UNIVERSITE DE MONTREAL

DEVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UN MODELE DE SIMULATION DE L'OPERATION DE LAVAGE DE LA PATE DE PAPIER JOURNAL

par

Louis Morimanno

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

ECOLE POLYTECHNIQUE

DE MONTREAL

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)

JANVIER 1989

© Louis Morimanno 1989

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50226-6

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire est intitulé:

DEVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UN MODELE DE SIMULATION DE L'OPERATION DE LAVAGE DE LA PATE DE PAPIER JOURNAL

présenté par: Louis Morimanno

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A. (génie chimique)

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Pierre Lafleur, Ph.D., président

M. Alain Roche, Ph.D.

M. Jean Paris, Ph.D.

A toute ma famille pour l'encouragement
et le support moral.

SOMMAIRE

La modélisation de l'extraction des matières extractibles dans l'opération de lavage de la pâte à papier journal a été étudiée avec une presse à piston de laboratoire en utilisant une pâte sulfonée à très haut rendement. Un design modifié orthogonal central composite avec quatre paramètres (consistance à l'entrée, pH, pression appliquée par le piston et température) a été utilisé dans le programme expérimental. Dans l'aire expérimentale étudiée, le pH (4-10) a été de loin le facteur dominant. La pression (103-655 kPa) et la consistance à l'entrée (4-10%) ont eu un plus petit effet sur la quantité de résine extraite. L'effet de la température (30-70°C) était négligeable. Le premier modèle développé (modèle A) représente très bien les données expérimentales obtenues. Puisque la pression dans une presse à vis n'est pas mesurée en usine, il a fallu remplacer la pression par la consistance à la sortie de la presse. Il existe une très forte corrélation entre la pression appliquée par le piston et la consistance à la sortie, ce qui valide la substitution. Un deuxième modèle (modèle B) a été développé avec la consistance à la sortie de la presse. Egalement, un rapport de distribution des résines entre les fibres et l'eau blanche à la sortie de la presse a été estimé pour chaque expérience et utilisé comme

paramètre dépendant dans un troisième modèle (modèle C). Les résultats des modèles B et C ont été utilisés et comparés aux performances mesurées dans deux usines du Québec. Malgré plusieurs différences fondamentales entre les équipements de laboratoire et les équipements en usine, les prédictions des modèles B et C se sont avérées très bonnes, lorsque l'effet de la recirculation des résines dans l'eau blanche a été enlevé.

ABSTRACT

The washing efficiency of wood extractives in the pulp pressing operation of a softwood ultra high yield pulp was investigated with a laboratory piston press and modeled. A modified orthogonal central composite design with four variables (Inlet consistency, pH, temperature and applied pressure), was used for the experimental study. Within the investigated domain, pH (4-10) was, by far, the dominant factor; pressure (103-655 kPa) and inlet consistency (4-10%) had a smaller effect on the amount of resins extracted, and temperature (30-70°C) had a negligible effect. A second order empirical model (Model A) gave a very satisfactory representation of the experimental data. However, since outlet consistency rather than pressure is used as operating parameter for screw presses in mills, a second model was developed, in which outlet consistency was substituted for pressure as an independant variable (Model B). A distribution ratio between fibers and liquor for the resins at the outlet of the press, was estimated for each experiment and used in a model as the dependant variable (Model C). Results from models B and C were compared with measured performances in two Quebec mills. In spite of the many and important differences between laboratory and mills in equipment and operation, agreement between models B and C predictions and actual performances was good, when the

effect of recirculated extractives in the white water was taken into account.

Remerciements

Je tiens à remercier:

- Le professeur Jean Paris, mon directeur de thèse pour ses conseils, pour la correction du travail et son soutien financier,
- Jim Wearing, Dr. Dennis Ouchi, Alain Roche, Emile Koller et Bob Poole pour leurs judicieux conseils et leur intérêt face à mon travail,
- Joe Sullivan, Joe Kersh, Steve Morris, Mike Stacey, Keith Miles, Tim O'Hagan et Jim McPhee pour le support technique de mon projet,
- Chantal LeRoy et Jean-François Ménard pour leur aide au laboratoire dans l'analyse des échantillons,
- Wendy Paterson et Claire Rice pour leur aide à dactylographier les nombreuses lettres que j'ai envoyées,
- André Noël, Réal Audet, Jean-François Houle, Michel Bricault, François Godard, Alain Garnier, Mohammed El-Kindi, Sylvain Bussière et José Alamo pour leur aide dans mon travail et les bons moments passés ensemble à Poly,
- Paul Morimanno et mes deux frères (Robert et Pierre) pour leurs précieuses aide pour la mise en page du mémoire,

- La compagnie Abitibi-Price à Beaupré et la compagnie Consolidated-Bathurst à Grand-Mère pour l'aide fournie lors de la prise d'échantillons,

- Le Conseil National de Recherche du Canada pour son appui financier.

TABLE DES MATIERES

PAGE

Dédicace..... ii

Sommaire..... iii

Abstract..... v

Remerciements..... vii

Table des matières..... ix

Liste des tableaux..... xiii

Liste des figures..... xv

Liste des symboles..... xix

Introduction..... 1

Chapitre I - PREPARATION DE LA PATE..... 3

1. Le bois..... 3

1.1) introduction
1.2) structure de l'arbre
1.3) morphologie des cellules du bois mou
1.4) morphologie des cellules du bois dur
1.5) différences entre le bois mou et le bois dur

2. Fabrication de la pâte de papier journal.... 9

2.1) introduction
2.2) procédés mécaniques
2.3) théorie de la sulphonation
2.4) les propriétés des pâtes sulfonées
2.5) description générale d'une usine typique de PCM

3. Simulation dans l'industrie papetière..... 18

3.1) introduction

3.2) programmes de simulation existants sur le marché
3.3) le programme PAPMOD

4. Conclusion..... 22

Chapitre II - LES MATIERES EXTRACTIBLES..... 24

1. Les matières extractibles (ME) du bois..... 24

1.1) introduction
1.2) distribution des ME dans le bois mou
1.2.1) les cellules de parenchymes
1.2.2) les canaux de résines
1.2.3) les cellules du coeur du bois et de l'écorce
1.3) les corps gras
1.3.1) composition
1.3.2) propriétés physiques et chimiques
1.4) la famille des terpènes
1.4.1) composition
1.4.2) propriétés physiques et chimiques
1.5) les composés phénoliques
1.5.1) composition
1.5.2) propriétés physiques et chimiques

2. Influences des ME dans l'industrie des pâtes et papiers..... 41

2.1) influence des ME au niveau du procédé
2.2) problèmes des ME reliés aux propriétés de la pâte et du papier
2.2.1) couleur
2.2.2) odeur et goût
2.2.3) propriétés de la pâte
2.3) problèmes reliés à la poix
2.3.1) composition et nature de la poix
2.3.2) mécanisme de déposition
2.3.3) facteurs influençants la déposition
2.3.4) méthodes pour combattre le problème des résines

3. Conclusion..... 73

Chapitre III - L'OPERATION DE LAVAGE..... 76

1. rôle du lavage..... 76

1.1) définition
1.2) raisons de l'utilisation d'un système de lavage
1.3) endroit du système de lavage dans le procédé
1.4) les principes de base de l'opération de lavage
1.4.1) lavage par dilution-extraction
1.4.2) lavage par déplacement
1.5) réalisation pratique de lavage en usine

2. analyse et simulation..... 82

2.1) nomenclature
2.2) les équations de performance de l'opération de lavage
2.3) facteurs limitants l'efficacité de l'opération de lavage
2.4) simulation de l'opération de lavage

3. extraction de la résine de la pâte..... 96

4. conclusion..... 98

Chapitre IV - ETUDE EN LABORATOIRE..... 100

1. design expérimental de l'opération de lavage

2. méthode d'analyse statistique..... 105

3. procédure expérimentale..... 106
3.1) introduction
3.2) fabrication de la pâte
3.2.1) préparation de la liqueur de cuisson
3.2.2) cuisson des copeaux
3.2.3) raffinage des copeaux
3.3) expérience de lavage de la pâte
3.4) analyse des échantillons

Chapitre V - RESULTATS ET DISCUSSION..... 117

1. résultats en laboratoire..... 117

2. analyses des résultats en laboratoire..... 118
2.1) extraction de la résine de la pâte
2.1.1) effet de la consistance à l'entrée
2.1.2) effet du pH

2.1.3) effet de la pression
2.1.4) effet de la température
2.1.5) conclusion
2.2) mécanisme de l'extraction des ME
2.3) conclusions

3. conception du modèle empirique..... 130
3.1) modèle de l'extraction des ME
3.2) autres modèles
3.2.1) Modèle de la consistance à la sortie
3.2.2) Modèle sur le rapport de distribution des ME
3.3) conclusions

4. résultats en usine..... 149
4.1) Introduction
4.2) cueillette de données
4.3) analyse des données en usine
4.4) résultats
4.5) conclusion

Chapitre VI - CONCLUSIONS ET RECOMMENDATIONS..... 161

1. Conclusions..... 161

2. Recommendations..... 162

Bibliographie..... 164

Annexes..... 172

A = Les différents procédés PCM au Québec..... 172

B = Procédure de l'analyse des échantillons (HAM) 178

C = Données brutes des expériences de lavage.... 181

D = Résultats des études statistiques..... 185

E = Compilation des résultats pour le modèle C.. 203

F = Calculs de Y et de y avec et sans recirculation d'eau blanche des usines échantillonnées.... 204

LISTE DES TABLEAUX

1. Composition moyenne des bois mous et durs.

2. Répartition des différents types de cellules dans l'épinette et le bouleau.

3. Comparaison des différents procédés selon leurs caractéristiques.

4. Pourcentage de la quantité de matières extractibles se retrouvant dans les différentes espèces de bois mous.

5. Composition de l'oléorésine de l'épinette de Norvège.

6. Composés de corps gras retrouvés dans les conifères.

7. Quelques propriétés importantes des corps gras.

8. Quelques propriétés importantes des terpènes.

9. Quelques propriétés importantes des composés phénoliques.

10. Résultats sur les propriétés de drainage de la pâte.

11. Les propriétés des formettes humides.

12. Les propriétés des formettes sèches.

13. Les propriétés optiques des formettes.

14. Niveaux considérés dans le plan expérimental.

15. Conditions des expériences.

16. Caractéristiques de la liqueur de cuisson.

17. Conditions de la cuisson des copeaux.

18. Caractéristiques de la pâte préparée.

19. Caractéristiques du raffineur utilisé.

20. Résultats des 31 pressages en laboratoire.

21. Effet de la consistance à l'entrée.

22. Effet du pH.

23. Effet de la pression.

24. Effet de la température.

25. Résultats finals de la régression, (modèle A).

26. Résultats finals de la régression, (modèle B).

27. Résultats finals de la régression, (modèle BB).

28. Résultats finals de la régression, (modèle C).

29. Résultats entre les modèles développés et les données des usines.

(ANNEXES)

A1. Données opératoires des usines à très haut rendement.

C1. Concentration initiale des ME dans les copeaux avant l'opération de cuisson et avant l'opération de lavage.

C2. Concentration des ME dans la pâte après pressage et dans le filtrat.

C3. Bilan sur les ME dans les expériences de lavage.

C4. Résultats des deux dernières expériences de lavage.

E1. Compilation finale des résultats pour le modèle C.

LISTE DES FIGURES

1. Croquis d'une coupe transversale d'un arbre.
2. Croquis d'une cellule de l'aubier et d'une cellule du bois de coeur.
3. Croquis d'une coupe transversale montrant un canal de résines (bois mou).
4. Coupe transversale et radiale d'un bois dur, (V = vaisseaux et F = fibres).
5. Longueur de fibres en fonction de l'âge des fibres.
6. Schéma typique d'une unité d'imprégnation.
7. La DBO_5 en fonction du rendement de la pâte.
8. Schéma général d'une usine de PCM.
9. Séparation des matières extractibles (ME).
10. Quelques exemples de monoterpènes et de leurs dérivés.
11. Quelques exemples d'acides résineux.
12. Quelques cheminements possibles de la molécule α-pinène.
13. Quelques exemples de composés phénoliques.
14. Tension de surface en fonction des SDC.
15. La concentration des résines en fonction de la concentration des SDC pour un filtrat recyclé venant du procédé PTM.
16. Effet du degré de fermeture du procédé de fabrication de papier journal sur la concentration des matières extractibles.
17. La concentration de différentes substances de résines dans l'épinette noire en fonction de la température et du temps de stockage.
18. Quantité de résine déposée en fonction de la viscosité de la résine accessible.

19. Aspect moléculaire d'une micelle en solution.

20. Option de stratégies d'eaux blanches.

21. Concentration des SDC en fonction de l'excès d'eau blanche utilisé.

22. Réprésentation schématique du lavage par dilution-extraction.

23. Représentation schématique du lavage par déplacement.

24. Schéma actuel du laveur pressurisé et du cheminement de la pâte et de la liqueur.

25. Le lavage à contre-courant.

26. Schéma simplifié d'un laveur.

27. Exemple d'un filtre à disque et son équivalent dans l'équation de Nordén.

28. Système de lavage à "n" stages.

29. Relation hypothétique entre Y et X.

30. Système de lavage à "n" stages dont le premier stage n'est pas en équilibre.

31. Design expérimental à 3 variables.

32. Schéma de circulation de la liqueur de cuisson dans le lessiveur.

33. La température en fonction du temps de lessivage.

34. La pression en fonction du temps de lessivage.

35. Schéma du procédé pour la fabrication de la pâte.

36. La presse à piston de laboratoire.

37. Schéma de la procédure de l'analyse.

38. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à l'entrée, du pH et de la température à une pression de 172 kPa.

39. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à l'entrée, du pH et de la température à une pression de 586 kPa.

40. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à l'entrée.

41. La fraction de ME extraite en fonction du pH.

42. La fraction de ME extraite en fonction de la pression.

43. La fraction de ME extraite en fonction de la température.

44. La fraction de ME extraite en fonction du volume expulsé.

45. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à la sortie.

46. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle A.

47. Résultats des expériences avec le modèle A.

48. Résultats des expériences avec le modèle A.

49. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle B.

50. Résultats des expériences avec le modèle B.

51. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle BB.

52. Résultats des expériences avec le modèle BB.

53. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle C.

54. Effet des paramètres sur le rapport de distribution des ME.

55. Bilan de matières de l'usine I.

56. Bilan de matières de l'usine II.

(ANNEXES)

A1. Schéma d'écoulements de l'usine de la Consolidated Bathurst Inc. à Grand-Mère.

A2. Schéma d'écoulements de l'usine de la CIP Inc. à Gatineau.

A3. Schéma d'écoulements de l'usine d'Abitibi-Price Inc. à Beaupré.

A4. Schéma d'écoulements de la Compagnie de Papier QNS Ltée à Baie-Comeau.

LISTE DES SYMBOLES

chapitre III:

C_I = Consistance à l'entrée d'une presse,%.

C_D = Consistance à la sortie d'une presse,%.

DF = Facteur de dilution (voir équation 2).

DR = Rapport de déplacement (voir équation 6).

E, E_i = Facteur d'efficacité de Nordén (voir équation 23,25 et 26).

i = Identification de chaque stage de lavage.

L, L_i = Ecoulement de la pâte diluée, tonne de liqueur/tonne de psf produite par jour.

n = Nombre total de stages de lavage (voir équation 20 et 21).

R = Rapport d'eau de lavage (voir équation 3).

V, V_i = Ecoulement de l'eau de lavage, tonne de liqueur/tonne de psf produite par jour.

W = Rapport du poids de la liqueur (voir équation 4).

x_i = Concentration des solides dissous dans la phase solide, kg/tonne de liqueur.

y_i = Concentration des solides dissous dans la phase liquide, kg/tonne de liqueur.

Y = Rendement de lavage,%.

chapitre IV et V:

b_{ij} = Coefficients constants déterminant l'effet des termes, i = 1,...,5 et j = 1,...,5.

dl = Nombre de degré de liberté.

n = Nombre total de variables.

r^2 = Coefficient de détermination.

SE = Estimation de l'écart-type pour chaque coefficient.

X_i = Paramètres étudiés, i= 1,...,5.

Y = Efficacité d'extraction des résines (ou fraction de ME extraite), % .

γ = Rapport de masse entre les résines liées aux fibres sur les résines libres dans la phase liquide.

σ = Ecart-type de la variable expliquée.

Abréviations:

DMOCC = Design modifié orthogonal central composite.

DOCC = Design orthogonal central composite.

HAM = Hexane-Acétone-méthanol (méthode d'extraction).

IESC = Indice d'égouttage standard canadien.

ME = Matières extractibles.

OPCO = Pâte OPCO.

PCM = Pâte chimico-mécanique.

PCMS = Pâte chimico-mécanique sulfonée.

psf = Pâte séchée au four.

PSTHR = Pâte sulfonée à très haut rendement.

PTM = Pâte thermo-mécanique.

PTCM = Pâte thermo-chimico-mécanique.

SDC = Substances dissoutes et colloïdales.

SO = Solides organiques.

Introduction

L'accumulation des matières extractibles dans l'eau blanche des machines à papier a des effets nuisibles sur les propriétés physiques du papier et peut être la cause de la baisse de la qualité de papier. Ce problème est particulièrement critique pour les usines de type PCM (pâte chimico-mécanique) de papier journal ayant un système d'eau blanche fermé. Une meilleure stratégie de recirculation d'eau blanche combinée à un lavage adéquat peut réduire considérablement la concentration des matières extractibles au niveau de la machine à papier, Wearing et al. (1985a et b). Les effets de ces nouvelles mesures peuvent être facilement évalués en utilisant des techniques modernes de simulation. Cependant, le mécanisme de l'extraction des résines dans l'opération de lavage est très peu connu et a besoin d'être mieux étudié.

Le programme de simulation modulaire en régime établi, "PAPMOD", développé par l'Institut Canadien de Recherche des Pâtes et Papiers (ICRPP) contient présentement un module de simulation de l'opération de lavage mais l'algorithme utilisé ne tient pas compte du partage des matières extractibles entre la phase aqueuse et la pâte. On se propose donc de modifier le module existant

pour qu'il puisse tenir compte du partage des composés extractibles entre les deux phases.

Pour ce faire, les objectifs du projet ont été définis comme suit:

1) Déterminer les coefficients de partage des matières extractibles en fonction des paramètres qui affectent le partage. La consistance à l'entrée, la pression, le pH et la température ont été choisis après consultations et recherches bibliographiques sur le sujet.

2) Elaborer un modèle de l'opération de lavage qui rend compte du partage des composés extractibles.

3) Valider le nouveau modèle de l'opération de lavage de la pâte avec des exemples d'usines existantes qui utilisent le procédé PCM à très haut rendement. On base cette étude sur les usines suivantes: l'usine de la compagnie Consolidated-Bathurst Inc. à Grand-Mère (Québec) et l'usine de la compagnie Abitibi-Price Inc. à Beaupré (Québec). Le choix de ces usines a été établi selon plusieurs critères:

- procédé PCM avec un rendement au-dessus de 88%,
- localisation de la presse à vis dans le procédé,
- et raison d'ordre économique pour la prise de données.

CHAPITRE I - PREPARATION DE LA PATE

1. Le Bois

1.1 Introduction

Le bois est la principale source de fibres cellulosiques pour l'industrie des pâtes et papiers. Présentement, le bois fournit environ 93% de la demande mondiale de fibres et le reste vient surtout de la bagasse et du bambou.

Dans l'industrie canadienne de pâtes et papiers, l'industrie utilise deux sortes de bois. Il y a les conifères (gymnospermes) ou bois mous et les feuillus (angiospermes) ou bois durs.

Le bois est essentiellement constitué de quatre éléments: la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les matières extractibles. Les proportions de ces éléments varient selon sa provenance. Le tableau 1 donne la distribution de ces éléments dans les deux sortes de bois.

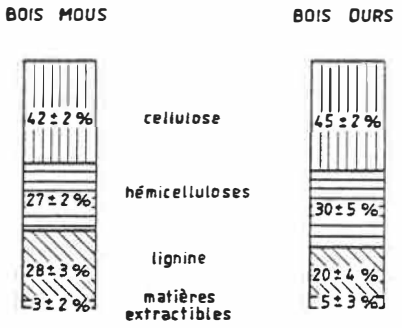


Tableau 1. Composition moyenne des bois mous et durs, Smook (1982).

1.2 Structure de l'arbre

Un arbre est composé de trois parties principales:

a) la cime et les branches (aiguilles ou feuilles),

b) le tronc et

c) le système radiculaire.

Les feuilles ou les aiguilles produisent les matières alimentaires (glucides) de l'arbre à l'aide de l'énergie solaire (photosynthèse). Le système radiculaire fournit eau et sels minéraux nécessaires à sa croissance. A la figure 1, on présente le croquis d'une coupe transversale d'un tronc d'arbre montrant sa structure intérieure. Il y a l'écorce, le liber, le cambium, l'aubier, les rayons médullaires et finalement, le coeur de bois.

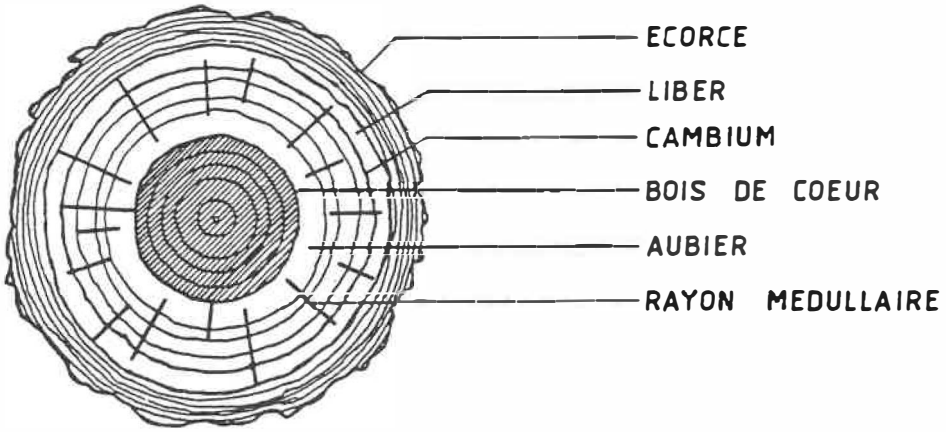


Figure 1. Croquis d'une coupe transversale d'un arbre, Smook (1982).

L'écorce est un ensemble de cellules mortes qui existaient à l'origine dans le liber vivant. Elle est constituée d'une variété d'éléments étrangers ainsi que de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Le liber est une mince couche de tissu végétal contenant des cellules conductrices de sève. Le cambium est une mince couche cellulaire entre le liber et l'aubier. Elle est le lieu de la croissance des cellules. L'aubier fournit le support structural de l'arbre, agit comme réservoir nutritif et s'acquitte de la fonction de l'acheminement de la sève. Les rayons médullaires s'occupent du transport d'éléments nutritifs entre le cambium et le liber et agissent aussi comme réservoir de nourriture. Le bois de coeur est un noyau de cellules de bois mortes dans le centre du tronc dont l'activité physiologique a cessé et ne sert que de support mécanique.

1.3 Morphologie des cellules du bois mou

Les fibres des conifères sont techniquement connues sous le nom de trachéides longitudinales. Longitudinales parce qu'elles sont parallèles au tronc. On peut en retrouver, également dans le sens horizontal. La trachéide joue un rôle très important dans la conduction de la sève. La trachéide constitue environ 95% en volume des cellules du bois mou. Elle est habituellement de forme tubulaire, toujours fermée et de plusieurs

millimètres de long. Elle est caractérisée par plusieurs petits trous qui permettent la communication intercellulaire. A la figure 2, on remarque une diminution des perforations des trachéides lors du vieillissement de ceux-ci.

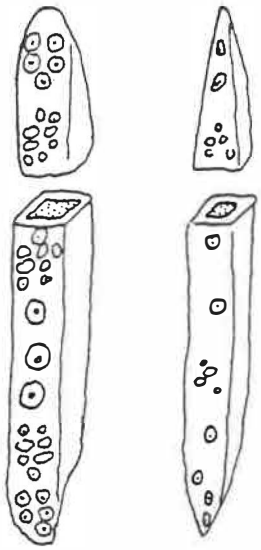


Figure 2. Croquis d'une cellule de l'aubier (à gauche) et d'une cellule du bois de coeur (à droite), Kocurek et Stevens (1983).

On distingue deux sortes de cellules de parenchymes à la figure 3: a) la cellule de parenchyme-entreposage et b) la cellule de parenchyme-épithéliale. Elles sont habituellement non-fibreuses, courtes et peuvent être retrouvées dans les deux axes de l'arbre et sont souvent associées aux rayons médullaires. Les cellules de parenchyme-épithéliale sont aussi associées aux canaux de résines.

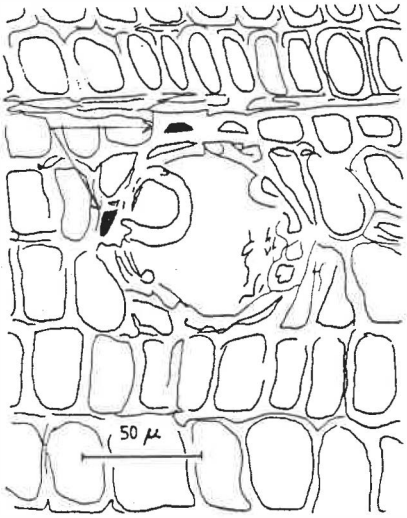


Figure 3. Croquis d'une coupe transversale montrant un canal de résines (bois mou). Les flèches indiquent l'endroit des cellules épithéliales, Engstrom et Back (1959).

1.4 Morphologie des cellules du bois dur

La principale structure verticale des bois durs est composée de longues fibres minces appelées "fibres libriformes" et de fibres plus courtes mais plus épaisses appelées "vaisseaux" (voir figure 4).

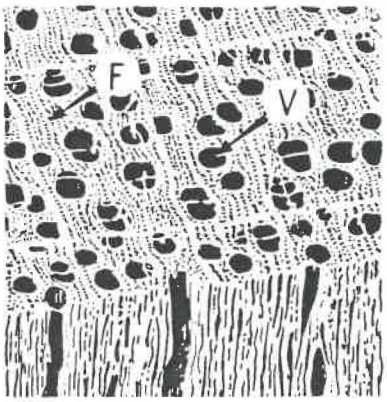


Figure 4. Coupe transversale et radiale d'un bois dur, (V = vaisseaux et F = fibres), Kocurek et Steven (1983).

Les vaisseaux sont des cellules mortes, vides et perforées aux deux bouts pour le transport des substances nutritives. Ils contribuent au support mécanique de l'arbre. Ils sont souvent utilisés pour fin d'identification entre les espèces. On retrouve le même système de cellules de parenchymes que dans les conifères.

1.5 Différences entre le bois mou et le bois dur

La plus grande différence entre les deux sortes d'arbres réside dans la composition de leurs cellules (voir tableau 2).

	fibres (%)		vaisseaux (%)		parenchymes (%)	
	par poids	par vol.	par poids	par vol.	par poids	par vol.
épinette (bois mou)	99	95	–	–	1	5
bouleau (bois dur)	86	65	9	25	5	10

Tableau 2. Répartition des différents types de cellules dans l'épinette et le bouleau, Smook (1982).

Une autre différence majeure entre les bois mous et les bois durs est la longueur des fibres. A la figure 5, on présente une relation typique entre la longueur des fibres et l'âge biologique de l'arbre.

Il existe une bonne corrélation entre la densité du bois et les différentes propriétés de la pâte et du papier. Smook (1982) souligne que le rapport de rende-

ment de la pâte par unité de volume de bois est directement lié à la densité.

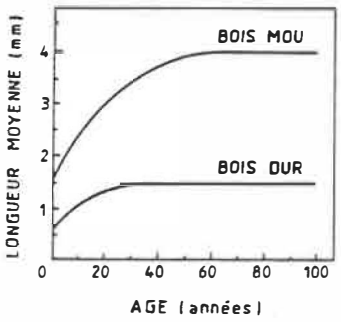


Figure 5. Longueur des fibres en fonction de l'âge des fibres, Smook (1982).

Généralement, les feuillus contiennent une plus grande proportion de glucides et moins de lignine que les conifères. Les bois durs ont une plus grande quantité de matières extractibles en moyenne que les conifères (voir tableau 1). Ceci est dû à une plus grande quantité de cellules de parenchymes dans les feuillus (voir tableau 2).

2. Fabrication de la pâte de papier journal

2.1 Introduction

Le papier journal, en terme de volume, est le plus important débouché des fibres de bois parmi les papiers non-enrobés. La meilleure définition de papier journal a été probablement écrite par Smook (1982):

> "...n'importe quel sorte de papier qui est capable d'être imprimé dans une presse moderne à haute vitesse, qui produit une feuille de papier journal acceptable et ce, à un prix raisonnable."
>
> (traduction libre)

Le papier journal est habituellement composé de pâte mécanique contenant un peu de pâte chimique pour lui donner meilleure résistance à la déchirure.

L'industrie des pâtes et papiers produit aussi, depuis de nombreuses années, des pâtes qui sont exclusivement traitées mécaniquement, c'est-à-dire soit avec un raffineur, soit avec une meule. Le rendement obtenu est d'environ 95%. Les inconvénients de ces pâtes mécaniques sont: une faible résistance du papier fabriqué et une consommation énorme d'énergie. Différentes compagnies ont dès lors entrepris des recherches pour améliorer les propriétés de ces pâtes et diminuer leur consommation énergétique.

L'industrie produit aussi des pâtes chimiques par cuisson de copeaux suivant différents procédés. Le rendement des procédés chimiques varie entre 55 et 80%. Les pâtes chimiques sont de meilleure qualité que les pâtes mécaniques et ceci est dû en grande partie aux longues fibres obtenues lors du procédé chimique. Les lessives résiduaires du procédé chimique sont très polluantes et constituent un désavantage à la fabrication de la pâte chimique. De plus, de nouvelles lois sur l'environnement vont obliger ces compagnies à traiter leurs lessives avant de les rejeter à la rivière. Ces compagnies avaient possiblement deux choix: soit de construire plusieurs bassins de

traitement des eaux résiduaires de l'usine qui coûtent très cher ou bien d'investir dans la recherche pour trouver un moyen de maximiser le rendement et les propriétés physiques des pâtes tout en minimisant le niveau de la pollution de leurs effluents.

En résumé, les recherches conduites dans ce domaine avaient pour objectifs:

1) de réduire la demande biologique en oxygène, la couleur, la toxicité et la teneur en solides dissous des rejets pour rencontrer les nouvelles normes gouvernementales,

2) et de réduire les coûts directs de production (bois et énergie).

Ces études ont permis le développement d'une nouvelle sorte de pâte à très haut rendement (85 à 92 %).

2.2 Procédés mécaniques

On retrouve généralement trois procédés mécaniques pour la fabrication du papier journal:

1) La pâte mécanique (PM) de raffineur ou de meule. Les copeaux de l'usine de PM sont défibrés mécaniquement et il n'y a aucun préchauffeur ou lessiveur.

2) La pâte thermo-mécanique (PTM). Les copeaux sont d'abord préchauffés et puis raffinés, ici encore, il n'y a aucune cuisson des copeaux.

3) La pâte chimico-mécanique (PCM). Les copeaux sont préchauffés et cuits avant d'être raffinés.

Avant d'expliquer le nouveau procédé développé, il est primordial, je crois, d'expliquer la théorie de la sulfonation des copeaux et les propriétés de cette nouvelle pâte.

2.3 Théorie de la sulfonation

Il y a deux étapes fondamentales à la sulfonation du bois: l'imprégnation et la cuisson des copeaux.

La première étape consiste à introduire le sulfite de sodium, ou encore le bisulfite de sodium, à l'intérieur des fibres. La vitesse de pénétration dépend du pH de la liqueur utilisée, de sa concentration, de la structure du bois et de son état de division, ACPPP (1983).

On reconnait deux mécanismes de pénétration de la liqueur dans les copeaux:

1) La diffusion naturelle. Il est à noter que la liqueur est diffusée de 10 à 40 fois plus rapidement dans la direction axiale que dans la direction transversale. Par conséquent, il est important de maximiser la surface axiale lors du déchiquetage des copeaux.

2) L'application d'une pression hydrostatique pour chasser les gaz présents. Le taux de pénétration dépend du taux d'évacuation des gaz emprisonnés et il augmente avec

le traitement des copeaux à la vapeur, la pression hydrostatique et l'humidité des copeaux.

Les deux mécanismes ont une grande importance lorsqu'on cuit des bois d'humidité intermédiaire. Jackson et al. (1985) soutiennent qu'il est nécessaire de préchauffer les copeaux à la vapeur pour avoir une meilleure imprégnation de la liqueur. Sinon, on a une hétérogénéité dans la cuisson des copeaux et ceci engendre un haut taux de bûchettes à la sortie du raffineur.

Plusieurs techniques ont été mises au point pour accélérer la pénétration de la liqueur:

1) Dimension optimum des copeaux lors du déchiquetage;

2) Préchauffage des copeaux à la vapeur qui permet de chasser l'air présent contenu dans les fibres. Une fois en contact avec la liqueur de cuisson, la vapeur contenue dans les fibres se condense et crée un vide partiel. Ceci permet à la liqueur de se faufiler entre les fibres;

3) Compression des copeaux préchauffés à la vapeur suivie d'une expansion dans la liqueur de cuisson.

Le diagramme d'une unité typique d'imprégnation est illustré à la figure 6. Une fois les copeaux préchauffés à la vapeur, ils sont alimentés à une unité d'imprégnation. Les copeaux sont compressés dans une vis conique qui a pour but d'enlever une certaine partie

d'eau, de matières extractibles (ME) et de chasser l'air présent. Dès que la sortie du cône s'agrandit, les copeaux sont immédiatement baignés dans une liqueur pour être imprégnés. La vis verticale de l'unité d'imprégnation a comme fonction de transporter les copeaux à un autre équipement du procédé (lessiveur ou raffineur) et agit comme égoutteur pour enlever le surplus de liqueur. Ce surplus retombe au niveau de la liqueur de la vis verticale. Ce niveau est habituellement gardé entre 50 et 60% de la hauteur de la vis.

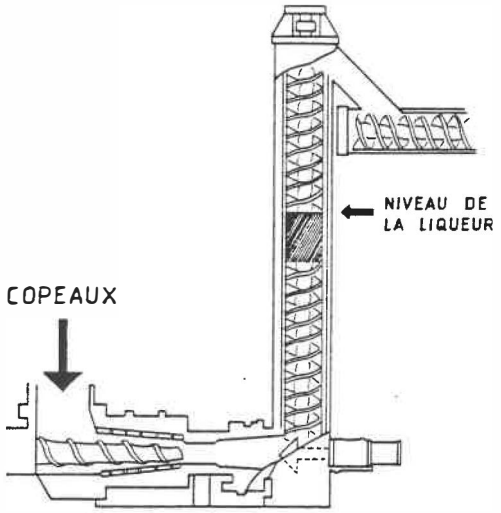


Figure 6. Schéma typique d'une unité d'imprégnation, Jackson et al. (1985).

La deuxième étape consiste en la cuisson des copeaux. Le but de la fabrication de la pâte à très haut rendement n'est pas de dissoudre la lignine, mais de la sulphoner de façon à améliorer ses caractéristiques

papetières. D'autre part, l'introduction d'acide sulfonique hydrophile améliore la flexibilité des fibres. Les facteurs influençant la sulfonation de l'épinette noire (Picea mariana) sont légèrement différents selon l'alcalinité du procédé.

Pour un pH acide ou neutre, la sulfonation est contrôlé par deux facteurs, l'un étant le nombre de sites disponibles sur les structures aromatiques de la lignine et l'autre étant la concentration totale en SO_2. Une haute concentration de SO_2 n'affecte pas le rendement du procédé mais favorise la sulfonation. A noter qu'une augmentation de température augmente la sulfonation mais diminue le rendement. Donc, pour maximiser la fabrication d'une pâte chimico-mécanique en utilisant une liqueur au bisulfite de sodium, il est nécessaire d'utiliser une grande quantité de SO_2, Beatson et al. (1984) et Heitner et al. (1982).

A pH alcalin, le taux de sulfonation dépend de la concentration totale de SO_2. La sulfonation est aussi influencée par d'autres réactions concurrentes, par exemple; l'hydrolyse et les réactions d'enchaînement par liaisons transversales (condensation) de la lignine.

2.4 Les propriétés des pâtes sulfonées

D'après Ayroud et al. (1980) la demande biologique d'oxygène (DBO_5) dépend exclusivement du

rendement du procédé. Donc, il devient logique de maximiser le rendement pour réduire la DBO_5 (figure 7).

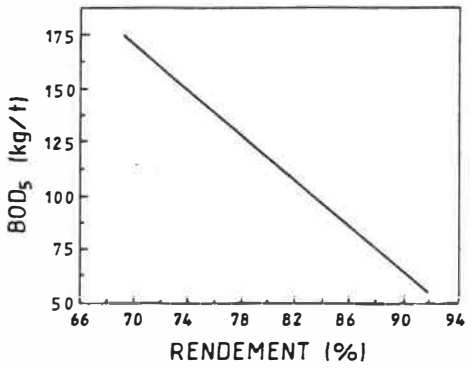


Figure 7. La DBO_5 en fonction du rendement de la pâte, Ayround et al. (198●).

Une pâte sulfonée requiert plus d'énergie de raffinage qu'une pâte thermo-mécanique (PTM) à rendement et indice d'égouttage égaux. Dans ce cas, la longueur de rupture de la pâte sulfonée est de 15 à 25 % supérieure à celle de la PTM.

Lemay (1985a) conclut que la sulfonation du bois améliore la résistance de la pâte, réduit le contenu en débris et en bûchettes et facilite la densification de la feuille. Un des inconvénients de la pâte sulfonée sur la PTM est la baisse de l'opacité d'impression et du coefficient de dispersion de la lumière pour un même degré de blancheur. Une comparaison des propriétés physiques et des caractéristiques de la cuisson entre les pâtes sulfonées et les pâtes mécaniques est résumée au tableau 3.

2.5 Description générale d'une usine typique de PCM

Il existe plusieurs variétés du procédé PCM. Il y a la PTCM (pâte thermo-chimico-mécanique), la PCMS (pâte chimico-mécanique sulfonée), la pâte OPCO (pâte développée par Ontario Paper Company) et la PSTHR (pâte sulfonée à très haut rendement). Un exemple pour chaque procédé est donné à l'annexe A. Les différences entre les divers procédés se situent surtout au niveau des produits chimiques utilisés, des paramètres de cuisson et de l'emplacement des différents équipements. Un schéma général est présenté à la figure 8.

	PM typique	PTM typique	PCM_1 Grand-Mère	PCM_2 Beaupré
Température du réacteur (°C):	-	125-135	160	95
Temps de réaction (min): (préchauffeur + lessiveur)	-	1-3	75-80	25-30
Rendement (%):	95-97	94-96	85-88	90-95
DBO_5 (kg/t de pâte produite):	8-16	15-25	60-80	20-30
Energie de raffinage (MJ/kg):	5.0	7.2	3.2	7.8
Indice d'égouttage (ml IESC):	80-90	100-120	200-250	150-200
Indice d'éclatement (kPa•m²/g):	1.1-1.4	1.9-2.6	3.3-3.4	2.8-3.4
Longueur de rupture (km):	3.0-3.2	4.2-4.5	6.0-7.0	5.2
Indice de déchirure (mN•m²/g):	4.5-5.0	7.5-9.0	7.0-8.0	7.5-9.0
Indice bouffant (cm³/g):	2.4-2.5	2.5-2.8	1.9-2.3	2.2-2.5
Degré de blancheur (%):	59-61	55-58	53-55	60-62
Opacité d'impression (TAPPI,%):	97-98	96-97	86-89	94-96
Pourcentage dans le papier journal fabriqué (%):	-	-	30	50

Tableau 3. Comparaisons des différents procédés selon leurs caractéristiques, Sinkey (1983), Godin (1984), Riopel (1986) et Côté (1986).
$_1$: l'usine de la compagnie Consolidated-Bathurst Inc.
$_2$: l'usine de la compagnie Abitibi-Price Inc.

Les copeaux de bois sont d'abord lavés et égouttés. Ils sont ensuite préchauffés avec une solution de

sulfite de sodium ou de bisulfite de sodium avant d'être envoyés dans le lessiveur pour être ramollis (sulfonation). Les copeaux de bois lessivés sont ensuite défibrés par les raffineurs primaires et secondaires. La pâte produite dans ces opérations est entreposée dans un cuvier de latence pour que les fibres soient démêlées et qu'elles perdent leurs courbures. Traditionnellement, le classage, l'épuration et l'épaississage se suivent pour le traitement et la purification de la pâte. Les rejets du classage et des épurateurs sont envoyés aux raffineurs de rejets et de là, ils sont renvoyés dans le cuvier de latence. Finalement, la pâte est entreposée dans un réservoir de stockage de pâte à haute consistance, avant d'être blanchie et envoyée à la machine à papier.

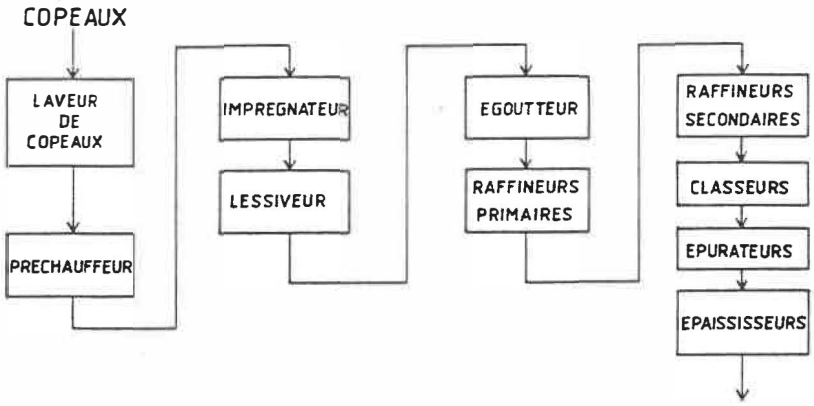


Figure 8. Schéma général d'une usine de PCM, Lemay (1985b).

3. Simulation dans l'industrie papetière

3.1 Introduction

Un grand intérêt a été manifesté au sujet

de la simulation de procédés des industries papetières. La simulation par micro-ordinateur est devenu très populaire auprès des ingénieurs de procédés et des consultants comme une alternative peu dispendieuse pour résoudre les problèmes de procédés ou d'environnement.

3.2 Programmes de simulation existants sur le marché

A la fin des années 1970, deux programmes de simulation sont introduits sur le marché pour répondre à la demande de l'industrie des pâtes et papiers: GEMS et PAPSYN, Bouchard (1986) et McCubbin (1982).

Le programme de simulation de procédé GEMS a été développé aux Etats-Unis et est basé sur le programme GEMCS qui, lui, a été développé par l'Université Western Ontario. Actuellement, GEMS est le programme de simulation le plus souvent utilisé par l'industrie des pâtes et papiers. Plusieurs exemples de l'utilisation de GEMS existe dans la littérature. Notamment, Edwards et al. (1976a) ont simulé l'usine pilote de blanchiment à l'oxygène de l'usine de ModoCell AB à Husum en Suède. Leurs résultats concordaient avec ceux de l'usine. Newton (1978) a utilisé GEMS pour déterminer les effets de la fermeture du système d'eau blanche sur la machine à papier à l'usine de Westvaco en Caroline du Sud (E-U). Il a pu estimer les retombés économiques de la fermeture de l'eau blanche. Edwards et al. (1986) ont simulé l'opération de lavage

(filtre à disque) dans une usine. Ils ont eu une bonne estimation de la quantité de solide dissous entre la simulation du procédé et le procédé en usine.

