0.6820223 \cdot (T - 273.15) + 0.0007875695 \cdot (T^2 - 273.15^2) + 58.95788 \cdot (273.15/T)$$
- Paramètres de caractère non-aléatoire α_{ij} : hors cas particulier, comme les systèmes incluant des gaz dissous, les solutions non aqueuses, la présence de plusieurs solvants, (Chen et al. 1982; Chen et Evans 1986; Song et Chen 2009) recommandent une valeur fixe de 0.2.

Dans l'application du modèle e-NRTL, seuls les paramètres d'interaction $\tau_{sel-eau}$, $\tau_{eau-sel}$, ainsi que les paramètres de deuxième ordre $\tau_{sel-sel}$ sont indéterminés.

1.3 Mise en œuvre du modèle e-NRTL

1.3.1 Précautions d'usage

Signe des paramètres d'interaction

Les paramètres d'interaction entre le solvant et les sels en solution sont issus de valeurs d'énergies d'interaction entre des espèces chargées et non chargées. La construction du modèle impose alors que les paramètres $\tau_{sel-eau}$ et $\tau_{eau-sel}$ doivent être respectivement positifs et négatifs (Akia et Feyzi 2006). Dans la pratique, ces valeurs sont peu éloignées de respectivement 8 et -4 (Chen et Evans 1986). On évitera de reproduire des valeurs sans pertinence par rapport à la construction du modèle comme par exemple Santos et al. (2001) qui proposent $\tau_{sel-eau}$ et $\tau_{eau-sel}$ tous deux négatifs.

Valeurs par défaut

Lorsqu'il n'est pas possible d'ajuster les valeurs des paramètres sur des valeurs expérimentales, Chen et Evans (1986) conseillent d'utiliser les valeurs de $\tau_{sel-eau} = -4.072$ et $\tau_{eau-sel} = 8.045$. Lorsque la concentration du sel considéré est faible, l'erreur induite l'est également, et reste inférieure à celle qui serait induite en négligeant le composé. De manière identique, lorsque les paramètres de second ordre $\tau_{sel-sel}$ ne peuvent être déterminés, il est conseillé de laisser leurs valeurs égales à zéro.

Déterminations successives/simultanées

Les paramètres d'interaction sont indépendants du système étudié. Ainsi, lors de la modélisation d'un système complexe, les paramètres d'interaction de premier ordre des composés en solution avec le solvant peuvent et doivent être déterminés de manière fiable dans des solutions binaires. Les interactions sel-sel peuvent ensuite être calculées à partir de solutions de complexité croissante, en utilisant les paramètres déterminés précédemment. Cette manière de déterminer les paramètres « successivement » fournit des résultats moins bien corrélés aux valeurs expérimentales des solutions complexes qu'une méthode ajustant l'intégralité des paramètres directement sur la solution pour des raisons de degrés de liberté du problème. Les résultats obtenus sont cependant plus robustes, car représentatifs de la complexité du système. Un coefficient de corrélation mathématiquement bas, fourni par un algorithme de minimisation d'erreur lorsque l'ensemble des paramètres est ajusté simultanément, reste sans valeur car les paramètres ne garantissent pas l'obtention de résultats fiables sur des solutions simples. Un contre-exemple utilisant cette manière de faire pourra être trouvé dans (Knuutila et al. 2010).

1.3.2 Détermination des paramètres d'interaction

Hormis quelques valeurs publiées dans (Chen et Evans 1986), il n'existe à notre connaissance pas de bibliothèque librement accessible des paramètres d'interaction du modèle e-NRTL. Cette partie est dédiée au calcul des paramètres d'interaction des espèces présentes dans l'usine kraft. La liste des éléments rencontrés a été indiquée dans la Table 2 de l'introduction.

Démarche

À partir d'une série de valeurs expérimentales, classiquement des valeurs d'activité de l'eau ou une valeur permettant de la calculer (par exemple un coefficient osmotique), on ajuste les paramètres du modèle e-NRTL de manière à minimiser l'erreur quadratique moyenne σ sur l'activité de l'eau :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_n (a_{eau\exp} - a_{eau\modèle})^2}$$

Résultats

Les résultats d'interpolation sont rassemblés dans la Table 3.

Table 3. Valeur des paramètres d'interaction des espèces ioniques papetières.

	$\tau_{eau-sel}$	$\tau_{sel-eau}$	Molalité maximale	σ	Source bibliographique
Défaut	8.045	-4.072			Chen et Evans 1986
Na ₂ CO ₃	8.147	-3.983	3.115	0.000576	Vanderzee 1982 (1) (2)
Na ₂ SO ₄	8.247	-3.974	4	0.00124	Robinson et Stockes 1959, p. 501 (3) (4)
NaOH	9.953	-4.943	6	0.00191	Robinson et Stockes 1959, p. 483 (5)
NaCl	9.0234	-4.5916	6	0.0015	Robinson et Stockes 1959, p. 483 (6)
NaHS	9.310	-4.76	1.23	0.00083	Bialik et al. 2008, supporting information (7)
Na ₂ SO ₃	7.688	-3.833	2.058	0.00029	Goldberg 1981 (8)
Na ₂ S ₂ O ₃	8.547	-4.186	3.5	0.0011	Robinson et Stockes 1959, p. 501
NaCH ₃ COO	9.427	-4.817	5.895	0.000959	Beyer et Steiger 2002
Na ₂ CO ₃ -Na ₂ SO ₄	0	0			Caspari 1924, Makarov et Krasnikov 1986 (9)
Sel-sel	0	0			(10)

- (1) Prise en compte de la présence des ions HCO₃⁻ et OH⁻, avec les paramètres d'interaction par défaut pour HCO₃⁻ et ceux calculés précédemment pour OH⁻. La concentration de ces deux ions est très largement minoritaire par rapport à CO₃²⁻.
- (2) Les conditions de régression utilisées par Knuuttila et al. (2010) ne permettent pas de valider leurs paramètres dans d'autres conditions.
- (3) La différence quadratique moyenne avec les valeurs expérimentales de Guendouzi et al. (2003) est très faible (0.000207).
- (4) Les paramètres d'interaction de 7.9756 et -3.8760 publiés par Chen et Evans (1986) donnent des valeurs fiables pour les molalités inférieures à 1.5, puis les résultats divergent de l'expérience.
- (5) Les paramètres d'interaction de 9.420 et -4.789 publiés par Chen et Evans (1986) donnent des résultats précis pour des molalités jusqu'à 2, puis les valeurs divergent de l'expérience.
- (6) Les valeurs des paramètres d'interaction sont identiques à celles calculées par Chen et Evans (1986).
- (7) Voir le paragraphe suivant dédié au cas de l'hydrosulfure de sodium.
- (8) Seule référence bibliographique disponible à notre connaissance, nous n'avons pas pu valider les résultats sur d'autres sources.
- (9) Les valeurs expérimentales mentionnées sont incompatibles avec les valeurs de Robinson et Stockes (1959) et Vanderzee (1982) pour les sels purs, la corrélation des paramètres de deuxième ordre n'est donc pas possible.
- (10) Manque de valeurs publiées, mais ces paramètres de second ordre correspondent aux sels en faible proportion.

Cas du sulfure de sodium (Na₂S) et de l'hydrosulfure de sodium (NaHS)

Le pK₂ du sulfure de sodium est resté incertain jusque dans les années 1980, à 25°C et à plus haute température. La Table 4 suivante reprend quelques évaluations publiées jusqu'alors.

Table 4. Revue partielle de valeurs du pK₂ du sulfure de sodium avant 1980.

		25°C	100°C
Cobble et Stephens	1971	13.5	12
Ellis et Giggenbach	1971	17	16
Weast (1)	1977	11.96	

(1) CRC Handbook of Chemistry and Physics

(Ellis et Giggenbach 1971; Meyer et al. 1983) remettront en cause les protocoles expérimentaux aboutissant aux valeurs les plus basses de pK_2 , Myers (1986) validera la valeur à 19 ± 2 . Le soufre S^{II} est donc intégralement sous la forme HS^- dans les solutions papetières.

Les solutions de sulfure de sodium ont été peu étudiées. Goldberg (1981) puis Bialik, Theliander et al. (2008) ont été confrontés à l'absence de valeurs fiables de coefficients d'activité en présence de cette espèce. L'analyse des publications existantes (Eckert et al. 1966; Khvorostin et al. 1975) permet de rapidement mettre en lumière l'incohérence des mesures. Les valeurs de paramètres d'interaction calculés ici se basent sur les mesures expérimentales de Bialik, Sedin et al. (2008).

1.3.3 Cas des liqueurs papetières

Le modèle e-NRTL a été appliqué au cas des liqueurs papetières avec les hypothèses suivantes :

- Tous les cations sont assimilés à Na^+ : Les cations K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} notamment, sont présents en faibles proportions dans les liqueurs, introduits dans le procédé par le bois, l'eau ou les adjuvants chimiques. Si les cations divalents sont présents en très faible quantité, moins de 0.3% molaire (Adams 1997, p. 16) et seront négligés, le potassium représente classiquement 5% de la charge cationique (par exemple Gullichsen et Fogelholm 1999, p. B15). Son comportement est cependant proche de celui du sodium, on les considérera identiques du point de vue thermodynamique.
- Les charges organiques se comportent comme l'acétate de sodium CH_3COONa .
- La fraction organique n'influe pas sur les activités des composés présents au-delà de ses charges ioniques.
- Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et hydronium H^+ sont absents des liqueurs : le pK_a de l'hydrogénocarbonate évolue entre 10.35 et 10.13 de 25 à 100°C (Arnorsson et al. 1982), soit largement au-dessous du pH des liqueurs du procédé kraft.

1.4 Solubilité des sels dans les liqueurs

1.4.1 Introduction

Le procédé kraft met en jeu des liqueurs de concentrations élevées. Dans ces conditions, la limite de solubilité de composés peut être atteinte, avec pour effet une précipitation de sels. La précipitation modifie la composition et les propriétés de la phase liquide. Cette partie se concentre sur la précipitation de sels de sodium notamment lors de la concentration de la liqueur noire, les limites de solubilité de composés en jeu dans la boucle calcium seront ensuite relevées.

1.4.2 Sulfate et carbonate de sodium

Les solubilités du sulfate et du carbonate de sodium Na_2SO_4 et Na_2CO_3 sont régies par leurs constantes de solubilité :

$$\begin{cases} Ks_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \\ Ks_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = a_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \end{cases}$$

Stephen et Stephen (1963, p. 116) rassemblent les solubilités de ces deux sels en fonction de la température. Si l'on applique une dépendance en température selon Van't Hoff (Pitzer 1995, p. 106) des constantes de solubilité avec une enthalpie de réaction constante, on obtient les valeurs rassemblées dans la Table 5 :

$$\frac{\partial \ln(K)}{\partial(T)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Table 5. Paramètre de la solubilité du sulfate et du carbonate de sodium.

	$\ln(Ks_{350K})$	$\Delta_r H^\circ$ (J/mol)	T (°C)	$\sigma_{\ln(Ks)}$
Na_2SO_4	-14.05	19500	35-140	0.094
Na_2CO_3	-12.7	25000	50-140	0.044

1.4.3 Burkeite

La présence dans les liqueurs papetières d'ions sodium, carbonate et sulfate provoque la précipitation de sels double de sodium. Leurs formes reconnues sont la burkeite, de formule proche de $\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2\text{CO}_3$, et le dicarbonate de formule proche de $\text{Na}_6(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4$ (Shi et Rousseau 2003). Cette partie se consacre à l'étude de la thermodynamique de l'équilibre solide-liquide de la burkeite, la partie suivante au cas du dicarbonate.

Une histoire longue...

Les revues de constantes de solubilité considèrent la burkeite comme un sel de composition fixe $\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2\text{CO}_3$, et lui affectent une constante de solubilité $Ks = a_{\text{Na}^+}^6 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$. Les résultats sont cependant de qualité médiocre (Harvie et al. 1984; Thomsen et al. 1996; Golike et al. 1998).

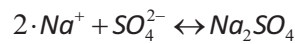
En 1976, Grace (1976), après avoir démontré que les précipités observés lors de la concentration de la liqueur noire sont bien de nature inorganique, propose un modèle de composition des sels précipités en fonction de la liqueur en $\text{Na}_6(\text{SO}_4)_{(2-y)}(\text{CO}_3)_{(1+y)}$. Ses valeurs expérimentales sont reprises par Hedrick et Kent (1992) qui les organisent sous une autre forme et calculent la siccité

de liqueur au début de la précipitation. Rosier (1997) en fera de même. Ces modèles sont basés sur des corrélations, sans justification théorique.

Soemardji et al. (2004), par analogie avec la constante de solubilité des sels simples, appliquent une « constante » de solubilité $K_s^y = a_{Na^+}^6 \cdot a_{SO_4^{2-}}^{(2-y)} \cdot a_{CO_3^{2-}}^{(1+y)}$ au sel $Na_6(SO_4)_{(2-y)}(CO_3)_{(1+y)}$, en négligeant la non-idéalité de la liqueur, et étudient l'évolution de la fonction $K_s^y = f(y)$. Bialik et al. (2007) reprennent la démarche en appliquant le modèle de spéciation de (Pitzer 1991). Le modèle utilise deux régressions successives, la première pour déterminer y en fonction de la composition de la liqueur, la seconde pour déterminer K_s^y en fonction de y ; cette seconde est exprimée sous forme polynômiale $K_s^y = a_2 + a_1 \cdot y^2$. Wadsworth et Raadström (2009) en feront ensuite de même.

... Mais une thermodynamique incohérente

L'utilisation d'une constante de solubilité découle de l'existence d'une structure cristalline et son enthalpie libre de formation. Si on écrit la réaction de précipitation d'un sel simple et l'enthalpie libre de réaction associée, par exemple dans le cas du sulfate de sodium :



$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \mu_{Na_2SO_4} - 2\mu_{Na^+(aq)} - \mu_{SO_4^{2-}(aq)} \\ &= \mu_{Na_2SO_4}^\circ - 2\mu_{Na^+(aq)}^\circ - \mu_{SO_4^{2-}(aq)}^\circ - 2RT \ln(a_{Na^+}) - RT \ln(a_{SO_4^{2-}}) \\ &= \Delta_r G^\circ - RT \ln(a_{Na^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}) \end{aligned}$$

L'équilibre solide-liquide est atteint lorsque l'enthalpie libre du système est minimale, autrement dit lorsque l'enthalpie libre de réaction est nulle :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= RT \ln(a_{Na^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}) \\ a_{Na^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}} &= \exp(\Delta_r G^\circ / RT) \end{aligned}$$

Cette démarche ne peut pas être transposée à un sel de composition variable, notamment car sa structure cristalline n'est pas régulière, la précipitation non-congruente. On pourra se référer à (Prieto 2009, p. 66) pour de plus amples détails. Les modèles développés par (Soemardji et al. 2004; Bialik et al. 2007; Wadsworth et Raadström 2009) ne décrivent pas une réalité thermodynamique.

Sources expérimentales

Les valeurs d'équilibre burkeite-solution peuvent être obtenues selon deux principales méthodes expérimentales. La première est dite de recristallisation : un sel est précipité à partir d'une solution saturée à laquelle on ajoute un autre sel. Plusieurs auteurs (Shi 2002; Prieto 2009) notent cependant que cette méthode ne garantit pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique du système dans un délai raisonnable, car le procédé de dissolution-recristallisation est extrêmement lent. L'autre méthode est l'obtention de cristaux par concentration d'une solution saturée ; cette méthode est sensible au degré de sursaturation lors de la cristallisation, que l'expérimentateur doit garder bas pour être représentatif de l'équilibre thermodynamique.

Bialik et al. (2007) réalisent une revue des publications de solubilité de la burkeite. Si on en retire les résultats obtenus par recristallisation, seules restent les valeurs de (Makarov et Krasnikov 1956; Shi 2002).

On sait que la composition du cristal précipité est fonction de la proportion des ions dans la solution (par exemple, Prieto 2009). Si on compare les deux sources citées précédemment, on observe rapidement que leurs résultats ne sont pas compatibles (Figure 4). Shi (2002) indique mesurer directement la composition du cristal avec une erreur inférieure à 1%, alors que dans l'autre cas, les compositions sont recalculées. On a choisi de travailler avec les valeurs de (Shi 2002) uniquement.

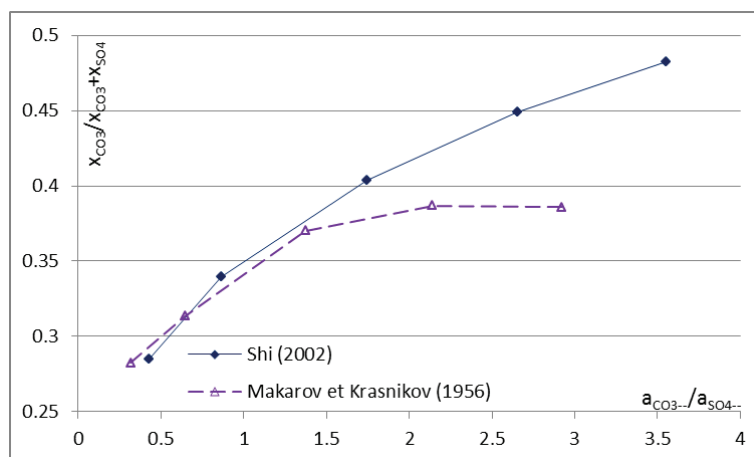


Figure 4. Composition du cristal (proportion de l'anion CO_3 dans le cristal, $\text{CO}_3/(\text{CO}_3+\text{SO}_4)$) en fonction de la composition de la solution (ratio de l'activité de l'ion carbonate sur l'activité de l'ion sulfate).

La tentative du modèle de solution solide

Cette méthode est largement utilisée aujourd'hui pour représenter la précipitation de sels non-stœchiométriques. Une revue très complète en est faite dans (Prieto 2009).

L'idée est de représenter la phase solide comme une « solution » de plusieurs sels qui présentent un cristal régulier lorsque précipités isolément. Dans leur précipitation en mélange, ils présentent une activité différente de 1, produit de leur fraction molaire dans le sel précipité et de leur coefficient d'activité. Les équations d'équilibre faisant intervenir les constantes de solubilité des sels purs se résument sous la forme suivante, où les indices BA et CA se rapportent à la phase solide :

$$\begin{cases} a_{A^{n-}} \cdot a_{B^{n+}} = Ks_{BA} \cdot a_{BA} = Ks_{BA} \cdot \gamma_{BA} \cdot X_{BA} \\ a_{A^{n-}} \cdot a_{C^{n+}} = Ks_{CA} \cdot a_{CA} = Ks_{CA} \cdot \gamma_{CA} \cdot X_{CA} = Ks_{CA} \cdot \gamma_{CA} \cdot (1 - X_{BA}) \end{cases}$$

Les coefficients d'activité découlent de l'enthalpie libre de mélange en excès $\Delta_M G^E$, habituellement représentée par un développement de Gougenheim limité à son premier ou ses deux premiers termes ; ces coefficients d'activité peuvent être très élevés, des valeurs supérieures à 20 ont par exemple été calculées pour un mélange calcite-dolomite (Busenberg et Plummer 1989) :

$$\begin{cases} \Delta_M G = \Delta_M G^{Idéal} + \Delta_M G^E = RT \cdot ((1-X) \ln(1-X) + X \ln(X)) + \Delta_M G^E \\ \Delta_M G^E = (1-X) X \cdot RT \cdot \{a_0 + a_1[(1-X) - X] + a_2[(1-X) - X]^2 + a_3[(1-X) - X]^3 + \dots\} \end{cases}$$

On remarque que si la courbe de l'enthalpie libre de mélange $\Delta_M G$ présente des concavités, et donc des tangentes communes en deux points, une précipitation de sel située dans cette zone concave induirait une enthalpie libre du système supérieure à celle d'une précipitation distincte des deux sels représentés par les extrémités de cette zone concave. Une telle situation indique un système hors équilibre thermodynamique, on observe alors un fossé dans les compositions des sels précipités (« miscibility gap »).

Dans le cas du système sodium-sulfate-carbonate, on observe quatre composés modèles, le sulfate de sodium, la burkeite, le dicarbonate et le carbonate de sodium, et trois discontinuités de composition (Shi et al. 2003). La fonction d'enthalpie libre d'excès compte donc trois tangentes communes. Exprimée sous la forme mathématique, une tangente commune en X_1 et X_2 se caractérise par deux équations distinctes, par exemple l'égalité de leurs pentes et de leurs ordonnées à l'origine :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \Delta_M G}{\partial X} \right)_{X_1} = \left(\frac{\partial \Delta_M G}{\partial X} \right)_{X_2} \\ \Delta_M G(X_1) - X_1 \cdot \left(\frac{\partial \Delta_M G}{\partial X} \right)_{X_1} = \Delta_M G(X_2) - X_2 \cdot \left(\frac{\partial \Delta_M G}{\partial X} \right)_{X_2} \end{cases}$$

Les observations expérimentales sur le système sodium-sulfate-carbonate aboutissent ainsi à six équations sur l'enthalpie libre de mélange. La partie polynomiale du développement de Gougenheim représentant l'enthalpie libre d'excès doit atteindre au moins le degré cinq.

Si on résout ces conditions à partir des données expérimentales de (Shi 2002), on obtient la courbe d'enthalpie libre de mélange indiquée sur la Figure 5, représentée avec ses tangentes communes. On trouvera en annexe le code correspondant à cette résolution, interprétable à l'aide du logiciel libre Giac/XCas (Parisse et De Graeve 2010).

La Figure 6 illustre les compositions du sel à l'équilibre solide-liquide calculées en fonction des paramètres obtenus après application des théories des solutions solides. Les détails des calculs permettant d'obtenir ce schéma pourront être trouvés dans Prieto (2009). Le modèle diverge clairement de l'expérimental. Ajuster le modèle induirait un nombre encore supérieur de paramètres ajustables et ne semble pas pertinent.

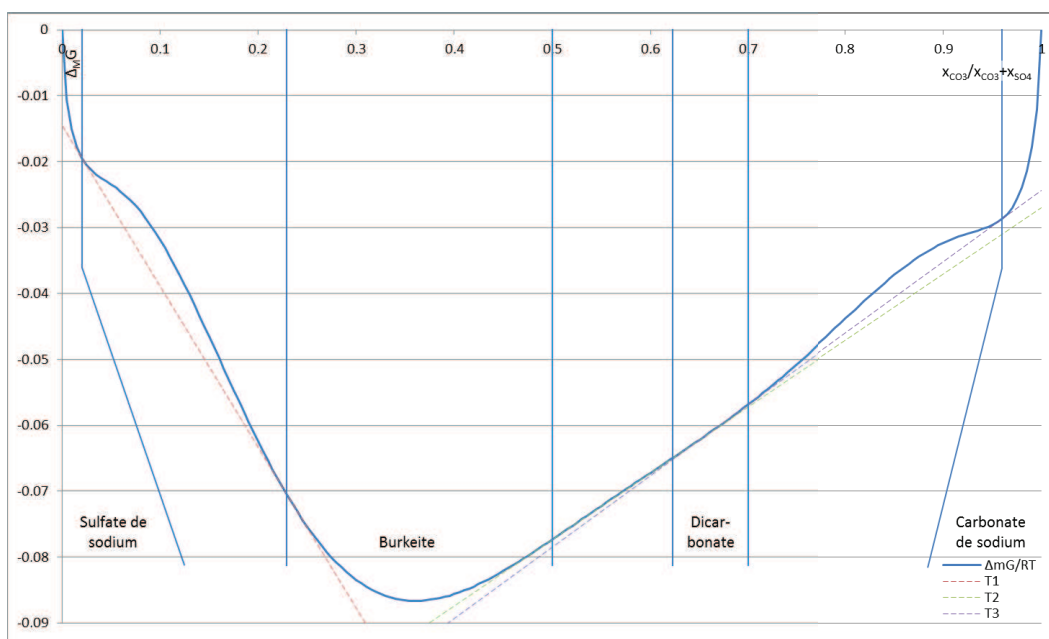


Figure 5. Enthalpie libre de mélange du sel sodium sulfate-carbonate en fonction du ratio d'anions carbonate dans le cristal (CO_3/CO_3+SO_4).

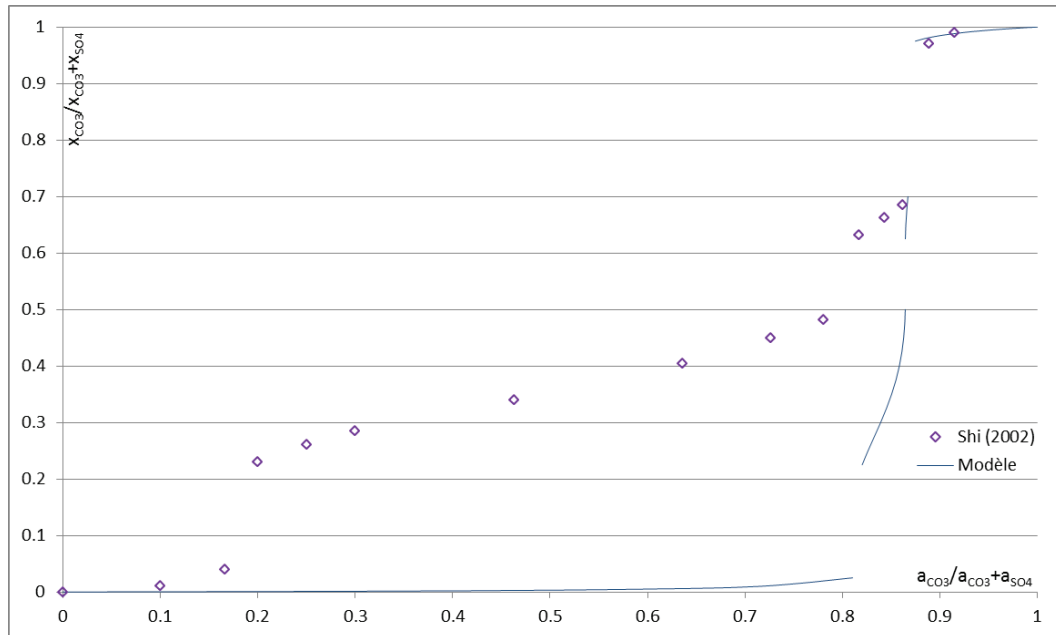
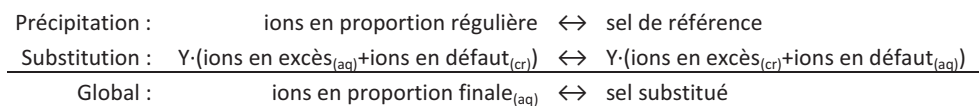


Figure 6. Ratio d'anion carbonate dans le cristal en fonction du ratio d'activité du carbonate dans la solution ($a_{CO_3}/a_{CO_3}+a_{SO_4}$). Comparaison modèle et expérimental.

Développement d'un nouveau modèle

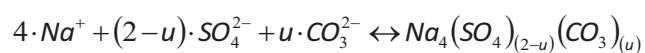
Rarement utilisé dans les sciences des solutions aqueuses, le concept de défaut ponctuel est la base de la chimie du solide, par exemple pour l'étude des alliages ou des semi-conducteurs (Kröger 1964).

On propose de décrire la burkeite comme un cristal régulier contenant des défauts ponctuels sous la forme de substitution d'anions. La précipitation est représentée par deux réactions : la première constitue la précipitation du cristal régulier, la seconde la substitution d'une partie des sites anioniques. L'équilibre thermodynamique de cristallisation est atteint lorsque les enthalpies libres de réaction des deux réactions sont nulles.



Précipitation du cristal de référence

L'équation de précipitation peut être écrite sous la forme suivante, le paramètre u restant à déterminer :



À l'équilibre, l'enthalpie libre de précipitation est nulle, on a :

$$\begin{aligned}
 IAP^{[u]} &= a_{Na^+(aq)}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}(aq)}^{(2-u)} \cdot a_{CO_3^{2-}(aq)}^{(u)} \\
 &= \exp \left(\frac{\mu_{Burk^{[u]}}^\circ - 4 \cdot \mu_{Na^+(aq)}^\circ - (2-u) \cdot \mu_{SO_4^{2-}(aq)}^\circ - u \cdot \mu_{CO_3^{2-}(aq)}^\circ}{RT} \right) \\
 &= K_s^{[u]}
 \end{aligned}$$

À l'équilibre de solubilité, le produit ionique $IAP^{[u]}$ est égal à la constante de solubilité du sel de référence $K_s^{[u]}$: les valeurs de $IAP^{[u]}$ sont égales pour tous les points expérimentaux. La valeur de u minimise l'écart entre les valeurs de $IAP^{[u]}$ des solutions à l'équilibre. La Figure 7 illustre l'évolution du coefficient de variation δ du produit ionique en fonction de u :

$$\delta(k) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_n \frac{(IAP^{[k]} - \overline{IAP^{[k]}})^2}{(\overline{IAP^{[k]}})^2}} \text{ avec } \overline{IAP^{[k]}} \text{ la moyenne d' } IAP^{[k]} \text{ sur les valeurs expérimentales.}$$

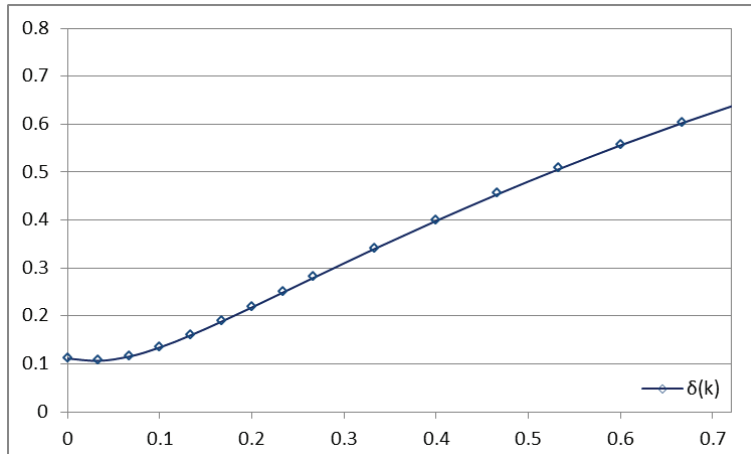


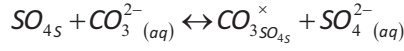
Figure 7. Coefficient de variation du produit ionique $\delta(k)$ en fonction de la proportion de carbonate k dans le sel de référence.

Le minimum est clairement différent de la valeur de 0.67 suggérée par la formule classique de la burkeite $Na_6(SO_4)_2CO_3$. La valeur de u est comprise entre 0 et 0.1. Une valeur différente de zéro induirait une structure cristalline de référence impliquant plus de vingt anions, ce qui est fortement improbable. On a donc $u = 0$.

Le sel de référence est un sulfate de sodium $Na_4(SO_4)_2$. À partir des valeurs expérimentales de (Shi 2002), son produit de solubilité à 115°C est évalué à $K_s = 1.80 \cdot 10^{-14}$.

Substitution du cristal de référence

En utilisant les notations introduites par Kröger (1964), l'équation de substitution s'écrit :



où SO_{4s} représente un site accessible à la substitution occupé par son ion régulier, le sulfate, et $CO_{3SO_{4s}}^{\times}$ le même site substitué par un carbonate, pour former un défaut ponctuel non chargé.

Cette réaction s'accompagne de l'enthalpie de substitution suivante, où v représente le nombre de sites substituables sur deux sites anioniques et Y le nombre de sites carbonate sur deux sites anioniques du cristal :

$$\begin{aligned}\Delta_s G &= \mu_{CO_{3SO_{4s}}^{\times}} - \mu_{SO_{4s}} + \mu_{SO_4^{2-}(aq)} - \mu_{CO_3^{2-}(aq)} \\ &= \mu_{CO_{3SO_{4s}}^{\times}}^{\circ} - \mu_{SO_{4s}}^{\circ} + \mu_{SO_4^{2-}(aq)}^{\circ} - \mu_{CO_3^{2-}(aq)}^{\circ} \\ &\quad + RT \ln \left(\frac{Y}{v} \right) - RT \ln \left(\frac{v-Y}{v} \right) + RT \ln \left(\frac{a_{SO_4^{2-}(aq)}}{a_{CO_3^{2-}(aq)}} \right) \\ &= \Delta_s G^{\circ} + RT \cdot \left(\ln \left(\frac{Y}{v-Y} \right) + \ln \left(\frac{a_{SO_4^{2-}(aq)}}{a_{CO_3^{2-}(aq)}} \right) \right) \\ \Delta_s G^{\circ} &= \mu_{CO_{3SO_{4s}}^{\times}}^{\circ} - \mu_{SO_{4s}}^{\circ} + \mu_{SO_4^{2-}(aq)}^{\circ} - \mu_{CO_3^{2-}(aq)}^{\circ}\end{aligned}$$

La littérature ne fournit pas de valeur permettant de calculer le paramètre $\Delta_s G^{\circ}$, qui sera ajusté sur les points expérimentaux. La proportion v de sites anioniques substituables minimise l'erreur optimisée η sur la proportion de carbonate Y dans le cristal :

$$\eta(m) = \min_p \sqrt{\frac{1}{n} \sum_n (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{mod}}(m, p))^2}$$

avec :

- Y : nombre de sites carbonate sur une base de deux dans le cristal substitué,
- Y_{exp} : valeur expérimentale,
- $Y_{\text{mod}}(m, p) = Y \mid \text{tel que } [\Delta_s G_{(v=m, \Delta_s G^{\circ}=p)}(Y) = 0]$, c'est-à-dire Y_{mod} est la valeur de Y fournie par le modèle, en fonction du nombre de sites substituables m et en utilisant la valeur p pour $\Delta_s G^{\circ}$. Y_{mod} est recalculé en annulant l'enthalpie libre de réaction $\Delta_s G$.

Le minimum de la fonction η correspond à la valeur de $v = m$ et $\Delta_s G^{\circ} = p$, où la valeur de p est calculée pour minimiser l'erreur quadratique du modèle sur Y .

La Figure 8 représente l'erreur quadratique optimisée η en fonction de m . Le minimum d'erreur correspond à une valeur très proche de un, ce qui correspond à la présence d'un site substituable sur deux sites anioniques. À partir des valeurs expérimentales de (Shi 2002), la valeur à 115°C de $\Delta_s G^\circ$ correspondant à $\nu = 1$ est de $-0.72 \cdot RT$.

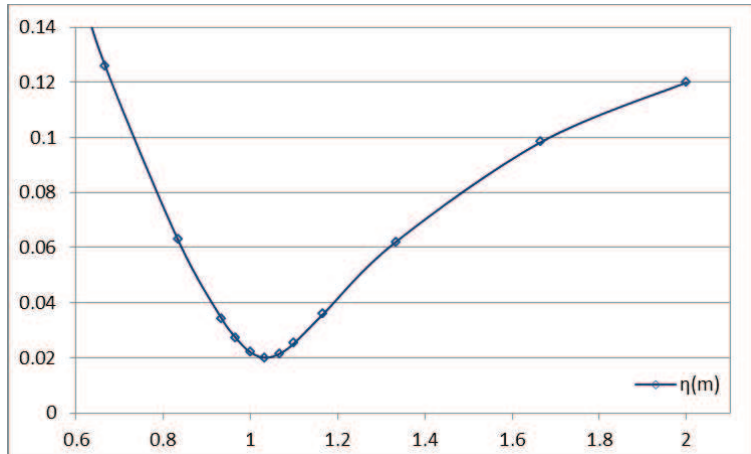
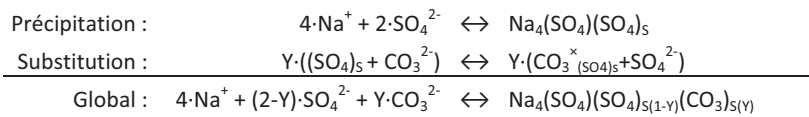


Figure 8. Erreur quadratique minimale sur Y en fonction de m .

Récapitulatif



L'équilibre est déterminé par l'annulation des énergies libres de réaction des deux réactions en jeu, avec pour paramètres K_s et $\Delta_s G^\circ$ et pour variables Y et une quantité de cristal précipité dont découlent les activités :

$$\begin{cases} \frac{\Delta_p G}{RT} = \ln(K_s) - \ln \left(a_{\text{Na}^+ (aq)}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-} (aq)}^2 \right) = 0 \\ \frac{\Delta_s G}{RT} = \frac{\Delta_s G^\circ}{RT} + \ln \left(\frac{Y}{1-Y} \right) + \ln \left(\frac{a_{\text{SO}_4^{2-} (aq)}}{a_{\text{CO}_3^{2-} (aq)}} \right) = 0 \end{cases}$$

La Figure 9 reproduit la comparaison entre les valeurs expérimentales et modèles pour la concentration en sodium en solution et la proportion de carbonate dans le cristal à l'équilibre et illustre une bonne adéquation entre les valeurs modèles et expérimentales.

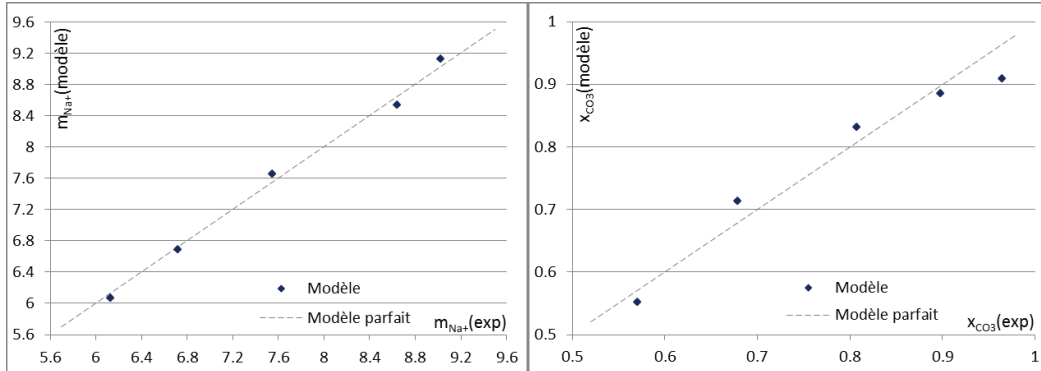


Figure 9. Comparaison entre le modèle (ordonnées) et les valeurs expérimentales (abscisses) d'équilibre solide-liquide de la burkeite. À gauche, concentration en sodium à l'équilibre (mol/kg_{eau}) ; à droite, Y . Données expérimentales de (Shi 2002).

Qualité du modèle

Le modèle construit comporte deux paramètres ajustables, K_s et $\Delta_s G^\circ$. Il permet de reproduire les valeurs expérimentales à un niveau de confiance supérieur à 95% (test de Fischer, Table 6). La Table 6 reprend les modèles significatifs publiés jusqu'ici, de composition de sel constante et de Bialik et al. (2007), et indique leur ratio de Fischer, comparé à la référence à 95% ; la Figure 10 illustre les résultats sur la concentration des solutions à l'équilibre. Afin de prendre en compte le modèle de spéciation utilisé ici, les paramètres de chaque modèle ont été recalculés de manière à minimiser l'erreur quadratique sur la concentration en sodium à l'équilibre.

On observe que le modèle de composition constante ne permet pas de reproduire les données expérimentales. À la fois le travail de Bialik et al. (2007) et le nôtre permettent de les reproduire. Avec le même nombre de paramètres, le modèle développé ici permet de calculer à la fois le taux de substitution dans le cristal et la concentration en solution à l'équilibre quand le modèle de Bialik et al. indique uniquement le second résultat.

Table 6. Comparaison des capacités des principaux modèles existants à reproduire les valeurs expérimentales de précipitation de la burkeite.

	Nombre de paramètres	Valeur des paramètres	Nombre de points expérimentaux	Test F pour m_{Na^+}	Test F pour Y	Limite supérieure de la distribution F à un niveau de confiance de 95% ^(c)	σ
Composition constante	1	$K_s=8.13 \cdot 10^{-20}$	5	1.29		7.71	0.094
Bialik et al. (2007)	2 ^(a)	$\alpha_2=4.54 \cdot 10^{-20}$ $\alpha_1=1.49 \cdot 10^{-18}$	4	85		19	0.012
Ce modèle	2 ^(b)		5	255	24.2	9.55	0.011

^(a) seule la concentration à l'équilibre est calculée, Y est supposé connu

^(b) total de 2 paramètres ajustables pour le calcul de Y et m_{Na^+}

^(c) par exemple (Perry et Green 1997, p. 3–77)

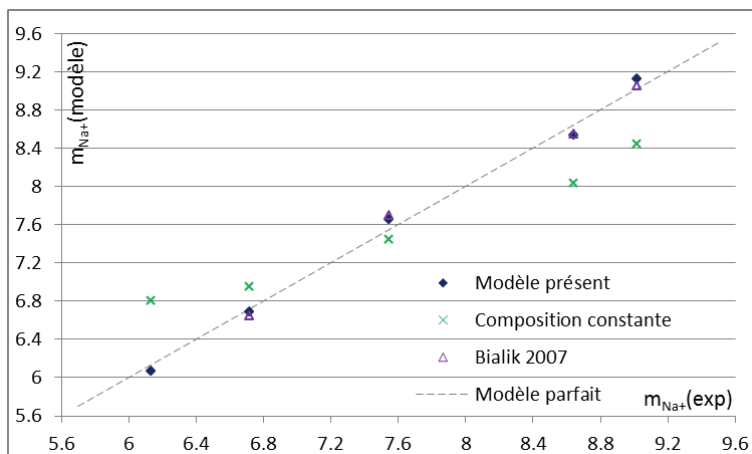


Figure 10. Comparaison des modèles à la reproduction de la concentration en sodium à l'équilibre. En ordonnées, les valeurs modèles, en abscisse l'expérimental (mol_{Na^+}/kg_{eau}).

L'apport de la cristallographie

Giuseppetti et al. (1988) ont réalisé une observation du cristal de burkeite par diffraction aux rayons X et en déduisent une description de sa maille unitaire. La maille comporte deux sites anioniques distincts en proportions identiques, le premier est systématiquement occupé par un sulfate, le deuxième loge indifféremment un sulfate ou un carbonate. Cette observation physique du sel est en parfait accord avec le modèle issu de l'étude thermochimique de l'équilibre solide-liquide de la cristallisation.

1.4.4 Le cas du dicarbonate

Ce sel, de composition proche de $Na_6(CO_3)_2SO_4$, a été mis en évidence dernièrement par Shi et Rousseau (2003), même si, a posteriori, son existence est suggérée plus tôt, par exemple par des résultats inexplicables de Green et Frattali (1946). Shi et Rousseau observent que ce sel précipite dans une fenêtre très étroite, lorsque le ratio d'anion carbonate dans le système sodium-carbonate-sulfate est compris entre 0.83 et 0.89. Bayuadri et al. (2006) soumettent ce sel à une série de perturbations physico-chimiques et observent sa stabilité. Ils suggèrent que le dicarbonate n'est pas un composé métastable.

La fenêtre de cristallisation étant étroite, nous avons accès à uniquement trois valeurs expérimentales d'équilibre du sel en solution (Shi 2002). L'étude de la solubilité du dicarbonate ne pourra pas être très approfondie. Nous proposons ici un modèle très simple supposant une composition constante du cristal en $Na_6(CO_3)_2SO_4$, avant d'observer la curiosité de la symétrie de ce sel avec la burkeite.

Modèle de composition constante

Si on suppose le dicarbonate décrit par (Shi et Rousseau 2003; Bayuadri et al. 2006) comme étant de composition constante $\text{Na}_6(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4$, on calcule sa constante de solubilité $K_s = 8.13 \cdot 10^{-20}$ à 115°C à partir des valeurs expérimentales de (Shi 2002). Ce modèle sera utilisé dans la suite de notre travail.

Le modèle de défaut ponctuel

Le nombre de valeurs expérimentales accessibles ne permet pas de justifier les résultats décrits ici. Ceux-ci nous semblent cependant suffisamment curieux et pertinents pour être détaillés.

On décrit le dicarbonate comme un cristal régulier dont certains sites sont substitués, de manière identique à la burkeite.

Le sel de référence $\text{Na}_6(\text{CO}_3)_{(2-u)}(\text{SO}_4)_u$ est déterminé par la valeur de u qui minimise l'écart entre les produits ioniques. La Figure 11 illustre l'évolution du coefficient de variation δ en fonction de u .

La valeur de u est comprise entre 1.2 et 2. Si on suppose dans un premier temps que $u = 1.5$, le cristal contiendrait 1.5 site carbonate potentiellement substituable sur deux sites anioniques. On étudie alors l'erreur quadratique induite sur le taux de carbonate dans le sel en fonction du nombre de sites réellement substituables v ($0 \leq v \leq 1.5$). La Figure 12 représente en pointillés l'évolution de l'erreur optimisée η en fonction de m . La courbe ne montre pas de minimum, mais décroît continuellement avec les valeurs de m croissantes. Cette tendance indique un nombre de sites substituables supérieurs aux nombres de sites potentiellement accessibles, soit $v > 1.5$. Pour rendre ce choix possible, u doit également être supérieur à 1.5. Si on calcule à nouveau l'erreur quadratique optimisée η avec $u = 2$ (Figure 12, courbe en trait continu), un minimum se distingue très nettement aux environs de 1. Cette situation est la symétrique du cas de la burkeite et suggère l'existence d'un cristal identique à celui de la burkeite, dont les rôles des anions dans la maille seraient inversés.

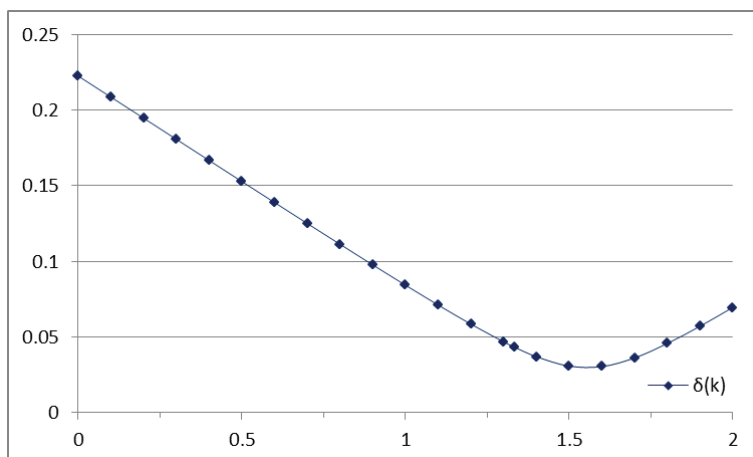


Figure 11. Coefficient de variation du produit ionique $\delta(k)$ du dicarbonate en fonction du ratio de carbonate k dans le cristal.

