

La liqueur noire de l'industrie papetière : un exemple de valorisation prometteur

Résumé La liqueur noire est le principal déchet de l'industrie papetière avec une production annuelle de 1 300 millions de tonnes par an. Pour valoriser au mieux ce déchet, un petit consortium de chercheurs bordelais a démontré que cette liqueur noire peut servir comme réactif pour la synthèse de matériaux carbonés avec un grand potentiel d'application dans le domaine du stockage de l'énergie.

Mots-clés Liqueur noire, valorisation, stockage de l'énergie, matériaux carbonés.

Abstract **Black liquor from the paper industry: a promising case of recovery**

Black liquor, primary by-product of the paper industry, is produced at an annual rate of 1300 million tons. To valorize this black liquor, a consortium of researchers from Bordeaux has demonstrated its efficiency as a reagent in synthesizing carbon materials, showcasing significant potential for energy storage applications.

Keywords Black liquor, recovery, energy storage, carbon materials.

Comme évoqué dans le dossier spécial consacré à la chimie du bois (relire *L'Act. Chim.*, mai-juin 2023 [1]), la liqueur noire (solution alcaline composée essentiellement de lignine et d'hémicellulose) est le principal déchet de l'industrie papetière mettant en œuvre le procédé Kraft. Ainsi, 1 300 millions de tonnes de cette liqueur noire (*figure 1*) sont produites annuellement dans le monde. Pour le moment, l'industrie brûle ce déchet à environ 1 200 °C pour produire de la chaleur par combustion, et de l'électricité en pressurant la vapeur d'eau émise faisant tourner des turbines électrogénératrices.

Au-delà d'un bilan énergétique mitigé, le bilan carbone de ce procédé n'est plus approprié aux efforts environnementaux à mettre en œuvre actuellement pour minimiser le dérèglement climatique, notamment *via* les émissions de gaz à effet de serre.

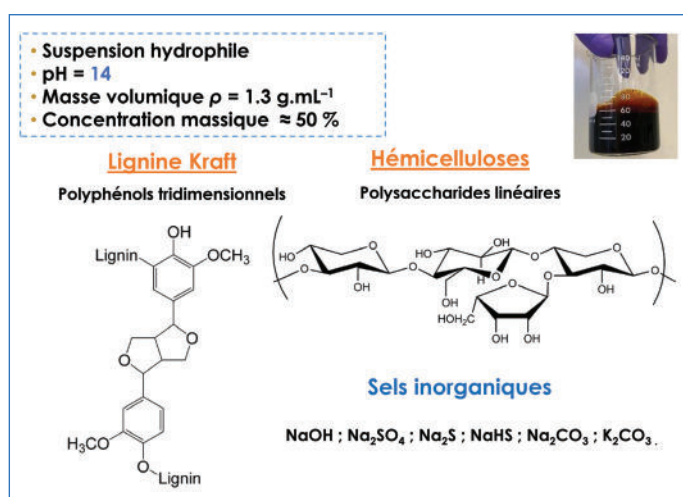


Figure 1 - Principales caractéristiques physiques et physico-chimiques de la liqueur noire issue du procédé Kraft.

Une alternative de valorisation de cette liqueur noire vient d'être mise au point par un petit consortium bordelais. Grâce à un procédé innovant, breveté [2] et publié récemment dans la revue *Langmuir* [3] de l'American Chemical Society, ce sous-produit de l'industrie papetière devient le précurseur de base