Le programme de simulation PAPSYN, développé au Canada, regroupe 3 sous-programmes (MASSBAL,EVAP et ENERGY) couvrant la même matière que GEMS. Ce programme a été dirigé pour un marché plus grand englobant plusieurs autres genres d'industries à base d'eau, notamment les industries minières, chimiques et énergétiques.

En 1979, l'Institut Canadien de Recherche sur les Pâtes et Papiers (ICRPP) développe deux programmes de simulation de procédés appelés PAPMOD et PAPDYN. Le programme PAPMOD sera expliqué plus en détails à la section 3.3 . En ce qui concerne PAPDYN, il a été mis au point pour simuler un procédé des pâtes et papiers au point de vue dynamique. Les deux programmes ont déjà été mis à l'épreuve par les compagnies membres de l'Institut. La réaction des membres a été très positive.

Au début des années 1980, deux autres programmes de simulation sont apparus sur le marché. Le premier, MAPPS, est un programme de simulation de forme modulaire et séquentielle en régime permanent. Il a été développé par "The Institute of Paper Chemistry" à Appleton au Wisconsin. Le programme contient environ une soixantaine d'opérations de procédés et peut simuler des

problèmes jusqu'à 200 modules et 300 écoulements différents. Un écoulement peut contenir jusqu'à 30 substances différentes et contient également, les propriétés thermodynamiques telles la température, la pression et l'enthalpie, Parker (1986). Le second programme est une version améliorée de PAPSYN, il s'appelle MASSBAL MK II. Il comprend les sous-programmes suivants: MASSBAL, ENERGY, EVAP et FURNACE, SACDA (1986). Il y a quelque 300 substances chimiques dans la librairie de données et ce programme a les mêmes propriétés thermodynamiques que MAPPS. MASSBAL MK II utilise une toute autre approche pour la résolution de système. Les équations des modules opératoires sont transférées dans une grande matrice qui elle est résolue par le programme. Par cette méthode, il est plus facile d'optimiser le procédé et celle-ci est du même coup plus efficace et plus puissante que l'approche modulaire séquentielle. Malheureusement, il a deux inconvénients à cette méthode. Le premier est que l'utilisateur doit fournir équations, modèles et contraintes du système pour les blocs opératoires et doit donc être un quasi-expert dans le domaine. Le deuxième inconvénient est l'apparition d'équations non-linéaires. Pour résoudre la matrice, le programme doit utiliser une technique d'itération approximative. Un des plus grands avantages des programmes de simulation distribués depuis 1979, est qu'ils fonctionnent

sur un simple micro-ordinateur, genre IBM-AT.

3.3 Le programme PAPMOD

PAPMOD est un programme de simulation modulaire et séquentielle en régime permanent. C'est une adaptation du système GEMCS et est similaire au programme GEMS, Bouchard (1986). PAPMOD a été développé en 1979 par le département du système d'ingénierie de l'ICRPP pour aider à résoudre les problèmes des industries de pâtes et papiers. Ce programme fonctionne avec un maximum de 11 substances chimiques dans les écoulements et contient 17 modules de procédés de divers degrés de complexité (lessiveur, réservoir,..etc). PAPMOD peut traité jusqu'à 220 modules et 370 écoulements différents pour un système donné.

4. Conclusion

Les compagnies de pâtes et papiers ont déjà commencé à éliminer complètement la pâte chimique du papier journal pour la remplacer par de la pâte chimico-mécanique. Ceci est dû aux nouvelles normes gouvernementales sur l'environnement et les compagnies sont conscientes qu'elles doivent s'efforcer de traiter leurs eaux usées. La plupart des compagnies de l'Est du Canada le font en deux étapes. Une première étape consistait à investir dans la recherche de façon à modifier et à améliorer leur procédé. Ceci a eu comme impact de diminuer de beaucoup leurs

effluents. La deuxième étape est la plus difficile parce qu'il faut à moyen terme éliminer tous les effluents. Ceci ne peut être fait que par une stratégie de fermeture du circuit d'eaux blanches et la construction de bassins d'aération et de clarificateurs pour traiter les effluents. La plupart des compagnies sont rendues à cette étape. Par exemple, la compagnie Consolidated-Bathurst Inc. va investir plusieurs millions dans la construction de bassins d'aération à son usine de Bathurst au Nouveau-Brunswick.

Lorsqu'on augmente la fermeture du système d'eau blanche, on observe une augmentation des ME dans le système. Ceci peut grandement influencer le bon fonctionnement des équipements de l'usine et même influencer le comportement du papier sur la machine à papier. C'est ici que la simulation de l'usine de pâte devient importante parce qu'elle permet de prévoir le comportement des équipements sous différentes conditions sans même toucher à quoi que ce soit au niveau de l'usine. La simulation est alors une alternative peu dispendieuse pour résoudre les problèmes en usine.

Dans le prochain chapitre, on donnera une description détaillée des ME retrouvées dans le bois, leurs influences au niveau des équipements et du procédé et les moyens de combattre la poix (agglomérat de résine).

CHAPITRE II - LES MATIERES EXTRACTIBLES

1. Les matières extractibles (ME) du bois

1.1 Introduction

Une matière extractible est habituellelement définie comme un constituant du bois qui peut être extrait par un solvant polaire ou neutre. Ce groupe de solvants inclu notamment: les alcools, l'eau ou la vapeur, le benzène, l'hexane, l'éther éthylique, l'acétone et le dichlorométhane, Wise et Jahn (1952), Hillis (1962) et Sjöström (1981).

Néanmoins, la quantité et la composition des matières extractibles extraites sont dépendantes du type de procédure utilisée (extraction au soxhlet avec de l'acétone ou avec du dichlorométhane, extraction au soxhlet d'une pâte lyophilisée,....etc), de la durée de l'extraction et de la polarité du solvant employé.

Les matières extractibles du bois mou incluent les acides résineux, les acides gras saturés et non-saturés, les esters gras, les insaponifiables, une variété de phénols comprenant les tannins, les polyphénols, les lignanes, les stilbènes et les tropolones et des minéraux souvent sous la forme d'alcaloïdes, Wise et Jahn (1952), Hillis (1962) et Sjöström (1981).

Une connaissance appronfondie des ma-

tières extractibles (ME) est très importante pour plusieurs raisons, Hillis (1962):

- Les ME peuvent causer des problèmes dans la fabrication de la pâte, notamment par leur déposition sur les équipements.

- Les ME affectent la qualité de la pâte produite.

- Une meilleure connaissance de la chimie des ME est nécessaire pour le développement de nouvelles méthodes d'extraction des résines de la pâte produite.

- Les ME sont une source de produits chimiques à bon marché, par exemple; les terpènes qui sont la base de l'industrie de la térébenthine.

- Et une plus grande volonté d'utiliser les ME comme produit de consommation, par exemple, le développement de plastiques ou d'huiles.

La figure 9 donne une vue générale de la solubilité des composés extractibles.

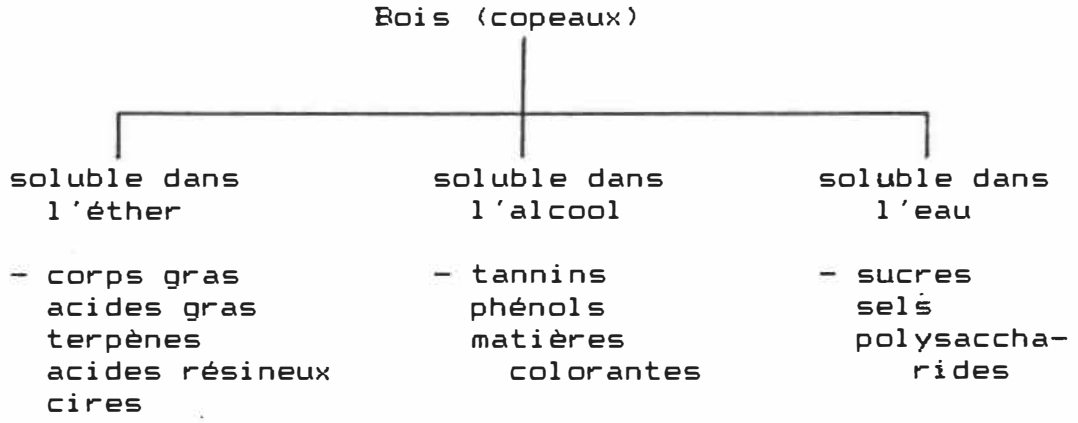


Figure 9. Séparation des matières extractibles (ME), Wise et Jahn (1952).

1.2 Distribution des ME dans le bois mou

La répartition des matières extractibles (ME) varie considérablement d'une espèce à une autre. Quelques exemples sont donnés au tableau 4.

sortes	matières extractibles (g/g de pâte sèche * 100 = %)	
Epinette de Norvège (Picea Abies)	1.7	Sjöström (1981)
	2.1	Kamutzki (1983)
	1.0-2.5	Kimland et Norin (1972)
Pin Sylvestre (Pinus Sylvestris)	3.5	Sjöström (1981)
	3.05	Kamutzki (1983)
Sapin Balsam (Abies Balsamea)	2.7	Sjöström (1981)

Tableau 4. Pourcentage de la quantité de ME se retrouvant dans les différentes espèces de bois mous.

Les matières extractibles se retrouvent généralement à quatre endroits différents soit: dans les cellules de parenchymes, dans les canaux de résines, dans les cellules du bois de coeur ou encore dans l'écorce, Back (1969a), Kimland et Norin (1972) et Sjöström (1981).

Il existe des différences fondamentales entre les ME de ces différentes cellules, tant au point de vue de leur accessibilité physique lors de la mise en pâte, que de leur composition chimique.

Il peut y avoir une quantité de ME dans

le bois de coeur de 5 à 100 % plus élevée que dans l'aubier, selon l'espèce.

1.2.1 Les cellules de parenchymes

Les cellules de parenchymes se situent principalement dans les raies médullaires, et en moindre, quantité autour des canaux de résines, Back (1969a).

Les ME des cellules de parenchymes contribuent au métabolisme de l'aubier, Bjorkland Jansson et al. (1985). Elles sont surtout constituées de corps gras qui sont sous la forme d'esters d'acides gras ou d'alcools non-saturés et de glycérides d'acide gras. Les cellules de parenchymes renferment la plupart des solides inorganiques. Ces solides sont fréquemment retrouvés sous la forme d'oxalate de calcium (CaC_2O_4).

L'accessibilité des résines dans les cellules de parenchymes est en général plus difficile que dans les canaux de résines. Ceci varie beaucoup d'une espèce à une autre. Back (1969a) soutient que l'accessibilité dépend de la lignification des cellules, de la grandeur des pores, de l'aire des pores et de la structure mécanique des cellules de parenchymes.

1.2.2 Les canaux de résines

Les canaux contiennent ce qu'on appelle habituellement l'oléorésine. Ce liquide est sécrété en abondance par les cellules épithéliales lorsque l'arbre

est blessé. Cette sécrétion survient pour protéger l'arbre contre toute attaque fongique ou d'insectes. L'oléorésine est composé surtout de terpènes. Kimland et Norin (1972) ont réalisé une étude exhaustive sur l'oléorésine et les détails sont au tableau 5.

TYPE	COMPOSES	COMPOSITION RELATIVE,%
a) partie insoluble (hydrates de carbone à basse masse moléculaire et composés phénoliques)		16
b) partie soluble		84
- Monoterpènes	1) α-pinène 32% 2) β-pinène 34% 3) limonène 16% 4) Δ^3-carène 6.8% 5) β-phellandrène 6.5% 6) autres 4.7%	8.4
- Alcools	1) abiénol 34.6% 2) geranyllinalol 30.8% 3) autres 34.6%	5.2
- Acides résineux	1) levopimarique et palustrique 60% 2) dehydroabiétique 14.6% 3) abiétique 6.3% 4) néoabiétique 7.1% 5) autres 12.0%	65
- Autres	(sesquiterpènes, diterpènes, oxydes, composés phénoliques).	5.4

Tableau 5. Composition de l'oléorésine de l'épinette de Norvège, (fractionnation avec un dérivé du pétrole), Kimland et Norin (1972).

Les ME des canaux sont facilement accessibles lors de la mise en pâte et peuvent être dispersées tôt dans le procédé.

1.2.3 Les cellules du bois de coeur et de l'écorce

La particularité des cellules du bois de coeur est la perte de leurs fonctions biologiques. Avant de mourir, les cellules du bois de coeur accroissent leur productions de ME (composés phénoliques et matières colorantes) et les distribuent dans toute la structure de l'arbre. On peut même en retrouver dans les trachéides et ceci contribue à boucher les favéoles. Ceci est une mesure biologique protectrice de la part de l'arbre.

Les cellules de l'écorce contiennent une haute teneur de composés aux caractères résineux et phénolique. De plus, elles fournissent à l'arbre une barrière pour minimiser la perte de vapeur d'eau et agissent comme isolant thermique, Back (1969a).

Les ME dans le bois de coeur ne sont pas rapidement accessibles lors de la mise en pâte. Ceci est dû, surtout, à l'obturation des pores des cellules par les ME. En ce qui concerne l'écorce, elle est habituellement absente lors de la mise en pâte. Elle est plus souvent utilisée comme combustible pour chauffer l'usine ou fournir de la vapeur d'eau pour les différentes opérations en usine.

1.3 Les corps gras

1.3.1 Composition

Les ME contiennent une très grande variété de corps gras. Habituellement, les corps gras sont constitués de longues chaînes aliphatiques ayant un groupement fonctionnel. Les différents composés dans les corps gras sont illustrés au tableau 6. Les quantités d'alcanes et d'alcools sont généralement très faibles et ceux-ci sont constitués surtout de l'arachinol, le béhénol et le lignocérol. Ils sont très stables et lipophiles.

groupe	structure	
n-alcanes	$CH_3-(CH_2)_n-CH_3$	n= 8-30
alcools gras	$CH_3-(CH_2)_n-CH_2OH$	n=16-22
acides gras	$CH_3-(CH_2)_n-COOH$	n=10-24
gras (esters)	CH_2-O-R | $CH-O-R'$ | CH_2-O-R''	R,R' et R'' représentent des groupes fonctionnels ou chaînes aliphatiques.
cires	$R-O-(CH_2)_n-CH_3$	

Tableau 6. Composés de corps gras retrouvés dans les conifères, Sjöström (1981).

Les acides gras forment une grande partie des corps gras et sont très souvent retrouvés sous la forme d'esters saturés ou non.

La quantité totale de chacun dépend du type de l'arbre et de la région de sa provenance. Hillis (1962) affirme que la température moyenne de la région de

sa provenance n'a aucun effet direct sur la quantité de corps gras trouvée dans les arbres du même type. Elle n'influence que la composition des corps gras. De plus, il ajoute que plus la température est basse plus le rapport entre les corps gras non-saturés sur les corps gras saturés augmente.

1.3.2 Propriétés physiques et chimiques

Etablir une liste des propriétés physiques de toutes les substances se retrouvant dans les corps gras serait hors contexte et même impossible à présenter ici vu le peu d'informations publiées à ce sujet. Malgré tout, j'ai regroupé, au tableau 7, les substances les plus abondantes que l'on retrouve dans les corps gras.

	Masse moléculaire g/mol	Pt de fusion °C	densité g/cm³
Saturés;			
acide laurique	200.33	44	0.87 (50°C)
acide myristique	228.38	58	0.84 (80°C)
acide palmitique	256.43	63	0.85 (62°C)
acide stéarique	284.50	72	0.94 (20°C)
Non-saturés;			
acide oléique	282.47	16.3	0.89 (20°C)
acide linoléique	280.46	-5.0	0.90 (20°C)
acide linolénique	278.44	-11.3	0.92 (20°C)

Note: La mesure de la densité a été prise à la température mentionnée.

Tableau 7. Quelques propriétés importantes des corps gras, Weast et Astle (1979).

La solubilité des acides gras dans l'eau varie considérablement, par exemple, 6 mg/l pour l'acide

laurique, 1 à 2 mg/l pour l'acide myristique et 0.1 mg/l pour l'acide stéarique, Back (1969b). La solubilité et la viscosité tendent à diminuer avec un accroissement de la chaîne aliphatique (ou de la masse moléculaire). Back (1969b) mentionne que la solubilité des acides gras dans l'eau dépend aussi du pH.

La conversion des acides gras en sels augmente le point de fusion et la viscosité de la phase. La constante d'ionisation est de 5.3 pour l'acide laurique et de 6.3 pour l'acide myristique, Back (1969b) et Nyrén et Back (1958b). Cette constante d'ionisation est importante à connaître parce qu'elle nous permet d'éviter et de prévoir toute déposition de ces substances sur les équipements (voir section 2.3.3 du chapitre II).

Les corps gras peuvent entreprendre plusieurs réactions différentes. Une première série de réactions commence après la coupe de bois (voir section 2.3.3, chapitre II). Ces réactions contribuent à diminuer la quantité totale de corps gras. Les corps gras participent à des réactions d'oxydation avec l'air et des hydrolyses enzymatiques. Les réactions exactes des corps gras sont inconnues présentement mais on considère que ces réactions vont jusqu'aux sous-produits, c'est-à-dire jusqu'à la formation d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2), ce qui pourrait expliquer la diminution des corps

gras avec le temps. Dus à ces réactions, les corps gras augmentent leur facilité à se solubiliser dans l'eau grâce surtout à l'élimination de certaines sortes de corps gras.

Dans la littérature, on s'accorde à dire que les corps gras sont des composés estérifiés. La plupart des esters sont insolubles ou peu solubles dans l'eau mais réagissent avec l'eau pour s'hydrolyser selon la réaction inverse de l'estérification.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R' + H_2O \rightleftharpoons R-COOH + R'-OH$$

Il est important de comprendre que ce point d'équilibre est dirigé vers la droite. Ce déplacement de la réaction est dû à la quantité énorme d'eau employée lors de la mise en pâte.

Durant la cuisson des copeaux, les corps gras peuvent réagir avec des solides inorganiques. Il peut y avoir saponification et sulfonation. La solubilité de ces nouveaux composés augmente la solubilité des corps gras dans l'eau.

$$R-COOH + Na^+ + H_2O \rightleftharpoons R-COO^-Na^+ + H_3O^+$$

$$R-CH_2OH + HSO_3^- \rightleftharpoons RCH_2SO_3H + OH^-$$

Si l'acide gras réagit avec un ion calcium, ou de magnésium ou encore un ion ferrique, il y a formation de sels insolubles qui se précipitent et collent

aux équipements.

Le dernier endroit où il peut y avoir d'autres réactions chimiques est dans l'étape du blanchiment. Le chlore participe souvent à des réactions d'addition avec des composés non-saturés.

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R' \underset{H_2O}{\overset{Cl_2}{\rightleftharpoons}} \quad 1)\ R\text{-}\underset{\underset{HO}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}R' \qquad 2)\ R\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}R'$$

Sjöström (1981) mentionne que les composés bichlorés sont ceux qui sont les plus souvent retrouvés à la sortie de l'étape de la chlorination. L'avantage de cette étape est la purification de la pâte des corps gras. Ces composés bichlorés sont très hydrophiles et très résistants à toute saponification future. Il est à noter que ces matières organiques chlorées se retrouvent souvent dans les effluents à la sortie de l'usine et sont toxiques pour la vie marine. Back (1969b) pense que ceci est dû à une polymérisation partielle durant la chlorination.

1.4 La famille des terpènes

1.4.1 Composition

Les terpènes sont constitués de 2 ou plusieurs molécules d'isoprène donnant la formule élémen-

taire $(C_{10}H_{16})_n$. Ils sont divisés en plusieurs catégories dont les plus importantes sont les monoterpènes $C_{10}H_{16}$ (n=1), les sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$ (n=1.5) et les diterpènes $C_{20}H_{32}$ (n=2). Ils peuvent également porter des groupes fonctionnels tels l'hydroxyle et le carboxyle.

La partie volatile de l'oléorésine est constituée principalement de monoterpènes dont quelques-uns ont un groupe fonctionnel et, en plus petite quantité, on retrouve aussi les sesquiterpènes. La figure 10 présente quelques exemples de ces constituants volatiles de l'oléorésine.

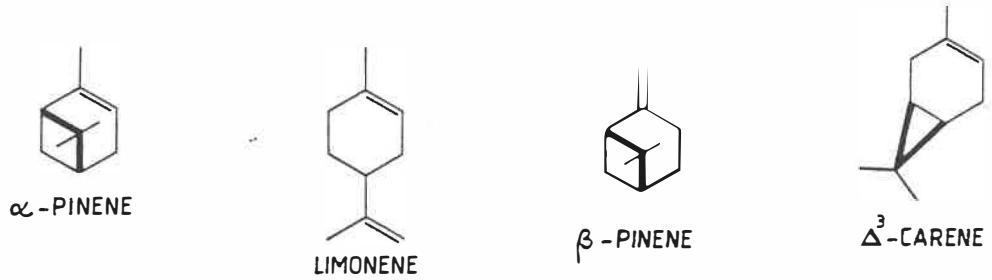


Figure 10. Quelques exemples de monoterpènes et de leurs dérivés.

Les diterpènes constituent la majeure partie de l'oléorésine non-volatile. Les diterpènes et leurs dérivés peuvent prendre diverses formes: acyclique, monocyclique, bicyclique ou tricyclique. Les diterpènes tricycliques sont habituellement appelés acides résineux. Ils sont classés en deux types: 1) le type pimarique caractérisé par un radical méthyle et un autre de vinyle

sur la position C-7; et 2) le type abiétique qui contient un radical isopropyle à cette position. Quelques exemples d'acides résineux sont donnés à la figure 11.

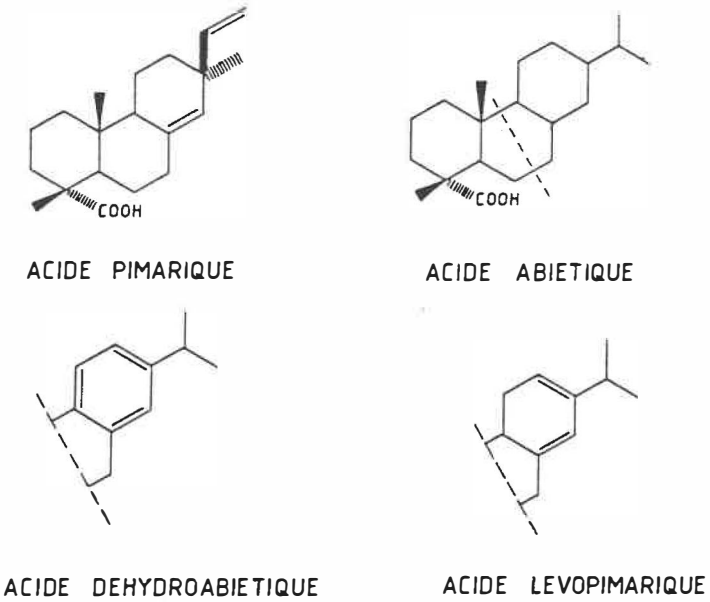


Figure 11. Quelques exemples d'acides résineux.

On trouve également des stérols dans la partie non-volatile de l'oléorésine. Le composé le plus souvent mentionné dans la littérature est le β-sitostérol ($C_{29}H_{50}OH$).

1.4.2 Propriétés physiques et chimiques

Le tableau 8 présente une liste des composés les plus abondants de la famille des terpènes. Il y a peu d'informations sur les propriétés physiques des terpènes dans la littérature. Nyrén et Back (1958b) ont étudié la solubilité dans l'eau et la constante d'ionisation de

l'acide abiétique et de l'acide déhydroabiétique. Ils ont trouvé une solubilité de 4 mg/l pour l'acide abiétique et de 7 mg/l pour l'acide déhydroabiétique. Cette différence est expliquée par le fait que l'acide déhydroabiétique contient un cycle benzénique. Ce cycle serait plus soluble dans l'eau que la liaison double de l'acide abiétique.

	masse moléculaire g/mol	Pt de fusion °C	densité g/cm³
Monoterpènes;			
α-pinène	136.24	-55	0.86 (20°C)
β-pinène	136.24	-	0.87 (20°C)
Δ^3-carène	136.24	-	0.86 (20°C)
limonène	136.24	-95	0.84 (21°C)
Diterpènes;			
acide pimarique	302.46	218	-
acide abiétique	302.46	173	-
acide levopimarique	302.46	63	1.03 (22°C)
acide déhydroabétique	300.45	173	-
Autres;			
β-sitostérol	414.72	140	-

Note: La mesure de la densité a été prise à la température mentionnée.

Tableau 8. Quelques propriétés importantes des terpènes, Weast et Astle (1979).

La solubilité dans l'eau des polyterpènes (ex: β-sitostérol) est très faible et habituellement ils se déposent. Lorsque les acides résineux se convertissent en sels, la viscosité et le point de fusion augmentent. La constante d'ionisation pour l'acide abiétique est de 6.4 et pour l'acide déhydroabiétique est de 5.7 .

En général, les terpènes sont des substances non-saturées et très instables. Ceci est d'autant plus vrai pour les terpènes bicycliques qui tendent à réagir sous des conditions acides pour se réarranger en un système monocyclique. Le composé α-pinène réagit de plusieurs façons différentes. La figure 12 indique quelques cheminements possibles de la molécule.

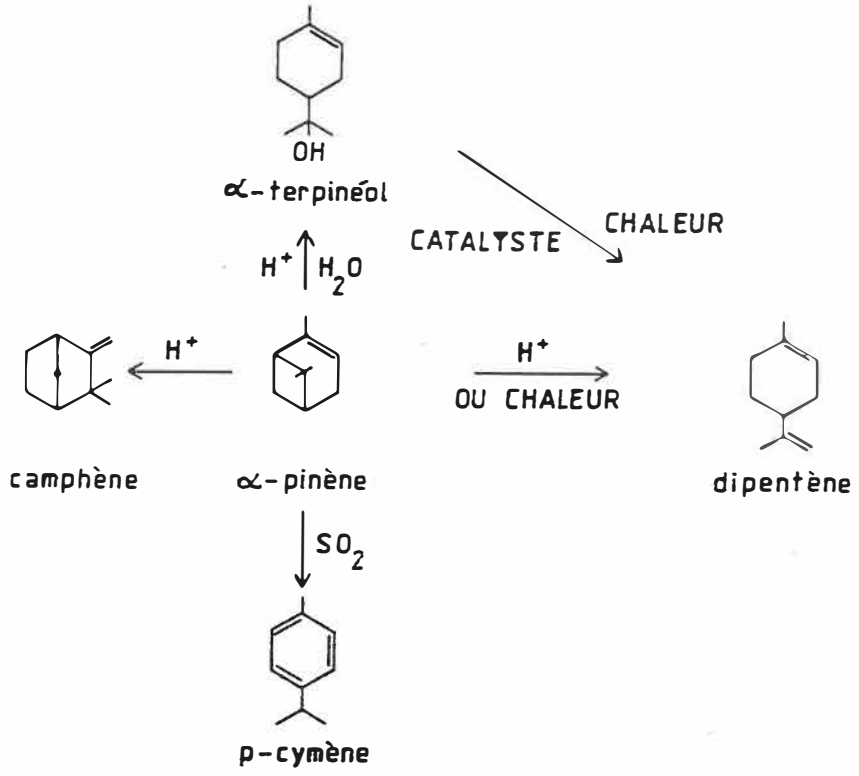


Figure 12. Quelques cheminements possibles de la molécule α-pinène, Hillis (1962).

La plupart des diterpènes ont plusieurs

sites non-saturés et ceci peut causer une polymérisation. Les acides résineux du type abiétique sont connus pour être plus réactifs que le type pimarique. Ils peuvent participer dans des réactions d'isomérisation, d'oxydation ou encore d'addition.

L'acide déhydroabiétique, par contre, possède un cycle benzénique et, par conséquent, il est plus stable. Cet acide est produit par oxydation ou par une double substitution d'acides résineux non-saturés. Les acides résineux se condensent au contact de l'oxygène dans l'air et se polymérisent, Kamutzki (1983).

1.5 Les composés phénoliques

1.5.1 Composition

Les composés phénoliques sont constitués d'une très grande variété de substances qui sont divisées dans les sous-groupes suivants:

a) Les tannins hydrolysables. Les tannins hydrolysables sont un groupe de substances (surtout le gallotannin et l'ellagitannin) qui par hydrolyse donne l'acide gallique, l'acide ellagique et une certaine quantité de glucose. Cette sorte de tannins n'est pas abondante dans le bois mou.

b) Les flavonoïdes. Ceux-ci sont des polyphénols qui ont un squelette de carbone constitué de 2 anneaux

benzéniques liés par une chaîne de 3 carbones. Leurs polymères sont appelés tannins condensés. (#1, Catéchine à la figure 13).

c) Les lignanes. Les lignanes sont formés par l'accouplement de deux unités de phénylpropane (C_6C_3) par oxydation. (#2, Conidendrine à la figure 13).

d) Les stilbènes. Les stilbènes possèdent une double liaison conjuguée et sont très réactifs. La pinosylvine est le plus important représentant du groupe. (#3, Pinosylvine à la figure 13).

e) Les tropolones. Les tropolones sont caractérisés par un cycle à 7 carbones et sont ceux qui permettent aux conifères de résister à la pourriture.

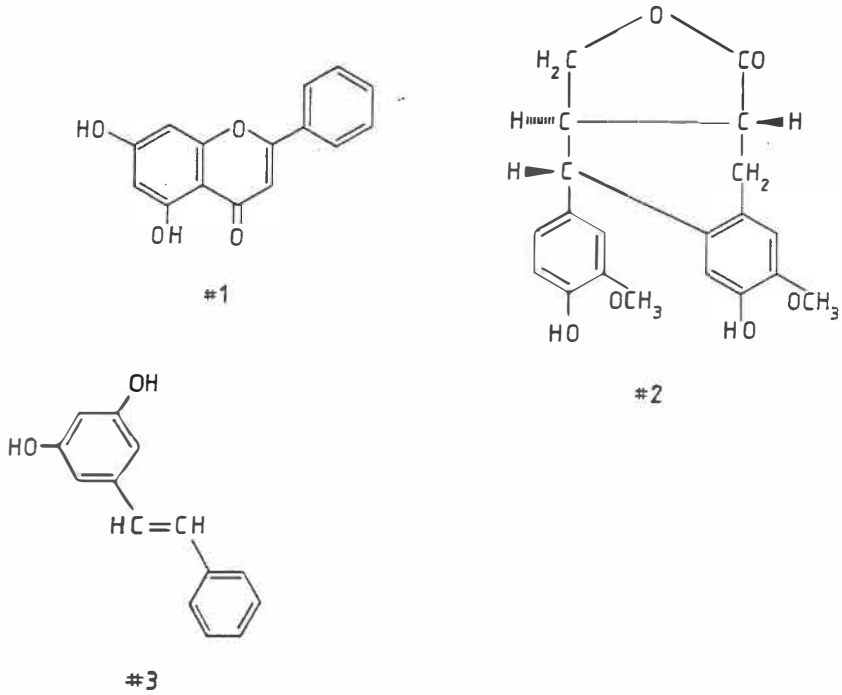


Figure 13. Quelques exemples de composés phénoliques, Sjöström (1983).

1.5.2 Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés physiques des phénols les plus abondants sont donnés au tableau 9:

	masse moléculaire g/mol	Pt de fusion °C	densité g/cm³
catéchine	290.28	96	1.344 (4°C)
conidendrine	356.38	255	-
pinosylvine	212.25	156	-

Note: La mesure de la densité a été prise à la température mentionnée.

Tableau 9. Quelques propriétés importantes des composés phénoliques, Weast et Astle (1979).

La pinosylvine est particulièrement nuisible parce qu'elle inhibe efficacement la délignification dans le procédé au sulfite et ceci, même en très faible concentration. Les tropolones forment de très stables complexes chimiques avec les ions métalliques notamment avec les ions ferriques et causent des problèmes de corrosion dans la fabrication de la pâte.

2. Influences des ME dans l'industrie des pâtes et papiers

2.1 Influences des ME au niveau du procédé

Les ME sont connues pour causer plusieurs problèmes au niveau du procédé. On note qu'ils peuvent causer une consommation excessive des produits chimiques de cuisson ou de blanchiment, une diminution de la pénétration de la liqueur de cuisson dans les copeaux, une diminution de la solubilité de la lignine, une augmentation de la cor-

rosion des équipements et finalement, une augmentation de la toxicité des effluents.

La consommation de produits chimiques (par exemple, Na_2SO_3, $NaHSO_3$) par les ME survient lors de la cuisson. Certains composés des ME entrent en compétition directe avec la lignine dans la réaction de sulfonation. D'après Hillis (1962), il existe plusieurs phénols dans le bois qui décomposent l'ion bisulfite (HSO_3^-) en ion thiosulfate (S_2O_3) pour former des acides sulfoniques. De plus, il mentionne que la délignification des copeaux est ainsi retardée ce qui implique que la dispersion des ME est aussi retardée. En consommant une partie de la liqueur, la demande totale de produits chimiques pour la sulfonation de la lignine y est plus élevée par tonne de pâtes produites. Il peut y avoir aussi une consommation des produits chimiques de blanchiment, dont l'hydroxyde de sodium et le dioxyde de chlore, par les ME (voir section 1.3.2 du chapitre II), Bergman et Edwards (1986) et Venter et Scharfetter (1971).

Il peut y avoir aussi diminution de la pénétration de la liqueur de cuisson dans les copeaux. Comme mentionné à la section précédente, on trouve généralement une concentration de ME plus élevée dans le bois de coeur que dans l'aubier et comme elles bloquent les pores, elles empêchent la liqueur de pénétrer efficacement dans

les copeaux.

Hillis (1962) a trouvé plusieurs phénols qu'il a identifiés comme inhibiteurs de la solubilité de la lignine. L'effet d'inhibition de ces phénols est dû à la formation d'un produit de condensation insoluble entre la pinosylvine et la lignine. Cette condensation est amenée par des conditions acides. Une diminution de la solubilité de la lignine retarde la dispersion des résines.

Les tropolones ont une action très corrosive sur les équipements et tuyauteries de l'usine. Ces substances organiques forment des complexes ferriques très stables, Sjöström (1981).

Walden et Howard (1981) ont observé la présence d'acides résineux et de matières organiques chlorées en grande quantité dans les effluents. Ils affirment que la présence de ceux-ci sont très toxiques à la vie marine d'eau douce. Wearing et al. (1984) confirment ceci en trouvant une corrélation entre la quantité d'acides résineux et la toxicité des effluents. D'après Stenberg et Norberg (1977), les effets de toxicité viennent surtout des acides résineux et gras des effluents. En conclusion, il semble que la concentration des acides résineux soit très importante lorsqu'on mesure la toxicité des effluents.

2.2 Problèmes des ME reliés aux propriétés de la pâte et du papier

Les ME jouent un rôle important mais souvent un rôle négatif sur les propriétés de la pâte et du papier. Les ME sont connues pour causer les problèmes suivants:

- augmentation de la couleur (ou diminution du degré de blancheur)
- problèmes d'odeur et de goût
- changement des propriétés de la pâte

2.2.1 Couleur

Plusieurs études ont été réalisées pour trouver les substances responsables de l'augmentation de la couleur de la pâte durant la fabrication et l'entreposage de celle-ci. Lewis (1956) mentionne les glucides et la lignine comme responsables du changement de couleur. Mais très peu d'attention a été donnée à l'influence des matières extractibles.

Lorsque le bois est entreposé il arrive souvent que la couleur du bois devient plus foncée avec le temps. Hillis (1962) a trouvé une relation linéaire entre la perte du degré de blancheur et le temps d'entreposage pour le sapin et l'épinette. Il mentionne aussi que si l'écorce est enlevée, le degré de blancheur est supérieur au bois qui n'a pas été écorcé. Un résultat néfaste de

l'entreposage du bois est la demande d'une plus grande quantité d'agents blanchisseurs dans l'étape du blanchiment pour obtenir le même degré de blancheur.

La couleur de l'aubier devient plus foncée que le coeur du bois durant l'entreposage. La majorité des chercheurs croient que la coloration du bois vient d'une oxydation de certains composés du bois. Il est à noter que l'oxygène, l'humidité et l'exposition au soleil accélèrent le noircissement du papier journal en entreposage. Lewis (1956) considère que le noircissement rapide en entreposage est lié à une haute teneur en ME et en particulier à la présence de polyphénols. Il attribue l'effet spécifique de l'exposition au soleil à des changements de structure des glucides et de la lignine. Les polyphénols sont ceux, dans les ME, qui contribuent le plus à la coloration du bois.

Hillis (1962) conclut que les ME peuvent influencer le degré de blancheur et que, dans certaines espèces, elles sont largement responsables du changement de couleur qui se produit durant la fabrication du papier journal et de l'entreposage du bois.

2.2.2 Odeur et goût

Les problèmes reliés à l'odeur et au goût du papier pour l'emballage de la nourriture n'ont pas été souvent mentionnés dans la littérature à l'exception de

récents articles publiés par Bergman et Edwards (1986) et Lunabba (1985). Malheureusement, aucune recherche n'a été publiée sur ce sujet pour vérifier ces assertions. Par contre, en Suède, des recherches sur le sujet auraient confirmé que ce problème serait relié aux ME, Wearing (1986).

2.2.3 Propriétés de la pâte

Wearing et al. (1985a) ont entrepris une étude exhaustive sur les effets des substances dissoutes et colloïdales (SDC) affectant les propriétés de résistance du papier journal. La pâte thermo-mécanique (PTM) et la pâte chimico-mécanique sulfonée (PCMS) ont été utilisées pour leur étude. Pour simplifier la présentation des résultats obtenus par Wearing et al. (1985a), j'ai divisé les propriétés de la pâte en quatre catégories:

a) les propriétés de drainage,

b) les propriétés de la pâte humide,

c) les propriétés de la pâte sèche,

d) les propriétés optiques.

Propriétés de drainage. Les propriétés de drainage étudiées sont: le temps de drainage et la consistance de la pâte humide à deux pressages différents (50 kPa et 1000 kPa). Ces propriétés sont très importantes au niveau du drainage de la pâte à la machine à papier (fourdrinier). Les résultats de leurs recherches sont au tableau 10.

D'après les mêmes auteurs, l'accroisse-

ment de la consistance de la pâte humide (lors du pressage) dans un milieu de plus en plus contaminé par les SDC serait dû aux effets de tension de surface et à une diminution des forces de capillarité de la pâte. Cet effet de tension de surface peut être observé en fonction des SDC à la figure 14. Une augmentation de la contamination de l'eau blanche en SDC diminue la tension de surface par plus de 25%. Ceci aurait été confirmé par d'autres auteurs.

Propriétés	Procédés	Effet de l'accroissement des SDC sur les propriétés
temps de drainage	PTM	aucun
	PCMS	faiblement positif
consistance de la pâte humide après pressage		
à 50 kPa	PTM	faiblement positif
	PCMS	positif
à 1000 kPa	PTM	aucun
	PCMS	positif

Tableau 10. Résultats sur les propriétés de drainage de la pâte, Wearing et al. (1985a).

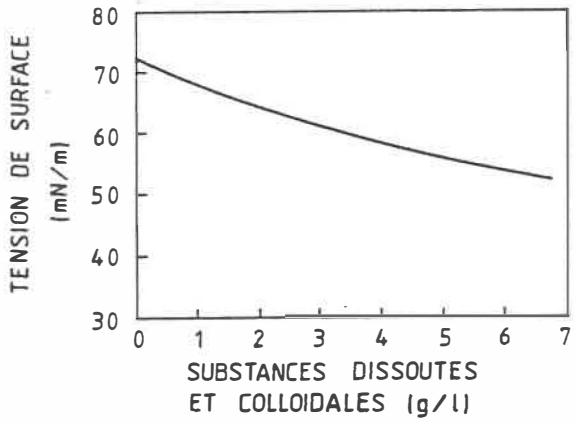


Figure 14. Tension de surface en fonction des SDC, Wearing et al. (1985a).

Propriétés de la pâte humide. Les propriétés de la pâte humide étudiées sont: la longueur de rupture et l'allongement. Ces tests ont été fait sur des échantillons ayant une consistance variant entre 30 et 50%. Les conclusions de leurs recherches se retrouvent au tableau 11.

Propriétés	Procédés	Effet de l'accroissement des SDC sur les propriétés
longueur de rupture	PTM	aucun
	PCMS	négatif
allongement	PTM	aucun
	PCMS	aucun

Tableau 11. Les propriétés des formettes humides, Wearing et al. (1985a).

L'augmentation des SDC dans l'eau blanche a diminué considérablement la longueur de rupture de la pâte CMS. La résistance à la rupture de la pâte humide est une variable très importante pouvant contribuer au comportement du papier sur la machine à papier et à la vitesse de celle-ci. Donc, une diminution de la résistance à la rupture due aux effets de tension de surface diminue sensiblement l'efficacité de la machine à papier.

Propriétés de la pâte sèche. Les propriétés de la pâte sèche étudiées sont: l'indice bouffant, la longueur de rupture, l'indice d'éclatement, l'allongement, l'indice de déchirure et la force de liaisons interfibres (les tests mentionnés sont tous présentés dans le Manuel des Méthodes d'Essai Normalisées, ACPPP (1986)). Les résultats de leurs

études sont présentés au tableau 12.

Une augmentation de SDC dans l'eau blanche de l'usine diminue considérablement la force de liaisons des fibres et leurs cohésions. Cette décroissance des propriétés serait due en grande partie aux acides gras qui diminuent la tension de surface et réduisent l'efficacité des ponts d'hydrogène. L'affaiblissement des ponts d'hydrogène entraînent une diminution des forces interfibres donnant ainsi un papier journal de moins bonne qualité, Brandal et Lindheim (1966), Field (1981) et Wearing et al. (1985a).

Propriétés	Procédés	Effet de l'accroissement des SDC sur les propriétés
indice bouffant	PTM	positif
	PCMS	positif
longueur de rupture	PTM	négatif
	PCMS	négatif
indice d'éclatement	PTM	négatif
	PCMS	négatif
allongement	PTM	négatif
	PCMS	négatif
indice de déchirure	PTM	négatif
	PCMS	négatif
force de liaisons interfibres	PTM	faiblement négatif
	PCMS	négatif

Tableau 12. Les propriétés des formettes sèches, Wearing et al. (1985a).

Propriétés optiques. Les propriétés optiques étudiées sont: le coefficient de dispersion, le coefficient d'absorption, le degré de blancheur et l'opacité d'impres-

sion. Les conclusions de leurs études sont données au tableau 13.

Propriétés	Procédés	Effet de l'accroissement des SDC sur les propriétés
coefficient de dispersion	PTM	positif
	PCMS	positif
coefficient d'absorption	PTM	positif
	PCMS	négatif
degré de blancheur	PTM	négatif
	PCMS	positif
opacité d'impression	PTM	positif
	PCMS	aucun

Tableau 13. Les propriétés optiques des formettes, Wearing et al. (1985a).

L'augmentation du coefficient de dispersion reflète une diminution des forces interfibres. Un accroissement du coefficient d'absorption dans la PTM a été observé ce qui indiquerait un transfert de chromophores de l'eau blanche à la pâte. Le contraire est observé avec la PCMS. Il faut noter que la liqueur de la PCMS à une concentration élevée en sulfite de sodium et que cette substance est actuellement un faible agent d'éclaircissement ce qui expliquerait l'effet positif sur le degré de blancheur. Ceci engendre aussi une augmentation du coefficient de dispersion et une diminution du coefficient d'absorption. L'instabilité du degré de blancheur a été soulignée par Lunnaba (1985).