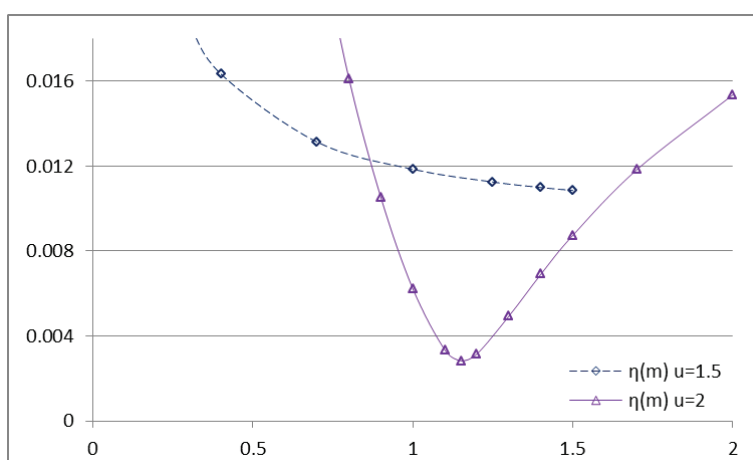


Figure 12. Erreur quadratique optimisée $\eta(m)$ du taux de carbonate dans le cristal en fonction du nombre de sites substituables.

1.4.5 Confrontation des données de Shi (2002) avec la littérature

L'analyse

À partir des modèles définis précédemment, on détermine les solubilités dans le système sodium carbonate-sodium sulfate (Figure 13).

Si on ajoute à cette figure les points expérimentaux de Shi (2002) pour le carbonate de sodium et la courbe d'équilibre qui en découle (Figure 13 courbe pointillée fine), on observe un écart significatif entre les valeurs de Shi et les valeurs reconnues comme référence de (Stephen et Stephen 1963) (courbe pointillée épaisse).

De la même manière, la prolongation de la courbe d'équilibre de la burkeite, au lieu de croiser celle du sulfate de sodium, reste nettement en deçà.

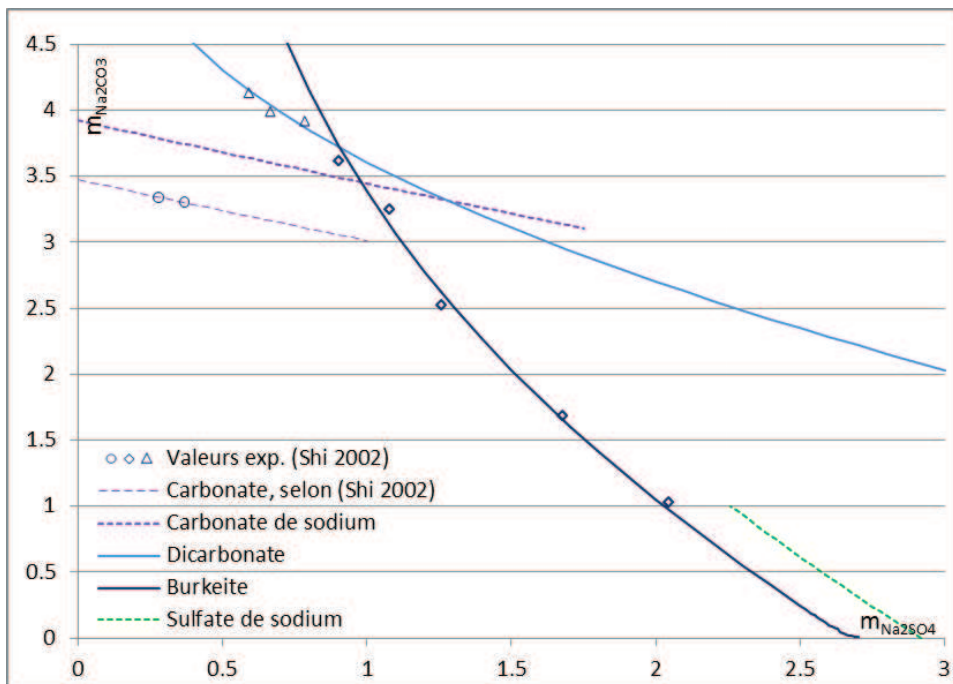


Figure 13. Solubilité dans le système sodium-sulfate-carbonate, données brutes. En abscisse, concentration en sulfate de sodium (mol/kg_{eau}), en ordonnée, concentration en carbonate de sodium (mol/kg_{eau}). Les constantes de solubilité utilisées pour les courbes du carbonate de sodium et du sulfate de sodium sont issues de la littérature (Stephen et Stephen 1963).

Le protocole expérimental d'obtention de l'équilibre par évaporation du solvant ne permet pas d'expliquer cet écart, car une sursaturation résiduelle en fin d'expérience aurait l'effet inverse d'obtenir des concentrations à l'équilibre supérieures aux valeurs de référence. Nous n'avons pas pu déterminer d'où proviennent ces écarts.

Notre proposition de correction

L'écart relatif des valeurs de concentration à saturation de Shi avec la littérature est identique pour le carbonate de sodium ($3.86/3.47 = 1.11$, voir Figure 13) et le sulfate de sodium ($2.94/2.67 = 1.10$). On propose d'augmenter toutes les concentrations publiées par Shi (2002) d'un facteur 1.1, afin de les réconcilier avec la littérature. Cette solution est choisie faute de mieux, et nous semble plus acceptable que d'ignorer l'écart introduit par le protocole de Shi.

La Figure 14 reprend les courbes de solubilité dans les solutions de sodium-sulfate-carbonate après cette correction, elles servent de base à l'analyse suivante.

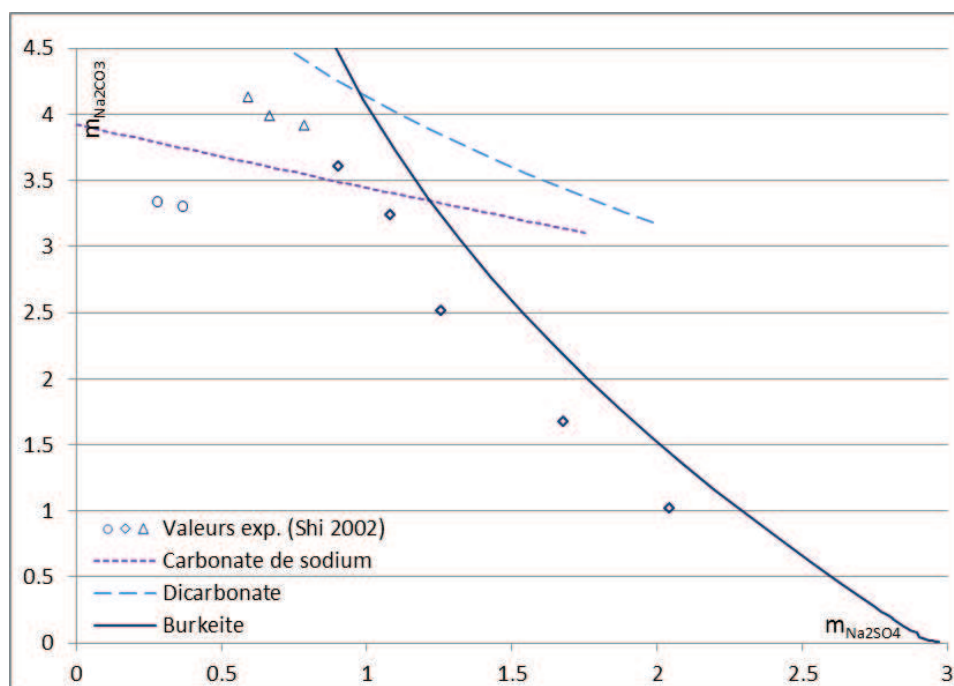


Figure 14. Solubilité dans le système sodium-sulfate-carbonate, données corrigées. En abscisse, concentration en sulfate de sodium ($\text{mol/kg}_{\text{eau}}$), en ordonnée, concentration en carbonate de sodium ($\text{mol/kg}_{\text{eau}}$).

1.4.6 Analyse des modèles de solubilité

Les Figure 13 et Figure 14 ci-dessus reprennent les courbes de solubilité dans les solutions de sodium sulfate et carbonate, avant et après correction des valeurs publiées par Shi (2002).

Plusieurs points sont remarquables :

- La transition entre la burkeite et le dicarbonate se situe à la même composition (ratio carbonate-sulfate) de solution qu'observée expérimentalement.
- La courbe de solubilité du dicarbonate est située « au-dessus » de celles du carbonate de sodium et de la burkeite. Cette observation indique que le dicarbonate n'est pas une espèce thermodynamiquement stable comme suggéré par Bayuadri et al. (2006),

mais bien une espèce intermédiaire, métastable, de précipitation. La loi d'Ostwald, qui indique que dans une solution sursaturée, le composé le moins stable a tendance à précipiter en premier, explique l'apparition de ce sel lors de l'utilisation de la méthode expérimentale de cristallisation à partir d'une solution claire. La sortie de l'équilibre métastable du système semblant être extrêmement lente, (Shi et Rousseau 2003; Bayuadri et al. 2006) observeront un système paraissant à l'équilibre malgré une enthalpie libre non minimale.

- Après correction, la courbe de solubilité de la burkeite se confond avec celle du sulfate de sodium. Cette observation est logiquement validée par le développement du modèle de la burkeite, dont la première équation est équivalente à l'utilisation d'une constante de solubilité du sulfate de sodium.

1.4.7 Sels de calcium

Le procédé de régénération kraft met en jeu l'hydroxyde de calcium, ou chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$, et le carbonate de calcium. Leurs solubilités ont été évaluées à respectivement 0.0104 (Perry et Green 1997) et 0.0019 mol/kg_{eau} (Plummer et Busenberg 1982) à 100°C. Leur présence sera négligée par rapport aux sels de sodium à des concentrations de plusieurs moles par kilogramme d'eau.

1.4.8 Récapitulatif des modèles de solubilité dans les liqueurs papetières

Les équilibres solide-liquide dans les liqueurs papetières sont décrits par les équations suivantes :

- Carbonate de sodium : $\ln(K_{s350K}) = -12.7$, dépendance de Van't Hoff en température : $\Delta_p H^\circ = 25 \text{ kJ/mol}$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta_p G}{RT} = \ln(K_s) - \ln \left(a_{\text{Na}^+_{(aq)}}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}}^2 \right) = 0 \\ \text{Burkeite : } \frac{\Delta_s G}{RT} = \frac{\Delta_s G^\circ}{RT} + \ln \left(\frac{Y}{1-Y} \right) + \ln \left(\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}}} \right) = 0 \end{array} \right.$$

$\ln(K_{s350K}) = -14.05$, dépendance de Van't Hoff en température : $\Delta_p H^\circ = 39.0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_s G^\circ = -0.72RT$.

- Dicarbonate : cette espèce est un intermédiaire de précipitation et n'est pas présent à l'équilibre thermodynamique.
- Sulfate de sodium : cette espèce correspond au cas limite de la burkeite lorsque la concentration en carbonate est nulle.
- Sels de calcium : les fractions dissoutes de l'hydroxyde de calcium et du carbonate de calcium seront négligées.

Cette première partie nous permet d'appliquer les modèles de solution aqueuses aux solutions papetières, lorsque la fraction sèche ne contient pas de matière organique ou que cette dernière n'a pas d'impact sur les résultats recherchés. Ces premiers résultats sont mis à contribution dans la suite, lorsque la liqueur noire en tant que telle sera abordée.

Une analyse critique des modèles de précipitation de sels de sodium lors de la concentration des liqueurs a été réalisée et un modèle plus pertinent a été formulé dans le cas de la burkeite. Ce modèle a le triple avantage sur les modèles proposés précédemment d'être justifié par la théorie de la thermochimie, de prédire à la fois la composition du sel et sa concentration et de proposer des résultats plus en conformité avec les valeurs expérimentales. L'analyse des modèles de précipitation permet enfin de remettre en cause certains résultats indiqués précédemment dans la littérature.

Annexe à la Partie 1 : code XCas pour le modèle de solution solide

Ce code calcule les paramètres de solution solide à partir des points de contact des tangentes communes. Les tangentes communes sont mises en équation à partir de leur égalité en deux abscisses, 0 et 0.5.

Code

```
restart;; ClrGraph;; RT:=1;
a0; a1; a2; a3; a4; a5; a6:=0; a7:=0;

DGe:=x->x*(1-x)*(a0+a1*(1-2*x)+a2*(1-2*x)^2+a3*(1-2*x)^3+a4*(1-2*x)^4+a5*(1-2*x)^5+a6*(1-2*x)^6+a7*(1-2*x)^7)*RT;
DGmId:=x->(x*ln(x)+(1-x)*ln(1-x))*RT;;
DGm:=x->DGe(x)+DGmId(x);

Dr:=x->function_diff(DGm)(x);
Tang1:=[w,x1]->Dr(x1)*(w-x1)+DGm(x1);
TangEn(x2):=x->Tang1(x,x2);

x01:=0.03; x02:=0.225;
x21:=0.5; x22:=0.62;
x31:=0.7; x32:=0.97;

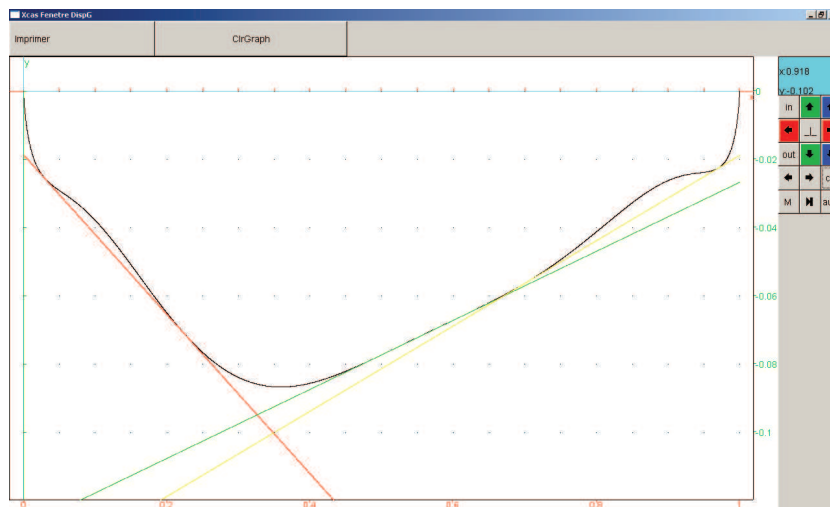
eq11:=TangEn(x01)(0)-TangEn(x02)(0);
eq12:=TangEn(x01)(0.5)-TangEn(x02)(0.5);
eq21:=TangEn(x21)(0)-TangEn(x22)(0);
eq22:=TangEn(x21)(0.5)-TangEn(x22)(0.5);
eq31:=TangEn(x31)(0)-TangEn(x32)(0);
eq32:=TangEn(x31)(0.5)-TangEn(x32)(0.5);

[a0,a1,a2,a3,a4,a5]:=resoudre_numerique([eq11,eq12,eq21,eq22,eq31,eq32],[a0,a1,a2,a3,a4,a5]);
plot([DGm(t),TangEn(x01)(t),TangEn(x21)(t),TangEn(x31)(t)],t=0..1,xstep=.0001);
```

Résultats obtenus

```
[a0,a1,a2,a3,a4,a5] =
[2.46331999143, -0.202203403797, 0.517304761793, 0.255280641814, 0.12541564432, -0.102285271205]
```

Illustration graphique



Partie 2 : Propriétés des liqueurs papetières.

Cette partie s'attachera à décrire les propriétés physico-chimiques des liqueurs papetières. Les propriétés communes aux liqueurs du procédé kraft seront abordées mais c'est essentiellement dans le cas des liqueurs noires que les expressions suivantes seront utilisées.

Comme pour le reste de ce document, l'intégralité des formules est exprimée en unités SI (pour le détail de ces unités, voir par exemple le récapitulatif des notations) ; lorsqu'explicitement indiqué, des unités usuelles sont parfois utilisées dans les illustrations.

2.1 Propriétés de l'eau

Les propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur sont déterminées à partir des formules recommandées par l'IAPWS dans la formulation industrielle de 1997 (Wagner et al. 2000). La référence d'enthalpie spécifique sera déplacée à 25°C, 1 bar :

$$h_{eau}(P,T) = h_{IF97}(P,T) - h_{IF97}(10^5, 298.15)$$

La viscosité et la conductivité thermique de l'eau et de la vapeur sont déterminées à partir des recommandations de l'IAPWS de 1985 (White et Sengers 1995a, 1995b).

2.2 Grandeurs chimiques caractéristiques

Les teneurs en réactifs nécessaires à la cuisson du bois, essentiellement les ions OH^- et HS^- , sont des paramètres essentiels des liqueurs. L'habitude a été prise de travailler en considérant que l'ion sulfure ne s'hydrate pas et reste sous la forme S^{2-} , et les grandeurs suivantes ont été définies, exprimées habituellement en équivalents Na_2O ou NaOH (en nombre de moles, $1 \cdot \text{Na}_2\text{O} = 2 \cdot \text{NaOH} = 1 \cdot \text{Na}_2\text{S} = 1 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) :

- Alkali Total Titrable (Total Titrable Alkali) : $\text{TTA} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$,
- Alkali Actif (Active Alkali) : $\text{AA} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$,
- Alkali Effectif (Effective Alkali) : $\text{EA} = \text{NaOH} + 1/2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$,
- Sulfidité (Sulphidity) : $\text{Su} = \text{Na}_2\text{S} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})$,
- Causticité (Causticity) : $\text{CE} = \text{NaOH} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$.

La Partie 1 indique que le sulfure était intégralement hydraté en solution. Une mole de sulfure S^{2-} correspond en réalité à une mole d'hydrosulfure HS^- et une mole d'hydroxyde OH^- . À partir de cette observation, et exprimées en moles équivalent par kilogramme d'eau, les formules classiquement utilisées sont corrigées en :

$$\left\{ \begin{array}{l} TTA = m_{NaOH} + m_{NaHS} + 2 \cdot m_{Na_2CO_3} \\ AA = m_{NaOH} + m_{NaHS} \\ EA = m_{NaOH} \\ Su = 2 \cdot m_{NaHS} / (m_{NaOH} + m_{NaHS}) \\ CE = \frac{m_{NaOH} - m_{NaHS}}{m_{NaOH} - m_{NaHS} + 2 \cdot m_{Na_2CO_3}} \end{array} \right.$$

On définit également la siccité S d'une liqueur comme sa fraction massique de matière sèche.

2.3 Composition des liqueurs

On considèrera les liqueurs papetières composées des éléments listés dans la Table 7. On négligera la présence des ions métalliques autres que le sodium (voir Partie 1), de l'azote organique (<0.1% du bois, Fengel et Wegener 1984, p. 213) et des autres espèces mineures. Pour les liqueurs du cycle de régénération suivant la chaudière (liqueurs verte et blanche), la fraction organique, brûlée à la chaudière, sera nulle. Les cendres éventuellement présentes dans le salin sont évacuées par décantation suite à la dissolution des éléments inorganiques.

Table 7. Liste des composés considérés lors de la modélisation de l'usine kraft.

Na ₂ CO ₃
Na ₂ SO ₄
NaOH
NaHS
NaCl
Na ₂ SO ₃
Na ₂ S ₂ O ₃
Na-organique
Polysaccharides dégradés
Lignine dégradée

2.4 Élévation de la température d'ébullition

La théorie

L'enthalpie libre d'un solvant dans un mélange est classiquement plus faible que celle du solvant pur ; l'ébullition du mélange est atteinte lorsque les enthalpies libres du solvant en mélange et en phase gazeuse sont égales. De l'égalité des enthalpies libres, en notant $\Delta_{vap}G$ l'enthalpie libre de vaporisation, dans le cas des solutions aqueuses, on tire :

$$\begin{aligned} \mu_{eau}^{\circ}(T) + RT \ln(a_{eau}) &= \mu_{vap}(T) \\ \ln(a_{eau}) &= \frac{\mu_{vap}(T) - \mu_{eau}^{\circ}(T)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G(T)}{RT} \end{aligned}$$

La dérivation de cette dernière équation par rapport à l'activité de l'eau puis l'application de l'équation de Gibbs-Helmholtz (Pitzer 1995, p. 41) aboutit à :

$$\frac{1}{a_{eau}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial(\Delta_{vap}G/T)}{\partial T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial a_{eau}} \right)$$

$$\frac{1}{a_{eau}} = \frac{-\Delta_{vap}H}{R \cdot T^2} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial a_{eau}} \right)$$

Si l'on considère que l'enthalpie de vaporisation de l'eau $\Delta_{vap}H$ varie peu entre la température d'évaporation du solvant pur T° et celle du solvant en solution (moins de 2.5% entre 100 et 120°C) et que l'on intègre la dernière équation en fonction de l'activité de l'eau, on obtient :

$$\ln(a_{eau}) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

Le cas des liqueurs noires

L'élévation du point d'ébullition BPR , différence entre la température d'ébullition de la liqueur et celle de l'eau, est un paramètre de fonctionnement essentiel de l'atelier d'évaporation des liqueurs noires. Des modèles empiriques pour l'estimer ont été développés (Grace et Malcom 1989, p. 483; Green et Hough 1992, p. 7; Tsingakis 1996; Adams 1997, p. 82; Gulichsen et Fogelholm 1999, p. B20), le plus utilisé étant probablement :

$$BPR = BPR_{50\%} \cdot \frac{S}{1-S}$$

où $BPR_{50\%}$, l'élévation de la température d'ébullition à 50% de siccité S , est considéré comme un paramètre expérimental. Ce modèle est valide pour une liqueur de siccité inférieure à 50%. La précipitation de sels de sodium à des taux de matière sèche plus élevés va ensuite modifier l'allure de la courbe d'élévation du point d'ébullition.

Si on applique le modèle thermodynamique développé dans la Partie 1 aux liqueurs étudiées par Bialik et al. (2009) et Bhargava et al. (2008), on obtient les résultats illustrés sur la Figure 15. On notera que pour les données de Bhargava et al. (2008), le ratio organique/inorganique dans la liqueur a été ajusté. Les inflexions de pente aux siccités de 40 à 50% sont dues à la précipitation de burkeite dans la liqueur.

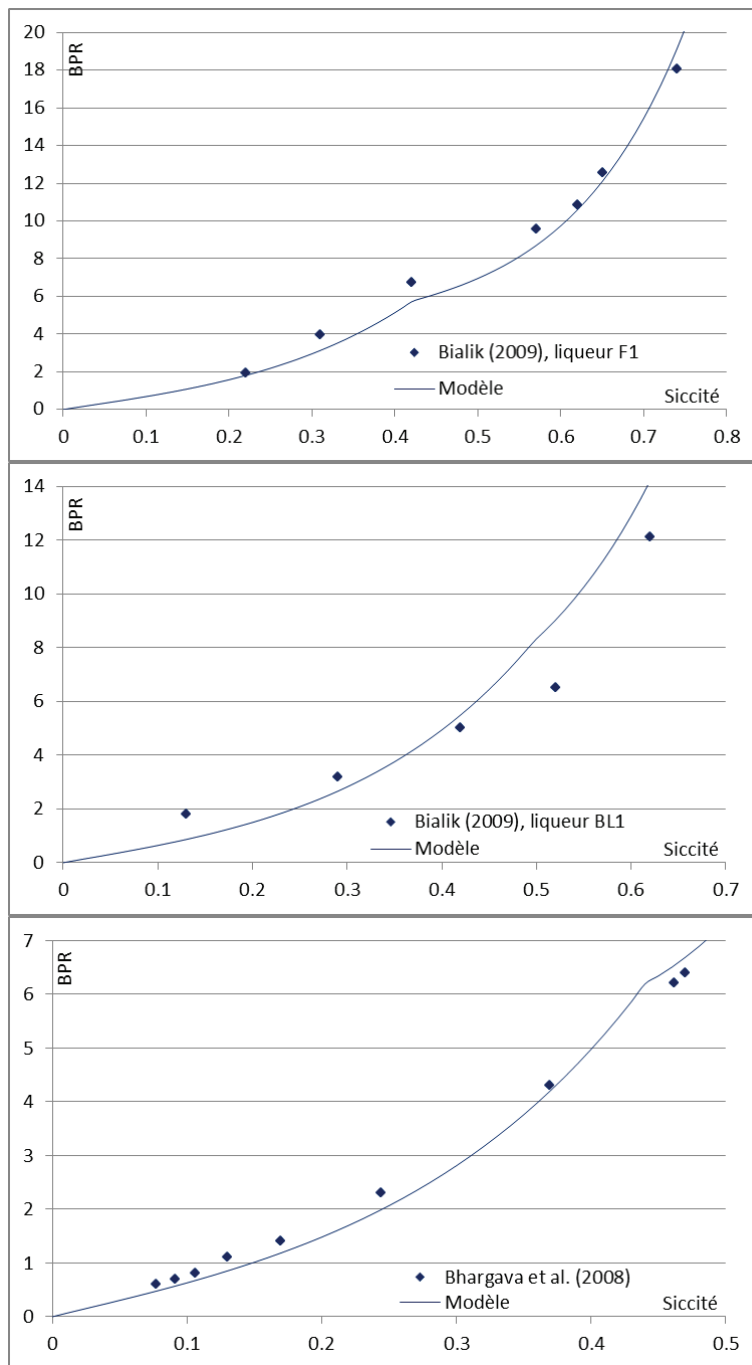


Figure 15. Élévation de la température d'ébullition en °C en fonction de la siccité de la liqueur.

2.5 Masse volumique

Si la masse volumique est une quantité usuelle, la thermodynamique travaille avec le volume massique V , inverse de la masse volumique, ou sur le volume d'une mole de mélange W . Le volume d'un mélange est représenté par la somme d'un terme idéal et d'un terme d'excès, ce dernier sous la forme d'une somme pondérée de dérivées de coefficients d'activité en fonction de la pression (Perry et Green 1997, p. 4–11) :

$$\begin{cases} W = W^{id} + W^E \\ W^E = RT \cdot \sum_i x_i \cdot \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial P} \right)_{T,x} \end{cases}$$

Les activités en solution selon le modèle de spéciation choisi ici sont indépendantes de la pression ; le terme de volume d'excès est nul. Le volume massique se limite à son terme idéal, chaque espèce apporte son volume partiel au mélange : $W = \sum x_i W_i$, où W_i représente le volume molaire en solution du composé i . Le volume massique $V_i = W_i/M_i$ étant plus classiquement utilisé, le volume massique du mélange peut être exprimé, en notant X_i la fraction massique de l'élément i dans le mélange, et où $\sum x_j M_j$ représente la masse molaire du mélange :

$$W = \sum x_i \cdot W_i = \sum x_i M_i \cdot \frac{W_i}{M_i} = \left[\sum x_j M_j \right] \cdot \sum \left[\frac{x_i M_i}{\sum x_j M_j} \cdot \frac{W_i}{M_i} \right]$$

$$V = \sum_i X_i \cdot V_i$$

Les volumes massiques V_i des composés ioniques sont déterminés en minimisant l'erreur quadratique moyenne σ par rapport aux valeurs expérimentales de masses volumiques en solution simple fournies par (Perry et Green 1997, p. 2–104–2–106). La fraction organique résultant de la dégradation du bois est modélisée par du glucose pour les résidus d'hydrates de carbone, la valeur du volume massique est déterminée à partir des valeurs expérimentales de Cerdeiriña et al. (1997) ; les produits de dégradation de la lignine sont représentés par des phénols (Origlia-Luster et al. 2003). Les résultats obtenus sont rassemblés dans la Table 8.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{1}{V_{exp}} - \frac{1}{V_{mod}} \right)^2}$$

Table 8. Masse volumique équivalente des espèces en solution (kg/m³).

	1/V	σ
Na ₂ CO ₃	7022	7.93
Na ₂ SO ₄	5092	3.06
NaOH	8209	10.8
NaCl	2797	2.16
NaHS	4299	3.34
Na ₂ SO ₃	6646	2.51
Na ₂ S ₂ O ₃	3491	7.39
Glucose	1573	11.9
Phénol	1010	

Le résultat du modèle, appliqué aux compositions de liqueurs types de (Bhargava et al. 2008; Bialik et al. 2009), et comparé aux masses volumiques mesurées par Zaman et al. (1994), est illustré sur la Figure 16. On trouvera également sur la figure la corrélation proposée par Adams (1997, p. 87) : $1/V = 997 + 649 \cdot S$.

On observe que le modèle proposé permet la reproduction des valeurs expérimentales sans l'utilisation de paramètre ajustable, la valeur à 100% de siccité mise à part, la forme de la courbe étant plus fidèle que la corrélation (Adams 1997, p. 87) fréquemment utilisée.

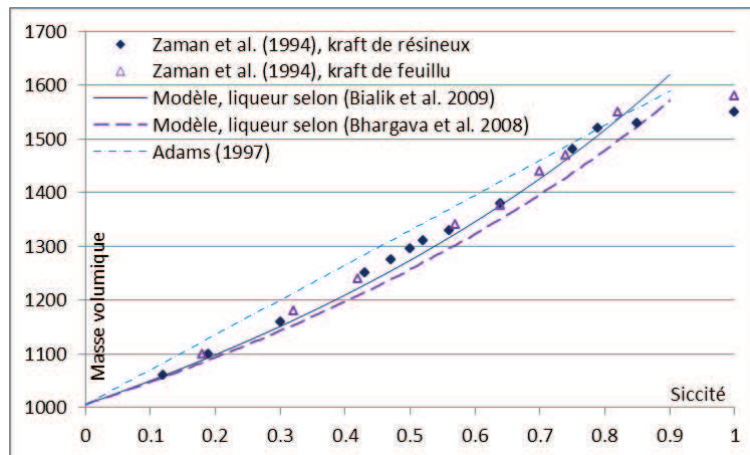


Figure 16. Masse volumique de la liqueur noire (kg/m³) en fonction de sa siccité.

2.6 Enthalpie de mélange, enthalpie et capacité thermique massique

La théorie

Comme les autres propriétés thermodynamiques, l'enthalpie de mélange est représentée par l'addition d'un terme idéal et d'un terme d'excès. Le terme d'excès est fonction des dérivées des coefficients d'activité des espèces présentes en fonction de la température (Perry et Green 1997, p. 4–11) :

$$\begin{cases} h_{\text{mélange}} = h^{ld} + h^E \\ h^E = -R \cdot T^2 \cdot \sum_i x_i \cdot \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_{P,x} \end{cases}$$

Le choix a été fait précédemment de négliger la variation des paramètres d'interaction du modèle e-NRTL en fonction de la température. Par conséquent, la dérivée des coefficients d'activité en fonction de la température dépend uniquement de la contribution des interactions de longue portée, liée au terme Pitzer-Debye-Hückel.

Le cas de la liqueur noire

Le modèle théorique

Si on compare l'enthalpie de mélange obtenue par le modèle pour les compositions de liqueur de (Bhargava et al. 2008; Bialik et al. 2009) aux uniques valeurs expérimentales disponibles à notre connaissance (Stoy et Fricke 1994, valeurs lissées : les données expérimentales brutes ne sont pas disponibles, y compris dans la thèse originale (Stoy 1992)), on obtient les résultats illustrés sur la Figure 17.

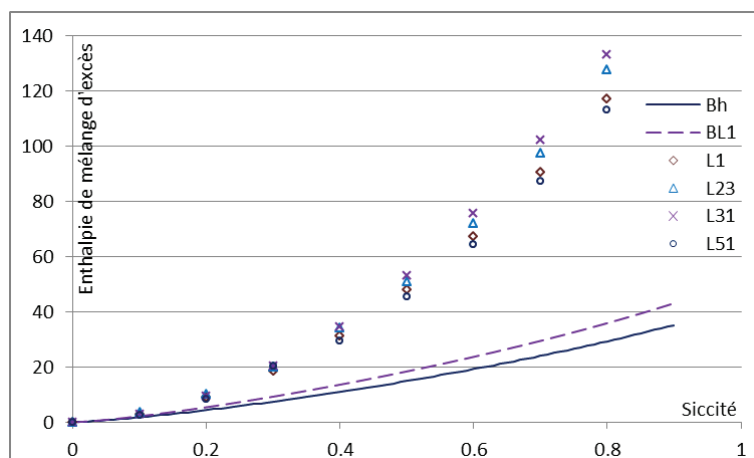


Figure 17. Enthalpie de mélange d'excès en kJ/kg de liqueur noire en fonction de la siccité à 80°C. Bh : modèle selon la composition de Bhargava (2008), BL1 : idem, Bialik (2009), L1 à L51 : expérimental (Stoy et Fricke 1994).

Si l'on considère les valeurs expérimentales fiables, le modèle thermodynamique fournit des valeurs d'enthalpie de mélange sous-estimées jusqu'à environ 75%.

L'enthalpie spécifique de la liqueur intervient dans les modèles de procédé essentiellement lors de sa concentration, où l'enthalpie de mélange représente moins 1% de l'énergie d'évaporation (concentration de 15 à 80%).

Le modèle retenu

Devant l'imperfection du modèle théorique et la faible part de l'enthalpie d'excès dans l'énergie de la concentration, on retiendra un modèle empirique, basé sur l'intégration de la capacité thermique massique de la liqueur à partir d'une isotherme de référence (Adams 1997, p. 90). La notation H se reporte à l'enthalpie spécifique en $\text{J/kg}_{\text{liqueur noire}}$; on conservera la notation h pour les valeurs en J/kg_{eau} .

$$H(S, T) - H(S, T^{**}) = \int_{T^{**}}^T Cp(S, T) \cdot dT$$

$$\begin{cases} Cp = (1 - S) \cdot Cp_{\text{eau}} + S \cdot Cp_s + Cp^E \\ Cp_s = 463 + 4.47 \cdot T \\ Cp^E = (12851 - 29 \cdot T) \cdot (1 - S) \cdot S^{3.2} \end{cases}$$

Où Cp représente la capacité thermique massique, le terme pour la liqueur étant composé des contributions de l'eau, de la matière sèche et du terme d'excès.

L'isotherme de référence $H(S, T^{**} = 80^\circ\text{C})$ est déterminée à partir des valeurs de Stoy et Fricke (1994) pour la liqueur L31, sous la forme d'un polynôme de second degré, avec une erreur quadratique moyenne inférieure à 0.05% sur les valeurs lissées :

$$\begin{cases} H(S, 80^\circ\text{C}) = S \cdot H_s(S, 80^\circ\text{C}) + (1 - S) \cdot H_{\text{eau}}(80^\circ\text{C}) \\ H_s(S, 80^\circ\text{C}) = 7340 + 198000 \cdot S \end{cases}$$

La référence de température choisie dans ce travail étant 25°C (298.15 K), à partir des données précédentes, l'isotherme correspondante est calculée à :

$$\begin{cases} H(S, 25^\circ\text{C}) = S \cdot H_s(S, 25^\circ\text{C}) + (1 - S) \cdot H_{\text{eau}}(25^\circ\text{C}) \\ H_s(S, 25^\circ\text{C}) = -99725 + 173567 \cdot S \end{cases}$$

On a donc :

$$H(S, T) = H(S, 25^\circ\text{C}) + \int_{298.15\text{K}}^T Cp(S, T) \cdot dT$$

Le diagramme enthalpie spécifique-siccité-température correspondant est illustré sur la Figure 18.

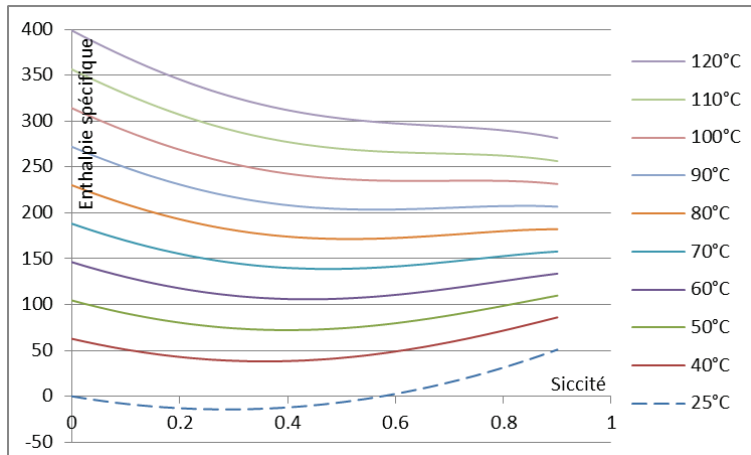


Figure 18. Diagramme de l'enthalpie spécifique (kJ/kg_{liqueur noire}) en fonction de la siccité de la liqueur noire pour différentes valeurs de température.

2.7 Conductivité thermique

On utilisera la formule de conductivité thermique k proposée par Harvin et Brown (1956) pour les liqueurs noires ; Ramamurthy et al. (1993) l'ont vérifiée et ont étendu la plage de validité aux siccités de liqueurs jusqu'à 80%.

$$k = 0.00144 \cdot T - 0.335 \cdot S + 0.19$$

2.8 Viscosité

La viscosité dynamique μ (on prendra soin de ne pas confondre avec la notation μ identique pour l'enthalpie libre) des liqueurs dépend de nombreux paramètres, certains bien définis, tels la température et la concentration, d'autres plus difficiles à décrire, tels l'espèce de bois utilisé, les conditions de cuisson et de traitement de la liqueur... Pour ces raisons, lorsqu'un modèle est disponible pour la liqueur utilisée, il est conseillé de l'utiliser. Nous choisissons l'expression suivante pour les liqueurs noires (Adams 1997, p. 71), issue de très nombreuses valeurs expérimentales obtenues dans des conditions variées, valide pour des faibles degrés de cisaillement, les liqueurs noires étant classiquement rhéofluidifiantes.

$$\log_{10} \left(\frac{\mu_{LN}}{\mu_{eau}} \right) = \frac{\frac{S \cdot T^*}{T}}{0.679 - 0.656 \cdot \frac{S \cdot T^*}{T}}, \quad T^* = 373 \text{ K.}$$

Cette partie a présenté les bases thermodynamiques à partir desquelles seront calculés les équilibres thermochimiques du procédé. Un modèle cohérent a été proposé pour représenter la précipitation des sels dans les liqueurs. Une bibliothèque rassemblant les propriétés des liqueurs a été montée. Ce travail préparatoire sera utilisé pour la modélisation des procédés eux-mêmes dans les chapitres suivants.

Chapitre 2. La modélisation des procédés de régénération.

Ce deuxième chapitre est destiné à approfondir la compréhension des procédés en jeu lors de la régénération des liqueurs, et à évaluer ou réévaluer des paramètres de fonctionnement par une approche théorique. On se concentrera, successivement, sur l'évaporation des liqueurs noires, leur combustion et la boucle du calcium.

Partie 3 : La concentration des liqueurs noires.

3.1 Introduction

Après la cuisson du bois, une fois séparée de la pâte, la liqueur noire a une siccité d'environ 15%, trop faible pour être brûlée à la chaudière. L'atelier d'évaporation a pour rôle de fournir une liqueur de concentration maximale, en consommant un minimum d'énergie, apportée sous forme de vapeur. Les concentrations des liqueurs évaporées sont aujourd'hui de 65 à 80% (Empie 2009).

Dans un évaporateur isolé, un kilogramme de vapeur permettra l'évaporation d'environ un kilogramme de liqueur. La vapeur produite contient une enthalpie importante qui peut être libérée par condensation. Les trains d'évaporateurs utilisent l'idée de condenser la vapeur produite par un effet dans l'effet suivant, permettant une évaporation globale de plusieurs kilogrammes de liqueur à partir d'un seul kilogramme de vapeur vive. Ce rapport massique de liqueur évaporée par quantité de vapeur vive consommée est appelé économie de vapeur (steam economy). Afin de maximiser les différences de température entre la vapeur et la liqueur dans les effets successifs, les trains d'évaporateurs papetiers sont à contre-courant. On trouvera un exemple de train d'évaporateur industriel sur la Figure 19.

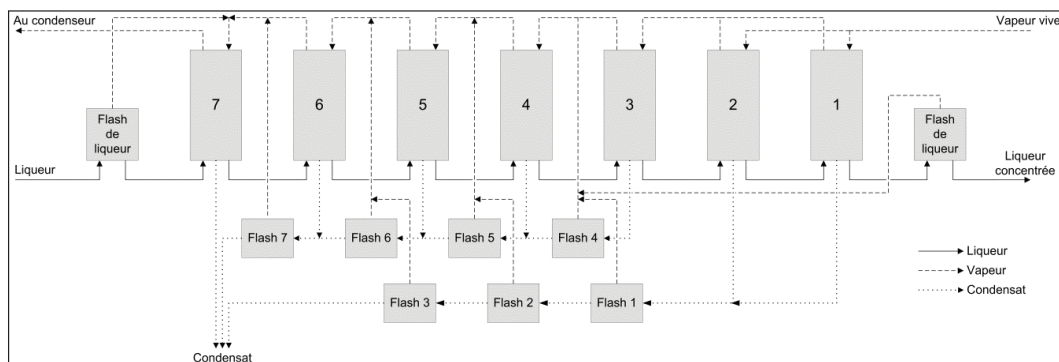


Figure 19. Séquence d'évaporation de liqueur noire à contre-courant (Bhargava 2004).

Une liqueur concentrée produit une vapeur de température plus élevée que la température de saturation (voir Partie 2), cette vapeur condensera donc à une température inférieure à celle de la liqueur dont elle a été évaporée. Entre deux effets successifs, la température de la vapeur diminue donc de la différence de température entre la liqueur et la vapeur (ΔT motrice pour le transfert de chaleur), et de l'élévation de la température d'ébullition de la liqueur. La ΔT globale disponible entre la vapeur vive et la température au condenseur est égale à la somme des ΔT motrices et des élévations des points d'ébullition : $\Delta T_{disponible} = \sum \Delta T_{moteur} + \sum BPR$. Cette perte de ΔT disponible due à aux élévations des températures d'ébullition est illustrée sur la Figure 20.

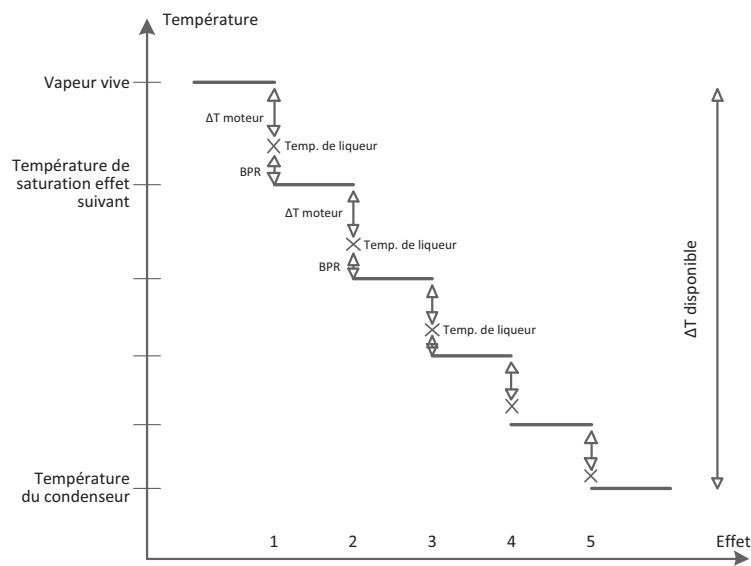


Figure 20. Répartition de la ΔT disponible dans un train d'évaporateurs à contre-courant de cinq effets.

Historiquement, les évaporateurs étaient de type à flux montant, où la liqueur progressait avec la vapeur produite à l'intérieur de tubes vers le haut de l'évaporateur et la vapeur d'alimentation condensait à l'extérieur des tubes. Les tubes étant très sensibles à l'encrassement à haute concentration de liqueur et ces évaporateurs demandant une différence de température importante, ils sont progressivement abandonnés avec l'augmentation de siccité requise en fin d'évaporation et remplacés par des évaporateurs à film tombant. Dans cette nouvelle géométrie, un film de liqueur est formé au haut de l'évaporateur, qui ruisselle à l'intérieur ou à l'extérieur de tubes ou le long de parois planes, la vapeur condensant de l'autre côté des parois. Ces évaporateurs demandent cependant une circulation de liqueur supérieure à leur capacité pour la formation du film, obligeant l'installation d'une recirculation de liqueur (Figure 21). Les évaporateurs à contact direct ont été définitivement abandonnés car ils sont la source d'importants dégagements

d'odeurs. La possibilité d'utiliser des concentrateurs à lit fluidisé ou tambour a été étudiée en laboratoire (Shiravi et al. 1997; Bremford et al. 2000).

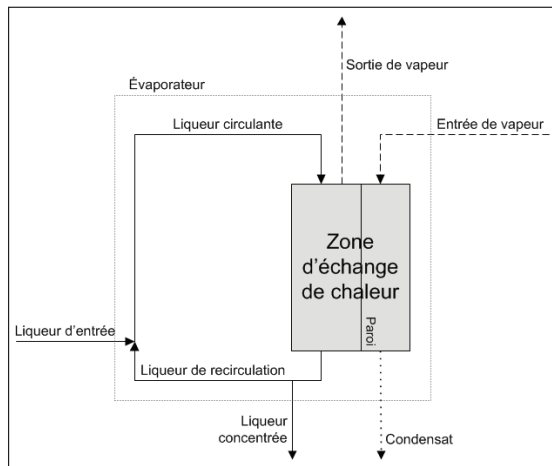


Figure 21. Schéma de principe d'un évaporateur à film tombant.

3.2 Les modèles d'évaporateurs existants et leur analyse

La problématique de modélisation des évaporateurs à liqueur noire a essentiellement été traitée par une solution simple, le flux étant calculé à partir d'un coefficient de transfert de chaleur supposé constant sur la paroi et d'une différence de température également supposée constante. Nous verrons ensuite que deux approches alternatives ont ponctuellement été utilisées dans le passé.

Les modèles en $UA \cdot \Delta T$

Comme pour la plupart des procédés d'échange de chaleur, le cas de l'évaporation de la liqueur noire a été traité à partir de l'équation $\varphi = U \cdot A \cdot \Delta T$, où le flux de chaleur φ est égal au produit du coefficient de transfert de chaleur global U , de la surface d'échange A et de la différence de température entre des fluides ΔT . Le coefficient de transfert global est soit considéré constant, soit corrélé à des paramètres de fonctionnement. Bhargava et al. (2008), par exemple, proposent une valeur du coefficient global sous la forme $U = \alpha \cdot \Delta T^a \cdot q_{\text{liqueur}}^b \cdot S_{\text{liqueur}}^c$, où q_{liqueur} est le débit de liqueur et S_{liqueur} sa siccité, α , a , b et c sont des paramètres ajustables.

La Table 9 rassemble les valeurs de coefficients de transfert de chaleur globaux publiées dans des conditions comparables. Les variations sont très importantes d'un auteur à l'autre avec un rapport de deux à huit entre les valeurs de U extrêmes, elles ne peuvent pas être simplement expliquées par le passage d'une usine à l'autre.

Table 9. Valeurs de coefficients de transfert globaux.