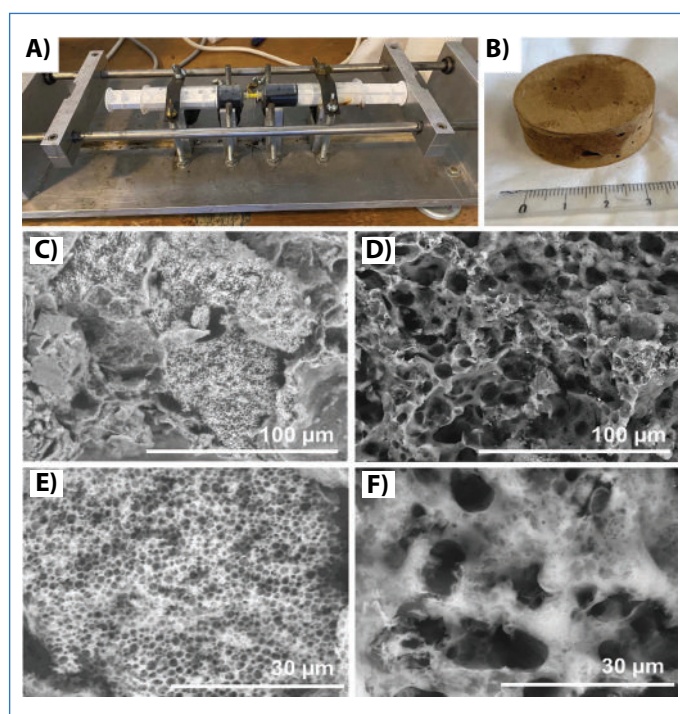


Figure 2 - A) Procédé d'émulsification employé par cisaillements en « va et vient ». B) Exemple de monolithe polymérisé. C - E) Images en microscopie électronique à balayage de la macroporosité du monolithe polymérisé. D - F) Images en microscopie à balayage de la macroporosité d'un monolithe partiellement graphitisé.

de matériaux carbonés autosupportés, à haute valeur ajoutée, dédiés au stockage et à la conversion de l'énergie. Dans une première étape, le principe fait appel à la mise en forme par émulsion-polymérisation de la liqueur noire et permet d'obtenir des matériaux autosupportés macrocellulaires (*figure 2*). Dans une seconde étape, un traitement thermique approprié en atmosphère inerte permet une graphitisation optimisée dont émergent les propriétés de transport de charges.

Ces matériaux carbonés ont premièrement été testés comme électrodes de supercondensateurs électrochimiques (*figure 3*). Un supercondensateur, également connu sous le nom de