Un autre facteur qui semble retenir l'at-

tention lorsqu'on analyse les propriétés de la pâte ou du papier est le pourcentage des résines dans les SDC. D'après Wearing et al. (1985a) une augmentation de la concentration des substances dissoutes et colloïdales dans la liqueur fait diminuer la concentration des résines dans la phase liquide (voir figure 15).

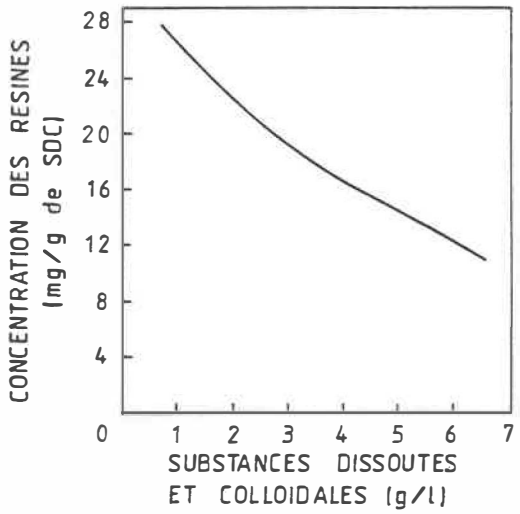


Figure 15. La concentration des résines en fonction de la concentration des SDC pour un filtrat recyclé venant du procédé PTM, Wearing et al. (1985a).

Ce phénomène (à haute concentration de SDC) serait dû à la limite de la solubilité des résines et à des effets de sorption. Ceci indiquerait une augmentation de la quantité de résines dans le papier à la sortie de l'usine. Cette conclusion a été également corroboré par Bjorkland Jansson et al. (1985). Ils ont observé une diminution de la solubilité des résines dans une solution de sels concentrée. Ils croient que plus la force ionique de la phase liquide est élevée, plus la solubilité des acides

gras et résineux diminue. Une déposition des résines sur les fibres s'ensuit.

2.3 Problèmes reliés à la poix

2.3.1 Composition et nature de la poix

La poix est une substance qui est composée d'un agglomérat de corps gras et de terpènes. Il est à noter que les composés phénoliques n'ont aucune implication dans le processus de la déposition ou de la formation de la poix, Kamutzki (1983) et Allen (1975).

On distingue trois formes de manifestation de la poix:

a) A la surface des fibres. Elle est habituellement; soit en forme de tâches sur la fibre, soit enveloppant partiellement ou totalement la fibre d'une mince couche de film de résine.

b) A l'intérieur des cellules de parenchymes. La poix est emprisonnée dans les cellules de parenchymes et ne cause pas de problème, en général. Ceci, à moins que la membrane de la cellule ne soit craquée ou ouverte.

c) La poix colloïdale. Les particules colloïdales de poix se retrouvent surtout dans l'eau de fabrication de l'usine. D'après Allen (1975), les particules colloïdales constituent la forme de manifestation la plus problématique de la fabrication du papier.

Les particules colloïdales sont de formes sphériques lorsque suspendues dans la phase liquide. La plupart des particules colloïdales ont un diamètre de 0.2 à 2 µm et sont habituellement chargées négativement.

La déposition de la poix colloïdale résulte souvent à une perte de production. Back (1960a) affirme qu'une usine au sulfite qui produit 500 tonnes de papier par jour peut, en principe, avoir jusqu'à 5 tonnes de résines par jour se déposant sur la machine à papier (le fourdrinier). Une très petite quantité de résines sur le feutre de la machine à papier peut sérieusement affecter l'efficacité de l'équipement et peut forcer la fermeture temporaire d'une ligne de production.

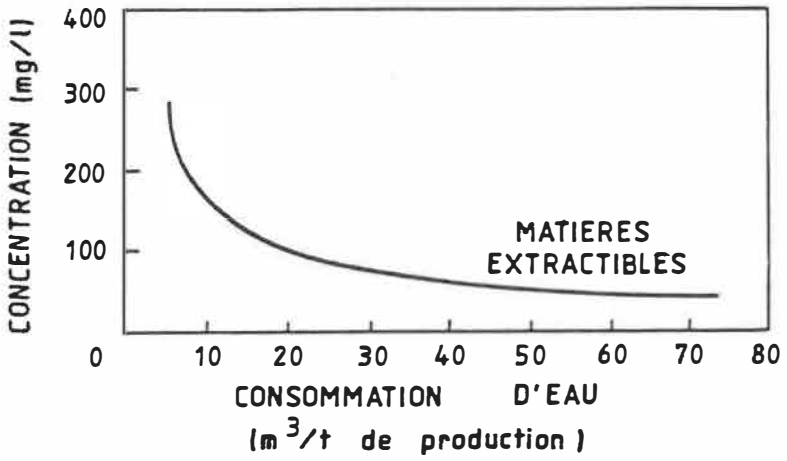


Figure 16. Effet du degré de fermeture du procédé de fabrication de papier journal sur la concentration des matières extractibles, Jarniven (1985).

L'augmentation de la vitesse des machines à papier, la fermeture des circuits d'eau blanche et le désir croissant d'améliorer la qualité de papier ne font qu'accentuer l'impact du problème de la poix colloïdale dans l'industrie des pâtes et papiers (voir figure 16).

2.3.2 Mécanismes de déposition

D'après Allen (1980), il existe neuf mécanismes de déposition possibles.

- Transfert de résines des fibres. Durant le procédé, toute particule de résine à la surface de la fibre peut être transférée à une surface solide lisse c'est-à-dire, soit aux parois des tuyaux ou à celles des équipements. D'après Allen (1980), la résine ne se dépose pas sur les surfaces lisses stationnaires mais s'accumule plutôt dans les endroits où se produit le plus de cisaillements hydrodynamiques (voir plus bas). Il souligne que, finalement, c'est la viscosité de la résine qui détermine s'il y a déposition ou non. Il est à noter que la viscosité est gouvernée par la température.

- Déposition de fines et de fibres. Dans l'étape du séchage du papier il arrive que les fines et les fibres adhèrent à la surface des rouleaux à cause de leurs surfaces adhérentes.

- Transfert de la poix colloïdale aux feutres. Dans la section du pressage d'une machine à papier, une certaine

partie de la résine à la surface des fibres peut être transférée aux feutres. On peut aussi concevoir que la rupture de certaines cellules de parenchymes peut avoir lieu. D'après Allen (1980), cette sorte de déposition est fréquemment rencontrée dans les nouvelles usines.

- Déposition des résines colloïdales sous l'effet des forces de cisaillement hydrodynamique. Allen (1980) explique que le momentum des particules de poix colloïdales peut vaincre les forces de répulsion entre les particules de poix (chargé négativement) et les parois des équipements (chargé négativement) et se déposer. La force de cisaillement influence beaucoup la déposition. Ce type de déposition survient surtout sur les parois des cuviers juste en dessous de l'interface liquide-air, à l'intérieur des tuyaux et aux caisses d'arrivée.

- Déposition des résines colloïdales par évaporation. Cette sorte de déposition se retrouve surtout au niveau des cylindres sécheurs dans l'usine de papier.

- Déposition des résines colloïdales par coalescence. La résine colloïdale se trouvant dans l'eau de fabrication forme des émulsions. Ces émulsions se concentrent à la surface de la phase liquide et forment un film au-dessus de la phase liquide. Des recherches ont montré qu'une fluctuation du niveau dans un cuvier peut donner plusieurs couches de résines sur les parois. Puis, périodiquement des

morceaux de résine se détachent des parois et causent des dépôts localisés sur les feutres ou sur les cylindres sécheurs.

- Déposition des résines colloïdales par la formation d'écume. La formation d'un film de résine sur la surface de la phase liquide peut arriver dans un cuvier. Ceci arrive lorsque les bulles d'air entraînées durant le procédé remontent à la surface et entraînent une certaine quantité de résines colloïdales. Ces bulles, habituellement, n'éclatent pas à la surface mais forment une certaine couche d'écume à la surface du procédé. D'un point de vue d'opération, l'écume est nuisible parce qu'elle peut s'affaisser et former de plus grosses particules de poix qui, en retour, forment des dépôts sur le papier ou les cylindres sécheurs.

- Déposition de résine dans les raffineurs. La déposition de la poix colloïdale peut survenir à un endroit où il y a une importante entrée d'énergie pour actionner l'équipement. C'est le cas du raffineur ou la poix se dépose et s'accumule entre les saillies des disques de raffineurs.

- Déposition de corps étrangers. Lorsqu'il y a un dépôt de résine, il arrive souvent que d'autres particules viennent s'incorporer aux dépôts, comme par exemple: des fibres, des fines, du sable, de l'écorce et même de l'encre

pour le papier journal recyclé. Ces corps étrangers affectent le volume, l'adhésivité, la viscosité et l'apparence du dépôt. Même certaines substances anti-mousse peuvent causer la déposition.

Il est à remarquer que les mécanismes de déposition discutés ici sont parmi les principaux qu'on retrouve en usine et il n'est pas inconcevable qu'il existe d'autres mécanismes de déposition.

2.3.3 Facteurs influençant la déposition

Les facteurs qui influencent le plus la déposition sont:

- l'entreposage du bois (temps et température),
- le pH du procédé,
- la température du procédé et la viscosité,
- la dureté de l'eau (eaux blanches),
- la surface de déposition,
- le procédé.

L'entreposage du bois. Plusieurs chercheurs ont prouvé que le bois frais et le bois entreposé dans l'eau sont plus enclins à donner des problèmes de poix que le bois entreposé sur le sol, Hillis (1962), Venter et Scharfetter (1971). Mais, récemment, Ohtani et al. (1986) ont avancé que le stockage du bois sur le sol était nuisible à la déposition de la poix par suite de la découverte de substances polymérisées venant des acides gras non-saturés

et de leurs dérivés alcools.

Les changements de la résine qui prennent place durant le stockage du bois sont nombreux. Ils incluent notamment:

- l'hydrolyse,
- l'autoxydation des acides résineux à double liaison,
- l'oxydation,
- l'évaporation des substances volatiles donc augmentation de la viscosité de la résine,
- la polymérisation d'acides gras non-saturés,
- l'isomérisation,
- la saponification de certains composés surtout dans la portion des acides gras,
- la réduction des résines nuisibles dans le bois mou,

En général, la résine dans le bois frais a une viscosité plus faible et est plus collante que la résine dans le bois entreposé sur le sol. L'adhésivité des résines est causée par la présence de substances volatiles (terpènes) qui agissent comme plastifiant réduisant ainsi la viscosité. La quantité de résine déposée est intimement reliée à la viscosité. Les propriétés de la résine dans la pâte changent rapidement si la pâte est exposée à l'air. Le changement qui a probablement la plus grande influence sur la déposition est la perte de ces substances volatiles.

Nugent et al. (1976) ont observé très peu de

changement dans la quantité de résine extraite avec le temps et la température de stockage. Mais la composition chimique des résines a montré plusieurs changements. Ces chercheurs ont remarqué la disparition des triglycérides, causée probablement par une hydrolyse enzymatique. L'effet de la température et du temps de stockage est illustré à la figure 17 pour l'épinette noire. Cette figure suggère d'entreposer le bois de l'épinette noire pendant environ deux mois à une température supérieure à 0°C pour un meilleur contrôle de la poix.

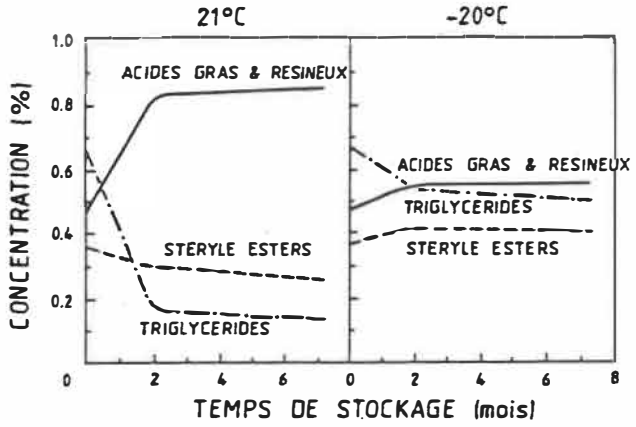


Figure 17. La concentration de différentes substances de résines dans l'épinette noire en fonction de la température et du temps de stockage, Nugent et al. (1976).

Le pH du procédé. Généralement, la déposition de la résine augmente avec un accroissement du pH, Kahila (1964). Le pH devient un facteur critique lorsque la valeur dépasse 6. Vanter et Scharfetter (1971) affirment qu'il y a

4 fois plus de résines déposées à un pH de 7 qu'à un pH de 5. Le pH idéal pour le contrôle de la poix, dépendamment du procédé, se situerait entre 4.5 et 6.5 pour diminuer la déposition à un niveau acceptable, Kahila (1964). Venter et Scharfetter (1971) et Allen (1975) affirment que le pH doit être uniforme durant le procédé et que tout choc de pH accroît la déposition.

La température du procédé et la viscosité. L'influence de la température sur la déposition atteint un maximum entre 10 et 20°C. En dessous de 10°C il y a une diminution rapide et au dessus de 20°C la diminution est graduelle. L'accroissement de la température stabilise les particules de poix colloïdales, Kahila (1964). Encore ici, tout choc de température entraîne une déposition de résines. De plus, la viscosité des particules de résines diminue lorsque la température augmente. Par exemple, la viscosité des acides gras à 100°C est le dixième de la valeur à 20°C. Une viscosité faible augmente la tendance de la résine à se disperser mais augmente aussi la vitesse de coagulation et la facilité à se déposer sur les surfaces solides hydrophobes, Venter et Scharfetter (1971).

Le sommet de la courbe de déposition des résines est déplacé sous l'influence de plusieurs autres facteurs notamment le contenu en composés volatiles. La figure 18 illustre la courbe et la direction de déplacement de cel-

les-ci sous l'influence de différents facteurs. Plus la viscosité est élevée plus il y a de chances que la déposition des résines soit retardée. Pour éviter la précipitation des résines, il est recommendé de préchauffer les copeaux à haute température ce qui permettra aux terpènes de s'évaporer avec la vapeur avant la cuisson. Les particules de résines peuvent aussi s'accumuler sur les feutres des machines à papier et une augmentation de température peut résulter en une augmentation de dépôts.

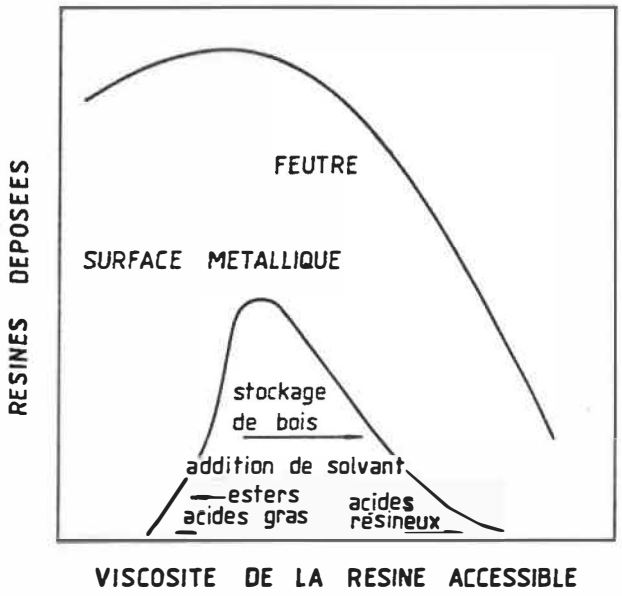


Figure 18. Quantité de résines déposées en fonction de la viscosité de la résine accessible, Back (1969b).

La dureté de l'eau. La qualité des eaux blanches et spécialement la nature des solides dissous peuvent avoir une influence importante sur le problème de la poix. Hillis

(1962) indique que la présence d'ions de calcium, de magnésium et de bicarbonate sont d'importants facteurs qui contribuent à la formation de dépôts de résines spécialement au-dessus d'un pH de 6. Les ions de fer et de cuivre peuvent aussi aggraver la situation. L'effet de la dureté de l'eau sur la déposition des résines peut être évité par une diminution de pH ou par l'addition d'agents séquestrants (chélateurs) comme les polyphosphates ou l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA).

La surface de déposition. La composition chimique des parois des tuyaux a une importance considérable sur la déposition des résines, par exemple, les tuyaux en cuivre ont une plus grande affinité pour la poix que les parois en céramique. Sur les surfaces métalliques, un film hydrophobe de savon métallique peut se former et peut être fortement absorbé. Généralement, l'accumulation de la résine sur le métal décroît avec l'activité chimique relative des métaux. Les parois en chrome sont donc meilleures au point de vue prévention de déposition que les parois en cuivre.

chrome > aluminium > acier inoxydable > zinc > cuivre

Le procédé.

a) Raffinage. L'énergie mécanique employée à la fabrication de la pâte est importante, par exemple lorsque les copeaux sont raffinés, les résines sont libérées des fibres et sont dispersées rapidement dans la phase aqueuse.

Une pâte raffinée ayant un haut taux de bûchettes retarde la dispersion des ME dans la phase aqueuse. Le raffinage devient donc un facteur important dans la dispersion des résines.

b) Lavage. Venter et al. (1971) soulignent l'importance d'effectuer un lavage intermédiaire entre les deux étapes des raffineurs pour enlever une partie des ME libérées aux raffineurs primaires. De plus, Wearing et al. (1985b) ont démontré que cette stratégie de lavage intermédiaire dans une usine intégrée aide beaucoup à diminuer la concentration de résines dans le procédé. D'après Hillis (1962) le lavage devrait se faire à une température élevée.

c) Cuisson. La quantité de particules colloïdales de résine circulant dans le procédé est proportionelle au rendement, Hillis (1962). Donc, plus le rendement est bas, plus la concentration des particules de poix dans les écoulements est élevée.

2.3.4 Méthodes pour combattre le problème de la poix

Il y a plusieurs façons d'approcher le problème:

- extraction de la résine de la pâte,
- dispersion des résines,
- fixation des résines sur les fibres,
- modification chimique des résines,
- stratégie d'eau blanche.

Extraction de la résine de la pâte.

a) Préchauffage des copeaux. D'après Thornton et Nunn (1978), le préchauffage des copeaux suivit d'un alimenteur à vis pressurisé a démontré une réduction de la résine dans les copeaux d'environ 30%. Si l'on compare avec les copeaux qui n'auraient pas subi de préchauffage, cette extraction se situe au alentour de 7%. La raison de l'efficacité obtenue est l'utilisation d'une haute température (93°C, 200°F) dans le préchauffeur. La température a ramolli la résine et a facilité son écoulement.

b) Le pH de la cuisson. L'effet du pH de la cuisson a été démontré par Wearing et al. (1984). Ils ont démontré qu'à un pH supérieur de 7.5, il y avait une augmentation énorme de ME dans les lessives résiduaires de la cuisson. Un pH élevé de la cuisson améliore sensiblement la qualité de la pâte.

c) Lavage de la pâte. Le lavage de la pâte avec de l'eau fraîche diminue la concentration des résines. Le lavage de la pâte sera repris de façon plus détaillé à la section 3 du chapitre III.

d) Tamisage. Le fractionnement de la pâte a été prouvé efficace pour diminuer le problème de poix. En éliminant les fines, on peut ainsi diminuer jusqu'à 56% de la quantité totale de résine, Lunabba (1985). De plus, l'élimination des fines diminue sensiblement la capacité

du papier à absorber les pigments ou les composés de collage. Elles peuvent aussi entraîner des différences d'aspects entre les deux faces de la feuille, Venter et Scharfetter (1971). Due à la grande perte de fines, cette méthode devient très onéreuse. Une façon de contourner le problème serait de traiter les fines séparément dans un procédé alcalin et de renvoyer les fines nettoyées à l'usine de papier.

e) Extraction par solutions alcalines. En utilisant une solution alcaline, les acides gras et résineux sont saponifiés et sont facilement extraits. Souvent, les composés stéroïdes sont enlevés avec les sels des acides gras et résineux parce qu'ils agissent comme des agents émulsifiants. Venter et Scharfetter (1971) mentionnent qu'une étape d'extraction alcaline avant le blanchiment diminue le contenu en résine de la pâte et ont observé une diminution de l'adhésivité de la résine.

f) Extraction durant le blanchiment. Le dioxyde de chlore (ClO_2) et l'hypochlorite (ClO^-) ont un effet bénéfique sur l'extraction de la résine. Les résines hydroxyles et chloro-hydroxyles formées sont plus solubles dans l'eau et sont extraites durant le lavage, Venter et Scharfetter (1971).

g) Etape du blanchiment au peroxide. Ouchi et al. (1986a) ont observé une amélioration des propriétés de la

pâte et une diminution de la quantité de résine à la sortie du raffineur secondaire lorsqu'une étape de blanchiment au peroxyde était insérée entre le raffinage primaire et le lavage.

h) Extraction avec des solvants organiques. L'extraction des résines avec des solvants organiques n'a pas été trop fructueuse en usine. La plupart des solvants organiques pouvant extraire efficacement les résines sont volatiles, très inflammables et très dispendieux. Il y a quelques années, une usine en Norvège a fait l'expérience en utilisant de l'acétone pour extraire les résines. Ce traitement à l'acétone a démontré une amélioration des propriétés physiques de la pâte et une amélioration sensible des propriétés d'imprimabilité. Malheureusement, un grave incendie eu lieu et depuis, l'usine n'a pas été reconstruite, Venter et Scharfetter (1971).

i) Flottation des résines. Les particules de résine ont la particularité de se concentrer dans l'écume, par exemple, dans la caisse de tête ou encore dans les réservoirs d'eaux blanches. Ce phénomène peut accentuer le problème de coagulation et de déposition de la résine. Ce phénomène peut être mis à profit pour réduire le problème de la poix en permettant un débordement des réservoirs. Cette opération a connu un certain succès en usine. La perte de fibres se situerait dans l'ordre de 1 à 2 %,

Venter et Scharfetter (1971).

Venter et al. (1971) mentionnent qu'une excellente extraction de résines a été obtenue par flottation entre le premier stage de blanchiment (extraction alcaline) et le second stage (chlorination) en ajoutant des sels de plomb (nitrate de plomb) accompagnés d'un surfactant. De plus, ils affirment qu'une meilleure extraction de résines est possible si le surfactant est de nature alcaline. Le contenu en résine d'une pâte au sulfite peut être diminué de 10 % par cette méthode d'après ces mêmes auteurs.

Dispersion des résines.

Le but de cette méthode est le contrôle de la poix par une stabilisation des particules hydrophobes colloïdales en ajoutant des charges négatives à leur surface. La stabilité des particules colloïdales en solution est proportionnelle à la répulsion mutuelle des particules à charges égales (voir figure 19).

La plupart des particules colloïdales ont une charge négative. Elles sont entourées par des particules positives stationnaires qui, elles, sont entourées par une mince couche diffuse de charges négatives (voir figure 19). Le potentiel zeta est la différence entre la charge de cette mince couche diffuse et la phase liquide. Les charges sont de nature électrocinétique (adsorption d'ions) et non

électrostatique (excès ou absence d'électrons). La fonction des polyélectrolytes est de changer le potentiel zeta pour permettre la précipitation ou la dispersion, dépendamment de la charge associée aux polyélectrolytes. Les surfactants anioniques augmentent la concentration de charges négatives sur les particules de poix ce qui résulte en une répulsion mutuelle et une meilleure dispersion. Le potentiel zeta doit être inférieur à -20 mV pour avoir une bonne dispersion des résines. Une mesure de ce potentiel dans les écoulements donnerait l'information nécessaire pour prédire les troubles de poix.

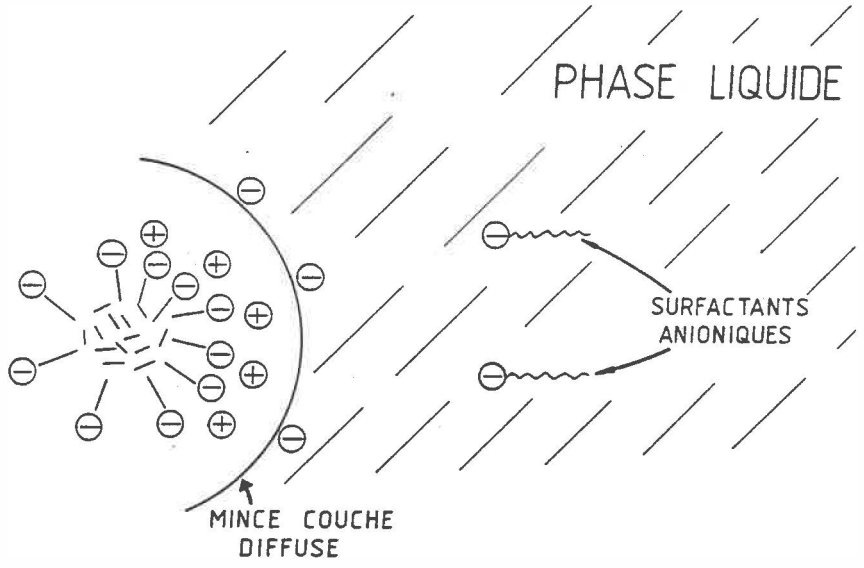


Figure 19. Aspect moléculaire d'une micelle en solution.

Généralement, on trouve deux types d'agents dispersants sur le marché: les polyphosphates et les

surfactants organiques (anioniques et les non-ioniques).

Pour améliorer l'extraction de ces particules de résine, les polyphosphates sont ajoutés au stage de l'extraction alcaline du blanchiment. Cette pratique est très répandue dans les usines. Venter et Scharfetter (1971) mentionnent que l'efficacité des polyphosphates à disperser les résines est directement liée à la longueur de la chaîne de phosphate. Ces polyphosphates ont eu un succès très modéré au niveau de l'application en usine de la fabrication de la pâte mécanique (PM).

Les surfactants organiques sont ajoutés soit durant la cuisson, soit durant le stage de l'extraction alcaline de blanchiment. L'utilisation des surfactants a réussi dans le cas où la circulation d'eau était relativement ouverte. Avec une circulation d'eau blanche fermée les agents dispersants ne peuvent pas être continuellement utilisés. L'addition de ces agents de surface sont surtout désirables pour la fabrication de papier absorbant. Ils préviennent les effets de collage introduits par la poix retenue par les fibres. Cette thèse de meilleure dispersion des résines a été soulevée par Lunabba (1985). Il expliquait qu'une meilleure stabilité des résines dispersées par les agents dispersants était un facteur décisif au succès de l'extraction des résines durant les opérations de la mise en pâte.

Fixation des résines sur les fibres.

Dans la fermeture de circuits d'eaux blanches, la stabilisation des résines par une charge positive est préférable. Ceci facilite la rétention des particules de résine sur les fibres et peut donc prévenir une accumulation des particules de résine dans le système.

a) Substances cationiques. L'alun est généralement utilisé dans les usines pour prévenir la coagulation des résines. Les ions d'aluminium retrouvés dans l'alun (aqueux) s'associent aux particules de résine pour éviter la coagulation et la formation d'un complexe chargé positivement. Habituellement, la cellulose est de charge négative, ce qui permet à ces complexes de se fixer sur les fibres. L'alun a été démontré efficace jusqu'à un pH de 7.5, Gustafsson et al. (1952,1954,1958). L'addition d'alun et d'hydroxyde de sodium a été efficace pour contrôler les particules de résines dans plusieurs usines de papier journal.

b) Remplisseurs. On trouve dans cette catégorie le talc, la bentonite, l'amiante et l'argile. Ils réduisent les problèmes de particules de résine en les absorbant et préviennent leur agglomération. Plusieurs usines ont utilisé le talc et ont été très satisfaites. D'autres par contre ont connu un résultat mitigé. La différence entre les résultats serait due à la composition des rési-

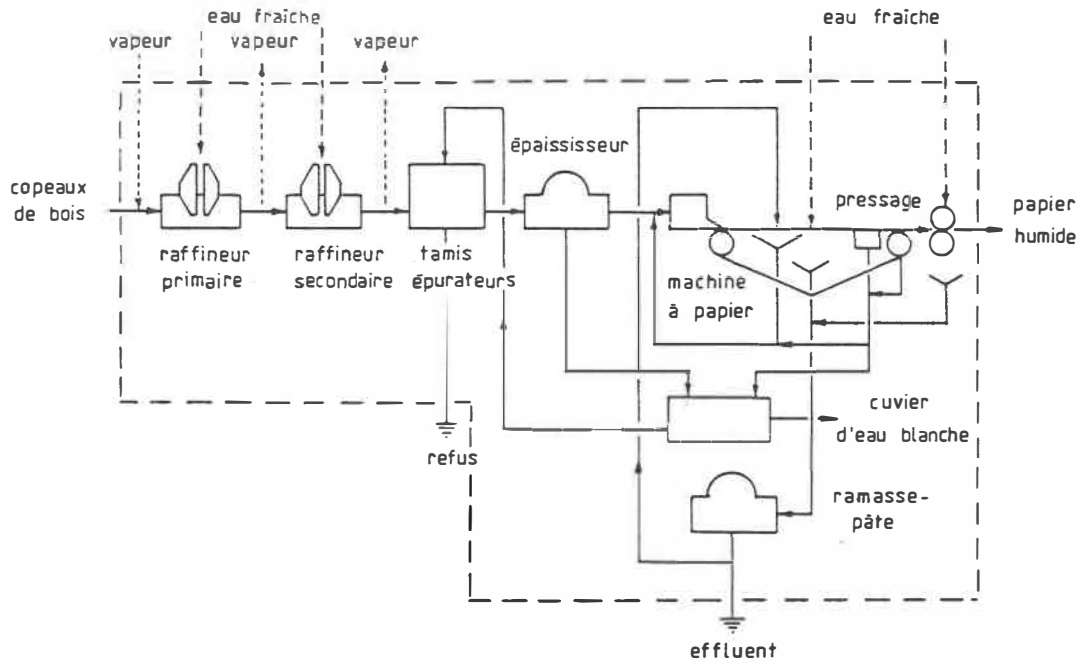
nes. Dans certain cas, le talc aurait agit comme un agent dispersant, aggravant ainsi le problème.

Modification chimique les résines.

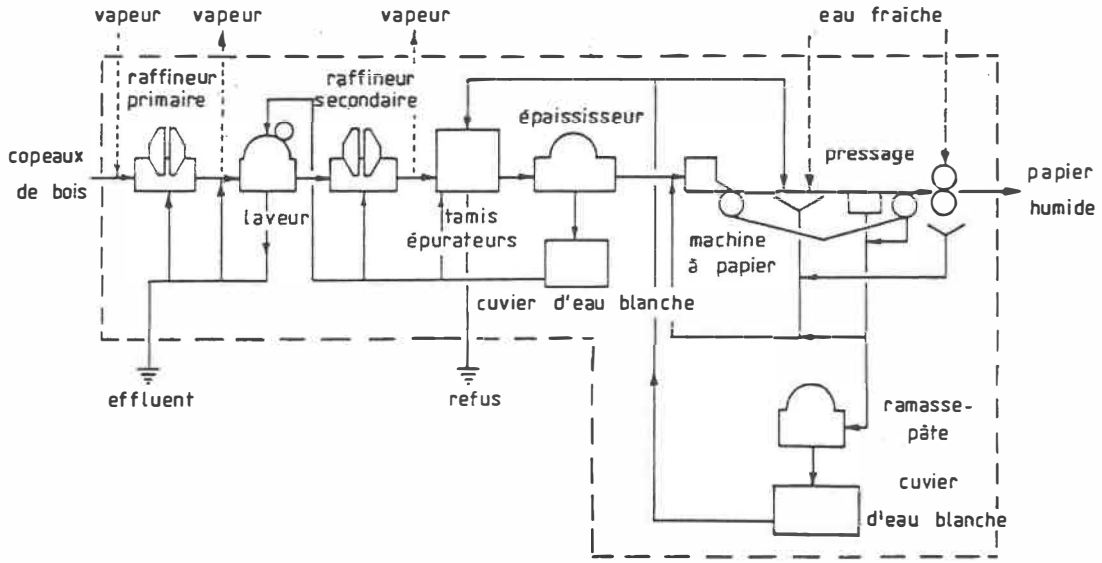
La modification des résines a reçu très peu de support du milieu scientifique. Le vieillissement du bois pendant l'entreposage est généralement accepté comme la méthode pour rendre les résines moins nuisibles. Ceci serait attribué à l'évaporation des substances volatiles ou à des réactions chimiques des résines.

Statégie d'eau blanche.

Une meilleure statégie d'eau blanche pour les usines intégrées peut grandement diminuer la concentration des solides dissous et colloïdaux (SDC) à l'entrée de l'usine de papier. D'après Wearing et al. (1985b), il serait possible de diminuer de plus de 75% la concentration des SDC à la caisse d'arrivée. Deux systèmes de stratégies d'eaux blanches sont présentés à la figure 20. Les effets de la concentration des SDC à la caisse d'arrivée sont illustrés à la figure 21. Il est à remarquer qu'un lavage entre les deux stages des raffineurs améliore sensiblement la qualité de la pâte.



USINE INTEGREE (système A)



USINE INTEGREE AVEC LAVAGE INTER ETAPE (système B)

Figure 20. Option de stratégies d'eaux blanches, Wearing et al. (1985b).

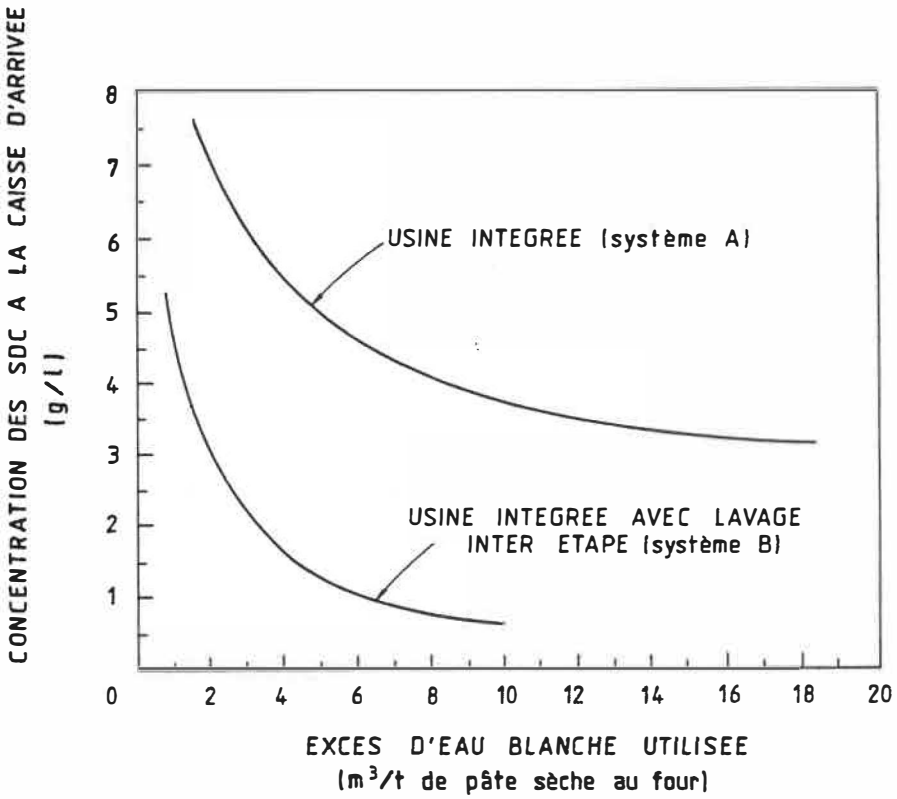


Figure 21. Concentration des SDC en fonction de l'excès d'eau blanche utilisé, Wearing et al. (1985b).

3. Conclusion

Les matières extractibles sont composées d'une grande variété de substances chimiques. Ces substances varient en quantité et en concentration dépendamment du type d'arbre.

Au début du siècle, les compagnies de pâtes et papiers utilisaient beaucoup d'eau pour la mise en pâte des copeaux. La gratuité de la ressource et la proximité de celle-ci aidaient beaucoup. Les problèmes

reliés aux résines étaient donc quasi-inexistants. Ce n'est qu'au milieu du siècle que les compagnies ont commencé à étudier la possibilité de fermer le système d'eau blanche pour des raisons d'économie et d'environnement. C'est à partir de ce moment que les effets nuisibles des ME sont apparus.

Les effets nuisibles de ces ME viennent surtout des corps gras et des terpènes. Les phénols ne rentrent pas dans cette catégorie parce qu'ils sont solubles dans l'eau et sont beaucoup moins nuisibles à la fabrication du papier et ne participent pas à la déposition des résines.

Les effets des résines dans la pâte sont bien connus pour causer les problèmes suivants:

- problème d'odeur et de goût pour l'industrie d'emballage de la nourriture,
- diminution de la brillance et de la stabilité de la brillance,
- diminution des propriétés d'absorption,
- problème au niveau de la machine à papier et
- diminution de plusieurs propriétés physiques du papier.

Dans ce chapitre, il a été question de mécanismes, de facteurs et de méthodes pour combattre la déposition. Toutes ces sous-sections expliquent bien les

multiples facettes du problème des résines. Une diminution de la quantité de ces résines allant à la machine à papier est généralement souhaitée par l'industrie en général. C'est pour cette raison qu'une étude de l'opération de lavage permetterait d'optimiser l'extraction des résines de façon à diminuer la quantité de résine en circulation. Une diminution des résines à la machine à papier améliorerait sensiblement les propriétés du papier.

Dans le prochain chapitre, on présente une description détaillée de l'opération de lavage incluant la base de l'opération de lavage, les paramètres et les facteurs importants, puis finalement, une démonstration de l'équation de Nordén.

CHAPITRE III - L'OPERATION DE LAVAGE

1. Rôle du lavage

1.1 Définition

Une définition générale de l'opération de lavage serait; toute opération qui utilise de l'eau de dilution pour nettoyer la pâte. Mais, avec l'apparition des épaississeurs (par exemple: la presse à vis), il serait beaucoup plus juste de définir l'opération de lavage comme une opération dont l'objet est d'extraire les impuretés (matières organiques et inorganiques) de la pâte nuisibles à la fabrication du papier.

1.2 Raisons de l'utilisation d'un système de lavage

Il y a plusieurs raisons d'utiliser un système de lavage dans le procédé. Premièrement, c'est d'obtenir une pâte lavée de toutes impuretés. En deuxième lieu, la récupération des substances inorganiques pour réutilisation lors de la cuisson et puis finalement, la récupération des substances organiques pour leur contenu calorique. La récupération des produits chimiques de cuisson a toujours été très importante dans l'industrie Kraft à cause du coût élevé de ces produits chimiques et un peu moins dans les autres procédés. Cependant, avec les nouvelles normes gouvernementales de pollution qui interdisent de mettre à l'égout les lessives résiduaires ou

tout au moins de réduire de façon importante la quantité totale de ces effluents, la récupération des produits chimiques est devenu importante pour tous les procédés chimiques. L'objectif principal de l'opération de lavage est de maximiser l'efficacité de l'extraction des produits indésirables tout en minimisant l'utilisation d'eau de dilution.

1.3 Endroit du système de lavage dans le procédé

L'emplacement et le type d'équipement utilisé pour le système de lavage diffère d'une usine à l'autre. La plupart des usines de type PCM au Québec ont deux systèmes de lavage dans leur usine de pâte. Habituellement, le premier système de lavage comporte un traitement à haute pression (haute consistance à la sortie de l'équipement, par exemple: la presse à vis) et le deuxième système de lavage implique un traitement à plus faible pression (par exemples: un laveur pressurisé ou un filtre à disque).

La raison de l'utilisation d'une presse à vis au début du procédé de la mise en pâte est de maximiser la récupération des produits chimiques tôt dans le procédé de façon à éviter de les diluer. La presse peut-être située juste après le lessiveur ou après le raffineur primaire. On peut également la retrouver juste avant le blanchiment de la pâte (surtout dans le procédé Kraft). En ce qui concerne le deuxième système de lavage, un filtre à disque

ou encore un laveur pressurisé sont souvent utilisés. Cet équipement est habituellement à la fin de la ligne de production de la pâte c'est-à-dire après la purification de la pâte par les épurateurs et les tamis. Les fonctions de ce système de lavage sont: une augmentation de la concentration des fibres dans l'eau avant le blanchiment de la pâte et l'enlèvement des solides dissous nuisibles avant la production du papier.

1.4 Les principes de base de l'opération de lavage

Les équipements de lavage existants sur le marché opèrent selon deux principes fondamentaux de lavage individuellement ou en combinaison: le lavage par dilution-extraction ou le lavage par déplacement, Crotogino et al. (1986).

1.4.1 Lavage par dilution-extraction

La pâte est d'abord diluée avec la liqueur de lavage (eau blanche ou eau fraîche) et est mélan-

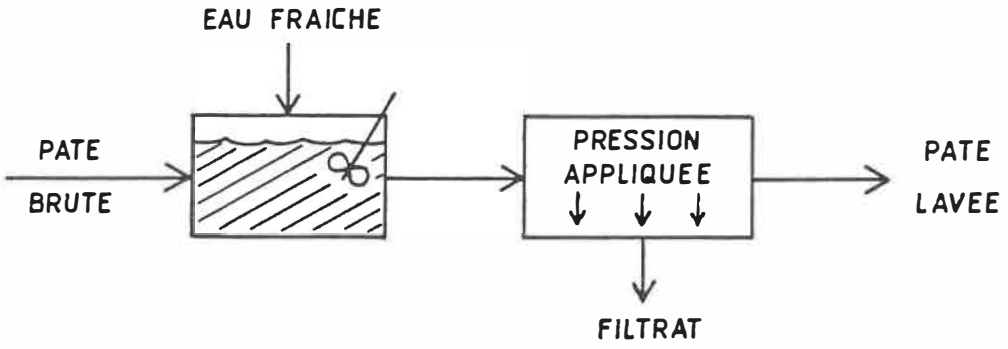


Figure 22. Représentation schématique du lavage par dilution-extraction.

gée uniformément. La pâte diluée est ensuite filtrée et épaissie par gravité ou par pressage (voir figure 22).

Il est évident que toutes les impuretés de la pâte ne peuvent être extraites en même temps. Pour atteindre une haute pureté, il faut appliquer le processus décrit plus haut plusieurs fois. Le rendement du lavage dépend de plusieurs facteurs notamment la diffusion de ces impuretés dans l'eau.

1.4.2 Lavage par déplacement

Le lavage par déplacement consiste à déplacer la phase liquide du mélange initial (eau+pâte) par un volume équivalent en eau fraîche ou en eau blanche (voir figure 23). Idéalement, le déplacement de la phase liquide par une autre permet d'extraire tous les solides dissous. Cependant, en pratique, ceci est loin d'être possible dû aux effets de mélange à l'interface des deux phases liquides et à la diffusion et la sorption des impuretés des fibres.

