

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE DE MAÎTRISE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR
LUC BEAUDOIN**

**«UTILISATION DES PROCÉDÉS DE SÉPARATION PAR MEMBRANES
POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DU PROCÉDÉ DE MISE EN
PÂTE CHIMICO-THERMOMÉCANIQUE (PCTM)»**

JANVIER 1996

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les Docteurs Michel Barbe et H.-Claude Lavallée pour leur soutien et leur précieuse collaboration.

Mes remerciements s'adressent également au personnel de Hymac et du Centre de recherche en pâtes et papiers pour leur assistance au cours des premières étapes des travaux. Je suis particulièrement redevable à mesdames Sophie Janknecht, Carole Gagné et Sylvie Dessureault.

Je désire remercier chaleureusement messieurs Hervé Buisson et Abbas Zaidi ainsi que le personnel du Centre Technique des Eaux Usées (CTEU) de Burlington en Ontario pour leur aide technique et logistique. Une très grande partie du travail expérimental a été effectué à cet endroit.

Finalement, mes remerciements s'adressent à monsieur Jacques Rocray et au personnel d'Envirotem pour leur support aux travaux réalisés sur la technologie du bioréacteur à membranes.

Je dédie ce mémoire à mon père, le Docteur Adrien Beaudoin, qui m'a soutenu, conseillé et encouragé tout au long de mes démarches.

RÉSUMÉ

L'industrie des pâtes et papiers est confrontée à un important défi économique et technologique: éliminer virtuellement ses émissions polluantes. Dans cette optique, les technologies de séparation suscitent un certain intérêt tant comme outils pour améliorer la qualité d'effluents d'usines existantes que pour atteindre un niveau de décharge nul à l'effluent. Des travaux ont été entrepris en vue de: (a) passer en revue différentes options (mesures internes et externes) disponibles pour le traitement d'effluents de pâte chimico-thermomécanique (PCTM); (b) caractériser les effluents de PCTM sélectionnés; (c) sélectionner les membranes et systèmes les plus appropriés et évaluer expérimentalement les flux et performances; (d) évaluer la technologie du bioréacteur à membranes. On a considéré trois effluents pour les essais avec les procédés de séparation seuls: filtrat du lavage interstade, filtrat du blanchiment, filtrat de l'alimentateur à bouchon. Une vingtaine de membranes, fabriquées à partir de matériaux différents et ayant des seuils de coupure variant entre 200 et 100 000 daltons, ont été testées sous différentes conditions et configurations pour déterminer leur efficacité à séparer les composés organiques présents. Des essais à court terme, où le perméat était recyclé, ont permis une première évaluation des membranes. Par la suite, les membranes offrant les meilleures combinaisons de flux et % d'enlèvement ont été testés sur une plus longue période. Les essais à court terme ont permis l'obtention de flux maximum entre 150-600 l/m²*h et un maximum d'enlèvement de 70% en COT pour les effluents du lavage interstade. La membrane PE1, utilisée pour des essais de concentration, montre une réduction de 44% du flux et 6% en TOC à un facteur de concentration de 10. Les essais avec les effluents de blanchiment ont permis l'obtention de flux maximum entre 600-1000 l/m²*h et un maximum d'enlèvement de 55% en COT. Les travaux ont montré que: (a) une corrélation existe entre le seuil de coupure des membranes et les résultats de flux et d'enlèvement; (b) la composition des membranes influence considérablement les performances; (c) des conditions de cisaillement plus

élevé ont une influence positive sur les flux; (d) il est nécessaire de combiner la technologie membranaire à d'autres technologies. Ainsi, la technologie du bioréacteur à membranes, nouvellement développée, permet d'intégrer l'opération d'un système de séparation à un système de dégradation biologique. Cette technologie a permis de détoxiquer complètement les effluents, éliminer les matières en suspension et enlever une bonne partie de la DBO_5 . Cette technologie se distingue des technologies conventionnelles par son habilité à dégrader la matière organique dans un temps un plus court et générer un ratio de production de boues beaucoup plus faible. Ceci se traduit par des économies au niveau des coûts de capital et en opération. Cette technologie s'adapte bien à des scénarios de décharge nulle à l'effluent.

MOTS CLÉS

EFFLUENTS, MEMBRANES, PCTM, PCTMB, BIORÉACTEUR, ULTRAFILTRATION, TRAITEMENT, CARACTÉRISATION, SÉPARATION

TABLE DES MATIÈRES

page

REMERCIEMENTS	ii
RÉSUMÉ	iii
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES SYMBOLES ET ABBRÉVIATIONS	xiv
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
CHAPITRE II	
REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
2.1	Généralités 4
2.1.1	Nouvelles réglementations 4
2.1.2	Description des procédés de mise en pâte PCTM 6
2.1.3	Caractéristiques des effluents de PCTM 6
2.1.4	Mesures internes classiques 17
2.1.5	Mesures externes 18
2.1.5.1	Procédés biologiques 20
2.1.5.2	Procédés physico-chimiques 30
2.2	Ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse 36
2.2.1	Définitions et descriptions 36
2.2.2	Principaux problèmes associés aux procédés à membranes 37
2.2.2.1	Phénomènes de polarisation 37
2.2.2.2	Colmatage 38
2.2.2.3	Encrassement 42
2.2.2.4	Compaction 42
2.2.2.5	Limitations des procédés à membranes 42

2.2.3	Membranes	43
2.2.3.1	Sélection des membranes	45
2.2.3.2	Méthodes de caractérisation des membranes	46
2.2.3.3	Sélectivité des membranes	47
2.2.3.4	Nettoyage des membranes	49
2.2.4	Modules	53
2.2.5	Procédures d'essais à l'échelle pilote	53
2.2.6	Données concernant les applications aux pâtes et papiers	57
2.2.6.1	Procédé PCTM	57
2.2.6.2	Procédé au sulfite	57
2.2.6.3	Procédé Kraft	60
2.2.7	Technologie du bioréacteur à membranes (BRM)	65
CHAPITRE III	MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES	67
3.1	Hypothèses et objectifs de travail	67
3.2	Paramètres conventionnels de la pollution	67
3.2.1	Demande biochimique en oxygène (DBO)	67
3.2.2	Demande chimique en oxygène (DCO)	67
3.2.3	Carbone organique total (COT)	68
3.2.4	Matières solides	69
3.3	Composition des effluents	70
3.3.1	Hydrates de carbone	70
3.3.2	Lignine	70
3.3.3	Acides volatils	72
3.3.4	Acides gras et résineux	72
3.4	Modules d'UF/NF	73
3.4.1	Modules du CNRC	73
3.4.2	Module CR-250	73
3.4.3	Module VSEP	75
3.4.4	Module spiralé OSMONICS	76

3.4.5	Module fibres creuses	76
3.5	Sélection des membranes d'UF/NF	79
3.6	Méthodologie des essais d'ultrafiltration	79
3.7	Considérations expérimentales associées aux essais du bioréacteur à membranes	81
3.7.1	Équipements	81
3.7.2	Démarrage de l'unité	81
3.7.3	Opération de l'unité	82
CHAPITRE IV	RÉSULTATS ET DISCUSSION	83
4.1	Effet de l'implantation de certaines mesures internes	83
4.2	Caractérisation des effluents du procédé PCTMB	92
4.3	Caractérisation des effluents du procédé PCM	102
4.4	Utilisation des procédés d'ultrafiltration et de nanofiltration	107
4.4.1	Traitement des filtrats des presses interstade	109
4.4.1.1	Essais à court terme (mode recirculation)	109
4.4.1.2	Essais à moyen terme (mode concentration)	111
4.4.2	Traitement des eaux du procédé de blanchiment	116
4.4.2.1	Essais à court terme (mode recirculation)	116
4.4.2.2	Essais à moyen terme (mode concentration)	118
4.4.3	Traitement des filtrats des alimentateurs à bouchon	120
4.4.3.1	Essais à court terme (mode recirculation)	120
4.4.3.2	Essais à moyen terme (mode concentration)	122
4.5	Essais reliés à la technologie du bioréacteur à membranes	126
4.5.1	Caractéristiques de l'alimentation	126
4.5.2	Caractéristiques du perméat	127
4.5.3	Conditions opératoires	130
4.5.4	Performance du bioréacteur à membranes	131
4.5.5	Potentiel du bioréacteur à membranes	131

CHAPITRE V	CONCLUSION	135
CHAPITRE VI	BIBLIOGRAPHIE	138

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Nouvelles normes environnementales	5
2.2	Caractéristiques des effluents d'usines PCTM ⁽⁷⁾	7
2.3	Charges en DBO d'effluents de plusieurs procédés ⁽⁶⁾	9
2.4	Toxicité des effluents de PTM en fonction des essences utilisées ⁽¹²⁾	15
2.5	Caractéristiques des effluents d'une usine PCTM ⁽¹³⁾	16
2.6	Adoption d'une stratégie de recirculation à contre-courant ⁽¹⁵⁾	19
2.7	Options de traitement biologiques externes ⁽¹⁶⁾	22
2.8	Paramètres d'opération des systèmes de boues activées ⁽¹⁶⁾	24
2.9	Systèmes de traitements biologiques ⁽¹⁶⁾	27
2.10	Systèmes de traitements biologiques externes (usines) ⁽¹⁶⁾	29
2.11	Liste de procédés de séparation/concentration ⁽²⁷⁾	31
2.12	Comparaison de différentes configurations	54
2.13	Performance de l'unité CR pour différentes usines suédoises utilisant le procédé PCTM ⁽⁴⁷⁾	58
2.14	Données d'installations traitant l'effluent du stade E	64
4.1	Effet de l'addition de tamis inclinés sur l'effluent d'une usine PCTMB de pâte commerciale	84
4.2	Utilisation d'alimentateurs à bouchon à haut de compression dans une usine PCTMB de pâte commerciale	84
4.3	Addition de presses à vis pour le lavage interstade de la pâte d'un procédé PCTMB de sapin/épinette	86

4.4	Réutilisation de l'eau de refroidissement des moteurs des raffineurs dans le procédé d'une usine de PMRP	88
4.5	Paramètres environnementaux généraux des effluents de PCTMB-i (premier échantillonnage)	94
4.6	Concentration des métaux des effluents de PCTMB-i (premier échantillonnage)	97
4.7	Paramètres environnementaux généraux des effluents de PCTMB-i (second échantillonnage)	97
4.8	Paramètres environnementaux généraux des alimentateurs à bouchon (procédé PCM)	103
4.9	Autres paramètres environnementaux des alimentateurs à bouchon (procédé PCM)	104
4.10	Concentration des métaux des alimentateurs à bouchon (PCM, éch. #4)	106
4.11	Caractéristiques des perméats et concentrés générés par la membrane PE1 utilisée sur les effluents du lavage interstade	113
4.12	Résultats associés aux essais à court terme sur l'effluent de l'alimentateur à bouchon	121
4.13	Performance de différentes membranes pour des essais en concentration des effluents des alimentateurs à bouchon dans une unité VSEP	123
4.14	Paramètres environnementaux de l'alimentation et du perméat	128
4.15	Composition de l'alimentation et du perméat	129
4.16	Conditions opératoires et performances du BRM	132
4.17	Comparaison - BRM versus technologies conventionnelles	133

LISTE DES FIGURES

2.1	Diagramme d'un procédé de mise en pâte PCTM ⁽⁴⁾	7
2.2	Charges en DBO et en DCO d'effluents de procédés PCM/PCTM en fonction de différentes charges de Na ₂ SO ₃ ⁽¹¹⁾	11
2.3	Charges en DBO et en DCO d'effluents de procédés PCM/PCTM pour différentes températures de prétraitement ⁽¹¹⁾	11
2.4	Charges en DBO et en DCO d'effluents de procédé PCM/PCTM pour différentes durées de prétraitement (température 120°C) ⁽¹¹⁾	12
2.5	Charges en DBO et DCO d'effluents de procédé PCM/PCTM en fonction de la charge en peroxyde au blanchiment ⁽¹¹⁾	12
2.6	Relations entre les charges en DBO/DCO et le rendement associé aux procédés PCM/PCTM ⁽¹¹⁾	13
2.7	Diagramme d'écoulement d'une usine PCTMB typique ⁽¹³⁾	15
2.8	Coût d'opération en fonction de la méthode employée ⁽⁵⁾	19
2.9	Schéma d'écoulement d'un système de traitement combinant un clarificateur suivi d'un réacteur de boues activées ⁽¹⁶⁾	24
2.10	Schéma d'écoulement d'un système de traitement combinant un clarificateur suivi d'un réacteur anaérobie et d'un étang aéré ⁽¹⁶⁾	26
2.11	Schéma du système de traitement d'effluents originalement prévu à l'usine de Louisiana-Pacific à Chetwynd ⁽¹⁶⁾	33
2.12	Schéma du système de traitement d'effluents de l'usine de Millar Western à Meadow Lake (Saskatchewan) ⁽¹⁶⁾	34
2.13	Distribution de poids moléculaires des stades C et E du procédé Kraft ⁽⁵⁵⁾ .	62
2.14	Intégration de l'UF/NF dans le procédé Kraft	62
3.1	Module du CNRC ⁽⁷⁵⁾	74

3.2	Vue de coupe transverse de l'unité CR-250 ⁽⁷⁷⁾	74
3.3	Vue d'une unité VSEP - Série L ⁽⁷⁸⁾	77
3.4	Module spiralé ⁽⁷⁹⁾	78
3.5	Système Consep 300 - Fibres creuses ⁽⁸⁰⁾	78
4.1	Profil des solides dissous de six boucles de recirculation d'un procédé PCTMB de tremble avec lavage interstade	88
4.2	Variation de la consommation d'eau fraîche et des volumes d'effluents correspondants générés par la simulation d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration	90
4.3	Effet de la consommation d'eau fraîche sur la qualité du produit final d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration	90
4.4	Effet de la consommation d'eau fraîche sur la température des effluents, des eaux blanches du filtre à disque et du cuvier de latence d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration	91
4.5	Effet de la consommation d'eau fraîche sur les concentrations en DBO ₅ et en DCO d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration	93
4.6	Schéma d'une usine québécoise utilisant un procédé PCTMB avec lavage interstade	93
4.7	Distribution de PM des effluents du lavage interstade	99
4.8	Distribution de PM des effluents du blanchiment (D.-R.)	99
4.9	Composition des effluents du lavage interstade	101
4.10	Composition des effluents du blanchiment	101
4.11	Distribution de PM des SD des alimentateurs à bouchon (éch. #1)	105
4.12	Distribution de PM du COT des alimentateurs à bouchon (éch. #1)	105
4.13	Flux de perméat - effluents du lavage interstade	110
4.14	Taux de rejet - effluents du lavage interstade	110

4.15	Performance de la membrane PE1 en fonction du temps pour l'effluent du lavage interstade	112
4.16	Performance de la membrane PE1 en fonction du facteur de concentration (FC) pour l'effluent du lavage interstade	112
4.17	Performances de membranes à seuil de coupure élevé (F100, I100) pour l'effluent du lavage interstade	115
4.18	Flux de perméat - effluents du blanchiment	117
4.19	Taux de rejet - effluents du blanchiment	117
4.20	Performance de la membrane F100 en fonction du temps pour l'effluent du blanchiment	119

LISTE DES ABBRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ABB:	Asea Brown Boveri
ACPP:	Association canadienne des pâtes et papiers
AGR:	Acides gras et résineux
BOD:	Biochemical oxygen demand
CNRC:	Conseil national de recherche du Canada
COD:	Chemical oxygen demand
COHA:	Composés organiques halogénés adsorbables
COT:	Carbone organique total
CR:	Cross-rotational
DBO:	Demande biologique en oxygène
DCO:	Demande chimique en oxygène
D.-R.:	Double-rouleau
DTPA:	Diethylenetriaminopentaacetic acid
EDTA:	Ethylenediaminetetraacetic acid
FC:	Facteur de concentration
MES:	Matières en suspension
MESLM:	Matières en suspension de la liqueur mixte
MWCO:	Molecular weight cut-off
NSSC:	Neutral sodium sulfite
PCMRB-i:	Pâte chimico-mécanique de raffineur blanchie avec lavage interstade
PCTM:	Pâte chimico-thermomécanique
PCM:	Pâte chimico-mécanique
PCTMB:	Pâte chimico-thermomécanique blanchie
PCTMB-i:	Pâte chimico-thermomécanique blanchie avec lavage interstade
PLC:	Programmable linear controller
PM:	Poids moléculaire

PRF:	Programme d'efficacité d'enlèvement de la pollution
Pt:	Phosphore total
PTM:	Pâte thermomécanique
PVDF:	Poly-vinyl di-fluoré
S.D.T.:	Solides dissous totaux
ST:	Solides totaux
t.r.:	Temps de réaction
UASB:	Upflow anaerobic sludge blanket
UF:	Ultrafiltration
UF/NF:	Ultrafiltration/nanofiltration
UF/OI:	Ultrafiltration/osmose inverse
V.R.F.:	Volume reduction factor
VSEP:	Marque de commerce d'un système de séparation

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'utilisation des procédés de mise en pâte thermomécanique et chimico-thermomécanique par raffineurs a connu un essor considérable au cours des 20 dernières années et plus particulièrement au cours de la dernière décennie au Québec. Une partie importante de la croissance de ce type de procédé est attribuable au remplacement des procédés polluants au bisulfite, lesquels étaient principalement associés à la fabrication du papier journal.

Les considérations environnementales ont pris une importance grandissante au cours des dernières années. Ceci est attribuable, en partie, à une opinion publique de mieux en mieux informée et sensibilisée qui résulte en des pressions gouvernementales de plus en plus grandes. Les papetières doivent donc prendre des mesures pour réduire le niveau de polluants libérés dans l'environnement en réponse aux nouvelles exigences gouvernementales.

Deux approches non-exclusives peuvent être adaptées pour le traitement des effluents des procédés de pâtes mécaniques et chimico-mécaniques de raffineur: les méthodes internes, impliquant une réduction de la quantité de matières solides ou une réduction du volume des effluents, en utilisant intensivement la recirculation des eaux de procédé combinée à un équipement de procédé adéquat; les méthodes externes qui impliquent l'addition d'équipements pour traiter les eaux brutes à la sortie du procédé.

Plusieurs mesures internes visent à réduire les pertes en fibres à l'effluent et le volume d'effluents à traiter. Parmi ces mesures on a, entre autres: (a) l'addition de tamis inclinés à des points stratégiques dans le procédé pour récupérer les copeaux ou les fibres; (b) l'utilisation d'alimentateurs à bouchon à haut taux de compression à

l'imprégnation pour concentrer une portion des effluents; (c) l'addition de presses-à-vis pour le lavage interstade de la pâte pour réduire le volume d'eau fraîche consommée et/ou la quantité de contaminants dans le produit final.

Plusieurs systèmes existent pour le traitement des eaux usées. On retrouve les systèmes de traitements primaires et secondaires. Les premiers visent l'enlèvement de matières en suspension (MES), tandis que les seconds visent la réduction des matières organiques dissoutes. Le traitement secondaire applicable peut être biologique ou physico-chimique. Il existe deux principaux types de procédé pour le traitement biologique, soit le procédé aérobique consistant en un métabolisme de la matière organique en présence d'oxygène (exemple: boues activées) et le processus anaérobique qui opère en absence d'oxygène (exemple: procédé UASB).

Certaines usines récentes de pâtes PCTM blanchies doivent respecter des normes très restrictives en DBO_5 à l'effluent final, soit de l'ordre de 3 kg/t. L'usine de Millar Western à Meadow Lake^A en Saskatchewan a décidé d'utiliser des évaporateurs et une chaudière de récupération pour traiter les effluents de son usine et disposer des contaminants. L'usine de Louisiana-Pacific^B à Chetwynd en Colombie-Britannique a remplacé la technologie de cristallisation à froid par l'évaporation seule.

Parmi tout l'éventail des mesures possibles, les technologies de séparation par membranes suscitent un intérêt croissant. Elles peuvent s'inscrire dans deux cadres distincts; d'une part, en tant que mesures internes pour traiter une portion des eaux blanches afin qu'elles puissent être recirculées dans le procédé, d'autre part en tant que mesures externes en les combinant à des traitements biologiques pour former des bioréacteurs à membranes.