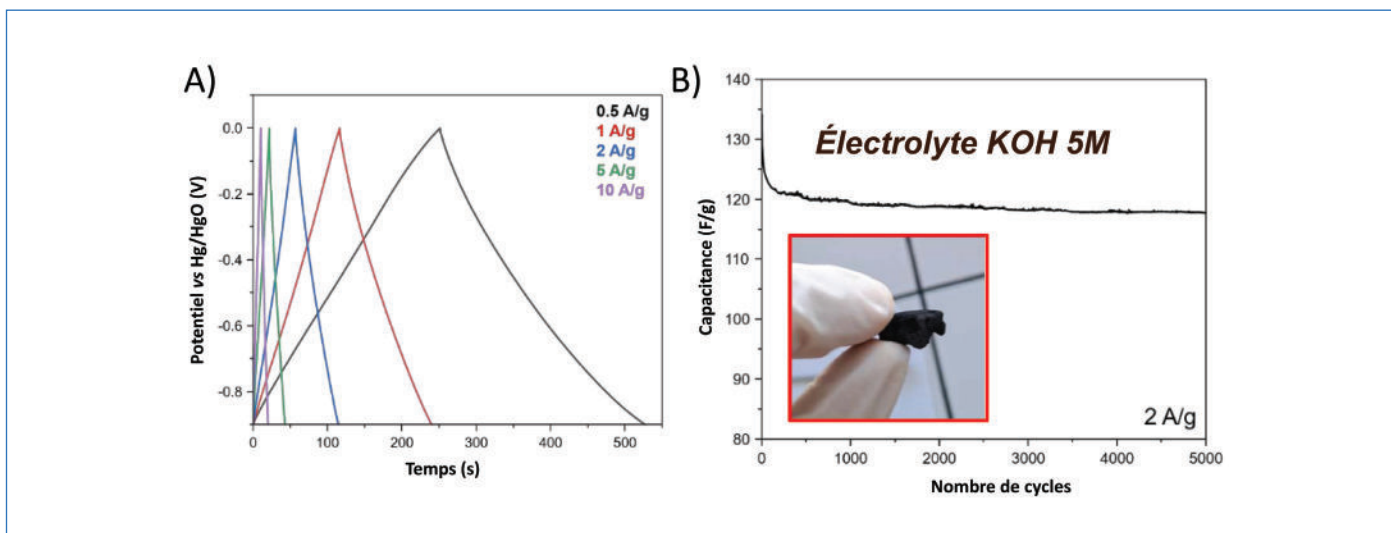


Figure 3 - A) Courbe de charges/décharges galvanostatiques à différentes densités de courant, l'évolution linéaire du potentiel en fonction du temps démontre un mécanisme de charge capacitif. B) Évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.

condensateur à double couche électrostatique (EDLC) est un type de condensateur qui stocke l'énergie électrique par accumulation de charges à la surface d'électrodes et ayant la capacité d'en stocker d'importantes quantités. Il est typiquement utilisé dans des applications nécessitant de fortes puissances et de nombreux cycles de charge/décharge tels que dans le système « start and stop » d'un véhicule ou lors de la récupération d'énergie au freinage. Les résultats des premiers tests effectués dans un électrolyte alcalin ont mis en évidence que ces électrodes issues de la liqueur noire délivraient des capacités légèrement inférieures à celles d'un matériau commercial, mais possédaient une excellente rétention de capacité sur plus de 5 000 cycles [1].

En outre, les compétences de ces matériaux envers le stockage de l'hydrogène ont été évaluées [2]. Ces matériaux peuvent ainsi adsorber plus de 1 % massique d'hydrogène, ce qui les situe au même niveau que les meilleurs matériaux d'adsorption actuellement étudiés à base de charbon. Toujours dans le même contexte, ces matériaux poreux obtenus à partir de liqueur noire peuvent servir de milieu réactionnel où siègent des nano/micro précipitations de composés intermétalliques. Ces derniers résultats, de premier ordre, permettent par exemple d'atteindre une activation à température ambiante. Globalement, cette innovation majeure concernant la valorisation de la liqueur noire, appelle à un changement de

paradigme d'un traitement rentable et vertueux de résidus de l'industrie papetière, en synergie avec une transition énergétique durable, responsable et efficace.

Ce travail émerge à travers le GPR Post-Petroleum Materials (PPM) de l'Université de Bordeaux. Sont également remerciés pour leur soutien le CNRS et, plus particulièrement, le Réseau pour le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), et les laboratoires impliqués au sein de ce consortium (ISM, LCPO, ICMCB et CRPP).

[1] new.societechimiquedefrance.fr/numero/n484-485-mai-2023-juin-2023
 [2] R. Poupart, R. Ivernizzi, J. Olchowka, H. Deleuze, M.-A. Dourges, L. Demourgues, R. Backov, Process for the preparation of a porous monolithic carbonaceous material obtained by said process and its use as a supercapacitor electrode, European patent, EP23-306177, 2023.
 [3] R. Poupart, R. Ivernizzi, L. Guerlou-Demourgues, J. Olchowka, M.-A. Dourges, J.-L. Bobet, H. Deleuze, R. Backov, Kraft black liquor as a carbonaceous source for the generation of porous monolithic materials and applications toward hydrogen adsorption and ultrastable supercapacitors, *Langmuir*, 2023, 39, p. 16385-94.

Rénal BACKOV¹, professeur, Jean-Louis BOBET¹, professeur, et Jacob OLCHOWKA^{2*}, chargé de recherche.

¹Université de Bordeaux, Bordeaux.

²CNRS/Université de Bordeaux, Bordeaux.

*jacob.olchowka@icmcb.cnrs.fr



Les Journées d'Électrochimie 2024

Saint-Malo, France, Palais du Grand Large

Du 1^{er} au 5 juillet 2024

<https://je2024.sciencesconf.org>