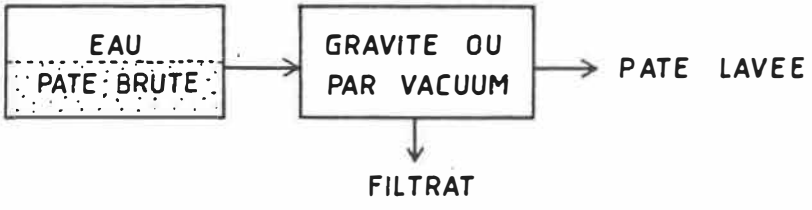
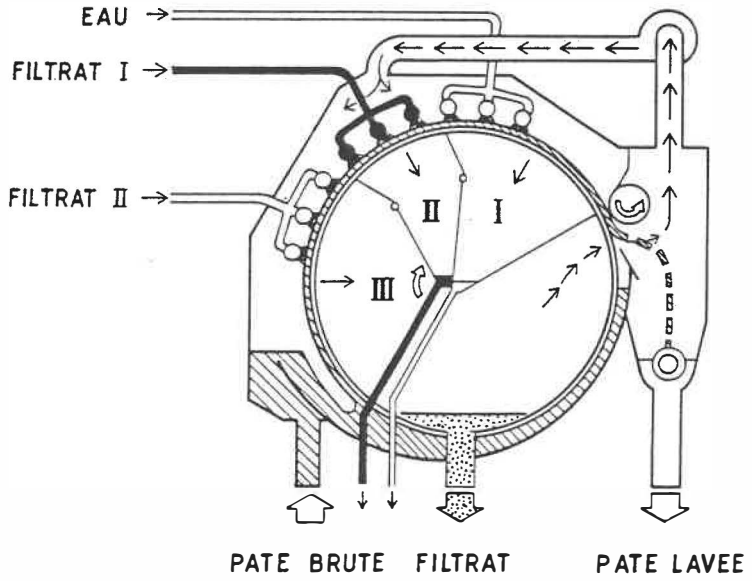


Figure 23. Représentation schématique du lavage par déplacement.

Pour illustrer les principes de lavage, prenons le cas d'un laveur pressurisé. A la figure 24, on retrouve un schéma actuel du laveur pressurisé et un schéma de principes. Cette opération de lavage consiste à faire tourner un cylindre poreux dans un cuvier contenant la pâte diluée. Etant donné qu'il existe une différence de pression entre l'intérieur du cylindre et l'extérieur, il y a une suction et formation d'un gâteau à la surface du cylindre. La pâte est ainsi filtrée et compressée sur le cylindre pour extraire la liqueur usée. La pâte est nettoyée par



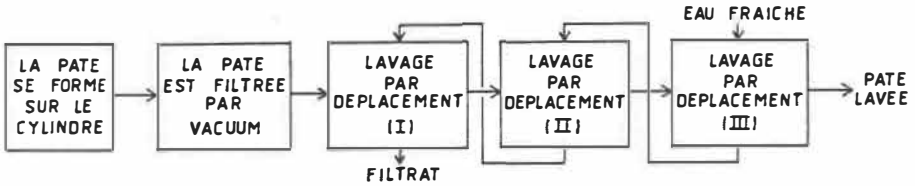


Figure 24. Schéma actuel du laveur pressurisé et du cheminement de la pâte et de la liqueur.

trois stages de douches à contre-courant avant d'être enlevée du cylindre poreux. L'eau fraîche ou l'eau blanche pauvre est appliquée au troisième stage des douches et l'eau blanche du dernier stage est envoyée au deuxième stage de douche. Puis, finalement l'eau blanche collectée lors de la deuxième série de douche alimente la première série de douche. Le deuxième schéma dans la figure 24 représente le cheminement de la pâte et de l'eau blanche dans un laveur pressurisé.

1.5 Réalisation pratique de lavage en usine

La plupart des systèmes de lavage dans le procédé PCM au Québec n'utilise qu'un seul équipement pour l'opération de lavage. Par contre, dans le procédé Kraft, ou la récupération des solides dissous est importante, il n'est pas rare de trouver un système de lavage comportant plusieurs équipements en série. Le lavage à contre-courant est plus souvent utilisé que le lavage co-courant afin de minimiser l'utilisation de l'eau. Un exemple de système à contre-courant est présenté à la figure 25. La pâte

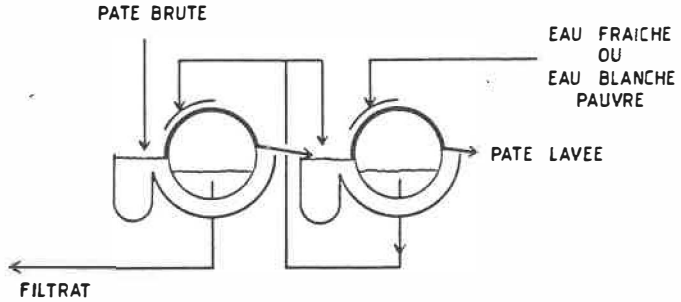


Figure 25. Le lavage à contre-courant.

non-lavée entre dans le premier stage avec le filtrat du deuxième laveur et au deuxième stage, la pâte entre en contact avec l'eau fraîche avant de sortir du système de lavage.

2. Analyse et simulation

2.1 Nomenclature

La nomenclature des termes des équations de l'opération de lavage a été originellement proposée par Nordén en 1965. Il a développé ses équations selon le schéma simplifié d'un laveur comme celui qui est présenté à la figure 26.

Figure 26. Schéma simplifié d'un laveur.

Ce schéma a deux écoulements qui entrent; L_0, l'écoulement de la pâte non-lavée et V_2, l'écoulement de l'eau de dilution. Egalement, il y a deux écoulements qui sortent du laveur; L_1, l'écoulement de la pâte lavée et V_1, l'écoulement du filtrat. Les unités des écoulements sont toutes en tonnes de liqueur par tonnes de pâte séchée

au four produite par jour. Les x_i et les y_i représentent des concentrations de solides dissous ou toutes autres substances se retrouvant dans les écoulements. Les unités de concentrations sont exprimées en kilogramme de solides dissous par tonnes de liqueur. Puis finalement, C_I est la consistance à l'entrée du laveur et C_D est la consistance à la sortie du laveur. La consistance est la concentration de fibres sèches (i.e. séchées au four) dans un échantillon quelconque en pourcentage (voir l'équation 1).

$$C_I \text{ ou } C_D = \frac{\text{tonnes de fibres}}{\text{tonnes de fibres + tonnes d'eau}} \times 100 \qquad (1)$$

2.2 Les équations de performance de l'opération de lavage

Les équations utilisées pour décrire la performance de l'opération de lavage peuvent être divisées en trois catégories, Crotogino et al. (1986):

1) équations basées sur la quantité de liqueur de lavage utilisée,
2) équations basées sur la quantité de soluté extraite,
3) équations basées sur l'efficacité des laveurs.

Equations basées sur la quantité de liqueur de lavage utilisée. Il y a trois équations qui sont généralement employées pour décrire la quantité de liqueur utilisée dans un laveur.

Le facteur de dilution (DF) est la seule équation qui est définie en référence au poids de pâte lavée. L'équation représente la quantité nette d'eau ajoutée durant le lavage, c'est-à-dire le débit d'eau de lavage ajoutée (V_2) moins le débit de liqueur dans la pâte lavée (L_1). Pour un DF=0, ceci implique que la liqueur accompagnant la pâte a été déplacée par une quantité égale d'eau de lavage. Pour un DF négatif, il y a moins de liqueur de lavage pour la liqueur avec la pâte et le contraire est aussi vrai pour un DF positif.

$$DF = V_2 - L_1 \qquad (2)$$

Le rapport d'eau de lavage (R) est défini comme le rapport de l'eau de lavage à l'entrée (V_2) sur la liqueur dans la pâte lavée (L_1). Pour un R=1, ceci implique que la liqueur dans la pâte a été déplacée par une quantité égale d'eau de lavage.

$$R = V_2/L_1 \qquad (3)$$

La troisième équation est le rapport du poids de la liqueur (W). Ce rapport est défini comme le filtrat du laveur (V_1) sur la liqueur accompagnant la pâte non-lavée (L_o).

$$W = V_1/L_o \qquad (4)$$

Quantité de soluté extraite. Il y a deux genres d'équations qu'on retrouve dans cette catégorie; le rendement du lavage (Y) et le rapport de déplacement (DR).

Le rendement du lavage (Y) est la quantité de soluté extraite sur la quantité de soluté à l'entrée du laveur. Cette équation suppose qu'il n'y a pas de solides dissous venant de l'eau de lavage.

$$Y = 1 - \frac{L_1 x_1}{L_o x_o} \qquad (5)$$

Perkins et al. (1954) ont été les premiers à définir le rapport de déplacement (DR). Ce rapport tient compte des solides dissous dans l'eau de lavage. DR est défini comme la différence des solides dissous entre la pâte à l'entrée et à la sortie ($x_o - x_1$) sur la différence maximale des solides dissous à extraire ($x_o - y_2$).

$$DR = \frac{x_o - x_1}{x_o - y_2} \qquad (6)$$

Les équations précédentes sont utilisées pour caractériser la performance d'un laveur ou d'un système de lavage. Cependant, une comparaison entre deux systèmes de lavage utilisant ces équations n'est pas possible à moins que les consistances à l'entrée et à la sortie soient les mêmes. D'où la nécessité de développer une équation plus globale.

Efficacité des laveurs. Il y a plusieurs équations qui existent pour trouver l'efficacité d'un système de lavage. Mais, celle qu'on utilise le plus souvent en simulation est l'équation de Nordén, développée par celui-ci en 1965. Il a appelé son équation "le facteur d'efficacité de

Nordén",(E).

Le facteur d'efficacité de Nordén est défini sur une base de comparaison entre la performance d'un système de lavage réel et celle d'un système de lavage hypothétique se comportant comme des stages en série à contre-courant idéalement mélangés. Chaque stage est parfaitement mélangé et en équilibre avec la liqueur de lavage et la pâte à l'entrée du stage. Par exemple, un filtre à disque qui a un E=4 signifie que le filtre à disque se comporte comme une série de quatre réservoirs idéaux à contre-courant (voir figure 27).

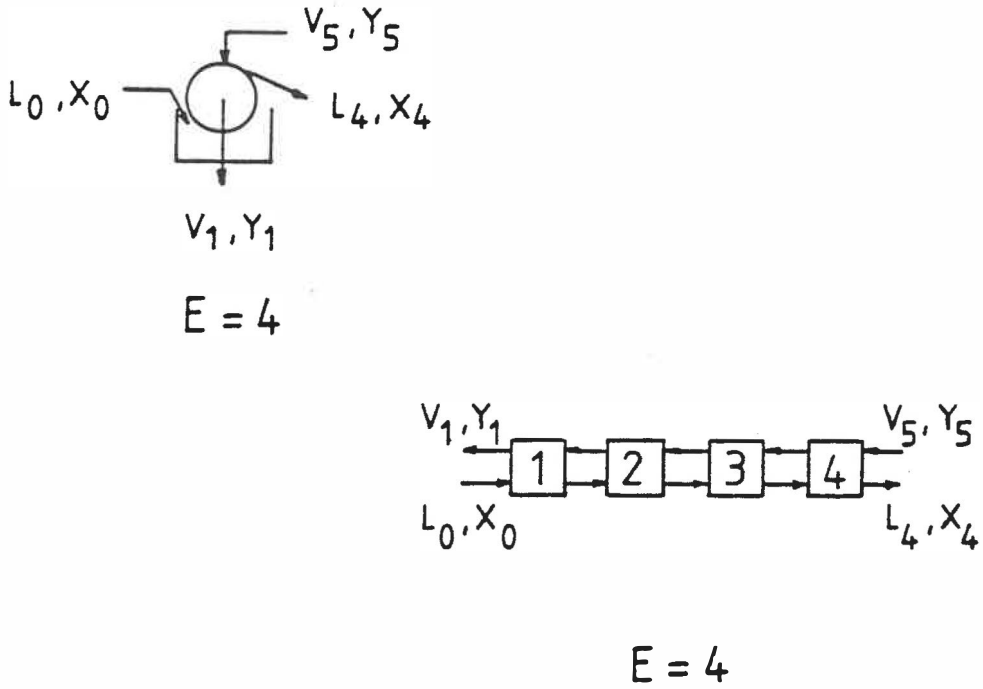


Figure 27. Exemple d'un filtre à disque et son équivalent dans l'équation de Nordén.

La théorie de l'équation de Nordén est

basé sur l'opération de transfert de masse par lixiviation. La figure 28 présente un système de lavage avec "n" stages.

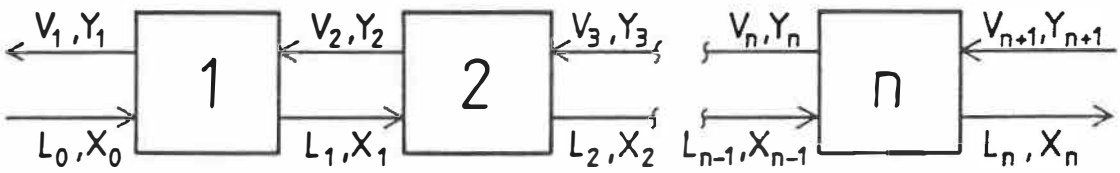


Figure 28. Système de lavage à "n" stages.

Le bilan total de masse du système de ce lavage donne:

$$L_o + V_{n+1} = V_1 + L_n \qquad (7)$$

Et le bilan total sur les solides dissous donne:

$$L_o x_o + V_{n+1} y_{n+1} = V_1 y_1 + L_n x_n \qquad (8)$$

En isolant y_{n+1} de l'équation (8), on obtient:

$$y_{n+1} = \frac{L_n x_n}{V_{n+1}} + \frac{V_1 y_1 - L_o x_o}{V_{n+1}} \qquad (9)$$

En supposant, qu'il y ait équilibre à chaque stage, la courbe d'équilibre serait; y = x. D'autre part, si les débits sont constants dans le procédé (L/V =

constant), la courbe opératoire sera aussi une droite. Donc, le nombre de stages idéaux peut être alors déterminé algébriquement (voir figure 29).

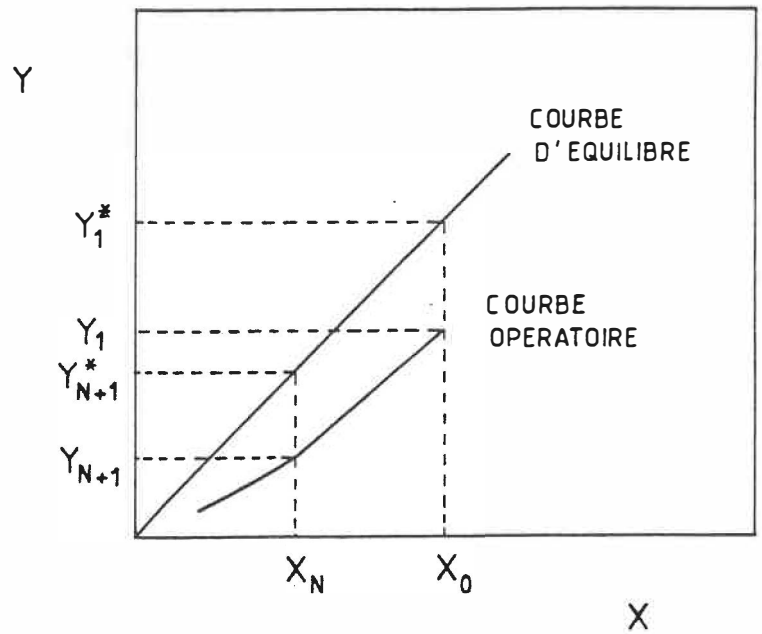


Figure 29. Relation hypothétique entre y et x.

La courbe opératoire a pour équation,

$$y_{n+1} = (L/V)x_n + (Vy_1 - Lx_0)/V \qquad (10)$$

Donc, pour les stages idéaux ($y_n = x_n$),

$$y_{n+1} = (L/V)y_n + y_1 - (L/V)x_0 \qquad (11)$$

Soit $x_0 = y_1^*$,

$$y_{n+1} = (L/V)y_n + y_1 - (L/V)y_1^* \qquad (12)$$

Pour le premier stage, on obtient;

$$y_2 = (L/V + 1)y_1 - (L/V)y_1^* \qquad (13)$$

Pour le deuxième stage, on obtient;

$$y_3 = (1+L/V+L^2/V^2)y_1 - (L/V+L^2/V^2)y_1^* \qquad (14)$$

Donc pour le n^{e} stage;

$$y_{n+1} = (1+L/V+....+L^n/V^n)y_1 - (L/V+.....+L^n/V^n)y_1^* \quad (15)$$

Si on simplifie l'équation;

$$y_{n+1} = \left(\frac{1-(L/V)^{n+1}}{1-(L/V)}\right) y_1 - \frac{L(1-(L/V)^n)}{V(1-(L/V))} y_1^* \quad (16)$$

C'est-à-dire,

$$(L/V)^{n+1}(y_1-y_1^*) = (L/V)(y_{n+1}-y_1^*) + (y_1-y_{n+1}) \quad (17)$$

A partir de la courbe opératoire, on en déduit;

$$Y_{n+1} - Y_1 = (L/V)\ (X_n - X_o) = (L/V)\ (Y_{n+1}^* - Y_1^*) \quad (18)$$

En combinant l'équation (17) et (18);

$$(L/V)^n\ (y_1 - y_1^*) = y_{n+1} - y_{n+1}^* \quad (19)$$

Donc,

$$n = \frac{LOG\ ((y_{n+1}-y_{n+1}^*)/(y_1-y_1^*))}{LOG\ (L/V)} \quad (20)$$

C'est-à-dire,

$$n = \frac{LOG\ ((y_{n+1}-x_n)/(y_1-x_o))}{LOG\ (L/V)} \quad (21)$$

Dans le cas de L/V = 1 et en faisant le même cheminement à partir de l'équation 12, on obtient;

$$n = \frac{y_{n+1} - y_1}{y_1 - x_o} \quad (22)$$

Malheureusement, le courant (L) n'est pas toujours constant tout au long de l'opération de lavage. Alors Nordén propose une modification de la formule précédente (21) en supposant que seul le premier stage de dilu-

tion n'est pas constant ou idéal (voir figure 30).

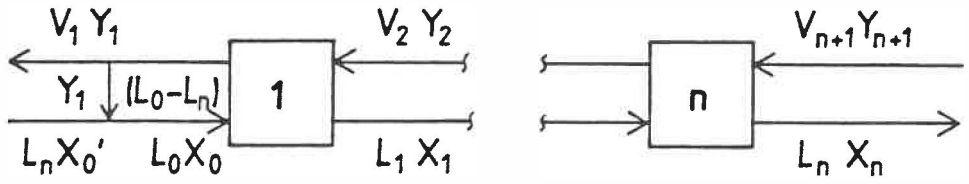


Figure 30. Système de lavage à "n" stages dont le premier stage n'est pas en équilibre.

En utilisant la figure 30, l'équation de Nordén devient:

$$E = \frac{\text{LOG}\ \dfrac{x_o' - y_1}{x_n - y_{n+1}}}{\text{LOG}\ (V_{n+1}/L_n)} \qquad (23)$$

Mais, x_o' ne peut être connu qu'en établissant un bilan de matières à la figure 30.

$$L_n x_o' + (L_o - L_n) y_1 = L_o x_o \qquad (24)$$

En isolant x_o' de l'équation (24) et en l'insérant dans l'équation (23), E devient:

$$E = \frac{\text{LOG}\ \dfrac{L_o\ (x_o - y_1)}{L_n\ (x_n - y_{n+1})}}{\text{LOG}\ \ (V_{n+1}/L_n)} \qquad (25)$$

De même, si $V_{n+1} = L_n$;

$$E = (L_n/L_o)((y_1 - y_{n+1})/(x_o - y_1)) \qquad (26)$$

Si $y_{n+1} = 0$, le rendement du lavage est relié au facteur d'efficacité de Nordén par l'équation

suivante:

$$Y = 1 - ((W-1)/(WR^{E}-1)) \qquad (27)$$

Pour un système de plusieurs stages de lavage, le facteur d'efficacité de Nordén peut être déterminé pour une série de "n" laveurs en déterminant le facteur d'efficacité de chaque laveur. Ils sont reliés par l'équation suivante,

$$E\ LOG(R) = E_1 LOG(R_1) + \ldots\ldots + E_n LOG(R_n) \qquad (28)$$

De même pour Y, $(y_{n+1}=0)$;

$$Y = 1 - ((W-1)/(WR_1^{E1}R_2^{E2}\ldots R_n^{En} - 1)) \qquad (29)$$

Si R=1 l'équation 22 est réduite,

$$E/L = E_1/L_1 + \ldots\ldots + E_n/L_n \qquad (30)$$

Pour un écoulement de pâte constant ($L_1 = L_2 = \ldots = L_n$) la relation peut être réduite encore plus,

$$E = E_1 + E_2 + \ldots\ldots + E_n \qquad (31)$$

Et pour Y ,

$$Y = 1 - ((W-1)/(WR^{(E1+E2+\ldots+En)}-1)) \text{ et } (y_{n+1}=0) \qquad (32)$$

2.3 Facteurs limitant l'efficacité de l'opération de lavage

L'opération de lavage peut être aussi décrite par deux opérations qui ont lieu en même temps. Il y a le lavage qui se réfère à l'enlèvement des solides dissous de la pâte qui se fait en remplaçant la liqueur initiale par une liqueur moins concentrée et, il y a la lixiviation qui se réfère à la sorption et la diffusion des

solides dissous des fibres.

L'efficacité du lavage dans l'opération de lavage par dilution et extraction dépend de la fraction de l'eau extraite durant le pressage. Si l'on suppose que les solides dissous se séparent dans les mêmes proportions que la liqueur, on peut donc exprimer le rendement du lavage (Y) comme suit;

$$Y = 1 - L_1/L_o \qquad (33)$$

En appliquant la définition de la consistance et en isolant L_o et L_1, on obtient;

$$L_o = (100-C_I)/C_I \qquad (34)$$

et $$L_1 = (100-C_D)/C_D \qquad (35)$$

$$Y = \frac{100(C_D-C_I)}{C_D(100-C_I)} \qquad (36)$$

L'équation (36) s'applique seulement dans des conditions idéales. Les déviations de cette équation sont souvent causées par des mélanges non-uniformes, par le recyclage d'eau blanche (filtrat) et par des effets de sorption et de diffusion. De plus, il a été démontré par Rydin (1976) que lorsque la pâte est épaissie à une haute consistance, le filtrat de la presse a une concentration de soluté plus faible que la concentration de la liqueur initiale.

Pour exprimer l'efficacité du lavage par déplacement, il n'existe pas de moyen facile ou simple pour l'estimer. Les déviations des résultats du lavage par dé-

placement sont causées par un mélange à l'interface entre la liqueur usée et la liqueur de lavage. Ce mélange à l'interface peut être résolu par des équations différentielles partielles donnant souvent une solution complexe et demandant beaucoup de mesures expérimentales. D'après Crotogino et al. (1986), on peut atteindre 90 à 95% d'efficacité de lavage par déplacement lorsque le gâteau est bien formé. Cependant, dans les laveurs commerciaux, la formation du gâteau est irrégulière et contient souvent de l'air entraîné. Ces deux facteurs réduisent de beaucoup l'efficacité du lavage.

Ces mêmes auteurs mentionnent que la vitesse de déplacement de la liqueur, l'épaisseur et la consistence du gâteau et la température ont des effets sur l'efficacité du lavage par déplacement. Malheureusement, il y a beaucoup de contradictions dans la littérature quant à l'influence de chaque variable.

La plupart des études expérimentales sur l'efficacité des équipements de lavage a été reliée à l'extraction de l'ion sodium, Hartler et Rydin (1975), Edwards et Rydin (1975) et Trinh et Crotogino (1985). Ces recherches ont conclu que l'extraction de l'ion sodium dépendait de la présence de l'ion sodium et des autres cations dans la liqueur de lavage. Le pH de la liqueur de lavage, le degrée de délignification de la pâte, la tem-

pérature et le temps de lavage affectent aussi l'extraction de l'ion sodium. Le taux de diffusion de l'ion sodium est très rapide et il n'est pas un facteur limitant pour l'opération de lavage. Mais, en ce qui concerne les matières organiques, comme la lignine et les acides gras et résineux, le taux de diffusion est beaucoup plus faible. Dû à cette différence de diffusion, le rapport entre la quantité d'ions sodium sur la quantité de matières organiques varie constamment durant la mise en pâte. Par conséquent, la variation de ce rapport augmente la difficulté de prédiction de l'efficacité des équipements de lavage des matières organiques.

Wearing et al. (1985b) ont étudié le comportement des solides organiques (SO) dissous dans une pâte thermo-mécanique (PTM) diluée. D'après les auteurs, le phénomène de la dissolution des SO peut être décrit par une équation de sorption de type Langmuir. De plus, une faible consistance aurait un effet bénéfique sur la dissolution des SO. D'après Bjorklund Jansson et al. (1985), le plus important facteur affectant la dissolution des SO serait la force ionique de la phase liquide. Plus la force ionique est grande, moins il y a de SO dissous dans la phase liquide. De plus, ils ont démontré que la température avait une influence faible mais positive sur la dissolution des SO. Le temps de contact entre les fibres et la liqueur

de lavage n'aurait pas d'effet et le rendement du lavage serait le même après 2 minutes qu'après 24 heures. Ce qui veut dire que la diffusion des SO des fibres n'est pas un facteur limitant. Comme on peut le constater il y a beaucoup de contradictions dans la littérature.

Il n'y a pas de moyen facile pour tenir compte de l'effet de sorption dans le calcul du rendement du lavage. Seule une approche itérative peut résoudre le calcul en utilisant les équations de base de lavage démontrées dans la section 2.2 et les courbes de sorption trouvées par Crotogino et al. (1986) et Wearing et al. (1985b).

2.4 Simulation de l'opération de lavage

Les équations de lavage de base et les concepts expliqués à la section 2.2 pour l'évaluation de l'efficacité de l'opération de lavage ne sont pas complexes, mais pourrait être très compliquées si nous avions un système de lavage à multi-stage. Pour nous aider à résoudre un problème de lavage de ce type, il existe plusieurs programmes modulaires sur le marché (GEMS, MASSBAL et PAPMOD) et la plupart utilisent, pour module d'opération de lavage, l'équation du facteur d'efficacité de Nordén. Le facteur d'efficacité de Nordén est habituellement utilisé pour simuler les laveurs pressurisés ou tout autre équipement du même genre. En ce qui concerne les presses à

vis ou les épaississeurs, l'extraction des résines de la pâte est calculée de manière très différente. Ce module suppose que les SO se séparent dans les mêmes proportions que la phase liquide. Donc, on fait l'hypothèse que la consistance à l'entrée et à la sortie soient les seuls facteurs importants. Les hypothèses utilisées pour ce genre de module sont: le phénomène de sorption est négligé, le rendement du lavage est identique pour les matières inorganiques qu'organiques et le rendement du lavage n'est pas affecté par la qualité de la pâte ainsi que l'écart des conditions testées du raffineur, Bouchard et al. (1983).

3. Extraction de la résine de la pâte

Un certain nombre de modèles de l'opération de lavage a été proposé pour l'extraction des résines de la pâte. Les plus importants sont: le modèle du rapport de déplacement développé par Perkins et al. (1954) qui ont été les premiers à publier un modèle. Il est à noter que ce modèle de Perkins a été initialement développé pour les solides inorganiques (ions sodium) dans la pâte Kraft et non pour les matières organiques. Puis, Nordén (1965) a suivi avec son modèle du facteur d'efficacité. Le modèle de Nordén est considéré le meilleur jusqu'à présent, sur la prédiction de la performance d'un système de lavage. Récemment, Assarsson et al. (1982) ont observé que le mécanisme d'extraction des résines était une combinaison de traite-

ments mécaniques et chimiques. Cette nouvelle méthode comprend une presse à vis suivie d'une machine possédant une paire de vis dont leurs filages sont interconnectés. On a donné le nom de "FROTAPULPER" à cette nouvelle machine. La pâte est épaissie dans la presse à vis et traitée dans le "FROTAPULPER" avec une certaine quantité d'hydroxyde de sodium. En combinant les traitements chimiques et mécaniques, ils ont été capable de contrôler l'efficacité d'extraction des résines en variant l'entrée d'énergie à la machine "FROTAPULPER". Le traitement mécanique s'est avéré nécessaire pour aller chercher le restant des résines emprisonnées dans les cellules de parenchymes. Cet énoncé est aussi soutenu par Lunnaba (1985). D'après Bjorklund Jansson et al. (1985) et Kommonen (1968), le facteur le plus important pour une bonne extraction des résines de la pâte est d'obtenir une haute consistance à la sortie de l'opération de lavage avec possiblement une action mécanique sur les cellules de parenchymes.

Une autre façon d'obtenir le rendement d'un système de lavage pour l'extraction des résines a été introduite par Bergman et Edwards (1986). Ils ont dérivé une équation de sorption de type Langmuir en utilisant les mesures expérimentales d'Allen et Maine (1978). Avec cette équation, ils ont simulé la séparation des résines entre le filtrat et la pâte lavée et ont obtenu de bons résultats.

4. Conclusion

La protection de l'environnement est un sujet très important depuis quelques années. C'est ainsi que les gouvernements provinciaux et fédéraux ont établi et défini des lois très strictes sur la pollution des eaux et de l'air en ce qui a trait aux industries de pâtes et papiers. Egalement, la demande d'un meilleur papier sur le marché a forcé les compagnies de pâtes et papiers a améliorer leurs produits. Une façon d'améliorer les propriétés du papier est d'abaisser le niveau de la quantité de résines pouvant se faufiler avec la pâte jusqu'à la machine de papier. Pour diminuer la concentration de résines, il faut un système de lavage efficace et une amélioration de la stratégie du circuit d'eau blanche. Le développement d'un modèle statistique de simulation d'extraction des résines dans une presse est fort avantageux parce qu'il permet de maximiser la performance d'une presse et peut-être même de développer un mécanisme d'extraction des résines. Ce modèle statistique aura aussi des effets importants sur la simulation de l'opération de lavage et plus particulièrement au niveau de la répartition des résines entre le filtrat et la pâte lavée à la sortie de la presse.

Dans le prochain chapitre, il sera question des méthodes et des analyses expérimentales de mon projet de maîtrise. Le chapitre V sera la présentation des

résultats et la discussion de ceux-ci. Et finalement, la conclusion et quelques recommendations découlant de mon projet termineront l'étude présente.

CHAPITRE IV - ETUDE EN LABORATOIRE

1. Design expérimental de l'opération de lavage

Puisqu'il y a très peu d'informations connues sur l'extraction des résines de la pâte et le genre d'équation recherché, on a voulu étudier la relation conformément à une équation générale du second degré de la forme suivante:

$$Y = b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_4X_4 \quad \text{(termes linéaires)}$$

$$+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2+b_{33}X_3^2+b_{44}X_4^2 \quad \text{(termes quadratiques)}$$

$$+b_{12}X_1X_2+b_{13}X_1X_3+b_{14}X_1X_4+b_{23}X_2X_3 \quad \text{(termes interactifs)}$$

$$+b_{24}X_2X_4+b_{34}X_3X_4$$

où:

Y= réponse du système (% d'extraction des résines)
X_1= consistance à l'entrée (%)
X_2= pH (-)
X_3= pression (kPa)
X_4= température (°C)
b_{ij}= coefficients constants déterminant l'effet des termes

Une équation sera développée grâce à un lissage des points expérimentaux pour permettre de juger la validité au point de vue statistique des coefficients b_{ij} et de donner une bonne indication des forces réagissantes dans l'opération de lavage.

Les coefficients des termes quadratiques donneront des informations sur l'existence des effets curvilignes en fonction du traitement des facteurs et les termes de produits croisés révèleront s'il y a ou non des

effets d'interaction, par exemple; est-ce que la relation entre les matières extractibles et la pression change si on modifie la température ? Finalement, les résultats pourront être résumés en présentant des figures.

Puisqu'il est nécessaire d'avoir un grand nombre d'expériences pour le design factoriel, on a opté pour un design orthogonal central composite (DOCC) pour l'étude du lavage, Cornell (1984). L'avantage du DOCC est la possibilité d'avoir des résultats expérimentaux avec relativement peu d'essais et ceci couvrant l'aire expérimentale recherchée, Koller (1986).

Un plan factoriel avec quatre variables à trois niveaux demanderait 3^4 ou 81 essais minimum. Pour ce qui est du DOCC, avec les mêmes variables couvrant la même aire expérimentale, on aurait besoin d'un minimum de 25 essais. Le DOCC avec k variables est formé de deux parties: une première partie (2^k) qui forme le cube et d'où les effets linéaires et d'interactions peuvent être estimés et une deuxième partie qui est superposée sur le cube avec un centre et (2k) points se situant à l'extérieur du cube, ce qui donne les informations nécessaires pour l'estimation des effets curvilignes.

La figure 31 est une illustration simple du design expérimental. (A noter que la figure 31 est un design à trois variables et non à quatre. Ceci est dû à

l'impossibilité de dessiner une quatrième dimension au cube).

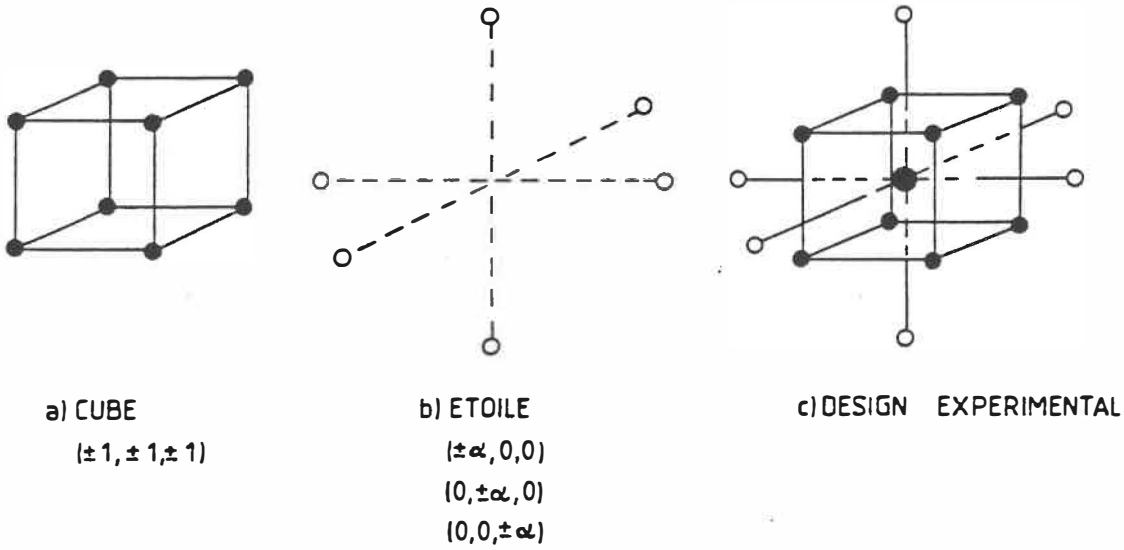


Figure 31. Design expérimental à 3 variables.

Les sommets du cube représentent huit traitements (2^3) combinaisons du design. Dans notre cas, nous avons un hypercube, c'est-à-dire qu'il y a quatre dimensions consistant 2^4 ou 16 points. Le design comprend huit autres points qui représentent les axes de l'étoile, (2 points par axe) et le centre qui représente le 25e essai. Les différents niveaux de chaque variable sont présentés dans le tableau 14.

niveau du design:	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$	Valeur de α
Consistance à l'entrée (%):	4	5	7	9	10	1.5
pH (-):	4	5	7	9	10	1.5
Pression (kPa):	103	172	379	586	655	1.33
Température (°C):	30	35	50	65	70	1.33

Tableau 14 . Niveaux considérés dans le plan expérimental.

Les conditions sont montrées avec des valeurs d'échelle codées. Le zéro représente l'origine ou le centre du cube. La distance de l'origine aux arêtes du cube représente une unité, et les pointes de l'étoile sont à une distance "α" du centre du cube. Le DOCC standard indique que la distance "α" doit être exactement à $\pm$ 1.414 ($2^{0.5}$) unités de l'origine. On remarque que nous n'avons pas adhéré exactement à cette consigne, mais de toutes façons, les déviations étant faibles, ne devraient pas affecter l'analyse, Koller (1986). On pourra appeler ceci un design modifié orthogonal central composite (DMOCC).

Quoique le plan expérimental n'utilise que 25 essais, il est important de faire des doubles pour avoir une estimation de l'erreur expérimentale. Il sera important de comparer cette erreur expérimentale avec l'erreur standard obtenue avec le lissage des points. Ceci pourra donner une bonne idée de la véracité du modèle du deuxième degré. Si l'erreur standard devenait plus grande que l'erreur expérimentale, on obtiendrait un lissage pauvre des points expérimentaux. On serait obligés de considérer un autre modèle pour les données. De plus, pour estimer l'erreur expérimental, on a choisit de faire six doubles (un au centre et les autres sont choisis au hasard). Le tableau 15 liste toutes les conditions de l'expérience.

	Consistance à l'entrée,%	pH,-	Pression,kPa	Température,°C
Points du "cube":				
#1	5	5	172	35
#2	5	5	172	65
#3	5	5	586	35
#4	5	5	586	65
#5	5	9	172	35
#6	5	9	172	65
#7	5	9	586	35
#8	5	9	586	65
#9	9	5	172	35
#10	9	5	172	65
#11	9	5	586	35
#12	9	5	586	65
#13	9	9	172	35
#14	9	9	172	65
#15	9	9	586	35
#16	9	9	586	65
Points de "l'étoile":				
#17	4	7	379	50
#18	10	7	379	50
#19	7	4	379	50
#20	7	10	379	50
#21	7	7	103	50
#22	7	7	655	50
#23	7	7	379	30
#24	7	7	379	70
Centre:				
#25	7	7	379	50
Doubles:				
#26	7	7	379	50
#27	10	7	379	50
#28	7	7	103	50
#29	5	9	586	35
#20	5	5	586	65
#31	9	9	172	35

Tableau 15. Conditions des expériences.

Le programme expérimental sera fait en 2 étapes. La première étape consiste en une analyse de la variance des 16 premiers résultats ce qui indiquera ou non si le choix initial des niveaux de variables est bon. Autrement dit, les expériences commenceront par les sommets du cube. La deuxième étape du design donnera toute l'information nécessaire pour estimer la courbure des effets (termes quadratiques) et l'erreur expérimentale. Dans chaque étape, il faudra exécuter les expériences dans un ordre aléatoire pour éliminer les effets de biais expérimentaux.

2. Méthode d'analyse statistique

Les données générées par les expériences de lavage seront traitées avec un programme de régression à multiples variables développer par l'ICRPP. La méthode utilisée par le programme consiste en une élimination progressive des variables explicatives mieux connues sous le nom de "Backward elimination procedure", Draper et Smith (1981) et Baillargeon et Rainville (1979). Cette méthode commence par inclure toutes les variables explicatives (n) dans l'équation de régression et évalue la contribution marginale de chaque variable explicative. Cette contribution marginale est déterminée par l'application du test de Student sur chaque variable. La variable ayant la plus petite valeur de t est alors identifiée et retranchée de

l'équation initiale. Une fois la variable retranchée, l'équation de régression (comportant n-1 variables explicatives) est recalculée et la contribution marginale de chaque variable est à nouveau évaluée. La procédure d'élimination se termine lorsqu'aucune variable explicative ne peut-être retranchée de l'équation de régression.

Un avantage de cette méthode ce qu'elle permet d'évaluer la contribution marginale d'une variable explicative qui aurait été retranchée dans l'équation de régression à des étapes précédentes. Ceci permet d'évaluer l'apport de chaque variable explicative comme si elle était la toute dernière à être introduite dans l'équation. De plus le programme calcule à chaque étape la valeur (b_{ij}), l'estimation de l'écart-type (SE) et la valeur de t de chaque coefficient. La matrice de corrélation des variables explicatives, l'écart-type de la distribution de la variable expliquée (σ), les degrées de liberté (dl) et le coefficient de détermination (r^2) y sont également calculés.

3. Procédure expérimentale

3.1 Introduction

Le développement du modèle d'extraction de la résine de la pâte de l'opération de lavage nécessite l'utilisation d'une pâte qui ne contient pas d'eau blanche recyclée. Ceci sert à empêcher de fausser le pourcentage d'extraction de la résine de la pâte durant les expériences

de lavage. L'utilisation d'une pâte fabriquée en usine n'est pas possible dû à ce haut taux de recirculation d'eau blanche. En fabricant la pâte à l'usine pilote de l'ICRPP, on pourrait éviter la contamination de la pâte par l'eau blanche recyclée. Finalement, on a opté pour une combinaison des deux options, c'est-à-dire que la pâte serait fabriquée à l'usine pilote de l'ICRPP mais en simulant l'étape de la cuisson d'une usine choisie préalablement. Ceci, dans le but de comparer les résultats en laboratoire et en usine. Sur les quatre types de PCM possible élaboré à l'annexe A, on a retenu le procédé PSTHR. La raison de ce choix a été basé sur le pH de la cuisson qui est légèrement acide.

3.2 Fabrication de la pâte

3.2.1 Préparation de la liqueur de cuisson

La liqueur de cuisson a été préparée en ajoutant du métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$) à un réservoir contenant environ 200 litres d'eau.

$$Na_2S_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + 2HSO_3^-$$

Le tout a été mélangé pendant une période de 20 minutes à la température ambiante. On a mesuré le pH et la concentration totale et libre du SO_2. Mais pour adhérer aux conditions du procédé PSTHR, il a fallu ajouter une certaine quantité de solution concentrée d'hydroxyde de

sodium dans la liqueur pour atteindre un pH de 6. L'analyse de la liqueur a été faite selon la méthode standardisée préconisée par l'ACPPP*, Section J-1, ACPPP (1986). Les caractéristiques finales de la liqueur sont présentées au tableau 16. Puis finalement, la liqueur a été entreposée dans un accumulateur.

pH = 6.0
SO_2 total = 3.8 %
SO_2 libre = 1.8 %

Tableau 16. Caractéristiques de la liqueur de cuisson.

3.2.2 Cuisson des copeaux

Le lessiveur utilisé a un volume de 0.057 m^3 (2 pi^3) et peut contenir jusqu'à cinq kilogrammes de copeaux de bois. Pour l'expérience de cuisson, on a utilisé des copeaux d'épinette noire (Picea mariana) écorcés vieux de 2 ans qui ont été gardés dans une chambre froide entre 4 et 10 °C. Etant donné la petite taille du lessiveur, il a été nécessaire de faire six cuissons aux mêmes conditions du procédé PSTHR pour ainsi donner une quantité raisonnable de pâte pour l'étude expérimentale de lavage. Les paramètres de la cuisson sont présentés au tableau 17.

Initialement, les copeaux sont préchauffés avec de la vapeur à une pression de 140 kPa pendant une dizaine de minutes.

(*: Association Canadienne des Producteurs de Pâtes et Papiers.)

Type de copeaux écorcés	Epinette Noire
Age des copeaux	2 ans
Rapport liquide/copeaux	5:1
Concentration de Na_2SO_3	90 g/l
Temps de montée de la température	120 minutes
Temps à la température visée	20 à 25 minutes
Température visée	160 °C
Rendement de la cuisson	89.4 % ± .3 % (moyenne sur les six cuissons).

Tableau 17. Conditions de la cuisson des copeaux.

L'opération terminée, la vapeur et l'eau sont purgées avant de commencer la cuisson. On remplit le lessiveur de la liqueur de cuisson venant de l'accumulateur dans un rapport de 5:1 avec les copeaux. Ce rapport de 5 pour 1 est nécessaire pour couvrir de liqueur les copeaux dans le réacteur et ainsi obtenir une cuisson plus uniforme.