L'application de l'ultrafiltration aux effluents papetiers n'est pas récente. On rapporte que des essais utilisant des procédés à membranes ont été présentés en 1969⁽¹⁾. La plupart des essais effectués jusqu'à présent touchaient les procédés bisulfite et Kraft. Très peu d'essais ont été effectués sur les procédés à haut rendement tel que PTM, PCTM, PCTMB... Certains essais ont été effectués à Millar-Western et à Tembec sur

des procédés PCTMB, alors que d'autres l'ont été en Suède^C. Ces essais n'impliquaient qu'un nombre restreint de membranes et de systèmes. De plus, la caractérisation des effluents avant et après traitement était très sommaire.

Note A: référence sera citée plus loin dans le texte (voir référence 16, 29, 30)

Note B: référence sera citée plus loin dans le texte (voir référence 16)

Note C: référence sera citée plus loin dans le texte (voir référence 47)

CHAPITRE II

REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Généralités

Les sections suivantes passent en revue les éléments suivants: les nouvelles réglementations, le procédé PCTM et les caractéristiques de ses effluents, et finalement les méthodes classiques de traitement des effluents.

2.1.1 Nouvelles réglementations

Actuellement, les gouvernements du Canada et du Québec fixent des normes principalement pour la demande biochimique en oxygène 5 jours (DBO_5), les matières en suspension (MES) et la toxicité des effluents. Elles sont indiquées aux règlements suivants:

1. "Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers"; ⁽²⁾
2. "Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers". ⁽³⁾

Tant au fédéral qu'au provincial, toutes les usines devront rejeter des effluents non-toxiques pour la truite arc-en-ciel et le *Daphnia magna* (fédéral). Le tableau 2.1 présente les nouvelles normes gouvernementales qui s'appliqueront aux usines du Québec.

TABLERAU 2.1 **Nouvelles normes environnementales**

FÉDÉRAL			
Paramètres	Norme Journalière (kg/t.m.)	Norme Mensuelle (kg/t.m.)	Date d'entrée en vigueur (conformité)
MES	18.75	11.25	31 décembre 1995
DBO ₅	12.50	7.50	31 décembre 1995
Effluents non-toxiques			31 décembre 1995
PROVINCIAL-QUEBEC			
Paramètres	Norme Journalière (kg/t.m.)	Norme Mensuelle (kg/t.m.)	Date d'entrée en vigueur (conformité)
MES	16.0 (6)	8.0 (3)	30 sept 1995
DBO ₅	8.0-14.4 (4)	5.0-9.0 (2.5)	30 sept 1995
COHA	1.5*-2.5** (0.3)	1.0*-2.0** (0.25)	30 sept 1995
	1.0 (0.3)	0.8 (0.25)	31 déc 2000
Effluents non-toxiques			30 sept 1995

Notes: les chiffres entre parenthèses indiquent les normes pour les usines nouvelles.

* bois feuillu

** bois résineux

2.1.2 Description des procédés de mise en pâte PCTM⁽⁴⁾

Le procédé de pâte chimico-thermomécanique implique l'utilisation d'agents chimiques tel le sulfite de sodium sur les copeaux. Des charges de sulfite de sodium de l'ordre de 1 à 6% peuvent être utilisées. Les étapes subséquentes sont similaires à celles utilisées pour le procédé PTM qui comprend habituellement les étapes suivantes: (a) étuvage à la vapeur des copeaux à une pression de 70 à 375 kPa; (b) premier stade de raffinage pressurisé (même pression ou pression différente); (c) second stade de raffinage (généralement à pression atmosphérique). La figure 2.1 illustre un procédé de mise en pâte PCTM typique.

2.1.3 Caractéristiques des effluents de PCTM

Cette section expose les caractéristiques des effluents des procédés PCTM et PTM considérés globalement. On compare ces effluents à ceux d'autres procédés et l'on examine comment les conditions d'opération et les essences utilisées les affectent.

L'effluent du procédé PCTM pose des problèmes particuliers au niveau de son traitement^(5,6). D'une part, il est trop dilué pour une incinération et/ou une récupération des produits chimiques rentable. D'autre part, il est inhabituellement concentré pour un traitement secondaire conventionnel. Il existe peu de données sur les caractéristiques des effluents PCTM et lorsqu'elles existent, elles se bornent aux paramètres conventionnels de pollution pour l'effluent global. Le tableau 2.2 présente les caractéristiques globales de certaines usines PCTM.

La composition en matières organiques n'est également pas très bien documentée. Pichon et al.⁽⁸⁾ rapportent des données d'une unité pilote qui indiquent que la composition est de: 10-15% en hydrates de carbone, 35-40% en acides organiques et 30-40% en lignine.

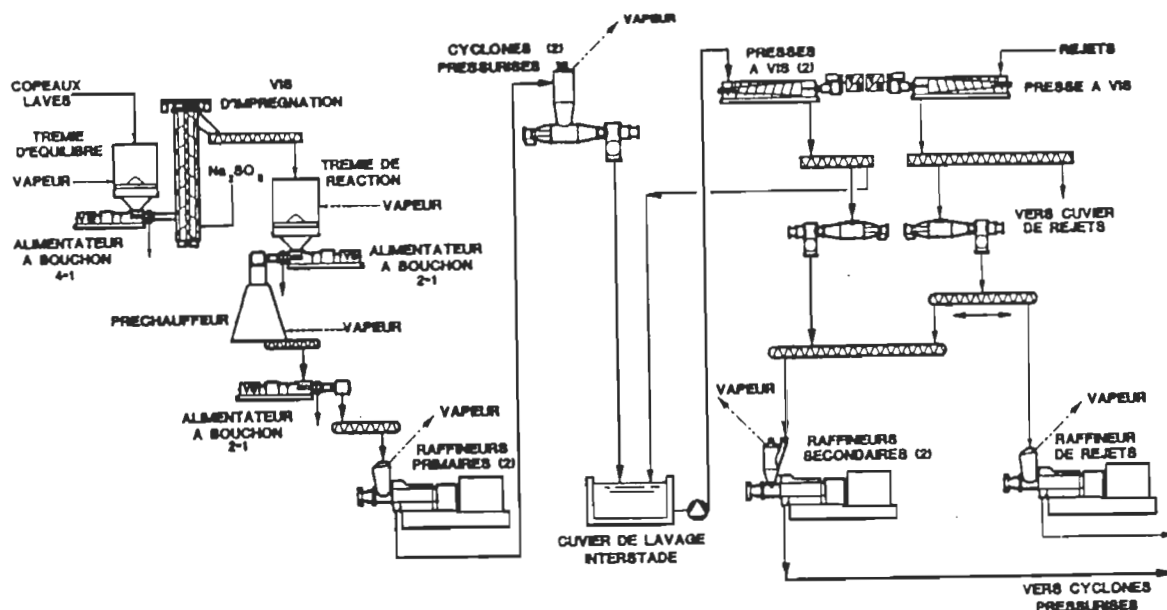


FIGURE 2.1 Diagramme d'un procédé de mise en pâte PCTM⁽⁴⁾

TABLEAU 2.2 Caractéristiques des effluents d'usines PCTM⁽⁷⁾

Country	Wood Type	Bleaching	mg/L	COD kg/ADt	BOD ₅ mg/L	kg/ADt	Inorganic Sulfur mg/L	Extractives mg/L
Canada	40% fir, 60% spruce	hydrogen peroxide & hydrosulfite	4900	65-79	1800	21-24		
Canada	lodgepole pine white spruce alpine fir	hydrogen peroxide	3400-8500	165	1549-4500	59	254-300	
Canada	spruce and balsam fir	no	2500	75	1000	30	150	
United States	55% lodgepole pine, 45% spruce		13000		4294		279	
Sweden	spruce	high efficiency peroxide	6000-8000		3000-4000		100-300	800-1200
Finland			9500				700-1000	
Sweden		unbleached		70-80		35-40°		
Sweden		bleached		95-120		50-60°		
		unbleached		70-115		30-40°		

Il existe des différences notables entre les deux procédés (PCTM et PTM) au niveau des concentrations de DBO et de DCO. Différents auteurs^(8,9) indiquent que la charge en DBO d'un procédé PCTM est de deux à trois fois plus importante que pour un procédé PTM. Les effluents du procédé PCTM possèdent trois caractéristiques qui les distinguent de ceux du procédé PTM et qui influencent leur traitement⁽¹⁰⁾;

- La libération de certains acides gras et résineux (AGR) qui ne se retrouvent pas dans les effluents du PTM.
- Une concentration deux fois plus importante en acides résineux dans les effluents.
- Un effluent ayant une concentration en sulfite non-utilisé comprise entre 300 et 1500 mg/l.

Le recyclage important de l'eau dans un procédé PCTM ou PTM a un impact non-négligeable sur le traitement des eaux usées. Ce recyclage provoque des hausses de température et de concentration de contaminants à la sortie des effluents. L'importance du recyclage influence directement la toxicité.

PCTM et PTM versus autres procédés

Le type de procédé de mise en pâte utilisé est l'un des nombreux facteurs affectant la quantité et la nature des effluents rejetés. En termes de DBO et de MES produites, les procédés PTM et PCTM se comparent avantageusement aux autres procédés, à l'exception des procédés Kraft et de la pâte mécanique de meule. Par contre, la toxicité de leurs effluents bruts est plus élevée que celle des autres, étant donné le haut niveau d'acides gras et résineux qu'ils contiennent. Le tableau 2.3 compare les caractéristiques de divers effluents en termes de charges en DBO mais n'a qu'une valeur indicative.

TABLEAU 2.3 Charges en DBO d'effluents de plusieurs procédés⁽⁶⁾

Procédé	Rendement (%)	Blancheur	kg DBO ₅ /t. prod.
PTM	96-97	56	20-25
PCTM	92-94	62	40-60
PCTMB	90-92	80	60-80
PCM	90-92	55	70
Pâte de meule	96-97	58	15-20
Kraft	48	90	15-20

Variation de la composition selon les conditions d'opération

Malinen et al.⁽¹¹⁾ ont effectué différentes expériences pour évaluer l'impact de la variation des conditions d'opération sur la charge en DCO et en DBO des effluents produits par les procédés PCM, PCTM et PTM. Les paramètres qu'ils ont étudiés étaient la température et le temps d'étuvage (avant raffinage) de même que les concentrations de Na_2SO_3 et de H_2O_2 utilisées à l'imprégnation et au blanchiment respectivement. Les résultats apparaissent aux figures 2.2 à 2.6.

Wong et al.⁽¹⁰⁾ ont étudié l'effet des conditions de raffinage sur les caractéristiques de l'effluent produit. Ils ont montré que les concentrations en DBO, DCO et solides dissous augmentaient avec la pression de vapeur à l'étuvage puisque davantage d'hydrates de carbone étaient dissous. Cependant, la pression de vapeur, le temps d'étuvage et l'énergie de raffinage n'ont pas d'effets sensibles sur la toxicité.

Autres paramètres influençant la composition des effluents

Dans cette section, on examinera brièvement comment le type de bois utilisé et la qualité de la pâte produite influencent les caractéristiques de l'effluent. En général, la qualité de la pâte (sa résistance, sa blancheur et la longueur de ses fibres) augmente de façon directement proportionnelle à la DBO, la DCO, le COT, les SD, les MES et à la toxicité, tandis que le rendement diminue.

L'âge des copeaux de bois a été identifié comme un facteur déterminant de la toxicité de l'effluent⁽¹⁰⁾; des copeaux frais produisent un effluent plus toxique que de vieux copeaux. La toxicité des effluents des procédés PTM/PCTM est intimement liée à l'essence utilisée; l'effluent de pin est plus toxique que le mélange épinette/sapin. L'utilisation de conifères génère plus de DBO et de toxicité que l'utilisation de feuillus. Le tableau 2.4 compare la toxicité et la charge en DBO des effluents du PTM pour différentes espèces.

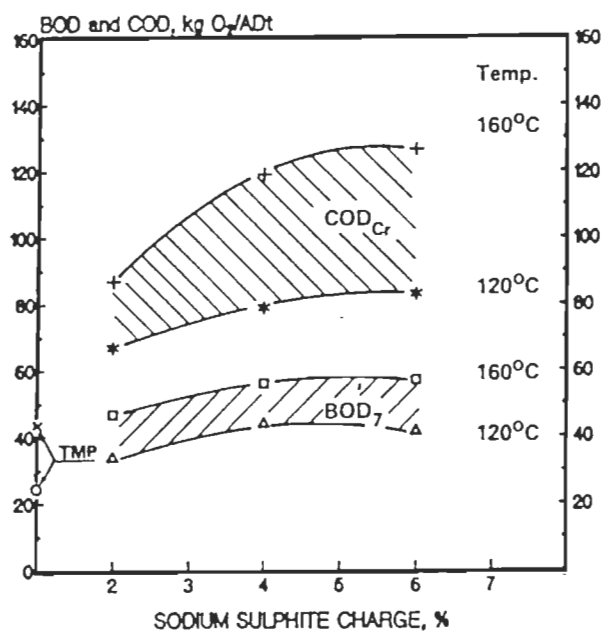


FIGURE 2.2 Charges en DBO et DCO d'effluents de procédés PCM/PCTM en fonction des différentes charges de Na_2SO_3 (t.r. = 30 min.)⁽¹¹⁾

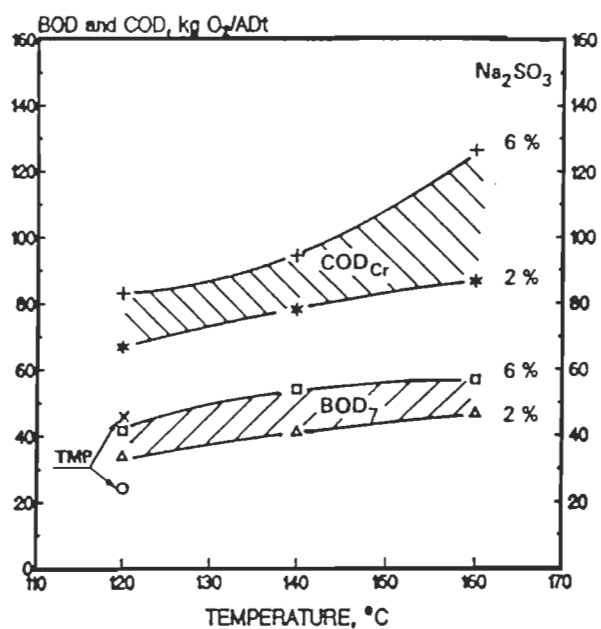


FIGURE 2.3 Charges en DBO et en DCO d'effluents de procédés PCM/PCTM pour différentes températures de prétraitement (t.r. = 30 min.)⁽¹¹⁾

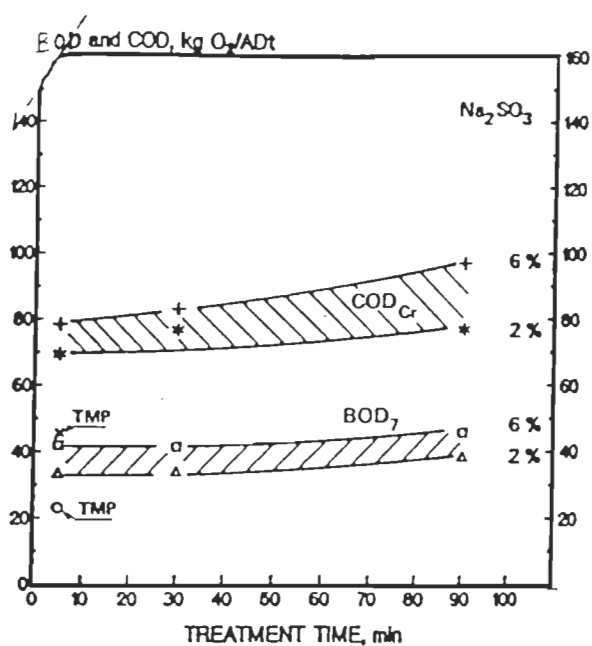


FIGURE 2.4 Charges en DBO et DCO d'effluents de procédés PCM/PCTM pour différentes durées de prétraitement (temp. 120°C)⁽¹¹⁾

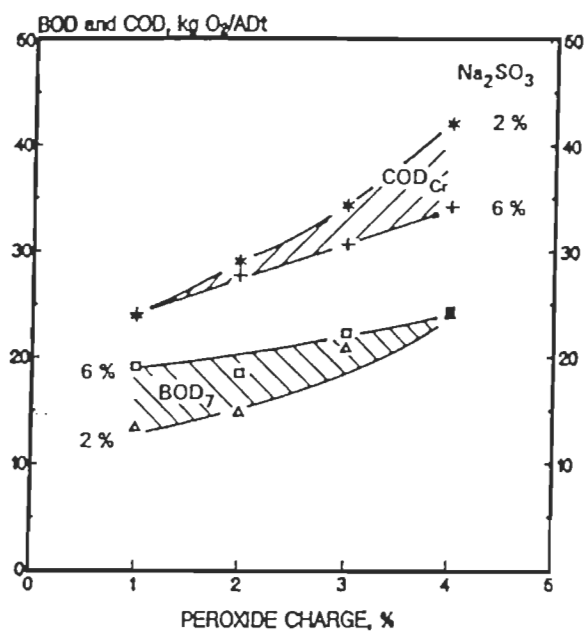


FIGURE 2.5 Charges en DBO et en DCO d'effluents de procédés PCM/PCTM en fonction de la charge en peroxyde au blanchiment⁽¹¹⁾

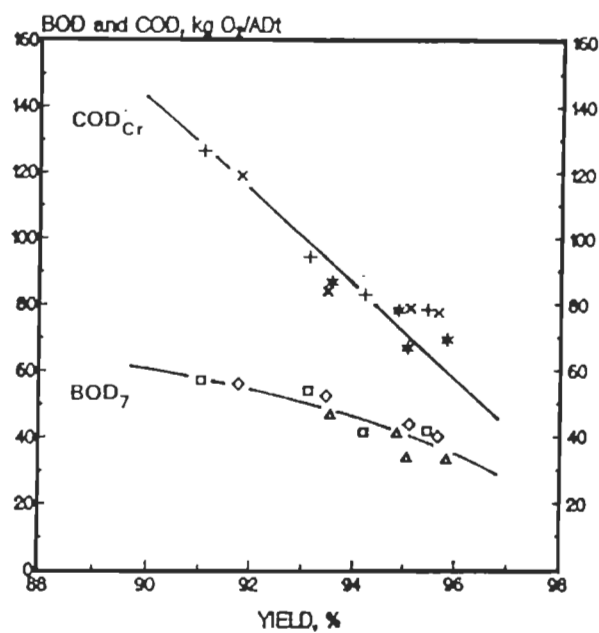


FIGURE 2.6 Relations entre les charges en DBO/DCO et le rendement associé aux procédés PCM/PCTM⁽¹¹⁾

Contribution des différentes étapes du procédé

Une étude⁽¹³⁾ visant l'identification des émissions polluantes provenant d'un procédé PCTMB a permis d'évaluer l'impact des principales étapes de transformation sur leurs caractéristiques.

Les principales sources de polluants de l'usine considérée étaient: le laveur de copeaux, les alimentateurs à bouchon de l'imprégnateur et des préchauffeurs de raffineur, le dernier stade de nettoyage (final stage cleaners), le filtre à disque, le système de récupération de chaleur et d'autres sources mineures. Les caractéristiques de ces écoulements apparaissent au tableau 2.5. Pour permettre de mieux situer ces écoulements, une illustration d'un procédé PCTMB typique est présentée à la figure 2.7.

Des simulations⁽¹⁴⁾, ayant pour objectifs d'étudier la distribution des acides gras et résineux et des solides dissous à travers un procédé PCTMB typique (avec lavage interstade), ont été effectuées en vue d'identifier les écoulements les plus concentrés qui pourraient être ségrégés et traités de façon indépendante. Les éléments considérés pour cette simulation étaient: fibres, eau, solides dissous et AGR. Voici certaines observations émanant de ces travaux;

- Les effluents provenant des alimentateurs à bouchon contiennent environ 45 % de la toxicité et 52 % des solides dissous totaux dans environ 20 % du débit total d'effluent. Les effluents du lavage interstade contiennent environ 53 % de la toxicité et 44 % des solides dissous totaux dans environ 49 % du débit total d'effluent (pour une 20 m³ d'eau/tonne métrique sèche).
- La contribution de la décharge du lavage interstade en termes de charge en polluants diminue avec la consommation d'eau (ce phénomène a également été observé chez Tembec). En même temps la charge en polluants circulant dans les eaux blanches, qui est transportée jusqu'au produit final, augmente.