	Concentration de la liqueur		
	Faible	Moyenne	Haute
Film tombant			
Gullichsen et Fogelholm (1999, p. B58)	1600-2000	1900-2000	500-1000
Algehed et Berntsson (2003)	1300	1300	1300
Costa et Lima (2003)			160-730
Costa et al. (2007)*	1200-2800	900-2800	1400-9300
Bhargava (2008)	500-900	900-1300	200
Fenêtre globale (excepté Costa et al 2007):	500-2000	900-2000	160-1300
Fenêtre globale :	500-2800	900-2800	160-9300
Film montant LTV			
Kern (1950, p. 429)	1250	1700	1500
Arhippainen et Jungerstam (1969)	1200-2000	750-1500	280-1100
Crowell et al. (1985)	400-1600	1200-2200	400-1000
Grace et Malcom (1989, p. 510)	1100-1400	2300	1000
Gullichsen et Fogelholm (1999, p. B58)	600-1400	1200-1900	400-1000
Fenêtre globale :	400-2000	750-2300	280-1500

* valeurs industrielles moyennées sur une heure

Notons que l'équation $\varphi = U \cdot A \cdot \Delta T$ résulte par intégration sur la surface d'échange A de la formule théorique locale $d\varphi = U \cdot dA \cdot \Delta T$ où U et ΔT sont évalués localement. L'intégration sous cette forme suppose notamment que le coefficient de transfert global U soit constant sur la surface d'échange, la valeur ΔT pouvant être moyennée relativement facilement dans la plupart des cas (par exemple Perry et Green 1997, p. 5–12). Ce n'est clairement pas le cas lors de l'évaporation de liqueur par condensation de vapeur ; par exemple, le coefficient de transfert de la vapeur varie de manière très importante entre l'entrée de l'évaporateur, où la vapeur peut être surchauffée, la zone de condensation, et la zone finale où l'intégralité de la vapeur est condensée.

Le bilan enthalpique

Une autre approche a plus rarement été utilisée, basée uniquement sur un bilan enthalpique, où φ est égal à l'enthalpie de condensation de la vapeur entrante (Kern 1950, p. 426-433; Tsingakis 1996, p. 69; Lewis et al. 2010). Ce modèle n'aborde pas les surfaces nécessaires à l'échange de chaleur.

Le modèle dynamique par discrétisation

Stefanov et Hoo (2003, 2004) ont développé un modèle dynamique reposant sur une discrétisation assez grossière de l'évaporateur. L'équation $\varphi = U \cdot A \cdot \Delta T$ est résolue et propagée sur les tranches successives de l'évaporateur, les paramètres étant évalués plus « localement » que dans le cas de l'approche globale décrite précédemment. Stefanov et Hoo ont cependant approfondi l'aspect dynamique de la modélisation et les simplifications appliquées sont trop importantes pour fournir un modèle statique précis. Par ailleurs, on verra que la discrétisation grossière induit des erreurs importantes dans les résultats liées à la non-linéarité du flux de chaleur.

3.3 Développement d'un nouveau modèle

Ce modèle est construit à partir de la formule théorique $d\varphi = U \cdot dA \cdot \Delta T$, où U est évalué à partir de modèles validés ; puis φ est intégré sur la hauteur de l'évaporateur. Les hypothèses suivantes seront émises :

- Absence de pertes thermiques et de matière,
- Absence de perte de charge des fluides dans la zone d'échange de chaleur,
- Les paramètres sont invariants dans le plan, décrits uniquement selon la hauteur,
- La vapeur évaporée ne condense pas dans le même évaporateur,
- Les flux thermiques sont orientés perpendiculairement aux parois.

Coefficients de transfert

Liquideur noire

Johansson et al. (2009) ont mesuré le coefficient de transfert thermique de la liqueur sur un film tombant et comparé les résultats aux modèles préexistants. Ils ont adapté le modèle proposé par Schnabel et Schlünder (1980) au cas de la liqueur :

$$\left\{ \begin{array}{l} Nu = \left(Nu_{lam}^{n_{liqueur}} + Nu_{turb}^{n_{liqueur}} \right)^{1/n_{liqueur}} \\ n_{liqueur} = 2 \\ Re_{film} = \frac{4 \cdot \Gamma_{film}}{\mu_{film}} \\ Nu_{lam} = \left(1.43 \cdot Re_{film} \right)^{-1/3} \\ \left\{ \begin{array}{l} Nu_{turb} = 3.6 \cdot 10^{-3} \cdot \left[\min(Re_{film}, Re_{limite}) \right]^{0.4-0.125S} \cdot Pr_{film}^{0.65} \\ Re_{limite} = 13500 \cdot Pr_{film}^{-0.85} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Nu représente le nombre de Nusselt, dont découle le coefficient de transfert de chaleur

$h = Nu \cdot k \cdot (g/v^2)^{1/3}$ où k est la conductivité thermique de la liqueur, g l'accélération de la pesanteur et v la viscosité cinématique de la liqueur, et qui est décomposé entre la contribution laminaire Nu_{lam} et turbulente Nu_{turb} . Re est le nombre de Reynolds, $\Gamma_{film} = q/(A/h)$ le débit de liqueur par unité de largeur de surface d'échange A/h en $kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$, et Pr le nombre de Prandtl de la liqueur.

La présence du Reynolds limitant, Re_{limite} , est justifiée du fait de l'apparition de « vagues » à la surface du film tombant lorsque le débit de liqueur augmente, vagues qui se mélangent peu avec le film et qui n'améliorent par sa turbulence. Ce Reynolds limite est rapidement atteint lorsque la liqueur dépasse une siccité de 50%.

Condensation de la vapeur

Le modèle de Thumm et al. (2001), construit sur des mesures expérimentales et validé sur des valeurs publiées précédemment, a été retenu pour ce travail :

$$\left\{ \begin{array}{l} Nu = \left(Nu_{lam}^{n_{vapeur}} + Nu_{turb}^{n_{vapeur}} \right)^{1/n_{vapeur}} \\ n_{vapeur} = 2.5 \\ Re_{film} = \frac{4 \cdot \Gamma_{film}}{\mu_{film}} \\ \left\{ \begin{array}{l} Nu_{lam} = (0.75 \cdot Re_{film})^{-1/3} \cdot f_{vag} \\ f_{vag} = (1 + 0.0039 \cdot Re_{film}^2)^{0.05} \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} Nu_{turb} = 0.004 \cdot Re_{film}^{0.38} \cdot Pr_{film}^N \\ N = (1.3 + 0.24 \cdot \ln(Pr_{film}))^{-1} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Le facteur f_{vag} corrige le nombre de Nusselt en régime laminaire, il est introduit pour prendre en compte les vaguelettes formées sur le film tombant lors de l'augmentation du nombre de Reynolds.

Vapeur et condensat monophasique

Le coefficient de transfert de chaleur d'un fluide monophasique dans une conduite dépend de son régime d'écoulement. Selon le fonctionnement de l'évaporateur, la vapeur surchauffée à l'entrée des échangeurs se trouve à la limite entre le régime laminaire et le régime turbulent. La formule de Colburn (Rohsenow et Hartnett 1973, p. 7–32) initialement prévue pour les régimes turbulents a été adaptée pour prendre en compte ces deux possibilités :

$$Nu = \max(4.364, 0.023 \cdot Re^{4/5} \cdot Pr^{1/3})$$

Le condensat présent en bas d'échangeur étant systématiquement en régime laminaire, le nombre de Nusselt sera égal à 4.364 (Rohsenow et Hartnett 1973, p. 7–31).

Paroi

Les valeurs du coefficient de transfert de chaleur à travers la paroi d'évaporateurs à liqueur noire ont été rapportés à $8500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Grace et Malcom 1989, p. 501), $10000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Gullichsen et Fogelholm 1999, p. B57), $10400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Bremford et Mueller-Steinhagen 1999) et $10700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Bolmstedt et Gudmundson 1974), valeurs cohérentes avec une paroi en acier inoxydable de 1.5 à 2 mm d'épaisseur et de conductivité thermique $16.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Perry et Green 1997, p. 2–335). Nous choisissons une valeur intermédiaire de $9500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

En cas d'encrassement de la paroi, la résistance thermique du dépôt $R_{\text{dépôt}}$ sera ajoutée à celle de la paroi :

$$\frac{1}{h_{\text{paroi+dépôt}}} = \frac{1}{h_{\text{paroi}}} + R_{\text{dépôt}}$$

Coefficient de transfert global

Le coefficient de transfert thermique global U est calculé à partir des coefficients de transfert de la liqueur, de la paroi et de la vapeur :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{\text{global}}} = \frac{1}{h_{\text{liqueur}}} + \frac{1}{h_{\text{paroi (+dépôt)}}} + \frac{1}{h_{\text{vapeur}}}$$

Intégration du flux de chaleur

À partir de la liqueur et de la vapeur entrant dans l'échangeur, il est possible de calculer le flux surfacique au haut de la surface d'échange. L'intégration du flux de chaleur nécessite les propriétés des fluides au pas de hauteur suivant, qui sont déduites par bilan de matière et d'enthalpie sur la tranche d'évaporateur intégrée. Dans le cas de la liqueur, on se souviendra que la température est limitée à sa température d'ébullition, et qu'un excédent d'enthalpie fournie sera utilisé pour évaporer une fraction de l'eau.

Recirculation de la liqueur

Dans les évaporateurs à film tombant, une fraction de la liqueur en bas de la surface d'évaporation est mélangée à la liqueur entrante et recirculée au haut de l'évaporateur (Figure 21). La liqueur entrant dans la zone d'échange de chaleur est donc un mélange de liqueur entrante et de liqueur évaporée.

3.4 Validation du modèle

Le modèle a été comparé aux valeurs industrielles de Bhargava (2004), reproduites dans la Table 10, dont la séquence d'évaporation en cascade est illustrée sur la Figure 22. On a supposé une hauteur de 7 m pour les évaporateurs et un débit surfacique de liqueur de $0.75 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Les flux de chaleur « industriels » ont été recalculés par un bilan enthalpique du côté liqueur. Les résultats sont illustrés dans la Figure 23. Sans l'utilisation de paramètre ajustable au-delà des modèles publiés de coefficients de transfert de chaleur, on observe un écart inférieur à 3.5% avec les valeurs industrielles, sauf pour l'évaporateur numéro 1 où l'erreur est d'environ 27%. Bhargava et al. (2008), avec l'utilisation de 7 paramètres ajustables pour les coefficients d'échange, obtiennent des erreurs de l'ordre de 10-12%.

L'écart observé pour l'évaporateur numéro 1 n'est pas sensiblement diminué par une variation des paramètres liés à la liqueur noire (température, composition), de la vapeur et de l'évaporateur (hauteur, résistance thermique de la paroi, débit de recirculation), excepté pour la résistance de la paroi uniquement lorsqu'augmentée de plus de 38 fois, la siccité de la liqueur en sortie de l'évaporateur numéro 2 et le débit de vapeur entrant. Ces résultats laissent entrevoir deux sources possibles de l'erreur. La première est une erreur de mesure. Ainsi, une diminution de 1 point de la siccité expérimentale mesurée en sortie de l'évaporateur 2 (42% à la place de 43%) permet d'annuler l'erreur sur l'évaporateur 1 sans dégrader celle de l'évaporateur 2. Les documents publiés par Bhargava ne permettent pas d'évaluer l'incertitude de mesure de la siccité, mais celle-ci peut facilement dépasser 0.5 point pour une mesure industrielle à concentration élevée. Par ailleurs, Kemp (2007, p. 42) indique que des erreurs de 30% sont communément observées sur des mesures de débits de vapeur en industrie. Un débit entrant de vapeur vive de 2800 kg/h à la place des 3600 kg/h indiqués permet également d'annuler l'erreur. La seconde source possible est un fonctionnement dégradé de l'évaporateur numéro 1, soit par une mauvaise formation du film, soit par un encrassement extrêmement important, comme suggéré par la sensibilité à la conductivité thermique de la paroi, l'évaporateur numéro 1 y étant le plus sensible.

Table 10. Données industrielles (Bhargava 2004).

	Entrée	Après flash	7	6	5	4	3	2	Après 1 flash
Température (°C)									
Vapeur entrante			60	70	82	97	114	147	140
Vapeur sortante (saturation)		60	52	60	70	82	97	113	115
Liqueur	64.7	61	53	61.5	72	84	100	119	123
Siccité									
Liqueur entrante	0.118	0.118	0.119	0.14	0.163	0.2	0.25	0.33	0.43
Liqueur sortante		0.119	0.14	0.163	0.2	0.25	0.33	0.43	0.53
Débits (kg/h)									
Vapeur vive								5200	3600
Vapeur sortante		350	8250	6800	6900	7100	6700	4800	2700
Liqueur entrante		56200	55850	47600	40800	33900	26800	20100	15300
Liqueur sortante	56200	55850	47600	40800	33900	26800	20100	15300	12600
Surface (m ²)			690	660	660	660	660	540	540

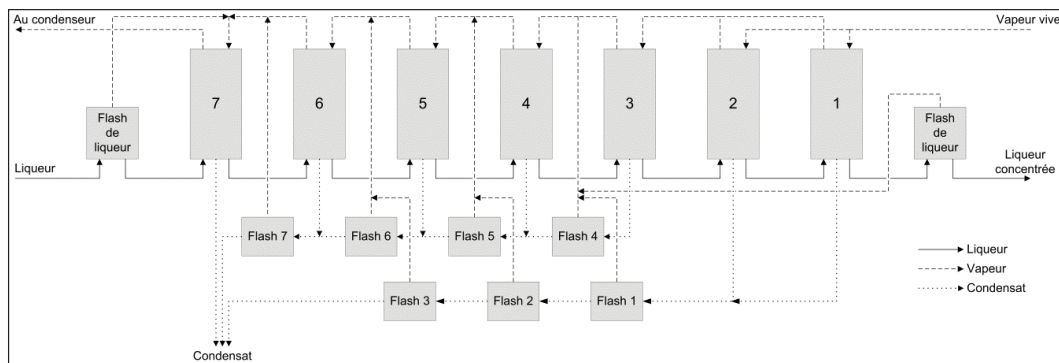


Figure 22. Séquence d'évaporation des données industrielles de Bhargava (2004).

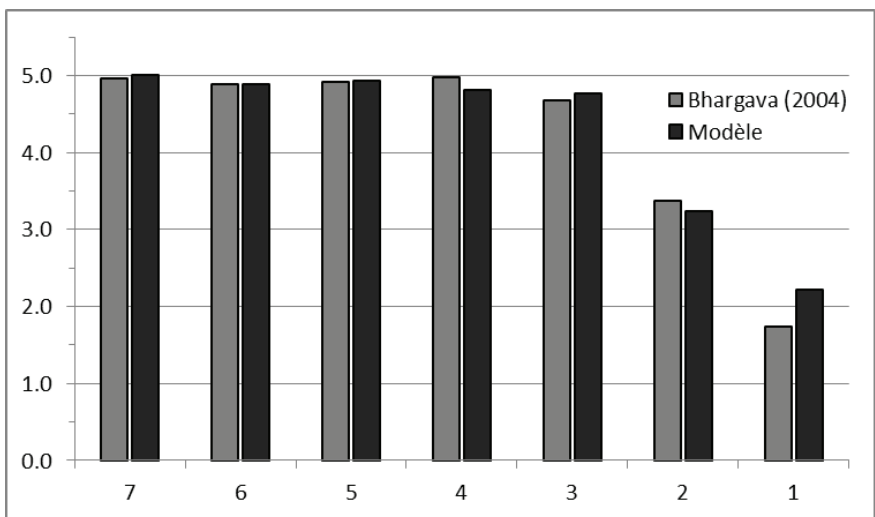


Figure 23. Comparaison des flux de chaleur (MW) dans les échangeurs 7 à 1 : valeurs industrielles (Bhargava 2004) et modèles.

3.5 Profils dans l'évaporateur

L'intégration du flux de chaleur le long de la hauteur permet d'avoir accès aux valeurs de fonctionnement en tout point de l'évaporateur. La Figure 24 représente les profils du flux de chaleur cumulé, de la différence de température, des coefficients de transfert de la vapeur, de la liqueur et le coefficient global, le flux surfacique et la quantité de liqueur évaporée. En annexe à la Partie 3, on trouvera les mêmes profils pour les évaporateurs 1 et 7 d'extrémité du train.

Le profil se sépare en quatre phases successives, indiquées sur la Figure 24 de haut en bas :

- Le désurchauffage de la vapeur, représentée par un coefficient de transfert très faible,
- La chauffe de la liqueur jusqu'à son point d'ébullition,
- L'évaporation de la liqueur noire et la condensation de la vapeur, qui se traduit par une différence de température constante, des coefficients de transferts élevés,
- Le refroidissement du condensat, illustré par un coefficient de transfert global faible, un flux peu important, une diminution de la différence de température.

Il est surprenant d'observer que les deuxième et troisième phases, correspondant à la condensation de la vapeur, ne représentent qu'environ 30% de la surface d'échange, alors qu'elles contribuent à plus de 95% du flux de chaleur. Ces profils sont obtenus par simulation à partir des données industrielles de Bhargava et al. (2008). Cependant, la plupart des usines régulent les pressions de vapeur dans les évaporateurs afin d'obtenir le point de condensation totale en pied de surface d'échange. Les calculs de l'évaporateur 4 ont été reproduits avec cette supposition supplémentaire, les résultats sont illustrés dans la Figure 25. La différence de température y est abaissée artificiellement afin de répartir le flux de chaleur sur toute la hauteur de l'échangeur.

Une étude plus poussée du fonctionnement du train d'évaporateurs sera faite dans le Chapitre 4.

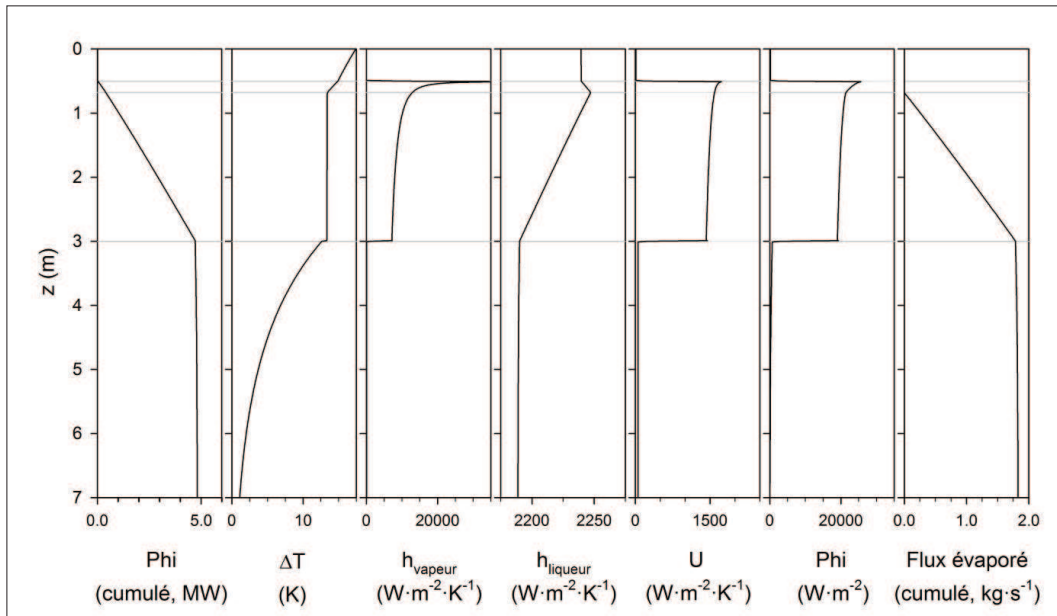


Figure 24. Profils des paramètres de fonctionnement de l'évaporateur numéro 4 (Bhargava et al. 2008).

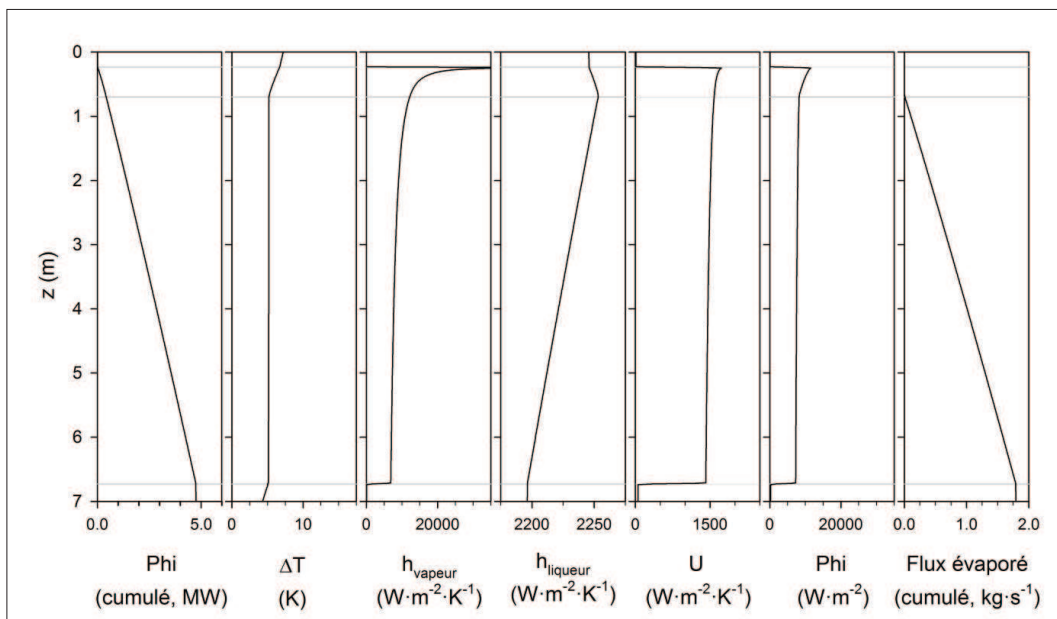


Figure 25. Profils dans l'évaporateur n°4 (Bhargava et al. 2008) après régulation de la pression de vapeur afin d'obtenir la condensation totale en pied d'échangeur.

3.6 Bilan : comparaison de la cohérence des modèles

Ce modèle, sans l'utilisation de paramètre ajustable, permet de reproduire des valeurs industrielles. Par ailleurs, il fournit des résultats plus cohérents que les modèles décrits précédemment. En effet, si l'on compare les variations des flux thermiques de modèles :

- de coefficient de transfert constant,
- de coefficient corrélé,
- de condensation complète
- du modèle développé ici,

et que l'on reporte également le maximum d'enthalpie de vapeur disponible entre la vapeur entrante et la vapeur sortant à la température de la liqueur en fonction des variations du débit de vapeur entrant, du débit de liqueur entrant et de la siccité de la liqueur à l'entrée, on obtient les résultats illustrés sur les Figure 26, Figure 27 et Figure 28 dans le cas de l'évaporateur numéro 4 de (Bhargava et al. 2008). La partie colorée des graphiques correspond aux cas où le flux de chaleur est supérieur au flux de condensation et de refroidissement du condensat à la température de la liqueur et ne devrait pas être atteinte.

On observe que les modèles de coefficient de transfert constant ou corrélé indiquent dans la moitié des situations un flux de chaleur supérieur à la chaleur disponible. Par ailleurs, si le modèle de condensation totale indique des valeurs proches du modèle développé ici dans la plupart des cas, lorsque les conditions de fonctionnement deviennent plus difficiles, la surface d'échange devient insuffisante, le modèle de condensation complète surestime le flux de chaleur échangé.

Le modèle développé ici s'adapte aux deux situations : lorsque les conditions de fonctionnement permettent la condensation de l'intégralité de la vapeur, le flux de chaleur sera proche du flux maximal disponible alors que, lorsque les conditions de fonctionnement ne le permettent pas, le système devient limité par le coefficient de transfert et la surface d'échange.

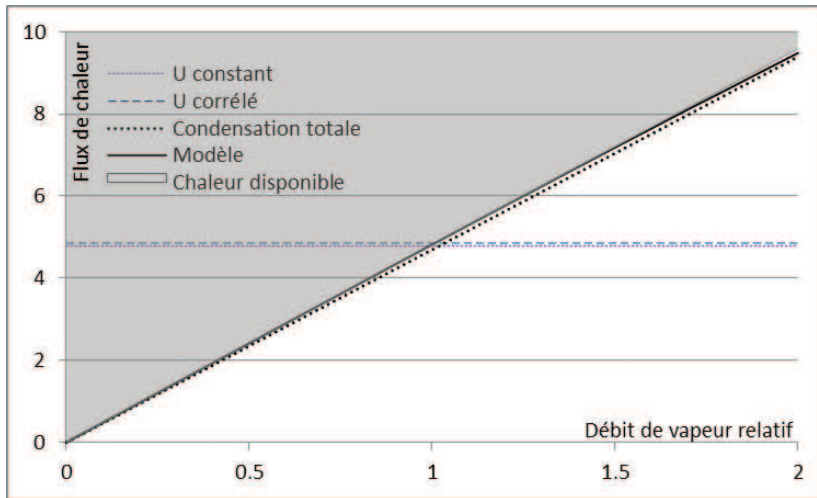


Figure 26. Flux de chaleur (MW) en fonction du débit de vapeur relatif (référence : $2.073 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$).

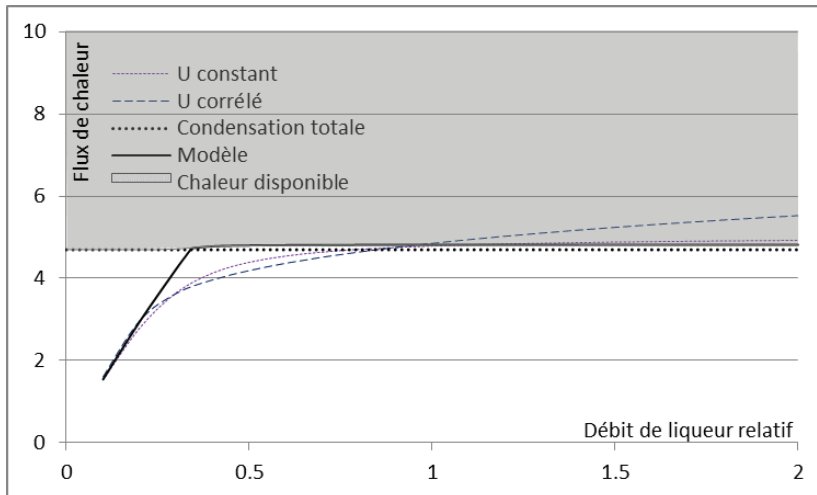


Figure 27. Flux de chaleur (MW) en fonction du débit relatif de liquide entrante (référence : $9.4 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$).

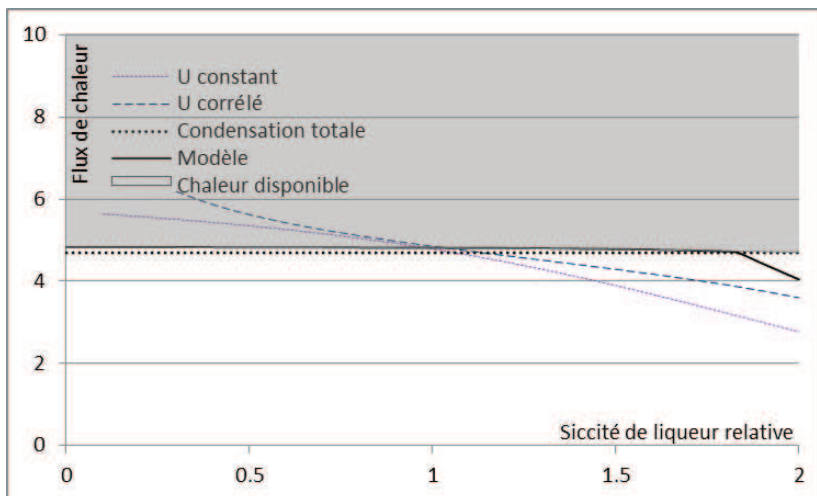


Figure 28. Flux de chaleur (MW) en fonction de la siccité relative de la liquide entrante (référence : 20%).

Le modèle d'évaporateur développé ici calcule le flux de chaleur en décrivant le phénomène d'évaporation le long de la paroi. Son utilisation dans un simulateur permet de calculer le flux de chaleur ainsi que les propriétés de la liqueur concentrée, de la vapeur produite et du condensat en sortie en fonction des propriétés géométriques de l'évaporateur et des propriétés de la liqueur et de la vapeur en entrée.

Annexe à la Partie 3 : Profils dans les évaporateurs d'extrémité de train.

On trouvera les profils dans les évaporateurs numéro 7 (liqueur basse concentration) et numéro 1 (haute concentration) respectivement dans les Figure 29 et Figure 30. La principale différence avec l'évaporateur numéro 4 illustré précédemment est la valeur du coefficient de transfert de chaleur de la liqueur, la valeur à haute matière sèche est environ trois fois plus faible que celle de la liqueur entrant dans le train. Le flux surfacique est cependant préservé par une différence de température plus élevée dans l'évaporateur numéro 1.

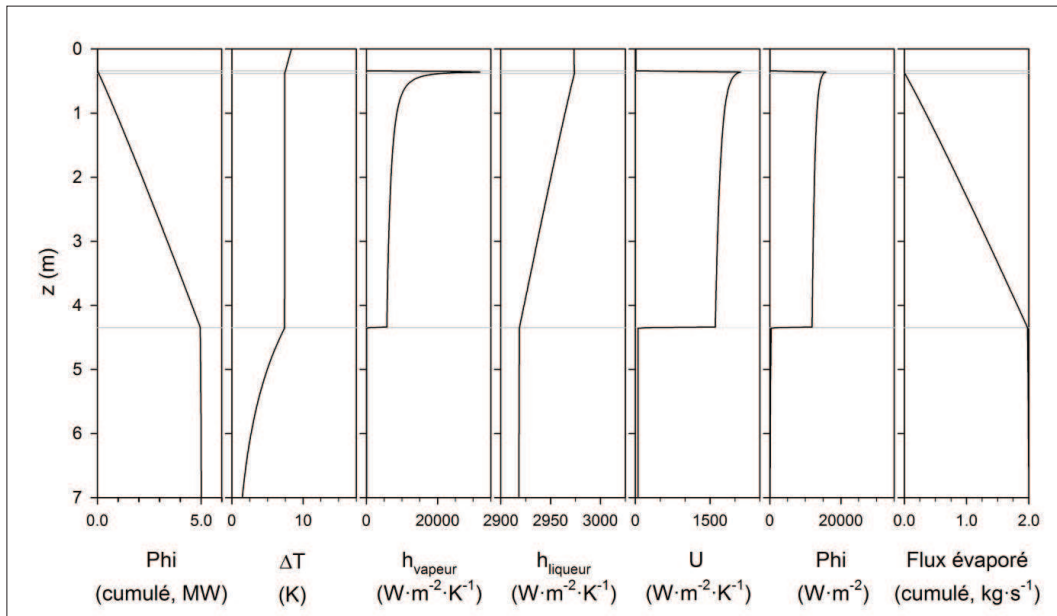


Figure 29. Profils dans l'évaporateur n°7 du train d'évaporateur illustré Figure 22.

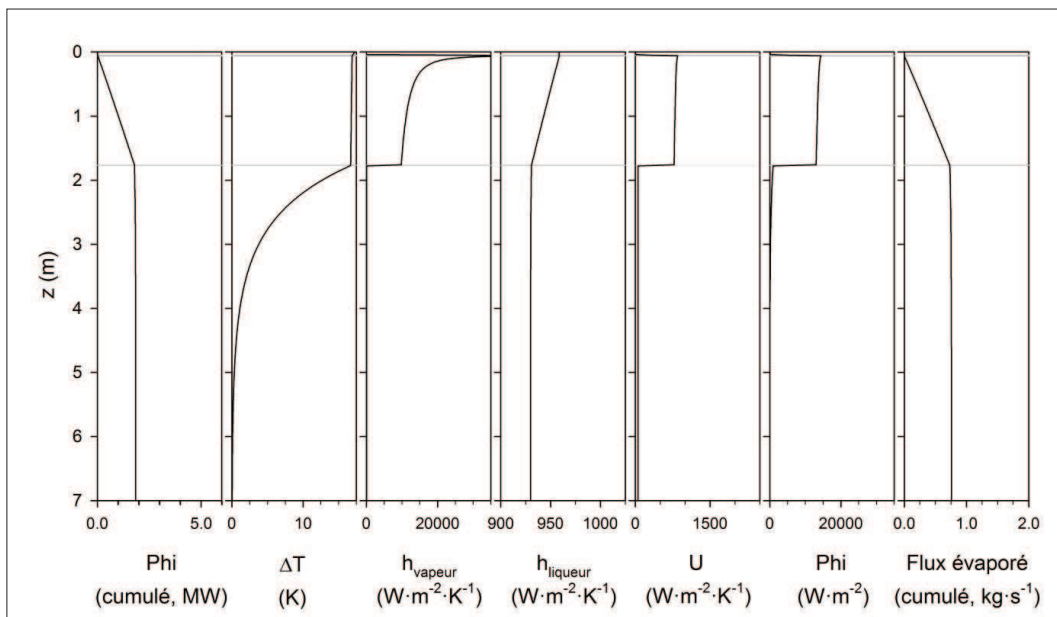


Figure 30. Profils dans l'évaporateur n°1 du train d'évaporateur illustré Figure 22.

Partie 4 : La combustion des liqueurs noires.

4.1 Introduction

La combustion des liqueurs de cuisson a deux fonctions principales : d'une part, la récupération des éléments chimiques inorganiques utiles à la cuisson et formant le salin en sortie de la chaudière et, d'autre part, la récupération de l'énergie disponible dans la fraction organique de la liqueur, issue de la dissolution du bois. Les chaudières de régénération actuelles utilisent le procédé Tomlinson.

La combustion de la liqueur y est décrite en quatre parties successives après son injection sous forme de gouttelettes (Adams 1997, p. 136) :

- L'évaporation de l'eau résiduelle de la liqueur,
- La pyrolyse de la fraction organique, s'accompagnant d'un important gonflement des gouttes de liqueur,
- Les réactions du carbone résiduel, qui s'accompagnent d'une réduction des éléments soufrés en Na_2S , et d'une réduction de la taille des gouttelettes,
- Après une dizaine de secondes, les gouttes tombent sur le « tas » de liqueur au bas de la chaudière, où les réactions de réduction du soufre continuent.

Chacun de ces procédés est complexe à comprendre et à décrire, car ils lient des aspects de transfert de chaleur, de transfert de matière, d'itinéraires de vol, à haute température, avec des déplacements complexes de gaz. Des études ont été réalisées pour certaines de ces problématiques mais, à cause des difficultés évoquées, aucun modèle global basé sur la description des phénomènes n'a été publié.

La chaudière, dans notre travail, sera abordée de manière globale. On limitera son étude à un bilan de matière et un bilan thermique entre les entrées et les sorties.

4.2 Définitions

Taux de réduction

Le soufre actif dans la cuisson est sous la forme d'hydrosulfure HS^- , issu de la mise en solution du sulfure de sodium Na_2S . Les réactions de cuisson ont tendance à l'oxyder en sulfate, sulfite ou thiosulfate. L'apport d'oxygène pour la combustion peut avoir tendance à conserver le soufre sous une forme oxydée, mais les réactions à la surface du lit de salin permettent d'obtenir la

réduction nécessaire. Le taux de réduction du soufre Rd est défini par la proportion de soufre sous la forme -II dans le salin en sortie : $Rd = Na_2S/(S_{total})$. En industrie, il se situe entre 90 et 95%.

Air d'excès

La combustion est réalisée avec un excès d'air par rapport à la stœchiométrie afin d'assurer une combustion complète. L'excès d'air ou d'oxygène est défini par rapport à la valeur à la stœchiométrie. En industrie, ce taux est habituellement de 15 à 20%.

Équation de Shomate

Les caractéristiques thermodynamiques d'un composé sont parfois proposées sous la forme des coefficients des formules de Shomate, la plage de température étant habituellement scindée en plusieurs parties. Les équations de Shomate permettent notamment de recalculer l'enthalpie molaire sous la forme :

$$\begin{cases} (H_m - H_{m,298,15K})/1000 = A \cdot t + B \cdot \frac{t^2}{2} + C \cdot \frac{t^3}{3} + D \cdot \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H \\ t = T/1000 \end{cases}$$

Données

Le National Institute of Standards and Technology américain a réalisé un large travail de revue et de constitution de base de données thermodynamiques. Leurs travaux sont accessibles librement, notamment sur internet (année 2012, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Une partie des corrélations d'enthalpie de ce chapitre sont issues de ces travaux.

4.3 Le bilan de matière

Fraction inorganique

La Table 11 récapitule les produits de réaction des éléments inorganiques lors de la combustion de la liqueur. On considérera que le soufre non réduit dans le salin est intégralement sous la forme de sulfate de sodium Na_2SO_4 .

Table 11. Produits de combustion des éléments inorganiques de la liqueur.

Liqueur	Salin
Na	Na + anion
Cl	NaCl
HS	Na_2S , Na_2SO_4
SO_4	Na_2S , Na_2SO_4
SO_3	Na_2S , Na_2SO_4
S_2O_3	Na_2S , Na_2SO_4
OH	Na_2CO_3 , H_2O
CO_3	Na_2CO_3 , H_2O , CO_2
H_2O	H_2O

Fraction organique et gaz de combustion

La fraction organique de la liqueur, sous la forme d'éléments carbone, oxygène et hydrogène, sortent de la chaudière sous forme gazeuse en eau et dioxyde de carbone, mais également associé au sodium en carbonate de sodium Na_2CO_3 .

Autres détails

Dans les chaudières industrielles, les rejets de monoxyde de carbone CO sont estimés à environ 0.12% des rejets de dioxyde de carbone CO_2 , et les rejets de dihydrogène à environ 0.2% de la vapeur d'eau dans les fumées (Adams 1997, p. 26). Ces deux composés seront négligés. Par ailleurs, les chaudières modernes ont quasiment supprimé les rejets de composés soufrés dans les fumées (Empie 2009, p. 47), qui seront également négligés. Les éléments mineurs des liqueurs, comme indiqué dans la Partie 1, seront négligés également ici.

Récapitulatif

Connaissant le taux de réduction de la chaudière, le bilan de matière est calculé de manière unique à la stœchiométrie. La combustion ayant classiquement lieu avec un excès d'oxygène d'environ 15%, l'excédent rejoint la cheminée sous une forme inchangée. La Figure 31 récapitule le bilan de matière.

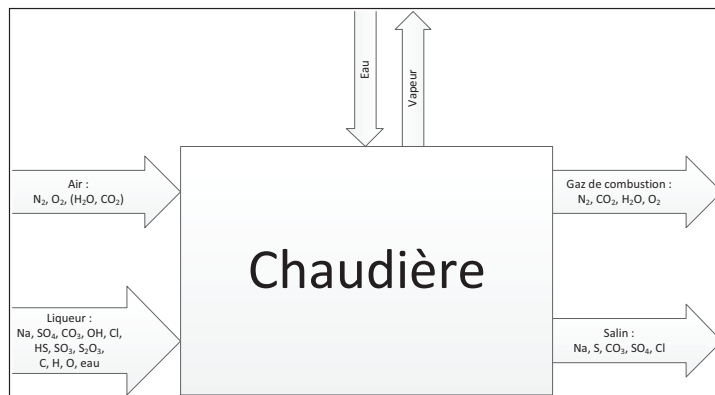


Figure 31. Schéma récapitulatif du bilan de matière sur la chaudière.

4.4 Le bilan énergétique

Le bilan énergétique se rapporte au bilan de matière illustré sur la Figure 31. Parmi les flux enthalpiques à déterminer, les suivants ont déjà été évalués dans les parties précédentes : eau, vapeur, enthalpie de la liqueur. On étudiera ici les enthalpies spécifiques de l'air et du salin. La combustion de la fraction organique de la liqueur s'accompagnant d'une importante chaleur de réaction, celle-ci sera ensuite évaluée, ainsi que les réactions liées à la fraction inorganique.

4.4.1 Air et gaz de combustion

On considèrera l'air et les gaz de combustion comme un mélange idéal de leurs constituants : azote, oxygène, gaz carbonique, vapeur d'eau. L'enthalpie de la vapeur d'eau a été étudiée dans la Partie 2. L'enthalpie massique des autres constituants sera exprimée sous la forme d'équation de Shomate à partir des paramètres indiqués dans la Table 12.

Table 12. Coefficients de Shomate pour les constituants de l'air (Revue : NIST).

Intervalle de température (K)	O ₂			N ₂		
	100	700	2000	100	500	2000
	700	2000	6000	500	2000	6000
A	31,32234	30,03235	20,91111	28,98641	19,50583	35,51872
B	-20,23531	8,772972	10,72071	1,853978	19,88705	1,128728
C	57,86644	-3,988133	-2,020498	-9,647459	-8,598535	-0,196103
D	-36,50624	0,788313	0,146449	16,63537	1,369784	0,014662
E	-0,007374	-0,741599	9,245722	0,000117	0,527601	-4,55376
F	-8,903471	-11,32468	5,337651	-8,671914	-4,935202	-18,97091
H	31,32234	30,03235	20,91111	0	0	0
Source	Chase 1998			Chase 1998		

Intervalle de température (K)	CO ₂	
	298	1200
	1200	6000
A	24,99735	58,16639
B	55,18696	2,720074
C	-33,69137	-0,492289
D	7,948387	0,038844
E	-0,136638	-6,447293
F	-403,6075	-425,9186
H	-393,5224	-393,5224
Source	Chase 1998	

4.4.2 Salin

De la même manière, l'enthalpie du salin sera considérée comme la somme des enthalpies de ses constituants. Les enthalpies individuelles sont calculées à partir des équations de Shomate en utilisant les coefficients indiqués dans la Table 13.

Table 13. Coefficients de Shomate pour les constituants du salin (Revue : NIST).

Na ₂ CO ₃				Na ₂ S			
Intervalle de température (K)	298	723	1123	298	1000	1276	1445
	723	1123	2500	1000	1276	1445	3000
A	175.201	-1067	189.535	78.3878	58023.2	-542020	92.048
B	-348.058	2469.34	-0.000007	13.9482	-104689	789111	-0.000046
C	743.072	-1829.06	0.000002	2.753281	70037.2	-431902	0.000018
D	-305.551	505.748	-5.21E-09	-2.34799	-16374.8	84244.4	-0.000002
E	-1.634221	100.182	-0.000003	0.008301	-6903.89	103416	-0.000011
F	-1178.98	-607.124	-1183.06	-390.083	-32139	373259	-354.304
H	-1130.77	-1130.77	-1108.51	-366.1	-366.1	-366.1	-323.94
Source	Chase 1998			Chase 1998			

Na ₂ SO ₄			NaCl	
Intervalle de température (K)	298	1157	298	1074
	1157	3000	1074	2500
A	154.1365	197.033	50.72389	-42.4478
B	12.24966	-0.000028	6.672267	113.526
C	49.39296	0.000011	-2.517167	-43.6466
D	-15.42553	-0.000001	10.15934	5.89663
E	-0.190212	-0.000006	-0.200675	39.1386
F	-1428.447	-1427.26	-427.2115	-305.561
H	-1380.9	-1356.38	-411.1203	-385.923
Source	Chase 1998		Chase 1998	

Ce modèle, appliqué au salin issu de liqueurs type (Bhargava et al. 2008; Bialik et al. 2009) avec un taux de réduction du soufre de 95%, produit les enthalpies illustrées sur la Figure 32. La discontinuité visible aux environs de 1120 K est due à la fusion du carbonate de sodium.

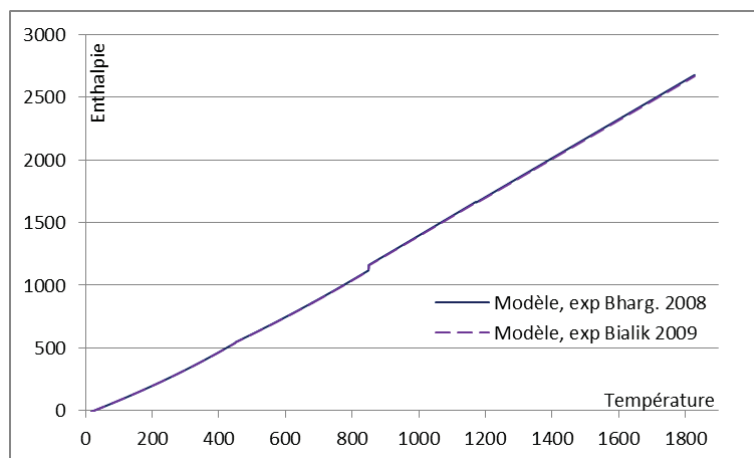


Figure 32. Enthalpie du salin (kJ/kg) en fonction de la température en °C.

À notre connaissance, les études thermiques sur la chaudière réalisées jusqu'ici ont abordé l'enthalpie contenue dans le salin de manière très basique :

- Soit en la considérant constante, avec des valeurs de 1350 kJ/kg (Adams 1997, p. 18; Gullichsen et Fogelholm 1999, p. B105) à 1500 kJ/kg (Sixta 2006, p. 985),
- Soit en prenant en compte une capacité thermique, (Green et Hough 1992, p. 68) proposent 1.67 kJ/kg·K avec une référence d'enthalpie de 1350 kJ/kg à 1100 K ; (Empie 2009, p. 52) indique également 1.67 kJ/kg·K, avec la référence zéro à 25°C, à quoi est ajoutée une enthalpie de fusion des sels de 185 kJ/kg.

La méthode d'obtention de ces valeurs, par une méthode expérimentale ou théorique n'est cependant pas précisée.

Enfin, Gullichsen et Fogelholm (1999, p. B25) proposent une différenciation des capacités thermiques moyennes et des enthalpies de fusion par élément, permettant de recalculer la capacité thermique globale du salin.

La Figure 33 compare les résultats de ces différentes sources avec les valeurs calculées ici.

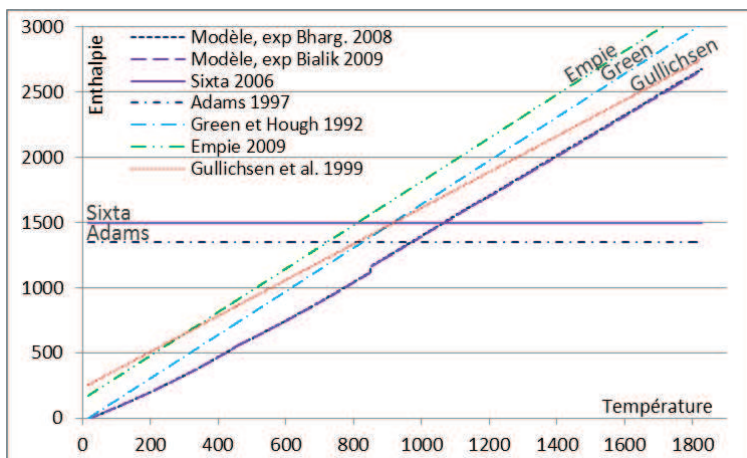


Figure 33. Enthalpie du salin (kJ/kg) en fonction de la température (°C), comparaison avec la littérature.