Ceci terminé, une pompe est mise en marche pour faire circuler la liqueur de cuisson dans un échangeur où elle est chauffée à la vapeur surchauffée. Un schéma de la circulation de la liqueur de cuisson du lessiveur est présenté à la figure 32. Les figures 33 et 34 présentent la progression typique d'une cuisson dans le lessiveur à l'usine pilote de l'Institut (ICRPP).

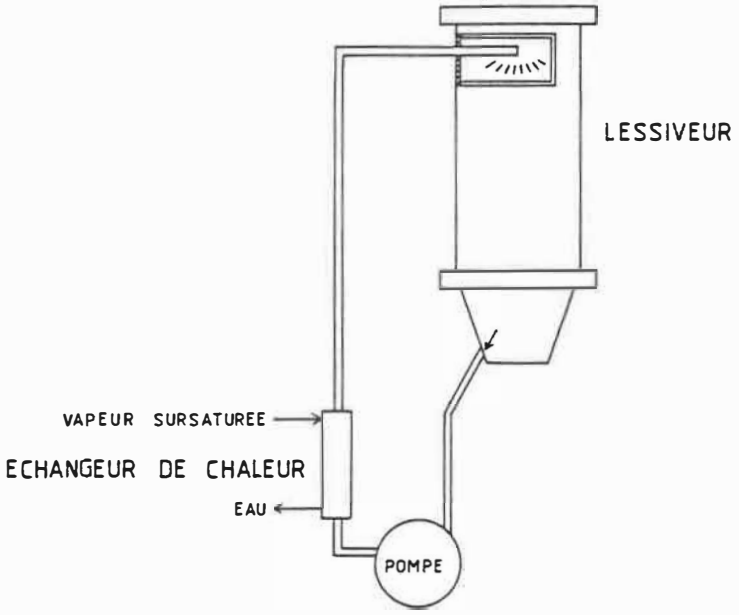


Figure 32. Schéma de circulation de la liqueur de cuisson dans le lessiveur.

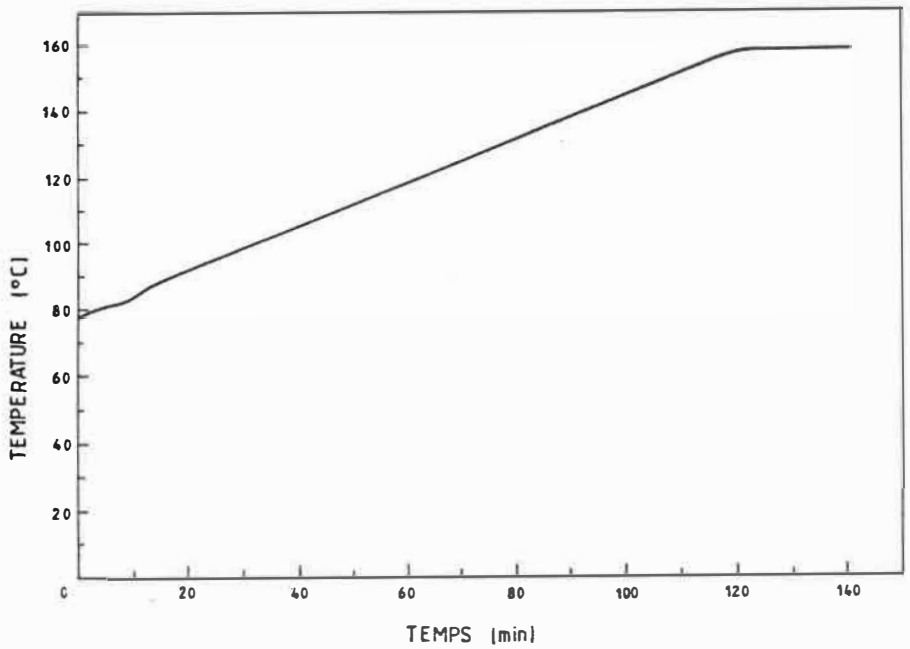


Figure 33. La température en fonction du temps de lessivage.

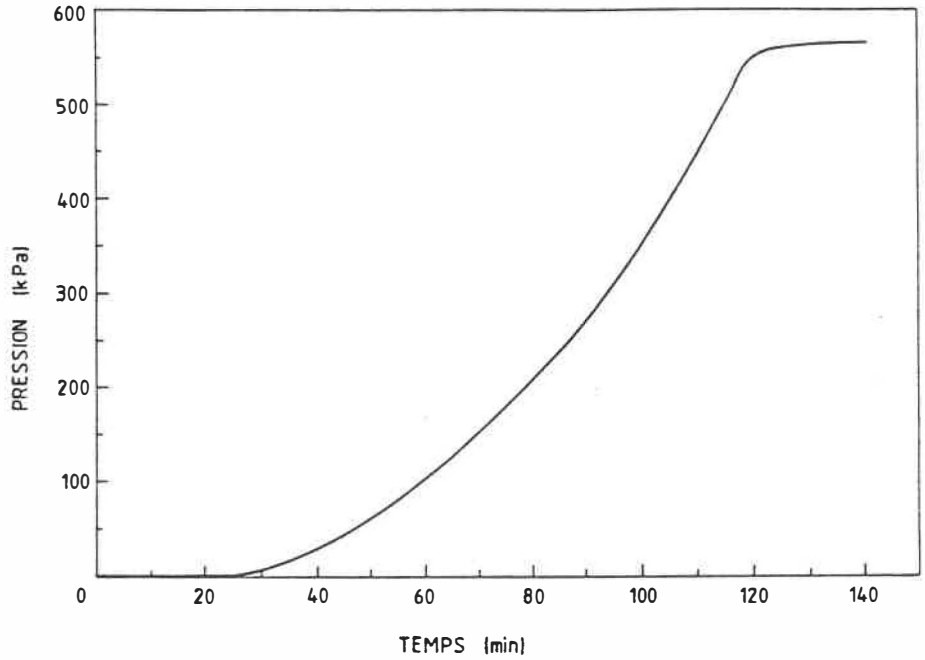


Figure 34. La pression en fonction du temps de lessivage.

3.2.3 Raffinage des copeaux

Les copeaux sont égouttés et lavés superficiellement avant d'être raffinés. Le raffinage de la pâte se fait grâce à deux disques rotatifs à mouvement contraire. La surface de ces disques est très rugueuses de façon à déchiqueter les copeaux efficacement. Le raffineur utilisé pour l'expérience est un BAUER 400 à décharge atmosphérique. L'indice d'égouttage visé était de 700 ml IESC (indice d'égouttage standard canadien). Les copeaux cuits des six cuissons ont été mélangées et raffinées en une seule opération. Les caractéristiques de la pâte et du raffineur sont données aux tableaux 18 et 19 respectivement. Le schéma du procédé est présenté à la figure 35.

Consistance de la pâte:	33.55 %
Indice d'égouttage:	770 ml IESC
pH de la pâte:	3.4 ± 0.3
Energie du raffinage:	0.852 MJ/kg
Rejets:	43.5 %
Quantité de résines:	5.46 ± 0.11 mg/g de pâte séchée au four (psf)

Tableau 18. Caractéristiques de la pâte préparée.

Les procédures pour les caractéristiques de la pâte sont expliquées dans le Manuel des Méthodes d'Essai Normalisées par l'ACPPP (1986). La procédure de l'extraction des résines des échantillons est décrite à la section 2.4.

Raffineur à pression atmosphérique et à doubles plaques.

Modèle	=	BAUER 400
Diamètre des plaques	=	91.4 cm (36 pouces)
Plaques utilisées	=	modèle 36104, Nihard (alliage nickel-fer).

Tableau 19. Caractéristiques du raffineur utilisé.

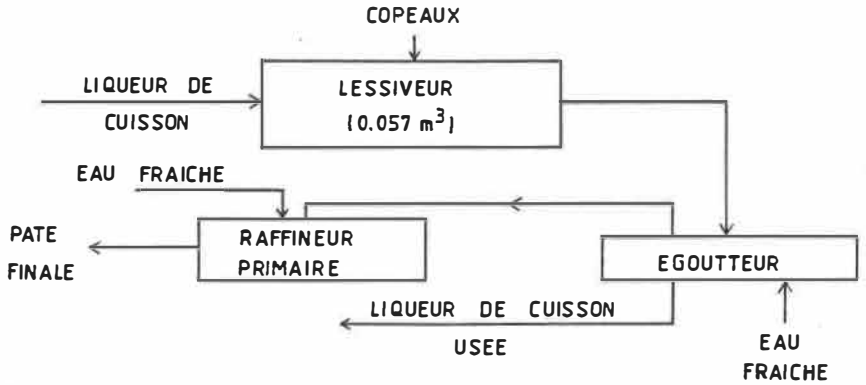


Figure 35. Schéma du procédé pour la fabrication de la pâte.

3.3 Expérience de lavage de la pâte

L'objectif principal de l'expérience de lavage est de déterminer l'efficacité d'extraction des matières extractibles se retrouvant dans la pâte avant et après le lavage en fonction de la consistance à l'entrée, du pH, de la température et de la pression.

La procédure a été la même pour toutes les expériences de lavage. Un échantillon de 60 grammes de pâte a été introduit dans un bécher et les conditions demandées par l'expérience ont été appliquées. Ceci comprend:

1) ajuster la consistance en ajoutant de l'eau distillée,
2) ajuster le pH en ajoutant de l'hydroxyde de sodium,
3) ajuster la température de l'échantillon en plongeant le bécher dans un bain-marie jusqu'à la température voulue. Ceci était nécessaire pour garder une température uniforme dans le bécher.

Une fois les trois conditions remplies, on introduit l'échantillon dans une presse à piston de laboratoire et on y applique la pression demandée par le design de l'expérience.

Cette presse de laboratoire est de forme cylindrique verticale surmonté d'un piston pouvant être actionné par la décharge d'un réservoir d'air comprimé. L'extraction de la liqueur arrête lorsque la pression intérieur du cylindre est égale à la pression appliquée. A

noter que la température de l'échantillon est maintenue dans la presse par l'intermédiaire d'un thermostat. La presse de laboratoire a une capacité maximale d'un litre et un diamètre intérieur de 88 mm. Le tamis utilisé avec la presse est fabriqué en acier inoxydable avec des ouvertures de 0.74 mm (200 mesh). Un diagramme de la presse de laboratoire est présentée à la figure 36.

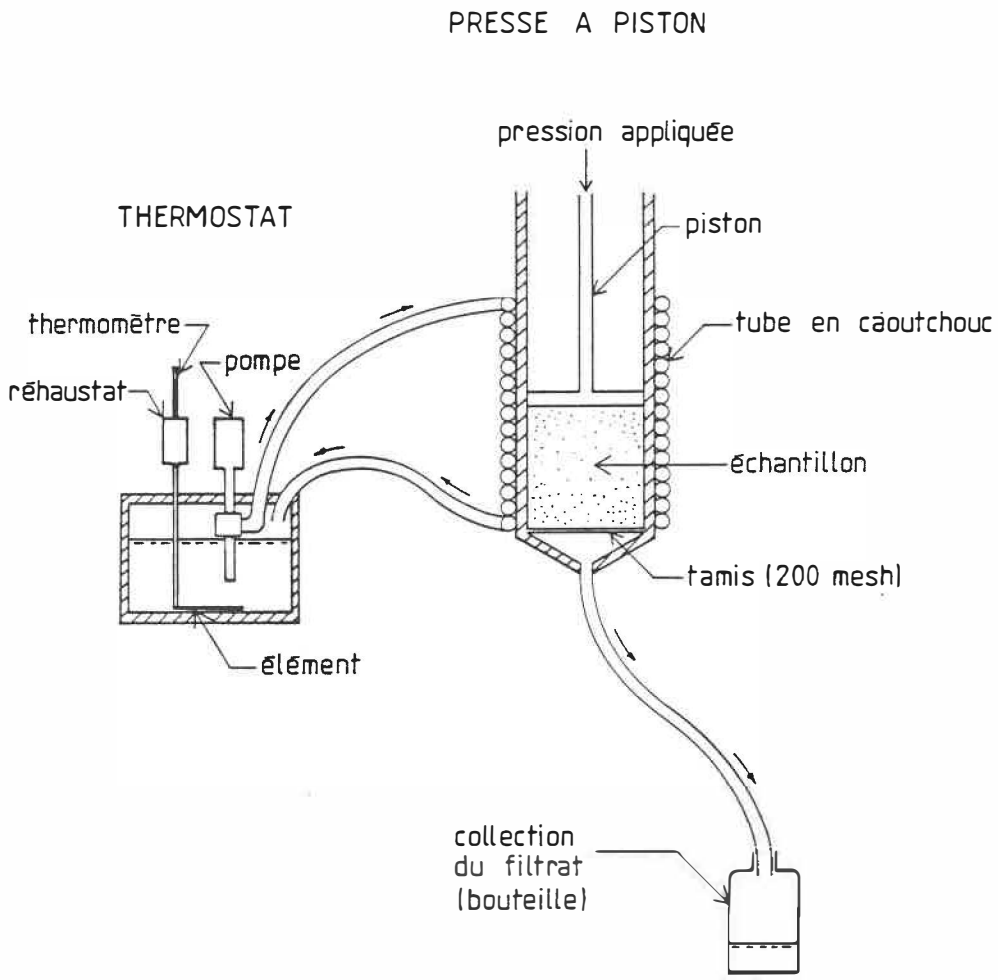


Figure 36. La presse à piston de laboratoire.

3.4 Analyse des échantillons

La procédure de l'analyse des échantillons a été mise au point à l'ICRPP. Ce procédé appelé HAM (Hexane-Acétone-Méthanol) extrait efficacement les résines de la pâte et de la liqueur, Wearing (1986) et Ouchi (1986). Cette extraction liquide-liquide est effectuée par la combinaison de trois solvants mentionnés ci-haut. La première étape est l'ajout du mélange méthanol-acétone (1:4) à l'échantillon. Le mélange méthanol-acétone est utilisé comme prévention à l'égard des émulsions. Les ME sont extraites avec l'hexane. Toutes les analyses des échantillons (pâte ou liqueur) ont été répétées pour s'assurer de la précision des résultats. L'organigramme de la manipulation est donné à la figure 37. Les détails de la procédure de l'extraction sont présentés à l'annexe B. La présentation des résultats des expériences de lavage et la discussion de ces résultats se trouvent dans le prochain chapitre.

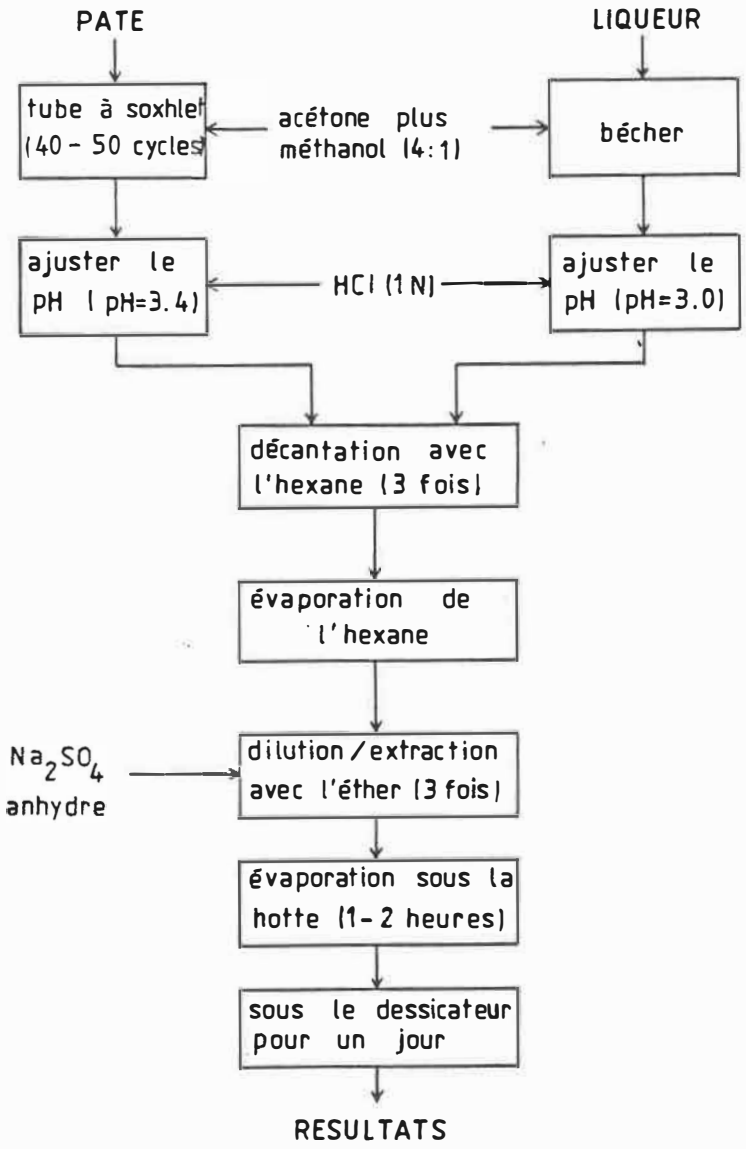


Figure 37. Schéma de la procédure de l'analyse.

CHAPITRE V - RESULTATS ET DISCUSSION

1. Résultats en laboratoire

Les données brutes des résultats sont présentées sous forme de tableaux à l'annexe C. Le tableau C1 donne la concentration des ME dans les copeaux avant l'opération de cuisson et avant l'opération de lavage. On observe une extraction des ME de l'ordre de 11% entre le début de la cuisson et le début de l'opération de lavage. Le tableau C2 présente les concentrations des ME dans la pâte pressée et dans le filtrat pour toutes les expériences de lavage. Finalement, le tableau C3 concerne les bilans de matières des ME autour de la presse de laboratoire pour chaque pressage. Lorsque les bilans de matières des ME ne fermaient pas à 10% près, l'expérience était rejetée et répétée. Malheureusement, dans quelques cas, ces expériences n'ont pas pu être refaites (voir tableau C3). Le calcul en pourcentage de l'efficacité d'extraction de la résine de la pâte (Y) peut être ensuite effectué. Ce paramètre (Y) est définie comme suit:

$$Y = 1 - \frac{\text{la quantité de ME à la sortie de la presse}}{\text{la quantité de ME à l'entrée de la presse}}$$

Les résultats des expériences de lavage en laboratoire sont présentés au tableau 20.

NUMERO	CONSISTANCE A L'ENTREE,%	PH	PRESSION ,kPa	CONSISTANCE A LA SORTIE,%	TEMPERATURE ,°C	EXTRACTION ,%
1	5	5	172	28.1	35	19.0
2	5	5	172	30.7	65	17.0
3	5	5	586	42.3	35	17.8
4	5	5	586	41.1	65	25.9
5	5	9	172	29.1	35	32.4
6	5	9	172	31.2	65	39.6
7	5	9	586	41.2	35	40.7
8	5	9	586	45.2	65	40.0
9	9	5	172	28.6	35	14.8
10	9	5	172	29.3	65	21.0
11	9	5	586	39.0	35	14.1
12	9	5	586	41.6	65	11.2
13	9	9	172	27.3	35	28.6
14	9	9	172	31.1	65	30.8
15	9	9	586	40.6	35	32.0
16	9	9	586	45.4	65	42.5
17	4	7	379	37.3	50	37.2
18	10	7	379	35.9	50	28.9
19	7	4	379	36.5	50	14.4
20	7	10	379	38.4	50	36.7
21	7	7	103	26.0	50	20.3
22	7	7	655	40.7	50	23.8
23	7	7	379	35.7	30	33.9
24	7	7	379	35.9	70	31.4
25	7	7	379	37.1	50	31.5
26	7	7	379	37.1	50	30.7
27	10	7	379	40.0	50	21.9
28	7	7	103	26.2	50	21.8
29	5	9	586	41.0	35	40.2
30	5	5	586	41.9	65	23.1
31	9	9	172	34.9	35	34.9

Tableau 20. Résultats des 31 pressages en laboratoire.

2. Analyse des résultats en laboratoire

2.1 extraction de la résine de la pâte

Les résultats des données du cube du design modifié orthogonal central composite (DMOCC) sont illustrées aux figures 38 et 39. En ce qui concerne l'étoile et le centre du DMOCC, ils sont présentés aux

figures 40, 41, 42 et 43.

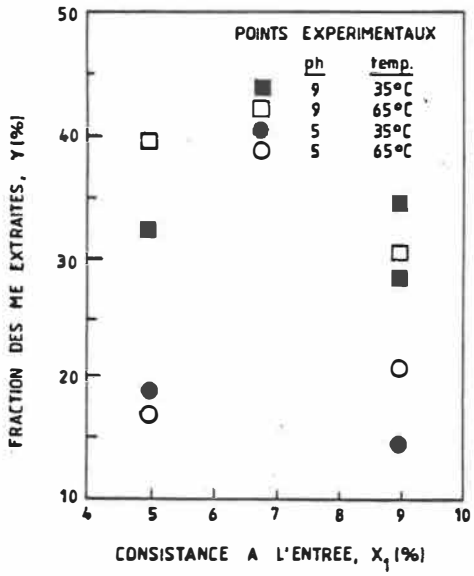


Figure 38. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à l'entrée, du pH et de la température à une pression de 172 kPa.

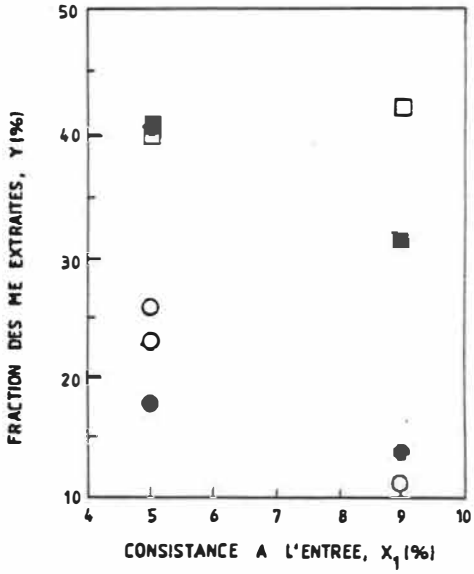


Figure 39. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à l'entrée, du pH et de la température à une pression de 586 kPa. (Même légende que la figure 38).

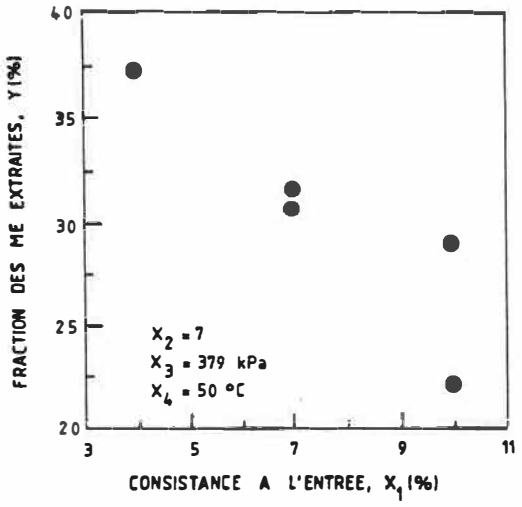


Figure 40. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à l'entrée.

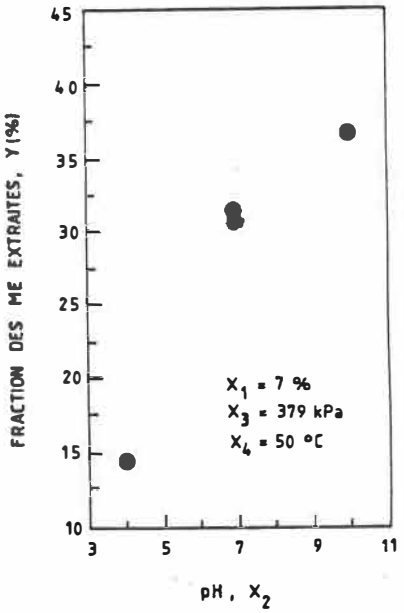


Figure 41. La fraction de ME extraite en fonction du pH.

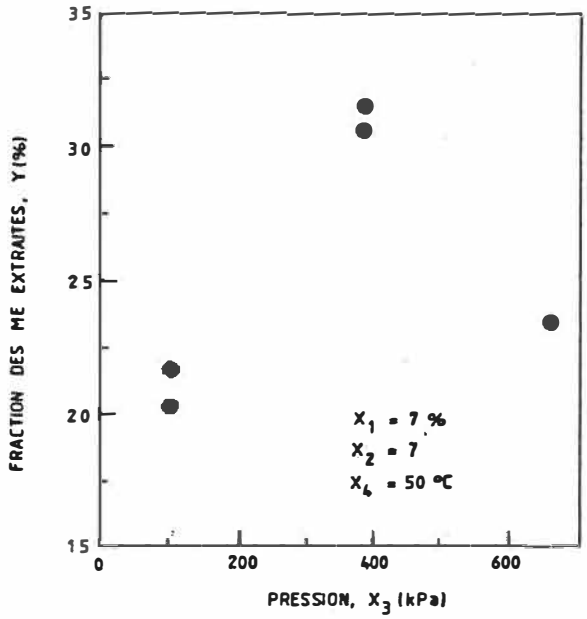


Figure 42. La fraction de ME extraite en fonction de la pression.

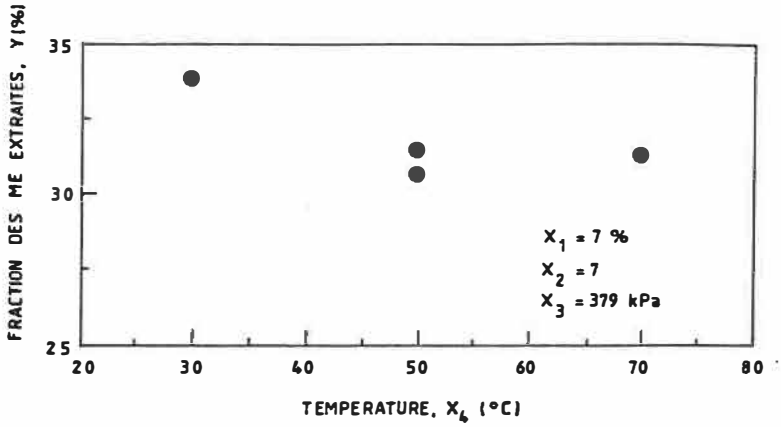


Figure 43. La fraction de ME extraite en fonction de la température.

2.1.1 Effet de la consistance

L'effet de la consistance à l'entrée peut être observé aux figures 38, 39 et 40. L'efficacité de l'extraction des ME augmente avec une diminution de la consistance à l'entrée et ceci peut être observé aux trois niveaux de conditions du design. Ce résultat était anticipé parce que plus la dilution des échantillons est grande plus les ME ont la possibilité d'être diffusées à l'extérieur des fibres. Récemment, Kappel et al. (1987) sont arrivés aux mêmes conclusions.

Une autre façon de voir l'effet de la consistance à l'entrée est de couplé les expériences ayant trois variables sur quatre identiques deux par deux. De cette façon, on peut évaluer l'effet du paramètre sur l'extraction des ME. Au tableau 21, lorsqu'on observe une augmentation de la consistance à l'entrée, il y a une baisse de la fraction des ME extraite dans huit cas sur dix.

EXPERIENCES	REMARQUES	EXPERIENCES	REMARQUES
1 vs 9	diminution	5 vs 13	diminution
2 vs 10	augmentation	6 vs 14	diminution
3 vs 11	diminution	7 vs 15	diminution
4 vs 12	diminution	8 vs 16	augmentation
17 vs 25	diminution	25 vs 18	diminution

Tableau 21. Effet de la consistance à l'entrée.

2.1.2 Effet du pH

L'effet du pH à l'entrée de la presse peut être observé aux figures 38, 39 et 41.

Plus le pH est élevé, meilleure est l'extraction des ME. On peut observer, à la figure 41, une décroissance de la pente lorsque le pH est plus grand que 7. Ce résultat a été observé dans les travaux de Wearing et al. (1984). Ces auteurs ont démontré qu'il existait une grande différence de dissolution des résines entre 5.5 et 7.5. La raison de cette différence est attribuée aux valeurs du pKa des acides gras et résineux qui se situent entre 5.3 et 6.4. L'importance du pH, pour l'extraction des résines est très bien connue et a été appliquée avec succès aux opérations d'usine, Assarsson et al. (1982).

Dans tous les cas, l'extraction des ME augmente avec le pH, (voir tableau 22).

EXPERIENCES	REMARQUES	EXPERIENCES	REMARQUES
1 vs 5	augmentation	9 vs 13	augmentation
2 vs 6	augmentation	10 vs 14	augmentation
3 vs 7	augmentation	11 vs 15	augmentation
4 vs 8	augmentation	12 vs 16	augmentation
19 vs 25	augmentation	25 vs 20	augmentation

Tableau 22. Effet du pH.

2.1.3 Effet de la pression

L'effet de la pression peut être examiné

à la figure 42. La pression semble avoir un effet positif sur l'extraction des ME jusqu'au alentour de 400 kPa. Au-delà de cette pression, l'extraction des ME diminue. Cette diminution de la fraction des ME extraites à haute pression peut être expliquée par un temps d'extraction plus court. Etant donné que l'eau (la liqueur) est le seul véhicule par lequel les résines peuvent être extraites des fibres, il devient impératif de souligner qu'une haute pression expulse l'eau plus vite. Par conséquent, moins de résines ont la chance de diffuser dans la phase liquide limitant ainsi le taux de transfert des résines. Cette contre-performance de l'effet de la pression a déjà été observée dans une usine en Ontario, Wearing (1986). De plus, Dillner et al. (1987) ont observé ce même phénomène. En examinant le tableau 23, on remarque qu'une hausse de la fraction des ME extraites augmente avec la pression dans six cas sur dix. L'influence de la pression semble être moins forte que la consistance à l'entrée et le pH.

EXPERIENCES	REMARQUES	EXPERIENCES	REMARQUES
1 vs 3	diminution	9 vs 11	diminution
2 vs 4	augmentation	10 vs 12	diminution
5 vs 7	augmentation	13 vs 15	augmentation
6 vs 8	augmentation	14 vs 16	augmentation
21 vs 25	augmentation	25 vs 22	diminution

Tableau 23. Effet de la pression.

2.1.4 Effet de la température

L'effet de la température peut être observé à la figure 43. L'effet de la température sur l'extraction des ME est très faible. La faiblesse de l'effet de température n'était pas anticipée parce que la température affecte les propriétés physiques des résines, notamment la viscosité. Par conséquent, ceci aurait dû avoir un effet plus positif sur le transfert des résines des fibres à la liqueur. Il est important de souligner que la viscosité des résines augmente avec le temps d'entreposage dû à l'évaporation des résines volatiles et à la polymérisation des résines. En utilisant des copeaux vieux de 2 ans lors de la préparation de la pâte, il n'est pas inconcevable qu'il y ait eu des modifications dans les propriétés physiques des résines. Dans la littérature, on affirme que plus le temps d'entreposage est long, plus la viscosité est élevée. Ce qui pourrait expliquer l'invariabilité de l'extraction des ME pour les différentes températures des expériences de lavage.

On observe, au tableau 24, qu'une augmentation de température accroît l'extraction des ME une fois sur deux. L'effet de la température ne semblent pas affecter de façon significative l'extraction des ME.

EXPERIENCES	REMARQUES	EXPERIENCES	REMARQUES
1 vs 2	diminution	9 vs 10	augmentation
3 vs 4	augmentation	11 vs 12	diminution
5 vs 6	augmentation	13 vs 14	augmentation
7 vs 8	diminution	15 vs 16	augmentation
23 vs 25	diminution	25 vs 24	diminution

Tableau 24. Effet de la température.

2.2 Mécanisme de l'extraction des ME

Deux autres expériences de lavage à des conditions identiques ont été faites pour clarifier le mécanisme de fonctionnement de l'extraction des ME dans une presse à piston. Les conditions de ces deux expériences de lavage ont été choisies à proximiter de l'aire expérimentale. Les échantillons de filtrat ont été prélevés à intervalles sensiblement réguliers au cours du pressage et ensuite, analysés. Le tableau C4, à l'annexe C, donne les conditions des expériences et les résultats obtenus. La figure 44 représente la fraction des ME extraite en fonction du volume expulser en pourcentage et la figure 45 représente la fraction des ME extraite en fonction de la consistance à la sortie. Il est à noter que les résultats de ces deux expériences supplémentaires seront ajoutés aux 31 autres expériences de lavage lors de la modélisation.

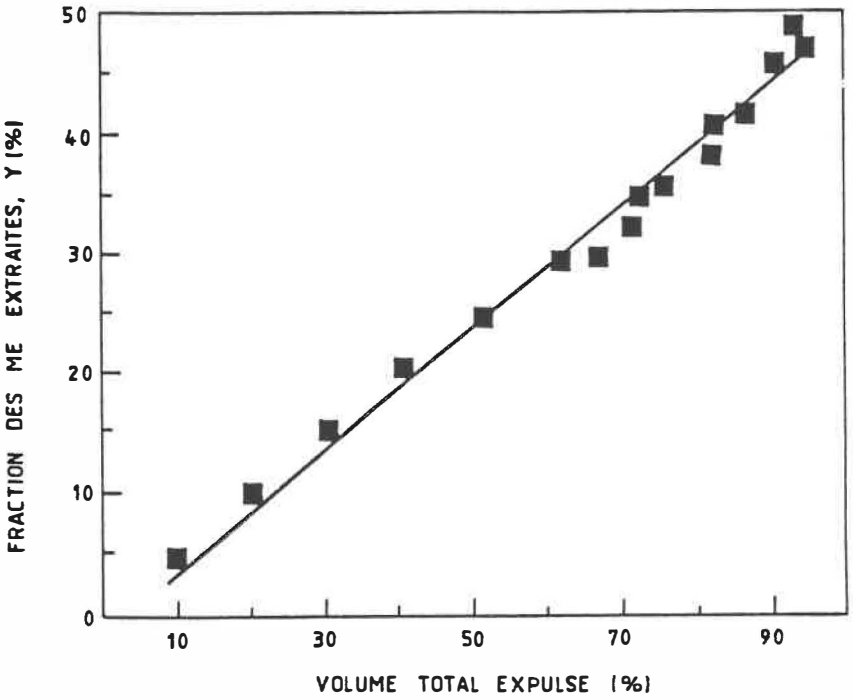


Figure 44. La fraction de ME extraite en fonction du volume expulsé.

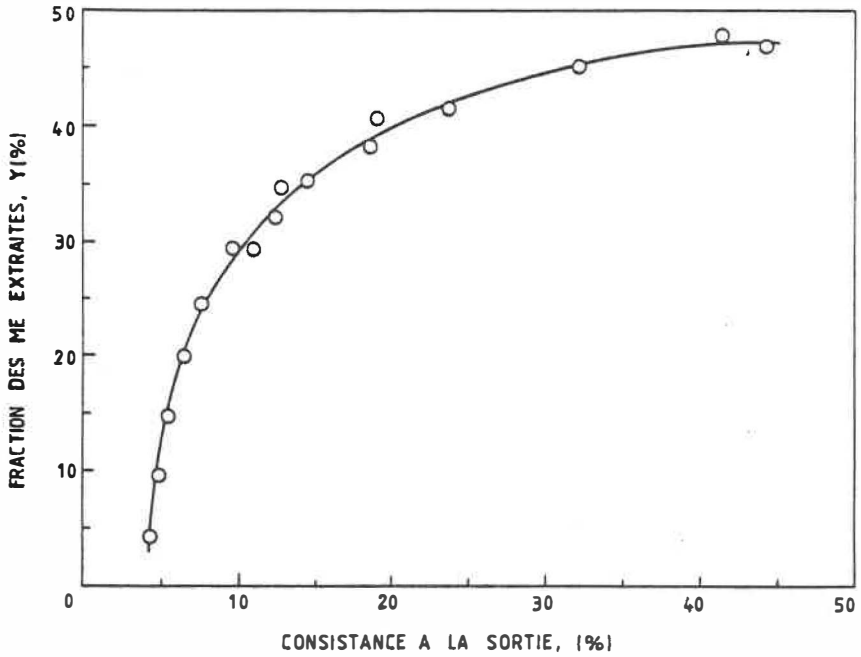


Figure 45. La fraction de ME extraite en fonction de la consistance à la sortie.

L'efficacité de l'extraction des ME peut être représentée comme une fonction linéaire du volume expulser en pourcentage. L'équation de la droite est:

$$Y = -1.23 + 0.50 \text{ (volume expulser,\%)}$$

Le coefficient de corrélation est de 0.99, ce qui indique une concentration des ME relativement constante dans le filtrat. La moyenne de la concentration des ME dans le filtrat pour les 16 données est de 0.138 mg/ml avec un écart-type de 0.0371. L'extrapolation de la droite de la figure 44 jusqu'à 100% de volume expulsé donne une efficacité d'extraction de l'ordre d'environ 48%. Ceci indique que la distribution des résines entre la phase liquide et les fibres demeure constante. Une concentration constante des ME dans la liqueur correspond à un équilibre entre les résines libres (phase liquide) et les résines liées (fibres). Un déplacement de l'équilibre en faveur de la phase liquide durant l'opération de pressage ferait courber vers le haut la droite de la figure 43. Pour y arriver, il faudrait une action mécanique ou chimique plus intense que celle fournie par la presse de laboratoire pour déplacer l'équilibre atteingnant ainsi une efficacité d'extraction supérieure. Ceci est le cas, par exemple, d'une presse à vis où le taux de cisaillement est très élevé, où encore, le système d'extraction de résines développé par Assarsson et al. (1982) qui combine une

action mécanique vigoureuse et une action chimique très efficace.

La figure 45 montre une courbe exponentielle qui semble atteindre un plateau aux environ de 48%. On remarque aussi que plus de 80% des résines accessibles à l'extraction sont extraites avant même d'atteindre une consistance à la sortie de 20%.

Les résultats obtenus avec la presse à piston de laboratoire indiquent clairement que nous sommes en présence d'un phénomène à plusieurs étapes dont malheureusement seulement une des étapes a été observé; l'extraction linéaire des échantillons diluées.

2.3 Conclusions

L'étude de l'extraction des résines en laboratoire a démontré que le pH était le paramètre dominant dans l'aire expérimentale étudiée. Les effets de la consistance à l'entrée et la pression sont plus faibles sur l'extraction des résines. L'effet de la température est négligeable.

Les résultats des effets de pH, de la consistance à l'entrée et de la pression ont été observés par d'autres auteurs. La raison de la décroissance de l'extraction des ME à haute pression est difficile à expliquer. On croit que le temps d'extraction y est pour

beaucoup. Le manque de sensibilité de l'effet de la température était inattendu.

Le mécanisme de l'extraction des résines pourrait être interprété en trois étapes:

1) Une équilibre diffusionnel entre la pâte et la liqueur avant pressage. Cet équilibre serait essentiellement fonction du pH et de la consistance et de la force d'ionisation de la solution. Ceci a été observé par plusieurs chercheurs et est largement documenté dans la littérature.

2) Une séparation pendant laquelle les résines dans la phase liquide seraient extraites avec le filtrat. Ceci a été observé durant les expériences en laboratoire.

3) Une extraction des résines par action mécanique. Elle n'a pas été observée durant les expériences en laboratoire mais elle est suspectée. Cette dernière étape serait principalement fonction de la pression (action mécanique) et du design de la presse.

3. Conception du modèle empirique

3.1 Modèle de l'extraction des ME

Le programme de régression multiple expliqué à la section 2 du chapitre IV a été utilisé pour développer le meilleur modèle possible avec les données obtenues dans le programme expérimental. Le meilleur modèle

est celui dont les termes de l'équation sont significatifs à 95%, c'est-à-dire à une valeur de t supérieure à 2.03 pour (n-1) degrée de liberté (33-1=32 dl). Le modèle choisi (modèle A) est présenté au tableau 25. Le résultat du programme informatique de l'étude statistique est présenté à l'annexe D. Le modèle semble tenir compte des variables les plus importantes.

Equation finale de régression

$$Y = -15.73 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{33}X_3^2 + b_{13}X_1X_3$$

$$r^2 = 0.89$$
$$\sigma = 3.58$$

Variables

X_1 = consistance à l'entrée (%)
X_2 = pH
X_3 = pression (kPa)

Coefficients

	Valeur	Ecart-type	Valeur de t
b_2	4.52	0.35	12.90
b_3	9.34×10^{-2}	2.2×10^{-2}	4.26
b_{33}	-8.1×10^{-5}	2.6×10^{-5}	3.11
b_{13}	-3.55×10^{-3}	7.7×10^{-4}	4.60

Tableau 25. Résultats finals de la régression, (modèle A).

La température n'apparaît pas être un facteur important dans la modélisation du procédé, ce qui valide l'analyse initiale faite à la section 2.1. La haute valeur de r^2 (coefficient de détermination) est une surprise parce que les expériences de lavage excèdent rarement 80%. L'écart-type des résidus du modèle est à peu

près constante jusqu'à l'apparition du modèle A (annexe D). De plus, la perte d'un autre terme dans l'équation causerait une augmentation importante de l'écart-type et une diminution toute aussi importante du coefficient de détermination. Toutes les valeurs de t de l'équation sont supérieures à 2.03, seuil de la limite de confiance de 95%.

La qualité de lissage, entre le modèle A et les valeurs expérimentales sur l'extraction des ME, est présentée à la figure 46. La plupart des points sont à moins de 5% d'écart du modèle et les déviations positives et négatives sont à peu près également disposées autour du modèle.

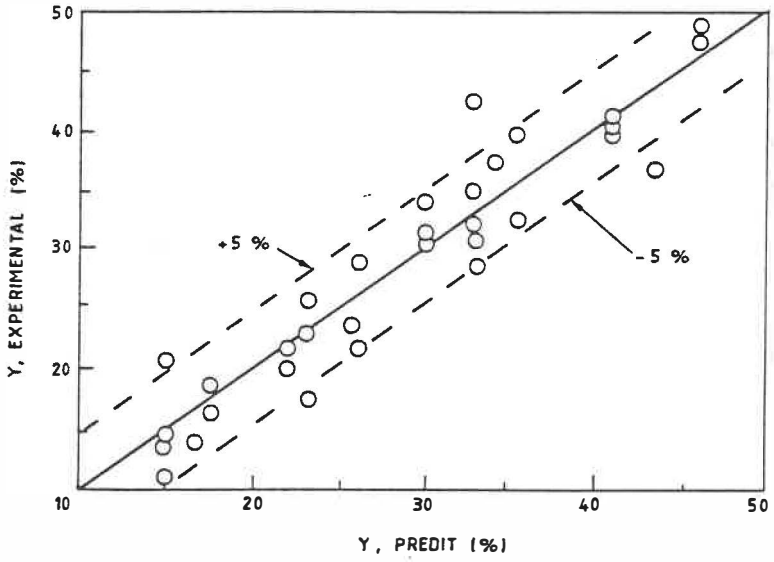
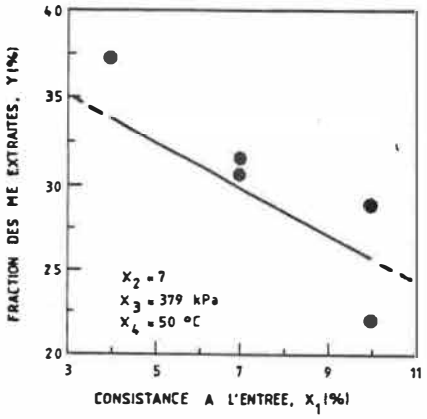
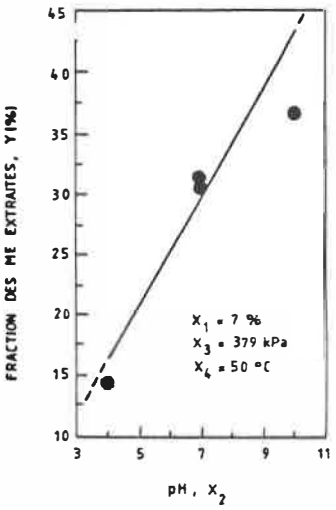


Figure 46. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle A.