TABLEAU 2.5 **Caractéristiques des effluents d'une usine PCTMB⁽¹³⁾**

Effluent Stream Description ⁽ⁱ⁾	Flowrate (m ³ /d)	Toxicity 96h LC50	pH	TSS (mg/L)	TDS – (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	COD (mg/L)
CTMP impregnator 1	345	2.9%	5.5	1 130	4 675	2 635	6 400
CTMP preheater 2	320	2.8%	7.6	2 150	21 230	4 140	10 710
CTMP Bauer sieve filtrate 3	1 740	2.2%	6.1	880	8 650	4 050	7 965
CTMP hot water generator purge 4	460	3.2%	4.5	195	505	470	1 240
CTMP 5th stage cleaner rejects 5	160	2.9%	5.0	1 890	3 570	3 070	6 600
CTMP Parshall Flume 6	13 130	> 20 %	4.5	80	1 290	680	1 650

Note (1): La numérotation des effluents fait référence à la figure 2.7

2.1.4 Mesures internes classiques

Les mesures de contrôle internes sont en général considérées comme des mesures de protection de l'environnement fondées principalement sur la modification de l'équipement de production ou des systèmes de contrôle des procédés, ou sur le choix de procédés et d'équipements peu polluants. Leur application peut permettre de réduire les pertes en fibres et additifs, de diminuer le coût d'achat et de traitement d'eau, et de réaliser des économies d'énergie.

Plusieurs mesures internes peuvent être implantées à faible coût pour réduire, à la source, l'émission de polluants en vue de respecter les normes environnementales. Plusieurs mesures internes visent à réduire les pertes en fibres à l'effluent et le volume d'effluent à traiter. Ces mesures sont:

1. L'addition de tamis inclinés à des points stratégiques dans le procédé pour récupérer les copeaux ou les fibres.
2. L'utilisation d'alimentateurs à bouchon à haut taux de compression à l'imprégnation pour concentrer une partie des effluents.
3. L'addition de presses à vis pour le lavage interstade de la pâte pour réduire le volume d'eau fraîche consommée.
4. La réutilisation de l'eau de refroidissement des moteurs des raffineurs et autres équipements auxiliaires comme eau de procédé.
5. La purification d'une partie des eaux blanches et sa réutilisation dans le procédé.

Dans le but de réduire le volume d'effluent à traiter, on rapporte au tableau 2.6 une partie des résultats d'une étude de Wearing et al.⁽¹⁵⁾ comparant différentes stratégies de recirculation des eaux blanches dans un procédé de pâte PTM. Une stratégie de recirculation à contre-courant implique que les points d'addition de l'eau fraîche sont situés à la fin du procédé et que les points de mise à l'égout sont situés en tête de procédé.

Les résultats obtenus indiquent qu'en modifiant la stratégie de recirculation des eaux d'une usine de papier journal en une stratégie à contre-courant, il est possible de réduire la concentration de solides dissous dans la pâte à la caisse d'arrivée de la machine de l'ordre de 60%.

Ainsi, la recirculation à contre-courant permet une meilleure efficacité globale de lavage, donc une réduction du volume d'effluent, sans impact négatif sur la concentration des solides dissous dans la pâte à la caisse d'arrivée de la machine.

2.1.5 Mesures externes

Pour respecter les normes environnementales, il existe deux approches non-exclusives: les mesures internes et les mesures externes. Les mesures internes furent décrites à la section précédente. Les mesures externes prennent la forme d'équipements ajoutés ou modifiés à l'extérieur du procédé pour traiter les rejets bruts. Il existe une combinaison optimale en termes de coût en capital et en opération, telle qu'illustrée à la figure 2.8. L'évaluation de cet optimum s'effectue sur une base individuelle pour chaque usine.

Prétraitement

Les méthodes courantes de prétraitement sont l'élimination du sable et des débris et le dégrillage des effluents. Le désableur est un décanteur par gravité qui peut être nettoyé périodiquement. Des grilles à barreaux sont couramment utilisées pour enlever les gros débris qui pourraient boucher les canalisations. Un deuxième élément important est l'ajustement du pH de l'effluent de l'usine. Le pH doit normalement se situer entre 6,5 et 8 pour prévenir les perturbations dans les traitements biologiques secondaires aérobies. Un refroidissement est fréquemment nécessaire avant traitement biologique des procédés PTM et PCTM.

TABLEAU 2.6 Adoption d'une stratégie de recirculation à contre-courant⁽¹⁵⁾

Usine intégrée	S.D.T.	EXCÈS D'EAU
	Caisse d'arrivée <u>(g/l)</u>	du TMP <u>(m³/tms)</u>
Recirculation co-courant	3,6	10,0
Recirculation contre-courant	1,4	10,0
Recirculation contre-courant	3,6	3,7

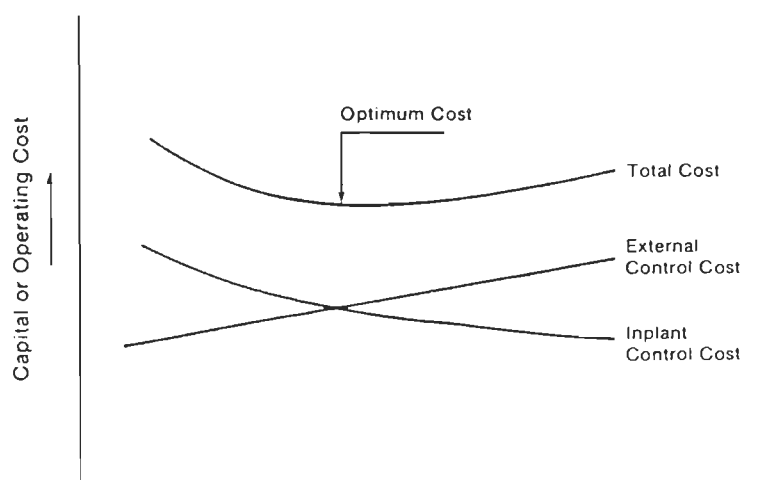


FIGURE 2.8 Coût d'opération en fonction de la méthode employée⁽⁵⁾

Traitement primaire

L'objectif principal du traitement primaire est l'enlèvement des matières en suspension (MES). Il permet une réduction de plus de 95% de la partie décantable des MES. Des agents chimiques peuvent être ajoutés pour améliorer l'enlèvement des fines particules ou des colloïdes. Soulignons que l'enlèvement des matières en suspension entraîne une certaine diminution de la DBO_5 (de l'ordre de 5 à 20 %). L'importance de cette diminution est reliée au procédé de mise en pâte et au type de traitement primaire utilisé. Les types d'équipements pouvant être utilisés comme traitement primaire sont: étang de décantation, le clarificateur et les cellules de flottation.

Traitement secondaire

L'objectif du traitement secondaire est d'éliminer la matière organique dissoute dans l'effluent. Le traitement applicable peut être biologique ou physico-chimique. Il existe deux principaux types de procédé pour le traitement biologique, soit le traitement aérobie, consistant en une dégradation de la matière organique en présence d'oxygène et le procédé anaérobie qui opère en absence d'oxygène. Les systèmes physico-chimiques peuvent aussi être utilisés comme appoint ou alternative aux systèmes biologiques.

2.1.5.1 Procédés biologiques

Le traitement biologique secondaire a normalement pour objet de réduire la DBO de 70 à 95% et de rendre l'effluent non-toxique. Les matières dissoutes sont transformées en gaz (CO_2), H_2O et en matières organiques en suspension par les microorganismes. Ces microorganismes peuvent être un mélange de bactéries, d'algues, de champignons, de protozoaires et autres formes de vie supérieures, dans lequel les bactéries prédominent. Les particularités des systèmes biologiques sont:

1. Ce sont les molécules plus petites qui sont traitées de préférence, en raison de la tendance que les systèmes de traitement biologique ont à traiter plus efficacement

les polluants à faible poids moléculaire, comme le méthanol, que les matières à poids moléculaire élevé, comme les hémicelluloses.

2. Les microorganismes peuvent s'adapter aux changements de la qualité de l'effluent. Cependant, si ces changements sont trop brusques, ils provoqueront des réductions rapides de la population et une baisse d'efficacité du traitement.
3. Le pH dans le bassin de réaction biologique doit être presque neutre.
4. La température maximale acceptable pour un traitement biologique est d'environ 35°C. Des températures très basses inhibent les réactions biologiques nécessaires au traitement efficace de l'effluent. Cet aspect doit être pris en considération dans la conception des systèmes à temps de contact prolongé, là où les hivers sont rudes.

Le tableau 2.7 présente différentes options de systèmes de traitements biologiques externes utilisés pour traiter les effluents des procédés PTM et PCTM.

L'option classique du traitement biologique est l'étang aéré. Un système d'étangs aérés consiste en un ou plusieurs grands bassins où les microorganismes convertissent la matière organique dissoute en matériel cellulaire sans qu'il y ait recirculation du matériel cellulaire produit. On peut opérer ce système à divers degrés d'agitation et d'oxygénation. L'efficacité du système dépend de l'énergie utilisée pour l'oxygénation et de l'efficacité de mélange.

Actuellement, l'option la mieux adaptée pour les effluents de pâtes mécaniques et chimico-mécaniques est le système de boues activées. La figure 2.9 présente le schéma d'un système complet de traitement comprenant une clarification primaire suivie d'un système secondaire par boues activées.

TABLERAU 2.7 Options de traitement biologiques externes⁽¹⁶⁾

<u>Systèmes aérobie</u>	<u>Systèmes anaérobies</u>
Étangs aérés	Réacteur à contact anaérobie
- Aération modérée	Technologies: PURAQ,
- Faible aération	Degrémont
Boues activées	Réacteur UASB
- Complètement mélangées	Technologies: Paques, Biothane
- Avec sélecteur	Réacteur à film fixe
- À écoulement frontal	Réacteur combiné (film fixe/UASB)
- À aération prolongée	Technologies: Taman, Biotim
- Avec oxygène pur (UNOX)	Réacteur à lit fluidisé
- En deux stades	Technologies: Degrémont, SNC
Biofiltre	Étang anaérobie
Technologies: Biocarbone,	Technologie: ADI
Infilco Degrémont	

Le système de boues activées utilise des microorganismes flocculants pour convertir les solides organiques dissous en matériel cellulaire. Les microorganismes et les effluents sont aérés vigoureusement dans un réservoir. Le contenu, appelé liqueur mixte, est dirigé vers un clarificateur secondaire où les solides biologiques sont séparés du liquide; une partie des solides biologiques est recyclée, le reste est éliminé par pressage et disposition (incinération, enfouissement, ...). On tentera toujours d'obtenir un mélange uniforme dans le réservoir d'aération. Un système de boues activées peut être conçu de plusieurs façons.

Les différentes alternatives comprennent l'opération en écoulement frontal, l'installation d'une zone de contact sans aération en tête du bassin d'aération, l'utilisation d'oxygène pur au lieu de l'air et la construction de deux stades d'aération, au lieu d'un, afin de mieux contrôler le procédé et son efficacité globale.

Le tableau 2.8 illustre les paramètres d'opération de certains systèmes de boues activées appliqués au traitement des procédés de mise en pâte PCTM. On remarque que dans la plupart des conceptions, on utilise un temps de rétention hydraulique (T.R.H.) variant entre 48 et 62 heures et un âge de boues de 8 à 12 jours. L'ajustement de l'âge de boues sera principalement fonction des caractéristiques de boues désirées au niveau de la déshydratation et de la séparation. En effet, un âge de boues trop court peut entraîner la formation de boues visqueuses difficiles à séparer et à déshydrater. En contrepartie, un âge de boues trop long peut entraîner la formation de petits floes ("pin floe") difficiles à épaissir. Le temps de rétention hydraulique sera sélectionné en fonction de la concentration en DBO_5 à traiter et de la quantité d'aération apportée lors du traitement.

Pour que le système fonctionne efficacement, on doit ajuster le pH aux environs de 7 et maintenir la température du système autour de 30°C . En respectant ces directives, on peut s'attendre à des efficacités d'enlèvement de plus de 95% pour les acides gras et résineux, ainsi que pour la DBO_5 , et se situant entre 65 à 80% pour la

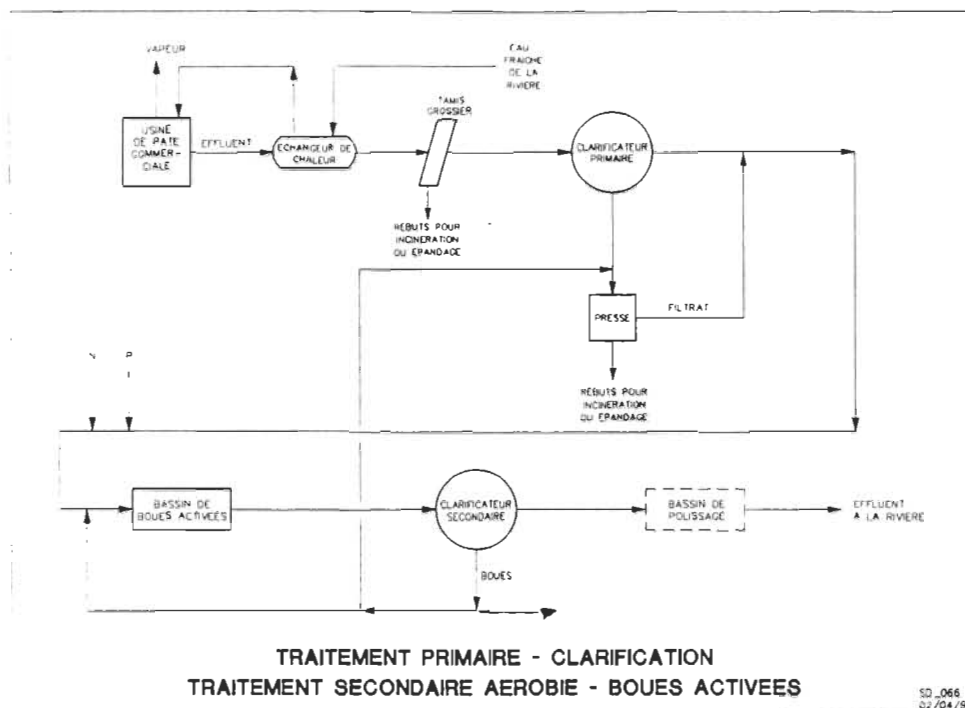


FIGURE 2.9 Schéma d'écoulement d'un système de traitement combinant un clarificateur suivi d'un réacteur de boues activées⁽¹⁶⁾

TABLEAU 2.8 Paramètres d'opération des systèmes de boues activées⁽¹⁶⁾

USINE	Alberta Newsprint, Whitecourt (22, 25)	Shin Ho, Tunder Bay (23)	Donohue, Matane (26)	Crofton, B.C. (21)	Données de conception (27)
Procédé	PTM (PCTM)	(PCTMB-tremble)	(PCTMB) Sapin/Épinette	(PCTM)	PCTM
DBO ₅ Entrée (mg/l)	1200 (1860)	(2040)	- (2000)	1331 (1380)	1000 - 4000
DBO ₅ Sortie (mg/l)	5 (< 93)	(100-150)	- ()	248	
% d'enlèvement (DBO ₅)	99,6 (> 95)	(> 95)	98-99 (> 95)	89,5 (82)	63-91
T.R.H. (h)	60 h (60 h)	(62 h)	> 48 h (48 h)	25,2 (20,2)	14,4-65
M.E.S.L.M. (mg/l)	- (2500-5000)	(5000)	- (3500)	3043 (5000)	4000
Âge des boues (j)	- (8-12)	(8-12)	- (8-20)	4,3 (4,8)	15
Ratio F/M (kg DBO ₅ /kg M.E.S.L.M.x.j)	(0,15-0,25)	(0,16)	- (0,20)	0,44 (0,34)	0,4
Nutriments DBO ₅ : N: P	100:5:1 (100:5:1)	(100: 4,5: 0,5)	(100:5:1)	- -	100:5:1

DCO⁽¹⁷⁾, pour le traitement d'effluents de pâte PCTM.

Les systèmes de traitements anaérobies sont utilisés en combinaison avec des systèmes aérobies dans l'industrie des pâtes et papiers. La figure 2.10 présente une illustration d'un système de traitement consistant en un clarificateur primaire suivi d'un système combiné anaérobie/aérobie. Plusieurs systèmes anaérobies ont été développés et sont en usage commercial. La plupart des systèmes existants utilisent le concept UASB⁽¹⁸⁻²¹⁾. Lorsque l'on utilise des systèmes anaérobies pour traiter des effluents de pâtes mécaniques, on doit les faire suivre d'un traitement aérobie pour s'assurer que les effluents rejetés soient non-toxiques.

La technologie de traitement anaérobie a présenté un certain intérêt par le passé. Une des applications est celle de l'usine de Stone-Consolidated à Bathurst au Nouveau-Brunswick pour le traitement des effluents des procédés PCTM et NSSC. Le système installé est un réacteur anaérobie BIOTHANE suivi d'une installation de boues activées⁽²¹⁾. On rapportait un enlèvement en DBO₅ de 85% (70% anaérobie, 15% aérobie).

Le choix de l'alternative de traitement biologique la plus appropriée se fera typiquement parmi les étangs aérés et les systèmes de boues activées. Les critères qui guideront le choix de l'une ou l'autre option sont: le débit, la concentration en polluant des effluents, l'espace disponible, les coûts en capital et en opération, la fiabilité du système, etc. Le tableau 2.9 montre l'efficacité et le coût en capital et opération de chaque alternative.

Selon le tableau 2.9, l'on observe que le système de boues activées représente l'option ayant le potentiel d'enlèvement de la DBO₅ le plus élevé tout en permettant le respect de la norme de toxicité. Il est important de reconnaître les limites pratiques associées à l'utilisation des principales options de traitement. Le biofiltre est efficace à une concentration en DBO₅ inférieure à 300 mg/l⁽²²⁾. On peut considérer l'utilisation

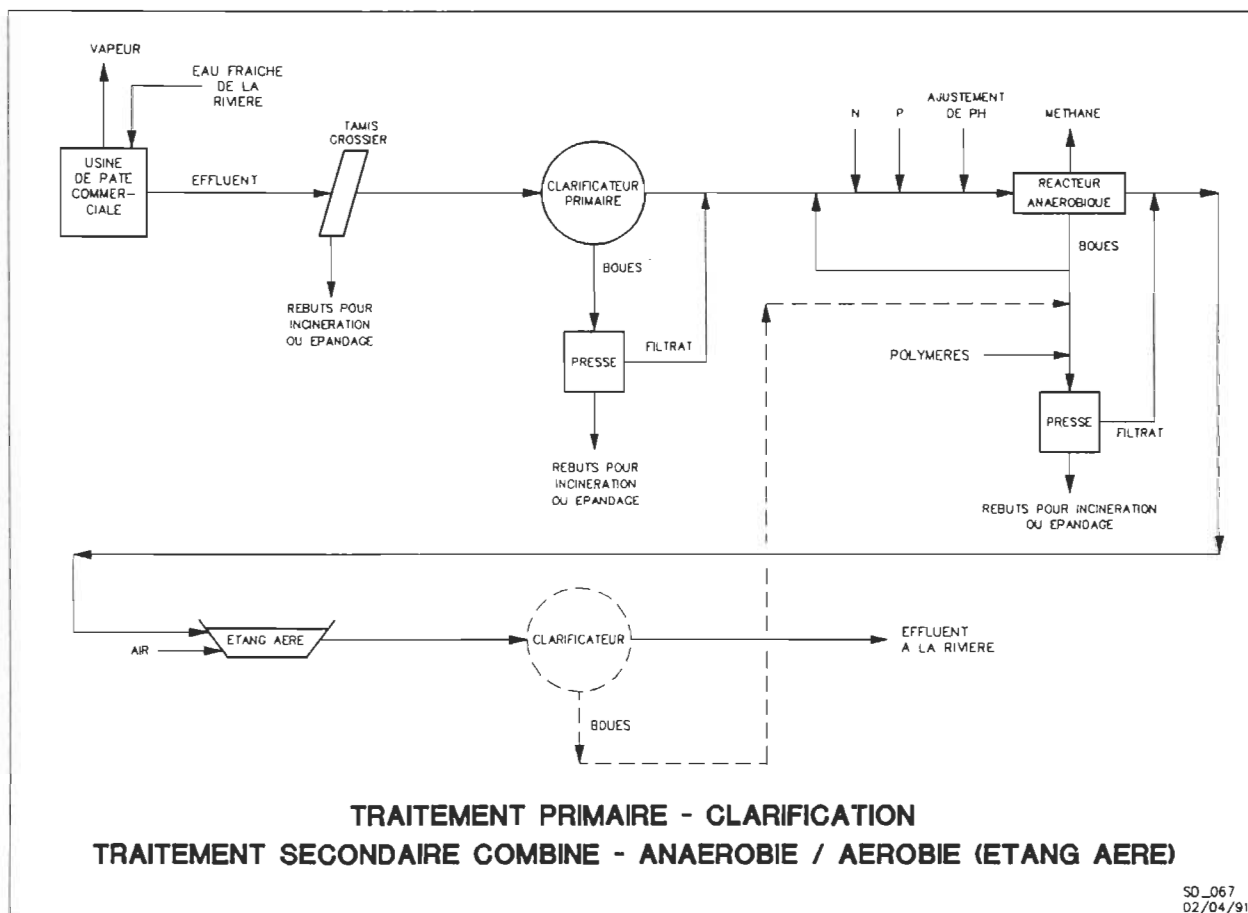


FIGURE 2.10

Schéma d'écoulement d'un système de traitement combinant un clarificateur suivi d'un réacteur anaérobie et d'un étang aéré⁽¹⁶⁾

TABEAU 2.9 **Systèmes de traitement biologique⁽¹⁶⁾**

	Efficacité prévue (% enlèvement DBO ₅)		Coût ⁽³⁾ (\$ million)		Référence
	PTM	PCTM	Capital	Opération	
<u>Systèmes de traitement</u>					
Boues activées	> 95	> 95	8,30	0,97	23, 25, 26, 27
Biofiltre (DBO _{entrée} < 300 mg/l)	65-85	-			36
Étang aéré	50-90	70-85 ⁽¹⁾ , 90 ⁽²⁾	6,17	0,75	11, 20, 27
Système anaérobie (UASB)	-	40-70			24, 32
Système combiné (anaérobie/aérobie)	75-99	50-85	9,40	0,30	24, 27, 32, 37

(1) T.R.H. = 5 jours

(2) T.R.H. = 9,1 jours

(3) Hypothèses de travail: débit à traiter = 10 000 m³/j DBO (mg/l) = 2000 mg/l. L'estimé des coûts provient de la référence 27.

d'un système anaérobie lorsque la charge en DBO_5 à traiter est d'au moins 20t par jour, avec une concentration supérieure à 1000 mg/l⁽²³⁾.