Si on linéarise la fonction d'enthalpie obtenue ici en fonction de la température, on observe une capacité thermique du salin d'environ 1.52 kJ/kg·K entre 298 et 2000 K, ou 1.54 au-delà de 1100 K, soit un écart d'environ 12% avec les valeurs publiées, y compris la valeur de 1.38 kJ/kg·K recalculée par la démarche de Gullichsen et Fogelholm (1999). La référence d'enthalpie de 1350 kJ/kg à 1100 K semble un peu élevée, nos calculs mènent à une valeur inférieure de 20% à 1080 kJ/kg. Étant donné l'absence de validation expérimentale ou théorique des données de la littérature, notre démarche sera utilisée par la suite.

4.4.3 Enthalpies de réaction

Définitions

La combustion de la liqueur, impliquant à la fois la combustion de la fraction organique et les réactions de la fraction inorganique, s'accompagne d'importantes variations d'enthalpie « chimique ». Cette énergie est habituellement exprimée par l'enthalpie de formation ou l'enthalpie de combustion des éléments.

L'enthalpie de formation est l'enthalpie qui accompagne la formation d'un composé à partir de corps simples, purs, pris dans leur état standard à la température considérée (on travaille ici à 25°C). La formation des composés à partir des corps simples et purs à 25°C est dans la plupart des cas exothermique, l'enthalpie de formation est négative.

L'enthalpie de combustion, sous sa forme de pouvoir calorifique supérieur (PCS ou en anglais Higher Heating Value HHV) représente l'enthalpie libérée lors de la combustion complète d'un corps à 25°C. Les produits de combustion dans le cas des matières organiques sont le gaz carbonique et l'eau. Les produits étant considérés à 25°C, l'eau est sous forme liquide. L'enthalpie de combustion est classiquement supérieure à zéro.

En connaissant l'enthalpie de formation de l'eau et du gaz carbonique, l'enthalpie de combustion et l'enthalpie de formation d'un corps organique peuvent être déduites l'une de l'autre. En effet, la combustion d'un corps peut être décomposée en d'une part la reformation des corps simples, purs, puis leur combustion en gaz carbonique et en eau. On a alors : $\Delta_c H^\circ = \Delta_f H^\circ - \Delta_f H^\circ_{H_2O, CO_2}$.

Composés inorganiques en solution

Perry et Green (1997, p. 2–193) fournissent les enthalpies de formation pour la plupart des composés inorganiques présents en solution dans la liqueur noire. Les valeurs sont rassemblées dans la Table 14. La valeur indiquée pour le sodium organique est la différence entre l'acide carboxylique CH_3COOH et son sel de sodium, l'enthalpie de formation de la fraction organique étant portée par les résidus du bois. Cette valeur correspond bien à la différence entre les enthalpies de formation de Na^+ et H^+ en solution indiquée par Lide et Frederikse (1995, p. 5–2-3) de -240.3 kJ/mol.

Table 14. Enthalpie de formation des éléments inorganiques de la liqueur noire en solution.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	Source
NaCl	-407.2	Perry et Green 1997, p2–193
Na ₂ SO ₄	-1384.2	Perry et Green 1997, p2–193
Na ₂ SO ₃	-1105	Perry et Green 1997, p2–193
NaOH	-469.4	Perry et Green 1997, p2–193
Na ₂ CO ₃	-1151.1	Perry et Green 1997, p2–193
NaHS	-279.8	Perry et Green 1997, p2–193
Na ₂ S ₂ O ₃	-1291.1	Adams 1997, p78
Na-organique	-243.2	Perry et Green 1997, p2–193

Composés inorganiques dans le salin

Les enthalpies de formation des composés sous la forme de sel sont peu différentes de leurs équivalents en solution, l'enthalpie de dissolution étant faible par rapport à l'enthalpie de formation. Les valeurs sont rassemblées dans la Table 15.

Table 15. Enthalpie de formation des éléments du salin. Source : (Perry et Green 1997, p. 2–193).

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
NaCl	-411.4
Na ₂ SO ₄	-1382.8
Na ₂ CO ₃	-1127.4
Na ₂ S	-375.7

Composés de l'air et des gaz de combustion

Les enthalpies de formation des gaz de combustion sont rassemblées dans la Table 16.

Table 16. Enthalpie de formation des composés de l'air. Source : (Perry et Green 1997, p. 2–187).

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
O ₂	0
N ₂	0
H ₂ O (liquide)	-285.840
H ₂ O (gaz)	-241.826
CO ₂	-393.514

Produits de dégradation des polysaccharides

La dégradation des hydrates de carbones, c'est-à-dire la cellulose et les hémicelluloses, produit une série de molécules de faible masse, sous la forme de monomères de glucose dégradés en hydroxy-acides (acides carboxyliques avec au moins une fonction alcool) ou de taille encore plus faible. La polymérisation, et donc la dégradation du polymère étant accompagnée d'enthalpie de réaction, la chaleur de combustion de ces éléments est différente de celle du polymère initial de cellulose. Les compositions étudiées par Sjöström (1993) pour une cuisson kraft de pin et Sjöström (1983) pour le pin et le bouleau listent les produits de dégradation suivants :

- Acide formique CH_2O_2 ,
- Acide glycolique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$,
- Acide acétique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$,
- Acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$,
- Acide 2-hydroxybutanoïque $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$,
- Acide xyloisosaccharinique $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$,
- Acide 3-déoxypentonique $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$,
- Acide 2,5 dihydroxypentanoïque $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ (aussi appelé 3,4-didéoxypentonique),
- Acide glucoisosaccharinique $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Les enthalpies de formation ou de combustion de ces composés n'ayant à notre connaissance pas toutes été déterminées, nous utiliserons celles de substances modèles dans certains cas. Dans tous les cas, la substance modèle retenue ne diffère de l'original que par le déplacement d'un groupement OH, excepté dans le cas de l'acide xyloisosaccharinique, où la chaîne méthylbutane originale est remplacée par une chaîne pentane. La Table 17 récapitule les composés modèles utilisés ainsi que les enthalpies de combustion correspondantes.

Table 17. Composés modèles et enthalpies de combustion pour les produits de dégradation des hydrates de carbone.

Produit de dégradation	Composé modèle	$\Delta_c H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_c H^\circ$ kJ/kg	Référence	Revue par
Acide formique	-	254	5522	Lebedeva 1964	NIST
Acide glycolique	-	697	9170	Hodgman 1958	
Acide acétique	-	874	14567	Lebedeva 1964	NIST
Acide lactique	-	1363	15150	Meyerhof 1922	NIST
Ac 2-hydroxybutanoïque	Ac 3-hydroxybut.	1788	17190	Emery et Benedict 1911	NIST
Ac xyloisosaccharinique	d-arabinose	2338	15573	Desai et Wilhoit 1970	NIST
Ac 3-deoxypentonique	d-arabinose	2338	15573	Desai et Wilhoit 1970	NIST
Ac 3,4-didéoxypentonique	D-ribose	2527	18860	Colbert et al. 1987	NIST
Ac glucoisosaccharinique	L-sorbose	2800	15555	Gerasimov et al. 1985	NIST

On observe que les enthalpies de combustion diminuent avec la dégradation progressive des hydrates de carbone. L'avancement d'une cuisson aura donc un impact sur l'enthalpie de combustion disponible dans les liqueurs. La Table 18 présente cette enthalpie de combustion à partir des compositions mesurées dans des liqueurs noires par Sjöström (1983, 1993).

Table 18. Composition et enthalpie de combustion de la fraction organique de liqueur noire kraft issue des hydrates de carbone.

	Sjöström 1993 p157, Pin	Sjöström 1983, Pin	Sjöström 1983, Bouleau
Composition, fraction massique			
Acide formique	0.19	0.18	0.13
Acide glycolique	0.08	0.03	0.05
Acide acétique	0.12	0.12	0.31
Acide lactique	0.12	0.12	0.11
Acide 2-hydroxybutanoïque	0.04	0.04	0.17
Acide xyloisosaccharinique	0.04	0.04	0.13
Acide 3-deoxypentonique	0.04	0	0
Acide 3,4-dideoxypentonique	0.08	0.03	0.02
Acide glucoisosaccharinique	0.29	0.43	0.09
Enthalpie de combustion, kJ/kg	13339	13594	14018
Composition élémentaire équivalente			
C	2.7	2.87	2.53
H	5.39	5.74	5.07
O	3.02	3.2	2.65

L'enthalpie de combustion des résidus d'hydrates de carbone issus de la cuisson de résineux est estimée entre 13300 et 13600 kJ/kg pour le pin et 14000 kJ/kg pour le bouleau. Ces valeurs sont proches de celle de 13555 kJ/kg publié par (Green et Grace 1984; Adams 1997, p. 78). On pourra remarquer que la composition équivalente à six carbones des résidus de dégradation est de $C_6H_{12}O_{6.7}$ pour le pin et $C_6H_{12}O_{6.3}$ pour le bouleau, proche de l'unité monomère $C_6H_{12}O_6$ de la cellulose.

Produits de dégradation de la lignine

À la différence des résidus d'hydrates de carbone, les produits de dégradation de la lignine dans la liqueur se présentent sous la forme de macromolécules de poids relativement élevé. Les auteurs (Annergren et al. 1968; Aveberg et Warnqvist 1983) considèrent que l'enthalpie de formation de l'unité monomère peut être utilisée pour représenter celle des produits de dégradation, l'enthalpie de dégradation partielle en molécules de petite taille compensant l'enthalpie de polymérisation en macromolécule.

Annergren et al. (1968) considèrent l'unité monomère de la lignine de résineux en $C_{10}H_{12}O_{3.3}$, constituée quasi-exclusivement du monomère d'alcool coniférilique, et $C_{10}H_{11.5}O_{3.3}(OCH_3)_{0.5}$ pour les feuillus, constitués de monomères d'alcool coniférilique et sinapylique. Ils recalculent ensuite une enthalpie de combustion à partir de celles de l'isoeugénol, du propylène et du glycérol. Leurs résultats sont reproduits dans la Table 19 avec les valeurs utilisées, mais pour lesquelles les auteurs n'indiquent pas de source, théorique ou expérimentale, de (Green et Grace 1984; Adams 1997, p. 78).

Table 19. Revue des enthalpies de combustion des résidus de dégradation de la lignine.

	$\Delta_c H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_c H^\circ$ kJ/kg	Source
Lignine de résineux	5058	27350	Aveberg et al. 1983
		26900	Adams 1997 p78
		26900	Green et Grace 1984
Lignine de feuillu	5180	25900	Aveberg et al. 1983
		25110	Adams 1997 p78

Si on recalcule ces valeurs d'enthalpie de combustion à partir de celles de composés modèles, on obtient les résultats résumés dans la Table 20. Les valeurs sont cohérentes avec les valeurs publiées jusqu'ici, elles leur sont supérieures d'environ 6%.

Table 20. Enthalpies de combustion des composés modèles de résidus de dégradation de la lignine. Revue des $\Delta_c H^\circ$ des composés modèles : NIST, calculs des $\Delta_c H^\circ$ des lignines selon Annergren et al. (1968).

Composé modèle	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_c H^\circ$ résineux		$\Delta_c H^\circ$ feuillu		Source
	kJ/mol	kJ/mol	kJ/kg	kJ/mol	kJ/kg	
Triméthoxyméthyl benzene	5444	5260	28460	5470	27400	Rakus et al. 1995
1,1-diméthoxyméthyl benzene	5592	5265	28500	5480	27430	Verevkin et al. 1995
p-tert-butyl catechol	5462	5140	27800	5350	26780	Ribeiro et Ribeiro 1984

Une autre méthode a été développée pour calculer l'enthalpie de combustion de composés organiques avec une erreur moyenne de 1.5% à partir de leur composition élémentaire (Channiwal et Parikh 2002). La formule est indiquée valide sur la biomasse :

$$\Delta_c H^\circ / 10^6 = 34.91 \cdot X_C + 117.83 \cdot X_H - 10.34 \cdot X_O$$

où X_i représente la fraction massique de l'élément i pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. La lignine entre dans les conditions d'application de la formule (Channiwal et Parikh 2002).

La formule indique une enthalpie de combustion de 27 370 kJ/kg pour les lignines de résineux et de 26 340 kJ/kg pour les feuillus. Ces valeurs sont dans la moyenne des enthalpies de combustion publiées et calculées précédemment et seront utilisées par la suite.

Le cas des extractibles

Les extractibles issus du bois sont séparés de la liqueur sous forme de « tall oil » lors de son évaporation et ne sont plus présents lors de la combustion de la liqueur noire.

4.4.4 Récapitulatif

À partir des enthalpies des flux entrants et sortants de la chaudière et des enthalpies de formation de ces mêmes constituants, éventuellement recalculées à partir d'enthalpies de combustion, le bilan sur la chaudière permet d'évaluer le flux énergétique transmis à la vapeur. Les enthalpies de formation étant fournies à 25°C, le calcul dans les conditions réelles est réalisé selon la méthode détaillée sur la Figure 34.

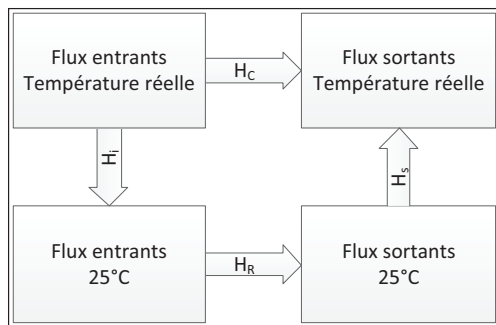


Figure 34. Schéma récapitulatif de calcul du flux d'enthalpie H_c fourni à la vapeur dans la chaudière.

4.5 Bilan sur un cas concret

Appliquons les paramètres évalués précédemment sur un cas de liqueur noire industrielle. Nos calculs seront basés sur la liqueur type mesurée par Bialik et al. (2009), en supposant que la fraction organique dissoute est constituée pour moitié de produits de dégradation de lignine et pour moitié d'hydrates de carbone (bois à 28% de lignine, cuisson à 48% de rendement, pâte à 4% de lignine) pour les conditions de fonctionnement indiquées dans la Table 21.

Le bilan enthalpique est illustré dans la Figure 35 et le détail des valeurs par kilogramme de matière sèche contenue dans la liqueur est reproduit dans la Table 22. On observe que les gaz de combustion entraînent une large part de l'enthalpie disponible, plus de 20% lorsque rejetés à 200°C, alors que le flux lié au salin, bien qu'à haute température, représente moins de 3% du total. Les réactions de réduction du soufre ne sont pas négligeables dans le bilan, à 11% du flux d'enthalpie. L'eau apportée avec la liqueur et sortant dans les fumées représente 8.3% du débit d'enthalpie, ces pertes peuvent être diminuées en augmentant la siccité de la liqueur d'alimentation. Finalement, environ deux tiers de l'enthalpie entrante est dédiée à la production de vapeur. Cette valeur est cohérente avec la valeur de 61% indiquée par (Adams 1997, p. 26).

Table 21. Conditions de fonctionnement de la chaudière.

	Air/Fumées	Liqueur/Salin
Entrée	25°C	108°C
Sortie	200°C	800°C
Siccité liqueur		70%
Air d'excès		15%
Taux de réduction		90%

Table 22. Bilan enthalpique sur la chaudière. Valeurs en kJ/kg de matière sèche dans la liqueur.

Entrées			Sorties		
Air	0	0.0%	Gaz sortie	3128	21.9%
Liqueur (chaleur)	348	2.4%	Salin (chaleur)	369	2.6%
Combustion	13919	97.6%	Salin (réduction du soufre)	1566	11.0%
			Production de vapeur	9203	64.5%
Total	14267	100.0%	Total	14266	100.0%
			dont gaz de combustion	1832	12.8%
			dont eau liqueur	1187	8.3%

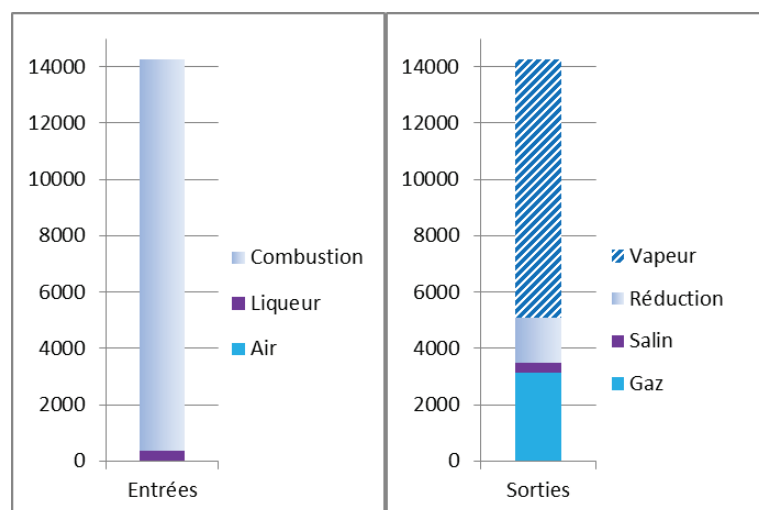


Figure 35. Bilan enthalpique sur la chaudière, en kJ/kg de matière sèche dans la liqueur.

Partie 5 : La régénération des liqueurs.

5.1 Introduction

Après la chaudière de régénération, les liqueurs sont composées uniquement de leur fraction inorganique. Les composés soufrés étant réduits lors de la combustion des liqueurs noires concentrées, il reste à caustifier la liqueur, en substituant les ions CO_3^{2-} du carbonate de sodium par des ions hydroxyde OH^- . Ce procédé est centré, après la dissolution du salin, sur la boucle du calcium : la génération d'ions hydroxydes est réalisée par décarbonatation en utilisant l'ion calcium en support, puis les ions sont échangés entre le calcium et le sodium dans une série de caustifieurs. Les boues de carbonate de calcium sont décantées pour être renvoyées au four à chaux, la liqueur est prête à l'utilisation. La Figure 36 résume ce procédé de régénération, cette partie est structurée autour de ses opérations unitaires.

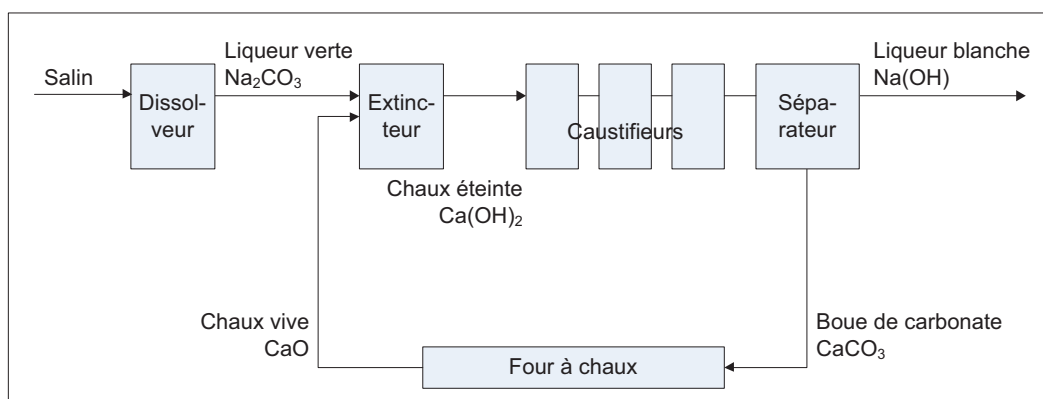


Figure 36. Schéma du procédé de régénération des liqueurs, avec les principaux éléments transportés.

5.2 La dissolution du salin

En sortie de chaudière, le salin en fusion est mis en solution par injection directe dans de l'eau provenant essentiellement des condensats de l'évaporation. Si des difficultés techniques existent, notamment pour éviter l'émission de gaz soufrés et l'accumulation de salin non dissous dans la cuve de mélange, le procédé est décrit comme un mélange adiabatique de deux constituants. La liqueur verte issue du mélange est produite à une concentration de l'ordre de 10 à 15% (Empie 2009, p. 69), soit une concentration en cation d'environ 3.5 à 4.5 mol/kg d'eau. Les enthalpies des constituants ont été déterminées précédemment dans les Parties 2 et 4.

Le bilan enthalpique illustré sur la Figure 37 indique que dans des conditions classiques, soit à la pression atmosphérique, pour une concentration de liqueur verte de 4 mol_{Na+}/kg_{eau}, une tempéra-

ture de salin de 800°C et une composition calculée à partir de la composition de liqueur proposée par (Bialik et al. 2009), un dégagement de vapeur d'eau sera observé au-dessus du dissolvant si l'eau de dilution est apportée à une température au-delà de 60°C.

Ce modèle ne représente pas le détail du lavage des résidus solides séparés par décantation après la dissolution. Ces résidus insolubles sont composés essentiellement de composés de carbone non réagi, ainsi que des précipités de calcium, d'aluminium, de fer et de silice, et représentent habituellement moins de 1% de la masse de salin (Grace et Malcom 1989, p. 578). L'eau de lavage étant réintégrée au dissolvant, cette partie est intégrée au modèle de bilan global proposé.

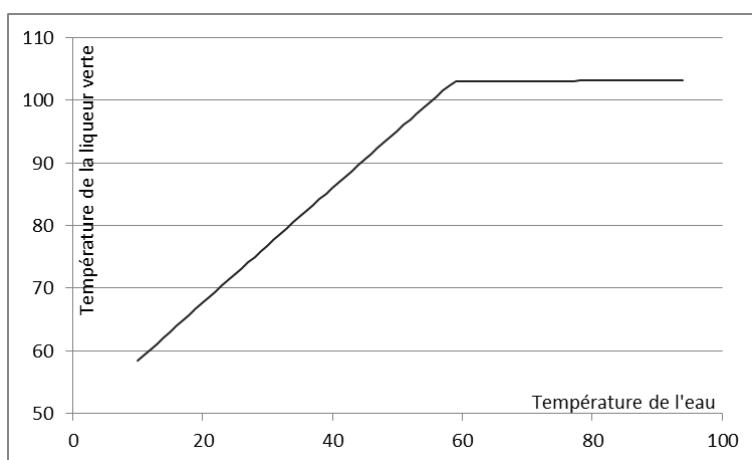


Figure 37. Température de la liqueur verte en fonction de la température d'eau de dilution, en °C. Valeurs à pression atmosphérique, pour une liqueur verte de concentration en sodium de 4 mol/kg d'eau et une température de salin de 800°C.

5.3 La calcination, le four à chaux

Pour des raisons identiques à celles évoquées lors de l'évaluation de la combustion de la liqueur, la calcination du carbonate de calcium dans le four à chaux rotatif sera évaluée par un modèle de bilan de matière couplé à un bilan enthalpique. En effet, une étude (Georgallis et al. 2005) a montré que seul un modèle complet, prenant en compte notamment la dynamique complexe du lit de chaux permet d'obtenir une capacité prédictive acceptable. Un tel travail est conséquent et ne sera pas réalisé ici.

Les phénomènes prenant place dans le four à chaux sont :

- L'évaporation de l'eau contenue dans les boues de carbonate de calcium,
- La calcination du carbonate en chaux vive : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$,
- La combustion du combustible, un gaz naturel dans la plupart des cas.

Bilan de matière

Le bilan de matière se résume à l'illustration de la Figure 38.

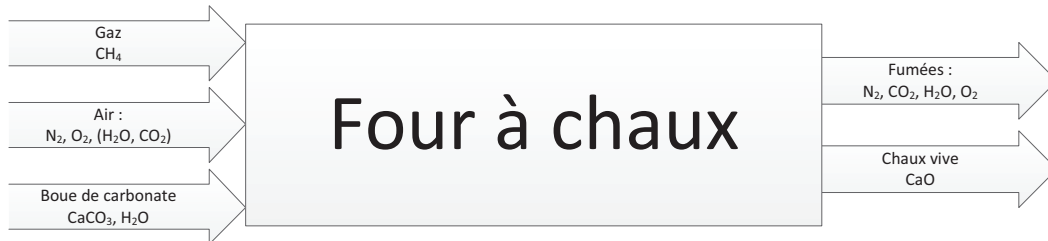


Figure 38. Récapitulatif du bilan de matière sur le four à chaux.

Bilan enthalpique

Enthalpie spécifique

Les enthalpies liées à l'air, aux fumées et à l'eau ont été déterminées dans les parties précédentes.

L'enthalpie liée à la chaux vive CaO sera calculée par la relation de Shomate à partir des coefficients rassemblés dans la Table 23.

Table 23. Coefficients de Shomate pour la chaux vive (Revue : NIST).

CaO	
Intervalle de	298
température (K)	3200
A	49.95403
B	4.887916
C	-0.352056
D	0.046187
E	-0.825097
F	-652.9718
H	-635.0894
Source	Chase 1998

L'enthalpie spécifique du carbonate de calcium sera calculée à partir de sa capacité thermique massique telle que décrite par Perry et Green (1997, p. 2–162) pour la plage de température 273–1033 K :

$$C_{p_{CaCO_3}} = 82.34 + 0.04974 \cdot T - 1286998/T^2$$

D'où on déduit :

$$H - H_{298\text{ K}} = 82.34 \cdot T + 0.04974 \cdot T^2/2 + 1286998/T - 31064.7$$

Enthalpie de réaction

Les enthalpies de réaction seront basées sur les enthalpies de formation rassemblées dans la Table 24.

Table 24. Enthalpie de formation des composés en jeu lors de la calcination de la boue de carbonate.
Source : (Perry et Green 1997).

	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol
CaCO ₃	-1211.3
CaO	-634.7
CO ₂	-393.5
CH ₄	-74.52
H ₂ O	-285.8

On en déduit une enthalpie de calcination de 183.1 kJ/mol de carbonate de calcium à 25°C. Cette valeur est comparable à celles de 180.4 kJ/mol (Boynton 1980, p. 199) et de 178.6 kJ/mol (Grace et Malcom 1989, p. 591; Empie 2009, p. 93).

Pertes thermiques

Le four à chaux rotatif présente une importante surface de contact à l'air libre, et malgré son isolation, il est sujet à des importantes pertes thermiques. Ces pertes sont estimées à environ 10-15% de l'enthalpie consommée (Green et Hough 1992, p. 155).

Exemple sur un cas concret

Dans les conditions de fonctionnement d'un four moderne, telles qu'indiquées dans la Table 25, le bilan enthalpique est celui illustré sur la Figure 39. Les valeurs par mole de chaux vive produite sont reportées dans la Table 26. On observe que l'enthalpie dédiée à la calcination correspond à un peu moins de la moitié de l'enthalpie apportée (47%), et que l'ensemble des fumées en représente 41%, dont 24% uniquement liés à l'eau entrant avec les boues de carbonate. Toute augmentation de la concentration de ces boues aura un effet immédiat sur la consommation de combustible. Un refroidissement plus poussé de la chaux aura par contre un effet faible sur le bilan.

Table 25. Conditions de fonctionnement d'un four à chaux rotatif moderne.

Concentration des boues	75%		Température	Température
Excès d'air	20%		air/fumées	boues/chaux
Taux de conversion molaire	97%	Entrées	25°C	40°C
Pertes thermiques	10%	Sorties	165°C	175°C

Table 26. Bilan enthalpique du four rotatif, en kJ/mol CaCO₃ convertie.

Entrées		Sorties	
Combustion fuel	386.9	Évaporation boues	92.8
Boues	3.5	Gaz de combustion	62.6
Air	0	CO ₂ calcination (sensible)	5.6
Gaz naturel	0	Chaux (sensible)	7.3
		Calcination	183.1
		Pertes	38.9

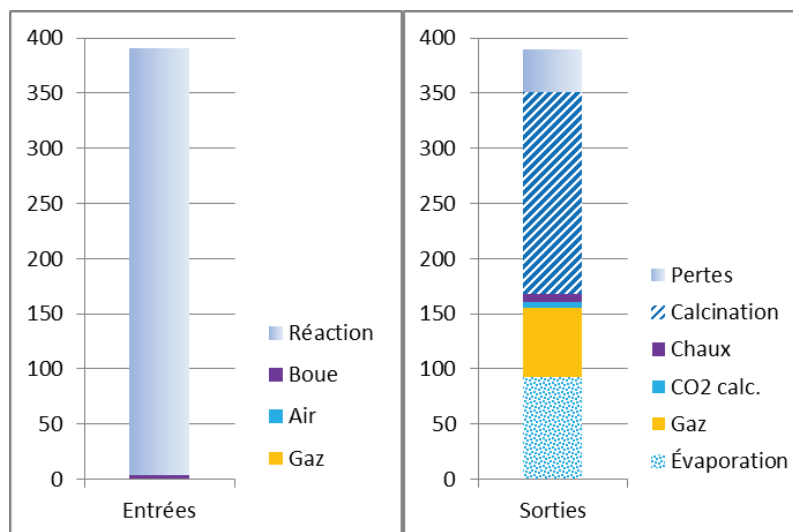


Figure 39. Bilan enthalpique du four à chaux, en kJ/mol de carbonate converti.

Si on compare ces résultats à ceux correspondant à un four d'ancienne génération, sans réchauffeurs d'air et d'isolation simple épaisseur, décrit par les paramètres de la Table 27, on observe que l'amélioration des fours, par le doublement de leur isolation (deuxième épaisseur de brique réfractaire), par les fumées rejetées à plus faible température et par l'échange thermique introduit entre la chaux sortante et l'air de combustion entrant, a permis la diminution de la consommation d'énergie d'environ 30%. Ces résultats sont illustrés dans la Table 28 et la Figure 40. Les résultats présentés sont cohérents, à environ 3% d'écart, avec les valeurs proposées par Green et Hough (1992, p. 155).

Table 27. Condition de fonctionnement d'un four ancien.

		Température air/fumées	Température boues/chaux
Concentration des boues	70%		
Excès d'air	20%		
Taux de conversion molaire	97%	Entrées 25°C	40°C
Pertes thermiques	15%	Sorties 300°C	1060°C

Table 28. Bilan thermique pour un four d'ancienne génération (kJ/mol CaO convertie).

Entrées		Sorties	
Combustion fuel	553.7	Évaporation boues	131.2
Boues	4.1	Gaz de combustion	124.3
Air	0	CO ₂ calcination (sensible)	11.6
Fuel	0	Chaux (sensible)	56.0
		Calcination	183.1
		Pertes	51.5

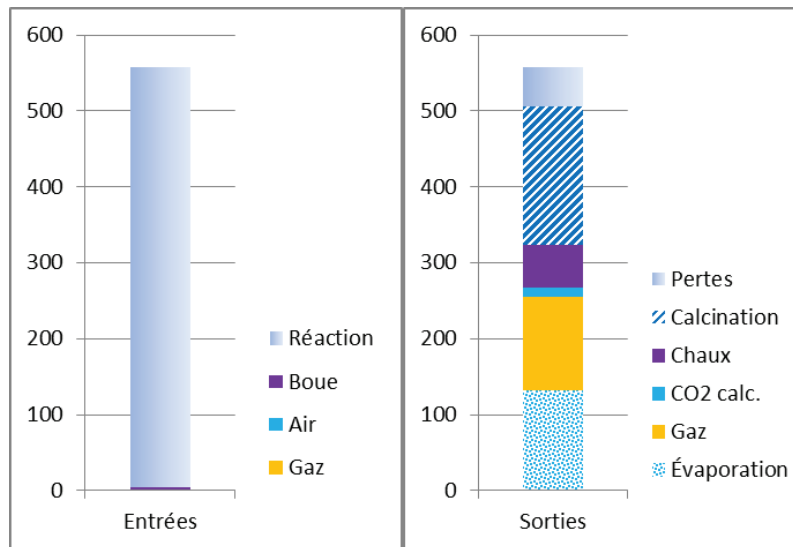


Figure 40. Bilan thermique pour un four d'ancienne génération.

5.4 L'extinction

Lors de l'introduction de la chaux vive dans l'eau, celle-ci réagit par la réaction d'extinction pour former de l'hydroxyde de calcium : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. La réaction dure entre 10 et 30 minutes selon la qualité de la chaux (Gullichsen et Fogelholm 1999, p. B139; Empie 2009, p. 81), elle est fortement exothermique. En industrie, la chaux est injectée directement dans la liqueur verte issue de la dissolution du salin. Celui-ci contenant des ions carbonate, la réaction de caustification débute en parallèle.

L'enthalpie d'extinction est calculée à partir des valeurs rassemblées dans la Table 23. On en déduit la valeur $\Delta_{\text{Ext}}H^\circ = -65.2 \text{ kJ/mol}$. Cette valeur est identique à celle de -65 kJ/mol indiquée par (Gullichsen et Fogelholm 1999, p. B139; Empie 2009, p. 79).

La réaction étant exothermique, une partie de la liqueur peut être évaporée au cours de l'extinction. La quantité de chaleur perdue dans ce cas sera étudiée dans la Partie 9.

Table 29. Enthalpie de formation des composés de la réaction d'extinction. Source : (Perry et Green 1997).

	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol
CaO	-634.7
Ca(OH) ₂	-985.7
H ₂ O	-285.8

5.5 La caustification

La caustification est la réaction centrale de la régénération des liqueurs de cuisson. Par échange d'ions, le carbonate de sodium est régénéré en soude caustique selon l'équilibre :

$\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{CaCO}_3$. La réaction a lieu dans une série de caustifieurs, classiquement neufs cuves agitées successives, afin de s'approcher d'une distribution de temps de résidence de type piston en assurant une agitation importante.

Enthalpie de réaction

À partir des enthalpies de formation listées dans la Table 30, on calcule une enthalpie de réaction à 25°C de $\Delta_{\text{Caust}} H^\circ = -13.3$ kJ/mol, relativement faible devant celle d'extinction. À la température de réaction en milieu industriel, environ 100°C, cette enthalpie de réaction est cependant mal définie. Empie (2009, p. 84) considère la réaction endothermique, à +4 kJ/mol, Lindberg et Ulmgren (1983) mesurent l'enthalpie de caustification entre +6 et +9 kJ/mol, alors que Theliander (1992) la détermine négative à -7.6 ± 2.5 kJ/mol, et (Grace et Malcom 1989, p. 568; Gullichsen et Fogelholm 1999, p. B139) parlent d'une enthalpie non significative. Theliander et al. (1996) déterminent également, à partir de l'équilibre de caustification, une valeur entre -1.2 et -7.1 kJ/mol, mais l'approche thermodynamique du modèle est trop incertaine pour valider cette valeur. Pour notre part, les capacités thermiques des constituants étant mal déterminées, nous n'avons pas été en mesure de recalculer cette valeur à 100°C. Devant la faible valeur de l'enthalpie de réaction et la grande incertitude sur sa valeur à 100°C, la caustification sera considérée athermique.

Table 30. Enthalpie de formation des composés de la réaction de caustification. Source : (Perry et Green 1997).

	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol
Ca(OH) ₂	-985.7
CaCO ₃	-1211.3
Na ₂ CO ₃	-1151.1
NaOH	-469.4

Équilibre réactionnel

La réaction de caustification est une dissolution-recristallisation de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 en carbonate de calcium CaCO_3 : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 2 \text{OH}^-$. Au contraire de leurs équivalents sodium, ces deux sels sont peu solubles dans l'eau : à 100°C, l'hydroxyde de calcium (portlandite) présente une solubilité de 0.77 g/kg (Perry et Green 1997) et le carbonate de calcium (calcite) 0.19 g/kg (Plummer et Busenberg 1982), soit respectivement 0.0104 et 0.0019 mol/kg_{eau}, alors que dans les conditions industrielles, la concentration en sodium est de plusieurs moles par kilogramme d'eau.

L'équilibre de caustification est régi par sa constante $K_{\text{caust}} = a_{\text{OH}^-}^2 / a_{\text{CO}_3^{2-}}$.

Méthodes de détermination de la constante d'équilibre de caustification

Cette constante peut être formulée à partir des constantes de solubilité des deux espèces cristallines en jeu :

$$K = \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_{\text{sCa(OH)}_2}}{K_{\text{sCaCO}_3}}$$

Les équilibres solide-liquide de l'hydroxyde et du carbonate de calcium sont complexes à modéliser : la présence de bicarbonate, d'ions associés en CaOH^+ , CaCO_3° (Christov et Moller 2004) couplée à la faible concentration impliquent une incertitude importante pour déterminer une valeur fiable de la constante d'équilibre. À partir des valeurs de Plummer et Busenberg (1982) et Christov et Moller (2004), on obtiendrait une constante telle que $\ln(K_m) = 7.97$ à 100°C.

La constante d'équilibre peut également être calculée par les références d'enthalpie libre de formation des composés : $\ln(K) = -\Delta_{\text{caust}}G^\circ/RT$. À partir des valeurs rassemblées dans la Table 31, on obtient une valeur de $\ln(K_m) = 9.61$ à 25°C. Cependant, les incertitudes sur les enthalpies libres de formation à 25°C sont déjà importantes : Daily et Genco (1992), à partir de valeurs rassemblées par Wagman et al. (1968), calculent cette même valeur à 6.43. Si on continue toutefois la démarche en utilisant la valeur d'enthalpie de réaction calculée précédemment $\Delta_{\text{caust}}H^\circ = -13.3$ kJ/mol et en intégrant l'équation de Gibbs-Helmholtz sur la température, on obtiendrait une constante d'équilibre à 100°C telle que $\ln(K_m) = 7.44$, où les valeurs indiquées par Wang et al. (1994) conduisent à une valeur de 6.63. Cette méthode apporte des résultats incertains.

Table 31. Enthalpie libre de formation des composés de la réaction de caustification. Source : (Perry et Green 1997).

	$\Delta_f \mu^\circ$ kJ/mol
Ca(OH) ₂	-895
CaCO ₃	-1132.2
Na ₂ CO ₃	-1051.7
2·NaOH	-838.3

À notre connaissance, seules deux études publiées se sont concentrées sur une approche thermodynamique cohérente de l'équilibre de caustification ((Ransdell et Genco 1991; Daily et Genco 1992), Wang et al. (1994) reprendront ensuite leurs résultats). Les spéciations à 25°C y sont calculées par le modèle de (Pitzer 1991), cependant, les paramètres du modèle de Pitzer n'étant pas déterminés à 100°C, les auteurs ont ajusté sur les valeurs expérimentales à la fois la constante d'équilibre et les paramètres de Pitzer. Contrairement à ce qui est habituellement observé, le paramètre $\beta^{(0)}_{Na+}$ du modèle de Pitzer est largement modifié entre 25 et 100°C. Par ailleurs, Daily et Genco (1992) ne confirment pas leurs résultats sur des solutions contenant des sulfures, composés reconnus pour leur perturbation de l'équilibre de caustification (par exemple Lindberg et Ulmgren 1983; Green et Hough 1992, p. 132). Avec ces incertitudes, les valeurs d'équilibre obtenues à 100°C sont de $\ln(K_m) = 7.27$ (Daily et Genco 1992) et 7.16 (Ransdell et Genco 1991).

Détermination de la constante d'équilibre

Ransdell et Genco (1991) publient des valeurs expérimentales d'équilibre de caustification à 100°C. À partir des valeurs publiées, on peut recalculer les compositions des liqueurs à l'équilibre de caustification (la méthode de calcul est indiquée à l'annexe à la Partie 5), puis la constante d'équilibre de caustification K définie précédemment.

Si on considère dans un premier temps la solubilité des sels de calcium à partir de la constante d'équilibre du carbonate de calcium déterminée par Plummer et Busenberg (1982), l'ion calcium est calculé à une concentration de moins de 0.015 mol/kg_{eau} lorsque la concentration en sodium est supérieure à 2.5 mol/kg_{eau}. Les conditions industrielles indiquent une concentration en sodium de l'ordre de 4 mol/kg_{eau}. En négligeant la présence de l'ion Ca^{2+} dissous, la valeur de causticité à l'équilibre n'est pas modifiée : par exemple, pour une concentration en sodium en solution de 4 mol/kg_{eau}, le modèle prenant en compte le calcium indique une concentration en Ca^{2+} de 0.007 mol/kg_{eau} et une causticité à l'équilibre de 88.06% ; alors que le fait de négliger la dissolution du calcium produit une causticité de 88.13%. L'écart est bien inférieur à la précision expérimentale. On négligera donc la présence de calcium dissous lors de la caustification.

La constante d'équilibre est finalement recalculée à $K_{Caust} = a_{OH^-}^2 / a_{CO3} = 12.3$, soit $\ln(K_m) = 6.53$. Cette valeur est proche de celle de 6.63 calculée par Wang et al. (1994). La Figure 41 illustre la comparaison de nos résultats avec les valeurs expérimentales de Ransdell et Genco (1991). On observe que le modèle permet de reproduire les valeurs expérimentales, et qu'il reste valide en présence de sulfures dans la liqueur, en particulier aux alcali total titrable rencontrés industriellement de 3.5 à 4.5 mol_{Na+}/kg_{eau}.

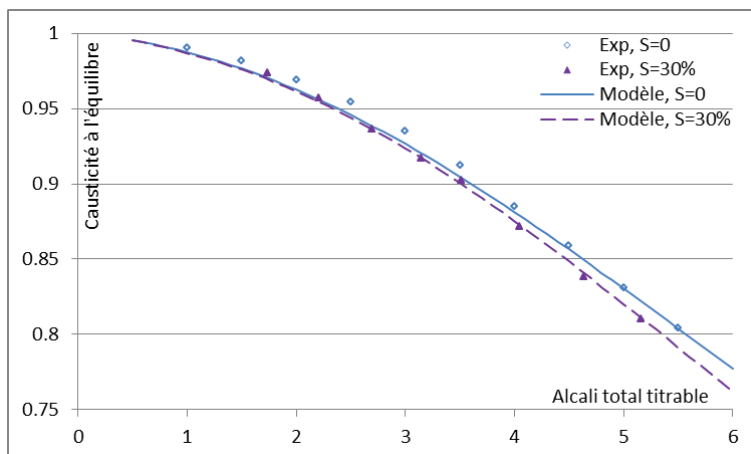


Figure 41. Causticité de la liqueur à l'équilibre en fonction de l'alcali total titrable en moles de sodium par kilogramme d'eau. Expérimental selon (Ransdell et Genco 1991). Incertitude sur les causticités expérimentales : 0.005.

Comparaison des résultats des différentes méthodes

Des différentes approches de détermination de la constante d'équilibre, il résulte une plage de valeur relativement large, résumée dans la Table 32. La valeur retenue de $\ln(K_m) = 6.53$ est dans la plage basse des résultats, seul le travail de Wang et al. (1994) s'approche de cette valeur.

Table 32. Valeurs de la constante de caustification à 100°C selon les méthodes de détermination.

Méthode	$\ln(K_m)$	Source
Constantes de solubilité	7.97	Plummer et Busenberg 1982, Christov et Moller 2004
Gibbs-Helmholtz et $\Delta_f \mu^\circ$	7.44	Notre travail
Gibbs-Helmholtz et $\Delta_f \mu^\circ$	6.63	Wang et al. 1994
Ajustement indirect du modèle	7.16-7.27	Ransdell et Genco 1991, Daily et Genco 1992
Ajustement direct de la constante	6.53	Notre travail

Réalité industrielle

La réaction de caustification est relativement rapide (Empie 2009, p. 81), limitée principalement par la vitesse de migration des ions à travers la particule de carbonate pour rejoindre le cœur réactif d'hydroxyde de calcium. Les caustifieurs sont surdimensionnés afin d'atteindre l'équilibre de caustification (Empie 2009).

Une réaction incomplète de la chaux est pénalisante car en présence de chaux n'ayant pas réagi, la séparation des boues de la liqueur par décantation ou par filtration devient difficile. Pour éviter ce problème, les industriels travaillent en défaut de chaux, afin de réaliser une réaction complète, mais s'approchent autant que possible de la courbe d'équilibre, afin d'obtenir une liqueur aussi réactive que possible.

5.6 La séparation

Les boues de carbonates sont séparées de la liqueur blanche par décantation ou par filtration.

Les particules de carbonate de calcium ont une tendance naturelle à la floculation, il n'en est pas de même pour les particules de chaux résiduelle qui ont une consistance gélatineuse et une charge de surface anionique prévenant leur coagulation (Grace et Malcom 1989, p. 574). Leur présence empêche une décantation efficace des boues et augmente l'encrassement des filtres.

Après séparation, afin de diminuer la quantité de sodium envoyé au four à chaux, les boues sont lavées par dilution puis séparées à nouveau par décantation ou filtration. La décantation permet d'obtenir des siccités jusqu'à 50%, la filtration plafonne à 75%. Afin de diminuer la consommation d'énergie du four à chaux, leur concentration peut encore être augmentée jusqu'à 70 à 90% par des méthodes avancées, habituellement par des filtres à tambour à pré-couche (Grace et Malcom 1989, p. 566; Gullichsen et Fogelholm 1999, p. B171; Empie 2009, p. 89).

La séparation des boues de la liqueur sera supposée idéale dans la modélisation du procédé. On ne représentera pas l'étape de lavage des boues.

Dans ce chapitre ont été présentés les modèles de chaque opération unitaire du procédé de régénération en mettant l'accent sur la description des phénomènes. Des avancées notables ont été proposées dans la compréhension du fonctionnement d'un évaporateur, de la détermination de l'équilibre de caustification et dans les bilans enthalpiques autour de chaque opération. Le Chapitre 3 se préoccupe d'implémenter algorithmiquement ces modèles afin de pouvoir les manipuler et les exploiter aisément.

Annexe à la Partie 5 : calcul des compositions à partir des données de Randell et Genco (1991)

Les données à sulfidité nulle de Randell et Genco (1991) ont été recalculées à partir du tracé de la « constante » d'équilibre molaire $K_m^* = m_{OH^-}^2 / m_{CO_3^{2-}}$ et de la concentration en sodium en mol/kg_{eau} lues sur la Figure 3. Ces deux informations forment le système suivant :

$$\begin{cases} K_m^* = m_{OH^-}^2 / m_{CO_3^{2-}} \\ m_{Na^+} = m_{OH^-} + 2 \cdot m_{CO_3^{2-}} \end{cases}$$

Une résolution analytique du système, en conservant la racine positive de l'équation du second degré en m_{OH^-} rencontrée, mène à :

$$\begin{cases} m_{OH^-} = K_m^* \cdot \left(-1 + \sqrt{1 + (8m_{Na^+} / K_m^*)} \right) / 4 \\ m_{CO_3^{2-}} = m_{Na^+} - m_{OH^-} \end{cases}$$

L'imprécision de lecture mène à une incertitude de causticité à l'équilibre estimée à environ 0.5 point.

Pour les valeurs à 30% de sulfidité, les données sont accessibles en mol/kg_{eau} directement dans la Table 3 p.174 de la publication originale. On notera toutefois les deux erreurs dans la publication : l'unité de la dernière colonne est bien le mol/kg_{eau}, et la concentration en OH⁻ de la série 38 est de 0.3481 (et non : 0.3159).

Chapitre 3. La programmation.

Après les Chapitres 1 et 2, qui se concentrent sur la description des procédés de régénération des liqueurs kraft, nous abordons dans ce troisième chapitre l'implémentation algorithmique qui permettra leur exploitation de manière flexible et efficace.

Cette partie détaille les choix logiciels faits dans ce travail puis s'attache à décrire le code dans ses grandes lignes.

Partie 6 : Les langages retenus.