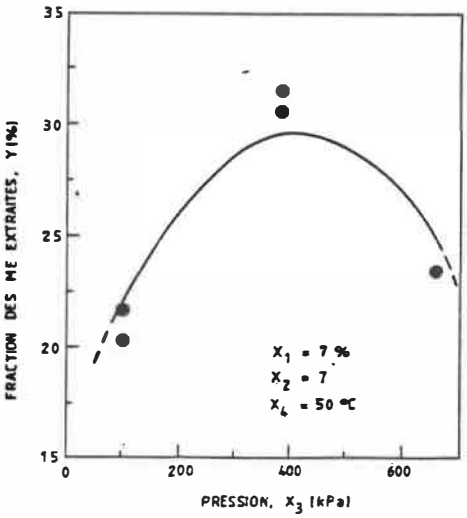
Les résultats plus détaillés sont présentés aux figures 47 et 48. La figure 47 représente les



47 a.



47 b.



47 c.

47 d.

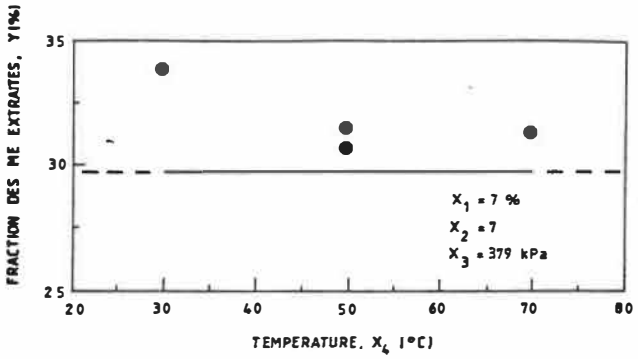
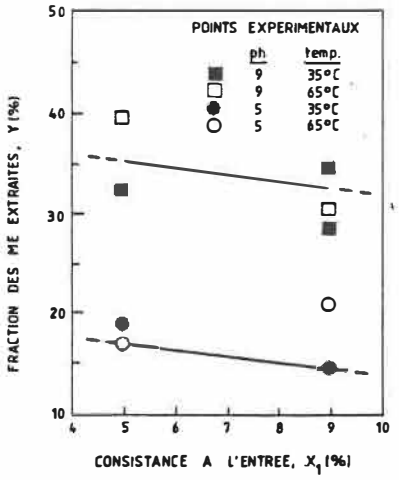


Figure 47. Résultats des expériences avec le modèle A.

points expérimentaux situés sur l'étoile du design MOCC. La figure 48 présente les points expérimentaux du cube du design à deux différentes pressions.

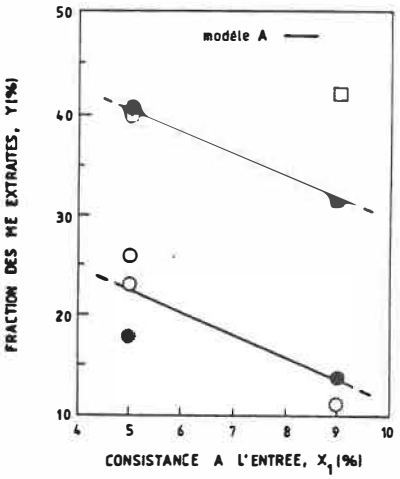
L'efficacité de l'extraction des résines décroît lorsque la consistance à l'entrée de la presse augmente, et ceci à n'importe quelle condition obtenue dans le programme expérimental (figure 47a, 48a et 48b). Ce résultat était anticipé et confirme les recherches antérieures. Une dilution élevée des fibres facilite l'augmentation du transfert des résines de la pâte à la liqueur. On remarque que les conditions centrales du programme expérimental sont sous-estimées par le modèle et on observe une dispersion des valeurs expérimentales plus élevées aux deux bouts de l'aire expérimentale.

P = 172 kPa



48 a.

P = 586 kPa



48 b.

Figure 48. Résultats des expériences avec le modèle A.

Le paramètre pH a un grand effet sur l'extraction des résines (figures 47b, 48a et 48b). Plus le pH est élevé plus l'extraction des résines est élevée. Avec les conditions étudiées, le pH rend compte d'environ 75% de la variation totale de l'extraction des résines. Les résultats suggèrent que le pH affecte l'extraction des résines au-delà des limites fixées pour le programme expérimental.

La pression a un effet quadratique sur l'extraction des résines (figure 47c). Cet effet de la deuxième puissance est très bien justifié par les résultats expérimentaux qui démontre un maximum proche du point central du design. Un effet positif de la pression sur l'extraction des résines était attendu. Cet effet devient négatif lorsque la pression dépasse 400 kPa. Ce résultat est probablement un produit de la procédure expérimentale. Il est à noter que plus la pression est élevée, plus le temps d'extraction est court. Alors le taux de transfert des résines des fibres à la liqueur devient limitant. Ce qui pourrait expliquer la pauvre performance de la presse.

L'extraction des résines est faiblement affectée par la température (figure 47d). Dû à la faiblesse de la température sur l'extraction des résines, la température n'apparaît pas dans le modèle A. C'est pour cette raison que l'on retrouve une seule et unique ligne

pour les températures 35°C et 65°C à la figure 48a et 48b. L'écart de température utilisée dans le programme expérimental n'a pas affecté les propriétés physiques des résines, qui, en conséquence n'a pas modifié le taux de transfert des fibres à la liqueur.

Les résultats de l'étude de l'extraction des résines au niveau du laboratoire ont démontré que le pH était le facteur dominant dans l'aire expérimentale étudiée. La consistance à l'entrée de la presse et le pH confirment les attentes et les observations faites par d'autres chercheurs. Pour ce qui est de la diminution de l'extraction à haute pression seulement, seules des explications spéculatives peuvent être fournies à ce moment. L'effet de la température était imprévu. Le modèle empirique développé représente bien, je crois, les tendances et la prédiction des valeurs obtenues en laboratoire.

La pression n'est normalement pas utilisée comme paramètre d'opération pour les presses à vis dans les usines de pâte. Ceci limite grandement l'applicabilité du modèle A sur les presses. Le développement de modèles plus flexibles a été alors entrepris.

3.2 Autres modèles

3.2.1 Modèle de la consistance à la sortie

Le paramètre d'opération le plus souvent

utilisé et mesuré dans l'opération de lavage est probablement celui de la consistance de la pâte à la sortie de la presse. La connaissance de ce paramètre est critique et influence de beaucoup les opérations subséquentes dans l'usine de pâte. Ce paramètre est facilement mesuré et fortement correlé à la pression hydraulique de la presse. L'analyse statistique du programme expérimental a été répétée en remplaçant la pression par la consistance à la sortie de la presse. Les valeurs de la consistance à la sortie ne sont pas également distribuées sur les cinq niveaux c'est-à-dire ($-\alpha,-1,0,+1,+\alpha$) comme la pression. Donc il y a une légère déformation du design MOCC (figure 31). L'analyse statistique demeure quand même applicable à condition que les deux variables soient fortement correlées, Koller (1986). La corrélation entre la pression et la consistance à la sortie est supérieure à 0.99, donc cette substitution dans l'analyse statisque devrait être valide. Les résultats statistiques du modèle B sont présentés à l'annexe D. Le modèle généré par l'élimination progressive des termes de l'équation générale du deuxième ordre a produit une équation sans terme linéaire. L'équation finale contient trois termes du deuxième ordre, tous ayant le paramètre de la consistance à la sortie inclu. Le coefficient de détermination a diminué et l'écart type du modèle B a augmenté à comparer au modèle A. Le modèle B est

présenté au tableau 26.

Equation finale de régression

$$Y = 12.3 + b_{15}X_1X_5 + b_{25}X_2X_5 + b_{55}X_5^2$$

$r^2 = 0.87$
$\sigma = 3.76$

Variables
X_1= consistance à l'entrée (%)
X_2= pH
X_5= consistance à la sortie (%)

Coefficients

	Valeur	Ecart-type	Valeur de t
b_{15}	-3.21×10^{-2}	9.5×10^{-3}	3.44
b_{25}	1.2×10^{-1}	1×10^{-3}	12.15
b_{55}	-5.26×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.44

Tableau 26. Résultats finals de la régression, (modèle B).

On peut remarquer avec le modèle B que le terme b_{25} est très significatif par rapport aux deux autres. Ceci voudrait dire que le pH (action chimique) et la consistance à la sortie (action mécanique) sont des paramètres essentiels à l'extraction des résines. La qualité de lissage entre le modèle B et les valeurs expérimentales sur la fraction des ME extraites est présentée à la figure 49. Un plus grand nombre de points se retrouve à l'extérieur du ± 5 % d'écart si on compare au modèle A (figure 46). Ceci est causé par la diminution du coefficient de détermination, l'augmentation de l'écart-type du modèle statistique et la légère déformation du design MOCC. Il faut souligner que Y prédit et Y expérimental pour les modèles A et B sont à peu près comparables en grandeur et

en distribution.

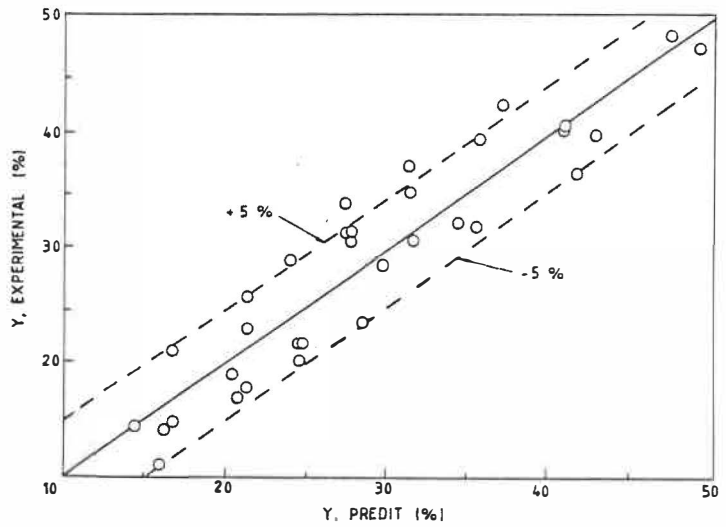
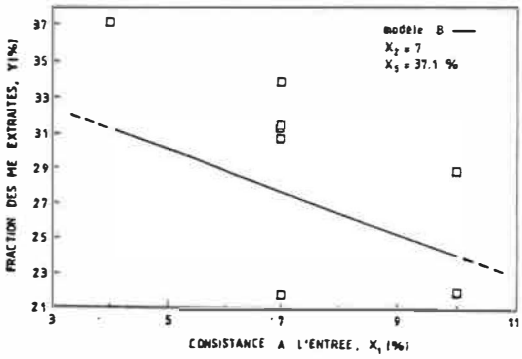


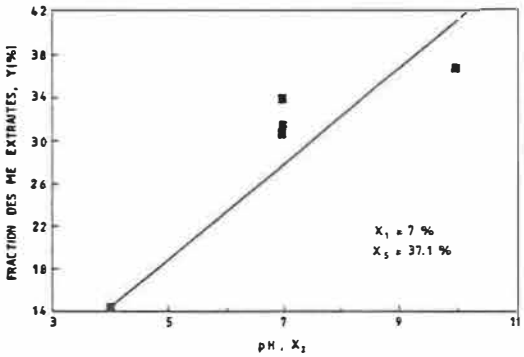
Figure 49. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle B.

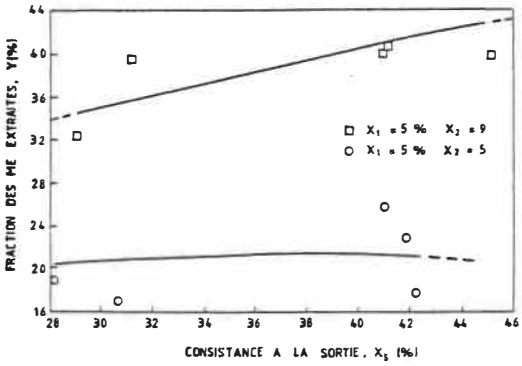
Les tendances des quatre paramètres ont été maintenues c'est-à-dire que le pH est resté dominant à comparer aux trois autres paramètres. La température a été encore éliminée. Les figures 50 a) et b) confirment les résultats antérieurs. Le graphique de la température n'a pas été inclu la figure 50 parce qu'elle est quasi identique à la figure 47 d). Durant les expériences, la consistance à la sortie a variée de 26.0% à 45.2%. L'effet de la consistance sur l'extraction des ME est illustré aux figures 50 c) et d). Ces figures démontrent une bonne concordance entre le modèle et l'expérience. De plus, une forte différence d'extraction entre les deux niveaux de pH étudiés dans les données venant du cube du design MOCC.



50 a.

50 b.





50 c.

50 d.

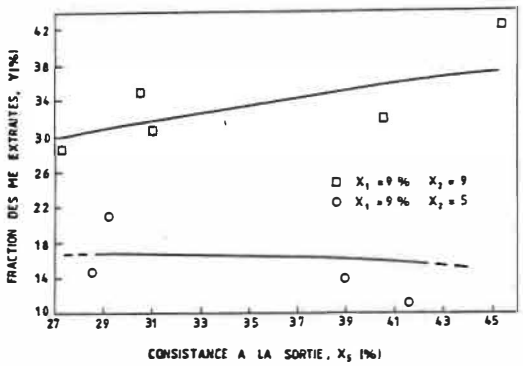


Figure 50. Résultats des expériences avec le modèle B.

Il est intéressant de noter que le modèle choisi aurait tout aussi bien pu être le modèle antérieur, c'est-à-dire l'équation à quatre termes (voir les résultats statistiques à l'annexe D). Le modèle éliminé (appelons celui-ci modèle BB) a été éliminé dû à la faible valeur de t du terme linéaire. La valeur de t final du terme linéaire est de 1.97, donc très proche de 2.03 (limite acceptable). Ce modèle BB, étant très proche de la limite d'acceptabilité a été analysé de la même façon que les autres modèles.

L'écart type du modèle BB et son coefficient de détermination sont à peu près égaux aux valeurs du modèle A. Même la figure 51 ressemble beaucoup à celle de la figure 46. Il est intéressant de noter que le modèle BB (consistance à la sortie) semble être le modèle recherché pour remplacer le modèle A (pression). Le modèle BB est illustré au tableau 27.

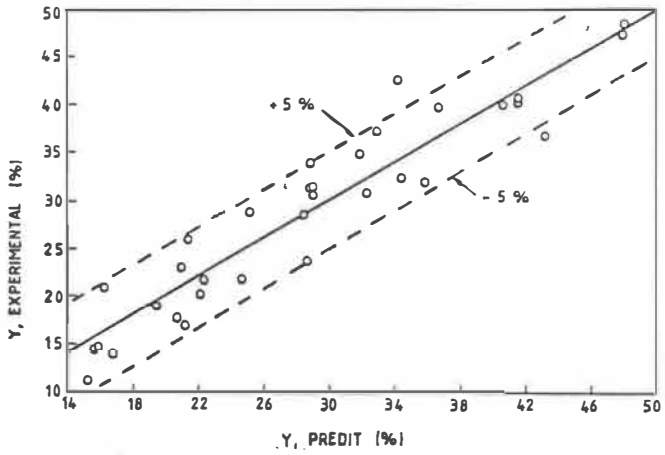


Figure 51. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle BB.

Les influences des paramètres ont restées les mêmes. Les graphes de la figure 52 ressemblent beaucoup à ceux de la figure 50. Cependant, il y a une grande différence dans la courbure de la consistance à la sortie entre les deux graphes (figures 50 et 52). Le terme au carré du modèle BB est 10 fois plus grand que ce même terme dans le modèle B. Ceci explique la courbure plus accentuée du modèle BB au modèle B. Les mêmes commentaires quant à l'influence des paramètres du modèle B restent applicables au modèle BB.

Equation finale de régression

$$Y = -41.92 + b_5X_5 + b_{15}X_1X_5 + b_{25}X_2X_5 + b_{55}X_5^2$$

$r^2 = 0.89$
$\sigma = 3.59$

Variables
X_1= consistance à l'entrée,%
X_2= pH
X_5= consistance à la sortie,%

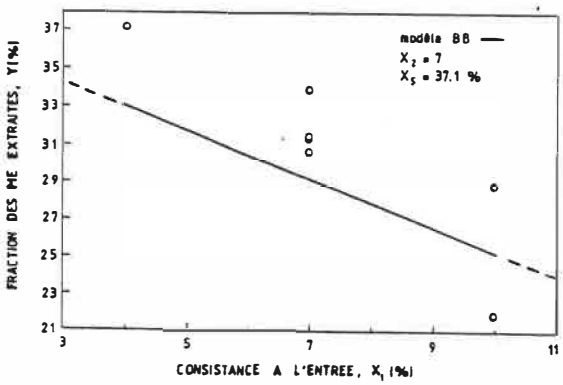
Coefficients

	Valeur	Ecart-type	Valeur de t
b_5 =	3.14	1.59	1.97
b_{15}=	-0.035	9×10^{-3}	3.86
b_{25}=	0.123	9.5×10^{-3}	12.89
b_{55}=	-0.050	2.3×10^{-2}	2.20

Tableau 27. Résultats finals de la régression, (modèle BB).

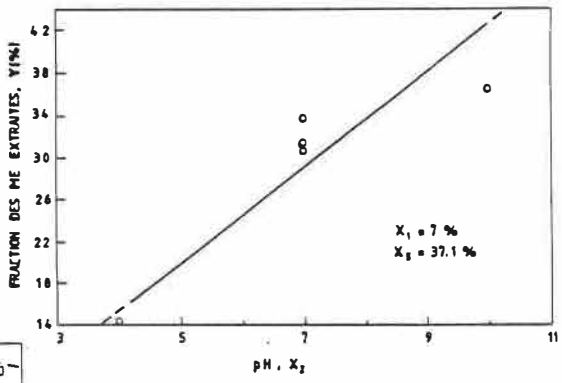
Il est intéressant de noter que le modèle BB développé à l'aide des statistiques puisse s'écrire sous une autre forme;

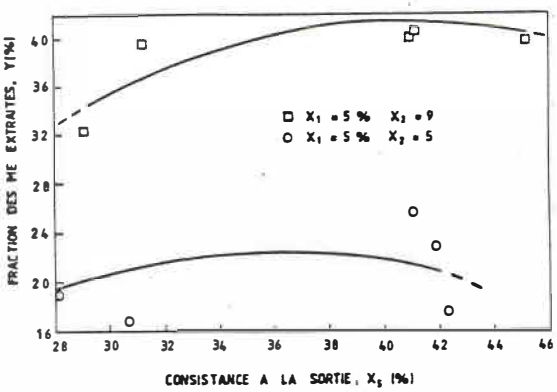
$$Y = -41.92 + 3.14\ X_5\ (1 - 0.01\ X_1 + 0.04\ X_2 - 0.016\ X_5)$$



52 a.

52 b.





52 c.

52 d.

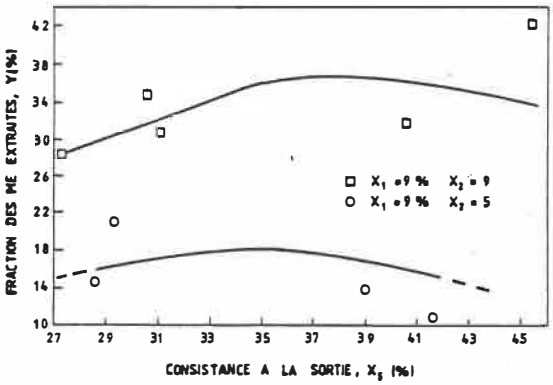


Figure 52. Résultats des expériences avec le modèle BB.

Finalement, on trouve que la consistance à la sortie est une fonction linéaire de la consistance à l'entrée, du pH et de la consistance à la sortie. Ce résultat était inattendu. Dû à la faiblesse de la statistique du modèle BB, il faudra poursuivre d'autres expériences pour s'assurer de ce résultat.

3.2.2 Modèle sur le rapport de distribution des ME

Le modèle suivant a été développé pour clarifier le mécanisme de l'extraction des ME commencé à la section 2.2 de ce chapitre. Le but de ce modèle est de développer une meilleure illustration de la répartition des ME entre la phase liquide et les fibres. Il s'avère très intéressant de développer un modèle statistique pour illustrer cette répartition entre les deux phases. Ce modèle permettera d'évaluer plus facilement la performance de l'opération de l'extraction des résines.

Un bilan de matière pour chaque expérience a déjà été fait et présenté au début du chapitre (voir tableau C3 à l'annexe C). Une quantification de la distribution des ME a été faite entre les fibres et la phase liquide à la sortie de la presse. Le calcul de la distribution des résines est basé sur plusieurs hypothèses. L'hypothèse la plus importante est celle de la concentration des résines dans la phase liquide à la sortie de la presse qui

est égale à la concentration des résines du filtrat. Cette hypothèse est basée sur le résultat de la figure 44. De plus, les résines liées aux fibres dans le filtrat ont été ignorées pour simplifier l'étude. Cette simplification est parfaitement légitime du fait que la quantité de fibres dans le filtrat était pratiquement nulle.

Le rapport de distribution des résines "γ", est défini comme le rapport de masse entre les résines liées aux fibres sur les résines libres dans la phase liquide. Ce calcul est facilement estimé par un simple bilan de matière. Les valeurs de "γ" obtenues varient entre 5.5 et 53.1. Ces valeurs sont présentées à l'annexe E au tableau E1.

Un désavantage de cette méthode de calcul est la très grande sensibilité de la variation de ce rapport. Lorsque le rapport est élevé (par exemple γ=20), une différence de 0.2 mg dans le calcul du poids des résines dans la phase liquide peut résulter d'une variation de ± 1 point sur le rapport "γ". Le contraire est vrai. Par exemple un γ=5 est beaucoup moins sensible c'est-à-dire qu'une différence de 0.2 mg de résine peut résulter d'une variation de seulement ± 0.1 point sur le rapport "γ".

L'analyse statistique des résultats basée sur l'équation générale du deuxième degrée n'a pas produit de modèle statistiquement valable. Les valeurs de t des

les coefficients et le coefficient de détermination n'ont pas pu être optimisés. Un deuxième essai a été fait avec une fonction logarithmique. Ce deuxième essai a produit le modèle C présenté au tableau 28.

La qualité de lissage de l'équation peut être observé à la figure 53. Aucun point n'est à l'extérieur du ±5% d'écart.

Equation finale de régression

$$\text{Ln}(y) = 2.97 + b_{14}X_1X_4 + b_{24}X_1X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{55}X_5^2$$

$r^2 = 0.84$
$\sigma = 0.207$

Variables
X_1= consistance à l'entrée,%
X_2= pH
X_4= température
X_5= consistance à la sortie,%

Coefficients

	Valeur	Ecart-type	Valeur de t
b_{14}=	1.59×10^{-3}	5.1×10^{-4}	3.13
b_{24}=	-2.20×10^{-3}	3.3×10^{-4}	6.63
b_{11}=	-1.69×10^{-2}	2.3×10^{-3}	7.40
b_{55}=	6.45×10^{-4}	9.2×10^{-5}	6.96

Tableau 28. Résultats finals de régression, (modèle C).

Le modèle C donne une très bonne prédiction de la distribution des résines dans les expériences de laboratoire (voir figure 54). Ces figures représentent les résultats obtenus dans la partie de l'étoile du design MOCC (figure 31). Les points expérimentaux représentés aux figures 54 a), b) et c) ne

sont pas à une consistance à la sortie constante. Ce paramètre ne pouvait être controlé efficacement. La consistance à la sortie a varié entre 35.7

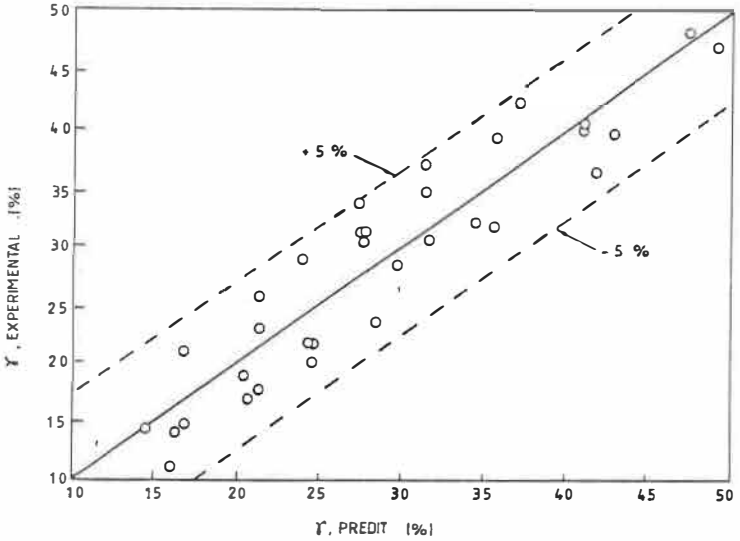
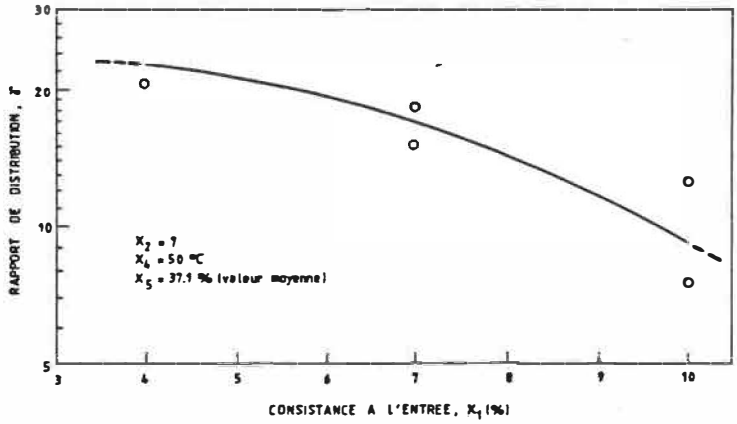
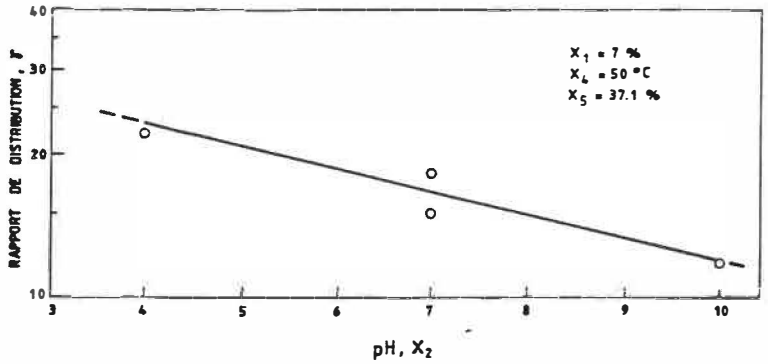


Figure 53. Comparaison entre l'étude expérimentale et le modèle C.

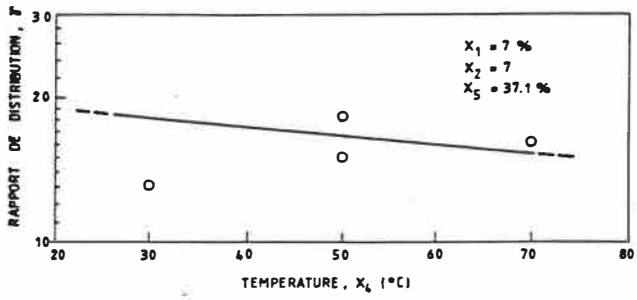
et 40% avec une moyenne de 37.1 %. Cette moyenne a été utilisée pour tracer la réponse du modèle sur les figures 54 a), b) et c). Les déviations étaient suffisamment petites pour mériter une représentation graphique. La consistance à l'entrée et à la sortie et le pH ont un large effet sur le rapport de distribution des ME. Pour la première fois, la température apparaît dans le modèle. Mais l'effet reste quand même minuscule par rapport aux trois autres paramètres. Pour optimiser le transfère des résines liées à la phase liquide, la consistance à l'entrée, le pH et la température doivent être élevés. Le contraire est vrai pour la consistance à la sortie.



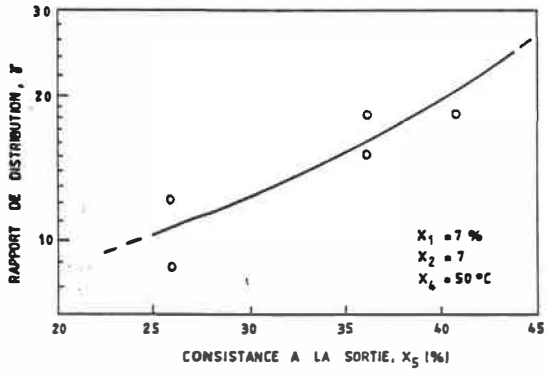
54 a.



54 b.



54 c.



54 d.

Figure 54. Effet des paramètres sur le rapport de distribution des ME.

3.3 Conclusion

Les modèles statistiques d'extraction des ME (modèle A, B ou BB) et le rapport de distribution des ME (modèle C) sont en général en bon accord avec les données obtenues en laboratoire.

Le paramètre pH s'est montré le plus important dans le modèle d'extraction des ME, suivi de la consistance à la sortie (ou pression) et la consistance à l'entrée. La température n'apparaît pas dans les modèles finals d'extraction. Pour ce qui est du modèle de distribution, le pH, la consistance à la sortie et la consistance à l'entrée apparaissent tous de la même force. La température fait surface dans ce modèle (modèle C) mais son effet reste petit.

Le plus important test pour ces modèles reste encore à faire. On sera à la prochaine section s'ils peuvent être appliqués au niveau des usines ou non.

4. Résultats en usine

4.1 Introduction

La prédiction de la fraction des ME extraite par le modèle B et BB et le modèle du rapport de distribution (modèle C) ont été comparés à la performance actuelle de deux usines de papier journal intégrées situées au Québec. Ces usines utilisent le procédé de fabrication

de la pâte chimico-mécanique à très haut rendement. Le lavage de la pâte des deux usines utilisent des presse à vis en parallèle. La presse de l'usine I est de type Thune et la presse à l'usine II est de type Beloit.

4.2 Cueillette de données

Pendant la saison estivale '86, une campagne de mesures et d'échantillonnages a été réalisé aux deux usines. La cueillette de ces données ont été nécessaire pour calculer les valeurs de la fraction des ME extraite dans l'opération de lavage et le rapport de distribution de ces mêmes résines à la sortie de la presse. Les mesures ont été recueillies avec les instruments déjà installés aux usines. De plus, aucune modification n'a eu lieu sur les équipements existant ni dans le procédé durant la période d'échantillonnage. Tous les écoulements identifiés comme importants ont été échantillonnés à l'exception du filtrat de la presse à l'usine II. La raison est que la valve d'échantillonnage n'a pas pu être débouchée. De plus, les débits n'ont pas pu être déterminés. Pour contourner ce problème, on a présumé qu'ils étaient égaux à leur valeur de design, ajustée dépendamment du taux de production de papier lors de la journée d'échantillonnage. On a réalisé que cette hypothèse était quelque peu douteuse et que l'échantillonnage à l'usine II n'offrait pas un bilan de matières satisfaisant autour de l'opération de lavage. La

campagne d'échantillonnage aux deux usines englobe seulement la partie fabrication de la pâte. Ceci est pour permettre une meilleure détection d'erreurs et éventuellement une correction à l'aide de bilans de matières. Il est à noter qu'une comparaison entre les données de laboratoire et de l'usine, même approximative, pourrait apporter une meilleure vue d'ensemble de la modélisation et pourrait être une future orientation à ce projet. Un protocole de travail a été établi pour la campagne d'échantillonnage; 14 endroits échantillonnés à l'usine I, et 15 endroits à l'usine II. La période d'échantillonnage a duré environ huit heures aux deux endroits. Les écoulements à l'entrée et la sortie de la presse des deux usines ont été échantillonnés six fois à des intervalles d'une heure. Ces échantillons ont été mélangés pour former un échantillon composite pour chaque écoulement, représentant ainsi la période totale d'échantillonnage. Le pH des échantillons a été mesuré avec un pH mètre de modèle Acumet 620 de Fisher Scientific.

La température moyenne a été obtenue à partir des dossiers de l'usine. Pour ce qui est des autres écoulements, ils ont été échantillonnés une seule fois. Les échantillons ont été refrigérés à 4°C jusqu'à leur analyse. La consistance et la quantité de ME de chaque écoulement ont été déterminées et répétées au moins deux fois. La

procédure suivie pour la détermination de la consistance a été tirée du "Manuel des Méthodes d'Essai Normalisées" (voir [2]). Pour ce qui est de la détermination de la quantité des ME, la procédure est la même que celle mentionnée à la section 3.4 du chapitre IV.

4.3 Analyse des données en usine

Des bilans de matières (résines et fibres) ont été faits autour de l'unité de lavage, de l'usine de pâte au complet et chaque fois qu'il était possible d'établir un bilan de matières. Un total de 18 bilans de matières (tous indépendants) ont été facilement établis dans les deux usines. Les données de l'usine I sont très cohérentes malgré une inconsistance dans un des bilans de matières qui, de toute façon, n'affecte pas le bilan de l'opération de lavage.

Les bilans ferment à 7.1% pour les fibres et de 2.2% pour les résines à l'exception du bilan des résines venant des filtres à disques qui est de 20%. Cette variation dans le bilan des résines à la dernière étape est probablement due à l'état transitoire du procédé. Il est à souligner que le bilan de matières des filtres n'a pas pu être fait à cause de l'impossibilité d'échantillonner directement la sortie d'eaux blanches des filtres à disques. Donc, il a fallu faire un bilan de matières des

réservoirs d'eaux blanches de façon à calculer indirectement la quantité de résines rejetée par les filtres. La fermeture des bilans pour l'opération de lavage est très satisfaisante. On a 4.6% pour les fibres et de 2.2% pour les résines. La situation à l'usine II semble moins claire. Les bilans de matières ont été très difficile à faire à cause de la très grande complexité de l'usine. Les bilans des fibres ont oscillé entre 0.6 à 6.6%. En ce qui concerne les résines, les bilans ont varié entre 5 et 38%. Les bilans de fibres et de résines n'ont pas pu être faits pour la presse Beloit. De plus, la quantité de résines dans le filtrat a été calculée par différence pour fermer les bilans (fibres et résines) des tamis et des épurateurs. Malgré ceci, il y a aucune raison de rejeter ces données de l'usine II, mais elles doivent être, par contre, utilisés avec plus de précautions. La variation dans les bilans de matières est très fréquente lorsqu'on analyse une usine. Les principales raisons de cette variation sont surtout dues à l'état transitoire du procédé et probablement à la manière et au nombre de fois que l'échantillon a été pris. Le résultat des bilans de matières des deux usines est présenté aux figures 55 et 56.

Une grande différence existe entre les essais de lavage en laboratoire et en usine. Au niveau des usines, la pâte entre au contact avec plusieurs sortes

d'eaux blanches qui ont toutes une quantité appréciable de résines. Puisque le volume d'eau blanche recyclée est

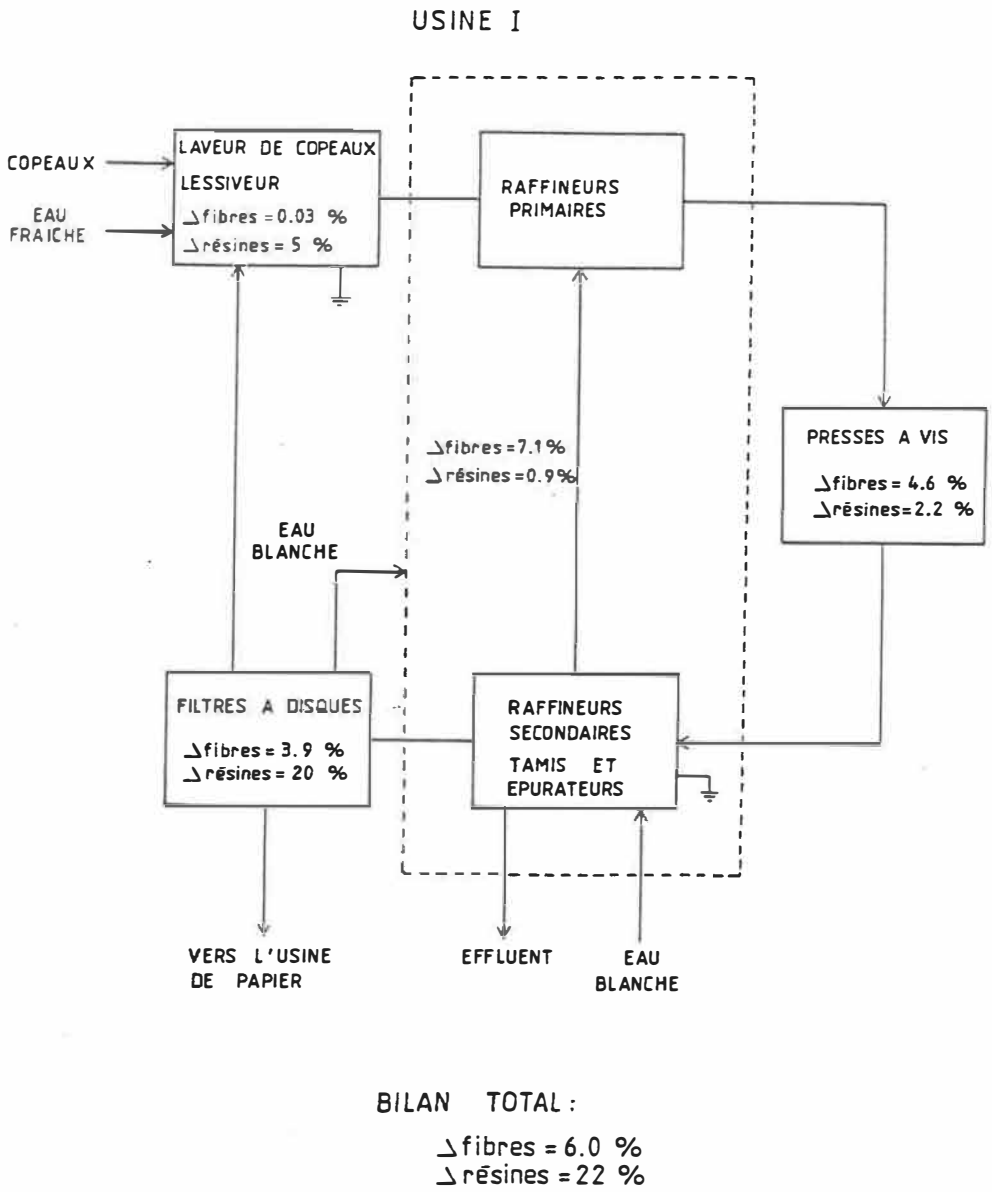
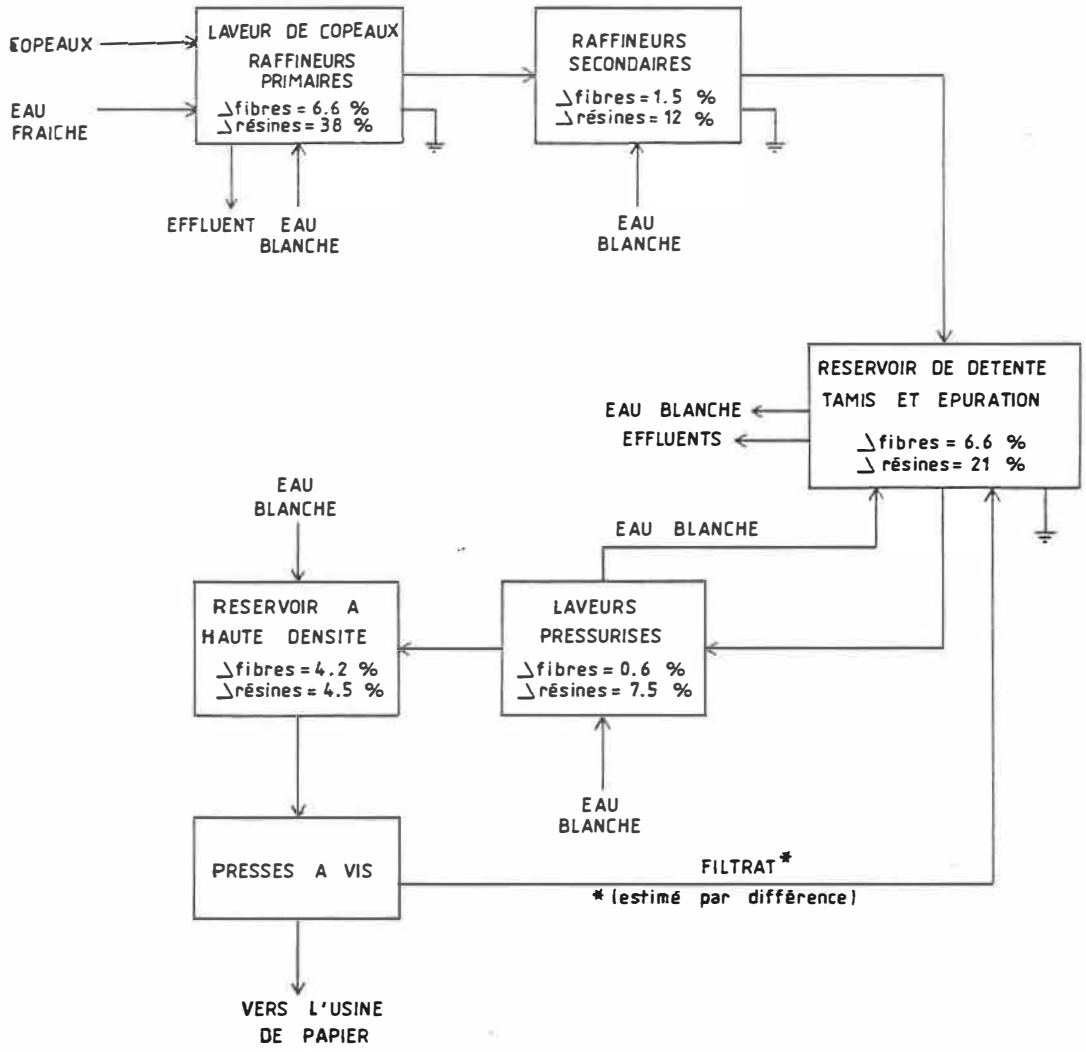


Figure 55. Bilan de matières de l'usine I.

USINE II



BILAN TOTAL :

∆fibres = 5.6 %
∆résines = 32 %

Figure 56. Bilan de matières de l'usine II.

important (environ 90% du volume totale d'eau), il constitue une grande part des résines totale à l'entrée de la presse. Cette quantité de résines qui est déjà extraite accompagne les fibres, grossi artificiellement la concentration des résines dans tous les écoulements du procédé et, par le fait même, affecte le pourcentage des résines extraites et les rapports de distribution de l'opération de lavage. Pour vérifier cette hypothèse, les pourcentages des résines extraites et les rapports de distribution ont été calculés à partir des conditions régissantes dans les usines et aussi pour un mode d'opération hypothétique dans lequel il n'y a aucune résine dans l'eau blanche recyclée. Cette situation s'apparente à celle en laboratoire, d'où les échantillons sont dilués avec de l'eau distillée.