Rappelons que le système anaérobie est très sensible aux chocs toxiques et à la présence de matières en suspension. Au niveau de la technologie d'étangs aérés, on recommande son utilisation pour des charges inférieures à 40 kg de DBO_5 par tonne de production⁽²⁴⁾. Au niveau des systèmes de boues activées, les limites d'utilisation se situent entre 500 et 5000 mg/l de DBO_5 .

Si l'on considère l'aspect économique du choix de l'une ou l'autre option, on constate que le système de boues activées est généralement plus dispendieux à opérer tandis que le système anaérobie est généralement plus dispendieux à installer. Il est important de souligner que l'analyse ne tenait pas compte des éléments suivants: coût du terrain, disposition des boues générées, modifications à l'intérieur de l'usine, transport des effluents jusqu'au système de traitement, coût des essais pilotes et autres considérations locales. Ces éléments peuvent influencer de façon importante le coût relatif de chacune des options. Ainsi, l'implantation d'un système anaérobie implique des modifications importantes à l'intérieur d'une usine existante de même que des essais pilotes. En ce qui a trait au système de boues activées, la disposition des boues représente une dépense très importante.

Toutefois, parmi toutes les considérations qui guident le choix du système de traitement, c'est la fiabilité des performances qui apparaît comme la plus importante et, à ce niveau, c'est sans contredit le système de boues activées qui est le plus intéressant.

Finalement, un élément important pouvant guider le choix de l'une ou l'autre option est l'expérience d'autres usines ayant à traiter des effluents similaires. Le tableau 2.10 montre des exemples de traitements externes appliqués aux procédés PCTM et autres.

TABLEAU 2.10 Systèmes de traitement biologiques externes (usines)⁽¹⁶⁾

Usine/location	Procédé	Effluent à traiter		Traitement utilisé	Efficacité d'enlèvement (%)	Référence
		DBO ₅ (mg/l)	DCO (mg/l)			
Systèmes aérobies						
Fibreco, Colombie Britannique	BCTMP	2560*	-	Étang aéré	- / 90% ¹	20
Crofton, B.C	CTMP	1331	-	Boues activées	- 89,5%	21
Alberta Newsprint, Whitecourt	CTMP	1860*	-	Boues activées	- / 95% ¹	22
Shin Ho Thunder Bay (tremble)	BCTMP	2040*	-	Boues activées	- / 95% ¹	23
Systèmes anaérobies						
MoDo Cell, Domsjö, Suède	Condensat sulfite CTMP	4000	1000	Contact	65 / 95	24
Sca Ostrand, Ostrand Suède	CTMP	3700	7900	Contact	40 / 50	24
Niagara, Wisconsin	CTMP	2500	4800	Contact	77 / 96	24
Enzo-Gutzeit, Finlande	CTMP, TMP blanchi	1800	4000	UASB	60 / 75	24
Lanaken, Belgique	CTMP	4000*	7900*	Filtre	78 ¹ / 85 ¹	24
Systèmes combinés (Anaérobie/Aérobie)						
Stone-Consol. Inc.	NSSC/CTMP	5000	11750	UASB / Boues activées	60 ² / 85 ²	24
Quesnel River, Quesnel	TMP/CTMP	3000	7800	UASB/ Étang aéré	50 ³ / 60 ³	24

1 Valeurs de conception

2 Efficacité du système combiné: les systèmes anaérobie et aérobie contribuent respectivement à l'enlèvement de 70% et 15% de la charge en DBO initiale

3 Efficacité du système combiné

2.1.5.2 Procédés physico-chimiques

Cette section regroupe les méthodes de traitement qui ne sont pas biologiques. Ces méthodes regroupent des techniques telles que: adsorption, absorption, osmose inverse, ultrafiltration, cristallisation à froid, évaporation, oxydation, incinération, etc.

Les procédés de séparation jouent un rôle critique dans l'efficacité globale et l'économie des systèmes de traitement des effluents de pâtes et papiers. Ces procédés sont appelés à jouer un rôle de plus en plus important dans le traitement des effluents de pâtes et papiers. Le tableau 2.11 présente une liste de procédés physico-chimiques de séparation/concentration avec leurs forces et faiblesses respectives.

Des essais ont été effectués dans le passé touchant l'efficacité des procédés de coagulation et de floculation appliqués au traitement des effluents de PCTM. Bennett et al.⁽²⁵⁾ ont étudié l'utilisation de la chaux pour réduire la toxicité, le contenu en acides résineux et en sulfites d'un effluent de PCTM. Les conclusions de l'étude sont que: (a) l'utilisation massive de chaux réduit la toxicité, la DBO, les sulfites et les acides résineux des effluents de PCTM et les rend plus facilement traitables par des méthodes biologiques; (b) la quantité importante de boues générées par ce procédé le rend plus ou moins applicable à grande échelle.

Kindh et Anderson⁽²⁶⁾ ont obtenu des enlèvements de DCO et de toxicité encourageants par l'utilisation d'un processus de floculation chimique utilisant des sels de métaux. Ils ont traité un effluent de PCTM avec de l'AVR^{MC} (contenant 7.2% de sulfate d'aluminium et 3% de sulfate ferrique) et du polyacrylamide. Ils ont obtenu des enlèvements de 60% de la DCO et de 90% de toxicité (Microtox) en utilisant 1000-1500 ppm d'AVR^{MC} et 2 ppm de polyacrylamide.

Certaines usines récentes de pâtes PCTMB ont à respecter des normes très restrictives en DBO₅ à l'effluent final, soit de l'ordre de 3 kg/t. L'usine de Millar Western⁽¹⁶⁾ en Saskatchewan a opté pour l'utilisation d'évaporateurs et une chaudière de

TABLEAU 2.11 Liste des procédés séparation/concentration⁽²⁷⁾

FORCE MOTRICE	PROCÉDÉ	FORCES	FAIBLESSES
• Pression	• Filtration	<ul style="list-style-type: none"> • Technologie bien maîtrisée • Coût raisonnable • Systèmes compacts • Bon enlèvement des solides en suspension 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible enlèvement des solides dissous
• Pression	• Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> • Enlèvement des solides dissous • Technologie modulaire / compacte • Efficacité énergétique pour la séparation obtenue • Coût potentiellement faible • Altération minimale de composés récupérables 	<ul style="list-style-type: none"> • Moins efficace pour des écoulements visqueux • Efficacité économique reste à démontrer pour certaines applications • Potentiellement sensible aux conditions d'alimentation
• Pression	• Osmose inverse	<ul style="list-style-type: none"> • Permet l'enlèvement des solides dissous organiques et inorganiques • Produit un écoulement de haute qualité (réutilisable) • Efficace énergétiquement lorsque comparé aux procédés thermiques • Technologie modulaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible flux de perméat • Coût en capital et en opération élevés • Capacité de concentration faible (pression osmotique) • Potentiellement sensible aux conditions d'alimentation
• Chaleur	• Évaporation	<ul style="list-style-type: none"> • Capacité unique de concentrer des liquides de 20 à 60% de solides • Technologie bien établie dont le rendement énergétique est augmenté par l'utilisation de multi-effets ou la recompression de vapeur 	<ul style="list-style-type: none"> • Besoins énergétiques élevés spécialement pour les écoulements dilués • Problèmes de corrosion associé avec des hautes températures • Présence de composés volatils dans le condensat
• Chaleur	• Concentration à froid	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé de concentration ayant des problèmes de corrosion minimes • Permet l'enlèvement des solides dissous • Potentiellement intéressant du point de vue énergétique par rapport à l'évaporation • Le matériel volatil est retenu dans le concentré 	<ul style="list-style-type: none"> • Coûts en capital élevés spécialement pour des écoulements dilués • Difficultés techniques non complètement résolues (ex. lavage des cristaux de glace) • Concentration maximum pratique de 20%-25%
• Adsorption	• Adsorption sur charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité d'enlèvement élevée 	<ul style="list-style-type: none"> • Régénération fréquente de l'adsorbant • Applicable à des charges en polluant faibles • Coût généralement très élevé
• Gradient ionique	• Sys. échangeur d'ions	<ul style="list-style-type: none"> • Efficace dans l'enlèvement des ions 	<ul style="list-style-type: none"> • Résine doit être régénérée • Colmatage des résines peut entraîner une adsorption irréversible • Ce système opère normalement de façon batch
• Gravité	<ul style="list-style-type: none"> • Flottation à air dissous • Flottation à air induit 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation minimale de produits chimiques • Efficace du point de vue économique • Technologie bien maîtrisée • Bon efficacité d'enlèvement pour un temps de résidence faible 	<ul style="list-style-type: none"> • Problèmes de moussage • Faible enlèvement des solides dissous • Production de boues • Coûts d'opérations élevés (dispersion de l'air, haute pression)
• Gravité	<ul style="list-style-type: none"> • Coagulation • Flocculation • Clarification 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficace du point de vue énergétique • Besoins énergétiques faibles • Entretien minimum • Technologie bien maîtrisée 	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération faible après perturbations • Coût des produits chimiques utilisés • Boue difficile à manoeuvrer • Faible enlèvement des solides dissous

récupération pour l'effluent de son usine et disposer des contaminants. L'usine de Louisiana-Pacific à Chetwynd⁽¹⁶⁾ en Colombie-Britannique avait d'abord opté pour une technologie combinant la cristallisation à froid et l'évaporation pour finalement n'utiliser que l'évaporation après avoir connu des difficultés avec la cristallisation à froid.

Le diagramme d'écoulement du système de traitement initial de Louisiana-Pacific apparaît à la figure 2.11. L'effluent est clarifié puis alimenté à une unité de cristallisation. L'opération de ce système est basée sur la différence entre la température de cristallisation de l'eau pure et celle de l'eau contaminée (plus faible). Les cristaux d'eau purifiée et l'eau contaminée concentrée sont par la suite traités dans une unité de séparation de la glace où les cristaux de glace sont lavés, séparés et récupérés. L'eau purifiée est alors filtrée et réchauffée avant d'être utilisée à la section du blanchiment du procédé PCMRB-i.

L'eau contaminée concentrée passe à travers une unité de séparation de la glace et passe à travers un échangeur de chaleur avant d'être envoyée à une unité d'évaporation à deux effets qui concentre la solution à 35-50% de solides.

La figure 2.12 montre le système de traitement de l'usine de Millar Western à Meadow Lake^(29,30) (il se peut que ce schéma ait été modifié avec le temps). Ce système de traitement utilise des évaporateurs et une chaudière de récupération comme éléments principaux pour atteindre un niveau de décharge nulle à l'effluent. Les seuls composantes qui sont rejetées à l'environnement sont: la vapeur, les résidus de bois (noeuds), le sable, les produits de la chaudière de récupération et le sel provenant de l'eau d'alimentation.

Le système de traitement des effluents est composé des éléments suivants: des bassins de grande capacité, un clari-flottateur à air dissous, des tamis, un système d'évaporateurs à trois effets (à recompression de vapeur), des réservoirs de distillat condensé, des échangeurs de chaleur et un bassin de polissage pour le traitement du

distillat condensé. Les résidus solides générés par le système de traitement au niveau du clari-flottateur et les rejets de l'usine sont récupérés et éliminés. Les solides contenus dans la liqueur concentrée (35-50% de solides) des évaporateurs sont brûlés dans la chaudière de récupération.

2.2 Ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse

Les procédés de séparation par membranes possèdent des caractéristiques qui rendent ceux-ci attrayants pour des applications industrielles de contrôle de la pollution. Ces caractéristiques sont⁽³¹⁾:

1. Procédé continu, résultant en une opération automatisée et ininterrompue.
2. Faible utilisation d'énergie n'impliquant ni changements de phase ni de changements de température.
3. Conception modulaire, ceci implique qu'il n'y a pas de limites significatives en termes de dimensions.
4. Pas d'effet sur la forme ou la chimie des contaminants.
5. Barrière membranaire assurant la séparation physique des contaminants.
6. L'addition de produits chimiques n'est pas nécessaire.

2.2.1 Définitions et descriptions

Osmose inverse et ultrafiltration peuvent être définies comme des procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes sélectives sous l'action d'un gradient de pression⁽³²⁾. Une membrane permsélective est une barrière qui permet certains transferts de masse entre deux milieux qu'elle sépare et qui en interdit d'autres, ou de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport à d'autres. La frontière entre osmose inverse, ultrafiltration et nanofiltration n'est pas très claire. On s'entend généralement pour parler:

- d'osmose inverse, lorsque la taille des molécules à séparer est du même ordre de grandeur que celle du solvant (par exemple: sels, sucres en solutions aqueuses);
- d'ultrafiltration, lorsque la taille des molécules à séparer est environ 10 fois supérieure à celle du solvant (par exemple: protéines, polymères divers);

- de nanofiltration, lorsque la taille des molécules à séparer se situe entre une à dix fois celle du solvant. Les membranes de nanofiltration retiennent des solutés que les membranes d'ultrafiltration laissent passer, tout en laissant passer des sels que les membranes d'osmose inverse retiennent.

Le principal problème des procédés à membranes est le déclin du flux causé par les phénomènes de polarisation et de colmatage. La polarisation provoque un déclin rapide du flux, tandis que le colmatage provoque un déclin graduel et à long terme de celui-ci.

2.2.2 Principaux problèmes associés aux procédés à membranes

2.2.2.1 Phénomènes de polarisation

La polarisation est la conséquence inévitable de la compétition entre la convection et la diffusion à la barrière permselective. On ne peut éliminer ce problème, on peut toutefois en réduire son importance par l'utilisation de stratégies appropriées de conception d'équipements ou de gestion d'écoulement (fluid management). La baisse de débit, causée par le phénomène de polarisation, se produit très rapidement, généralement à l'intérieur d'une minute⁽³³⁾.

Le transfert de masse dans la couche limite est le mécanisme de contrôle en ultrafiltration. La conception d'équipements d'ultrafiltration est guidée par la nécessité de réduire la polarisation. Les concepteurs d'équipements d'ultrafiltration ont constaté que le contrôle de la vitesse d'ultrafiltration s'effectue principalement par le contrôle du transfert de masse dans le conduit immédiatement à côté de la surface de la membrane. Les variables qui déterminent le taux de transfert dans le conduit limité par la membrane sont: hauteur du conduit, vitesse, diffusivité, et densité. Il est possible d'augmenter le transfert de masse dans le conduit de la membrane en variant n'importe quel paramètre mentionné plus haut, ou en variant la température, ce qui affecte la plupart des variables. Cependant, en pratique, la viscosité, le pH, la densité et la température permises sont fixés par les propriétés de l'alimentation. Les seules variables

disponibles pour le concepteur sont: la géométrie du conduit, la vitesse, et quelques fois (à l'intérieur de certaines limites) la température.

Tôt dans le développement d'équipements, des efforts ont été orientés vers le développement d'appareils permettant la déstabilisation de la couche de polarisation près de la surface. Abcor⁽³³⁾ a tenté de développer différents appareils pour déstabiliser l'écoulement et augmenter la turbulence dans un effort pour transférer une partie du momentum dans la couche limite. Ces appareils ont connu peu de succès et la recherche du meilleur design est rapidement devenue un concours de géométrie. Aujourd'hui, on utilise la mécanique des fluides pour contrôler la polarisation. La plupart des designs utilisent des écoulements turbulents opérant à un nombre de Reynolds pouvant atteindre 10^5 .

Il existe des développements sur le marché dans la conception de nouveaux modules. Il y a l'unité rotationnelle de ABB^{mc} qui crée de la turbulence à la surface de la membrane et permet ainsi l'accroissement du transfert de masse. Un autre développement intéressant est l'unité vibrationnelle de VSEP^{mc}. Ces équipements sont décrits et présentés à la section 3.

Lorsqu'on traite des solutés formés de grosses molécules organiques, le phénomène de polarisation peut devenir plus sévère puisque la diffusion pour de grosses molécules est beaucoup plus faible que pour des molécules comme le sucre. En même temps, certains composés organiques de haut poids moléculaire qui sont concentrés peuvent être polymérisés en molécules de plus haut poids moléculaire insolubles. En maintenant la polarisation à un faible niveau, on réduit substantiellement les chances que la polymérisation se produise près de la surface de la membrane.

2.2.2.2 Colmatage

Le terme colmatage est utilisé pour décrire la perte de flux de perméat et la variation de sélectivité d'une membrane parce que celle-ci a été modifiée

chimiquement ou physiquement par les eaux de procédé⁽³⁴⁾. Le phénomène de colmatage est différent de celui de la polarisation, mais leurs effets sont additifs. Le colmatage résulte en des pertes de flux irréversibles dans des conditions normales d'opération.

Le colmatage est un phénomène complexe impliquant la polarisation, l'adsorption de macrosolutés ou de particules colloïdales, et/ou une accumulation graduelle d'une couche adhérente de matériel solide à la surface de la membrane. On peut réduire l'importance de ce phénomène par une sélection appropriée de la membrane ou un traitement de la surface de celle-ci (pour minimiser l'adsorption); par une gestion appropriée de l'effluent à traiter; ou par l'application d'autres techniques pour déplacer les solutés colmatants.

Il y a plusieurs effets de colmatage. Le colmatage rapide est dû à l'adsorption de certains composés présents dans l'alimentation. Cet effet se produit durant les premières secondes d'opération d'un système d'ultrafiltration. Ce phénomène produit un colmatage qui réduit le flux de la membrane.

Le colmatage cumulatif est la diminution lente du flux de la membrane durant une période prolongée d'opération. Ceci peut être causé par la présence d'un "poison" en faible quantité, mais plus fréquemment par une déposition lente de matériel de l'alimentation. Ce phénomène est relié au colmatage rapide parce que celui-ci fournit le support sur lequel prend place l'accumulation subséquente.

On peut généralement restaurer la performance de membranes par nettoyage. Les producteurs de membranes consacrent des efforts considérables à trouver des moyens sûrs, efficaces et économiques permettant cette restauration de la performance des membranes. Il est vrai cependant que les agents nettoyants eux-mêmes endommagent lentement les membranes, les rendant plus susceptibles à un colmatage futur. Les exigences des membranes en termes de nettoyage sont le facteur déterminant de la durée de vie des membranes.