6.1 Introduction

Pour simuler un procédé industriel à partir de moyens informatiques, on est rapidement confronté au choix de langage à utiliser, souvent associé à un choix logiciel. Si l'utilisation de langages purement algorithmiques (C, C++...) permet d'obtenir des résultats, des logiciels orientés vers le génie des procédés ont également été développés, par exemple Cadsim (Aurel Systems) pour les procédés chimiques généraux et les procédés papetiers, Wingems (Metso) pour les procédés papetiers, ainsi qu'également très connus dans le domaine du génie des procédés, Aspen et Prosim, et enfin Dymola (Dassault Systèmes, anciennement Dynasim AB) sans spécialisation. Ces logiciels présentent un langage et des interfaces plus faciles d'approche qu'un langage algorithmique.

Un des buts de cette thèse étant de fournir des modèles réutilisables des procédés de régénération, le choix s'est initialement tourné vers le second type de logiciel, c'est-à-dire fournissant une interface relativement facile à prendre en main sans entrer dans les détails du langage.

Le laboratoire a démarré en 2011 un projet de recherche sur l'amélioration des chemins énergétiques basée sur une simulation des procédés. Le langage retenu dans ce projet a été « Modelica », langage actuellement interprété par le logiciel OpenModelica, libre et gratuit, mais en développement et encore non complètement fonctionnel, et Dymola, propriétaire et payant, fonctionnel sur les dernières évolutions du langage. Les résultats de cette thèse seront utilisés au sein de l'autre projet de recherche, et afin d'assurer leur compatibilité, le même langage de programmation a été retenu. L'utilisation d'OpenModelica n'étant pas fiable à ce jour, nous nous sommes tournés vers Dymola. L'utilisation du langage Modelica permettra également une réutilisation facilitée des

modules développés dans un contexte d'enseignement ou de recherche.

Cette partie illustre le fait que les logiciels d'interprétation du langage Modelica ne permettent cependant pas une résolution de tous les problèmes. Suite à une première approche infructueuse, le besoin d'utiliser un logiciel plus « basique » est apparu. Pour sa facilité d'accès et d'utilisation, le langage C++ a été retenu.

Cette partie décrira les principes d'utilisation du langage Modelica, une approche de l'évaporateur à liqueur noire à partir de ce langage et son échec à produire des résultats, puis abordera la nécessité de l'utilisation de deux langages différents pour la simulation d'un procédé complet. Les modèles implémentés seront de forme statique.

6.2 Le langage Modelica

6.2.1 Les principes du langage

Un code Modelica consiste en un ensemble d'équations décrivant un problème. Le logiciel interpréteur, Dymola ou OpenModelica simplifie ce système à un noyau minimal qu'il résout au temps initial par recherche de racine en multidimension, puis intègre en fonction du temps. Les variables non présentes dans ce noyau peuvent ensuite être calculées à partir du noyau. Pour plus de détails sur les algorithmes de transformation du système d'équations, on se référera par exemple à (Fritzson 2004, p. 60).

Un code basé sur des équations

L'utilisation d'un langage basé sur un ensemble d'équations diffère fortement de l'utilisation d'un langage algorithmique. Les deux principales différences sont :

- Ni l'ordre des équations, ni la forme des égalités n'a d'importance (langage acausal),
- Le code doit représenter un ensemble d'équations indépendantes, contenant le même nombre d'équations que de variables (système résoluble).

De cette manière, il est indifférent d'écrire :

$H = m \cdot h ;$	ou	$h = H/m ;$
$a = f(b) ;$	ou	$b = g(a) ;$ (où $g = f^{-1}$)
$m_1 = 1 ; m_2 = m_1 ; m_3 = m_1 + m_2 ;$	ou	$m_2 = m_1 ; m_3 = m_1 + m_2 ; m_1 = 1 ;$

Par contre, les codes suivants ne pourront pas être traités :

$m_1 = 1 ; m_3 = m_1 + m_2 ;$	nombre insuffisant d'équations
$m_1 = 1 ; m_3 = m_1 + m_2 ; m_3 = m_2 + 1 ;$	système non libre

L'effet majeur de l'utilisation d'un tel langage est la nécessité de comprendre un système avant de le décrire, puisque l'intégralité des équations décrivant son fonctionnement est nécessaire à son codage afin que le système créé puisse être résolu.

Un langage très fortement orienté objet

Afin de pouvoir modéliser intuitivement des systèmes physiques, le langage Modelica a naturellement choisi une forte orientation objet, où les objets sont nommés classe (« class »).

Un héritage et une réutilisation aisés

Le langage permet un héritage et une réutilisation simple des classes développées. Un système complexe peut ainsi être découpé en sous-parties autonomes.

La Figure 42 illustre l'exemple de l'assemblage de classes pour la modélisation d'un évaporateur à liqueur noire. On y observe que le modèle représentant l'évaporateur utilise les classes vapeur et liqueur pour les représenter à l'entrée et à la sortie. De cette manière, les équations reliant les propriétés des composés sont définies une unique fois dans la classe mère, comme par exemple les propriétés de la vapeur fonctions de sa pression et son enthalpie spécifique, et un composant de type vapeur, malgré ses multiples variables, est intégralement défini par deux paramètres.

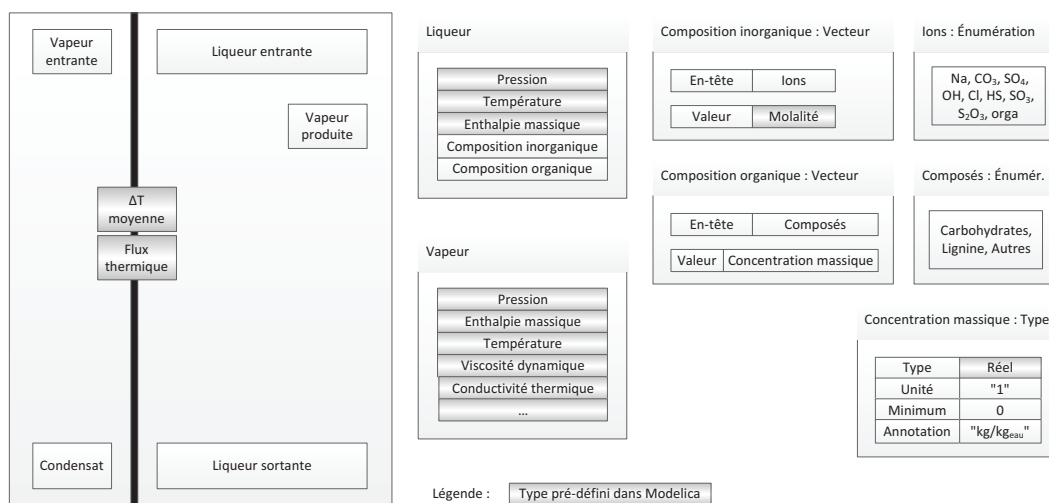


Figure 42. Diagramme des classes utilisées dans un modèle d'évaporateur en langage Modelica (hors connexions).

Les types les plus classiques sont prédéfinis et standardisés dans Modelica, on y trouve par exemple les types pression, température, enthalpie massique, flux thermique, etc., nous définissons nous-même les types plus spécifiques, dans notre cas, les concentrations basées sur la quantité d'eau (en mol/kg_{eau}, kg/kg_{eau}, J/kg_{eau}, ...). Seront également définies les énumérations nécessaires à la description des ions et des composés organiques présents.

Une connexion aisée entre les modules

Afin d'encourager la décomposition de systèmes complexes en systèmes simples, les classes peuvent être liées entre elles à l'aide de connexions entre des « connecteurs ». L'information circule à travers les connexions par la création d'équations représentant la connexion ; par exemple, si une connexion fait circuler une information de pression entre les éléments A et B, l'équation : $P_A = P_B$ est automatiquement générée par le logiciel interpréteur.

Dans les premières versions du langage Modelica, les informations circulant étaient de deux types :

- Les potentiels, égaux sur chaque branche d'une connexion : $P_A = P_B = P_C = \dots$. On y trouve par exemple les pressions, tensions (voltage), positions, température, etc.
- Les flux (« flow »), dont la somme des valeurs des branches d'une connexion est nulle : $0 = Q_A + Q_B + Q_C + \dots$. On y trouve notamment les débits massiques et volumiques, les intensités électriques, les forces, débits d'enthalpie, etc.

À l'usage, un troisième type d'information a été ajouté pour résoudre des problématiques essentiellement centrées autour du génie chimique (Franke et al. 2009), la variable spécifique « stream ». Lors d'une connexion, l'équation suivante est générée : $0 = Q_A \cdot S_A + Q_B \cdot S_B + Q_C \cdot S_C + \dots$, avec l'égalité des valeurs des variables stream dont le débit associé est positif. Ce type permet de représenter certaines variables intensives, par exemple les enthalpies spécifiques, les concentrations diverses, etc. Il est cependant contraignant à programmer, et notre expérience démontre qu'il ralentit sensiblement la simulation et empêche dans certains cas la résolution de modèles. Il est par contre indispensable lorsque certains débits massiques s'annulent.

La Figure 43 représente les connecteurs appliqués à l'évaporateur de liqueur noire.

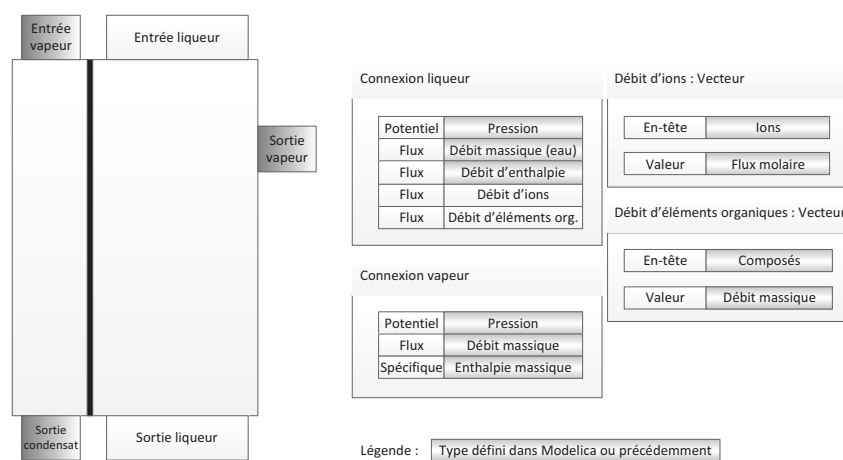


Figure 43. Exemple des connexions utilisées sur l'évaporateur à liqueur noire.

Les débits de liqueur ne s'annulant pas dans les évaporateurs, le choix a été fait, pour les raisons évoquées précédemment, de décrire les variables liées à certaines grandeurs intensives à travers des variables flux et non en variables spécifiques comme il aurait pu être naturel de faire. Le cas de la vapeur est plus sensible à traiter, car les débits de vapeur en sortie d'évaporateur ou de ballon séparateur peuvent s'annuler au cours de l'initialisation ou du fonctionnement du procédé. Afin d'éviter les problématiques de valeurs non définies lorsque le débit de vapeur s'annule, l'enthalpie transférée au travers des connexions a été décrite par la variable spécifique. Ce choix a permis à Dymola de résoudre des modèles qu'il était incapable de traiter lorsque l'enthalpie transmise dans les connecteurs était décrite par un débit d'enthalpie.

6.2.2 Une approche de l'évaporateur en langage Modelica

Nous avons réalisé un modèle de l'évaporateur à partir des équations descriptives détaillées dans une partie précédente.

L'intégration du flux de chaleur

Le point sensible du modèle est l'intégration du flux enthalpique le long de la hauteur de l'évaporateur. Ceci est réalisé en discrétisant la hauteur en tranches successives, la valeur du flux devant converger lorsque le nombre de tranches augmente.

La Figure 44 présente les classes créées pour décrire une tranche de l'évaporateur. On observe qu'une tranche est constituée des volumes dédiés à la condensation de vapeur, la paroi, la liqueur et la vapeur évaporée, ces objets étant connectés entre eux.

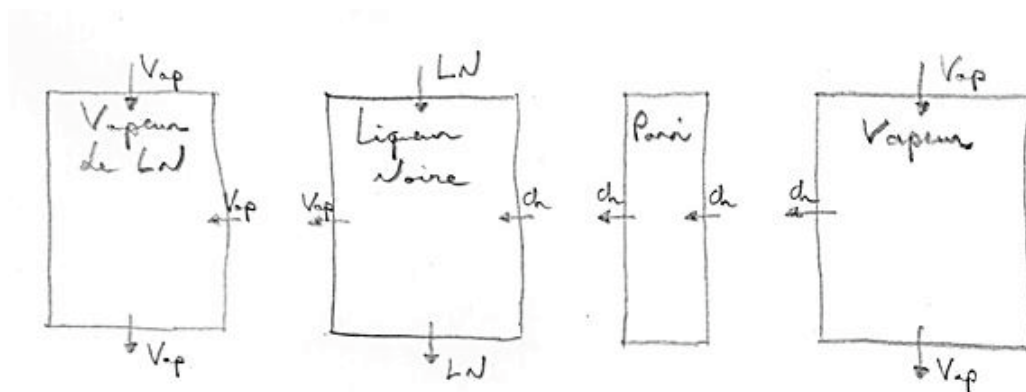


Figure 44. Représentation schématique des classes assemblées pour former une tranche discrète de l'évaporateur à liqueur noire. Connecteurs : LN = liqueur noire, Vap = vapeur, Ch = chaleur.

Ce modèle de tranche ne peut pas être « empilé » directement pour modéliser l'intégralité de la surface d'échange de chaleur. En effet, si l'on observe les connexions de la vapeur évaporée et de la liqueur sur la gauche de la Figure 44, on remarque que le potentiel représentant la pression

commune est transmis à la tranche par les deux connecteurs de gauche. Or, ce potentiel est également transmis entre la liqueur noire et la vapeur évaporée (deux cases de gauche sur la Figure 44) par la connexion interne à la tranche entre la liqueur et la vapeur. On a donc trois équations d'égalité de pression pour seulement deux inconnues et, lors de l'empilement de tranches, on crée un système sur-déterminé. Le problème a été résolu en créant un « super-connecteur » connectant à la fois la vapeur évaporée et la liqueur, contenant une seule fois l'information de pression. Lors de l'assemblage des tranches, on a alors bien, par tranche, deux équations pour les deux variables de pression. Ce système est illustré dans la Figure 45.

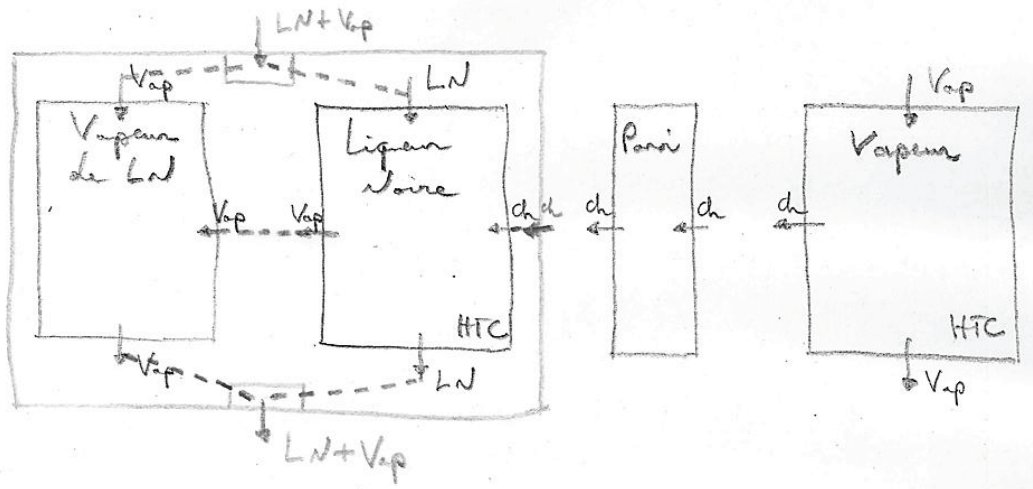


Figure 45. Représentation schématique d'une tranche discrète de l'évaporateur à liqueur noire.

Le code Modelica est développé pour créer automatiquement les connexions entre les tranches en fonction du nombre de tranches demandé, comme illustré sur la Figure 46, et somme les flux thermiques obtenus sur chaque tranche pour obtenir la valeur intégrée.

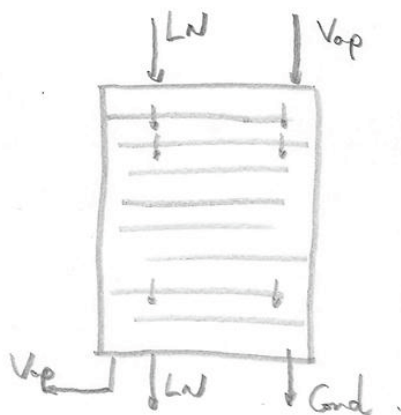


Figure 46. Illustrations schématique de l'évaporateur discrétisé.

La recirculation de liqueur

Comme vu dans la Partie 3, une large fraction de la liqueur évaporée est recirculée dans l'évaporateur. Pour représenter cette recirculation, un bloc a été intégré au modèle tel qu'illustré dans la Figure 47.

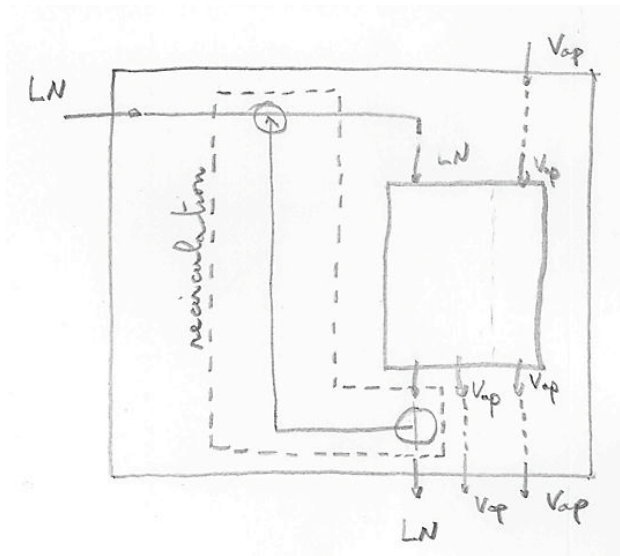


Figure 47. Bloc de recirculation intégré à l'évaporateur. L'évaporateur de la figure correspond à celui décrit Figure 46.

Bilan de la programmation

Le code source de ce simulateur comprend environ 1400 lignes, réparties en :

- Bases thermodynamiques : 400 lignes
- Description de la liqueur : 400 lignes
- Description de l'évaporateur : 600 lignes

La précipitation de burkeite n'y a pas été modélisée, la description selon la formulation IF 97 de l'IAPWS (Wagner et al. 2000) de la vapeur et de l'eau existe dans la bibliothèque originale de Modelica (Modelica Standard Library).

Résultats obtenus

Afin d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus par une intégration réelle, la division de l'évaporateur doit être réalisée en tranches suffisamment étroites afin que l'erreur cumulée soit faible par rapport au flux total.

L'interprétation du code par le logiciel Dymola, après optimisation manuelle du point d'initialisation du système et selon les conditions de fonctionnement, résout l'évaporateur sans recirculation (Figure 46) pour un nombre de tranches compris entre 5 et 12. Lorsque la recirculation est

introduite (Figure 47), le logiciel ne parvient pas à initialiser le problème quel que soit le nombre de tranches représentant la surface d'échange.

L'inadaptation du logiciel à notre besoin

Nous observons qu'un évaporateur isolé ne peut pas être simulé de manière robuste par un code Modelica. Le problème global est un système d'évaporateurs en cascade à contre-courant et présente des difficultés majeures supplémentaires. Le logiciel Dymola, fonctionne par recherche de racine « à l'aveugle » d'un système d'équations, sans analyse du problème physique traité. Étant incapable de traiter le cas de l'évaporateur isolé de manière fiable et précise, Dymola ne pourra pas à la fois traiter la description des évaporateurs et du système en cascade.

6.2.3 Un langage algorithmique pour décrire les opérations unitaires...

Afin d'obtenir la liberté nécessaire à l'implémentation des modèles, un langage algorithmique classique a été choisi : C++. Ce langage est aujourd'hui largement utilisé, des bibliothèques de routines robustes existent, des compilateurs gratuits sont disponibles pour les différents systèmes d'exploitation, il permet la manipulation d'objets (« class »).

La Partie 7 décrira dans les grandes lignes la programmation des opérations unitaires du procédé de régénération.

6.2.4 ... Et un autre pour assembler les opérations

Si le logiciel C++ permet une grande souplesse de programmation, on se rend compte à l'usage qu'il n'est guère convivial pour assembler des opérations entre elles. En effet, l'association d'opérations s'apparente à la résolution d'équations, à la manière des connecteurs du langage Modelica. L'utilisation d'un langage algorithmique oblige l'utilisateur à recoder chaque modification introduite dans le procédé. Dans des procédés bouclés en particulier, ceci est extrêmement lourd. Un développement logiciel aurait permis d'alléger ce travail de recodage, mais représente une importante charge de travail et n'a pas été retenu.

Nous nous sommes donc repliés sur un langage orienté équations. Pour les mêmes raisons qu'originellement, le langage Modelica et l'interpréteur Dymola ont été choisis. Dymola n'acceptant que les fonctions codées en C, les fonctions C++ ont été encapsulées dans des modules C pour être interprétées par Dymola. La Partie 8 est dédiée à l'importation des modèles C++ dans le langage Modelica.

Partie 7 : La programmation des opérations unitaires.

Cette partie s'intéresse à la programmation d'opérations unitaires isolées. L'assemblage entre ces opérations est essentiellement réalisé en langage Modelica et sera décrit dans la partie suivante.

Cette partie est structurée de la manière suivante : on abordera les bibliothèques utilisées et leurs modifications éventuelles, les principaux objets introduits pour décrire le procédé et les méthodes utilisées pour réaliser les modèles.

7.1 Les bibliothèques

Deux bibliothèques ont été utilisées pour la réalisation de notre travail. La première concerne les propriétés de l'eau et de la vapeur, la seconde les procédures mathématiques.

Les propriétés de l'eau et de la vapeur

La bibliothèque WaterSteamPro (6.5) commercialisée par Orlov et al. (2012) permet de calculer les propriétés thermodynamiques et physique de l'eau et de la vapeur. Elle est basée sur les dernières formulations conseillées par l'IAPWS pour la thermodynamique (Wagner et al. 2000), la viscosité et la conductivité thermique (White et Sengers 1995a, 1995b).

Cette bibliothèque s'est montrée très robuste à l'usage. Sa disponibilité sous forme de bibliothèque statique permet un appel rapide des fonctions, appel bien plus lent dans le cas de l'utilisation de bibliothèque dynamique : les essais menés en comparaison des deux types de bibliothèques sont illustrés dans la Table 33, dont on déduit un temps d'appel à une fonction de librairie dynamique d'environ $3.6 \cdot 10^{-4}$ seconde. La durée de calcul de cette fonction est 10^4 fois plus faible que ce temps d'appel.

Table 33. Comparaison des vitesses d'appel de fonction, dans le cas de la fonction $h(P,T)$ pour la vapeur d'eau.

Type de bibliothèque	Durée pour 10^8 appels (s)
Statique	37
DLL	360000

Les routines mathématiques

Les routines mathématiques ont été tirées de la bibliothèque commerciale « Numerical Recipes » (Press et al. 2007). Nous en utiliserons la recherche de racine en dimension simple, la recherche de minimum en dimensions simple et multiples et l'intégration numérique. Le code source des algorithmes étant directement accessible, une partie des routines a été modifiée avant leur utilisation.

Recherche de racine en une dimension

La recherche de racine en une dimension consiste à trouver x tel que : $f(x) = 0$. Deux types de méthodes sont principalement utilisées et construisent des valeurs de x successives s'approchant de la racine : les méthodes de type Newton, où l'itération suivante est construite à partir de la dérivée de la fonction f au pas précédent, et celles dont l'initialisation précise un encadrement de la racine (y et z tels que $f(y) \cdot f(z) < 0$). Les méthodes du second type sont assurées de trouver une racine aux fonctions continues avec une précision importante en un nombre minimum de pas, alors que les méthodes se basant sur la pente peuvent diverger vers des extrémums locaux ou progresser lentement dans certains cas. Par contre, l'encadrement de la racine peut parfois être complexe à réaliser.

Notre compréhension des modèles permet de fournir une idée assez précise des racines recherchées pour en proposer un encadrement à faible coût. La méthode de Brent garantit une convergence au pire aussi rapide que la méthode par dichotomie, mais en pratique bien meilleure. Elle applique une interpolation de la fonction dans l'intervalle de recherche de la racine. En cas de progression trop lente de l'algorithme, une dichotomie est réalisée (Press et al. 2007, p. 454).

Le code de l'algorithme a été peu modifié. En effet, la version fournie présente une grande robustesse et la définition d'un intervalle de départ l'empêche d'explorer des zones où les propriétés physiques pourraient être mal définies. Nous avons simplement ajouté à la version commerciale la possibilité de fournir les valeurs de la fonction aux bornes de l'encadrement de la racine. Cette propriété évite deux évaluations supplémentaires de la fonction, évaluations qui peuvent être lourdes dans certains cas, et représentent une proportion non négligeable d'évaluations, la racine étant habituellement déterminée avec une très forte précision en 3 à 7 pas.

Recherche de racine en dimensions multiples

La recherche de racine en dimensions multiples reste une discipline complexe (Press et al. 2007, p. 473). La conversion de la recherche de racine à celle d'un minimum n'est pas une solution miracle, la difficulté devenant de trouver un minimum global de valeur zéro, et non des minimums locaux de valeur supérieure à zéro.

À l'utilisation, nous remarquerons que les fonctions implémentées se comportent « bien », et les recherches de racines en espace de plusieurs dimensions peuvent être gérées par des algorithmes de recherche de minimum. Ces algorithmes seront modifiés afin de vérifier que le minimum trouvé est bien zéro, et renvoyer une erreur dans le cas contraire. Cette erreur n'est apparue que dans un cas pendant nos simulations, lors de la recherche de l'équilibre de précipitation de burkeite. Une réinitialisation du problème avec un pas plus petit permet de supprimer le problème.

Recherche de minimum en une dimension

Cette fonction sera appelée uniquement par les algorithmes de recherche de racines en dimensions multiples.

La méthode choisie est semblable à celle utilisée pour la recherche de racine : un encadrement du minimum est fourni, puis la fonction est approximée par une parabole. Selon la qualité de l'approximation, le pas suivant est situé au minimum de la parabole, dans le cas contraire, le pas suivant est choisi pour garantir une décroissance rapide de l'encadrement du minimum (Press et al. 2007, p. 492).

Recherche de minimum en dimensions multiples

Les méthodes de recherche de minimum en dimensions multiples peuvent être classées en deux grandes catégories : celles qui nécessitent le gradient de la fonction à minimiser, et celle n'en ayant pas besoin.

L'évaluation du gradient, dans notre cas, serait faite numériquement en calculant les dérivées partielles en différences finies. Cette méthode a quelques inconvénients : la lourdeur (qui sera également le cas pour d'autres méthodes), et les risques de discontinuité ou de sortie du domaine de définition du problème physique. Ces points étant assez délicats à traiter, nous avons décidé de laisser de côté ces méthodes, classiquement de gradient conjugué, de Newton ou quasi-Newton.

Deux méthodes ne nécessitant pas l'évaluation de gradients ont été utilisées : la méthode du simplexe et une méthode par direction de pente.

Méthode du simplexe

Cette méthode classique est efficace pour se diriger lentement vers le minimum d'une fonction, en construisant le pas d'itération suivant par réflexion de la plus « mauvaise » des dernières évaluations de la fonction à minimiser sur la « surface » définie par les autres. Une illustration graphique de la méthode en deux dimensions est donnée sur la Figure 48. Le simplexe est reconnu pour être relativement lent à converger mais particulièrement robuste et insensible aux cassures de pentes car les valeurs des évaluations successives sont comparées, sans calcul de pente ni de direction. Son utilisation reste relativement simple lorsque le minimum recherché est proche d'une zone où la fonction à minimiser est non évaluable. Sa précision et sa vitesse de convergence sont améliorées par l'utilisation de pas de taille variable. Le détail de la procédure utilisée pourra être trouvé dans (Press et al. 2007, p. 502).

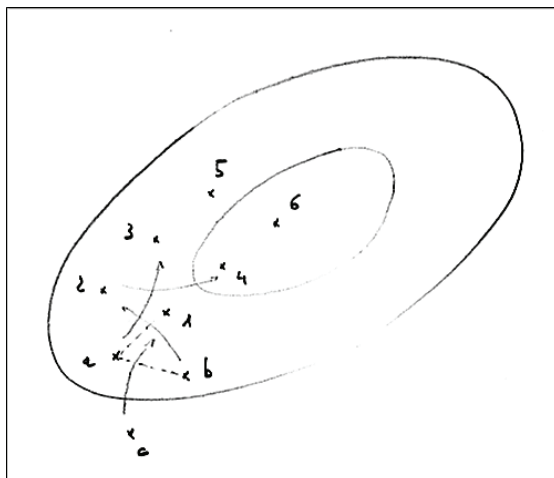


Figure 48. Illustration graphique de l'algorithme du simplexe en deux dimensions. a-b-c sont les points initiaux.

La méthode du simplexe a été choisie en début de programmation pour profiter de sa robustesse. Notre expérience a montré qu'elle restait plus efficace que les autres méthodes dans le cas de la recherche de l'équilibre solide-liquide de la burkeite, elle a donc été conservée dans la version finale.

Méthode directionnelle

Si l'on veut éviter l'évaluation de gradients, l'utilisation de méthodes directionnelles reste possible. On utilise ici une méthode de Powell, qui construit une direction comparable à celle du gradient :

L'initialisation de la minimisation nécessite un point de départ et une série (linéairement indépendante) de vecteurs directionnels décrivant l'espace (par exemple, les vecteurs unitaires de l'espace utilisé). Le minimum de la fonction est recherché sur la droite passant par le point initial selon la première direction, puis à partir de ce point sur la deuxième, puis les autres directions. Le point obtenu alors définit avec le point initial une nouvelle direction, selon laquelle le minimum est à nouveau recherché. La procédure est reprise au départ. Une illustration de la méthode en deux dimensions est donnée dans la Figure 49. Les détails pourront être trouvés dans (Press et al. 2007, p. 512).

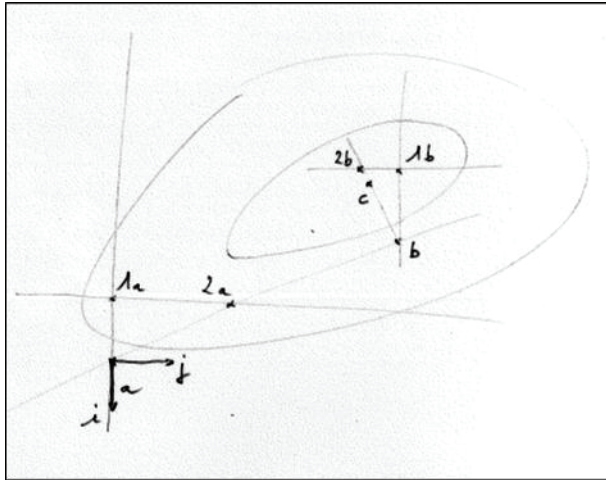


Figure 49. Illustration de l'algorithme de Powell en deux dimensions. a est le point de départ, i et j les directions fournies.

Intégration

Si les méthodes d'intégration de type Euler restent plébiscitées en modélisation, elles ont un défaut majeur et souvent oublié : il est difficile d'estimer et de maîtriser l'erreur d'intégration introduite. Des procédures plus élaborées existent et sont d'utilisation relativement aisée. Les méthodes de type Richardson (extrapolation de l'intégrale à un nombre de pas infini) ne sont utilisables que sur des fonctions dont la dérivée seconde reste faible et sont mises de côté dans notre cas. On se reporte sur les méthodes robustes de Runge-Kutta.

La méthode de Runge-Kutta propage la fonction intégrale dans des intervalles d'intégration successifs en l'assimilant à son développement de Taylor. En fin d'intervalle, les valeurs intégrales issues de deux développements de Taylor d'ordres différents sont comparées afin d'estimer l'erreur introduite. Les méthodes à pas variables utilisent cette information pour valider le pas d'intégration, ou le rejeter si l'erreur estimée est trop importante, et recommencer avec un pas plus petit.

L'estimation de l'erreur couplée à un pas de taille variable permet en particulier l'intégration de fonctions discontinues avec des résultats fiables en un nombre de pas limité.

La méthode proposée par la bibliothèque commerciale (Press et al. 2007) a été adaptée au problème physique considéré : lorsque le pas d'intégration est trop grand par rapport aux échelles du procédé, les caractéristiques physiques nécessaires à l'intégration peuvent ne plus être calculables au point extrapolé (par exemple, une enthalpie de l'eau inférieure à celle de l'eau à 0°C). L'algorithme rattrape l'erreur, rejette le pas d'intégration et recommence avec un pas plus petit.

7.2 Les principaux objets manipulés

Deux approches principales ont été choisies pour la création des objets utilisés à partir de la question : est-ce leurs propriétés ou leur flux qui nous intéresse principalement ? Selon la réponse à cette question, l'accent est mis sur les propriétés de l'objet ou uniquement sur les débits qui y sont liés.

Une règle générale

Afin d'éviter des confusions possibles, la règle suivante a été suivie dans la programmation des modèles :

- Les unités SI sont utilisées.
- En cas de variable « spécifique » dans une solution, l'unité par kilogramme d'eau est utilisée (et non par kilogramme de mélange).

Les liqueurs

Les liqueurs sont représentées par leur composition, pression, température et enthalpie spécifique, tel que représenté dans la Figure 50. Dans les cas où la valeur d'enthalpie n'est pas nécessaire, une version modifiée de cette classe où cette propriété n'est pas présente a été créée.

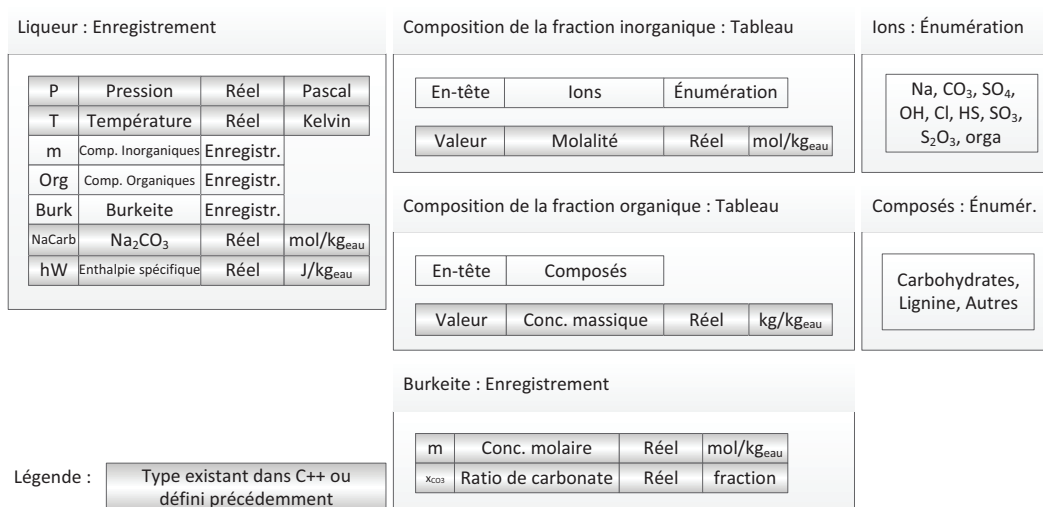


Figure 50. Représentation de la classe Liqueur en langage C++.

On remarquera que les compositions des fractions inorganiques et organiques de la liqueur sont représentées sous forme d'enregistrement contenant un tableau seul, et non sous forme de tableau directement. Le langage C++ étant peu typé, cette structuration permet une sécurité supplémentaire lors de la programmation, en particulier pour l'implémentation du modèle e-NRTL où des vecteurs de réels de tailles identiques mais de types différents sont manipulés.

Pour certaines problématiques, il nous sera utile d'avoir accès directement aux flux de chaque composé présent dans la liqueur. L'objet décrit dans la Figure 51 a été créé dans cette optique, où le débit molaire de chaque composé présent est accessible directement. Les composés éventuellement présents sous forme cristalline dans la burkeite et le carbonate de sodium y sont inclus dans les débits d'ions correspondants.

Liqueur (débits molaires) : Enregistrement									
Inorg	Débit molaire comp. inorg.	Tableau	En-tête	Ions	Valeur	Débit mol.	Réel	mol/s	
Org	Débit molaire comp. org.	Tableau	En-tête	Composés	Valeur	Débit mol.	Réel	mol/s	
Water	Débit molaire d'eau	Réel	mol/s						

Légende : Type existant dans C++ ou défini précédemment

Figure 51. Représentation de la classe débit molaire de liqueur en langage C++.

L'eau et la vapeur

Ces deux objets nous intéresseront essentiellement sous forme de flux. Ce flux est défini selon la représentation de la Figure 52.

Flux de vapeur : Enregistrement			
P	Pression	Réel	Pascal
h	Enthalpie spécifique	Réel	J/kg
Q	Débit massique	Réel	kg/s

Légende : Type existant dans C++ ou défini précédemment

Figure 52. Représentation de la classe flux de vapeur en langage C++.

Dans le cas de flux couplé liqueur-vapeur, on utilisera l'assemblage décrit dans la Figure 53. La pression étant la même pour la liqueur et la vapeur, la valeur n'est pas reproduite.

Flux de liqueur-vapeur : Enregistrement			
LN	Liqueur	Enregistr.	
QW	Débit d'eau (liqueur)	Réel	kg/s
Qvap	Débit de vapeur	Réel	kg/s
hvap	Enthalpie de vapeur	Réel	J/kg

Légende : Type existant dans C++ ou défini précédemment

Figure 53. Représentation de la classe flux de liqueur et de vapeur en langage C++.

L'air et les fumées

Le flux d'air sera de premier intérêt pour nous, d'où la description proposée dans la Figure 54.

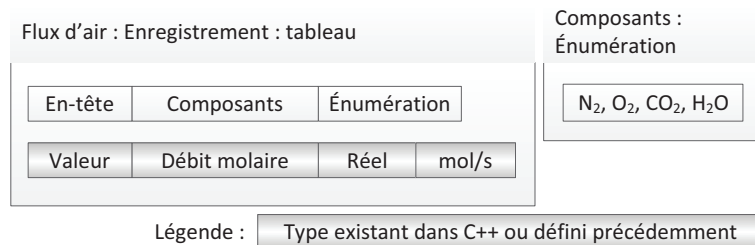


Figure 54. Représentation de la classe air en langage C++.

Le salin

On réutilisera à cet effet la classe affectée au débit molaire de liqueur décrit dans la Figure 51, certaines valeurs seront indiquées à zéro, tels le débit d'eau, les débits liés aux matières organiques, et certains flux d'inorganiques. Il a été choisi de conserver l'énumération des ions décidée précédemment, en gardant à l'esprit que le soufre du salin est sous la forme Na_2S alors que l'énumération, initialement utilisée pour la liqueur, l'appelle HS.

La chaux

On choisira une description mettant en avant le débit molaire de calcium, tel que décrit dans la Figure 55.

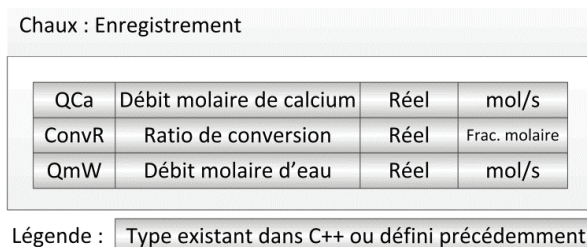


Figure 55. Représentation de la classe chaux en langage C++.

7.3 L'implémentation des modèles

En programmation, c'est bien connu, il faut prévoir « 50% du temps pour le codage et deux fois plus pour le débogage et la validation »^[1]. Bien qu'indispensables, le débogage, travail solitaire et frustrant, et la vérification des résultats fournis, travail nécessaire et laborieux ne seront pas décrits ici.

^[1] Merci à P. N. pour la transmission de la formulation.

7.3.1 Le modèle e-NRTL

Le modèle de calcul de coefficients d'activité d'espèces en solution a été décrit de manière linéaire dans la Partie 1 de ce manuscrit et sa programmation ne présente pas de difficulté particulière. Son implémentation ne sera pas décrite ici.

7.3.2 La description des liqueurs

Le code dédié à la description des liqueurs comprend plusieurs grandes parties. Une première est dédiée au calcul de certaines propriétés selon des formules directes et à partir de leur composition et température, par exemple leur siccité (teneur en matière sèche), enthalpie spécifique, viscosité, etc. L'implémentation étant relativement immédiate, on ne s'y attardera pas.

La deuxième est constituée du calcul de la température de la liqueur à partir de sa composition et de son enthalpie spécifique, et de l'élévation du point d'ébullition. Ces deux calculs sont basés sur la résolution d'une équation implicite :

- Pour l'élévation du point d'ébullition : $BPR = g(\text{composition}, BPR)$ (voir Partie 2),
- Pour le calcul de température : $h(\text{composition}, T) = \text{constante}$.

Une équation implicite ne peut pas être résolue de manière directe, mais par recherche de la racine de la fonction correspondante, par exemple dans le second cas :

$$h(\text{composition}, T) - \text{constante} = 0.$$

On a vu précédemment comment déterminer la racine d'une équation à partir d'un encadrement de cette racine. Dans le premier cas, l'élévation du point d'ébullition va être comprise entre zéro et quelques degrés. La procédure initialise l'intervalle entre zéro et 10°C, et évalue la fonction $f = BPR - g$ dont la racine est recherchée. Si $[f(0) \cdot f(10)] < 0$, la racine est bien encadrée, dans le cas contraire, la borne haute de l'intervalle est augmentée par tranche de 15°C jusqu'à ce que l'encadrement soit valide. Une erreur est renvoyée lorsque la borne supérieure dépasse 70°C.

De manière comparable, pour la détermination de la température de liqueur à partir de son enthalpie, l'intervalle est initialisé à 350-430 K, puis agrandi dans les deux directions.

Par cette méthode, on observe que la précision de 0.005°C demandée pour l'élévation du point d'ébullition est classiquement obtenue en seulement deux itérations, soit quatre évaluations de la fonction f . La Table 34 récapitule ces évaluations dans le cas de la liqueur type décrite par (Bialik et al. 2009) à 45% de siccité.

Table 34. Évaluations successives pour l'estimation du point d'ébullition avec une erreur inférieure à 0.005 K.

BPR (éval.) (K)	f(BPR) (K)
0	6.116
10	-3.859
6.131	-3.66E-03
6.128	6.17E-09

Dans le cas de la détermination de la température de la même liqueur en fonction de son enthalpie, trois itérations, soit cinq évaluations de fonction sont nécessaires pour obtenir une précision de 0.001 K, telles que décrit dans la Table 35.

Table 35. Évaluations successives pour la détermination de la température de liqueur en fonction de son enthalpie pour obtenir une précision de 0.001 K.

T (éval.) (K)	f(T) (J/kg _{eau})
350	-19104
430	475107
353.0925	-348.79
353.1500	-0.05417
353.1505	2.98004

7.3.3 La précipitation de sels

La précipitation de sels de sodium dans la liqueur noire, sous la forme de burkeite $\text{Na}_4(\text{SO}_4)_{(2-Y)}(\text{CO}_3)_Y$ et de carbonate de sodium Na_2CO_3 a été décrite dans la Partie 1. La précipitation du premier sel est décrite par deux variables, par exemple la concentration de sel précipité en moles de $\text{Na}_4(\text{SO}_4)_{(2-Y)}(\text{CO}_3)_Y$ par kg d'eau de liqueur et le taux de substitution Y. La précipitation du carbonate de sodium l'est par une variable, la concentration en sel précipité. Ces deux sels ne sont pas toujours présents. Dans le cas où les deux sels précipitent simultanément, le problème a trois degrés de liberté.

L'algorithme de détermination des précipitations commence par déterminer si les limites de solubilité des sels sont atteintes. Le cas où aucune limite de solubilité n'est atteinte est trivial, celui où uniquement le carbonate de sodium précipite se résume à une recherche de racine afin d'annuler l'enthalpie libre de précipitation de ce sel dans la liqueur en fonction de la quantité précipitée. On étudie ici les deux cas restants où la burkeite précipite.

Précipitation de la burkeite seule

L'équilibre est déterminé par deux variables, le problème se résout donc par la recherche de racine en deux dimensions. La quantité de burkeite précipitée ne pouvant prendre des valeurs négatives ni être supérieure à la quantité d'ions dans la solution, et la valeur de Y, taux de substitution dans le cristal, étant comprise entre zéro et un, le problème est contraint.

On utilisera ici une recherche de racine par recherche de minimum, en utilisant la méthode du simplexe. Les contraintes physiques sont transposées non pas en contraintes mathématiques, mais en points prohibitifs pour la résolution, en créant une pente extrêmement forte en dehors de la zone acceptable, afin que la recherche de solution reste confinée à la zone autorisée. On prend soin à ce que le point de départ soit dans cette zone autorisée.

On choisit pour fonction « erreur » à minimiser dans la zone atteignable :

$$f = \left(\frac{\Delta_p G}{RT} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_s G}{RT} \right)^2$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \frac{\Delta_p G}{RT} = \ln(K_s) - \ln \left(a_{Na^+(aq)}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}(aq)}^2 \right) \\ \frac{\Delta_s G}{RT} = \frac{\Delta_s G^\circ}{RT} + \ln \left(\frac{Y}{1-Y} \right) + \ln \left(\frac{a_{SO_4^{2-}(aq)}}{a_{CO_3^{2-}(aq)}} \right) \end{cases}$$

La Figure 56 illustre la forme de la surface ainsi créée, on observe que les « murs » introduits ne pourront pas être franchis. La Figure 57 illustre le chemin suivi par les itérations successives pour arriver au minimum dans l'exemple de liqueur décrit précédemment, à 55% de concentration et 80°C. On y observe naturellement que le simplexe ne sort pas de la zone qui lui est dédiée. Dans ce cas, 62 évaluations de la fonction à minimiser ont lieu. L'utilisation de la méthode de Powell exige deux fois plus d'évaluations de cette fonction et n'a donc pas été retenue.