Pour établir un bilan de résines autour des presses, on a supposé que l'eau blanche recyclée était distribuée entre la sortie de la presse et le filtrat dans les mêmes proportions (volume recyclé/volume total) qu'à l'entrée de la presse. Le calcul de ces bilans est présenté à l'annexe F pour les deux usines. Finalement le pourcentage des résines extraites et le rapport de distribution ont été estimés par le modèle B et C respectivement. Les résultats du modèle BB ont été éliminés parce qu'ils étaient de 15 à 25 % inférieur aux résultats du modèle B.

Il est à noter que les valeurs simulées sont les mêmes avec ou sans recirculation d'eau blanche. Ceci est dû au fait que la concentration des résines n'est pas un paramètre dans les modèles développés durant les expériences de laboratoire. Les résultats sont donnés au tableau 29.

	Usine I		Usine II	
	Actuel	Aucune Recirc.	Actuel	Aucune Recirc.
Conditions				
Quantité de résines à l'entrée (kg/j)	2150	1030	4150	3090
Quantité de résines à la sortie (kg/j)	570	460	2460	2190
Cons. à l'entrée (%)	2.66		8.07	
Cons. à la sortie (%)	22.06		25.77	
pH, X_2	6.80		6.25	
Température, °C	70		70	
Valeurs expérimentales				
Fraction extraite de ME, Y (%)	73	55	41	29
Rapport de distribution des ME, γ	2.5	7.3	3.3	6.2
Valeurs simulées				
Fraction extraite de ME, Y(%)	26		22	
Rapport de distribution des ME, γ	11		9.3	

Tableau 29. Résultats entre les modèles développés et les données des usines.

4.4 Résultats

Une grande différence existe entre les valeurs expérimentales de la situation actuelle en usine et le cas hypothétique d'où les résines recirculées de l'eau blanche ont été enlevées. De fait, la fraction de ME extraite est meilleure avec, plutôt que sans la recirculation d'eau blanche. On observe l'effet inverse avec le rapport de distribution. Une diminution de la quantité de résines dans la liqueur, sans que la quantité de résines liées aux fibres soit affectée, a naturellement fait augmenter ce rapport de distribution. L'aspect remarquable de ces résultats de l'étude, est la proximité des valeurs obtenues en usine et en laboratoire, lorsque les résines recyclées ont été enlevées.

Le rapport entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentale du rapport de distribution des résines "γ" est de 1.5 pour les deux usines. En considérant les multiples différences fondamentales entre les conditions en laboratoire et en usine, il est surprenant que le rapport "γ" soit identique et proche de l'unité. La valeur de l'extraction de ME prédite est bonne pour l'usine II mais très pauvre pour l'usine I.

La consistance à la sortie (26%) de l'usine II et la température des presses (70°C) sont exactement à la limite de l'étendue des conditions utilisées dans la

modélisation des données. Le pH et la consistance à l'entrée sont très proches du centre du design OCC. Pour l'usine I, la consistance à l'entrée et la consistance à la sortie sont à l'extérieur de la frontière des conditions de l'expérience en laboratoire et la température est à la limite du modèle. Le pH, par contre, est proche du centre du design expérimental. Sous ces conditions, les rapports entre les valeurs prédites et expérimentales, 0.76 pour Y (usine II) et 1.5 pour γ (usine I et II), sont satisfaisants. Le rapport de la valeur prédite sur la valeur expérimentale d'Y pour l'usine I est de 0.47. Les différences entre les valeurs simulées et les valeurs obtenues en usine sont surtout dues à des conditions d'opération des presses qui étaient à l'extérieur des limites de l'expérience.

4.5 Conclusion

Les modèles statistiques d'extraction des résines (Y, modèle B) et le rapport de distribution (γ, modèle C) basé sur les expériences en laboratoire obtenues avec une presse à piston, ont produit des résultats satisfaisants avec les données des usines du Québec de type PCM équippées avec des presse à vis (Thune et Beloit) lorsque les résines recyclées ont été soustraites des bilans de matières des opérations de lavage des usines. De plus, ces

données ont été obtenues sous des conditions très sévères: incertitude sur les données de l'usine, conditions des paramètres de l'usine, c'est-à-dire certaines conditions étaient à proximité où à l'extérieur du domaine de validité du modèle et des différences critiques et fondamentales entre les conditions en laboratoire et en usine. Des expériences supplémentaires en laboratoire, avec différents types d'équipements de lavage, pourraient accroître l'applicabilité des modèles développés. De plus, des comparaisons avec d'autres usines seraient souhaitables pour confirmer la validité de ceux-ci. En général, les résultats indiquent que la presse à piston utilisée en laboratoire n'était pas aussi efficace que les presses à vis des usines. Le rapport, en usine, des résines liées sur les résines libres à la sortie de la presse est inférieur à celui du laboratoire. Les inexactitudes, dans l'extraction des résines et dans le rapport de distribution, sont dues à plusieurs facteurs. Premièrement, il y a l'action mécanique (force d'essorage) de la presse à vis qui est plus importante sur les cellules de parenchymes que la presse à piston. Deuxièmement, le temps de contact entre la phase liquide (eau) et la phase solide (fibres) lors de la préparation des échantillons n'est pas identique à celui de l'usine. Et finalement, l'agitation de l'échantillon en laboratoire ne pourrait être comparée à l'agitation existant en usine.

CHAPITRE VI - CONCLUSIONS ET RECOMMENDATIONS

1. Conclusions

L'étude en laboratoire a permis de démontrer la force du pH sur les autres paramètres étudiés. Loin derrière, la consistance à l'entrée et la pression ont eu un léger effet sur l'extraction des matières extractibles. L'effet de la température n'a pas pu être observé dans les données obtenues.

Un mécanisme possible d'extraction des résines a été interprété à partir des expériences faites au laboratoire. Il y aurait, en premier lieu, un équilibre diffusionnel entre la pâte et la liqueur et cet équilibre serait principalement fonction du pH, de la consistance et de la force d'ionisation de la solution. Une séparation purement mécanique des résines est le deuxième étape. Et finalement, un accroissement de l'extraction des ME dans la presse d'ou l'action mécanique deviendrait significative.

Avec les données obtenus en laboratoire, plusieurs modèles statistiques ont pu être présentés. Dans le modèle de l'extraction des résines, c'est le modèle B qui s'est avéré le meilleur. Le pH est le paramètre dominant, suivi de la consistance à l'entrée et à la sortie. La température est absente du modèle final. Par contre, avec le modèle du rapport de distribution, le pH,

la consistance à l'entrée et à la sortie apparaissent tous de la même force. Et pour une première fois, l'effet de la température devient significatif mais reste très petit comparé aux autres paramètres.

Les deux modèles Y (modèle B) et y (modèle C) ont donné des résultats satisfaisants avec les données des deux usines de type PCM lorsque les résines recyclées ont été soustraites des bilans de matières des opérations de lavage. Il faut noter aussi que les conditions en usine étaient plus sévères et difficiles qu'en laboratoire. Ceci comprend une certaine incertitude sur les données en usine; certains paramètres étaient proche ou à l'extérieur du domaine de validité du modèle et finalement des différences fondamentales entre la presse de laboratoire et celles de l'usine.

2. Recommendations

a) Développement d'une équation empirique sur l'équilibre dynamique de l'extraction des matières extractibles entre les fibres et la liqueur.

b) Etude plus exhaustive de la validation des modèles B et C avec d'autres usines du Québec.

c) Etude sur d'autres paramètres affectant l'extraction des matières extractibles dont: les différentes essences de bois utilisés, la variation de l'indice d'égouttage, les

variations de la force mécanique d'essorage des presses, l'effet de la force de mixage (quantifié le brassage des fibres durant le procédé), l'effet de d'autres sortes de pâte (Kraft, PTM,...) et puis finalement le temps de contact entre les fibres et la liqueur.

d) Etablissement d'une corrélation entre la presse à piston de laboratoire et la presse à vis de laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

1. ACPPP,"Manuel d'Opération sur la Mise en Pâte au Bi-Sulfite", Edition ACPPP, Montréal, (1983).

2. ACPPP,"Manuel des Méthodes d'Essai Normalisées", Edition ACPPP, Montréal, (1986).

3. Akerland,G. et Lindqvist,B.,"A New Mean of Mapping Resins in Pulp and White Water Systems", Environ. Conf., Edition TAPPI PRESS, 229-32 (1981).

4. Allen,L.H.,"Pitch in Wood Pulps", Pulp and Paper Canada, 76, (5), T139-46 (1975).

5. Allen,L.H. et Maine,C.,"Pitch Particle Concentrations in Pulp and Paper Mills", Pulp and Paper Canada, 79, (4), T152-9 (1978).

6. Allen,L.H.,"Mechanism and Control of Pitch Deposition in Newsprint Mills", TAPPI, 63, (2), 81-7 (1980).

7. Anderson,R. et Sandstrom,E.,"Design of a Washing System for Mechanical Pulps", Pulp Washing Conf., Edition ACPPP, 103-8 (1983).

8. Aspler,J. et al.,"The Dynamic Wettability of Paper. Part I: The Effect of Surfactants, Alum and pH on Self-Sizing", Rapport interne de l'ICRPP, PPR414, (1983).

9. Assarsson,A. et al.,"A New Pulp Deresination Method", Pulp and Paper Can., 83, (2), T46-9 (1982).

10. Ayroud,A. et al.,"Consolidated-Bathurst's Experiences with Very High Yield Sulphite Pulps", Pulp and Paper Can., 6, (4), TR98-104 (1980).

11. Back,E.,"On the Relative Composition of Canal Resin and Ray Parenchymia Resin in Picea Abies (Karts.) Stemwood", Svensk Papperstidning, 63, 647-51 (1960a).

12. Back,E.,"Resin in Conifer Pulpwood and Fundamentals of Pitch Control in Pulp and Paper Manufacture", Svensk Papperstidning, 63, 793-802 (1960b).

13. Back,E.,"Vedanatomiska Aspekter på Hartsproblem", Svensk Papperstidning, 72, 109-21 (1969a). [En suédois]

14. Back,E.,"Fysikalisk-Kemiska Aspekter på Hartsproblem", Svensk Pappers., 72, 182-8 (1969b). [En suédois]

15. Baillargeon,G. et Rainville,J.,"Statistique Appliquée - Régression Multiple", Tome 3, Les Editions SMG, 2ième Edition, Trois-Rivières, (1979).

16. Beatson,R. et al.,"Sulphonation of Eastern Black Spruce Chips, Part II", Journal of Wood Chemistry and Tech., 4, (4), 439-57 (1984).

17. Bergman,E. et Edwards,L.,"System Design of TMP/CTMP Pulps Mills Including Peroxide Bleaching and Washing", 72ième Conférence Annuelle de l'ACPPP, Edition ACPPP, B121-9 (1986).

18. Bjorklund Jansson,M., Back,E.L. et Tufvesson,M.I.,"A Review of Kraft Pulp Deresination and Pitch Problems", Papermaking Raw Materials, Transactions 8th Fund. Research Symp. Oxford, Vol. 2, Mechanical Engineer. Publications Ltd., London, 729-60 (1985).

19. Bouchard,D. et al.,"Process Simulation in a Industrial Research Context", Pulp and Paper Can., 83, (12), 49-50 (1982).

20. Bouchard,D. et al.,"Simulation in Process Design: Impact of Washing Strategies on a TCMP Newsprint Mill", Rapport Interne de l'ICRPP, PPR444, (1983).

21. Bouchard,D.,"PAPMOD-User Manual", Edition de l'ICRPP, Version 3.0, Pointe-Claire, (1986).

22. Brandal,J. et Lindheim,A.,"The Influence of Extractives in Groundwood Pulp on Fibre Bonding", Pulp and Paper Can., 67, (10), T431-5 (1966).

23. Cayouette,D. et al.,"Gatineau SCMP-Three Years Later", Pulp and Paper Can., 85, (5), T112-6 (1984).

24. Cornell,J.A.,"How to Apply Response Surface Methodology", The ASQC Basic References in Quality Control: Statistical Techniques, Edition J.A. Cornell and S.S. Shapiro, Vol. 8, American Soc. for Quality Control, Milwaukee, (1984).

25. Côté,L., Communication Personnelle, la Compagnie Abitibi-Price à l'Usine de Beaupré, Québec, (1986).

26. Crotogino,R. et al.,"The Principles of Pulp Washing", 1st Kraft Recovery Operations Seminar, Edition TAPPI PRESS, 7[illegible]-83 (1986).

27. Cullinan,H.,"Stagewise Countercurrent Washing of Chemical Pulp: A Multicomponent Mass Transfer Analysis", Chem. Engineer. Comm., Vol. 3, 367-75 (1979).

28. Dillner,B. et al.,"Experiences of a Washing System with Pressure Diffuser and Wash Press", Symposium de l'Opération de Lavage '87, Finlande, (1987).

29. Draper,N.R. et Smith,H.,"Applied Regression Analysis", John Wiley and Sons, 2ième Edition, New-York, (1981).

30. Edwards,L. et Rydin,S.,"Washing of Pulps (Parts 3)", Svensk Pappers., 78, (16), 577-81 (1975).

31. Edwards,L. et al.,"Material Balance for Brown Stock Washing, Screening and Oxygen Bleaching in Closed-Mill Systems", TAPPI, 59, (9), 83-7 (1976a).

32. Edwards,L. et Rydin,S.,"Washing of Pulps (Parts 5)" Svensk Pappers. 79, (11), 354-8 (1976b).

33. Edwards,L. et al.,"Models for Cross-Flow Washing Calculation", Pulp and Paper Can., 87, (1), 67-72 (1986).

34. Engstrom,P. et Back,E.,"The Proportion of Canal Resin in Picea Abies Karst. Pulpwood", Svensk Pappers., 62, 545-53 (1959).

35. Field,J.H.,"Pulp Parameters Affecting Product Performance", Annual TAPPI Conf., Edition TAPPI PRESS, 125-31 (1981).

36. Godin,K.,"Inauguration d'une Fabrique de Pâte au Bisulfite", Conférence Technologique Estivale de l'ACPPP, Edition ACPPP, 83-6 (1984).

37. Gustafsson,C. et al.,"On Pitch Troubles Caused by Sulfite Pulp", Paperi ja Puu, 34, 121-8 (1952).

38. Gustafsson,C. et al.,"Pitch Troubles Caused by Sulfite Pulp II", Paperi ja Puu, 36, 269-74 (1954).

39. Gustafsson,C. et al.,"Pitch Troubles Caused by Sulfite Pulp V", Paperi ja Puu, 40, 239-41 (1958).

40. Hartler,N. et Rydin,S.,"Washing of Pulps (Part 1)", Svensk Pappers., 78, (10), 367-72 (1975).

41. Heitner,C. et al.,"Factors Affecting Sulphonation of Eastern Black Spruce Wood Chips", Journal of Wood Chem. and Tech., 2, (2), 169-85 (1982).

42. Hillis,W.E.,"Wood Extractives and their Significance to the Pulp and Paper Industries", Academic Press Inc, Londres, (1962).

43. Ingruber,O. et al.,"Sulfite Science and Technology", Vol. 4, 3ième Edition de l'ACPPP, Montréal, (1985).

44. Jackson,R. et al.,"The Manufacture, Physical Properties and End Uses of High Yield Pulps", Paper Technology and Industry, 258-66 (1985).

45. Jarniven,R. et al.,"Closing of White Water System in a Mill Producing Wood Containing Paper", Inter. Mech. Pulp. Conf., Edition TAPPI PRESS, 274-81 (1985).

46. Kahila,S.,"Investigation on Extract of Wood and Sulfite Pulp Made from Picea Excelsa", Paperi ja Puu, 39, (2), 35-44 (1957).

47. Kahila,S.,"Pitch Trouble Caused by Unbleached Spruce Sulfite Pulp", Paperi ja Puu, 46, (11), 615-24 (1964).

48. Kamutzki,W.,"Extraktstoffe des Holzes", Das Papier, 37, (9), 428-36 (1983).
[En Allemand]

49. Kappel,J. et al.,"Possibilities of Application and Efficiency of the Andritz Double Wire Washer for Pulp, CTMP and Groundwood", Symposium de l'Opération de Lavage '87, Finlande, (1987).

50. Kimland,B. et Norin,T.,"Wood Extractives of Common Spruce Picea Abies (L.) Karst", Svensk Pappers., 75, 403-9 (1972).

51. Klaussen,A.I. et Polegato,C.I.,"Recent Advances in Screw-Press Design as Applied to Pulp Washing", Pulp Washing Conf., Edition ACPPP, 143-7 (1983).

52. Kocurek,M. et Stevens,F.,"Properties of Fibrous Raw Materials and Their Preparation for Pulping", 3ième Edition de l'ACPPP, Vol. 1, Montréal, (1983).

53. Koller,E.,Communication Personnelle, Institut de Recherche Canadien des Pâtes et Papiers (ICRPP), Pointe-Claire, Québec, (1986).

54. Kommonen,F."Pulp Washing Evaluation for Design and Operation", Paperi ja Puu, 50, (6), 347-57 (1968).

55. Lemay,Y.,"Pâte à Très Haut Rendement avec Traitement Chimique (Partie 1)", Journal des Pâtes et Papiers, 1, (1), 4-6 (1985a).

56. Lemay,Y.,"Pâte à Très Haut Rendement avec Traitement Chimique (Partie 2)", Journal des Pâtes et Papiers, 1, (3), 16-23 (1985b).

57. Lewis,H.,"Certain Problems of Bleaching Related to the Organic Constituents of Wood and Pulp", TAPPI, 39, (6), 24A-40A (1956).

58. Lunabba,P.,"Avhartsning av CTMP - Ett Ytkemiskt Problem", Nordisk Cellulosa, 2, (4), 122 (1985). [En suédois]

59. MacDonald,R. et Franklin,J.,"The Pulping of Wood", Vol. 1, 2ième Edition, McGraw-Hill, New-York, (1969).

60. McCubbin,N.,"Process Simulation: A Key Tool for the Design and Modernization of Mills in the Eighties", Pulp and Paper Can., 83, (8), 11-5 (1982).

61. McCubbin,N.,"Techniques de Base de l'Industrie des Pâtes et Papiers et ses Pratiques de Protection Environnementales", Envir. Can., SPE 6-EP-83-1F, Hull, Québec, (1984).

62. Newton,C.R.,"GEMS is a Preview of Process While Calculating Net Savings", South. Pulp and Paper Manuf., 41, (8), 26-30 (1978).

63. Nordén,H.V.,"Analysis of a Pulp Washing Filter", Kem. Teollisuus, 23, (4), 343-51 (1966).

64. Nugent,H. et al.,"Effet of Seasoning on the Extractives Composition of the Wood from Black Spruce, Jack Pine and Trembling Aspen", Rapport Interne de l'ICRPP, PPR152, (1976).

65. Nyrén,H. et Back,E.,"The Ionization Constant, Solubility Product and Solubility of Lauric and Mystric Acid", Acta Chemica Scandinavica, 12, 1305-11 (1958).

66. Nyrén,V. et Back,E.,"The Ionization Constant, Solubility Product and Solubility of Abietic and Dehydroabietic Acid", Acta Chemica Scandinavica, 12, 1516-20 (1958).

67. Ohlsson,A. et Rydin,S.,"Washing of Pulps (Part2)", Svensk Pappers., 78, (15), 549-52 (1975).

68. Ohtani,Y. et al.,"Chemical Aspects of Pitch Deposits in Kraft Pulping of Hardwood in Japanese Mills", APPITA, 39, (4), 301-6 (1986).

69. Ouchi,M.D. et al.,"Interstage Peroxide Bleaching/ Deresination of Thermomechanical Pulp", 72ième Conférence Annuelle de l'ACPPP, Edition ACPPP, A241-4 (1986a).

70. Ouchi,M.D., Communication Personnelle, ICRPP, Vancouver, Colombie-Britannique, (1986b).

71. Parker,P.E.,"Process Simulation as a Decision-Making Tool", PIMA, 68, (1), 34-9 (1986).

72. Pekkanen,M. et Nordén, H.,"Review of the Pulp Washing Models", Paperi ja Puu, 67, (11), 689-96 (1985).

73. Perkins,J.K. et al.,"Brown Stock Washing Efficiency", TAPPI, 37, (3), 83-9 (1954).

74. Riopel,J.,Communication Personnelle, Consolidated-Bathurst, Usine à Grand-Mère, Québec, (1986).

75. Rydholm,S.A.,"Pulping Processes", Interscience Publishers, Londres, (1965).

76. Rydin,S.,"Washing of Pulps (Part 4)", Svensk Pappers. 79, (4), 129-32 (1976).

77. SACDA, Littérature de la Compagnie SACDA sur le Logiciel Massball MKII, University of Western Ontario, London, Ontario, (1986).

78. Sinkey,J.,"Sulphonation Treatments for Chemimechanical Pulping of Softwoods", APPITA, 36, (4), 301-7 (1983).

79. Sjöström,E.,"Wood Chemistry", Academic Press Inc., Londres, (1981).

80. Smook,G.A.,"Handbook for Pulp and Paper Technologists", Edition ACPPP, Montréal, (1982).

81. Stenberg,L.E. et Norberg G.,"Effluents from the Manufacture of Thermomechanical Pulps", Paperi ja Puu, 59, (10), 652-8 (1977).

82. Swanson,J. et Cordingly,S.,"Surface Chemical Studies on Pitch, Part II (The Mechanism of the Loss of Absorbency and Development of Self-Sizing in Papers Made from Wood Pulps)", TAPPI, 42, (10), 812-9 (1959).

83. Thornton,D.S. et Nunn,B.E.,"The Effect of a Plug Screw Feeder on Ether-Solubles Removal and Power Reduction During TMP Manufacture", Engineering Conf., Edition TAPPI PRESS, 341-8 (1978).

84. Trinh,D. et Crotogino,R.,"Sodium Equilibrium in Kraft Pulp Washing", Pulping Conference, Edition TAPPI PRESS, 153-9 (1985).

85. Twitchell,J.P. et Edwards,L.,"Kraft Mill Material Balance Calculations for Brown Stock Washing, Screening and Oxygen Bleaching", TAPPI, 57, (9), 98-102 (1974).

86. Venter,J.S. et Scharfetter,H.,"Pitch Problem in Pulping and Papermaking", CSIR Subject O/Hout (Pretoria,South Africa), Project N°5131/4323, (1971).

87. Vincent,D.L.,"Studies on Pitch Deposition", Pulp and Paper Canada, 58, (11), 150-6 (1957).

88. Walden,C.C. et Howard,T.E.,"Toxicity of Pulp and Paper Mill Effluents - A Review", Pulp and Paper Canada, 82, (4), T143-7 (1981).

89. Wearing,J.T. et al.,"Factors Controlling Resin and Fatty Acid Dissolution in Sulphite Cooking of Black Spruce", Journal of Pulp and Paper Science, 10, (6), J178-81 (1984).

90. Wearing,J.T. et al.,"The Effect of White Water Contamination on Newsprint Properties", Journal of Pulp and Paper Science, 11, (4), J113-21 (1985a).

91. Wearing,J.T. et al.,"New White-Water Management Strategies for Integrated Newsprint Mills", Pulp and Paper Can., 86, (5), 62-8 (1985b).

92. Wearing,J.T.,Communication Personnelle, ICRPP, Vancouver, Colombie-Britannique, (1986).

93. Weast,R. et Astle,M.,"CRC Handbook of Chemistry and Physics", Edition CRC Press, 60ième édition, Boca Raton (Floride) (1979).

94. Wise,L.E. et Jahn,E.C.,"Wood Chemistry", Reinhold Publishing Corp., 2ième édition, Vol. 1, New-York, (1952).

ANNEXE A

Description des différentes usines PCM au Québec.

a) Pâte sulfonée à très haut rendement (PSTHR)

La figure A1 montre un schéma de l'usine de la Consolidated-Bathurst Inc. à Grand-Mère.

Les copeaux lavés sont déchiquetés puis préchauffés atmosphériquement avec une solution de sulfite de sodium. Dans le lessiveur, les copeaux sont chauffés jusqu'à 160°C pour 75 minutes puis, soufflés avec la liqueur résiduaire dans un réservoir de décharge. Les copeaux drainés servent à alimenter les raffineurs atmosphériques primaires. La pâte semi-raffinée est diluée et ensuite lavée dans une presse à vis alimentant les raffineurs secondaires. La pâte est classée par gravité dans les tamis, épurée dans les épurateurs et finalement épaissie dans un filtre à disque avant d'être entreposée. Les rejets des tamis sont retournés au réservoir de pâte semi-raffinée. Les caractéristiques du procédé figurent au tableau A1.

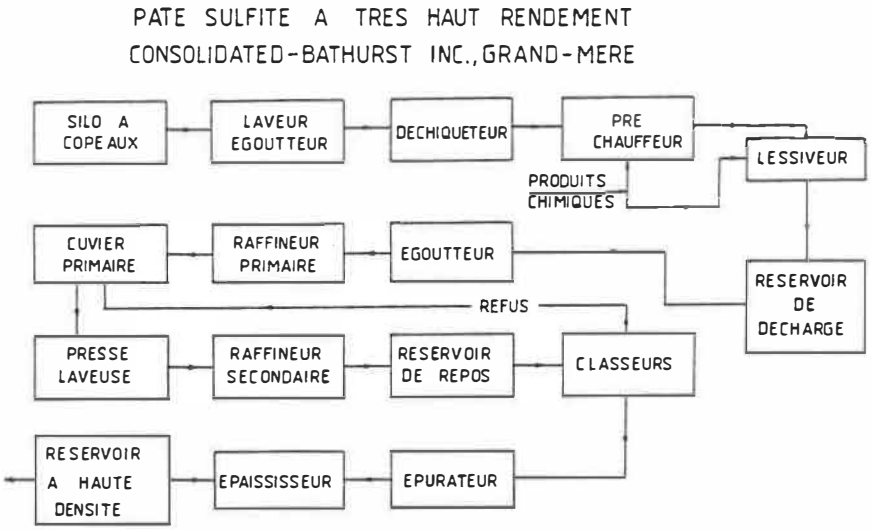


Figure A1. Schéma d'écoulements de l'usine de la Consolidated-Bathurst Inc. à Grand-Mère.

b) Pâte chimico-mécanique sulfonée (PCMS)

Le diagramme de l'usine de la CIP Inc. à Gatineau est présenté à la figure A2.

Les copeaux sont lavés et préchauffés avant d'être cuits à une température de 160 °C dans un lessiveur pressurisé avec une solution de sulfite de sodium à 12%. Les copeaux passent dans une presse à vis pour retirer la liqueur de cuisson dont une partie est recyclée dans un système de récupération du sulfite de sodium et l'autre partie est remise dans le réservoir de décharge. Les copeaux passent par deux stages de raffineurs avant d'être envoyer dans le cuvier de latence. La pâte est classée dans deux séries de tamis et épurée dans

des épurateurs avant d'être épaissie dans un filtre à disque. Les rejets des tamis retournent à l'usine des raffineurs de pâte mécanique. Le tableau A1 donne les paramètres du procédé.

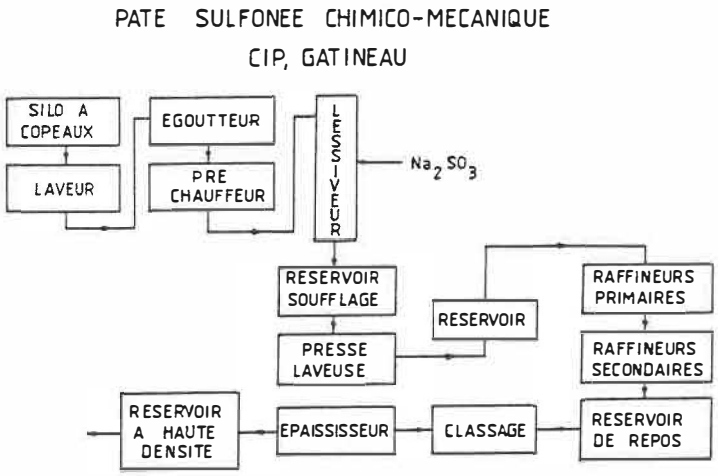


Figure A2. Schéma d'écoulements de l'usine de la CIP Inc. à Gatineau.

c) Pâte thermo-chimico-mécanique (PTCM)

La figure A3 illustre le procédé de l'usine de la compagnie Abitibi-Price Inc. à Beaupré.

Après un lavage, les copeaux sont dirigés vers un déchiqueteur dans le but d'augmenter leur surface spécifique et de faciliter l'imprégnation du 4% de sulfite de sodium ajouté à la liqueur. Après un préchauffage à 90°C, les copeaux sont dirigés vers un réacteur atmosphérique où ils sont maintenus à environ 100°C pour 30

minutes. Le raffinage des copeaux se fait en deux étapes. Après une rétention de 25 minutes dans un cuvier permettant d'enlever l'effet de latence, la pâte est tamisée et épurée de façon conventionnelle puis épaissie et entreposée. Les rejets des tamis sont épaissis dans une presse à vis et traités dans un raffineur à rejet alimentant le cuvier de latence. Après être entreposée dans le réservoir à haute densité, la pâte est épaissie de nouveau avec une presse à vis avant d'être blanchie. Le tableau A1 donne les caractéristiques du procédé.

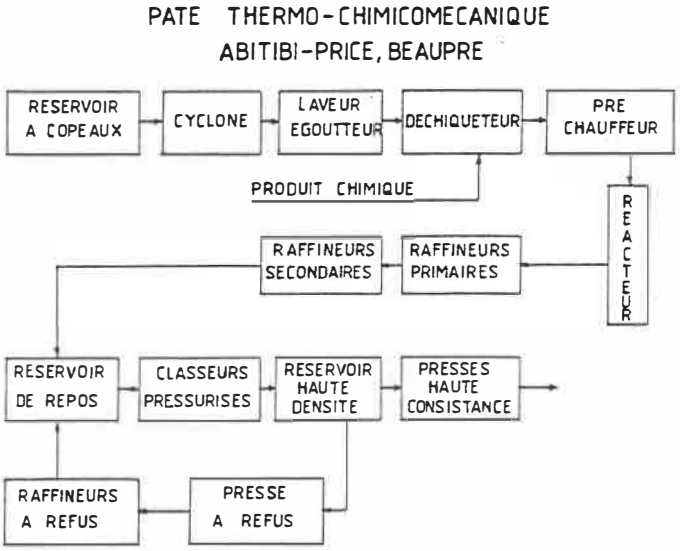


Figure A3. Diagramme d'écoulements de l'usine d'Abitibi-Price Inc. à Beaupré.

d) Pâte OPCO (OPCO)

Le schéma de l'usine de la Compagnie de Papier Q.N.S. Ltée à Baie Comeau est expliqué à la figure

A4. La Compagnie Ontario Paper a développé et breveté ce procédé.

Le traitement chimique est effectué entre les raffinages primaires et secondaires dans le but de maximiser l'allongement humide de la pâte. Ceci permet d'améliorer l'efficacité des machines à papier.

Après lavage, les copeaux sont préchauffés dans un réservoir pressurisé puis alimentés vers les raffineurs primaires pressurisée dans lesquels l'addition d'une solution de sulfite de sodium est faite. En plus de jouer le rôle fondamental de défibreur, le raffineur sert aussi de mélangeur grâce à son action mécanique intense. La pâte semi-raffinée est dirigée vers un cyclone qui alimente une vis d'alimentation, au-dessus du réacteur de cuisson, à 160°C. La pâte cuite est diluée avec de l'eau au bas du réacteur, puis elle est ramenée à une consistance optimale dans la presse. Le classage et l'épaississement se font de façon conventionnelle. Les rejets des classeurs retournent aux presses alimentant les raffineurs secondaires. Le tableau A1 indique les paramètres d'opération et les caractéristiques du procédé.

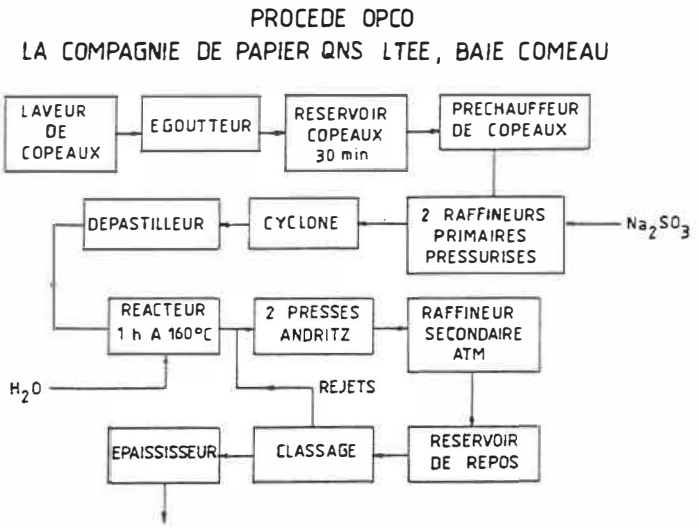


Figure A4. Schéma d'écoulements de l'usine de la Compagnie de Papier QNS Ltée à Baie Comeau.

	OPCO Baie Comeau	PTCM Beaupré	PSTHR Grand-Mère	PCMS Gatineau
Rendement,%	90	93	85	88
Production totale, 10^3kg/j	200	140	425	510
Composition des copeaux,				
épinette,%	84	70	68-70	40-80
sapin,%	16	30	30	10-50
pin,%	-	-	-	5-10
cyprès,%	-	-	0-2	-
bois durs,%	-	-	-	2-12
Débit de liqueur au lessiveur, L/min	96	15	480	492
Na_2SO_3 ajouté (p/r au poids de bois sec),%	10	4	-	12
SO_2 total ajouté (p/r au poids de bois sec),%	-	-	9	-
Conditions dans le lessiveur,				
pression,kPa	520	-	-	586
température,°C	152	95	160	158
temps de cuisson,min	60	30	75	43
pH,-	9	7-8	6	8

Tableau A1. Données opératoires des usines à très haut rendement.

ANNEXE B

ANALYSE GRAVIMETRIQUE DES MATIERES EXTRACTIBLES DANS LA PATE (procédé HAM)

Procédure:

1) Déterminer de la consistance de la pâte.
2) Insérer le du coton dans le tube de soxhlet (et peser).
3) Mettre environ 5 grammes de pâte sèche dans le tube de soxhlet (et peser).
4) Extraire avec 250 ml d'acétone pendant 7 à 10 heures c-à-d pour environ 40 cycles.
5) Soumettre la partie aqueuse à l'analyse HAM.
6) Ajouter à la partie aqueuse; 62.5 ml de méthanol et 104 ml d'eau moins l'eau qui était contenu dans la pâte initiale.
   (remarque: le rapport de l'acétone-méthanol à l'eau est de trois pour un [3:1].
7) Mesurer et ajuster le pH à 3.40 ± 0.05 avec de l'HCl.
8) Verser le tout dans une ampoule à décanter.
9) Ajouter 100 ml d'hexane dans l'ampoule.
10) Brasser l'ampoule pendant une minute tout en dépressurisant l'ampoule de temps en temps.
11) Attendre pour formation des 2 phases.
12) Recueillir la phase aqueuse dans un bécher.
13) Verser la phase organique dans le ballon à l'aide d'un entonnoir.
14) Remettre la phase aqueuse dans l'ampoule et recommencer l'extraction deux autres fois .(voir #9)
15) Nettoyer l'entonnoir avec de l'hexane tout en récoltant le liquide dans le ballon.
16) Evaporer l'hexane avec le "ROTAVAPOR".
17) Dès que l'hexane est évaporé, ajouter 0.5 gramme de sulphate de sodium anhydride en forme de granules au ballon (ceci enlève l'eau présente).
18) Rinser trois fois avec environ trois millitres d'éther.
19) Transférer le liquide à chaque fois à l'aide d'une pipette dans une assiette d'aluminium.
20) Faire évaporer sous la hotte.
21) Mettre l'assiette d'aluminium dans le dessicateur pour environ une demi-journée.

ANALYSE GRAVIMETRIQUE DES MATIERES EXTRACTIBLES DANS LA LIQUEUR (procédé HAM)

Procédure:

1) Prendre un échantillon de volume 100 ml (pour la correction on prend 100 ml d'eau distillé).
2) Mesurer et ajuster le pH à 3.00 ± 0.05 avec de l'acide chlorydrique (HCl).
3) Verser le tout dans une ampoule à décanter en y ajoutant 200 ml d'une solution méthanol-acétone dans un rapport de un pour quatre (1:4).(c-à-d méthanol = 20% et acétone = 80%).
4) Ajouter 100 ml d'hexane dans l'ampoule.
5) Brasser l'ampoule pendant une minute tout en dépressurisant l'ampoule de temps en temps.
6) Attendre (env. 5 minutes) pour formation des deux phases.
7) Recueillir la phase aqueuse dans un bécher.
8) Verser la phase organique dans un ballon à l'aide d'un entonnoir.
9) Remettre la phase aqueuse dans l'ampoule.
10) Puis, recommencer l'extraction deux autres fois (voir#4).
11) Nettoyer l'entonnoir avec de l'hexane tout en récoltant le liquide dans le ballon.
12) Evaporer l'hexane avec le "ROTAVAPOR".
13) Dès que l'hexane est évaporé, ajouter au ballon 0.5 gramme de sulphate de sodium anhydride en forme de granules, (ceci enlève l'eau présente).
14) Rinser trois fois avec environ trois millilitres d'éther.
15) Transférer le liquide à chaque fois à l'aide d'une pipette dans une assiette d'aluminium.
16) Faire évaporer sous la hotte.
17) Mettre l'assiette d'aluminium dans le dessicateur pour environ une demi-journée.

Conseils:

a) Toujours bien nettoyer la verrerie.
b) Si les deux phases ne se sépare pas, ajouter un petit volume de méthanol-acétone (1:4) jusqu'à concurrence de 100 ml. Pour ainsi avoir un rapport maximale de trois pour un (3:1) méthanol-acétone avec la phase organique.
c) Possibilité d'utiliser de l'hexane entre la 2ième et la 3ième extraction pour nettoyer le haut de l'ampoule et son bouchon.
d) En cas de présence d'eau dans le ballon, ajouter de l'acétone et la faire évaporer avec le "ROTAVAPOR", puis recommencer au numéro 14. Ceci est possible parce que l'eau et l'acétone forment un azéotrope à baisse pression.

ANNEXE C

Avant la cuisson	Avant l'opération de lavage
6.09 mg/g de psf	5.31 mg/g de psf
6.18 mg/g de psf	5.57 mg/g de psf
	5.50 mg/g de psf
moyenne: 6.14 ± 0.05 mg/g de psf	5.46 ± 0.11 mg/g de psf

Tableau C1. Concentration initiale des ME dans les copeaux avant l'opération de cuisson et avant l'opération de lavage.

# d'expérience unité:	pâte pressée mg/g de psf	filtrat mg/l de liqueur
1	4.43 ± 0.02	76.3 ± 7.5
2	4.54 ± 0.16	114.8 ± 10.9
3	4.49 ± 0.15	84.2 ± 3.0
4	4.05 ± 0.01	90.8 ± 0.0
5	3.70 ± 0.14	104.3 ± 3.9
6	3.30 ± 0.18	118.2 ± 2.1
7	3.24 ± 0.06	117.7 ± 1.4
8	3.28 ± 0.09	116.2 ± 7.1
9	4.66 ± 0.02	145.5 ± 3.9
10	4.31 ± 0.22	163.7 ± 0.9
11	4.69 ± 0.17	194.6 ± 1.4
12	4.85 ± 0.50	142.0 ± 3.6
13	3.90 ± 0.18	229.5 ± 0.3
14	3.78 ± 0.14	206.8 ± 2.5
15	3.71 ± 0.04	217.8 ± 14.9
16	3.14 ± 0.16	229.7 ± 3.0
17	3.43 ± 0.14	95.7 ± 1.5
18	3.88 ± 0.08	252.0 ± 33.0
19	4.68 ± 0.09	125.5 ± 6.3
20	3.46 ± 0.08	173.2 ± 3.1
21	4.36 ± 0.28	123.7 ± 1.4
22	4.16 ± 0.21	157.3 ± 4.5
23	3.61 ± 0.43	163.1 ± 9.7
24	3.76 ± 0.17	149.0 ± 3.0
25	3.74 ± 0.08	179.2 ± 21.4
26	3.79 ± 0.22	160.8 ± 13.9
27	4.27 ± 0.32	210.2 ± 4.6
28	4.27 ± 0.06	144.5 ± 5.2
29	3.26 ± 0.06	122.5 ± 0.3
30	4.20 ± 0.06	89.9 ± 0.8
31	3.55 ± 0.34	200.5 ± 10.0

Tableau C2. Concentration des ME dans la pâte après pressage et dans le filtrat.

# unité:	entrée mg	sortie mg	filtrat mg	Δ %
1	113.4 ± 2.2	92.0 ± 0.4	27.1 ± 2.7	5.0
2	113.4 ± 2.2	94.3 ± 3.3	40.8 ± 3.9	19
3	113.4 ± 2.2	93.2 ± 3.1	29.9 ± 1.1	8.6
4	112.2 ± 2.2	83.2 ± 0.2	32.0 ± 0.0	2.7
5	113.8 ± 2.3	77.1 ± 2.9	37.1 ± 1.4	0.4
6	113.8 ± 2.3	68.7 ± 3.7	42.1 ± 0.7	-2.6
7	113.4 ± 2.2	67.3 ± 1.2	41.8 ± 0.5	-3.8
8	113.4 ± 2.2	68.1 ± 1.9	41.3 ± 2.5	-3.5
9	112.1 ± 2.2	95.6 ± 0.4	24.6 ± 0.7	7.2
10	113.9 ± 2.3	89.9 ± 4.6	28.0 ± 0.2	3.5
11	113.4 ± 2.2	97.4 ± 3.5	33.3 ± 0.2	15
12	113.4 ± 2.2	100.7 ± 10.4	24.3 ± 0.6	10
13	113.9 ± 2.3	81.4 ± 3.8	39.2 ± 0.1	5.9
14	113.4 ± 2.2	78.5 ± 2.9	35.4 ± 0.4	0.4
15	113.4 ± 2.2	77.0 ± 0.8	37.2 ± 2.5	0.7
16	113.2 ± 2.2	65.1 ± 3.3	39.3 ± 0.5	-7.8
17	113.4 ± 2.2	71.2 ± 2.9	43.9 ± 0.7	1.5
18	113.4 ± 2.2	80.5 ± 1.7	37.3 ± 4.9	3.9
19	114.3 ± 2.3	98.0 ± 1.9	30.0 ± 1.5	12
20	113.4 ± 2.2	71.8 ± 1.7	41.0 ± 0.7	0.5
21	113.4 ± 2.2	90.5 ± 5.8	29.3 ± 0.3	5.6
22	113.4 ± 2.2	86.4 ± 4.4	37.3 ± 1.1	9.1
23	113.4 ± 2.2	74.9 ± 8.9	38.7 ± 2.3	0.2
24	113.4 ± 2.2	78.1 ± 3.5	35.3 ± 0.7	0.0
25	113.4 ± 2.2	77.6 ± 1.7	42.5 ± 5.1	5.9
26	113.4 ± 2.2	78.7 ± 4.6	38.1 ± 3.3	3.0
27	113.4 ± 2.2	88.6 ± 6.6	31.1 ± 0.7	5.6
28	113.4 ± 2.2	88.6 ± 1.2	34.2 ± 1.2	8.3
29	113.4 ± 2.2	67.7 ± 1.2	43.5 ± 0.1	-1.9
30	113.4 ± 2.2	87.2 ± 1.2	31.9 ± 0.3	5.0
31	113.4 ± 2.2	73.7 ± 7.1	34.3 ± 1.7	-4.8

Tableau C3. Bilan sur les ME dans les expériences de lavage.