La vitesse du colmatage est influencée par la conception du système et son opération. L'opération du système dans la zone de pression élevée forcera un colmatage plus rapide. L'expérience montre qu'une couche limite épaisse et dense favorise le colmatage. Malheureusement, il est très difficile de concevoir des systèmes n'opérant que dans des zones de cisaillement faibles.

La chimie de surface joue un rôle important dans le colmatage des membranes. Il est bien connu que des solutés hydrophobes sont plus facilement absorbés sur la surface des membranes que des solutés hydrophiles. On reconnaît généralement que des membranes hydrophobes ont une tendance plus prononcée au colmatage que des membranes hydrophiles.

La perte de perméabilité des membranes est le résultat des phénomènes suivants:

1. interactions physico-chimiques de surface entre la membrane et le soluté; l'adsorption au niveau du pore ou de la surface en est une conséquence;
2. interactions entre les substances adsorbées et les solutés; cette chimie peut provoquer un phénomène de précipitation dans les pores;
3. l'accumulation de matériel à l'interface membrane-solution attribuable à l'hydrodynamique locale.

La variation de la sélectivité des membranes est le résultat de:

1. la formation d'une "membrane dynamique" possédant son propre réseau de pores;
2. la sensibilité de la "membrane dynamique" à toutes variations de la physico-chimie locale, la force ionique, le pH, la température, ... ou toute variation des paramètres locaux d'opération, de champ de pression ou de champ de vitesse.

Dans ces conditions, la réjection de solutés des membranes n'est plus définie comme une taille moyenne des pores mais dépend de multiples facteurs. Un effort de

recherche considérable est consacré à la physico-chimie des surfaces, à la modélisation des mécanismes de transfert, et au contrôle du colmatage.

Prévention du colmatage

Les méthodes de prévention du colmatage doivent être adaptées à la nature du phénomène causant le problème.

Conditions d'opération; Une sélection appropriée des conditions d'opération est certainement une façon efficace de contrôler le phénomène de colmatage:

1. faible pression d'opération, vitesse de recirculation élevée;
2. température (la solubilité de certains sels décroît avec une augmentation de température);
3. conditions de démarrage: L'accroissement de pression doit débiter lorsque la vitesse de circulation atteint sa valeur nominale.

Opération du système; La sélection du mode d'opération est également très importante. Plusieurs solutions sont maintenant en usage:

1. opération à pression constante, avec diminution du flux de perméat avec le temps;
2. opération à flux de perméat constant, avec augmentation graduelle de la pression jusqu'à une certaine valeur limite;
3. opération à pression constante et vitesse variable de circulation
4. opération à un ratio constant de (flux de solides)/(taux de cisaillement à la surface)

Prétraitement; Si l'on veut éviter le dépôt de MES sur la membrane, il est préférable d'effectuer une filtration. La filtration peut ne pas être suffisante pour certaines particules colloïdales. Une étape de coagulation-flocculation peut être nécessaire.

2.2.2.3 Encrassement

L'encrassement des canaux d'écoulement par des solides présents dans l'alimentation peut être un problème important pour la conception des systèmes. Le succès commercial important des membranes tubulaires est lié au fait que leur conception leur permet de résister aux fibres, saletés et débris. Des arrangements tubulaires sont faciles à nettoyer ce qui constitue un avantage pour les applications de l'industrie alimentaire. Même si les arrangements tubulaires sont en soi dispendieux à construire et à opérer, ils continuent à dominer les applications où l'encrassement est une préoccupation importante.

2.2.2.4 Compaction

La compaction est un phénomène unique aux membranes. Elle dépend de la pression et de la température. Elle se traduit par une dégradation physique de la structure de support de la membrane⁽³⁵⁾. Si il y a suffisamment de pression sur les couches supérieures, la couche inférieure ne sera pas capable de supporter la pression sans céder. Cet affaissement se traduira par une porosité réduite dans la couche de support et une réduction du flux de la membrane. A mesure que la température augmente le taux de compression augmente également. Cette augmentation sera différente d'une membrane à l'autre.

Les membranes de polysulfone se compressent avec la pression; cependant, une fois que la compression initiale a eu lieu, la membrane de polysulfone n'apparaît pas être affectée par la température jusqu'à 90°C à condition que la pression demeure constante.

2.2.2.5 Limitations des procédés à membranes

Les procédés à membranes ont des limitations technologiques. Néanmoins, en pratique, ce sont des limitations économiques qui dictent leur faisabilité:

1. faible taux de perméation
2. sélectivité (rétention) inadéquate

3. durabilité ou durée de vie insuffisante des membranes
4. colmatage des membranes
5. coût de l'équipement ou de l'opération trop élevé

Ces limitations sont attribuables aux caractéristiques inhérentes de la membrane au point de vue de sa structure et de ses propriétés, aux carences de la conception ou de la configuration du module, une gestion impropre de l'écoulement du fluide, ou encore à une combinaison de tous ces facteurs.

Le flux de perméat, par exemple, est contrôlé par la perméabilité intrinsèque et l'épaisseur de la membrane, la porosité et la distribution de la taille des pores et la conformité viscoélastique de la membrane. Il dépend également de la polarisation des solutés et de la résistance des canaux d'écoulement de l'alimentation et du perméat.

La sélectivité des membranes est déterminée de façon similaire par des propriétés inhérentes de la membrane telles que la sélectivité intrinsèque de sorption et de diffusivité, et l'hétérogénéité de la taille des pores; mais dépend de façon critique de la polarisation des solutés, de l'adsorption et du colmatage, et de l'uniformité de la distribution d'écoulement de l'alimentation à travers le module.

La durabilité est principalement déterminée par le choix du matériel de la membrane; sa stabilité chimique, thermique et mécanique, ainsi que sa résistance aux composés présents dans l'effluent à traiter; mais la durée de vie est quelques fois limitée par des considérations associées au module et à son opération: c.a.d. à des pressions excessives dues à la configuration des canaux d'écoulement, à la stabilité des joints d'étanchéité, à la corrosion, et à l'obstruction des canaux par des particules.

2.2.3 Membranes

Les membranes existant sur le marché peuvent être classées suivant divers critères tels que leur domaine d'utilisation, leur structure, leur mode de fabrication, leur nature chimique.

Du point de vue structure, on peut distinguer: les membranes asymétriques, les membranes composites et les membranes fibres creuses. Les membranes **asymétriques** sont constituées de deux couches superposées:

- une sous-couche de 100 à 200 μm d'épaisseur, de texture relativement poreuse;
- une "peau" de très fine épaisseur (de 0,1 à 1,5 μm).

Les propriétés de séparation de ces membranes (perméabilité, sélectivité) dépendent fortement de la structure de leur peau. La perméabilité d'une membrane étant inversement proportionnelle à son épaisseur, il est évident qu'elle soit élevée.

Les membranes **composites** ont été développées en vue d'augmenter la perméabilité des membranes asymétriques classiques en réduisant l'épaisseur de la couche active. Elles sont obtenues en déposant sur un support poreux préalablement formé (polysulfone ou autres polymères) une mince pellicule semi-perméable de 10 à 100 nm. Le support poreux et la peau active sont constitués de deux polymères différents, d'où le nom de membranes composites.

Les membranes **fibres creuses** sont constituées de tubes creux ayant un diamètre extérieur compris entre 50 et 1 000 μm et un diamètre intérieur entre 25 et 800 μm . Elles sont obtenues par des procédés de filage analogues à ceux utilisés dans l'industrie textile. Leur structure est généralement asymétrique avec la couche active située soit à l'extérieur de la fibre, soit à l'intérieur.

La recherche de nouveaux matériaux polymériques a entraîné la formation de membranes d'à peu près tous les polymères commerciaux dont on pouvait espérer un

succès. Des remplacements potentiels aux membranes cellulosiques incluent: un copolymère d'acrylonitrile et de chlorure de vinyl, le poly(fluorure de vinylidène), le polyéthersulfone et le polysulfone, qui est devenu le polymère d'ultrafiltration le plus important.

Des efforts importants ont également été consentis au développement de membranes inorganiques. Cependant, celles-ci n'ont pas connu de succès pour les applications du secteur des pâtes et papiers.

A peu près toutes les applications des membranes à l'heure actuelle utilisent des structures laminées comprenant une couche mince déployée sur un support plus épais et très perméable. La plupart des membranes sont formées par le procédé d'inversion de phase; cependant, le nombre de matériaux polymériques possédant des propriétés de perméabilité intéressantes et qui peuvent être transformés en membranes de cette manière est faible et est en déclin. C'est pourquoi, il existe un intérêt de plus en plus grand à fabriquer des membranes par lamination qui permettent le dépôt d'un film ultramince de matériel permselectif sur un support poreux préfabriqué de composition différente. Cette stratégie permet la fabrication de membranes à partir de matériaux qui autrement ne pourraient servir à cette fin⁽³⁶⁾.

Parmi les exemples d'application de cette technique, il y a les membranes ETNA de DDS (maintenant Dow)⁽³⁷⁾. Un support fabriqué par un procédé conventionnel d'inversion de phase est enduit à la surface par une solution aqueuse contenant un polymère ou un monomère (ayant des groupes réactifs) hydrophiles et un catalyseur. En augmentant la température, les composés hydrophiles deviennent chimiquement liés au matériel de la membrane par une réaction d'addition à la surface exposée.

2.2.3.1 Sélection des membranes

Sélectionner une membrane en ne comparant que la rétention et le seuil de coupure moléculaire n'est pas toujours satisfaisant. Lorsqu'on sélectionne la membrane la plus

appropriée pour une application particulière, il est important de choisir une membrane qui soit résistante au pH, à la température et à la composition chimique de l'alimentation, et qui possède les propriétés de séparation désirées.

Il est également important de considérer d'autres propriétés de la membrane tels que: le matériel de la membrane, sa charge de la membrane, et son caractère hydrophile ou hydrophobe. Jusqu'à maintenant ces propriétés ont rarement été considérées, même si elles sont importantes au niveau du colmatage⁽³⁸⁾.

2.2.3.2 Méthodes de caractérisation des membranes

Hazlett et al.⁽³⁹⁾ ont proposé un protocole permettant de comparer de façon significative des membranes commerciales et des membranes produites au laboratoire. Cette méthode utilise du polyéthylène glycol dans des conditions prédéterminées.

Dans sa revue de la littérature, Hazlett présente quelques unes des méthodes utilisées pour caractériser les membranes d'ultrafiltration. Des méthodes physiques telles que les méthodes de sorption-désorption de gaz, les méthodes de point d'ébullition, la thermoporométrie et la microscopie électronique peuvent servir à déterminer la taille et la distribution des pores. L'utilisation de solutés de référence pour déterminer les coefficients de rétention, combinée à l'utilisation de modèles pour la distribution des pores et pour le transport de solutés et de solvants à travers les pores, permettent d'estimer la taille des pores.

Plusieurs protocoles ont été développés à cette fin, Tragardh et Olund⁽⁴⁰⁾ ont utilisé une solution de 0,5% de dextrans dans une solution de 0,05M de NaCl combinée à un système de canal étroit (thin channel) opéré à $P=0,5$ MPa, $T=25^{\circ}\text{C}$ avec des écoulements parallèles de 1-5 m/s. Schock et al.⁽⁴¹⁾ ont caractérisé des membranes d'ultrafiltration utilisant des fractions mixtes de solutés. La solution testée était constituée de 1% (en poids) de dextrans, 0,3% de NaCl et 0,02% de NaN_3 (le NaN_3 était ajouté pour prévenir l'attaque des dextrans).

Hazlett propose les lignes directrices suivantes:

1. l'utilisation de membranes de 0,2 microns ou plus serrées pour prévenir le colmatage par des matières étrangères;
2. la concentration des solutés servant aux tests devrait se situer entre 200 et 1000 ppm pour assurer une opération efficace sans les effets de polarisation;
3. les membranes devraient être caractérisées à différentes pressions pour s'assurer que la pression transmembranaire ne produit pas un effet de polarisation de concentration;
4. le flux de perméat d'une membrane donnée devrait être inférieur à 0,1% de la vitesse de recirculation à travers le système;
5. l'utilisation d'une variété de solutés (poids moléculaire et structure chimique) pour déterminer s'il y a adsorption préférentielle d'un ou de plusieurs solutés à la surface de la membrane;
6. des solutés tel que les polyéthylènes glycols et les dextrans sont préférés pour la caractérisation des membranes possédant un seuil de coupure moléculaire faible puisque ceux-ci sont moins susceptibles aux variations de conformation causées par des changements de température et de pH.

2.2.3.3 Sélectivité des membranes

La sélectivité des membranes d'ultrafiltration est déterminée principalement par le ratio entre le diamètre hydrodynamique du soluté et le diamètre apparent de pore. On présente généralement les caractéristiques de rétention d'une membrane donnée en fonction du poids moléculaire de différentes macromolécules. La plupart des membranes d'ultrafiltration présentent une courbe rétention-poids moléculaire mal définie, ce qui est une indication d'une structure membranaire hétéroporeuse⁽⁴²⁾. Un certain nombre de facteurs affectent la rétention des colloïdes et des macromolécules par les membranes d'ultrafiltration. Ces facteurs incluent⁽⁴⁸⁾:

1. **La taille des molécules de solutés.** La taille des molécules est exprimée en termes de longueur de la molécule ou de poids moléculaire. En général, de larges molécules sont mieux rejetées que de petites molécules.
2. **La forme des molécules.** Des molécules linéaires ont souvent plus de chances de passer à travers des membranes d'ultrafiltration que des molécules globulaires.
3. **La nature du matériel de la membrane.** Différents matériaux de membranes ayant la même taille nominale de pores montrent des rejections de solutés différentes.
4. **La configuration de la membrane.** La réjection des solutés pour une même membrane peut être différente selon qu'elle soit sous la forme de membrane plane, fibre creuse ou membrane spiralée.
5. **L'interaction entre solutés.** En général, des solutés de faible poids moléculaire perméable librement n'affecteront pas la perméabilité de grosses molécules tels que des protéines. Cependant, si deux ou plusieurs solutés de haut poids moléculaire sont fortement rejetés, alors la rétention sera différente de la situation où les solutés sont présents individuellement.
6. **L'adsorption de solutés par la membrane.** Des interactions membrane-soluté peuvent se produire, ce qui entraîne une adsorption de solutés par la membrane.
7. **Les effets chimiques.** La force ionique, le pH et la présence de certains ions peuvent affecter la rétention.
8. **Les variables opératoires.** Le flux de perméat, la vitesse du fluide et la concentration en solutés affectent souvent la rétention.

La réjection est moins élevée à faible pression parce qu'une partie des pores sont assez grands pour laisser passer une partie de la solution d'alimentation de même que de l'eau préférentiellement sorbée. A faible pression, ces grands pores auront un certain débit alors que des pores plus petits n'auront pas commencé à s'écouler étant donné que la résistance de la tension de surface à l'écoulement est plus élevée que la pression effective. Ces pores plus petits ne contribueront pas au perméat à des pressions effectives faibles. A mesure que l'on augmente la pression, la tension de surface restreignant l'écoulement des petits pores est surmontée et ces pores commencent à laisser passer l'écoulement. Les grands pores continuent à laisser passer l'écoulement, mais l'influence de l'écoulement des plus petits pores réduit la concentration des solutés dans le perméat⁽³⁵⁾.

Le pH influence indirectement la réjection. Le pH est important au niveau de l'influence qu'il a sur les différents composés en solution. Si le pH favorise la dissociation, il est probable que cela augmentera la réjection. De la même façon, un changement dans le pH qui cause moins de dissociation, par exemple l'ammoniaque à un pH élevé, entraîne une diminution de la réjection et une augmentation du passage⁽³⁵⁾.

2.2.3.4 Nettoyage et préservation

Le nettoyage peut être défini comme étant un procédé où un matériel est libéré d'une substance qui ne fait pas partie intégrante du matériel.

La température, le temps, la concentration et le type de détergent sont des paramètres importants qui varient avec la nature du colmatage et le matériel de la membrane. Les dépôts minéraux sont délogés par des acides et les composés organiques sont délogés par des solutions alcalines. Pour certains produits, il est nécessaire d'utiliser différents produits chimiques en succession pour obtenir un nettoyage satisfaisant. Lors du nettoyage, la vitesse de recirculation est souvent plus élevée et la pression plus faible que les conditions normales d'opération. Le nettoyage est favorisé

par des hauts taux de recirculation, des températures plus élevées et des taux de perméation minimum.

Les membranes doivent être nettoyées régulièrement, que ce soit mécaniquement, thermiquement et/ou chimiquement.

Nettoyage mécanique

On peut effectuer un nettoyage mécanique en utilisant un haut taux de cisaillement à la surface de la membrane. Un écoulement à contre-courant périodique, c'est à dire l'application de pression du côté du perméat, par le fait même renvoyant une partie du perméat à travers la membrane, est utilisé avec certains types de modules. L'efficacité de ce type de lavage dépend fortement, non seulement du type de suspension à traiter et du type de colmatage, mais également de la fréquence et de l'amplitude de l'impulsion à contre-courant. Une autre méthode de nettoyage mécanique, peu souvent utilisée, est l'utilisation de balles-éponge (foam balls), pour déloger les dépôts dans les membranes tubulaires⁽³⁸⁾. Tokonado et al.⁽⁴⁴⁾ décrivent l'utilisation de balles-éponge dans la procédure de nettoyage de systèmes tubulaires utilisés pour des eaux usées ayant un fort potentiel de colmatage. L'utilisation de balles-éponge permet le nettoyage fréquent et automatique sans qu'il y ait un arrêt ou un démontage du système.

Nettoyage chimique

Un nettoyage chimique est presque toujours nécessaire si l'on veut opérer une unité à performances nominales. Une réaction de nettoyage peut être divisée en six étapes⁽³⁸⁾:

- **Réaction globale des détergents.** Si le degré de colmatage est élevé, une grande partie de l'agent de nettoyage est consommée dans l'environnement global des membranes et n'est pas disponible pour le nettoyage. C'est pourquoi, il est important que les colmatants soit enlevés le plus possible avec de l'eau de rinçage avant d'ajouter l'agent de nettoyage.

- **Transport de détergents à la surface colmatée.** Le transport de masse des détergents dans la couche limite dépend de la turbulence.
- **Transport de détergents dans la couche colmatée.** Les détergents peuvent être transportés dans la couche colmatée par capillarité ou diffusion moléculaire. Étant donné leur faible tension de surface, les agents de surface (surface-active agents) ont l'habileté de pénétrer à travers les pores et être adsorbés à la surface. Ce faisant, ils affaiblissent les liens entre le colmatant et la membrane.
- **Réactions de nettoyage.** Ce sont les processus qui prennent place lorsque les agents de nettoyage viennent en contact avec la couche colmatée. Les transformations physiques et physico-chimiques qui prennent place incluent: stress thermique et mécanique, solvation, émulsification, défloculation, désorption, etc. Les réactions chimiques sont: l'hydrolyse, la saponification, la dispersion, etc.
- **Transport de retour des produits de nettoyage à l'interface.**
- **Transport des produits dans la solution globale.** Les produits de réaction du nettoyage sont transférés à travers la couche limite par l'effet des gradients de concentration ou de la turbulence.

Il faut noter que ces six étapes ne se produisent pas toujours. Pour certains cas spécifiques, certaines étapes seront évitées. Un cycle de nettoyage comprend généralement les étapes suivantes:

- enlèvement des eaux de procédé
- rinçage avec de l'eau
- nettoyage en une ou plusieurs étapes
- rinçage avec de l'eau
- désinfection

Le rinçage devrait s'effectuer à la même température que celle utilisée dans le procédé. Ceci est particulièrement important pour les produits qui ont tendance à former des gels à faible température.

La procédure de nettoyage doit déloger les dépôts et restaurer les capacités nominales de l'équipement. Les dépôts doivent être enlevés sans détériorer les membranes. Ceci explique pourquoi chaque fournisseur recommande des solutions de nettoyage spécifiques aux types de dépôts et de membranes. Les produits utilisés devraient: (i) déloger et dissoudre les éléments colmatants, (ii) garder les éléments colmatants en dispersion et en solution, (iii) éviter un nouveau colmatage, (iv) ne pas attaquer la membrane ou d'autres parties du système; et désinfecter les surfaces mouillées. Les produits suivants sont souvent utilisés pour le nettoyage des membranes:

1. les bases: hydroxydes, carbonates et phosphates
2. les acides: acide nitrique et acide phosphorique
3. les enzymes
4. les agents de surface: anioniques, cationiques et non-ioniques
5. les agents séquestrants: EDTA
6. les préparations d'agents de nettoyage
7. les désinfectants: peroxyde, metabisulfite, hypochlorite.