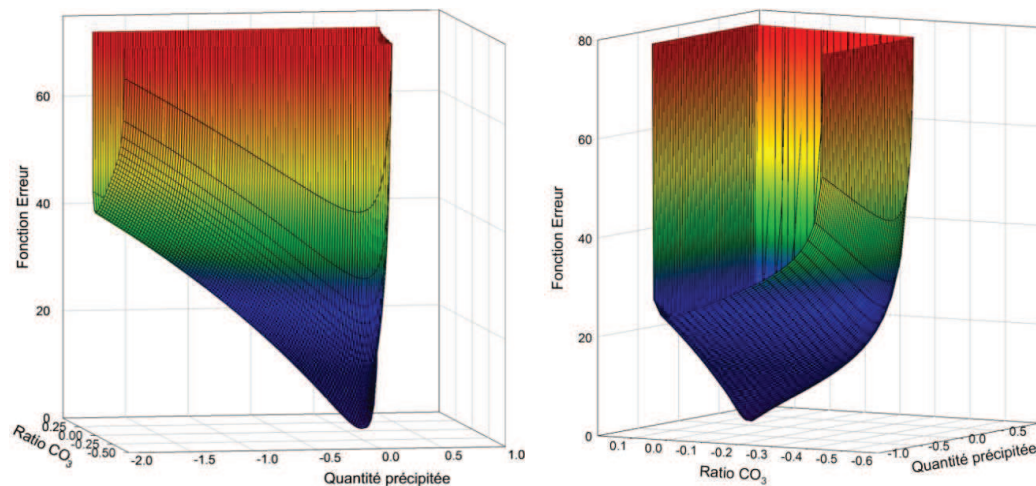


Figure 56. Forme de la courbe représentant la fonction « erreur » à minimiser pour la détermination de la précipitation de burkeite, en fonction du ratio d'anion CO_3 dans le cristal et d'une quantité de burkeite précipitée (mol/kg_{eau}). Le détail de la zone du minimum est observable sur la Figure 57.

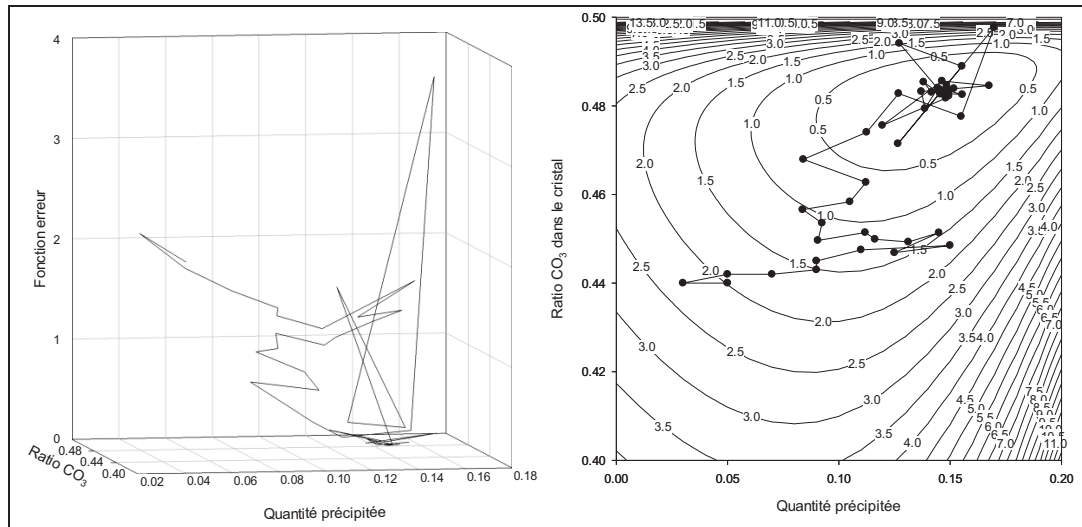


Figure 57. Chemin suivi par le simplexe pour la détermination de l'équilibre de précipitation de la burkeite. Quantité précipitée en mol/kg_{eau}, erreur sans unité (voir texte).

Précipitation couplée de burkeite et de carbonate de sodium

Le problème est défini par une variable supplémentaire, la résolution consiste en la recherche de racine en trois dimensions.

La fonction erreur est définie de manière identique par :

$$f = \left(\frac{\Delta_p G}{RT} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_s G}{RT} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Na_2CO_3} G}{RT} \right)^2$$

La résolution par l'algorithme du simplexe exige environ 150 évaluations de la fonction f .

7.3.4 L'évaporation de la liqueur

La simulation de l'évaporateur de liqueur noire à film tombant repose sur trois points essentiels : l'équilibre liquide-vapeur maintenu au long de l'évaporation, l'intégration du flux de chaleur le long de la paroi et la recirculation de la liqueur.

L'équilibre liquide-vapeur lors de l'évaporation

La transmission d'une quantité de chaleur à une liqueur permet à celle-ci d'augmenter sa température et éventuellement de s'évaporer partiellement. Le premier cas qui consiste à déterminer la température de la liqueur en fonction de son enthalpie spécifique a été traité précédemment, et la méthode va être réutilisée sur la liqueur initiale afin de comparer sa température finale avec sa température d'ébullition. Si l'ébullition n'est pas atteinte, la procédure s'achève. Dans le cas contraire, la quantité d'eau évaporée doit être déterminée, la liqueur finale étant à la tempéra-

ture d'ébullition. Étant donné que la composition de la liqueur change avec l'évaporation, sa température d'ébullition varie également, ne reste pas identique à celle de la liqueur initiale.

Sachant que dans ce cas, la liqueur de sortie est à ébullition et qu'on a vu précédemment comment déterminer le point d'ébullition d'une liqueur, seule la quantité de vapeur évaporée doit être déterminée. L'équilibre est déterminé à partir du bilan énergétique : l'enthalpie d'entrée (liqueur et enthalpie transmise) est égale à l'enthalpie de sortie (liqueur à ébullition et vapeur à la température de la liqueur). Le problème se résume à la recherche de la racine de l'équation correspondante, la quantité de liqueur évaporée étant comprise entre zéro et quelques pourcents de la quantité d'eau comprise dans la liqueur. On teste l'encadrement avec 20%, puis cette quantité est augmentée si besoin.

La Figure 58 illustre cet algorithme de recherche de l'équilibre liquide-vapeur.

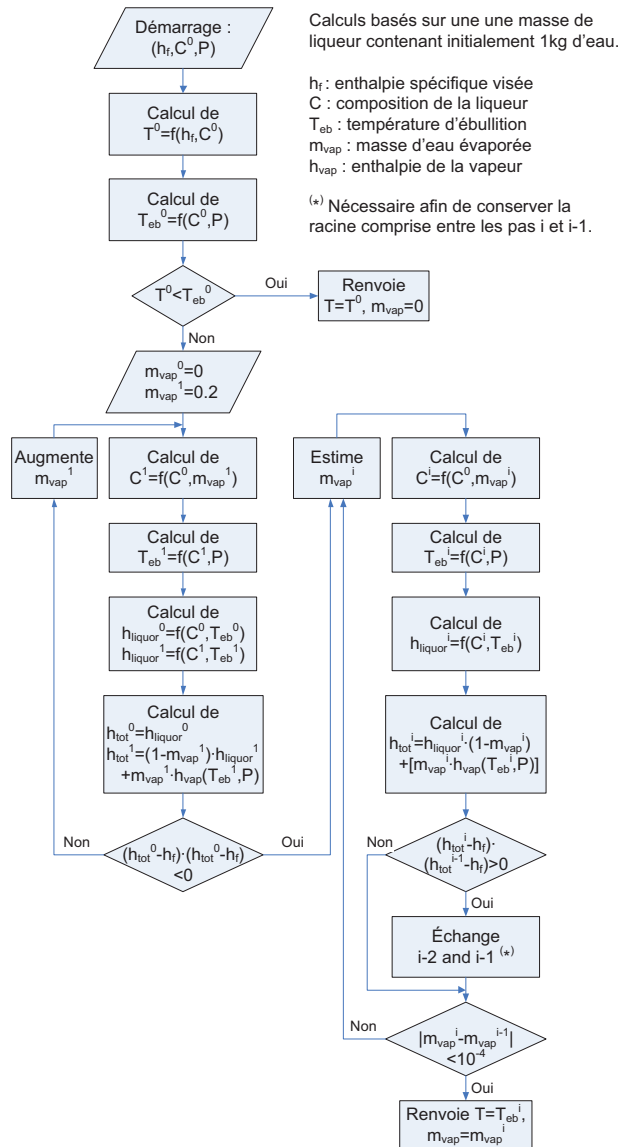


Figure 58. Représentation schématique de l'algorithme de détermination de l'équilibre liquide-vapeur d'une liqueur recevant une quantité de chaleur.

La détermination de la racine avec une précision de 10^{-5} par rapport au débit d'eau dans la liqueur demande deux à trois itérations, soit quatre à cinq évaluations de la fonction étudiée. La Table 36 illustre les itérations au cours du calcul d'un évaporateur.

Table 36. Évaluations successives pour trouver l'équilibre liquide-vapeur d'une liqueur, exemple au cours du calcul de l'évaporateur n°4 du train décrit par Bhargava et al. (2008).

Qvap (éval.) (kg/s)	f(Qvap) (J)
0	3.0E+06
10.7263	-2.3E+07
1.23134	4.8E+03
1.23332	0.16
1.23358	-650.8

L'intégration du flux de chaleur

Rappelons ici que la fonction représentant le flux de chaleur en fonction de la hauteur dans l'échangeur n'est pas connue avant son intégration, mais découle de sa valeur intégrée. Le flux surfacique et le flux cumulé sont déterminés conjointement :

$$\varphi(z) = f\left(\int_{u=0}^{u=z} \varphi(u) \cdot du\right)$$

On a vu précédemment que le flux surfacique était directement déterminé à partir des propriétés de la liqueur en évaporation et de la vapeur en condensation et que ces deux fluides étaient dérivés des flux entrant dans la zone d'évaporation à partir du flux de chaleur cumulé. L'intégration est donc réalisée simplement à partir du haut de l'échangeur, car on y connaît les flux entrants et le flux enthalpique transféré cumulé y est nul. L'intégration progresse le long de la dimension z.

La Figure 59 illustre les évaluations successives de la fonction φ pour évaluer le flux cumulé sur l'exemple de l'évaporateur numéro quatre du train décrit par (Bhargava et al. 2008). Les courbes sur des valeurs de z identiques illustrent le rejet d'un pas d'intégration et la reprise avec un pas plus étroit. On observe que le pas d'intégration franchissant la discontinuité à $z \approx 0.5$ m est rejeté neuf fois, et deux fois celui à $z \approx 3$ m. Les autres itérations ne causent pas de problème, le pas est augmenté à son maximum. La fonction du flux de chaleur surfacique est évaluée environ 290 fois.

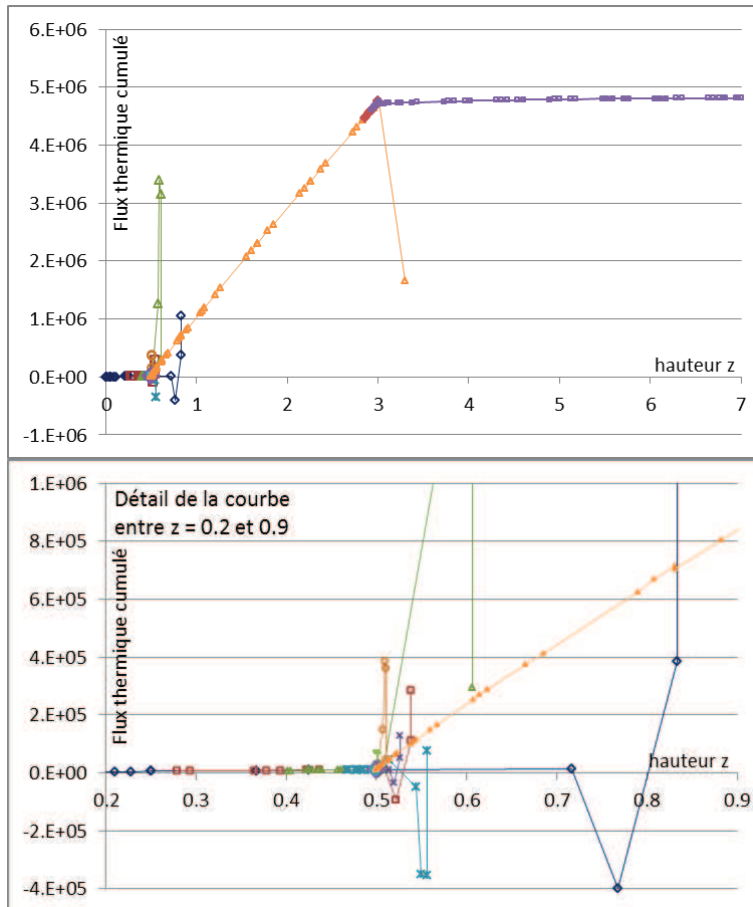


Figure 59. Évaluations successives de la fonction φ pour l'intégration du flux de chaleur. En abscisse : z (m), en ordonnées le flux cumulé (W).

Recirculation de la liqueur

Une large fraction de la liqueur concentrée est recirculée à l'entrée de l'évaporateur. Cette recirculation modifie les propriétés de la liqueur entrant dans la zone d'échange de chaleur par rapport à la liqueur entrant dans l'évaporateur. On détermine le flux de chaleur échangé dans l'échangeur en rendant le flux de chaleur estimé égal au flux de chaleur calculé à partir du mélange entre la liqueur entrante et la liqueur sortante ayant reçu le flux de chaleur estimé :

$$\varphi(\varphi_{\text{estimé}}) - \varphi_{\text{estimé}} = 0.$$

Comme on a déterminé précédemment que le flux enthalpique dans l'échangeur était dans la plupart des cas proche du flux disponible dans la vapeur, on tente d'encadrer la racine entre 0.8 et 1.1 fois ce flux, ou moins si cette enthalpie est supérieure à l'enthalpie nécessaire à évaporer l'intégralité de l'eau de la liqueur. Si la racine n'est pas encadrée, l'intervalle est agrandi légèrement vers le haut et fortement vers le bas.

Dans le cas de l'évaporateur numéro 4 décrit par (Bhargava et al. 2008), les évaluations successives de la fonction d'erreur pour obtenir une précision de 10^{-4} sont récapitulées dans la Table 37.

On observe que seules deux itérations sont nécessaires, soit, avec l'initialisation, quatre évaluations de la fonction d'erreur.

Table 37. Évaluations successives pour déterminer le flux de chaleur en cas de recirculation dans l'échangeur.

Phi (éval.) (W)	f(Phi) (W)
3763600	1.0E+06
5269050	-4.6E+05
4811340	1.9E+02
4811590	-6.6E+01

7.3.5 La chaudière de régénération

Les équations décrivant l'enthalpie fournie à la vapeur dans la chaudière sont directes, et leur transcription algorithmique ne présente pas de difficulté particulière.

7.3.6 Le four à chaux

À nouveau, le calcul d'enthalpie nécessaire à la calcination de la boue de carbonate de calcium en chaux est décrit de manière directe et ne cause pas de problème particulier à être implémenté. De manière identique, l'enthalpie de combustion du gaz est calculable directement, la consommation de gaz en est déduite immédiatement.

7.3.7 La boucle de caustification

Afin de limiter le nombre d'objets manipulés et de pouvoir réutiliser des fonctions définies précédemment, les liqueurs présentes dans la boucle de régénération sont représentées par des liqueurs noires dont la fraction organique est nulle.

Le dissolvant

Le mélange adiabatique du salin avec de l'eau est, pour la partie massique, directe. La température du mélange est déterminée par la fonction décrite précédemment, permettant de déterminer la température d'une liqueur et une évaporation éventuelle à partir d'une augmentation d'enthalpie.

L'extincteur

Le cas de l'extincteur diffère de celui du dissolvant par le fait que l'enthalpie en sortie est portée par deux flux séparés, celui de la liqueur et celui de la chaux (on considère que la chaux n'a pas encore réagi avec les carbonates de la liqueur). À nouveau, le bilan de matière peut être implémenté de manière linéaire. La température de sortie est déterminée par le bilan enthalpique, tel que $H_{\text{entrant}} = (H_{\text{liqueur}} + H_{\text{chaux}})_{\text{sortie}}$, qui revient à une recherche de racine, supposant les températures de liqueur et de chaux identiques en sortie.

Dans un premier temps, la température de sortie est calculée en supposant l'absence d'évaporation, en encadrant la racine entre le minimum des températures d'entrée et 150°C. Un rattrapage d'erreur est mis en place pour le cas où cette méthode échouerait, et qui signifie que l'ébullition est atteinte. Si la température obtenue est inférieure à celle d'ébullition de la liqueur, la procédure s'achève ; dans le cas contraire, une recherche de racine est relancée afin de déterminer la quantité de liqueur évaporée. La racine est initialement encadrée entre zéro et 1% du débit d'eau entrant avec la liqueur, cette borne supérieure est augmentée si nécessaire. La méthode est quasiment identique à celle décrite pour la détermination de l'équilibre liquide-vapeur de la liqueur noire, illustrée dans la Figure 58.

Comme indiqué dans les Table 38 et Table 39, pour des conditions de fonctionnement industrielles, la procédure nécessite classiquement trois itérations, soit cinq évaluations de fonction afin de déterminer la température de la liqueur à 0.005°C de précision, et également trois itérations, et six évaluations de fonction pour la détermination de la quantité de liqueur évaporée pour obtenir une erreur inférieure à 10^{-4} par rapport au débit de liqueur.

Table 38. Évaluations successives pour déterminer la température de liqueur en sortie d'extincteur en supposant l'absence d'évaporation.

T (éval.) (K)	f(T) (J)
371.07	178264
423.15	-267668
391.89	1517
392.065	1.533
392.067	-19.79

Table 39. Évaluations successives afin de déterminer la quantité de liqueur évaporée à l'extincteur.

Qvap (éval.) (kg/s)	f(Qvap) (J)
0.01786	92821
0.37145	-749282
0	135271
0.05680	220.8
0.05690	0.0121
0.05699	-212.3

Le caustifieur

L'équilibre de caustification est défini par sa constante d'équilibre $K = f(\text{liqueur})$, les caractéristiques de la liqueur étant fonction du taux de caustification. L'algorithme de recherche de racine implémenté commence par tester si l'intégralité de la chaux est convertie, c'est-à-dire que l'équilibre ne peut pas être atteint en convertissant toute la chaux disponible. Si c'est le cas, la

finalisation est trivial. Dans le cas contraire, la racine est initialement encadrée par un taux de caustification nul et égal à un.

Dans des conditions industrielles présentant un très léger excès de chaux (moins de 1% dans cette simulation), c'est-à-dire le cas le plus défavorable, on obtient le taux de caustification à l'équilibre avec une précision supérieure à 10^{-4} en cinq itérations, soit sept évaluations de fonction, tel qu'illustré dans la Table 40.

Table 40. Évaluations successives pour la détermination de l'équilibre du taux de caustification TC. Valeurs sans unité.

TC (éval.)	f(TC)
0	12.14
1	-0.84
0.93532	3.85
0.98841	2.7E-01
0.99121	1.4E-02
0.99136	-1.3E-05
0.99131	4.6E-03

La séparation

La transcription de la séparation idéale de la liqueur et des boues telle que décrite dans la Partie 5 est immédiate et ne présente pas de difficulté particulière.

7.3.8 Bilan

La Table 41 récapitule le nombre de lignes de code utiles réalisées pour la simulation des opérations unitaires en langage C++.

Ces opérations unitaires sont lourdes à assembler entre elles, chaque information circulant entre les modules représentant une dimension de l'espace de résolution, le codage de cette résolution est extrêmement lourd. La partie suivante décrira la solution logicielle utilisée pour éviter de réaliser ce travail.

Table 41. Lignes de code C++ réparties dans les modules de simulation.

	Total	1950
e-NRTL	500	
Liqueur	400	
Burkeite	200	
Évap	350	
Chaudière	200	
Four à chaux	100	
Caustification	200	

Partie 8 : L'assemblage des opérations unitaires en langage Modelica.

Utiliser un langage algorithmique pour l'assemblage des modules décrivant des opérations unitaires demande un développement logiciel et ne pourra pas être réalisé par nous-mêmes. Par ailleurs, un langage basé sur la résolution d'équations ne permet pas de modéliser la plupart des opérations unitaires contenant un nombre élevé de variables. Par contre, une fois ces opérations unitaires « encapsulées » dans un langage algorithmique, peu de variables restent disponibles : celles en entrée du procédé, qui permettent de déterminer celles en sortie. L'assemblage de ces capsules décrivant les opérations unitaires par un langage basé sur un système d'équations est donc possible. Pour les raisons décrites précédemment, le langage Modelica a été retenu, interprété par le logiciel propriétaire Dymola.

8.1 Le développement des objets

Les types utilisés

De manière comparable à ce qui a été décidé pour les algorithmes C++, les enregistrements de type *liqueur* et *liqueur* dans la boucle de régénération, eau et vapeur, air et fumées, salin et chaux ont été créés.

Le Code 1 donne l'exemple de la définition du type *liqueur* de régénération.

Code 1. Exemple de la définition du type *liqueur* de régénération.

```
record LiqueurReg "Liqueur à la régénération, sans organiques"
  SI.AbsolutePressure P(start=100000);
  SI.Temp_K T(start=330, min=270);
  PLN.EltMol m(start={1,.25,.05,.3,0,.1,0,0,0});
end LiqueurReg;

Avec :
type EltMol = Molalite[EltName];
type Molalite=Real(unit="mol/kg", min=0, start=0) "Molalité en mol/kgw";
type EltName = enumeration(Na, CO3, SO4, OH, Cl, HS, SO3, S2O3, orga);
```

Les connecteurs

Les informations circulent d'une opération unitaire à l'autre par des connecteurs, les connecteurs rassemblés dans la Table 42 ont été créés.

L'exemple du connecteur de liqueur de régénération est illustré dans le Code 2.

Table 42. Description des connecteurs utilisés en langage Modelica.

	Potentiel	Débit	Variable spécifique
Liqueur noire	Pression	Matière organique Matière inorganique Enthalpie Eau	
Liqueur de régénération	Pression	Matière inorganique Enthalpie Eau	
Eau/vapeur	Pression	Eau/vapeur	Enthalpie spécifique
Air/fumée	Pression	N2, O2, CO2, H2O Enthalpie	
Salin		Matière inorganique Enthalpie	
Chaux		CaO, CaCO3 Eau Enthalpie	
Chaux (spécial)		CaO, CaCO3	

Code 2. Exemple du code de connecteur de la liqueur de régénération.

```
connector LiqRegConnector
  SI.AbsolutePressure P;
  flow PLN.EltFlow m_flow;
  flow SI.EnthalpyFlowRate H;
  flow SI.MassFlowRate QW "Débit d'eau dans la LN, kg/s";
end LiqRegConnector;

Avec :
type EltFlow = SI.MolarFlowRate[EltName];
type EltName = enumeration(Na, CO3, SO4, OH, Cl, HS, SO3, S2O3, orga);
```

En sortie d'extincteur par exemple, on remarque qu'un mélange de chaux et de liqueur circule.

Un connecteur « agrégat » a été créé, rassemblant les deux connecteurs « Liqueur » et « Chaux (spécial) ». Ce dernier est nécessaire afin de ne pas transmettre deux fois l'information de la température du mélange et du débit d'eau de manière à garder libre le système d'équations découlant de la connexion. Le code Modelica de ce connecteur est indiqué dans le Code 3.

Code 3. Code du connecteur « agrégat » de liqueur et chaux.

```
connector LimeLiqueurConnector
  LiqRegConnector Liq;
  LimeAgregat Lime;
end LimeLiqueurConnector;
```

Les modules

À partir d'appel aux fonctions C++ décrites dans la partie précédente, les modules décrivant les opérations unitaires sont implémentés. Dymola n'acceptant pas le code C++ directement, mais uniquement les librairies en C, la bibliothèque C++ a été encapsulée dans une bibliothèque C, cette dernière étant utilisée par Dymola.

La Table 43 liste les modules du procédé développés. Le Code 4 illustre le code du caustifieur. On peut observer que l'essentiel du code sert à initialiser les objets décrivant la liqueur et la chaux à l'entrée et à la sortie et à réaliser le bilan de matière. La ligne essentielle est mise en gras, elle contient l'appel à la fonction externe qui détermine le taux de caustification en sortie, programmée précédemment en C++.

Table 43. Liste des modules de procédé créés.

Module
Extincteur
Caustifieur
Décanteur
Four à chaux
Dissolveur
Chaudière
Évaporateur
Séparateur

Code 4. Exemple du code du caustifieur.

```
class Causticiser
    LimeLiquueurConnector LL_in(Lime(QCaCO3(start=10)));
    LimeLiquueurConnector LL_out;
    SI.MoleFraction CaustRatio;
    LiqueurReg Liq_entree;
    LiqueurReg Liq_sortie;
    LimeFlow Lime_entree;
    LimeFlow Lime_sortie;
    SI.MoleFraction CausticizingEfficiency;
equation
    Liq_entree.P=LL_in.Liq.P;
    Liq_entree.m=LL_in.Liq.m_flow/LL_in.Liq.QW;
    LL_in.Liq.H=LL_in.Liq.QW*LR_hW_Function(Liq_entree);
    Liq_sortie.P=LL_out.Liq.P;
    Liq_sortie.m=LL_out.Liq.m_flow/LL_out.Liq.QW;
    LL_out.Liq.H=LL_out.Liq.QW*LR_hW_Function(Liq_sortie);
    LL_out.Liq.QW+LL_in.Liq.QW=0;
    Liq_entree.P=Liq_sortie.P;
    Liq_entree.T=Liq_sortie.T;
    Lime_entree.QCa=LL_in.Lime.QCaO+LL_in.Lime.QCaCO3;
    Lime_entree.QW=0;
    Lime_entree.ConvR=LL_in.Lime.QCaO/(LL_in.Lime.QCaO+LL_in.Lime.QCaCO3);
    Lime_sortie.QCa=LL_out.Lime.QCaO+LL_out.Lime.QCaCO3;
    Lime_sortie.QW=0;
    Lime_sortie.ConvR=LL_out.Lime.QCaO/(LL_out.Lime.QCaO+LL_out.Lime.QCaCO3);
    Lime_entree.QCa=Lime_sortie.QCa=0;
    CaustRatio=Causticising_Eq(Liq_entree.m,LL_in.Liq.QW,Lime_entree.QCa,Lime_entree.ConvR,
        Liq_entree.T);
    Lime_sortie.ConvR=Lime_entree.ConvR*(1-CaustRatio);
    Liq_sortie.m=Liq_entree.m-(0,(Lime_entree.QCa*Lime_entree.ConvR)*CaustRatio/LL_in.Liq.QW,0,
        -2*(Lime_entree.QCa*Lime_entree.ConvR)*CaustRatio/LL_in.Liq.QW,0,0,0,0);
    CausticizingEfficiency=(Liq_sortie.m[PLN.EltName.OH]-
        Liq_sortie.m[PLN.EltName.HS])/(Liq_sortie.m[PLN.EltName.OH]-
        Liq_sortie.m[PLN.EltName.HS]+2*Liq_sortie.m[PLN.EltName.CO3]);
end Causticiser;

Avec :
Appel des fonctions C extérieures en deux étapes. Équilibre de caustification, étape interne, mise
en forme de la fonction :
function Causticising_Eq
    input PLN.EltMol M;
    input SI.MassFlowRate QW;
    input SI.MolarFlowRate MolCa;
    input SI.MoleFraction ConvR;
    input SI.Temp_K T;
    output SI.MoleFraction ConvEff;
algorithm
    ConvEff:=extCaustEq(M[1],M[2],M[3],M[4],M[5],M[6],M[7],M[8],M[9],QW,MolCa,ConvR,0.0,T);
end Causticising_Eq;

Équilibre de caustification, étape externe d'appel à la fonction C :
function extCaustEq
    input PLN.Molalite Na;
    input PLN.Molalite CO3;
    input PLN.Molalite SO4;
    input PLN.Molalite OH;
    input PLN.Molalite Cl;
    input PLN.Molalite HS;
    input PLN.Molalite SO3;
    input PLN.Molalite S2O3;
    input PLN.Molalite orga;
    input SI.MassFlowRate QWLN;
    input SI.MolarFlowRate MolCa;
    input SI.MoleFraction ConvR;
    input SI.MolarFlowRate MolWCa;
    input SI.Temp_K T;
    output SI.MoleFraction ConvEff;
    external "C" ConvEff=Causticiser_Eff(Na, CO3, SO4, OH, Cl, HS, SO3, S2O3, orga, QWLN, MolCa,
        ConvR, MolWCa, T)
    annotation (Include "#include <Cpp1.h>",Library="CpourM");
end extCaustEq;
```

Afin de tester les modules, les sources et les puits de matière correspondant aux flux de matière pour chaque connexion listée dans la Table 42 ont été générés. Certains de ces sources et puits serviront également dans les simulations du procédé global, par exemple pour représenter la vapeur provenant d'une chaudière ou un flux sortant du procédé. Les exemples de la source et du puits de vapeur sont indiqués dans le Code 5.

Code 5. Code Modelica de source et puits de vapeur.

```
import SI = Modelica.SIunits;
import IF97 = Modelica.Media.Water.IF97.Utilities;
class Steam_Source
  SI.SpecificEnthalpy h(start=2.5e6);
  SI.MassFraction x_vap;
  SI.Temp_K T;
parameter SI.AbsolutePressure P=3e5;
parameter SI.MassFlowRate Q0=-1;
parameter SI.SpecificEnthalpy h0=2.65e6;
  WaterConnector1 Steam_out;
equation
  P=Steam_out.P;
  Steam_out.Q=Q0;
  Steam_out.h_outflow=h0;
  h=actualStream(Steam_out.h_outflow);
  x_vap=(h-IF97.h1_p(P))/(IF97.hv_p(P)-IF97.h1_p(P));
  T=IF97.T_ph(P,h);
end Steam_Source;

class Steam_Pit
  SI.AbsolutePressure P;
  SI.SpecificEnthalpy h;
  SI.Temp_K T;
  SI.MassFraction x_vap;
parameter SI.SpecificEnthalpy h_in=1.5e6;
  WaterConnector1 Steam_in;
equation
  P=Steam_in.P;
  h = inStream(Steam_in.h_outflow);
  Steam_in.h_outflow=h_in;
  T=Modelica.Media.Water.IF97.Utilities.T_ph(P,h);
  x_vap=(h-IF97.h1_p(P))/(IF97.hv_p(P)-IF97.h1_p(P));
end Steam_Pit;
```

Sont également créés les éléments générant des modifications de pression, sous la forme de différence de pression maîtrisée, qui peut simuler une pompe ou vanne régulée, ou non maîtrisée.

Finalement, une dernière utilité est nécessaire. La boucle du calcium est... une boucle. Une boucle de connecteurs est donc créée, et chaque module décrivant le bilan de matière, l'équation de conservation du débit de calcium est reproduite une fois par module. Cependant, ce débit de calcium est un paramètre modifiable, réglable, impliquant donc une équation supplémentaire. Le système d'équation créé est donc un système non libre. Un module doit être inséré dans cette boucle afin l'ouvrir et de supprimer une équation liée au débit de calcium.

De la difficulté d'initialiser certains problèmes : la fonction homotopie

Dans certains cas, le logiciel Dymola est incapable d'initialiser les modèles. Il s'agit habituellement de problèmes complexes, bouclés, fortement non-linéaires. Le cas du train d'évaporateurs à contre-courant intégrant le flash et la séparation des condensats en est un exemple. La version 3.2 de 2010 des spécifications du langage Modelica introduit un outil permettant une initialisation plus robuste des modèles : la fonction « homotopie » (homotopy). Des exemples d'utilisation peuvent être trouvés dans (Casella et al. 2011; Sielemann et al. 2011).

Le point au temps initial d'un modèle est habituellement trouvé par la convergence de la solution à partir d'un point de démarrage par défaut ou défini par le programmeur. Pour certains modèles non-linéaires par exemple, la convergence n'est pas assurée si le point de démarrage est trop

éloigné de la solution. L'homotopie permet de simplifier, linéariser le problème initial afin d'améliorer le point à partir duquel l'initialisation du problème complexe est calculée, avant de lâcher peu à peu les contraintes pour revenir au problème complet. Mathématiquement, l'homotopie est la fonction suivante, prenant en arguments l'équation complète f et sa version simplifiée f_0 , et une variable x qui démarrera à zéro pour représenter le modèle simplifié et rejoint 1 en fin d'initialisation pour représenter le modèle complet :

$$h(f, f_0; x) = (1 - x) \cdot f_0 + x \cdot f$$

Dans notre cas, l'homotopie a été utilisée pour simplifier les séparateurs liquide-vapeur dans le système de condensats du train d'évaporateur. En effet, le système des condensats crée de multiples bouclages et une faible variation du débit de vapeur en sortie d'un séparateur a un effet important sur le fonctionnement de tous les évaporateurs du train. Le séparateur a été modifié de manière que sa version simplifiée envoie un débit de vapeur nul tel que décrit dans le Code 6, ouvrant ainsi les boucles et diminuant la non-linéarité du modèle.

Code 6. Code de l'homotopie introduite dans le séparateur liquide-vapeur.

```
0=homotopy(
  Steam_in.Q*actualStream(Steam_in.h_outflow)+Steam_out.Q*actualStream(Steam_out.h_outflow)+
  Cond_out.Q*actualStream(Cond_out.h_outflow),
  Steam_in.Q+Cond_out.Q);
```

Un utilitaire d'extraction des résultats

Le logiciel Dymola permet une observation rapide des résultats immédiatement après une simulation sous forme de graphique d'évolution des variables en fonction du temps, tel qu'illustré dans la Figure 60, mais nous n'avons pas pu, à partir du logiciel, exporter les tables de résultats sous forme de fichier texte ou tableau pour une exploitation approfondie. Un petit logiciel a été développé au laboratoire^[1] afin d'extraire des fichiers générés par Dymola la liste des variables d'un modèle. À partir de cette liste est généré un code Modelica d'enregistrement de ces valeurs sous forme de tableau au cours de la simulation, ainsi qu'un fichier contenant les en-têtes de ce tableau. Un second petit logiciel assemble les fichiers d'en-tête et de valeurs sous la forme d'un fichier CSV (fichier tableur), interprétable par des tableurs tels qu'Excel. Le Code 7 illustre les fichiers d'en-tête et de code Modelica générés, ainsi que le début d'un fichier de résultat.

^[1] Travail réalisé en partenariat avec Martine Rueff du LGP2.

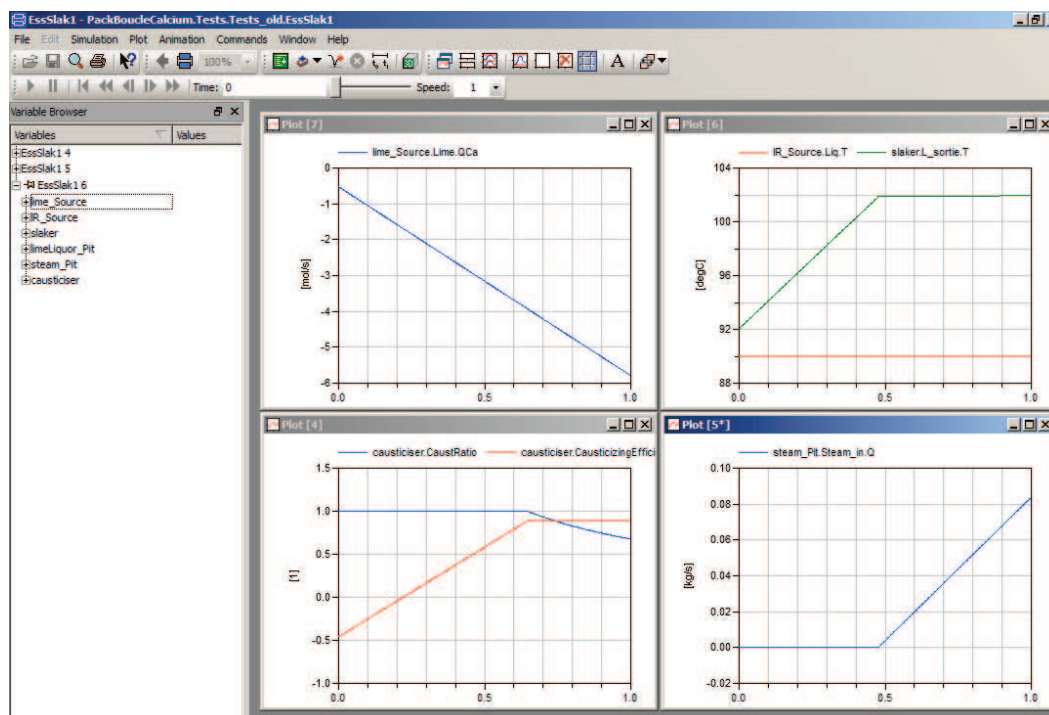


Figure 60. Présentation des résultats de simulation dans le logiciel Dymola. Exemple du modèle de test de l'extincteur et du caustifieur.

Code 7. Exemple de fichiers générés pour l'exploitation des résultats issus de Dymola.

Fichier d'en-tête :

```
time; liqueur_Source.L.P; liqueur_Source.L.T; liqueur_Source.L.m[1]; liqueur_Source.L.m[2]; [...]
liqueur_Source.L.org[3]; liqueur_Source.QW; liqueur_Source.QW0; liqueur_Source.A; liqueur_Source.Pi;
liqueur_Source.S; liqueur_Source.LN_out.m_flow[2]; liqueur_Source.LN_out.m_flow[3]; [...]
liqueur_Source.LN_out.H;
steam_Sourcel_1.P; steam_Sourcel_1.h; steam_Sourcel_1.x_vap; steam_Sourcel_1.T;
steam_Sourcel_1.Steam_out.Q; steam_Sourcel_1.Steam_out.h_outflow; evaporator1_6.Ech.PC;
evaporator1_6.Ech.Ztot; evaporator1_6.Ech.Qtot; evaporator1_6.LN_entree.P; [...]
```

Code Modelica généré :

```
Modelica.Utilities.Streams.print(
String(time) +
" ;" + String(liqueur_Source.L.P) +
" ;" + String(liqueur_Source.L.T) +
" ;" + String(liqueur_Source.L.m[1]) +
" ;" + String(liqueur_Source.L.m[2]) +
[...]
" ;" + String(liqueur_Source.L.org[3]) +
" ;" + String(liqueur_Source.QW) +
" ;" + String(liqueur_Source.QW0) +
" ;" + String(liqueur_Source.A) +
" ;" + String(liqueur_Source.Pi) +
" ;" + String(liqueur_Source.S) +
" ;" + String(liqueur_Source.LN_out.m_flow[2]) +
[...]
" ;" + String(liqueur_Source.LN_out.H) +
" ;" + String(steam_Sourcel_1.P) +
" ;" + String(steam_Sourcel_1.h) +
" ;" + String(steam_Sourcel_1.x_vap) +
" ;" + String(steam_Sourcel_1.T) +
" ;" + String(steam_Sourcel_1.Steam_out.Q) +
" ;" + String(steam_Sourcel_1.Steam_out.h_outflow) +
" ;" + String(evaporator1_6.Ech.PC) +
" ;" + String(evaporator1_6.Ech.Ztot) +
" ;" + String(evaporator1_6.Ech.Qtot) +
" ;" + String(evaporator1_6.LN_entree.P) +
[...]
" ;",
"Simu" + m + ".1.txt");
Modelica.Utilities.Streams.print(" "
+ String(evaporator1_6.LN_entree.m[5]) +
[...])
```

Fichier tableur généré (après transposition du tableau) :

time	0	2.00E-05	6.00E-05	0.00014	0.0003	0.00062	0.00126	0.00254	0.0051	0.01022	0.02	0.02046	0.04	0.04094	0.06	0.08
liqueur_Source.L.P	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000
liqueur_Source.L.T	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15	338.15
liqueur_Source.L.m[1]	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305	1.305
liqueur_Source.L.m[2]	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578	0.25578
liqueur_Source.L.org[3]	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14	1.76E-14
liqueur_Source.QW	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5
liqueur_Source.QW0	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5
liqueur_Source.A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
liqueur_Source.Pi	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000
liqueur_Source.S	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001	0.15001
liqueur_Source.LN_out.m_flow[2]	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889	-1.27889
liqueur_Source.LN_out.H	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281	-839281
steam_Sourcel_1.P	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000	350000
steam_Sourcel_1.h	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06
steam_Sourcel_1.x_vap	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184	0.96184
steam_Sourcel_1.T	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003	412.003
steam_Sourcel_1.Steam_out.Q	-1.12	-1.12002	-1.12006	-1.12014	-1.1203	-1.12062	-1.12126	-1.12254	-1.1251	-1.13022	-1.14	-1.14046	-1.16	-1.16094	-1.18	-1.2
steam_Sourcel_1.Steam_out.h	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06	2.65E+06
evaporator1_6.Ech.PC	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
evaporator1_6.Ech.Ztot	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
evaporator1_6.Ech.Qtot	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
evaporator1_6.LN_entree.P	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000

Bilan

En plus de la description des liqueurs tel que présenté dans la Partie 6, le code Modelica comprend environ 1700 lignes utiles, réparties comme indiqué dans la Table 44.

Table 44. Répartition des lignes de code Modelica.

Total	1730
Types	40
Connecteurs	100
Appel à C++	260
Appel interne	230
Modules	1100

8.2 L'assemblage des objets

L'assemblage est maintenant possible. L'interface graphique intuitive du logiciel Dymola peut être utilisée pour cela, en prenant soin d'initialiser convenablement les paramètres des modules introduits. La Figure 61 illustre le procédé de régénération, depuis le stockage de liqueur noire concentrée jusqu'au stock de liqueur blanche régénérée. En plus des équations de connexion des modules et d'initialisation des paramètres des modèles, on notera que le procédé nécessite l'indication du débit de calcium dans la boucle du calcium. Celle-ci peut être donnée comme par exemple proposé dans le Code 8.

La Figure 62 illustre l'assemblage décrivant l'atelier d'évaporation des liqueurs noires et comportant le système complet de condensats. Aucune équation supplémentaire n'est nécessaire à son fonctionnement une fois que les paramètres des modèles ont été initialisés.

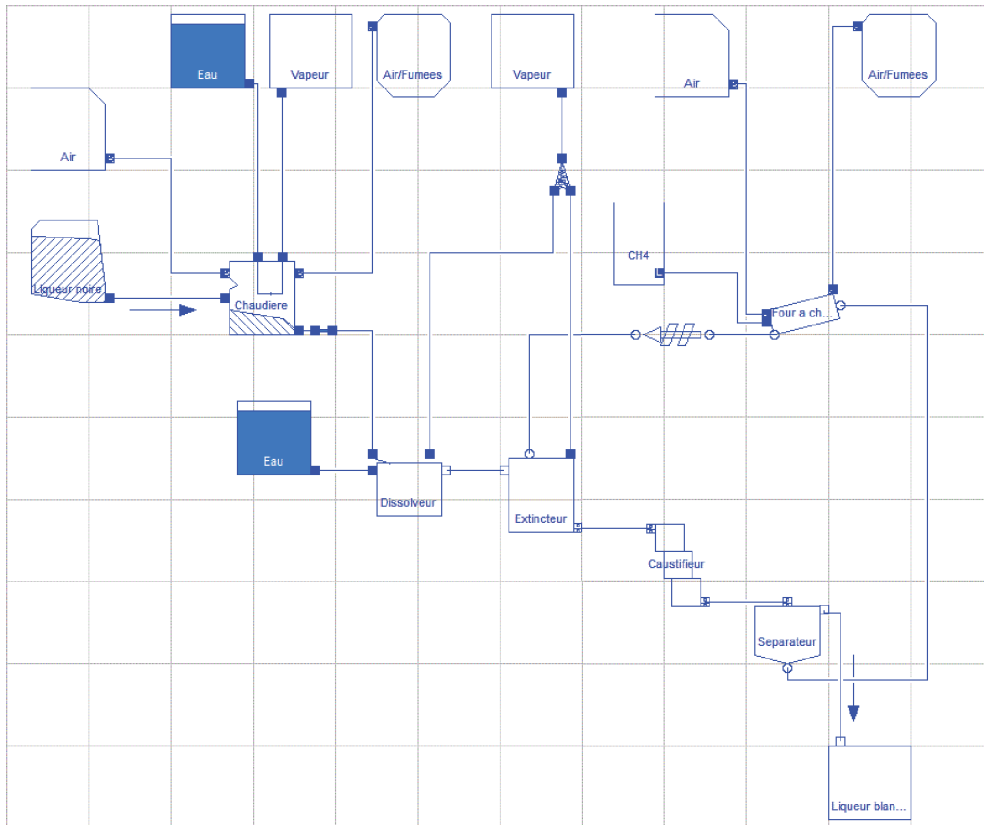


Figure 61. Capture d'écran du procédé de régénération sous Dymola.

Code 8. Équation supplémentaire au modèle de l'atelier de régénération de débit de calcium dans la boucle, ici indiqué en entrée du four à chaux.

```
limeKiln.Lime_entree.QCa = +5;
```

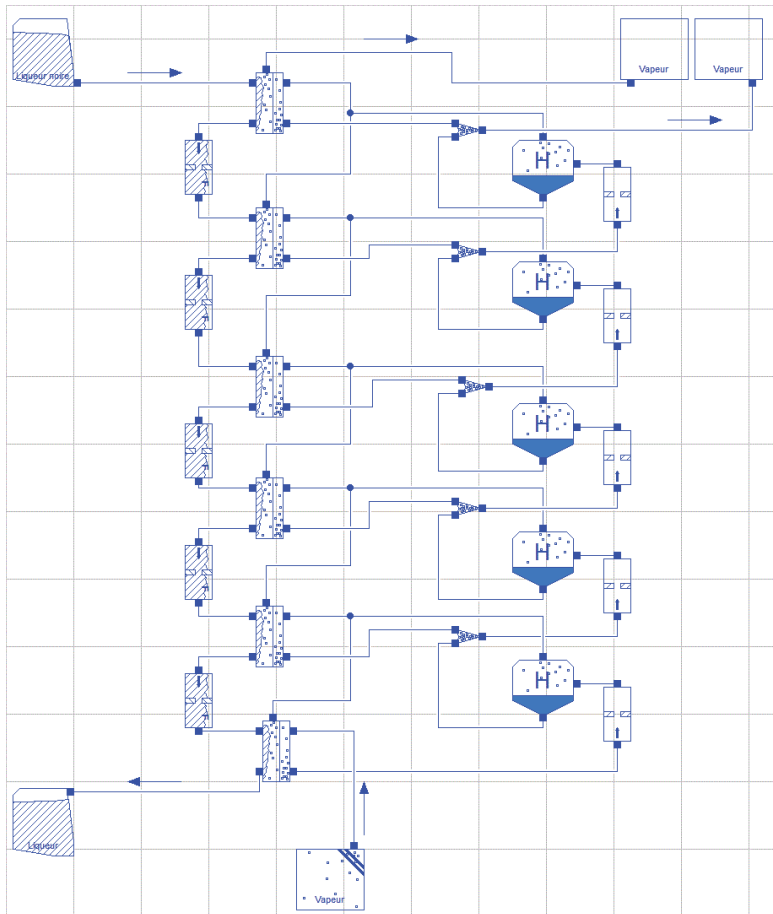


Figure 62. Synoptique de l'atelier d'évaporation (vue Dymola). Légende à la Figure 63.