Conditions: consistance à l'entrée = 4%
pH = 10
température = 70 °C
pression = 655 kPa

	CONSISTANCE A LA SORTIE,%	VOLUME EXTRAIT,%	CONCENTRATION mg/ml	EXTRACTION %
# 32	4.3	10.4	0.0975	4.5
	4.9	20.7	0.1138	9.7
	5.5	31.2	0.1139	14.9
	6.5	41.5	0.1148	20.1
	7.7	51.9	0.1002	24.7
	9.7	62.2	0.1082	29.6
	12.9	72.7	0.1142	34.9
	19.2	83.0	0.1324	40.9
	41.5	94.4	0.1505	48.5
# 33	11.0	67.3	0.1216	29.6
	12.5	71.7	0.1668	32.3
	14.5	76.2	0.1941	35.6
	18.7	82.5	0.1206	38.5
	23.8	87.1	0.1909	41.8
	32.3	91.5	0.2191	45.5
	44.3	94.9	0.1540	47.4

Tableau C4. Résultats des deux dernières expériences de lavage.

National Library
of Canada

Canadian Theses Service

Bibliothèque nationale
du Canada

Service des thèses canadiennes

NOTICE

AVIS

ne quality of this microfiche
s heavily dependent upon the
uality of the thesis submitted
or microfilming.

lease refer to the National
ibrary of Canada target (sheet
, frame 2) entitled:

La qualité de cette microfiche
dépend grandement de la qualité
de la thèse soumise au
microfilmage.

Veuillez consulter la cible de
la Bibliothèque nationale du
Canada (microfiche 1, image 2)
intitulée:

NOTICE

AVIS

Annexe D

A) Analyse statistique du modèle A:

DATE 1987:

NO. OF OBS.= 33 NO. OF VARIABLES= 15

VAR.	IDENT.	MEAN	STD. DEV.	MIN	MAX
cin	1	6.8485	1.93845	4.0000	10.0000
nh	2	7.2424	1.85456	4.0000	10.0000
pres	3	393.6364	192.67376	103.0000	655.0000
temp	4	50.7576	13.52782	30.0000	70.0000
ext	5	28.9018	10.09138	11.1700	48.4500
cinh	6	49.2121	18.12243	25.0000	81.0000
cinr	7	2610.2121	1391.05849	721.0000	5274.0000
cite	8	343.1818	124.77992	175.0000	585.0000
nhnr	9	2884.9697	1732.74774	721.0000	6550.0000
nnte	10	368.3333	144.91197	175.0000	700.0000
nrte	11	20397.5758	12481.96725	5150.0000	45850.0000
ci2	12	50.5455	27.02209	16.0000	100.0000
nh2	13	55.7679	26.69007	16.0000	100.0000
pr2	14	190947.8182	150205.78024	10609.0000	429025.0000
te2	15	2753.7879	1377.85387	900.0000	4900.0000

CORRELATION COEFFICIENTS

		1 cip	2 ph	3 pres	4 temp	5 ext	6 ciph
ph	2	-0.1112					
pres	3	-0.2364	0.0984				
temp	4	-0.1742	0.0298	0.1652			
ext	5	-0.3725	0.8672	0.2838	0.1805		
ciph	6	0.7224	0.5786	-0.1565	-0.1460	0.2760	
cipr	7	0.3611	-0.0250	0.7864	0.0271	-0.0133	0.2469
cite	8	0.6803	-0.0993	-0.0903	0.5729	-0.1982	0.4607
phpr	9	-0.2812	0.5357	0.8674	0.1753	0.6569	0.0928
phte	10	-0.2179	0.6934	0.2005	0.7176	0.7205	0.2605
prte	11	-0.2860	0.1199	0.8682	0.5858	0.3376	-0.1898
ci2	12	0.9944	-0.0913	-0.2132	-0.1572	-0.3444	0.7266
ph2	13	-0.1353	0.9948	0.1210	0.0476	0.8653	0.5519
pr2	14	-0.2686	0.1240	0.9857	0.1837	0.2821	-0.1689
te2	15	-0.1940	0.0467	0.1835	0.9955	0.2062	-0.1528

DATE 1987:15:

	7 cipr	8 cite	9 phpr	10 phte	11 prte	12 ci2	13 ph2	14 pr2	15 te2
cipr	0.3066								
cite	0.6079	-0.1330							
phpr	0.0039	0.3088	0.5080						
phte	0.6123	0.1592	0.7834	0.5105					
prte	0.3731	0.6830	-0.2496	-0.1893	-0.2557				
ci2	-0.0227	-0.1101	0.5558	0.7058	0.1497	-0.1137			
ph2	0.7460	-0.1088	0.8729	0.2342	0.8717	-0.2444	0.1497		
pr2	0.0283	0.5500	0.2004	0.7282	0.6019	-0.1750	0.0674	0.2058	

DATE 1987: 2:16

MODEL 1 2 3 4 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 5

S.D. OF Y (VAR. 5 ext)= 10.09138

DF	SE	R**2		VAR	REG COEFF	SE OF COEFF	T	
18	3.53603	0.9309						
				0	6.608756			
			cin	1	-2.685454	4.256818	0.63	0.99426
			ph	2	8.304408	4.309812	1.93	0.99388
			pres	3	0.064992	0.031869	2.04	0.98964
			temp	4	-0.892987	0.624762	1.43	0.99453
			cinh	6	0.086387	0.197187	0.44	0.96940
			cinr	7	-0.002341	0.001945	1.20	0.94661
			cite	8	0.001478	0.026506	0.06	0.96428
			phpr	9	0.003193	0.001932	1.65	0.96512
			phte	10	0.007109	0.025888	0.27	0.97224
			prte	11	0.000080	0.000259	0.31	0.96262
			ci2	12	0.113957	0.242286	0.47	0.99088
			ph2	13	-0.430522	0.262885	1.64	0.99206
			pr2	14	-0.000091	0.000027	3.39	0.97648
			te2	15	0.008713	0.005425	1.61	0.99301
19	3.44202	0.9309						
				0	5.867831			
			cin	1	-2.597335	3.847352	0.68	0.99334
			ph	2	8.328181	4.174637	1.99	0.99382
			pres	3	0.065126	0.030933	2.11	0.98958
			temp	4	-0.879202	0.558486	1.57	0.99351
			cinh	6	0.086342	0.191943	0.45	0.96940
			cinr	7	-0.002327	0.001878	1.24	0.94577
			phpr	9	0.003194	0.001880	1.70	0.96511
			phte	10	0.006973	0.025087	0.28	0.97199
			prte	11	0.000077	0.000245	0.31	0.96069
			ci2	12	0.112615	0.234677	0.48	0.99079
			ph2	13	-0.431909	0.254907	1.69	0.99200
			pr2	14	-0.000092	0.000026	3.49	0.97636
			te2	15	0.008697	0.005273	1.65	0.99299
20	3.36168	0.9306						
				0	3.776315			
			cin	1	-2.612242	3.757187	0.70	0.99334
			ph	2	8.649232	3.918044	2.21	0.99331
			pres	3	0.063876	0.029890	2.14	0.98935

			temp	4	-0.833242	0.520998	1.60	0.99289
			cinh	6	0.076866	0.184482	0.42	0.96840
			cinr	7	-0.002315	0.001834	1.26	0.94574
			phnr	9	0.003277	0.001813	1.81	0.96422
			prte	11	0.000084	0.000238	0.35	0.96027
			ci2	12	0.117998	0.228418	0.52	0.99073
			ph2	13	-0.427159	0.248397	1.72	0.99197
			pr2	14	-0.000091	0.000025	3.57	0.97632
			te2	15	0.008717	0.005150	1.69	0.99299
21	3.29082	0.9302						
				0	3.029389			
			cin	1	-2.717126	3.666411	0.74	0.99330
			ph	2	8.524532	3.819754	2.23	0.99326
			pres	3	0.068210	0.026665	2.56	0.98718
			temp	4	-0.810351	0.506030	1.60	0.99278
			cinh	6	0.076870	0.180593	0.43	0.96840
			cinr	7	-0.002409	0.001776	1.36	0.94458
			phnr	9	0.003266	0.001775	1.84	0.96421
			ci2	12	0.127908	0.221899	0.58	0.99059
			ph2	13	-0.417641	0.241717	1.73	0.99187
			pr2	14	-0.000090	0.000025	3.63	0.97614
			te2	15	0.008829	0.005032	1.75	0.99296
22	3.22900	0.9296						
				0	-2.139057			
			cin	1	-2.035169	3.235874	0.63	0.99172
			ph	2	9.242528	3.362737	2.75	0.99162
			pres	3	0.069803	0.025905	2.69	0.98692
			temp	4	-0.805466	0.496396	1.62	0.99277
			cinr	7	-0.002364	0.001740	1.36	0.94439
			phnr	9	0.003059	0.001675	1.83	0.96130
			ci2	12	0.117359	0.216368	0.54	0.99047
			ph2	13	-0.426130	0.236368	1.80	0.99181
			pr2	14	-0.000091	0.000024	3.74	0.97602
			te2	15	0.008769	0.004935	1.78	0.99295
23	3.17907	0.9287						
				0	-7.056971			
			cin	1	-0.327949	0.739444	0.44	0.84628
			ph	2	9.122843	3.303604	2.76	0.99159
			pres	3	0.070452	0.025477	2.77	0.98689
			temp	4	-0.829517	0.486766	1.70	0.99272
			cinr	7	-0.002506	0.001694	1.48	0.94311
			phnr	9	0.003177	0.001635	1.94	0.96064
			ph2	13	-0.419598	0.232411	1.81	0.99179
			pr2	14	-0.000092	0.000024	3.81	0.97600
			te2	15	0.009032	0.004835	1.87	0.99289

24	3.12541	0.9281						
				0	-9.953358			
			ph	2	9.218660	3.240894	2.84	0.99155
			pres	3	0.075594	0.022189	3.41	0.98330
			temp	4	-0.818780	0.477958	1.71	0.99270
			cinr	7	-0.003185	0.000710	4.48	0.68774
			phnr	9	0.003158	0.001607	1.97	0.96062
			ph2	13	-0.427150	0.227874	1.87	0.99175
			pr2	14	-0.000092	0.000023	3.91	0.97594
			te2	15	0.008922	0.004746	1.88	0.99287
25	3.24409	0.9193						
				0	-24.721164			
			ph	2	7.998471	3.281707	2.44	0.99112
			pres	3	0.071257	0.022874	3.12	0.98307
			cinr	7	-0.003320	0.000733	4.53	0.68382
			phnr	9	0.003262	0.001667	1.96	0.96056
			ph2	13	-0.340121	0.230574	1.48	0.99132
			pr2	14	-0.000085	0.000024	3.54	0.97525
			te2	15	0.000921	0.000437	1.88	0.09646
26	3.31664	0.9122						
				0	-9.614582			
			ph	2	3.288229	0.774171	4.25	0.83324
			pres	3	0.074913	0.023248	3.22	0.98287
			cinr	7	-0.003120	0.000737	4.24	0.67258
			phnr	9	0.002979	0.001692	1.76	0.96003
			pr2	14	-0.000090	0.000024	3.69	0.97478
			te2	15	0.000754	0.000445	1.69	0.08657
27	3.42939	0.9026						
				0	-6.584696			
			ph	2	3.172348	0.797356	3.98	0.83193
			pres	3	0.071988	0.023972	3.00	0.98277
			cinr	7	-0.003294	0.000754	4.37	0.66610
			phnr	9	0.003238	0.001743	1.86	0.95970
			pr2	14	-0.000086	0.000025	3.43	0.97456
28	3.57634	0.8901						
				0	-15.726434			
			ph	2	4.515999	0.349994	12.90	0.05131
			pres	3	0.093370	0.021929	4.26	0.97761
			cinr	7	-0.003554	0.000773	4.60	0.65418
			pr2	14	-0.000081	0.000026	3.11	0.97423
29	4.07523	0.8522						
				0	-5.968508			

			nh	2	4.384142	0.395874	11.07	0.03715
			pres	3	0.027340	0.006167	4.43	0.63236
			cinr	7	-0.002928	0.000850	3.44	0.62900
30	4.75608	0.7918						
				0	-8.627541			
			nh	2	4.611230	0.455559	10.12	0.00968
			pres	3	0.010499	0.004385	2.39	0.00968
31	5.10627	0.7520						
				0	-5.271856			
			nh	2	4.718541	0.486779	9.69	0.00000

B) Analyse statistique des modèles B et BB:

DATE 1987

NO. OF OBS.= 33 NO. OF VARIABLES= 15

VAR.	IDENT.	MEAN	STD. DEV.	MIN	MAX
CIN	1	6.8485	1.93845	4.0000	10.0000
PH	2	7.2424	1.85456	4.0000	10.0000
COUT	3	36.3000	5.90884	26.0000	45.4000
TEMP	4	50.7576	13.52782	30.0000	70.0000
EXT	5	28.9018	10.09138	11.1700	48.4500
CIPH	6	49.2121	18.12243	25.0000	81.0000
CICO	7	246.2758	75.81577	140.5000	408.6000
CITE	8	343.1818	124.77992	175.0000	585.0000
PHCO	9	264.5030	87.60915	140.5000	443.0000
PHTE	10	368.3333	144.91197	175.0000	700.0000
COTE	11	1862.4394	649.32210	955.5000	3101.0000
CI2	12	50.5455	27.02209	16.0000	100.0000
PH2	13	55.7879	26.69007	16.0000	100.0000
CO2	14	1351.5464	419.51610	676.0000	2061.1600
TE2	15	2753.7879	1377.85387	900.0000	4900.0000

CORRELATION COEFFICIENTS

		1 CIM	2 PH	3 COUT	4 TEMP	5 EXT	6 CIPH
PH	2	-0.1112					
COUT	3	-0.2093	0.1509				
TEMP	4	-0.1742	0.0298	0.2572			
EXT	5	-0.3725	0.8672	0.3523	0.1805		
CIPH	6	0.7224	0.5786	-0.0873	-0.1460	0.2760	
CICO	7	0.8412	-0.0462	0.3340	-0.0353	-0.1916	0.6332
CITE	8	0.6803	-0.0993	0.0108	0.5729	-0.1982	0.4607
PHCO	9	-0.2071	0.6606	0.6199	0.1685	0.8726	0.3913
PHTE	10	-0.2179	0.6934	0.2994	0.7176	0.7205	0.2605
COTE	11	-0.2373	0.1118	0.6617	0.8854	0.3199	-0.1460
CI2	12	0.9944	-0.0913	-0.1828	-0.1572	-0.3444	0.7266
PH2	13	-0.1353	0.9948	0.1709	0.0476	0.8653	0.5519
CO2	14	-0.2170	0.1639	0.9976	0.2666	0.3579	-0.0846
TE2	15	-0.1940	0.0467	0.2675	0.9955	0.2062	-0.1528

DATE 1987:13:

	7 CICO	8 CITE	9 PHCO	10 PHTE	11 COTE	12 CI2	13 PH2	14 CO2	15 TE2
	0.6598								
	0.1161	-0.0740							
	-0.0579	0.3088	0.7130						
	0.1198	0.4305	0.4329	0.7057					
	0.8477	0.6830	-0.1769	-0.1893	-0.2097				
	-0.0612	-0.1101	0.8690	0.7058	0.1369	-0.1137			
	0.3239	0.0111	0.6304	0.3169	0.6718	-0.1900	0.1846		
	-0.0514	0.5500	0.1879	0.7282	0.8891	-0.1750	0.0674	0.2777	

DATE 1987: 3:17

MODEL 1 2 3 4 5 7 8 9 10 11 12 13 14 15 5

S.D. OF Y (VAR. 5 EXT)= 10.09138

DF	SE	R**2	VAR		REG COEFF	SE OF COEFF	T	
18	3.60809	0.9281						
			0		-43.526105			
			1	CIN	-2.188656	4.693711	0.47	0.99509
			2	PH	4.463303	4.911605	0.91	0.99510
			3	COUT	4.661558	1.842302	2.53	0.99657
			4	TEMP	-1.330224	0.730163	1.82	0.99583
			6	CIPH	0.197013	0.202962	0.97	0.96993
			7	CICO	-0.098591	0.066697	1.48	0.98409
			8	CITE	0.023694	0.028639	0.83	0.96814
			9	PHCO	0.167106	0.070339	2.38	0.98929
			10	PHTE	0.002786	0.027251	0.10	0.97391
			11	COTE	0.014517	0.010306	1.41	0.99092
			12	CI2	0.137532	0.246248	0.56	0.99081
			13	PH2	-0.537107	0.268787	2.00	0.99210
			14	CO2	-0.080146	0.028199	2.84	0.99709
			15	TE2	0.006380	0.005475	1.26	0.99285
19	3.51288	0.9281						
			0		-43.826360			
			1	CIN	-2.183171	4.569550	0.48	0.99509
			2	PH	4.555189	4.701252	0.97	0.99493
			3	COUT	4.630004	1.768335	2.62	0.99647
			4	TEMP	-1.310857	0.686553	1.91	0.99553
			6	CIPH	0.193384	0.194561	0.99	0.96898
			7	CICO	-0.098357	0.064860	1.52	0.98405
			8	CITE	0.023346	0.027686	0.84	0.96769
			9	PHCO	0.168725	0.066726	2.53	0.98872
			11	COTE	0.014589	0.010010	1.46	0.99087
			12	CI2	0.139285	0.239168	0.58	0.99077
			13	PH2	-0.536031	0.261493	2.05	0.99208
			14	CO2	-0.079941	0.027385	2.92	0.99708
			15	TE2	0.006885	0.005331	1.29	0.99285
20	3.44444	0.9272						
			0		-54.937967			
			2	PH	4.925425	4.546601	1.08	0.99479
			3	COUT	4.727865	1.722211	2.75	0.99642
			4	TEMP	-1.290961	0.671937	1.92	0.99551

			CIPH	6	0.162852	0.180185	0.90	0.96523
			CICO	7	-0.110833	0.058214	1.90	0.98097
			CITE	8	0.020203	0.026369	0.77	0.96575
			PHCO	9	0.168197	0.065417	2.57	0.98871
			COTE	11	0.014584	0.009813	1.50	0.99097
			CI2	12	0.044561	0.131156	0.34	0.97048
			PH2	13	-0.546204	0.255547	2.14	0.99203
			CO2	14	-0.079993	0.026851	2.98	0.99708
			TE2	15	0.006869	0.005227	1.31	0.99285
21	3.37111	0.9268						
				0	-50.854948			
			PH	2	4.568979	4.329729	1.06	0.99449
			COUT	3	4.647655	1.669638	2.78	0.99635
			TEMP	4	-1.345223	0.638786	2.11	0.99524
			CIPH	6	0.179016	0.170091	1.05	0.96262
			CICO	7	-0.099290	0.046264	2.15	0.97113
			CITE	8	0.021597	0.025493	0.85	0.96490
			PHCO	9	0.170348	0.063724	2.67	0.98861
			COTE	11	0.015143	0.009513	1.59	0.99069
			PH2	13	-0.532924	0.247164	2.16	0.99184
			CO2	14	-0.080493	0.026240	3.07	0.99707
			TE2	15	0.007164	0.005045	1.42	0.99265
22	3.34942	0.9243						
				0	-49.980835			
			PH	2	4.645965	4.300915	1.08	0.99449
			COUT	3	4.240313	1.588616	2.67	0.99602
			TEMP	4	-1.101618	0.566736	1.94	0.99404
			CIPH	6	0.194450	0.168024	1.16	0.96219
			CICO	7	-0.072697	0.033768	2.15	0.94651
			PHCO	9	0.168581	0.063279	2.66	0.98859
			COTE	11	0.012576	0.008959	1.40	0.98964
			PH2	13	-0.542310	0.245326	2.21	0.99182
			CO2	14	-0.075273	0.025342	2.97	0.99690
			TE2	15	0.007095	0.005011	1.42	0.99265
23	3.36155	0.9202						
				0	-39.995810			
			COUT	3	4.424749	1.585134	2.79	0.99597
			TEMP	4	-0.975116	0.556513	1.75	0.99377
			CIPH	6	0.275246	0.151004	1.82	0.95285
			CICO	7	-0.086959	0.031193	2.79	0.93686
			PHCO	9	0.203886	0.054382	3.75	0.98444
			COTE	11	0.012075	0.008980	1.34	0.98961
			PH2	13	-0.345754	0.165145	2.09	0.98182
			CO2	14	-0.079875	0.025072	3.19	0.99681
			TE2	15	0.005981	0.004922	1.22	0.99232

24	3.39477	0.9151						
				0	-50.687684			
			COUT	3	4.298780	1.597373	2.69	0.99596
			TEMP	4	-0.427202	0.329431	1.30	0.98187
			CIPH	6	0.254225	0.151492	1.68	0.95222
			CICO	7	-0.084922	0.031455	2.70	0.93668
			PHCO	9	0.197672	0.054676	3.62	0.98430
			COTE	11	0.013548	0.008985	1.51	0.98942
			PH2	13	-0.315989	0.164933	1.92	0.98142
			CO2	14	-0.078620	0.025298	3.11	0.99680
25	3.44074	0.9092						
				0	-54.539950			
			COUT	3	3.843993	1.579502	2.43	0.99575
			CIPH	6	0.240259	0.153155	1.57	0.95198
			CICO	7	-0.081928	0.031795	2.58	0.93633
			PHCO	9	0.187457	0.054838	3.42	0.98397
			COTE	11	0.002016	0.001303	1.55	0.48292
			PH2	13	-0.280517	0.164851	1.70	0.98089
			CO2	14	-0.063209	0.022635	2.79	0.99590
26	3.53185	0.9005						
				0	-46.064202			
			COUT	3	3.428488	1.597735	2.15	0.99563
			CIPH	6	0.209032	0.155840	1.34	0.95113
			CICO	7	-0.077261	0.032490	2.38	0.93576
			PHCO	9	0.186820	0.056289	3.32	0.98397
			PH2	13	-0.265380	0.168919	1.57	0.98082
			CO2	14	-0.055756	0.022703	2.46	0.99570
27	3.58374	0.8936						
				0	-39.072077			
			COUT	3	3.043564	1.594843	1.91	0.99548
			CICO	7	-0.035342	0.009014	3.92	0.14061
			PHCO	9	0.179990	0.056882	3.16	0.98364
			PH2	13	-0.150779	0.147858	1.02	0.97423
			CO2	14	-0.054012	0.022999	2.35	0.99569
28	3.58629	0.8895						
				0	-41.917857			
			COUT	3	3.140706	1.593129	1.97	0.99546
			CICO	7	-0.034761	0.009002	3.86	0.13717
			PHCO	9	0.122803	0.009528	12.89	0.42324
			CO2	14	-0.049653	0.022614	2.20	0.99553
29	3.76053	0.8742						
				0	12.282121			

			CICO	7	-0.032129	0.009335	3.44	0.11776
			PHCO	9	0.119611	0.009846	12.15	0.40609
			CO2	14	-0.005257	0.002159	2.44	0.46112
30	4.05785	0.8484						
				0	10.998398			
			CICO	7	-0.039520	0.009526	4.15	0.01348
			PHCO	9	0.104484	0.008244	12.67	0.01348
31	5.00772	0.7614						
				0	2.315951			
			PHCO	9	0.100513	0.010105	9.95	0.00000

C) Analyse statistique du modèle C:

DATE 1987:

NO. OF OBS.= 33 NO. OF VARIABLES= 16

VAR.	IDENT.	MEAN	STD. DEV.	MIN	MAX
CIM	1	6.8485	1.93845	4.0000	10.0000
PH	2	7.2424	1.85456	4.0000	10.0000
COUT	3	36.3000	5.90884	26.0000	45.4000
TEMP	4	50.7576	13.52782	30.0000	70.0000
GAMM	5	17.2515	9.78684	5.4500	53.0500
CIPH	6	49.2121	18.12243	25.0000	81.0000
CICO	7	246.2758	75.81577	140.5000	408.6000
CITE	8	343.1818	124.77992	175.0000	585.0000
PHCO	9	264.5030	87.60915	140.5000	443.0000
PHTE	10	368.3333	144.91197	175.0000	700.0000
COTE	11	1862.4394	649.32210	955.5000	3101.0000
CI2	12	50.5455	27.02209	16.0000	100.0000
PH2	13	55.7879	26.69007	16.0000	100.0000
CO2	14	1351.5464	419.51610	676.0000	2061.1600
TE2	15	2753.7879	1377.85387	900.0000	4900.0000
LGAM	16	2.7259	0.48503	1.6956	3.9712

CORRELATION COEFFICIENTS

		1 CIR	2 PH	3 COOT	4 TEMP	5 GAMS	6 CIPH
PH	2	-0.1112					
COOT	3	-0.2093	0.1509				
TEMP	4	-0.1742	0.0298	0.2572			
GAMS	5	-0.5459	-0.2367	0.4714	-0.0425		
CIPH	6	0.7224	0.5786	-0.0873	-0.1460	-0.5830	
CICO	7	0.8412	-0.0462	0.3340	-0.0353	-0.2795	0.6332
CITE	8	0.6803	-0.0993	0.0108	0.5729	-0.4210	0.4607
PHCO	9	-0.2071	0.8606	0.6189	0.1685	0.0411	0.3913
PHTE	10	-0.2179	0.6934	0.2994	0.7176	-0.2015	0.2605
COTE	11	-0.2373	0.1118	0.6617	0.8854	0.1676	-0.1460
CI2	12	0.9944	-0.0913	-0.1828	-0.1572	-0.5468	0.7266
PH2	13	-0.1353	0.9948	0.1709	0.0476	-0.2178	0.5519
CO2	14	-0.2170	0.1639	0.9976	0.2666	0.4707	-0.0846
TE2	15	-0.1940	0.0467	0.2675	0.9955	-0.0314	-0.1528
LGAM	16	-0.6366	-0.3204	0.5366	0.0516	0.9446	-0.7279

DATE 1987:13:

	7 CICO	8 CITE	9 PHCO	10 PHTE	11 COTE	12 CI2	13 PH2	14 CO2	15 TE2
CICO									
CITE	0.6598								
PHCO	0.1161	-0.0740							
PHTE	-0.0679	0.3088	0.7130						
COTE	0.1198	0.4305	0.4329	0.7057					
CI2	0.8477	0.6830	-0.1769	-0.1893	-0.2097				
PH2	-0.0612	-0.1101	0.8690	0.7058	0.1369	-0.1137			
CO2	0.3239	0.0111	0.6304	0.3169	0.6718	-0.1900	0.1846		
TE2	-0.0514	0.5500	0.1879	0.7282	0.8891	-0.1750	0.0674	0.2777	
LGAM	-0.3141	-0.4302	0.0184	-0.1779	0.2733	-0.6415	-0.2983	0.5327	0.0605

MODEL 1 2 3 4 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

S.D. OF Y (VAR. 16 LGAM)= 0.48503

DF	SE	R**2		VAR	REG COEFF	SE OF COEFF	T	
18	0.24442	0.8572						
				0	1.917172			
			CIN	1	0.065258	0.317956	0.21	0.99509
			PH	2	0.031598	0.332717	0.10	0.99510
			COUT	3	0.048232	0.124799	0.39	0.99657
			TEMP	4	-0.006544	0.049462	0.13	0.99583
			CIPH	6	-0.006745	0.013749	0.49	0.96993
			CICO	7	-0.003842	0.004518	0.85	0.98409
			CITE	8	0.002813	0.001940	1.45	0.96814
			PHCO	9	-0.001096	0.004765	0.23	0.98929
			PHTE	10	-0.001691	0.001846	0.92	0.97391
			COTE	11	-0.000303	0.000698	0.43	0.99092
			CI2	12	-0.012293	0.016681	0.74	0.99081
			PH2	13	0.001794	0.018208	0.10	0.99210
			CO2	14	0.000654	0.001910	0.34	0.99709
			TE2	15	0.000051	0.000370	0.14	0.99285
19	0.23796	0.8571						
				0	2.024278			
			CIN	1	0.060286	0.305356	0.20	0.99495
			COUT	3	0.049205	0.121094	0.41	0.99654
			TEMP	4	-0.006325	0.048103	0.13	0.99582
			CIPH	6	-0.006074	0.011499	0.53	0.95925
			CICO	7	-0.003857	0.004396	0.88	0.98407
			CITE	8	0.002834	0.001877	1.51	0.96774
			PHCO	9	-0.000889	0.004130	0.22	0.98649
			PHTE	10	-0.001659	0.001767	0.94	0.97301
			COTE	11	-0.000305	0.000679	0.45	0.99091
			CI2	12	-0.012299	0.016240	0.76	0.99081
			PH2	13	0.003058	0.012137	0.25	0.98314
			CO2	14	0.000521	0.001828	0.34	0.99699
			TE2	15	0.000045	0.000356	0.13	0.99268
20	0.23203	0.8570						
				0	1.923326			
			CIN	1	0.061536	0.297599	0.21	0.99494
			COUT	3	0.048721	0.118021	0.41	0.99654
			TEMP	4	-0.001904	0.032565	0.06	0.99133

			CIPH	6	-0.006293	0.011087	0.57	0.95832
			CICO	7	-0.003911	0.004267	0.92	0.98392
			CITE	8	0.002820	0.001827	1.54	0.96762
			PHCO	9	-0.000926	0.004017	0.23	0.98642
			PHTE	10	-0.001563	0.001723	0.97	0.97300
			COTE	11	-0.000297	0.000659	0.45	0.99084
			CI2	12	-0.012115	0.015774	0.77	0.99074
			PH2	13	0.003294	0.011697	0.28	0.98274
			CO2	14	0.000632	0.001781	0.35	0.99699
21	0.22646	0.8569						
				0	1.908227			
			CIN	1	0.062718	0.289781	0.22	0.99492
			COUT	3	0.046474	0.108910	0.43	0.99613
			CIPH	6	-0.006327	0.010806	0.59	0.95821
			CICO	7	-0.003857	0.004066	0.95	0.98314
			CITE	8	0.002751	0.001362	2.02	0.94455
			PHCO	9	-0.000917	0.003918	0.23	0.98640
			PHTE	10	-0.001701	0.001561	1.09	0.96867
			COTE	11	-0.000329	0.000360	0.91	0.97076
			CI2	12	-0.012070	0.015376	0.78	0.99072
			PH2	13	0.003419	0.011223	0.30	0.98214
			CO2	14	0.000680	0.001538	0.44	0.99615
22	0.22150	0.8566						
				0	2.191989			
			COUT	3	0.042698	0.105149	0.41	0.99603
			CIPH	6	-0.005671	0.010148	0.56	0.95463
			CICO	7	-0.003472	0.003575	0.97	0.97913
			CITE	8	0.002820	0.001296	2.18	0.94135
			PHCO	9	-0.000976	0.003823	0.26	0.98633
			PHTE	10	-0.001717	0.001525	1.13	0.96860
			COTE	11	-0.000339	0.000349	0.97	0.97029
			CI2	12	-0.009238	0.007898	1.17	0.96634
			PH2	13	0.003318	0.010968	0.30	0.98211
			CO2	14	0.000706	0.001500	0.47	0.99613
23	0.21695	0.8562						
				0	2.212289			
			COUT	3	0.042349	0.102981	0.41	0.99603
			CIPH	6	-0.005554	0.009926	0.56	0.95454
			CICO	7	-0.003558	0.003486	1.02	0.97894
			CITE	8	0.002820	0.001269	2.22	0.94135
			PHTE	10	-0.001862	0.001387	1.34	0.96357
			COTE	11	-0.000310	0.000325	0.96	0.96697
			CI2	12	-0.009089	0.007715	1.18	0.96616
			PH2	13	0.001273	0.007338	0.17	0.96166
			CO2	14	0.000600	0.001412	0.43	0.99581

24	0.21252	0.8560						
				0	2.190679			
			COUT	3	0.043784	0.100553	0.44	0.99600
			CIPH	6	-0.004335	0.006863	0.63	0.90875
			CICO	7	-0.003693	0.003329	1.11	0.97785
			CITE	8	0.002762	0.001200	2.30	0.93703
			PHTE	10	-0.001680	0.000888	1.89	0.91479
			COTE	11	-0.000335	0.000287	1.17	0.95945
			CI2	12	-0.009171	0.007543	1.22	0.96603
			CO2	14	0.000611	0.001381	0.44	0.99580
25	0.20905	0.8549						
				0	2.956777			
			CIPH	6	-0.004688	0.006703	0.70	0.90745
			CICO	7	-0.003231	0.003104	1.04	0.97534
			CITE	8	0.002714	0.001175	2.31	0.93648
			PHTE	10	-0.001661	0.000873	1.90	0.91458
			COTE	11	-0.000334	0.000282	1.18	0.95945
			CI2	12	-0.009977	0.007193	1.39	0.96385
			CO2	14	0.001187	0.000399	2.97	0.95131
26	0.20698	0.8520						
				0	2.931520			
			CICO	7	-0.003809	0.002963	1.29	0.97346
			CITE	8	0.002741	0.001163	2.36	0.93641
			PHTE	10	-0.002207	0.000386	5.71	0.57269
			COTE	11	-0.000226	0.000234	0.97	0.94216
			CI2	12	-0.011024	0.006966	1.58	0.96222
			CO2	14	0.001172	0.000394	2.97	0.95118
27	0.20674	0.8467						
				0	2.963254			
			CICO	7	-0.002549	0.002706	0.98	0.96826
			CITE	8	0.001740	0.000530	3.28	0.69492
			PHTE	10	-0.002340	0.000360	6.49	0.51040
			CI2	12	-0.010442	0.006932	1.51	0.96193
			CO2	14	0.000893	0.000269	3.31	0.89562
28	0.20659	0.8413						
				0	2.972406			
			CITE	8	0.001587	0.000506	3.13	0.66580
			PHTE	10	-0.002204	0.000332	6.63	0.42503
			CI2	12	-0.016851	0.002276	7.40	0.64748
			CO2	14	0.000545	0.000092	6.96	0.11847
29	0.23592	0.7856						
				0	2.995303			

			PHIE	16	-0.001589	0.000306	5.19	0.11767
			CI2	12	-0.011202	0.001587	7.06	0.05462
			CO2	14	0.000552	0.000105	6.17	0.11794
30	0.32208	0.5866						
				0	2.568421			
			CI2	12	-0.010061	0.002146	4.69	0.03611
			CO2	14	0.000492	0.000138	3.56	0.03611
31	0.37803	0.4115						
				0	3.307878			
			CI2	12	-0.011515	0.002473	4.66	0.00000

ANNEXE E

Compilation des resultats pour le modèle C.

expérience #	Gamma (γ)
1	20.3
2	16.0
3	38.7
4	33.6
5	13.5
6	12.2
7	53.1
8	22.9
9	12.0
10	10.5
11	14.8
12	20.0
13	5.5
14	8.1
15	11.1
16	10.3
17	20.9
18	7.5
19	21.9
20	11.8
21	12.3
22	18.3
23	13.1
24	16.3
25	15.1
26	18.3
27	12.3
28	8.8
29	18.0
30	31.0
31	8.6
32	14.1
33	18.5

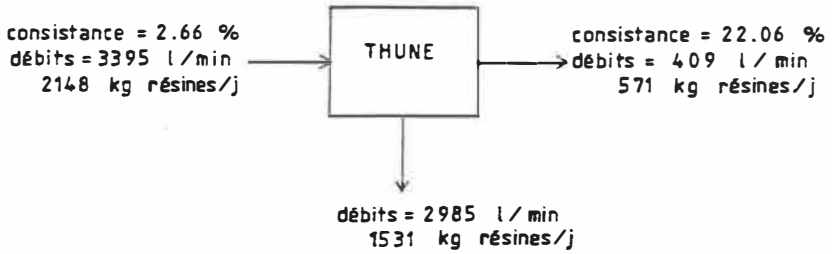
Tableau E1. Compilation finale des résultats pour le modèle C.

ANNEXE F

Calculs d'Y et de y avec et sans recirculation d'eau blanche des usines échantillonnées.

Usine I:

AVEC RECIRCULATION:

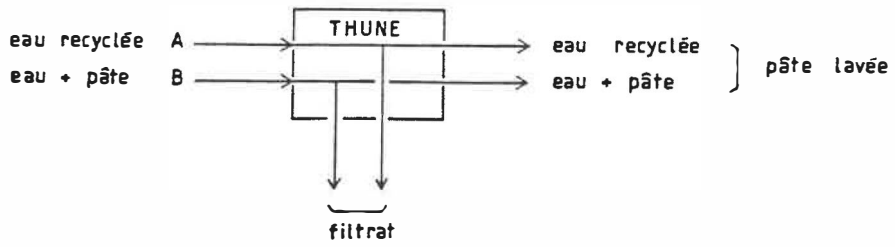


$$Y(\%) = 100 \ (1 - 571/2148) = 73.4 \ \%$$

Le débit de la phase liquide à la sortie de la presse est de 319 l/min à une concentration de 356.1 mg/l (ceci est la concentration des résines à la sortie de la presse qui est égale à la concentration du filtrat. Cette hypothèse est basée sur le résultat de la figure 44). Ce qui donne 164 kg de résines/jour.

$$y = (571-164) \ / \ 164 = 2.48$$

SANS RECIRCULATION:



a) eau recyclée;

	débit (l/min)	[] (mg/l)	% du débit*[] (mg/l)
eau blanche (cuvier primaire):	2144	156.3	108.5
eau blanche regulière:	595	156.3	30.1
filtrat recyclé:	123	356.1	14.2
tamis:	226	1347*	98.7
	3089 l/min		251.5 mg/l

*= Non-mesuré, calculé par différence.

La concentration moyenne de l'eau recyclée est de 251.5 mg/l.

La quantité totale de résines dans l'eau recyclée =

3089 l/min * 251.5 mg/l * 0.00144[1] = 1119 kg résines/jour

b) eau non-recyclée et pâte;

- eau non-recyclée: (eau totale - eau recyclée)

  donc , 3305 l/min - 3089 l/min = 216 l/min à une concentration de 251.5 mg/l.

  La quantité totale de résines :

  216 l/min * 251.5 mg/l * 0.00144 = 78 kg résines/jour

[1]= Facteur de conversion

J'ai fait l'hypothèse que l'eau non-recyclée et l'eau recyclée soient en équilibre (au point de diffusion des résines) donc qu'ils auraient la même concentration.

- pâte:

La quantité totale de résines dans la pâte est connu par différence; 2148 - 1119 - 78 = 951 kg résines/jour

Le calcul d'Y ;

Hypothèses: - Aucune fibre ne se retrouve dans le filtrat.

- Le rapport de volume (eau recyclée/eau totale) est le même pour tous les écoulements de la presse.

Pourcentage du débit d'eau recyclée: 3089/3305 = 0.935 .

Autrement dit, l'eau recyclée est égale à 93.5% du volume totale de 319 l/min.

Pourcentage du débit d'eau non-recyclée: 216/3305 = 0.065 .

La quantité de résines à la sortie de la presse venant de l'eau recyclée est de : .935 * 319 l/min à une concentration de 251.5 mg/l ce qui donne une quantité totale de 108 kg résines/jour.

$$Y\ (\%) = 100\ (\ 1 - (571 - 108)/(2148 - 1119)) = 55.0\%$$

La quantité totale de résines dans l'eau avec un débit de 319 l/min et une concentration de 356.1 mg/l est égale à

164 kg résines/jour.

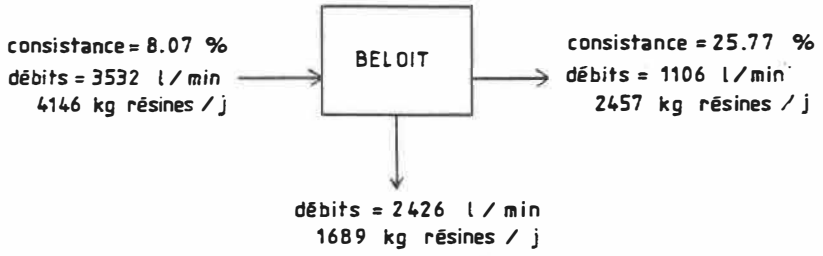
On fait l'hypothèse que la concentration de l'eau blanche recyclée ne change pas à la sortie de la presse c'est-à- dire 251.5 mg/l.

Ce qui donne une quantité totale de 108 kg résines/jour.

$$\gamma = \frac{571 - 164 \text{ kg résines/j}}{164 - 108 \text{ kg résines/j}} = 7.27$$

Usine II:

AVEC RECIRCULATION:



$$Y\ (\%) = 100\ (1 - 2457/4146) = 40.7\%$$

Le calcul de γ:

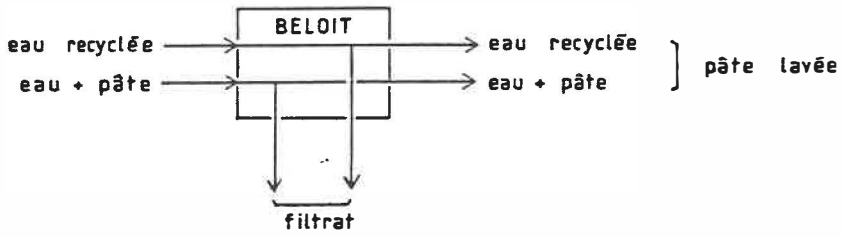
N'ayant pas la concentration des résines dans le filtrat, j'ai dû l'estimer par le biais de la quantité totale des résines obtenue par différence. Avec une quantité de

résines égalant 1689 kg/jour et un débit de 2426 l/min on trouve une concentration de filtrat égale à 403.5 mg/l.

Un débit de 821 l/min à la sortie de la presse donne 572 kg résines/jour.

$$y = (2457 - 572)/572 = 3.30$$

SANS RECIRCULATION:



La quantité d'eau blanche recyclée a été calculée en sous-trayant la quantité de résines se retrouvant à la sortie du raffineur primaire de la quantité à l'entrée des presses Beloit.

$$4146 \text{ kg/j} - 3094 \text{ kg/j} = 1052 \text{ kg/j}$$

L'estimation de 1052 kg/j est très conservatrice parce qu'on suppose que très peu de résines sont extraites par la suite entre la sortie du raffineur primaire et l'entrée de la presse.

Le débit recyclé est le débit à l'entrée de la presse moins

le débit à la sortie du raffineur primaire,

$$3532 \text{ l/min} - 625 \text{ l/min} = 2907 \text{ l/min}$$

ce qui représente 0.895 du volume liquide total.

La concentration de l'eau blanche recyclée est de 251.3 mg/l.

La quantité de résines à la sortie de la presse venant de l'eau recyclée est de

$$0.895 * 821 \text{ l/min} * 251.3 \text{ mg/l} * 0.00144 = 266 \text{ kg/j}$$

Le calcul d'Y:

$$Y = 100 \left(1 - \frac{(2457 - 266) \text{ kg/j}}{(4146 - 1052) \text{ kg/j}} \right) = 29.2 \%$$

Le calcul de γ:

$$\gamma = \frac{(2457 - 572) \text{ kg/j}}{(572 - 266) \text{ kg/j}} = 6.16$$

Bibli
OTE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00272331 8