Un grand soin devrait être pris lorsque l'on utilise des agents de surface. Par exemple, plusieurs agents cationiques et non-ioniques sont absorbés par des membranes constituées de polyamides aromatiques, résultant en une diminution du flux. Des agents de surface présents dans l'alimentation peuvent causer certains problèmes tels que diminution du flux et augmentation de la rétention.

Les études de nettoyage effectuées jusqu'à présent ont surtout utilisé l'approche essai-erreur. Il existe un besoin d'une meilleure compréhension des mécanismes de nettoyage et des effets de l'utilisation de différents agents de nettoyage.

2.2.4 Modules

Pour la sélection d'un module approprié, plusieurs critères doivent être considérés:

1. le **régime d'écoulement** permettant la minimisation du phénomène de polarisation;
2. la **compacité** (ratio de la surface filtrante au volume de l'appareil);
3. la **facilité de remplacement** des membranes défectueuses;
4. la **facilité de nettoyage** des membranes;
5. le **volume mort** de l'appareil;
6. les besoins en **préfiltration**;
7. le **coût en capital et en opération**.

2.2.5 Procédures d'essais à l'échelle pilote

Il est primordial de bien évaluer les choix quant au type de membrane, à la configuration du module, à la structure du système et aux besoins en termes de prétraitement avant de procéder à l'installation d'équipements pour des applications industrielles. Si l'on tente de prendre un raccourci au niveau de la procédure, on risque d'obtenir une installation non-satisfaisante et rejeter une technologie qui autrement aurait pu être valable.

La première étape consiste à expérimenter des membranes planes. Les équipements usuels qui servent à ces tests incluent la cellule agitée ("stirred cell") qui peut donner une idée grossière de la séparation possible, mais en contrepartie est inadéquate au niveau de la prédiction des flux et sur le degré de concentration possible. La cellule à écoulement tangentiel est supérieure à la cellule agitée. Ces cellules permettent d'expérimenter des échantillons de faibles dimensions dans des conditions d'écoulement similaires à ceux de l'équipement final. Il est sage de se procurer des

TABLEAU 2.12 Comparaison de différentes configurations

CONFIGURATION	AVANTAGES	INCONVÉNIENTS
<ul style="list-style-type: none"> • Tubulaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Préfiltration simplifiée ou non-nécessaire • Haut niveau de turbulence possible • Nettoyage facile • Nettoyage à l'aide de balles-éponges possible • Habileté à concentrer l'alimentation à des hauts niveaux de MES et de viscosité sans colmater l'élément de façon permanente • Habileté à prédire la performance en utilisant la mécanique des fluides • Technologie simple 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible ratio surface/volume • Demande énergétique importante • Volume mort important • Coût en capital élevé
<ul style="list-style-type: none"> • Module plan 	<ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage facile • Préfiltration simplifiée ou non-nécessaire • Haut niveau de turbulence possible • Écoulement faible adéquat • Seule la membrane doit être remplacée lorsqu'elle est défectueuse 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible ratio surface/volume • Surface de membrane très dispendieux • Besoins en main d'œuvre très importants pour nettoyer ou remplacer les membranes • Nombre de joints d'étanchéité et connections nécessaires pour prévenir les fuites • Coût en capital élevés
<ul style="list-style-type: none"> • Module spiralé 	<ul style="list-style-type: none"> • Ratio élevé surface/volume • Écoulement faible adéquat • Haut niveau de turbulence possible • Faible coût de surface de membrane • Facilité de remplacement d'une quantité importante de surface de membrane • Faible volume mort 	<ul style="list-style-type: none"> • Susceptibilité à l'encrassement par des particules • Prétraitement nécessaire pour des écoulements contenant une quantité significative de MES • Nettoyage difficile
<ul style="list-style-type: none"> • Fibres creuses 	<ul style="list-style-type: none"> • Ratio élevé surface/volume • Écoulement faible adéquat • Faible coût de surface de membrane • Utilisation d'un écoulement à contre-courant (backflushing) pour aider au nettoyage de la membrane • Faible volume mort 	<ul style="list-style-type: none"> • Susceptibilité à l'encrassement par des particules • La perte importante de pression restreint l'écoulement à un régime laminaire • Faible pression trans-membranaire tolérable • Coût élevé de remplacement des membranes

équipements de test capables d'opérer dans une large gamme de conditions d'opération, puisque cela permettra d'expérimenter différentes membranes sous différentes conditions d'opération.

Une méthode alternative ou possiblement une étape postérieure à l'expérimentation à l'échelle laboratoire est l'essai d'application en mode "batch" (fournée). Des éléments de faibles dimensions, du même type que les installations à grande échelle, sont utilisées afin d'obtenir des données plus exactes que celles générées à l'échelle laboratoire. Cette approche génère des données à court terme. Ces dernières sont valables pour des études de faisabilité du type de membrane et de système de même que sur l'équipement étudié en général.

L'utilité d'un essai "batch" pour fins de conception finale du système est une question très importante. On croit qu'un essai "batch" peut être utilisé à cette fin, mais on doit cependant réaliser qu'il peut y avoir des lacunes à utiliser ces données. Le problème majeur est l'estimation de la vitesse de colmatage. Étant donné que le colmatage est lié à la présence de matières en suspension, il est nécessaire de considérer la masse absolue de matières en suspension auxquelles la membrane sera confrontée.

Combien de temps un essai pilote devrait-il opérer ?

Il existe deux possibilités:

1. L'opération en mode "batch" qui est la méthode la plus simple et la plus rapide, c'est également la moins précise.
2. L'opération en continu qui est plus difficile à mettre en place mais est beaucoup plus précise.

L'opération continue est habituellement mise en place sur un écoulement provenant d'un écoulement plus important.

Lorsqu'on opère en mode "batch" le volume de la solution se situe habituellement entre 20 et 700 litres. Les données devraient être prises aussitôt que l'essai débute. Une fois l'essai stabilisé, les données peuvent être prises à chaque 5-10 minutes ou pour chaque changement de 10% du volume d'alimentation. A mesure que le volume d'alimentation diminue, les lectures doivent être prises plus fréquemment. Il est recommandé qu'un essai dure au minimum 30 minutes et préféablement de 2 à 4 heures ou plus.

Pour un essai continu, il est recommandé que l'essai dure un mois et préféablement deux. L'unité doit être opérée de la même façon qu'une unité à grande échelle. Initialement, les données doivent être notées à chaque 15-30 minutes jusqu'à ce que trois données successives ne varient plus. Après trois données identiques, on suppose que l'opération de l'unité pilote s'est stabilisée, les données peuvent être récoltées à des fréquences plus longues (une heure).

L'étape suivante est l'essai à long terme, à l'aide d'un prototype au site de l'installation à grande échelle éventuelle. De petits équipements complets avec le système de prétraitement peuvent être opérés sur des écoulements "batch" de procédé ou des écoulements continus faibles provenant d'écoulements plus importants. Un suivi quotidien des performances du système et des paramètres d'opération pour une période de deux ou trois mois permettra de générer des données de performance à long terme et certaines informations sur les interactions membrane/équipement avec la solution testée. Les données générées par l'équipement pilote sont souvent utilisées pour déterminer la garantie de l'équipement installé et plus spécifiquement la membrane. Tenter d'établir le dimensionnement de l'équipement nécessaire, les paramètres d'opération et la garantie, sans ce genre d'essai, réduit les chances de succès à long terme.

L'étape suivant l'essai fructueux du prototype est l'évaluation minutieuse des données, l'amélioration et l'optimisation du prétraitement et de la conception du système

et la proposition d'un équipement à grande échelle. L'équipement peut alors être acheté, installé et mis en service avec un haut niveau de confiance.

2.2.6 Données concernant les applications aux pâtes et papiers

2.2.6.1 Procédé PCTM

Plusieurs compagnies de pâtes et papiers, instituts de recherche et compagnies de membranes et de systèmes ont étudié l'application de l'UF/NF pour le traitement d'écoulements provenant d'effluents de PCTM.

Les efforts au niveau du traitement des effluents de PCTM se sont surtout concentrés autour de deux types de systèmes, soit: des systèmes de membranes inorganiques tubulaires (DuPont) et un système plan qui utilise des lames rotatives entre chaque paire de membranes. Un certain nombre d'usines PCTMB au Canada incluant Tembec (Temiscaming, Qc), Millar Western (Whitecourt, Alberta) et Slave Lake Pulp Corp. (Slave Lake, Alberta) ont évalué des systèmes UF. Plusieurs usines en Suède ont également étudié plusieurs applications de l'UF. Le tableau 2.13 présente certains résultats obtenus dans quelques usines suédoises. Le paramètre de performance mesuré était la DCO, et les principales membranes utilisées étaient PS100 et PES25 fabriquées par Hoescht⁽⁴⁷⁾ et installées dans des systèmes CR^{mc} de ABB^{mc}.

La plupart des travaux rapportés jusqu'à présent touchaient l'étude de l'enlèvement des composés toxiques⁽⁴⁵⁾ (acides gras et résineux) ou la récupération des produits de blanchiment⁽⁴⁶⁾. Des acides résineux ayant un poids moléculaire relativement faible peuvent être rejetés par des membranes d'ultrafiltration ayant un seuil de coupure plus élevé; cette réjection est en partie attribuable à l'interaction membrane-soluté. On rapporte des enlèvements de l'ordre de 70-90% en termes d'acide déhydroabiétique.

2.2.6.2 Procédé au bisulfite

Plusieurs travaux ont aussi été effectués sur l'application des procédés à membranes aux effluents de procédé au sulfite. La plupart des travaux portaient sur le

TABLEAU 2.13 Performance de l'unité CR pour différentes usines suédoises utilisant le procédé PCTM⁽⁴⁷⁾

MILL SITE	PROCESS	STREAM	CONC. COD (mg/L)		VRF/TS*	COD (%)	MEMBRANE
			FEED	PERMEATE			
"A"	CTMP	Total Process	5000-15000	3000-8000	50/15	40-70	PS 100
"D"	CTMP	Impreg	7000-20000	3000-7000	>50/12	50-70	PS 100
"D"		White Water	7000-10000	3000-5500	>50/14	30-65	PS 100
"B"	TMP	White Water	4500-6500	1500-3500	50/13	30-70	PS 100
"E"	CTMP	White Water	15000-24000	6000-13000	60/7.5	35-70	PS 100 0.1-1µm
"A"	TMP	Process White Water with pre-filtering	3000-6000	1500-4000	30/4	35-60	PS 100
Husum	Sulfate	GOP	3500-5500	1500-2500	12-16	50	PES 25
	Paper	White Water after pre filtering					PS 100
"A"	Paper	White Water	2000-3000	800-2000	50-100 /15	20-50	PS 100
					40/8	98	RO
"B"	Paper	White Water	400-2000	100-350	70/	50-75	PS 100
	Water Board	White Water	30000-10000 2% (TS)	10000-15000 1-1.5% (TS)	8-10 /7-6	20-50	PS 100

traitement des liqueurs sulfiteuses. Six installations à grande échelle ont été installées dans des usines au sulfite. Cinq de ces unités traitaient des liqueurs sulfiteuses et une a été installée pour l'enlèvement de la poix (pitch).

La composition des liqueurs sulfiteuses varie avec le type d'essence utilisée et le processus de cuisson. Typiquement, la liqueur sulfiteuse est une solution concentrée ayant un contenu en solides secs de 10-20%. La lignine (sous forme de lignosulfonates) représente de 50-60% des solides secs de la liqueur sulfiteuse. Les sucres réduits représentent 30% des solides secs (20% de monosaccharides et 10% d'oligo et de polysaccharides). Finalement, le matériel inorganique représente le dernier 10%.

Les objectifs poursuivis par l'installation de systèmes d'ultrafiltration pour ce type d'application peuvent être une combinaison des objectifs suivants:

1. la récupération de sous-produits valorisables (lignosulfonates et sucres pour la production d'éthanol);
2. la concentration de matières organiques pour minimiser les coûts d'évaporation et/ou permettre d'accroître la capacité de l'usine;
3. le contrôle de la toxicité et de la DBO des effluents rejetés;
4. la récupération des produits chimiques de la cuisson;

Les premières recherches (avant le milieu des années '80) étaient surtout axées sur les deux premiers objectifs. Des réglementations de plus en plus sévères et des marchés réduits pour les lignosulfonates et autres sous-produits du bois ont orienté les efforts vers le contrôle de la toxicité et de la DBO des effluents, de même que sur le recyclage et la réutilisation des eaux de procédé. Les bénéfices potentiels à utiliser l'UF sont habituellement complémentaires, cependant il est important de noter que la sélection

d'un système d'UF et de ses conditions d'opération pour le traitement des liqueurs sulfiteuses dépend fortement de l'objectif principal du traitement. Par exemple, on utilisera un système d'ultrafiltration "standard" lorsqu'on voudra simplement concentrer les liqueurs sulfiteuses. Par contre, une opération en mode diafiltration est recommandée pour obtenir une bonne qualité de sous-produits de lignosulfonates. Avec une technique d'ultrafiltration "standard", on obtient une pureté de lignosulfonates d'environ 80%. En injectant de l'eau dans le processus de diafiltration dans le procédé, il est possible d'enlever les composés de faible poids moléculaire, et de cette façon améliorer la qualité du produit final. L'opération en mode diafiltration permet la production d'un concentré contenant 25% de solides ayant une pureté de 95% en lignosulfonates⁽⁴⁹⁾.

2.2.6.3 Procédé Kraft

Deux applications ont fait l'objet de recherches au niveau de l'application de l'UF aux effluents du procédé Kraft, soit les liqueurs noires et les effluents du blanchiment (stade E). La liqueur noire du procédé Kraft contient de fortes concentrations de composés inorganiques, des acides organiques de faible poids moléculaire et les produits de dégradation de la lignine. L'alcali-lignine est la principale composante de cette liqueur, elle a un poids moléculaire qui varie entre 1000 et 50000.

On a étudié l'application de l'UF pour la récupération de la lignine kraft d'une fraction de l'écoulement de la liqueur noire⁽⁵⁰⁻⁵⁴⁾. Mis à part la récupération de la lignine de haut poids moléculaire, l'ultrafiltration des liqueurs noires peut avoir une autre application importante: la préconcentration de la liqueur noire faible pour réduire la consommation de vapeur dans des évaporateurs à effets multiples⁽⁵⁰⁾ et abaisser la viscosité de la liqueur noire en enlevant la lignine de poids moléculaire élevé⁽⁵³⁾.

Dans une usine qui produit de la pâte Kraft blanchie, une portion appréciable de la toxicité, la plupart de la couleur et virtuellement tous les composés organiques présents dans l'effluent global proviennent de l'étape du blanchiment. Dans les usines

modernes, utilisant des stratégies de recirculation des eaux à contre-courant, deux types d'effluents proviennent de la section du blanchiment soit: un effluent acide provenant principalement de la section de chloration (stade C) et un effluent alcalin du stade d'extraction alcalin (stade E). Chacun de ces effluents ont des caractéristiques différentes, spécialement en termes de pH. La figure 2.13 montre la distribution de poids moléculaire des stades C et E conventionnels⁽⁵⁵⁾.

Depuis quelques années, l'industrie des pâtes et papiers utilisant le procédé kraft a commencé à apporter des changements significatifs à ses pratiques de mise en pâte et de blanchiment. Ces changements ont affecté la composition des effluents générés et leur volume. Dans ce nouveau contexte, les effluents du stade d'extraction alcalin représentent encore une cible intéressante pour l'UF/NF. L'intérêt pour l'enlèvement de la couleur et des COHA (composés organiques halogénés adsorbables) demeure élevé (spécialement pour les usines déchargeant leurs effluents dans des cours d'eau à faible débit); cependant, des changements à l'intérieur de l'usine minimisent ou minimiseront le niveau de composés chromophores ou chlorés présents dans les effluents du stade d'extraction. C'est pourquoi, l'emphasis des travaux concernant l'application de l'UF/NF aux effluents des procédés Kraft vise l'intégration de ces procédés de séparation dans le schéma de procédé de l'usine, en réutilisant le perméat comme eau de procédé et en utilisant des procédés thermiques ou d'oxydation pour traiter le concentré. La figure 2.14 illustre différentes façons d'intégrer des systèmes UF/NF dans le schéma du procédé Kraft.

Depuis le début des années "70", différents programmes de recherche ont été développés pour étudier l'usage potentiel de l'UF/OI pour la réduction de la pollution de l'étape du blanchiment d'un procédé Kraft. Les premiers travaux ont été orientés sur les effluents du stade E à cause de certains facteurs favorables (poids moléculaire moyen élevé, pH élevé). L'objectif des premières recherches sur le traitement des effluents du stade E visait l'enlèvement de la couleur. Plus récemment, des chercheurs ont évalué la capacité de l'UF à enlever les composés organiques chlorés de haut poids

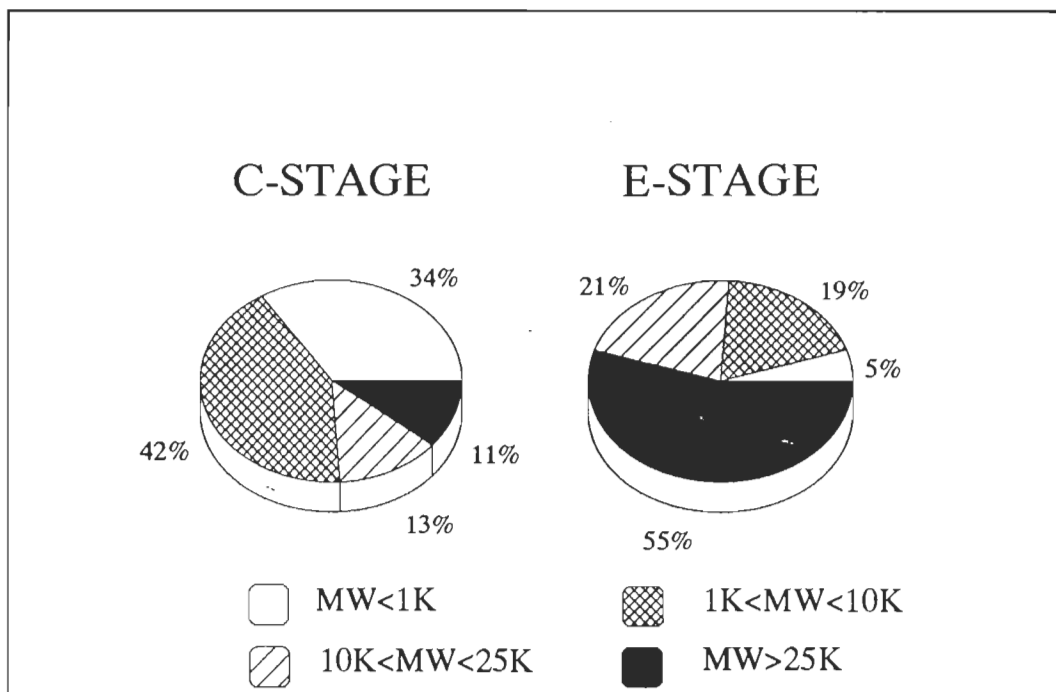


FIGURE 2.13 Distribution de poids moléculaires des stades C et E du procédé Kraft⁽⁵⁵⁾

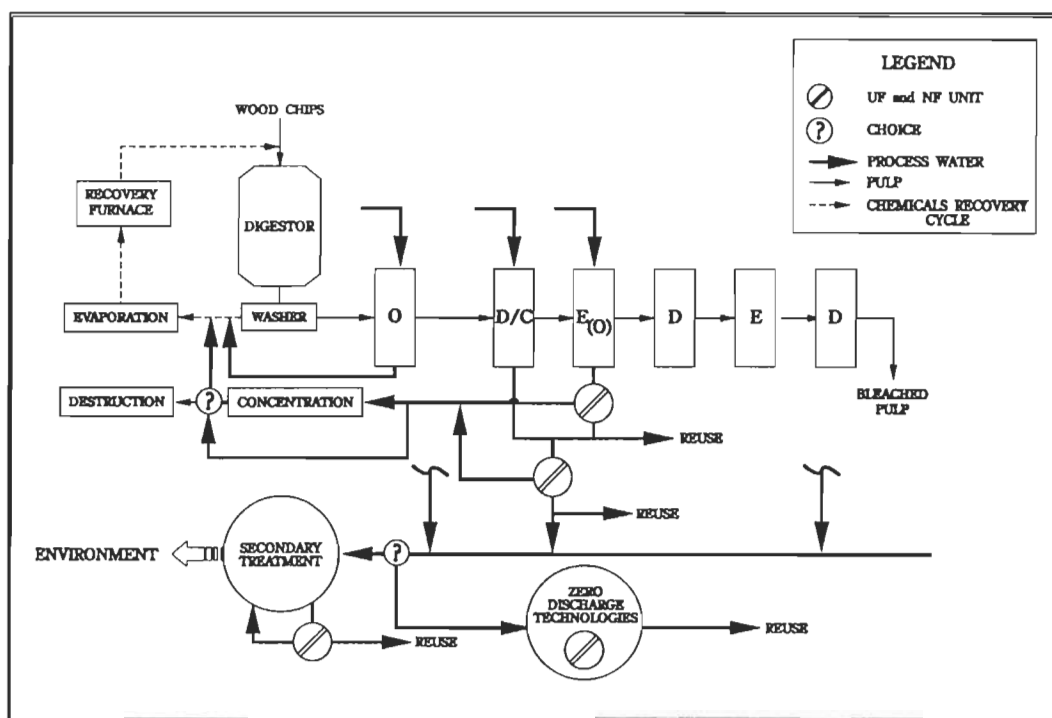


FIGURE 2.14 Intégration de l'UF/NF dans le procédé Kraft⁽⁴⁵⁾

moléculaire, qui contribuent de façon significative à la charge totale en composés chlorés (mesurés par le paramètre COHA). Zaidi et al.⁽⁴⁵⁾ présentent un résumé des différents travaux effectués dans le domaine et montrent l'évolution de la technologie dans le temps.