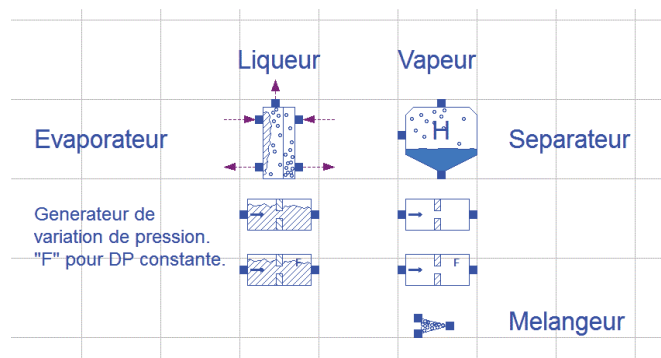


Figure 63. Légende du schéma de la concentration des liqueurs (vue Dymola).

Ce chapitre a décrit la nécessité de l'utilisation de deux langages différents pour représenter les opérations unitaires et le procédé global, l'implémentation des opérations unitaires et leur transposition dans le second langage pour permettre leur assemblage. Le Chapitre 4 s'intéresse à l'exploitation de ces modules.

Chapitre 4. La simulation.

Partie 9.

Alors que les chapitres précédents décrivaient les procédés de manière isolée et illustraient un point de fonctionnement classique, cette partie s'attache à démontrer la faisabilité d'assembler ces modules en un atelier complet et d'analyser des variations de fonctionnement. Il est structuré comme suit : un point de fonctionnement de l'atelier complet de régénération sera illustré puis les effets des paramètres de fonctionnement principaux seront étudiés en se concentrant sur la boucle calcium et l'atelier d'évaporation. Les principaux résultats seront finalement illustrés sous la forme de scénarios papetiers d'évolution de procédés.

9.1 Un exemple d'atelier de régénération

Afin de vérifier la robustesse des modèles, on propose d'illustrer un point de fonctionnement de l'atelier de régénération de l'usine de pâte. L'atelier en lui-même est représenté sur la Figure 64, les principaux paramètres de fonctionnement sont listés dans la Table 45.

Les principaux paramètres en sortie, résultats de la simulation, sont listés dans la Table 47. On peut noter une efficacité largement au-dessous de l'optimum du train d'évaporateur dans ces conditions, avec un taux d'évaporation faible dans les effets 1 et 2, une siccité de 49% relativement faible en entrée de chaudière et une économie de vapeur de 2.9 kg/kg seulement. La sulfidité de la liqueur blanche est élevée, ainsi que la causticité de liqueur à 88%. Les problèmes liés à l'évaporation seront étudiés plus tard dans cette partie.

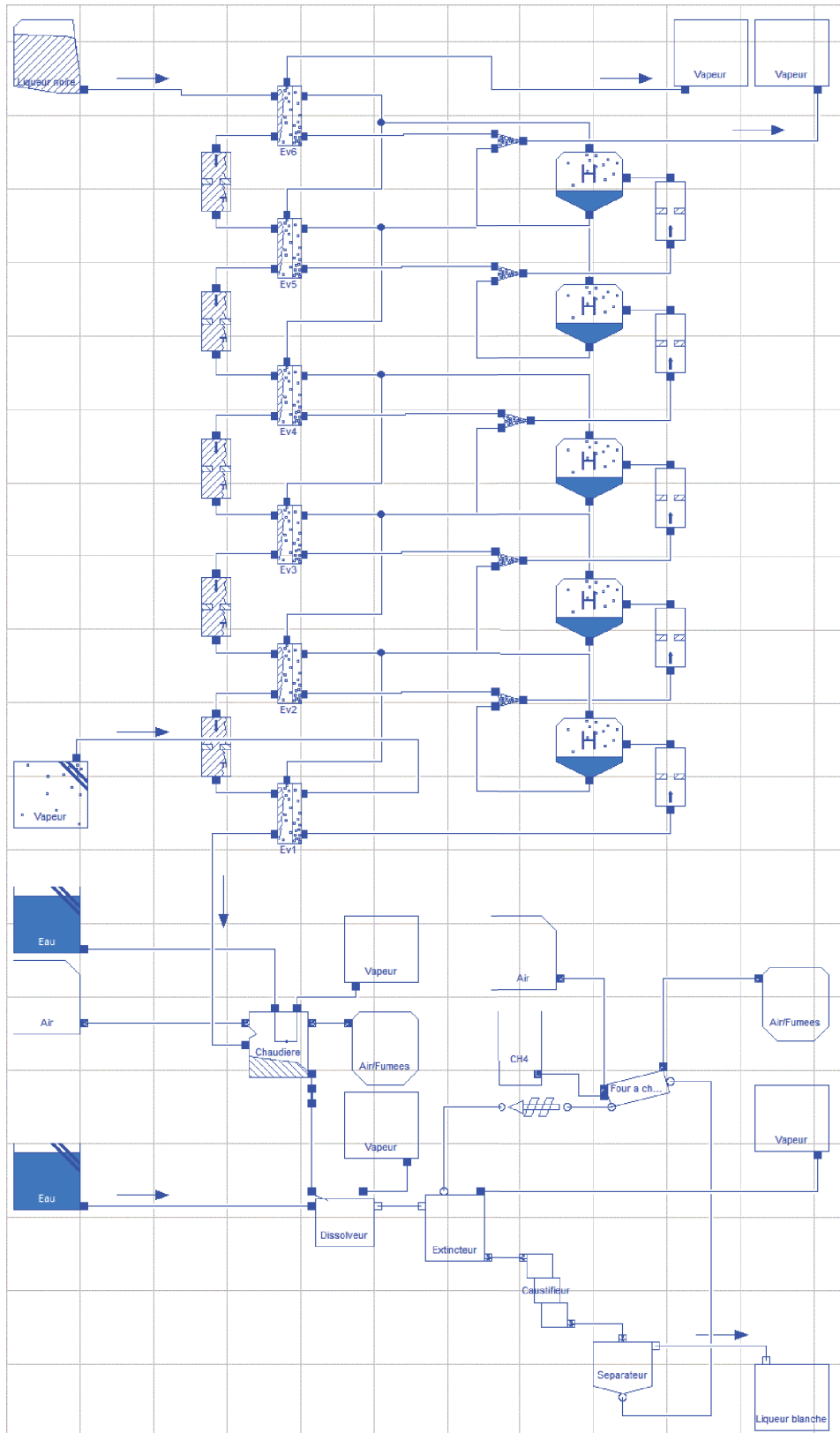


Figure 64. Schéma (vue Dymola) de l'atelier de régénération dans l'usine de pâte kraft.

Table 45. Conditions de fonctionnement de l'atelier de régénération.

Liqueur noire	Composition	(Bialik 2009, Table 46)
	Siccité	15 %
	Pression	0.5 bar
	Température	65 °C
	Débit	10.4 kg _{eau} /s
Évaporateurs	Surface d'échange	60 m ²
	Hauteur	10 m
	ΔP entre les corps	0.5 bar
Vapeur entrée	Pression	3.8 bar
	Température	À saturation
	Débit	2.88 kg/s
Chaudière	Excès d'air	20 %
	Taux de réduction	90 %
	Air, température	20 °C
	Salin, température	550 °C
	Fumées, temp.	200 °C
	Eau pression	60 bar
	Eau, température	110 °C
	Vapeur, temp.	À saturation
Dissolveur	Eau, débit	Na ⁺ liq bl = 4 mol/kg _{eau}
Extincteur	Chaux, débit	Opt. pour conv. totale
Caustifieur	-	
Séparateur	Boues, siccité	75 %
Four à chaux	Taux de conversion	95 %
	Excès d'air	20 %
	Air, température	20 °C
	Chaux, temp.	225 °C
	Fumées, temp.	250 °C

Table 46. Composition de liqueur selon Bialik et al. (2009), à 15% de siccité.

Na ₂ CO ₃	0.256 mol/kg _{eau}
Na ₂ SO ₄	0.043 mol/kg _{eau}
NaOH	0.210 mol/kg _{eau}
NaCl	0.011 mol/kg _{eau}
NaHS	0.159 mol/kg _{eau}
Na ₂ SO ₃	0.009 mol/kg _{eau}
Na ₂ S ₂ O ₃	0.047 mol/kg _{eau}
Na-organique	0.217 mol/kg _{eau}
Na total	1.305 mol/kg _{eau}
PS dégradés	0.056 kg/kg _{eau}
Lign. dégradée	0.056 kg/kg _{eau}

Table 47. Principaux résultats de la simulation de l'atelier de régénération.

Siccité	Entrée Ev. 6	15.0 %
	Sortie Ev. 6	17.3 %
	Sortie Ev. 5	21.0 %
	Sortie Ev. 4	28.3 %
	Sortie Ev. 3	38.2 %
	Sortie Ev. 2	41.5 %
Liquueur évaporée	Sortie Ev. 1	48.7 %
	Ev. 6	1.62 kg/s
	Ev. 5	1.90 kg/s
	Ev. 4	2.24 kg/s
	Ev. 3	1.67 kg/s
	Ev. 2	0.39 kg/s
Flux thermique	Ev. 1	0.65 kg/s
	Ev. 6	4.72 MW
	Ev. 5	5.25 MW
	Ev. 4	5.66 MW
	Ev. 3	4.15 MW
	Ev. 2	1.04 MW
Chaudière	Ev. 1	1.62 MW
	Débit vapeur	6.31 kg/s
	Flux th. eff.	1.46 MW
Dissolveur	Débit salin	0.65 kg/s
	Température	88.2 °C
	Débit d'eau	3.51 kg/s
Extincteur	Na ⁺	3.86 mol/kg _{eau}
	Température	102.7 °C
	Na ⁺	3.87 mol/kg _{eau}
	Débit chaux	3.40 mol/ca/s
	Débit vapeur	0.005 kg/s
Caustifieur	Eff. caustif.	87.9 %
Décanteur	-	
Liquueur blanche	Na ⁺	4 mol/kg _{eau}
	CO ₃ ²⁻	0.13 mol/kg _{eau}
	OH ⁻	2.68 mol/kg _{eau}
	HS ⁻	0.84 mol/kg _{eau}
	Alcali actif	3.53 mol/kg _{eau}
	Alcali total	3.78 mol/kg _{eau}
Four à chaux	Sulfidité	47.7 %
	Débit gaz	1.27 kg/s

Ces résultats de simulation montrent, au-delà des valeurs produites, que les modules générés isolés les uns des autres peuvent être assemblés pour représenter l'usine globale. L'impact des principaux paramètres de fonctionnement est étudié dans la suite de cette partie.

9.2 Évaporation de liqueur et boucle calcium

En observant l'atelier de régénération global tel que décrit sur la Figure 64, on constate que celui-ci est constitué de deux parties nettement séparées, l'une comportant l'atelier d'évaporation et l'autre le dissolveur et la boucle du calcium. Entre les deux se situe la chaudière. Chacune de ces deux parties présente un fonctionnement complexe et bouclé, cependant, les informations circulent de l'une à l'autre uniquement par le salin. Or la chaudière transforme les informations comprises dans le flux de liqueur en celle du flux de salin, l'information liée à la composition de la liqueur noire est perdue excepté les proportions des éléments inorganiques après la réduction des éléments soufrés. Ainsi, à la suite de variations de fonctionnement dans le procédé d'évaporation, la composition de la fraction inorganique de la liqueur n'est normalement pas modifiée, il n'y aura pas d'effets sur la boucle du calcium.

Il ne sera pas utile d'étudier l'impact du fonctionnement de l'atelier d'évaporation sur la boucle calcium et inversement.

9.3 La boucle du calcium

On considérera ici la boucle du calcium depuis la sortie du salin de la chaudière jusqu'à la liqueur de régénération, tel qu'illustré sur la Figure 65. Les valeurs calculées seront ramenées à 1 kg de salin, de composition calculée à partir de la composition de liqueur fournie par (Bialik et al. 2009) et un taux de réduction de 90% tel que décrit dans la Partie 4. Le salin est supposé à 750°C, l'eau de dilution à 60°C.

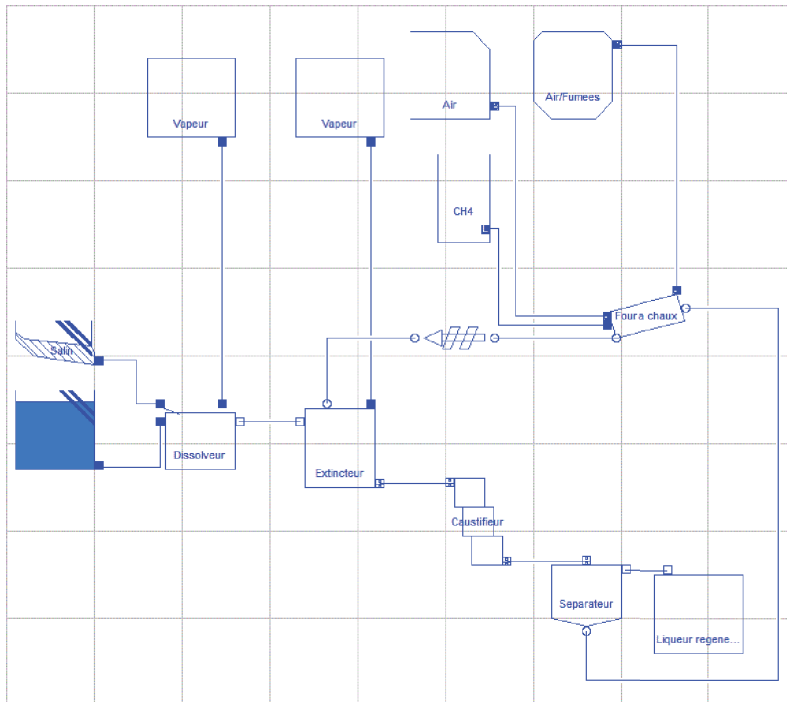


Figure 65. Boucle de régénération.

9.3.1 Point optimum de fonctionnement

La boucle du calcium a pour objectif de produire une liqueur aussi réactive que possible à coût minimum. Dans l'usine en fonctionnement, relativement peu de paramètres sont accessibles à la régulation. Ceux-ci sont la concentration de la liqueur verte, ajustée au niveau de la dilution du dissolvant, et le débit de calcium dans la boucle du calcium.

Nous avons observé dans la Partie 5 que la température de la réaction de caustification n'avait pas d'effet notable sur l'équilibre réactionnel aux températures industrielles, son effet sur la simulation sera nul. Le taux de conversion du four à chaux a été supposé constant.

Débit de calcium dans la boucle

Nous remarquons que le débit de calcium dans la boucle, décrit par le débit de chaux entrant dans le caustifieur est un paramètre optimisable « localement » : une modification de sa valeur au-delà du maximum de régénération n'a pas d'impact sur le reste de l'usine, la composition de la liqueur blanche restant inchangée, et une diminution produisant une liqueur au-dessous de l'optimum de conversion induit une liqueur blanche de plus faible qualité.

Le procédé étant régulé afin de produire une liqueur de concentration en sodium constante à $m_{Na^+} = 4 \text{ mol/kg}_{\text{eau}}$, la Figure 66 illustre l'impact sur la consommation du four à chaux d'un excès de chaux introduit au caustifieur. On observe que lorsque le débit de chaux augmente au-delà du

point d'équilibre de caustification, la consommation énergétique du four à chaux continue à croître, sans augmentation de la concentration en ion hydroxyde dans la liqueur blanche. Le point optimal est donc le point de rupture de pente, dans notre cas à environ $5.0 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{kg}_{\text{salin}}$, qui permet d'obtenir la concentration la plus élevée en OH^- à un coût minimal.

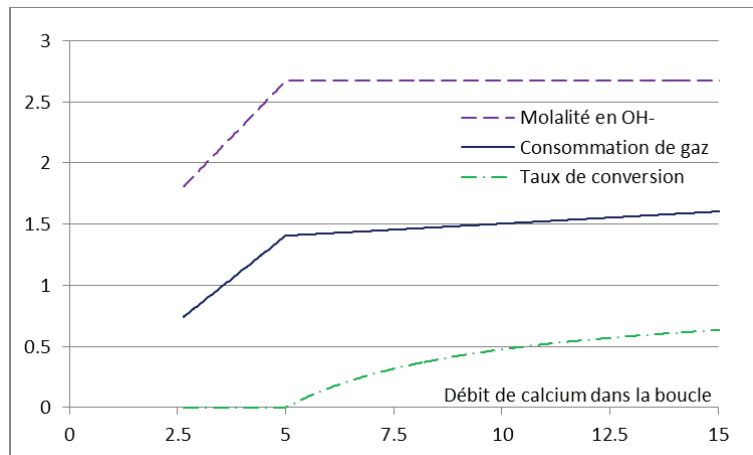


Figure 66. Consommation en gaz du four à chaux ($\text{kg}/\text{kg}_{\text{salin}}$), concentration en OH^- ($\text{mol}/\text{kg}_{\text{eau}}$) et taux de conversion de la boue de carbonate en fonction du débit de calcium dans la boucle ($\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{kg}_{\text{salin}}$).

Concentration en OH^- ou débit d' OH^-

La liqueur la plus réactive est bien la plus riche en ions hydroxyde. Cependant, on a observé (Partie 5) que l'équilibre de caustification, et donc la causticité CE de la liqueur blanche est modifiée par la concentration de la liqueur au caustifieur :

$$CE = \frac{m_{\text{NaOH}} - m_{\text{NaHS}}}{m_{\text{NaOH}} - m_{\text{NaHS}} + 2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

La Figure 67 illustre la concentration de la liqueur blanche optimale en hydroxyde et en carbonate en fonction de sa concentration en sodium, cette dernière étant régulée par la dilution à l'extincteur. On observe que la causticité de la liqueur augmente lorsque sa concentration diminue. La Figure 68 illustre, pour un flux d'ion sodium constant dans la liqueur blanche, l'impact de la concentration en sodium sur le flux d'ion hydroxyde. Une diminution de la concentration en sodium implique une augmentation du débit d'hydroxyde.

Ainsi, afin de tirer le meilleur profit de la caustification, la concentration de la liqueur blanche ne devrait pas être régulée en aval, par dilution de cette liqueur avant utilisation, mais si possible en amont, avant introduction de la chaux, afin de profiter d'une efficacité de caustification plus importante.

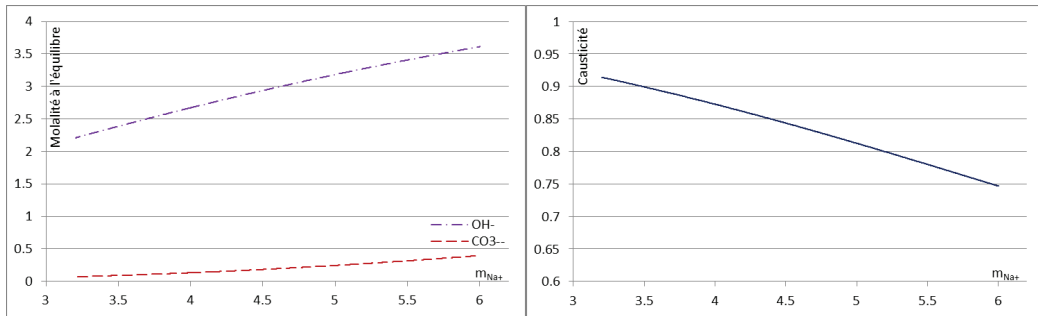


Figure 67. Concentration en sortie du caustifieur au point optimal de fonctionnement, en fonction de la molalité en Na^+ de la liqueur blanche (mol/kg_{eau}).

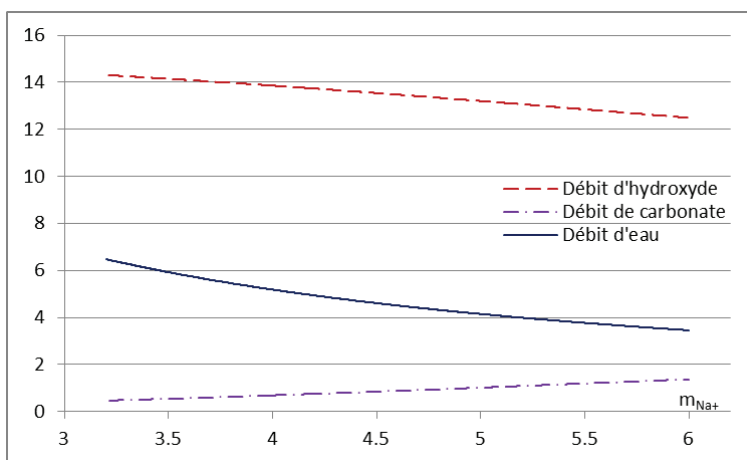


Figure 68. Débits d'ions (mol/kg_{salin}) et d'eau (kg/kg_{salin}) en fonction de la concentration de la liqueur blanche en sodium (mol/kg_{eau}).

9.3.2 Récupération de chaleur

On a vu lors de la description de la boucle du calcium (Partie 5) que l'ébullition des liqueurs pouvait être atteinte à deux points différents : au niveau du dissolvant et de l'extincteur. Ces éléments de procédés étant habituellement à l'air libre, la vapeur générée est perdue. Y a-t-il un potentiel énergétique disponible ?

Usine initiale

Dans un fonctionnement classique du procédé, tel que décrit en introduction de cette partie, on obtient les débits de vapeurs suivants, correspondant à de la vapeur à quasi-saturation à 100°C :

- Dissolvant : 10^{-3} kg/kg_{salin},
- Extincteur : 0.156 kg/kg_{salin}.

Comparativement, le débit de vapeur nécessaire à l'évaporation de la liqueur est d'environ 3 kg_{vapeur}/kg_{salin}. La quantité de vapeur produite à cet endroit est faible, elle représente de l'ordre

de 5% de cette quantité. Produite à environ 100°C, elle se situe cependant dans une zone de température intéressante pour l'usine. En effet, différentes analyses de pincement (Kemp 2007) d'usines de pâte (Dylke et al. 2003; Wising 2003, p. 57; Axelsson et al. 2006) indiquent une température ou une zone de pincement entre 50 et 80°C. Une source de récupération de chaleur au-dessus de cette température pourra être utilisée pour diminuer la consommation de chaleur globale.

Améliorations possibles

Ces quantités de vapeur produite peuvent-elles être augmentées, en quantité et en qualité ?

En augmentant la concentration de la liqueur verte, la chaleur du salin et l'enthalpie d'extinction de la chaux sont réparties sur une plus faible quantité d'eau, diminuant l'énergie nécessaire à l'atteinte de l'ébullition. Une dilution introduite à l'entrée de la caustification permet ensuite d'obtenir une liqueur blanche de concentration souhaitée.

Afin d'obtenir une vapeur de plus haute température, une mise sous pression des cuves serait nécessaire. Les flux entrants, particulièrement le salin à 700°C et dans une moindre mesure la chaux vive, n'étant pas de manipulation aisée, un confinement de ces installations ne semble pas réaliste.

On se concentre donc sur l'augmentation de la concentration de la liqueur verte suivie d'une dilution en entrée de caustifieur, en travaillant à la pression atmosphérique. Le procédé modifié est représenté sur la Figure 69, la concentration de la liqueur blanche en sodium est réglée à 4 mol/kg_{eau} par la dilution en entrée de caustifieur et le débit de chaux est optimisé. La Figure 70 illustre la quantité de vapeur produite au dissolvant et au caustifieur en fonction de la concentration en sodium en sortie du caustifieur. On observe qu'une séparation de la dilution en deux parties égales au dissolvant et au caustifieur permet la production de 0.3 kg_{vapeur}/kg_{salin} soit le double de la quantité produite en cas de dilution unique, et environ 10% de la quantité nécessaire à l'évaporation de la liqueur. Le caustifieur travaille alors à une température de 87°C.

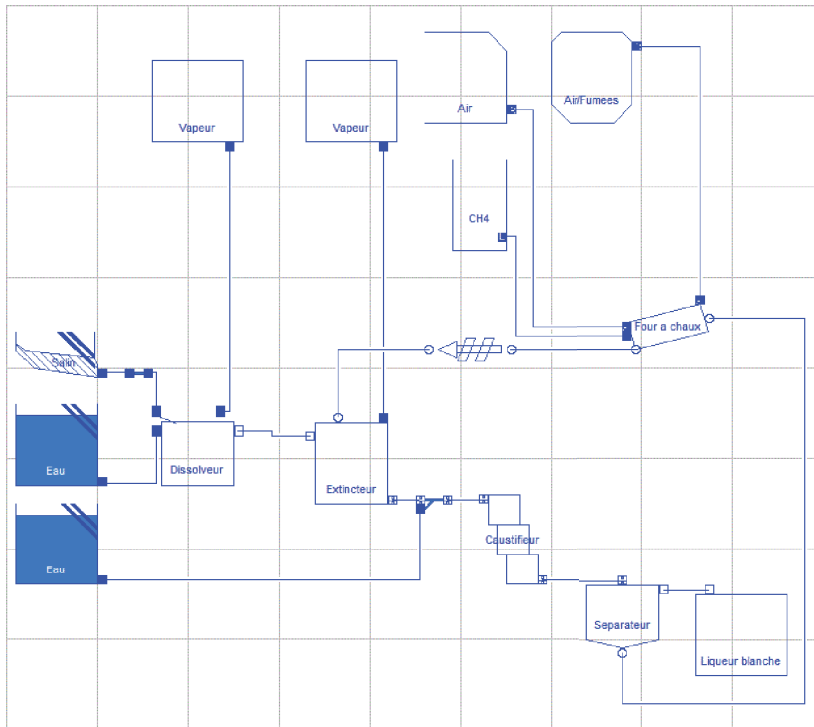


Figure 69. Schéma de procédé modifié (vue Dymola).

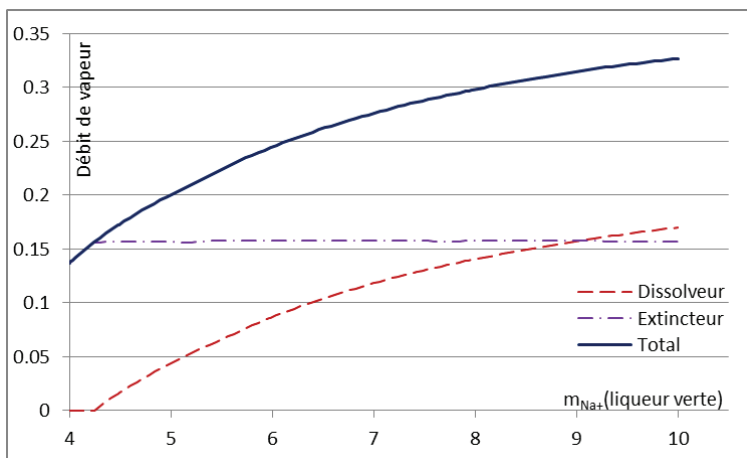


Figure 70. Débit de vapeur produite au dissolvant et à l'extincteur (kg/kg_{salin}) en fonction de la concentration en sodium de la liqueur verte en sortie d'extincteur (mol/kg_{eau}).

Siccité des boues de carbonate

La siccité des boues de carbonate en entrée du four à chaux a un impact sur sa consommation énergétique, l'eau introduite devant être évaporée, et peu de récupération d'enthalpie étant possible sur les fumées. La Figure 71 illustre la consommation relative du four à chaux en fonction de la siccité des boues. On observe que le passage d'une siccité de 70 à 80% suivant l'évolution

des technologies de filtration décrites dans la Partie 5 a permis, les autres paramètres restant inchangés, une diminution de plus de 15% de la consommation énergétique du four à chaux.

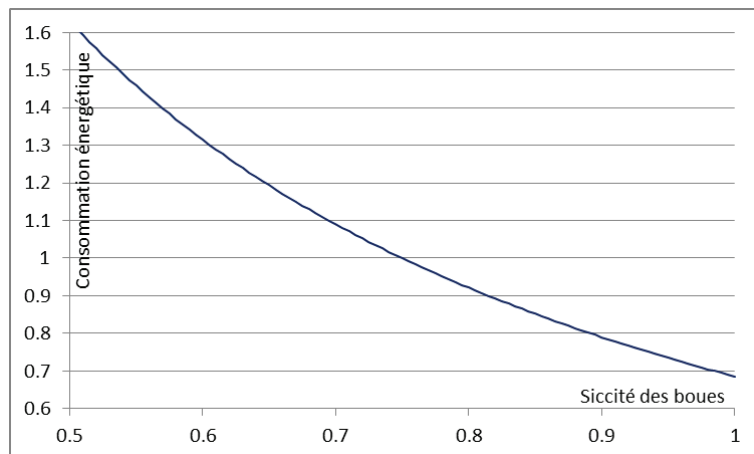


Figure 71. Consommation relative de gaz au four à chaux en fonction de la siccité des boues de carbonate en entrée. Siccité de référence : 75%.

Le taux de réduction à la chaudière

Le taux de réduction de la chaudière va influencer sur la répartition de l'élément soufre entre les degrés d'oxydation +IV (SO_4^{2-}) et -II ($\text{HS}^- + \text{OH}^-$). Cela a-t-il un impact notable sur la boucle du calcium ? La Figure 72 illustre l'évolution de la causticité optimale de la liqueur blanche en fonction du taux de réduction de la chaudière. On observe qu'une variation du taux de réduction dans des limites industrielles aura un impact limité sur l'efficacité de caustification. Si une réduction plus élevée du soufre induira une causticité à l'équilibre plus faible et augmentera légèrement la concentration en carbonate dans la liqueur blanche, la concentration en hydroxyde augmentera également par suite de l'hydratation du sulfure de sodium en hydrosulfure et hydroxyde.

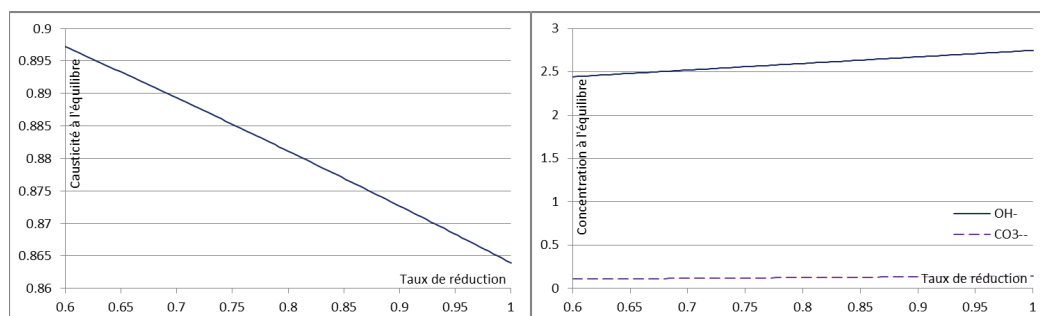


Figure 72. Causticité à l'équilibre de la liqueur blanche (à gauche) et concentration en hydroxyde et en carbonate (mol/kg_{eau}, à droite) en fonction du taux de réduction de la chaudière.

9.4 La chaudière

Le fonctionnement de la chaudière est essentiellement dépendant de la qualité de la liqueur noire brûlée. La qualité de la liqueur est décrite par sa siccité et son ratio inorganique-organique. La siccité est fonction du fonctionnement de l'atelier d'évaporation, alors que le ratio d'inorganique dépend de la stratégie de cuisson au travers de la charge d'alcali et de la sulfidité de liqueur blanche appliquée. En fonctionnement normal, le taux de réduction de la chaudière sera élevé et stable.

Le paramètre essentiel de sortie est le flux de chaleur transféré à la vapeur produite.

La Figure 73, illustrant le flux de chaleur efficace en fonction de la température de la liqueur en entrée, indique que l'impact de la température de la liqueur en entrée est négligeable, ne modifiant pas le flux de chaleur de plus de 1‰.

La Figure 74 illustre ce même flux de chaleur transmis en fonction des variations des deux paramètres principaux, la siccité et le taux d'inorganiques dans la liqueur, à débit de matière organique constant. La seconde partie de cette Figure 74 reprend les mêmes valeurs, mais plutôt que de les représenter en fonction de la siccité, qui est délicate à comparer en travaillant à débit de matière organique constant, utilise le débit d'eau entrant avec la liqueur. Si l'on observe que le flux d'inorganiques accompagnant les produits de dissolution du bois semble avoir un impact assez important sur l'énergie produite lors de variations en grande proportion, dans les conditions industrielles retenues et pour obtenir une variation de 2.5% du flux de chaleur produite, il faudrait une variation de près de 10 points du taux d'inorganiques de la liqueur ou de 20% du débit d'eau de la liqueur, soit de 5 points de siccité. Si ces paramètres peuvent influencer sur la bonne marche de la chaudière, notamment en facilitant la combustion (Adams 1997, p. 4), leur impact sur la production de vapeur reste faible.

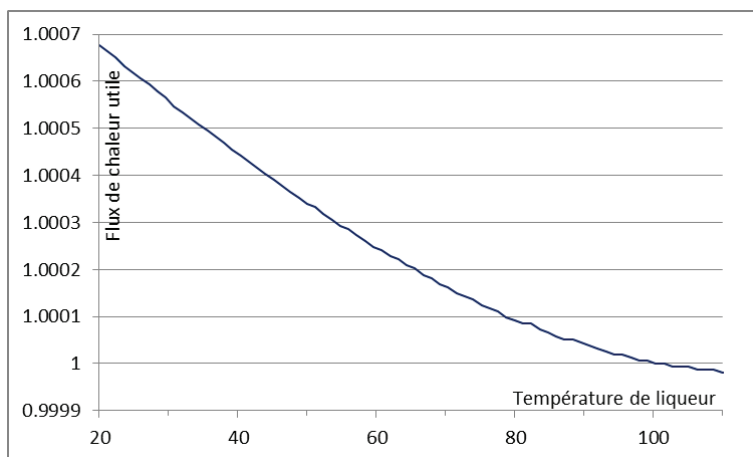


Figure 73. Effet de la température de la liqueur noire (°C) sur le flux de chaleur utile relatif de la chaudière. Référence à 100°C. Le crénage observé à partir de 80°C illustre la tolérance de calcul par défaut du simulateur.

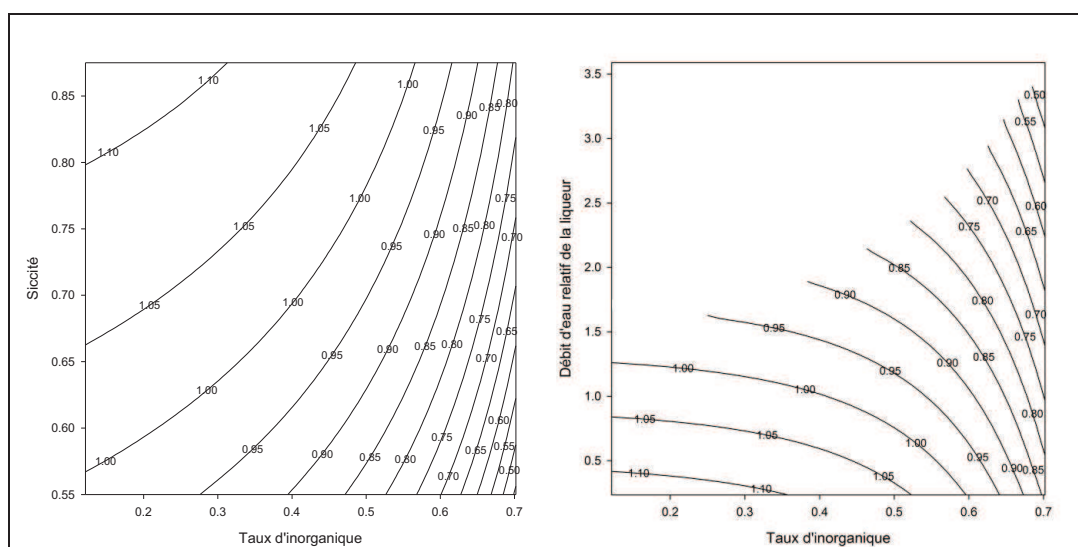


Figure 74. Flux de chaleur utile relatif de la chaudière en fonction du taux d'inorganique et de la siccité ou de la quantité d'eau relative de la liqueur entrante. Référence à 41% d'inorganiques (Bialik et al. 2009) et 70% de siccité. Valeurs pour un flux constant de matière organique en entrée.

9.5 L'optimisation du train d'évaporation

Industriellement, le train d'évaporateur est régulé. L'opérateur a accès manuellement au débit de liqueur (généralement imposé par le reste du procédé), à la température de vapeur du premier effet (à travers la pression de vapeur vive) et à la pression de liqueur dans le dernier effet (au travers de la température au condenseur, régulée par le débit d'eau de refroidissement). Deux principales stratégies de régulation sont ensuite observées : chaque évaporateur peut être régulé en pression ou en niveau de condensat (régulé par une vanne de sortie de condensat). La simulation de démonstration présentée au début de ce chapitre a été faite en supposant une différence de pression de 0.5 bar entre chaque étage d'évaporation.

On souhaite simuler la seconde manière de procéder, probablement plus répandue en usine, c'est-à-dire de maintenir un niveau de condensat bas dans les corps successifs en laissant les pressions se réguler. Le niveau bas de condensat est simulé par un « taux de vapeur » algébrique tel que défini ci-dessous égal à zéro en sortie d'échangeur :

$$x_{vap} = \frac{h - h_{liq\ sat}}{h_{vap\ sat} - h_{liq\ sat}} \quad \text{ou} \quad h = x_{vap} \cdot h_{vap\ sat} + (1 - x_{vap}) \cdot h_{liq\ sat}$$

Ce taux de vapeur algébrique est identique à la fraction de vapeur classique lorsque x_{vap} est compris entre 0 et 1 et indique un milieu diphasique, une valeur supérieure à 1 indique une vapeur surchauffée alors qu'une valeur négative illustre un liquide au-dessous de la température de saturation.

Une première tentative d'implémentation, remplaçant les équations de contrainte de pression de la liqueur dans les corps d'évaporateur par le taux de vapeur égal à zéro dans les condensats est un échec pour le simulateur : le problème créé est trop fortement non-linéaire et Dymola n'arrive pas à l'initialiser.

Cette fois, l'homotopie n'est pas la solution au problème. En effet, lors de l'utilisation d'une homotopie, à la fois le modèle complet doit pouvoir être résolu et le modèle simplifié, mais également le modèle combinant les deux systèmes d'équations. Ainsi, si les deux équations d'une homotopie définie par :

$$0 = \text{homotopy}(x_{vap}, \Delta P - 50000)$$

permettent chacune de résoudre le problème, leur combinaison en :

$$0 = (1 - y) \cdot x_{vap} + y \cdot (\Delta P - 50000)$$

ne le permet plus. Nous n'avons pas su trouver de modèle simplifié qui aurait pu convenir.

Une autre méthode a été choisie, celle de l'atteinte de l'équilibre par la simulation d'un système de régulation. D'initialement statique, le modèle devient pseudo-dynamique (ou quasi-statique, le système est supposé à l'équilibre à chaque instant) et le point de fonctionnement recherché sera celui de l'équilibre, normalement atteint à un temps infini. Cette solution a été retenue car on sait démarrer la simulation dans une certaine configuration, tel qu'illustré précédemment, et on sait simuler un système de régulation. L'assemblage de ces deux compétences permet d'obtenir le résultat désiré.

9.5.1 Le modèle

Une boucle de régulation contient trois éléments majeurs, illustrés dans la Figure 75 :

- La mesure de la valeur à réguler. Dans notre cas, il s'agit du taux de vapeur algébrique dans le condensat en pied d'évaporateur.
- Le correcteur, qui transmet à l'actionneur la valeur à appliquer. Dans notre cas, il est directement intégré à l'élément de maintien de pression.
- L'actionneur. Dans notre cas, il s'agit de l'élément de maintien de pression de la liqueur noire.

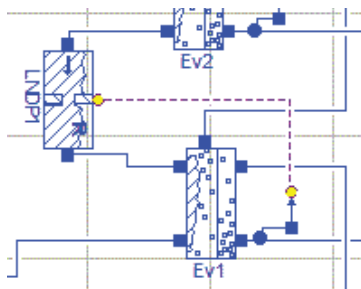


Figure 75. Illustration d'une boucle de régulation dans le train d'évaporateurs.

La mesure

Le taux de vapeur algébrique dans le condensat est déterminé en pied d'évaporateur par un module supplémentaire connecté à l'évaporateur. Le code du capteur est indiqué dans le Code 9.

Code 9. Description du capteur de taux de vapeur.

```

model x_vap_calc
  Connectors.WaterConnector1 St;
  PackBoucleCalcium.Connectors.Info info;
equation
  St.Q=0;
  St.h_outflow=100;
  info.info=(inStream(St.h_outflow)-Modelica.Media.Water.IF97.Utilities.hl_p(St.P))/
    (Modelica.Media.Water.IF97.Utilities.hv_p(St.P)-Modelica.Media.Water.IF97.Utilities.hl_p(St.P));
end x_vap_calc;
avec :
connector Info
  Real info;
end Info;

```

La régulation

Le module de régulation, de type PI-série, a été intégré à l'organe de maintien de pression. Le code supplémentaire est indiqué dans le Code 10.

Code 10. Code de l'organe de maintien de pression dédié à la régulation.

```
[...]  
initial equation  
  DP=DP_start;  
[...]  
equation  
  -u=info.info-x_vap_obj;  
  der(uit)=u/T;  
  y=k*(u+uit);  
  DP=DP_start+y;  
algorithm  
  when initial() then  
    reinit(uit,0);  
  end when;
```

Le réglage

Le procédé étant modélisé en quasi-statique, aucun retard n'est observé sur la réponse à une perturbation : la Figure 77 illustre l'exemple de la réponse du taux de vapeur dans le condensat d'un évaporateur à un échelon de pression sur la liqueur noire, le système étant illustré sur la Figure 76. La réponse à l'échelon de pression est un échelon du taux de vapeur dans le condensat.

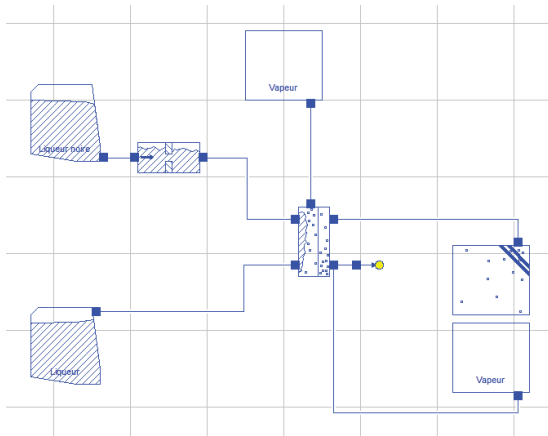


Figure 76. Montage pour l'étude de la réponse à un échelon de pression.

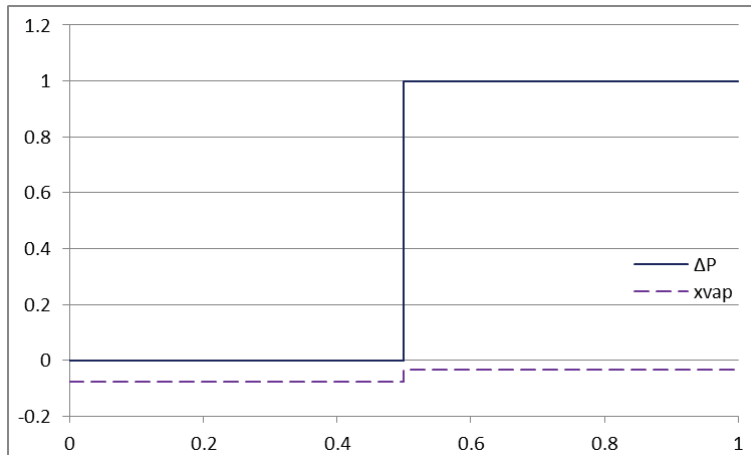


Figure 77. Réaction du taux de vapeur algébrique dans le condensat de l'évaporateur à un échelon de pression de la liqueur (bar) en fonction du temps.

On déduit un gain de procédé, dans notre exemple de la Figure 76, de $1/K_p = \Delta(\Delta P)/\Delta x_{vap} = 25$ bar. Ce gain de procédé, dans des conditions de fonctionnement à x_{vap} positif, peut cependant varier fortement, pour atteindre des valeurs plus faibles, de l'ordre de 0.8 bar lorsque le taux de vapeur dans le condensat est compris entre zéro et 1, ou bien plus élevées, de l'ordre de 1000 bar dans les cas extrêmes où le condensat est constitué de vapeur surchauffée.

La fonction de transfert du procédé sans retard étant $G_p(p) = K_p$, celle du régulateur PI $G_{PI}(p) = K_c \cdot (1 + 1/T_i p)$ avec K_c le gain du régulateur, la fonction du système régulé (Figure 75) est alors :

$$G(p) = \frac{K_p K_c \cdot (1 + T_i p)}{K_p K_c + T_i p \cdot (1 + K_p K_c)}$$

On observe que pour un procédé non perturbé, une valeur de K_c élevée améliorera la correction proportionnelle au temps initial. La variation du temps d'intégration T_i modifie la vitesse d'atteinte de l'équilibre après la réponse proportionnelle instantanée. La Figure 78 illustre les réponses d'un évaporateur isolé soumis à cette régulation. Comme prévu, le temps d'intégration modifie la vitesse d'approche de l'équilibre, alors que le gain (sans correction du temps d'intégration du PI-série) modifie la réponse discontinue instantanée à $t = 0^+$. On notera que le régulateur intégral pur permet l'atteinte de l'équilibre en une durée raisonnable sans discontinuité de l'action à $t = 0$.

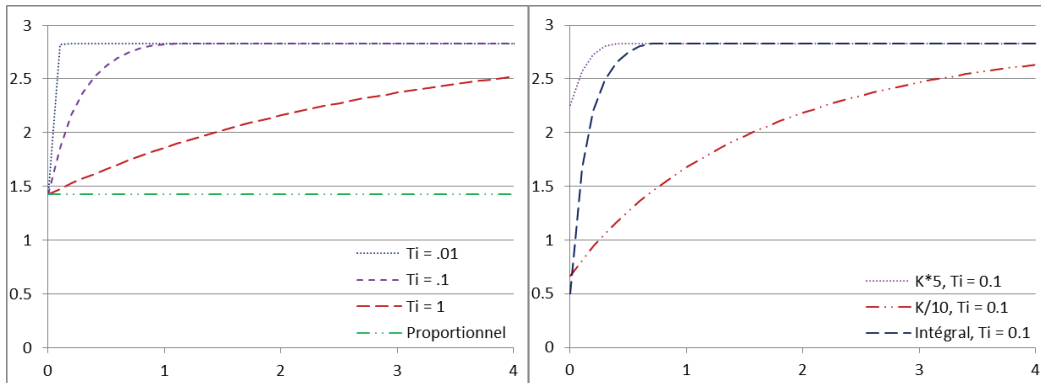


Figure 78. Réponse temporelle en ΔP (bar) de l'évaporateur régulé en fonction des paramètres de réglage, à gauche selon le temps d'intégration, à droite selon le gain. $\Delta P(t < 0) = 0.5$ bar, $K_c = 25$ bar.