Le traitement des effluents du stade E pour l'enlèvement de la couleur et des COHA est généralement reconnu comme techniquement possible et a été démontré pour trois installations à grande échelle: aux usines de Sanyo et Taio Paper Co. au Japon⁽⁵⁶⁾, et à MoDo-Husum en Suède⁽⁵⁷⁾. Le tableau 2.14 présente les performances de ces installations.

L'enlèvement de la couleur (stade E) observé se situait généralement entre 80 à 95 % et un enlèvement en COHA de 50 à 85 % pour des facteurs de réduction de volume se situant entre 10 et 20. Dans les installations à grande échelle, le perméat est envoyé au système de traitement secondaire et le concentrat est combiné à la liqueur noire dans le circuit de récupération de chaleur et de produits chimiques. Le flux de perméat moyen de l'usine de Husum en Suède était de 210 l/m²h, ce qui est beaucoup plus élevé que les résultats rapportés dans les usines japonaises. Ceci est attribuable au fait que les lames rotatives dans les unités CR induisent un haut niveau de cisaillement à la surface des membranes.

TABLEAU 2.14 **Données d'installations traitant l'effluent du stade E⁽⁴⁵⁾**

	Sanyo Pulp Mill	Taio Paper Co.**	Modo Husum Pulp Mill
Volume (m ³ /d)	2,500	3,600	1,400
Effluent Treated	E-stage	E1-stage	EO-stage
System	Plate & Frame	Tubular	Cross Rotational
Membrane	DDS GR81PP	NITTO NTU 3508	KALLE PES 25
MWCO	6,000	8,000	25,000
Material	polysulfone	polysulfone	polyethersulfone
Membrane Area (m ²)	672	1,480	200
COD Reduction (%)	82	79	40 - 70
AOX Reduction (%)	-	-	50 - 75
V.R.F.	8	16.5	15
Flux (m ³ /m ² /d)	2.4	2.4	5.0

(**) currently using NITTO NTR 7410 composite-sulfonated polyethersulfone nanofiltration membranes

2.2.7 Technologie du bioréacteur à membranes (BRM)

Le procédé du bioréacteur à membranes consiste en un procédé biologique de boues activées combiné à un procédé de séparation par membranes (ultrafiltration). Les membranes permettent non seulement de filtrer les eaux traitées et de recycler les solides biologiques, mais également de retenir les matériaux solubles de haut poids moléculaire qui autrement passeraient à travers des systèmes classiques.

Une variété de configurations ont été expérimentées dans le passé; membranes planes, membranes tubulaires, fibres creuses. Les premiers développements datent de 1971 lorsque Dorr-Oliver a développé et breveté un système de traitement des eaux usées domestiques combinant un réacteur de boues activées suivi d'une étape d'ultrafiltration pour la séparation solide-liquide⁽⁵⁹⁾.

Il y eu des développements dans ce domaine au Japon qui ont résulté surtout du programme Aqua-Renaissance⁽⁶⁰⁾. Le point de mire de ces travaux se situait surtout au niveau de systèmes produisant du méthane ou permettant la réutilisation des eaux.

En Afrique du Sud, les travaux sont orientés sur l'utilisation d'un réacteur anaérobie combiné à des membranes tubulaires⁽⁶¹⁾.

En Australie, un concept utilise des membranes de fibres creuses de microfiltration où l'alimentation est à l'extérieur des fibres et le perméat récolté à l'intérieur de celle-ci⁽⁶²⁾. Le mécanisme de nettoyage consiste en des rétrolavages (backwash) avec de l'air.

Certains systèmes intègrent le système de séparation directement dans le bioréacteur. Un concept utilise un module de type filtre rotatif⁽⁶³⁾. Un autre utilise des fibres creuses⁽⁶⁴⁾.

Dans le secteur des pâtes et papiers, certains travaux furent rapportés sur l'application d'un bioréacteur à membranes anaérobie pour la déchlorination d'effluents du blanchiment Kraft⁽⁶⁵⁾.

La compagnie Zenon est activement impliquée dans le développement de systèmes de bioréacteurs à membranes. Elle a développé une technologie combinant un bioréacteur aérobie utilisant des membranes tubulaires⁽⁶⁶⁾. Le développement le plus récent consiste en un concept nouveau où des fibres creuses sont directement intégrées dans le bioréacteur⁽⁶⁷⁾. Ce système possède des différences significatives qui le rendent sensiblement plus efficace que les applications ultérieures de fibres creuses combinées à des boues activées.

CHAPITRE III

MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES

3.1 Hypothèses et objectifs de travail

Les travaux présentés ici touchent l'application des procédés à membranes, et plus particulièrement l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration (NF), aux effluents des procédés PCTM. Les objectifs poursuivis par ces travaux étaient les suivants:

1. Caractérisation des effluents de PCTM sélectionnés.
2. Sélection des membranes et systèmes les plus appropriés.
3. Évaluation expérimentale (aux échelles laboratoire et pilote) du flux et du taux de rejet des membranes (carbone organique total(COT), solides dissous (SD), acides gras et résineux(AGR)) pour le traitement des effluents de PCTM sélectionnés.
4. Étude des options de pré et post-traitement.
5. Évaluation de la technologie du bioréacteur à membranes

3.2 Paramètres conventionnels de la pollution

Les paramètres conventionnels de la pollution sont les tests habituels utilisés sur les effluents, ils recoupent plusieurs paramètres utilisés dans les réglementations.

3.2.1 Demande biochimique en oxygène (DBO)

Les protocoles utilisés sont la méthode H-2 de l'ACPP⁽⁶⁸⁾ et celui de l'AWWA⁽⁶⁹⁾. Les microorganismes utilisés aux fins du test provenaient d'une installation de boues activées à l'échelle laboratoire, traitant des effluents papetiers (procédés PTM et PCTM).

3.2.2 Demande chimique en oxygène

Les méthodes utilisées étaient la méthode H-3P de l'ACPP⁽⁶⁸⁾ et une méthode colorimétrique utilisant les réactifs et le spectrophotomètre de Hach. Cette dernière

méthode a été utilisée parce qu'elle permettait d'effectuer beaucoup plus de tests à moindre coût tout en maintenant une précision des résultats semblables à celle de la méthode H-3.

3.2.3 Carbone organique total (COT)

Il n'existe pas de protocole standard pour la détermination du COT. Les appareillages utilisés étaient un Horiba PIR-2000 et un Shimadzu TOC-5050. Le principe de fonctionnement de ces deux appareils est différent.

Au niveau du Shimadzu⁽⁷⁰⁾, le principe de fonctionnement est le suivant: lorsqu'un échantillon est introduit dans la chambre de combustion du carbone total via l'injecteur, le carbone total de l'échantillon (comprenant le COT [Carbone organique total] et le CI [Carbone inorganique]) est brûlé pour former du CO₂. Le gaz porteur, avec le produit de combustion (CO₂) provenant du tube de combustion du carbone total, passe à travers la zone de réaction du IC et est refroidi et séché par un dessiccateur. Par la suite, il passe à travers un système de barbotage des gaz (halogen scrubber) dans la cellule d'échantillonnage de l'analyseur de gaz infra-rouge non-dispersif (NDIR), où le CO₂ est détecté. Le détecteur génère un signal qui produit un pic dont l'aire est calculée par un processeur.

Au niveau de l'appareil Horiba, la détection est effectuée en ultraviolet et la chambre de combustion est à une température beaucoup plus faible que le Shimadzu ($\approx 200^{\circ}\text{C}$ par rapport à 680°C).

Au niveau du prétraitement des échantillons, une dilution était effectuée pour obtenir des résultats à l'intérieur des limites de précision. De plus, le pH était ajusté préalablement pour des échantillons à pH fortement alcalin (> 10).

3.2.4 Matières solides

Le protocole utilisé pour la détermination des solides dissous et des matières en suspension (MES) s'inspirait du protocole H-1 de l'ACPP⁽⁶⁸⁾.

On utilisait le filtre 934 AH pour filtrer un volume donné d'effluents. Le filtrat était récolté et constituait les solides dissous. Le résidu déposé sur le filtre était récolté et constituait les matières en suspension. Pour la mesure des solides dissous, on utilisait la procédure suivante:

- Un cupule d'aluminium était placé au four (105°C) puis dans un dessiccateur et son poids était mesuré au départ.
- Un volume de 25 ml ou moins de filtrat était pipeté et déposé dans le cupule préalablement pesé.
- Le cupule et son contenu étaient alors placés au four (105°C) pour quelques heures jusqu'à ce que le contenu soit complètement sec (poids constant).
- Le cupule était par la suite placé dans un dessiccateur et pesé.
- La concentration en solides était déterminée de la façon suivante:

$$\frac{[(\text{Poids cupule} + \text{solides sec (g)}) - (\text{Poids cupule au départ})] \cdot 10^6}{(\text{vol. utilisé (ml)})}$$

Pour la mesure des matières en suspension, il y a deux possibilités, soit de calculer le poids de solides qui ont été captés sur le filtre ou de mesurer la quantité de solides totaux contenus dans un échantillon, sans le filtrer selon la procédure énoncée, en soustrayant la concentration en solides dissous du résultat final.

Ces modifications au protocole de l'ACPP visaient une amélioration de l'efficacité et de la précision.

3.3 Composition des effluents

3.3.1 Hydrates de carbone

Procédure⁽⁷¹⁾:

- Pipetter 2,0 ml d'échantillon ou de standard dans un tube de 2,54 cm
- Ajouter 2,0 ml de réactif de phénol (25g de phénol dans 500 ml)
- Ajouter 10 ml de réactif d'acide sulfurique (contenant 2,5g de sulfate d'hydrazine dans de l'acide sulfurique concentré)
- Laisser refroidir au moins 30 minutes (température de la pièce)
- Lire l'absorption à 490nm

Il est important de noter que la réponse en absorbance varie selon la nature des sucres en présence. Ainsi le glucose donne 59% de l'absorbance du xylose. Étant donné que c'est une méthode colorimétrique il y a une possibilité d'interférence avec d'autres composés organiques (ex. lignine). Il faut donc être prudent dans l'interprétation des résultats.

3.3.2 Lignine

La détermination de la lignine s'effectue à l'aide de deux procédures, soit la détermination de la lignine insoluble⁽⁷²⁾, soit celle de la lignine soluble⁽⁷³⁾.

Lignine insoluble

Cette procédure est basée sur l'hypothèse que le résidu non-hydrolysable d'échantillons liquides est composé de lignine. Celle-ci est filtrée, séchée et pesée sur un filtre de fibre de verre. Procédure:

- Dans un ballon à distiller, ajouter 100 ml d'échantillon et 50 ml d'acide sulfurique à 72%.
- Laisser le mélange au repos pour deux heures à la température de la pièce.
- Diluer le mélange avec 700 ml d'eau distillée et passer au reflux pour 4 heures.
- Laisser refroidir durant la nuit.
- Filtrer la lignine sur un filtre de fibre de verre (934 AH) préalablement pesé.
- Sécher au four à 105°C.
- Refroidir une heure au dessiccateur avant de peser.

Les interférences proviendront de tout matériel acide insoluble.

Lignine soluble

Procédure simplifiée⁽⁷³⁾:

- Pipetter 5 ml d'échantillon dans un ballon volumétrique de 100 ml, ajouter 5 ml d'acide sulfurique à 72% et diluer jusqu'à un volume de 100 ml avec de l'eau déionisée.
- Transférer la solution dans un cylindre gradué de 500 ml (ou un autre contenant), faire barboter avec de l'air pendant une heure ou jusqu'à ce que le SO₂ soit évacué.
- Filtrer sur un filtre de fibre de verre (934 AH).
- Mesurer l'absorbance à 280 nm. Diluer l'échantillon si l'absorbance est plus élevée que 0,7.

3.3.3 Acides volatils

La détermination des acides volatils est effectuée par chromatographie gazeuse. L'échantillon préparé est injecté dans un chromatographe à gaz où il est volatilisé et transporté par un débit d'azote à travers une colonne qui permet la séparation des différents composés. Ceux-ci sont ensuite séparés et mesurés par un détecteur d'ionisation à la flamme.

L'appareillage utilisé est un chromatographe à gaz, adapté pour une opération isotherme, équipé d'un détecteur d'ionisation à la flamme et d'un échantillonneur automatique (Carle G.C., Modèle 211; avec un échantillonneur Varian 8040). La colonne utilisée a les caractéristiques suivantes: téflon, 1/8" par 8', remplie avec du Chromosorb 101 de 60-80 mesh.

Avant analyse, les échantillons sont centrifugés et acidifiés avec de l'acide sulfurique. Les échantillons très visqueux ou contenant une grande quantité de solides dissous sont dilués au besoin. Le protocole utilisé est inspiré du manuel d'instruction de l'appareil⁽⁷⁴⁾.

3.3.4 Acides gras et résineux (AGR)

Les analyses d'acides gras et résineux ont été effectués par le laboratoire du Centre Technique des Eaux Usées (CTEU) à Burlington. Ce dernier utilisait une méthode mise au point par Paprican.

3.4 Modules d'UF/NF

3.4.1 Modules du CNRC

L'unité utilisée lors des expériences était composée de six modules du CNRC⁽⁷⁵⁾, branchés en parallèle, ayant des contrôles de débit et de pression. Chaque module avait une surface de membrane de 0,0447 m². L'unité était opérée à un débit constant de 0,12 m³/h et un domaine de pression variant entre 0,34 et 1,24 MPa. La figure 3.1 illustre un module typique du CNRC.

3.4.2 Module CR-250

Le filtre CR⁽⁷⁶⁾ est un filtre membranaire opérant selon le principe d'écoulement tangentiel. L'alimentation est séparée en deux écoulements: perméat et concentrat. Les conditions d'écoulement tangentiel sont créées à l'aide de rotors qui tournent entre les membranes. Les rotors sont opérés par un moteur qui permet d'obtenir des conditions d'écoulement tangentiel et de flux optimums. En créant un écoulement tangentiel suffisamment élevé, la vitesse de formation d'une couche secondaire sur la surface de la membrane et le colmatage sont minimisés⁽⁷⁶⁾.

Le fait que l'écoulement tangentiel soit créé à l'aide de rotors au lieu de pompes (comme c'est le cas pour d'autres techniques de séparation par membranes) permet les avantages opérationnels suivants⁽⁷⁶⁾:

1. circuit de recirculation externe non-nécessaire;
2. faible perte de pression à travers le filtre;
3. possibilité de concentrer de façon plus importante pour un passage;
4. possibilité d'opérer à faible pression;
5. flexibilité d'opérer dans différents modes de fonctionnement;
6. coûts d'opération faibles.

L'unité CR-250 comprend deux membranes ayant chacune une surface active de 0,0447 m². La figure 3.2 illustre une vue de coupe transverse de l'unité CR-250.

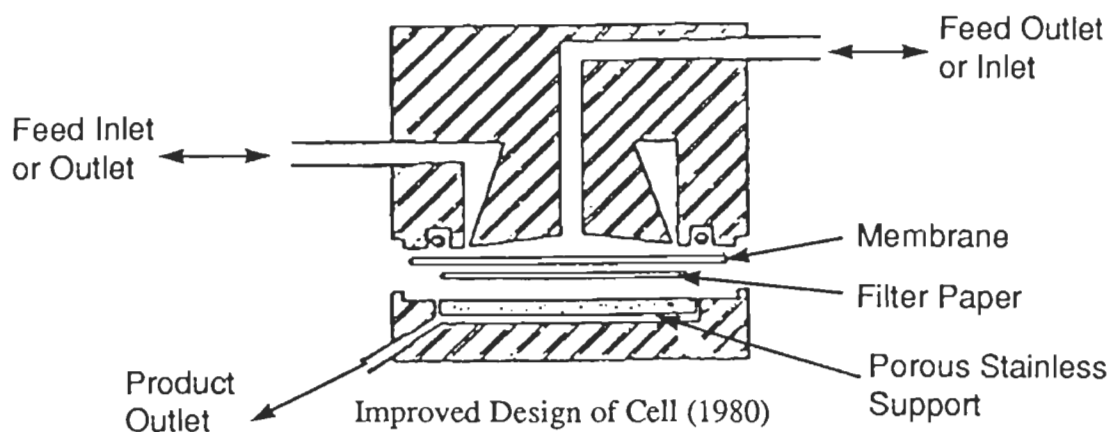


FIGURE 3.1 Module du CNRC⁽⁷⁵⁾

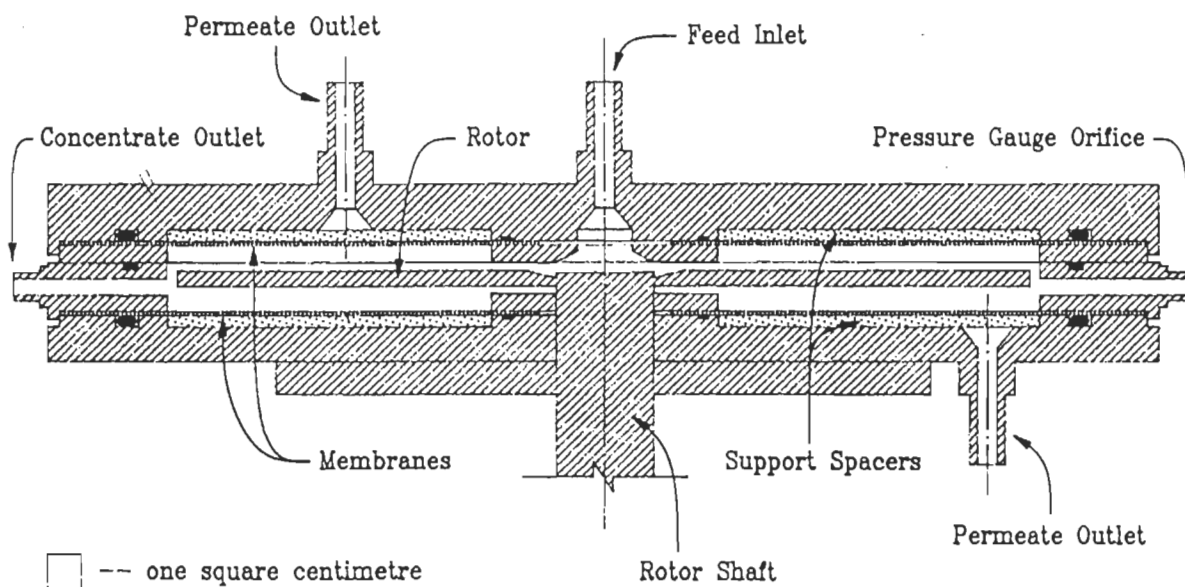


FIGURE 3.2 Vue de coupe transverse de l'unité CR-250⁽⁷⁷⁾

3.4.3 Module VSEP

Le module VSEP⁽⁷⁸⁾ est une unité qui permet de produire de très hauts niveaux de cisaillement à la surface d'une membrane. Ceci est accompli par la vibration torsionnelle d'un disque plat dans un arrangement résonant masse-ressort. La membrane, qui est attachée à ce système, effectue des mouvements d'une amplitude de 5-10 degrés et d'une fréquence de l'ordre de 60 Hz. Le fluide dans le filtre est relativement immobile ce qui crée une zone de cisaillement très ciblée à la surface de la membrane. Les solides retenus à la surface de la membrane sont délogés de façon efficace par le cisaillement, ce qui permet l'utilisation de pressions plus élevées et l'obtention de débits de perméat plus importants⁽⁷⁸⁾.