Le cas de la simulation

La mise en conditions « réelles » des régulateurs diffère de l'étude du régulateur isolé : les corrections apportées par un régulateur agissent comme une perturbation sur les autres boucles de régulation. Dans ces conditions, le gain du régulateur a été choisi tel que $K_c K_p \simeq 1$, le temps d'intégration à $T_i = 0.1$.

Les taux de vapeur dans les condensats peuvent varier dans des proportions importantes, particulièrement au temps initial. Un premier essai de simulation de l'atelier complet avec les caractéristiques de régulation indiquées produit des ΔP au temps initial 0^+ , après réponse de la régulation proportionnelle, inférieures à zéro ou très élevées, qui empêche la résolution du système d'équations après $t = 0^+$.

Pour répondre à cette problématique, on tente de limiter l'action des ΔP à des valeurs industriellement possibles, par exemple $0 \leq \Delta P \leq 5$ bar, en utilisant le Code 11. La complexité supplémentaire d'ajout des bornes empêche l'initialisation de la simulation.

Code 11. Limitation de la ΔP accessible.

```
[...]
parameter SI.AbsolutePressure DP_min=.0;
parameter SI.AbsolutePressure DP_max=5e5;
[...]
equation
  DP=max(min(DP_start+y,DP_max),DP_min);
```

Les difficultés observées proviennent essentiellement de la discontinuité du problème au temps 0^+ , qui peuvent rendre le problème non résoluble ensuite. Finalement, la régulation de type intégral pur qui ne présente pas de discontinuité dans sa réponse, illustrée sur la Figure 78, semble le système le plus adapté à la simulation. Les conditions d'atteinte de l'équilibre à $T_i = 0.1$ sont largement acceptables.

Rappelons que la construction d'un système de régulation adapté à l'industrie n'est pas l'objectif de ce travail, celui proposé ici est clairement sous-optimal. Notre objectif est de déterminer le point d'équilibre du train d'évaporateurs, que le système simple proposé permet d'atteindre.

9.5.2 La simulation

Les boucles de régulation sont intégrées à l'atelier de la manière proposée à la Figure 79 : le taux de vapeur dans le condensat est mesuré au pied des évaporateurs et régulé par la pression de la liqueur en entrée des mêmes évaporateurs. Cinq boucles de régulation sont ainsi créées, la pression dans l'effet 6, alimenté par la liqueur diluée, est imposée par le procédé.

Remarquons que sur une station de calcul actuelle, le temps de calcul est extrêmement important, nécessitant jusqu'à quelques jours par pas de temps lorsque la liqueur dépasse 50% de siccité, cette complexité étant liée à la détermination de l'équilibre de la burkeite et à des défauts du logiciel Dymola sur lesquels nous reviendrons en fin de chapitre. L'approche de l'équilibre nécessite entre 50 et 200 pas.

L'exemple proposé est celui de l'atelier tel que décrit précédemment, régulateurs inchangés, avec un temps d'intégration de 0.1 s. Le train est alimenté par un débit de liqueur noire à 5 kg_{eau}/s à 0.5 bar, la vapeur à 1.12 kg/s à 3.5 bar.

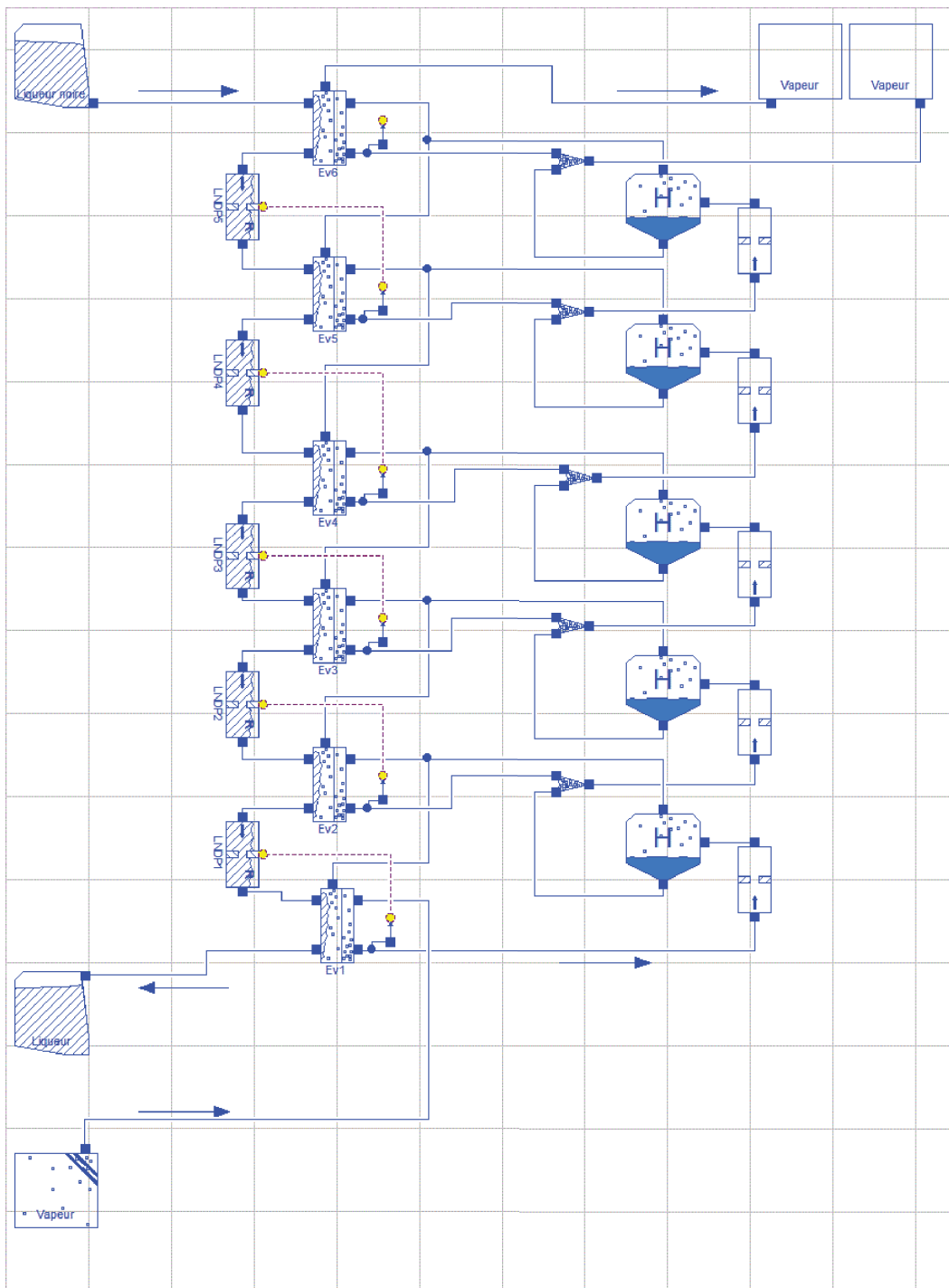


Figure 79. Atelier d'évaporation et boucles de régulation (vue Dymola).

La Figure 80 illustre les réponses temporelles du procédé régulé pour les :

- taux de vapeur dans le condensat,
- ΔP ,
- pressions dans les échangeurs,
- siccités,
- flux de chaleur,
- flux d'évaporation,
- débit de vapeur en entrée,
- ratio de la vapeur de flash de la vapeur en entrée, le complément étant la vapeur produite à l'étage précédent.

On observe que le réglage initial du train n'est pas optimal, le fonctionnement de l'évaporateur 1 étant fortement dégradé avec un taux de vapeur dans le condensat de plus de 35%, la différence de pression entre la liqueur et la vapeur étant trop faible pour permettre un échange de chaleur efficace. Ce taux de vapeur tombe rapidement à zéro, entraînant une augmentation du flux de chaleur échangé dans l'évaporateur 1, sans dégradation du reste du train.

Le taux de vapeur issue du flash des condensats dans l'alimentation de chaque étage du train se stabilise à une valeur d'environ 2%, et de 4% dans le dernier étage.

Le point de fonctionnement obtenu par la « régulation » améliore sensiblement son fonctionnement et permet, à vapeur consommée constante, une amélioration de la siccité de sortie de 4 points et une augmentation de 5% de la quantité de liqueur évaporée. La différence de pression totale disponible est répartie de manière à diminuer au maximum celle des premiers étages, l'excès étant alors affecté au dernier étage. Les différences de pression entre les étages 2 et 5 sont remarquablement faibles à moins de 0.3 bar par étage.

On remarquera enfin que le point d'équilibre du système, atteint après le temps 0.5, n'est pas le point optimal obtenu pendant la phase de régulation, le point de fonctionnement par exemple au temps 0.05 permettant une évaporation plus importante. On observe qu'après le temps 0.2, l'essentiel de la correction de régulation est appliqué à l'exception de la répartition des pressions entre les corps 5 et 6. La régulation, qui va transférer l'ensemble de la pression excédentaire au corps 6, dégrade la quantité de chaleur globale transférée à la liqueur par rapport à l'instant où cet excédent est partagé entre les étages 5 et 6. Une étude approfondie du système de régulation permettrait de déterminer un système de contrôle plus performant.

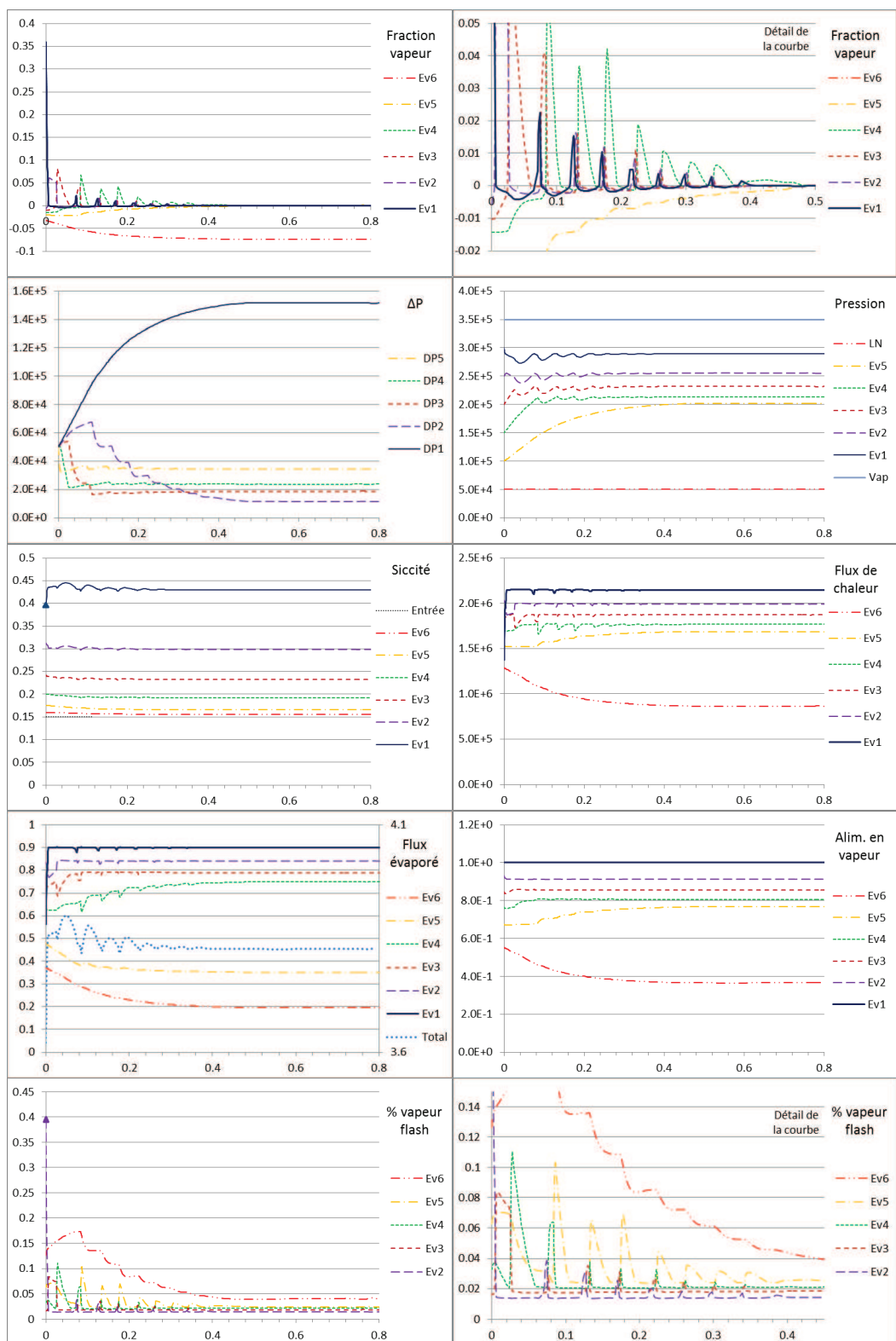


Figure 80. Réponse temporelle du train d'évaporateurs régulé en fraction vapeur dans le condensat, différence de pression entre les étages, pression de la liqueur, siccité, flux de chaleur, quantité de liqueur évaporée et débit d'alimentation en vapeur.

9.6 Trois problématiques papetières

Pour clôturer ce chapitre et cette thèse, on propose de soumettre le modèle d'atelier de régénération à trois problématiques papetières et d'observer la réponse des principaux paramètres de fonctionnement de l'atelier. Les trois problématiques choisies sont :

- L'augmentation de la charge d'alcali : la charge d'alcali dans la cuisson peut être augmentée afin d'accélérer la dégradation de la lignine. Cette augmentation est mise en pratique par une liqueur blanche plus concentrée en NaOH et on observe alors une liqueur noire également plus chargée en OH⁻ résiduel. Le modèle implémenté suppose que la pâte produite présente les mêmes caractéristiques de composition que dans le cas de référence et que la même charge d'alcali est consommée pour produire une pâte identique.
- L'augmentation de la sulfidité : une sulfidité élevée en début de cuisson permet une meilleure protection et donc une dégradation moindre de la cellulose. Ce scénario est mis en place en supposant une charge en sodium inchangée, les éléments soufrés remplaçant les ions hydroxyde et carbonate. On supposera inchangées les compositions relatives en éléments soufrés et la fraction hydroxyde sur carbonate. (L'usine de référence travaillant à sulfidité déjà élevée, les calculs seront réalisés en diminuant cette charge, cependant, les résultats sont présentés pour une augmentation de la sulfidité.)
- La diminution de la charge totale : l'implémentation d'une pré-extraction des hémicelluloses avant la cuisson du bois rend la délignification plus aisée, la charge des liqueurs de cuisson diminue afin de produire une pâte de caractéristiques comparables. Le scénario est réalisé en diminuant la charge inorganique de la liqueur noire à composition relative d'inorganiques inchangée et à résidus organiques dégradés constants, en diminuant la charge de la liqueur blanche dans les mêmes proportions.

La Table 48 rassemble les impacts sur les principaux paramètres de fonctionnement de l'atelier. Les impacts sont indiqués, respectivement, par mole de soude par kilogramme d'eau supplémentaire dans les liqueurs, pour dix points de sulfidité supplémentaires et par mole de sodium retirée des liqueurs, à partir du cas industriel présenté au début de cette partie (Table 45).

Les résultats obtenus sont en conformité avec ceux observés précédemment. Une augmentation de la concentration en éléments inorganiques a un impact légèrement négatif sur l'évaporation, dû à l'augmentation de l'élévation des points d'ébullition, un impact également négatif sur la

production de chaleur à la chaudière et l'équilibre de caustification. Suite à une concentration en ions OH^- supérieure dans la liqueur blanche, le débit de calcium et la consommation du four à chaux sont augmentés. À l'inverse, une diminution de la charge inorganique améliorera les bilans énergétiques et la causticité. La présence d'hydrosulfure dégrade légèrement l'efficacité de la caustification, qui est par contre améliorée par la diminution de la concentration de la liqueur blanche. Les résultats de la Table 48 sont repris dans la Table 49 où leur intensité est indiquée, en trois niveaux d'importance : nul (0), très faible (+, -), et net (++, --).

Table 48. Impact des scénarios sur les paramètres principaux de l'atelier de régénération.

		Augmentation de l'alcali actif	Augmentation de la sulfidité	Diminution de la charge en sodium
A		$\text{mol}_{\text{NaOH}}^{(1)}$	10 points de sulfidité	$\text{mol}_{\text{Na}^+}^{(1)}$ en moins
Siccité liqueur noire	(pt/A)	+3.9pt	-0.1pt	-3.7pt
Quantité de liqueur évaporée ⁽²⁾	(%/A)	-36.9%	-0.1%	+5.3%
Production de vapeur (chaudière)	(%/A)	-51.5% ⁽³⁾	-1.6%	+13.0%
Débit massique de salin	(%/A)	+117.6%	-2.1%	-76.6%
Débit de chaux	(%/A)	+180.4%	-16.6%	-71.2%
Consommation gaz	(%/A)	+185.0%	-19.2%	-72.6%
Efficacité de caustification	(pt/A)	-6.2pt	-0.5pt	+5.2pt

⁽¹⁾ $\text{mol}/\text{kg}_{\text{eau}}$ dans la liqueur noire à 15% de siccité

⁽²⁾ Sans optimisation du train

⁽³⁾ Si on suppose une siccité constante en entrée de chaudière : -0.8%.

Table 49. Impact des scénarios sur les paramètres principaux de fonctionnement.

	Augmentation de l'alcali actif	Augmentation de la sulfidité	Diminution de la charge en sodium
Siccité liqueur noire	+	0	-
Quantité de liqueur évaporée ⁽¹⁾	-	0	(+)
Production de vapeur (chaudière)	0 ⁽²⁾	0	+
Débit massique de salin	++	-	--
Débit de chaux et consommation de gaz	++	-	--
Causticité	--	0	++

⁽¹⁾ Sans optimisation du train

⁽²⁾ En supposant une siccité constante en entrée de chaudière

9.7 Conclusions

L'exploitation des modèles d'opérations unitaires a permis la simulation de l'atelier de régénération dans son intégralité et l'étude de l'impact des paramètres principaux sur son fonctionnement. Des points optimaux de fonctionnement ou des tendances d'amélioration ont pu être observés. L'optimum de l'atelier d'évaporation étant difficile à obtenir par les méthodes de résolution classique de l'outil Dymola, celui-ci a été obtenu par la simulation d'un système de régulation.

L'utilisation du logiciel Dymola n'est cependant pas immédiate et même si le problème posé est correct, celui-ci n'offrira pas toujours de solution. L'utilisation de méthodes détournées est parfois nécessaire. Le temps de calcul peut être très important.

Les capacités du logiciel Dymola pourraient être largement améliorées, parfois à faible coût. Nous avons identifié les points suivants :

- Rendre possible l'accès à d'autres paramètres optionnels de recherche de racine : l'algorithme cherche une précision relative de 10^{-15} à 10^{-18} . Dans le cas des évaporateurs, nous ne sommes pas en mesure de fournir une telle précision (on a observé une limite d'environ 10^{-11}). Le temps de calcul pourrait aisément être divisé par trois en ajustant ce paramètre pour éviter le recalcul de Jacobiens inutiles. Ce paramètre de précision étant fourni au compilateur lors de la compilation, il suffirait de l'intégrer à la fenêtre d'options.
- Proposer une alternative à l'utilisation du « résidu relatif ». La précision d'une racine est mise à l'échelle en divisant l'erreur estimée par la valeur ($\delta r/r$). Lorsque la racine r est zéro, cette erreur relative ne converge pas vers zéro, l'algorithme de recherche de minimum est alors incapable de converger. L'utilisation de l'option peu documentée « stateSelect » permet de résoudre certains cas, pas tous.
- Nécessitant un développement logiciel plus important, la majorité des calculs peut aisément être parallélisée. Dans notre cas, le calcul du Jacobien nécessaire à la simulation de l'atelier d'évaporation représente environ 140 calculs indépendants d'évaporateurs d'une durée de une à quelques secondes chacun, puis, à chaque pas de l'algorithme de recherche de racine, à nouveau cinq ou six évaluations. Le temps de résolution pourrait aisément être divisé par plus de cinq en cas de parallélisation de ces étapes.

Conclusion

Dans le contexte d'amélioration des performances énergétiques et économiques des usines, la simulation est un moyen peu coûteux d'obtenir une évaluation d'un procédé et d'en faciliter la recherche d'améliorations. Cependant, un modèle fiable et robuste, permettant de simuler le procédé hors de ses paramètres de fonctionnement et d'évolution habituels, ne peut être obtenu qu'à partir d'une compréhension des phénomènes en jeu.

L'objectif de cette thèse était de mettre à disposition des modèles fiables des opérations unitaires de l'atelier de régénération, puis de démontrer la possibilité de leur assemblage dans un simulateur de l'atelier de régénération complet.

L'étude systématique de l'atelier de régénération kraft a mis en évidence des lacunes dans la compréhension, la modélisation et la simulation du procédé à différents niveaux :

- La description exhaustive des propriétés physico-chimiques des flux circulant dans l'atelier de régénération : après la revue bibliographique des modèles existants, dans plusieurs cas, une nouvelle formulation plus en accord avec la description des phénomènes a été proposée, permettant de s'affranchir des limitations parfois mal définies des corrélations proposées antérieurement. On notera également la proposition d'un nouveau modèle de précipitation de la burkeite, cohérent sur le plan thermochimique et validé sur les données expérimentales.
- La description des opérations unitaires : les modèles correspondant à chaque opération de l'atelier de régénération ont été réévalués ou reconstruits, toujours avec pour objectif de décrire les phénomènes en jeu. On notera les contributions importantes à la description de l'évaporation, permettant une compréhension profonde de la réponse d'un évaporateur et d'un train d'évaporateur aux évolutions des paramètres de fonctionnement, et de la caustification, avec un modèle basique cohérent thermodynamiquement et validé sur les valeurs expérimentales ; ainsi qu'une remise à plat de l'évaluation des flux énergétiques liés aux flux de matières et aux réactions en jeu.
- Ces modèles ont été implémentés en langage algorithmique, exportés sous forme de bibliothèque statique et dynamique, réutilisable par d'autres logiciels. Une utilisation a été proposée sous le langage Modelica, interprété par le logiciel Dymola. Malgré les difficultés liées à l'utilisation du logiciel, l'exploitation a permis d'obtenir des points de fonctionnement du procédé. L'impact des paramètres de fonctionnement principaux a pu être observé.

Si la démonstration a été faite que les modèles peuvent être exploités sous Dymola, leur utilisation n'est pas aussi immédiate qu'elle pourrait paraître car, si l'assemblage des opérations unitaires est aisément réalisable, l'initialisation de certains problèmes n'est pas toujours facile et peut demander quelques connaissances du langage pour compléter le code afin d'aider le logiciel à obtenir le point initial du modèle. L'efficacité d'une intégration sous une autre plateforme de simulation serait à évaluer.

Des outils d'aide à la décision peuvent être dérivés de ce travail. Les modèles et analyses énergétiques de sites industriels importants sont habituellement réalisés à partir de simulations très basiques (Mannbro 1990; Kautto et al. 2010; Fornell et Berntsson 2012). L'utilisation de modèles tels que ceux développés ici permettrait la fiabilisation des résultats obtenus. Par ailleurs, une couche « économique » pourrait être superposée aux modèles pour permettre une analyse technico-économique d'une modification éventuelle de procédé. L'analyse environnementale d'un procédé pourrait également en être tirée, à travers l'adaptation des modèles à une analyse CO₂, de cycle de vie ou de consommation d'eau (voir par exemple l'avis du comité économique et social européen de 2011 n°52011AE1002 sur la politique de l'eau, paragraphe 3.2.2 : « Il est donc nécessaire [...] de stimuler financièrement la R&D autour de cette thématique [de réduction de la quantité d'eau utilisée par l'industrie] »). Enfin, l'exportation des modèles sous une forme facilitant leur intégration dans différentes plateformes permet de leur additionner des modèles d'autres opérations unitaires et d'évaluer l'impact de modification de procédés au-delà du monde papetier, par exemple par l'intégration d'un procédé de gazéification de la liqueur noire ou d'un atelier d'extraction d'hémicelluloses et d'agro-raffinerie.

Au terme de ce travail, on remarque que la modélisation des procédés papetiers afin d'en comprendre et d'en améliorer le fonctionnement n'est pas limitée au laboratoire papetier de Grenoble. Saturnino (2012) de l'Université de Toronto a travaillé sur le bilan de matière de l'usine kraft afin d'évaluer notamment l'impact de la fermeture des circuits sur la chimie de l'usine. Doro (2012), du Georgia Institute of Technology a lui travaillé sur la simulation du film tombant de liqueur dans l'évaporateur, afin d'en comprendre les phénomènes de ruissellement et d'évaporation.

Références bibliographiques

- Abrams D.S., Prausnitz J.M., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. New expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 21, 116-28.
- Adams T.N., 1997. *Kraft Recovery Boilers*. TAPPI Press, Atlanta.
- Akia M., Feyzi F., 2006. Thermodynamic modeling of hydrotrope solutions. *AIChE J.* 52, 333-341.
- Algehed J., Berntsson T., 2003. Evaporation of black liquor and wastewater using medium-pressure steam: Simulation and economic evaluation of novel designs. *Appl. Therm. Eng.* 23, 481-495.
- Annergren G.E., Haglund A., Rydholm S.A., 1968. Composition and fuel value of black liquor. *Svensk Papperstidn.* 71, 497-504.
- Arhippainen B., Jungerstam B., 1969. Operating experience of black liquor evaporation to high dry solids content. *Tappi* 52, 1095-1099.
- Arnorsson S., Sigurdsson S., Svavarsson H., 1982. The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1513-1532.
- Aveberg V., Warnqvist B., 1983. Models for heat values of spent liquors from kraft cooking and oxygen bleaching. *Sven. Papperstidn.* 86, R88-R94.
- Axelsson E., Olsson M.R., Berntsson T., 2006. Heat integration opportunities in average Scandinavian kraft pulp mills: pinch analyses of model mills. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 21, 466-475.
- Bayuadri C., Verrill C.L., Rousseau R.W., 2006. Stability of sodium sulfate dicarbonate ($\sim 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) crystals obtained from evaporation of aqueous solutions of Na_2CO_3 and Na_2SO_4 . *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 7144-7150.
- Bhargava R., 2004. Simulation of flat falling film evaporator network (PhD Thesis). Indian Institute of Technology, Roorkee.
- Bhargava R., Khanam S., Mohanty B., Ray A.K., 2008. Simulation of flat falling film evaporator system for concentration of black liquor. *Comput. Chem. Eng.* 32, 3213-3223.
- Bialik M., Moosavifar A., Sedin M., Theliander H., 2009. Using the Pitzer method to estimate the boiling point rise in black liquor solutions. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 24, 172-182.
- Bialik M., Sedin P., Theliander H., 2008. Boiling Point Rise Calculations in Sodium Salt Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 1283-1287.
- Bialik M., Theliander H., Sedin P., Frederick W.J., 2007. Model for solubility and solid-phase composition in high-temperature Na_2CO_3 - Na_2SO_4 solutions. *J. Pulp Pap. Sci.* 33, 150-156.
- Bialik M., Theliander H., Sedin P., Verrill C.L., DeMartini N., 2008. Solubility and Solid-Phase Composition in Na_2CO_3 - Na_2SO_4 Solutions at Boiling Temperature: A Modeling Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 3233-3238.
- Bolmstedt U., Gudmundson C., 1974. Improved methods for design and evaluation calculations of multiple effect evaporation plants. *Sv. Papperstidn.* 77, 27-37.
- Boynton R.S., 1980. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. 2nd Ed. Wiley.
- Bremford D.J., Mueller-Steinhagen H.M., 1999. Multiple-effect evaporator performance for black liquor. Part III. The effects of fouling on evaporator performance. *Appita J.* 52, 30-36.
- Bremford D.J., Muller-Steinhagen H.M., Duffy G.G., 2000. Heat Transfer to Kraft Black Liquor in a Liquid-Solid Fluidized Bed. *Heat Transfer Eng.* 21, 57-69.
- Busenberg E., Plummer L.N., 1989. Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1189-1208.
- Casella F., Sielemann M., Savoldelli L., 2011. Steady-state initialization of object-oriented thermo-fluid models by homotopy methods, in: *Proceedings 8th Modelica Conference*, Dresden, Germany. Dresden, Germany, p. 86-96.

- Cerdeiriña C.A., Carballo E., Tovar C.A., Romani L., 1997. Thermodynamic Properties of Aqueous Carbohydrate Solutions. *J. Chem. Eng. Data* 42, 124-127.
- Channiwala S.A., Parikh P.P., 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 81, 1051-1063.
- Chen C.C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B., 1982. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE J.* 28, 588-596.
- Chen C.C., Evans L.B., 1986. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE J.* 32, 444-454.
- Christov C., Moller N., 2004. A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3717-3739.
- Costa A.O.S., Lima E.L., 2003. Modeling and control of an industrial multiple-effect evaporator system. *Can. J. Chem. Eng.* 81, 1032-1040.
- Costa G.A., de Oliveira E.D., Park S.W., Cardoso M., 2007. Overall Heat Transfer Coefficients in a Kraft Black Liquor Industrial Evaporation Unit: Part I - Simulation of Multiple Effect Evaporation System. *Appita Journal* 60, 321-326.
- Crowell B.A., Harrison R.E., James R.K., 1985. Multiple-effect evaporator performance simulation. *AIChE Symp. Ser.* 81, 95-103.
- Daily C.M., Genco J.M., 1992. Thermodynamic model of the kraft causticizing reaction. *J. Pulp Pap. Sci.* 18, 1-10.
- Doro E., 2012. Computational Modeling of Falling Liquid Film Free Surface Evaporation (PhD Thesis). Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA.
- Dylke E., Folkestad C., Retsina T., Savvakis I., 2003. Thermal optimization study at Prince George: pinch analysis identified substantial energy savings. *Pulp Pap. Can.* 104, 24-26.
- Eckert L., Wolf F., Farkas M., 1966. Vapor pressures of aqueous solutions of sodium sulfide, sodium sulfide-sodium carbonate, and sodium sulfide-sodium hydrogen sulfide. *Chem. Tech. (Leipzig, Ger.)* 18, 293-5.
- Ellis A.J., Giggenbach W., 1971. Hydrogen sulfide ionization and sulfur hydrolysis in high temperature solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 247-60.
- Empie H.J., 2009. Fundamentals of the Kraft Recovery Process. TAPPI Press, Atlanta.
- Fengel D., Wegener G., 1984. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. de Gruyter, Berlin.
- Fornell R., Berntsson T., 2012. Process integration study of a kraft pulp mill converted to an ethanol production plant - Part A: Potential for heat integration of thermal separation units. *Appl. Therm. Eng.* 35, 81-90.
- Franke R., Casella F., Otter M., Sielemann M., Elmqvist H., Mattson S.E., Olsson H., 2009. Stream Connectors – An Extension of Modelica for Device-Oriented Modeling of Convective Transport Phenomena, in: *Proceedings 7th Modelica Conference*, Como, Italy.
- Fritzson P.A., 2004. *Principles of Object-Oriented Modeling and Simulation With Modelica 2.1*. Wiley-Interscience.
- Georgallis M., Nowak P., Salcudean M., Gartshore I.S., 2005. Modelling the rotary lime kiln. *Can. J. Chem. Eng.* 83, 212-223.
- Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C., 1988. The crystal structure of synthetic burkeite: Na₄SO₄(CO₃)t(SO₄)1-t. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 203-221.
- Goldberg R.N., 1981. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10, 671-764.
- Golike G.P., Pu Q., Holman K.L., Carlson K.R., Wollwage P.C., Folster H.G., Rankin S., 1998. NAELS: a new method for calculating equilibrium solubility of burkeite and sodium carbonate in black liquor, in: *Int. Chem. Recovery Conf.* TAPPI Press, p. 403-418.
- Grace T.M., 1976. Solubility limits in black liquors. *AIChE Symp. Ser.* 72, 73-82.
- Grace T.M., Malcom E.W., 1989. *Alkaline Pulping, Pulp and Paper Manufacture Vol.5*. Pulp and Paper Technical Association of Canada.

- Green R.P., Grace T.M., 1984. A method for calculating the composition and heating value of black liquors from kraft and polysulfide pulping. *Tappi J.* 67, 94-8.
- Green R.P., Hough G., 1992. *Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes*, 3rd ed. TAPPI Press, Atlanta.
- Green S.J., Frattali F.J., 1946. The system sodium carbonate-sodium sulfate-sodium hydroxide-water at 100°. *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1789-1794.
- Gullichsen J., Fogelholm C.-J., 1999. *Papermaking Science and Technology*, Book 6B: Chemical Pulping. Fapet Oy.
- Harvie C.E., Moeller N., Weare J.H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the sodium-potassium-magnesium-calcium-hydrogen-chloride-sulfate-hydroxide-bicarbonate-carbonate-carbon dioxide-water system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 723-751.
- Harvin R.L., Brown W.F., 1956. Thermal conductivity of sulfate black liquor. *Tappi* 39, 433-438.
- Hedrick R.H., Kent J.S., 1992. Crystallizing sodium salts from black liquor. *Tappi J.* 75, 107-111.
- Johansson M., Vamling L., Olausson L., 2009. Heat transfer in evaporating black liquor falling film. *Int. J. Heat Mass Transfer* 52, 2759-2768.
- Kautto J., Henricson K., Sixta H., Trogen M., Alen R., 2010. Effects of integrating a bioethanol production process to a kraft pulp mill. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 25, 233-242.
- Kemp I.C., 2007. *Pinch analysis and process integration*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann.
- Kern D.Q., 1950. *Process Heat Transfer*. McGraw-Hill Book Co.
- Khvorostin Y.S., Raskina I.G., Filippov V.K., 1975. Determination of activity coefficients for sodium sulfide in aqueous solutions at 25°C by an isopiestic method. *Russian Journal of Physical Chemistry* 49, 1788-89.
- Knuutila H., Hessen E.T., Kim I., Haug-Warberg T., Svendsen H.F., 2010. Vapor-liquid equilibrium in the sodium carbonate-sodium bicarbonate-water-CO₂-system. *Chem. Eng. Sci.* 65, 2218-2226.
- Kröger F.A., 1964. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publishing Company.
- Lewis A.E., Khodabocus F., Dhokun V., Khalife M., 2010. Thermodynamic simulation and evaluation of sugar refinery evaporators using a steady state modelling approach. *Appl. Therm. Eng.* 30, 2180-2186.
- Lide D.R., Frederikse H.P.R., 1995. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition. CRC.
- Lindberg H., Ulmgren P., 1983. Equilibrium studies of white liquor preparation in kraft mills. *J. Pulp Pap. Sci.* 9, 7-12.
- Makarov S.Z., Krasnikov S.N., 1956. The three-component equilibrium conditions at the boiling point in the four-component system Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaCl-H₂O. *Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR* 27, 367-379.
- Mannbro N., 1990. Closed-cycle recovery and combustion of bleachery filtrate. Part 2. Heat balance and chemical process modifications. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 5, 134-41.
- Meyer B., Ward K., Koshlap K., Peter L., 1983. Second dissociation constant of hydrogen sulfide. *Inorg. Chem.* 22, 2345-6.
- Myers R.J., 1986. The new low value for the second dissociation constant for hydrogen sulfide. Its history, its best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria. *J. Chem. Educ.* 63, 687-90.
- Origlia-Luster M.L., Ballerat-Busserolles K., Merkley E.D., Price J.L., McRae B.R., Woolley E.M., 2003. Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous phenol and sodium phenolate at temperatures from 278.15 to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 35, 331-347.
- Orlov K.A., Alexandrov A.A., Ochkov A.V., Ochkov V.F., 2012. *Water Steam Pro*, 1999-2012, <http://www.wsp.ru>.
- Parisse B., De Graeve R., 2010. *Giac/Xcas*, version 0.8.6 (2010), http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~parisse/giac_fr.html.
- Perry R.H., Green D.W., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed. McGraw-Hill.

- Pitzer K.S., 1980. Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2902-6.
- Pitzer K.S., 1991. Activity coefficients in electrolyte solutions, 2nd ed. CRC Press.
- Pitzer K.S., 1995. Thermodynamics, 3rd ed. McGraw-Hill Book Co.
- Pitzer K.S., Mayorga G., 1973. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 77, 2300-8.
- Pitzer K.S., Simonson J.M., 1986. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations. *J. Phys. Chem.* 90, 3005-3009.
- Plummer L.N., Busenberg E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in carbon dioxide-water solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system calcium carbonate-carbon dioxide-water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1011-40.
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., 2007. Numerical Recipes 3rd ed.: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press.
- Prieto M., 2009. Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 47-85.
- Ramamurthy P., van H., Kubes G.J., 1993. Viscosity and thermal conductivity of black liquor. *Tappi J.* 76, 175-179.
- Ransdell J.C., Genco J.M., 1991. The effect of sodium sulfide on the equilibrium of the kraft causticization reaction. *Tappi J.* 74, 169-75.
- Rohsenow W.M., Hartnett J.P., 1973. Handbook of Heat Transfer. McGraw-Hill.
- Rosier M.A., 1997. Model to predict the precipitation of burkeite in the multiple-effect evaporator and techniques for controlling scaling. *Tappi J.* 80, 203-209.
- Santos F.S., d'Avila S.G., Aznar M., 2001. Salt effect on liquid-liquid equilibrium of water+1-butanol+acetone system: experimental determination and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilib.* 187-188, 265-274.
- Saturnino D.M., 2012. Modeling of Kraft Mill Chemical Balance (PhD Thesis). University of Toronto, Toronto, Canada.
- Schnabel G., Schlünder E.U., 1980. Heat transfer from vertical walls to nonboiling and boiling falling films. *VT, Verfahrenstechn.* 14, 79-83.
- Shi B., 2002. Crystallization of solutes that lead to scale formation in black liquor evaporation. (PhD Thesis). Georgia Inst. Technol., Atlanta, GA, USA.
- Shi B., Frederick W.J., Rousseau R.W., 2003. Nucleation, Growth, and Composition of Crystals Obtained from Solutions of Na₂CO₃ and Na₂SO₄. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6343-6347.
- Shi B., Rousseau R.W., 2003. Structure of Burkeite and a New Crystalline Species Obtained from Solutions of Sodium Carbonate and Sodium Sulfate. *J. Phys. Chem. B* 107, 6932-6937.
- Shiravi A.H., Mujumdar A.S., Kubes G.J., 1997. Drum drying of black liquor using superheated steam impinging jets. *Drying Technol.* 15, 1571-1584.
- Sielemann M., Casella F., Otter M., Clauß C., Eborn J., Mattson S.E., Olsson H., 2011. Robust Initialization of Differential-Algebraic Equations Using Homotopy. , in: Proceedings 8th Modelica Conference, Dresden, Germany. Dresden, Germany, p. 75-85.
- Sixta H., 2006. Handbook of Pulp, Volume 2. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Sjöström E., 1983. Alternatives for balanced production of fibers, chemicals, and energy from wood. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 37, 577-92.
- Sjöström E., 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 2nd Edition. Academic Press.
- Soemardji A.P., Verrill C.L., Frederick W.J., Theliander H., 2004. Prediction of crystal species transition in aqueous solutions of Na₂CO₃ and Na₂SO₄ and kraft black liquor. *Tappi J.* 3, 27-32.
- Song Y., Chen C.C., 2009. Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 7788-7797.
- Stefanov Z., Hoo K.A., 2003. A Distributed-Parameter Model of Black Liquor Falling Film Evaporators. Part I. Modeling of a Single Plate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1925-1937.

- Stefanov Z.I., Hoo K.A., 2004. Distributed Parameter Model of Black Liquor Falling-Film Evaporators. 2. Modeling of a Multiple-Effect Evaporator Plant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 8117-8132.
- Stephen H., Stephen T., 1963. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1, Binary Systems, Part I-II. Pergamon Press.
- Stoy M.A., 1992. Dependence of the enthalpy and vapor pressure of kraft black liquor on solids content (PhD Thesis). University of Florida, Gainesville, FL, USA.
- Stoy M.A., Fricke A.L., 1994. Enthalpy concentration relations for black liquor. *Tappi J.* 77, 103-110.
- Theliander H., 1992. On the equilibrium of the causticizing reaction. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 7, 81-7.
- Theliander H., Davidson M., Wimby M., 1996. The causticizing reaction-equilibrium and kinetics at temperatures between 120 and 150°C. *AIChE Symp. Ser.* 311, 113-121.
- Thomsen K., Rasmussen P., Gani R., 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for a class of aqueous electrolyte systems. *Chem. Eng. Sci.* 51, 3675-3683.
- Thumm S., Philipp C., Gross U., 2001. Film condensation of water in a vertical tube with countercurrent vapour flow. *Int. J. Heat Mass Transfer* 44, 4245-4256.
- Tsingakis D., 1996. *Modélisation des propriétés de liqueurs kraft (Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées)*. Ecole polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada.
- Wadsborn R., Raadeström R., 2009. Modeling of the solubility of different inorganic sodium salts in black liquor under varying conditions. *Tappi J.* 8, 9-13.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Halow I., Bailey S.M., Schumm R.H., 1968. Selected values of chemical thermodynamic properties. *Nat. Bur. Stand. (US)*, Tech. Notes No. 270-3.
- Wagner W., Cooper J.R., Dittmann A., Kijima J., Kretzschmar H.-J., Kruse A., Mares R., Oguchi K., Sato H., Stocker I., Sifner O., Takaishi Y., Tanishita I., Trubenbach J., Willkommen T., 2000. The IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam. *J. Eng. Gas Turbines Power* 122, 150-182.
- Wang L., Tessier P.J.-C., Englezos P., 1994. Thermodynamics and kinetics of the kraft causticizing reaction. *Can. J. Chem. Eng.* 72, 314-20.
- Wang P., Anderko A., Young R.D., 2002. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilib.* 203, 141-176.
- White H., Sengers J.V., 1995a. Release on The IAPWS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance. *Proc. 12th Int. Conf. Prop. Water and Steam* A33-48.
- White H., Sengers J.V., 1995b. Release on The IAPWS Formulation 1985 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance. *Proc. 12th Int. Conf. Prop. Water and Steam* A49-70.
- Wising U., 2003. *Process Integration in Model Kraft Pulp Mills*. Chalmers University of Technology.
- Zaman A.A., Wight M.O., Fricke A.L., 1994. Density and thermal expansion of black liquors. *Tappi J.* 77, 175-179.

Notations

a	activité	-
A	paramètre de Debye-Hückel	-
A	surface	m^2
AA	alcali actif	mol_{eq}/kg_{eau}
BPR	élévation du point d'ébullition	K
CE	causticité	-
Cp	capacité thermique massique	J/kg/K
EA	alcali effectif	mol_{eq}/kg_{eau}
g	accélération de la pesanteur, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$	m/s^2
G	enthalpie libre	J/mol
H	enthalpie	J/mol, J/kg
h	enthalpie spécifique	J/kg, J/kg _{eau}
h	coefficient de transfert de chaleur	$W/m^2/K$
IAP	produit d'activité ionique	-
k	conductivité thermique	$W/m/K$
K	constante d'équilibre	-
K	gain de régulation	-
Ks	constante de solubilité	-
$\ln$	logarithme népérien, de base e	
$\log_{10}$	Logarithme de base 10	
M	masse molaire	g/mol
m	molarité	mol/kg_{eau}
$\max$	maximum	
$\min$	minimum	
Nu	nombre de Nusselt	-
P	pression	Pa
Pr	nombre de Prandtl	-
q	débit massique	kg/s
R	constante des gaz parfaits, $R = 8.314 \text{ J/mol/K}$	J/mol/K
R	résistance thermique	$K \cdot m^2/W$
Re	nombre de Reynolds	-
S	siccité	-
Su	sulfidité	-
T	température	K
T_i	temps d'intégration du régulateur	s
TTA	alcali total titrable	mol_{eq}/kg_{eau}
U	coefficient de transfert de chaleur global	$W/m^2/K$
V	volume massique	m^3/kg
W	volume molaire	m^3/mol
x	fraction molaire	-
X	fraction massique	-

y	paramètre de composition de la burkeite en tant que $\text{Na}_6(\text{SO}_4)_{(2-y)}(\text{CO}_3)_{(1+y)}$	-
Y	paramètre de composition de la burkeite en tant que $\text{Na}_4(\text{SO}_4)_{(2-y)}(\text{CO}_3)_{(y)}$	-
z	charge ionique algébrique	-
α_{ij}	paramètre de caractère non-aléatoire du modèle NRTL	-
γ	coefficient d'activité	-
Γ	débit par unité de largeur	kg/s/m
Δ	différence	-
μ	viscosité dynamique	Pa·s
μ	enthalpie libre	J/mol
ν	viscosité cinématique	m ² /s
ρ	paramètre de diamètre de collision	-
τ_{ij}	paramètre d'interaction du modèle NRTL	-
φ	flux de chaleur	W

Exposant :

$^\circ$	de référence, à 25°C, 1 bar
E	d'excès
LC	contribution de courte distance
PDH	contribution à longue portée

Indice :

c	combustion
$Caust$	caustification
exp	valeur expérimentale
Ext	extinction
f	formation
lam	laminaire
m	unité : molarité
M	mélange
mod	valeur modèle
p	précipitation
r	réaction
s	substitution
$turb$	turbulent
vap	vapeur, vaporisation
x	unité : fraction massique

Publications

- Picot, J.B., Mortha, G., Rueff, M., Nortier, P., 2012. A thermodynamically consistent model for burkeite solubility. *Chem. Eng. Sci.* 68, 383-391.
- Picot, J.B., Rueff, M., Mortha, G., Insights into the black liquor falling film evaporation. A predictive model of heat and mass transfer. Under review.

Résumé

L'atelier de régénération d'une usine kraft permet d'extraire des liqueurs noires les éléments chimiques nécessaires à la cuisson du bois et de les régénérer sous leur forme active, ainsi que de valoriser la fraction organique dissoute sous forme de chaleur. Les opérations unitaires en œuvre sont nombreuses, complexes, et souvent mal décrites. Ce travail vise à permettre une meilleure compréhension de la régénération, par la réalisation de modèles fiables décrivant les phénomènes et processus dans chaque opération unitaire, leur implémentation algorithmique et leur exploitation par la simulation du procédé global.

Mots-clefs

Régénération, usine kraft, liqueur noire, modélisation, simulation

Abstract

Chemical recovery at the kraft mill is the process whereby the valuable inorganic elements are extracted from spent kraft liquors and regenerated under their form effective to the cooking of the wood and energy is produced from the dissolved organic fraction. Many unit operations are involved, often poorly described. This work aims at a better understanding of the recovery processes. Reliable models describing the physical phenomena were proposed for each operation and implemented as a computer algorithm. The whole chemical recovery unit was then simulated.

Keywords

Chemical recovery, kraft pulp mill, black liquor, modeling, simulation