L'unité VSEP consiste simplement en deux masses reliées par un ressort de torsion (torsional spring) qui est excité à sa fréquence naturelle de résonance. L'une de deux masses (clamshell), contenant la membrane, est plus légère et se déplace à une très grande amplitude. L'autre masse, plus lourde (seismic mass), se déplace à une amplitude beaucoup plus faible, proportionnelle au ratio de poids qui existe entre les deux masses. L'utilisation de deux masses permet au système d'être en résonance sans qu'une attache à une surface rigide soit nécessaire.

L'excitation est créée par un moteur AC à fréquence variable. Ce moteur fait tourner un poids (dont la masse se situe d'un côté par rapport au centre) attaché à la masse sismique. Ce mouvement induit une vibration et la masse sismique se met à bouger à mesure que la vitesse du moteur augmente. Cette énergie est transmise au ressort de torsion et commence à bouger la masse du haut (clamshell) mais avec un décalage de phase de 180°. Lorsque la vitesse du moteur s'approche de la fréquence de résonance, l'amplitude de la partie du haut atteint un maximum⁽⁷⁸⁾.

L'unité VSEP permet deux choses: simplicité et performance. L'élément de simplicité provient de l'indépendance du cisaillement et de la pression. Le cisaillement est créé par l'amplitude de la partie du haut (clamshell) et est contrôlé par la vitesse du

moteur. La pression est créée par la pompe et est contrôlée par la vitesse de cette dernière et un régulateur de pression sur la ligne de retour. Une illustration de ce système apparaît à la figure 3.3.

3.4.4 Module spirale OSMONICS

Les modules spirales permettent un ratio élevé "surface de membrane/volume". L'écoulement turbulent favorisé par les espaceurs permet de traiter plusieurs types d'effluents contenant des matières en suspension. Le module spirale utilisé était une unité 192T - BQOI (spacer 45 mil mesh) fabriquée par Osmonics.

Une illustration d'un système spirale typique apparaît à la figure 3.4. Au coin gauche, on présente un module spirale sous sa forme commerciale. Par la suite, on montre le module partiellement déroulé, illustrant chaque couche de façon individuelle.

3.4.5 Module fibres creuses

L'unité de fibres creuses utilisée était une unité Consep 300 (fabriquée par Koch)⁽⁸⁰⁾ équipée des membranes CM5OP et HT (surface de 1,4 m² approximativement). Ce système est typiquement conçu pour la séparation d'un mélange d'hydrocarbures émulsifiés et d'eau, en deux écoulements: un perméat (ne contenant pas d'hydrocarbures) et un concentrat. Le système est complet et comprend: réservoirs, pompe de recirculation, pompe de transfert, circuit de recirculation, indicateurs de pression, contrôles de niveau, préfiltre et cartouche de fibres creuses⁽⁸⁰⁾. La figure 3.5 illustre le système complet.

Dans le mode normal d'opération, l'effluent est pompé à travers la cartouche de fibres creuses et recircule au réservoir de travail. Les surfaces internes des fibres creuses ont une porosité telle qu'elle permettent le passage de l'eau et des molécules de faibles dimensions comme perméat. Les solides de poids moléculaire élevé sont retenus et sont retournés au réservoir de travail comme concentrat⁽⁸⁰⁾.

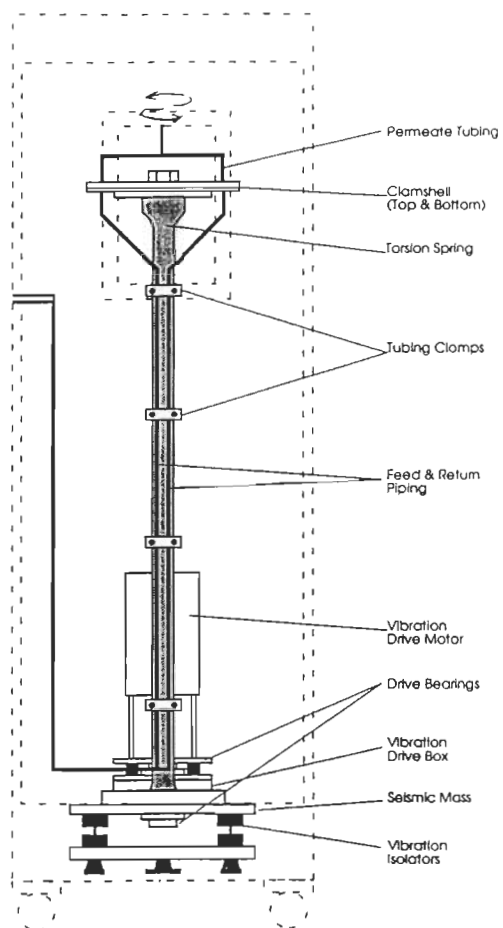


FIGURE 3.3 Vue d'une unité VSEP - Série L⁽⁷⁸⁾

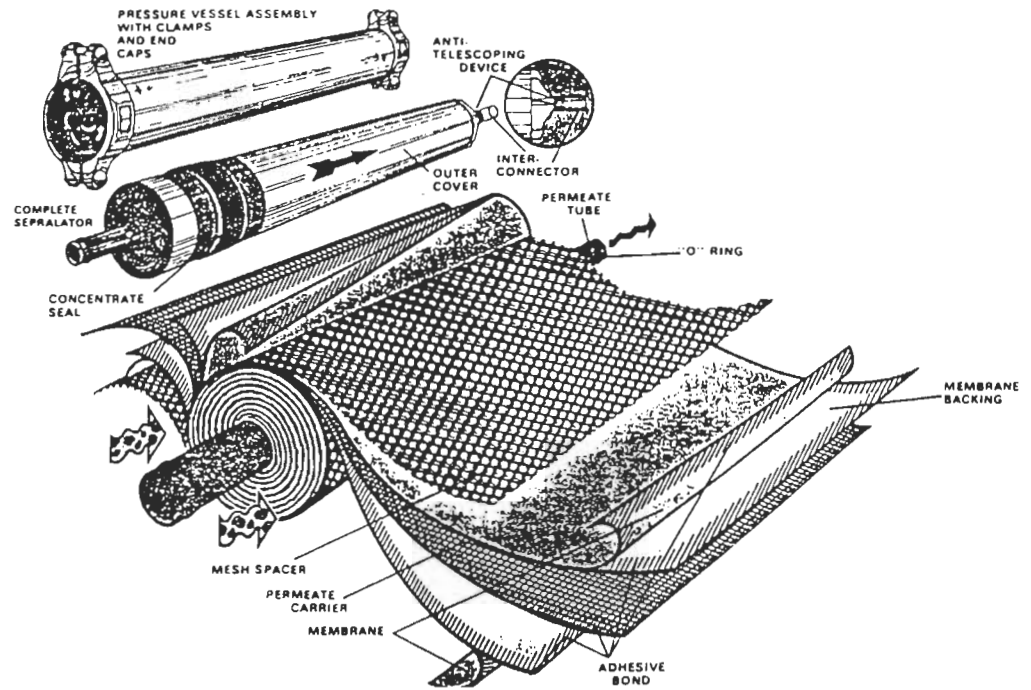


FIGURE 3.4 Module spirale⁽⁷⁹⁾

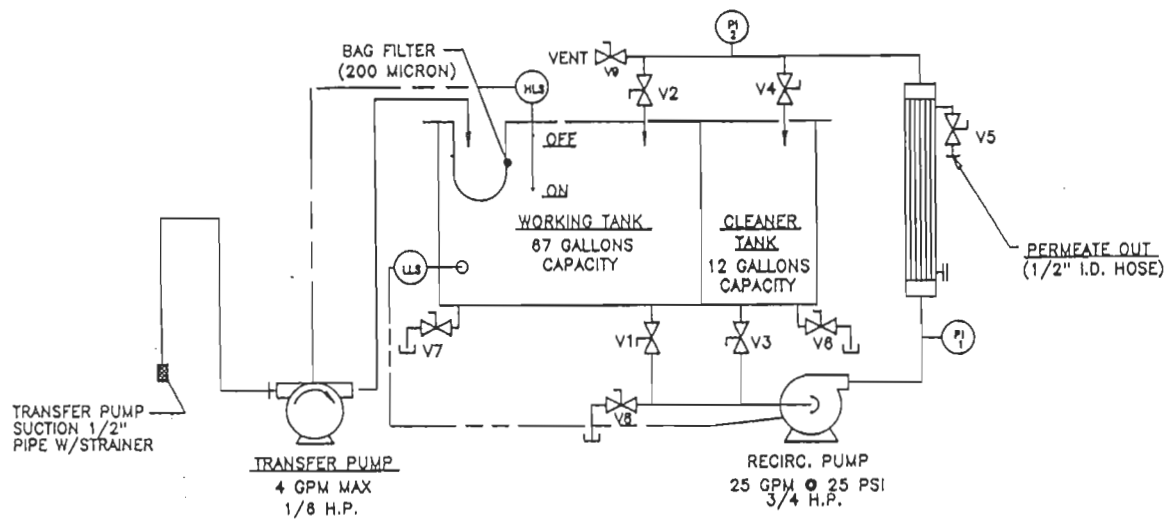


FIGURE 3.5 Système Consep 300 - Fibres creuses⁽⁸⁰⁾

3.5 Sélection des membranes d'UF/NF

Pour les essais impliquant les effluents du procédé de pâte chimico-thermomécanique blanchie (PCTMB), au moins 11 membranes ont été utilisées. La sélection des membranes à tester s'est faite en tenant compte: (a) d'une revue des travaux antérieurs; (b) de recommandations de la part de fabricants de membranes et (c) de la nécessité pour les membranes retenues de pouvoir opérer aux conditions physico-chimiques présentes dans les effluents considérés en termes de pH, de température, et de composition chimique. On a utilisé des membranes expérimentales et commerciales provenant de différents fournisseurs de membranes. Les matériaux considérés comprenaient: le polyamide, le polysulfone, le polysulfone modifié, le polyéthersulfone, le PVDF, et des matériaux composites. Ces membranes provenaient des fournisseurs suivants: Koch, Hoescht, Nitto, Osmonics, Kyriat Wyzman, ...

Pour des raisons commerciales évidentes, on a identifié ces membranes selon un code alphanumérique où la partie numérique correspond au seuil de coupure approximatif (en milliers de Daltons) et la partie alphabétique indique le matériau de base qui constitue la membrane (F:PVDF, P:Polysulfone, PE: polyéthersulfone, PA: polyamide, I:inconnu, et C: pour indiquer une membrane de type composite).

3.6 Méthodologie des essais d'ultrafiltration

Chaque essai de courte durée, impliquant les effluents du procédé PCTMB, était effectué selon la procédure suivante:

- Préfiltration des effluents sur un tamis ayant des ouvertures d'environ 150 microns pour enlever les fibres.
- Étape de précompression avec de l'eau pure à une pression 50% plus élevée que la pression normale d'opération, à la même température que l'essai utilisant un effluent, pour une période d'une heure.
- Réduction de la pression à des niveaux de 0,34 MPa ou de 0,69 MPa (50 ou 100 psi).

- Mesure du flux de perméation à l'eau pure.
- Essai avec l'effluent dans un mode de recyclage à des pressions de 0,34 MPa ou de 0,69 MPa avec des mesures de flux de perméat à une fréquence de 20-30 min. et un échantillonnage du perméat après deux heures.
- Filtration d'un échantillon de l'alimentation sur un filtre de 1,5 microns et comparaison avec les caractéristiques du perméat généré.

3.7 Considérations expérimentales associées aux essais du BRM

3.7.1. Équipements

L'unité du bioréacteur à membranes utilisée pour les essais était constituée des éléments suivants:

1. Système d'alimentation; un échangeur de chaleur, un filtre à tambour rotatif, deux réservoirs de 4000 et 8000 litres respectivement, une pompe à diaphragme, un filtre à cartouches, une pompe péristaltique. Cet ensemble est connecté sur une ligne d'effluents d'un procédé PCTMB.
2. Réacteur biologique; réservoir de 4000 litres. Ce réacteur est alimenté par des diffuseurs à grosses bulles. Le niveau est contrôlé par une vanne flottante calibrée à 3800 litres. La formation de mousse est contrôlée par des gicleurs anti-mousse. Des nutriments sont ajoutés de façon continue. Un échangeur de chaleur permet de maintenir la température autour de 35°C.
3. Système de séparation; ce système était initialement constitué de deux membranes tubulaires de 1 mètre carré chacune (Zenon Z8 - TAM). En décembre 1992, ces membranes ont été remplacées par des membranes de deux mètres carrés. Une pompe de procédé capable de pomper 280 l/min. à 75 psi a été utilisée. A partir de janvier 1993, des modules à fibres creuses ont commencé à être utilisés. Différentes conceptions de modules et de composition de membranes ont été utilisées. En juillet 1993, l'opération des membranes tubulaires a été arrêtée.
4. Instrumentation; cet élément comprenait: une sonde à oxygène dissous, une sonde à pH, un contrôleur PLC, des jauges à pression, des jauges à température et des débitmètres. Plusieurs changements ont été apportés à l'instrumentation pour améliorer le fonctionnement de l'unité.

3.7.2 Démarrage de l'unité

Le démarrage de l'unité a eu lieu à la fin de juillet 1992. Le réacteur a étéensemencé avec 1100 litres de boues provenant du système de boues activées à grande échelle de Tembec à Témiscaming. Initialement, le système a été alimenté en cuvée et il n'y avait aucune disposition de boues jusqu'à ce que la concentration de la biomasse augmente à 15 g/l (octobre 1992).

3.7.3 Opération de l'unité

Les réservoirs furent remplis à chaque jour avec des effluents frais provenant d'effluents concentrés du procédé PCTMB de Tembec. Des nutriments sous la forme d'acide phosphorique et d'ammoniac furent ajoutés au bioréacteur à un ratio $\text{DBO}_5\text{:N:P}$ se situant habituellement entre 100:3:0,6 et 100:4:0,8.

Les paramètres suivants étaient mesurés quotidiennement: température du bioréacteur, flux de perméat, débit d'alimentation, débit de boues, oxygène dissous, débit d'air.

Les paramètres suivants étaient suivis sur une base hebdomadaire:

1. DBO_5 , DCO, S.D., pH de l'alimentation et du perméat
2. Matières en suspension de l'alimentation et de la liqueur mixte
3. Taux d'utilisation de l'oxygène
4. Résiduels de nutriments (NH_3 , Pt)
5. Analyse microscopique des boues

Les autres analyses périodiques incluent: carbone organique total, hydrates de carbone, lignine, acides volatiles, acides gras et résineux, extractibles et toxicité.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Effet de l'implantation de certaines mesures internes

Dans cette section, on montre les avantages potentiels associés à quelques mesures internes. Pour ce faire, on a utilisé un outil mathématique: GEMS (General Energy and Mass Balance System). GEMS est un système modulaire qui comprend un programme d'exécution combiné à un groupe de blocs de procédés de base ou de sous-routines qui peuvent être assemblées selon différentes configurations dans le but de modéliser chacun des procédés proposés⁽⁴⁾.

Tamis inclinés

Le tableau 4.1 présente les avantages associés à l'utilisation de tamis inclinés pour récupérer les fibres des filtrats des alimentateurs à bouchon, des rejets des épurateurs et du filtrat des presses de lavage interstade. Les résultats présentés dans ce tableau proviennent d'une simulation d'un procédé de mise en pâte PCTMB de tremble avec blanchiment interstade. Les résultats indiquent que la concentration en matières en suspension peut être réduite d'environ 75 %. La DCO de l'effluent est calculée par une relation empirique tenant compte de la quantité de solides dissous et de la quantité de matières en suspension. La réduction de la concentration de matières en suspension dans l'effluent permet ainsi une réduction de 43 % de la charge de DCO.

Alimentateurs à bouchon à haut taux de compression

Le tableau 4.2 montre le volume et la charge en polluants des points de rejets à l'égout d'une usine de mise en pâte de tremble avec blanchiment interstade (même usine que pour la modélisation des tamis inclinés). Ces valeurs tiennent compte de l'addition de tamis inclinés pour la réduction des matières en suspension. Les résultats indiquent

TABLEAU 4.1 Effet de l'addition de tamis inclinés sur l'effluent d'une usine PCTMB de pâte commerciale (consommation d'eau fraîche de 15 m³/tms)

	MES (mg/l)	DCO (kg/tms)
Sans tamis inclinés	2993	278
Avec tamis inclinés	727	157

TABLEAU 4.2 Utilisation d'alimentateurs à bouchon à haut de compression dans une usine PCTMB de pâte commerciale (consommation d'eau fraîche = 15 m³/tms)

	VOLUME (m ³ /tms)	DCO (kg/tms)
Effluent de l'usine		
- Filtrat de l'épaississeur de rebuts	0,55	9
- Débordement du réservoir de sédimentation	2,84	14
- Filtrats des alimentateurs à bouchon	2,18	42
- Filtrat des presses interstade	<u>10,17</u>	<u>92</u>
TOTAL	15,7	157

que 27% de la DCO totale de l'usine est contenue dans les filtrats des alimentateurs à bouchon qui ne représentent que 15% du volume total d'effluent généré. Cette portion très concentrée de l'effluent de l'usine résulte en grande partie de l'utilisation d'un alimentateur à bouchon à haut taux de compression (4-1) pour l'imprégnation des copeaux, comparativement à l'utilisation d'alimentateurs à bouchon conventionnels (taux de compression 2 à 1) dans les procédés de mise en pâte de raffineur atmosphérique (PMR) ou pressurisé (PMRP), ou bien dans les procédés de mise en pâte thermomécanique (PTM). Pour un procédé PCTM, il est alors possible de concentrer davantage cette portion de l'effluent par différentes techniques tel que l'évaporation ou l'ultrafiltration pour subséquemment brûler les résidus, ce qui aurait pour effet de réduire la charge de polluants acheminés au système de traitement des effluents de l'usine.

Lavage interstade

Un développement relativement récent pour les procédés de mise en pâte PCM et PCTM est le lavage de la pâte entre les deux stades de raffinage. L'indice d'égouttage a un impact important sur l'efficacité de lavage et sur l'opération de pressage. On montre que l'efficacité de lavage pour la réduction du sulfite de sodium est plus élevée pour un lavage interstade de la pâte. Les résultats proviennent de la simulation d'un procédé de mise en pâte PCTMB de sapin/épinette. Le tableau 4.3 indique qu'en utilisant une quantité d'eau de 15 m³/tms dans le procédé, l'ajout d'un lavage interstade permet une réduction de l'ordre de 30% des matières extractibles (DCM) et de 40% des solides dissous totaux dans la pâte vers la machine à papier. On remarque aussi que la charge de DCO à l'effluent est sensiblement supérieure avec l'implantation d'un lavage interstade, tout en maintenant constante l'utilisation d'eau dans le procédé (15 m³/tms). Cette situation découle d'une meilleure efficacité de lavage. Ce tableau indique aussi qu'en ajoutant un lavage interstade, il est possible de réduire le volume d'effluents de 30 à 47%, tout en produisant une pâte de qualité équivalente en termes de matières extractibles ou de solides dissous totaux.

TABLEAU 4.3 **Addition de presses à vis pour le lavage interstade de la pâte d'un procédé PCTMB de sapin/épinette**

EFFET DU LAVAGE SUR LA QUANTITÉ D'EXTRACTIBLES DANS LE PRODUIT FINAL					EFFET DU LAVAGE SUR LA QUANTITÉ DE SOLIDES DISSOUS DANS LE PRODUIT FINAL				
	Consommation d'eau fraîche (m ³ /tms)	Produit final extractible ⁽¹⁾ (kg/tms)	EFFLUENT			Consommation d'eau fraîche (m ³ /tms)	Produit final SDT (kg/tms)	EFFLUENT	
			Volume (m ³ /tms)	DCO (kg/tms)				Volume (m ³ /tms)	DCO (kg/tms)
Sans lavage	1 5	0,55	13,4	130	Sans lavage	1 5	14,0	13,4	130
Avec lavage interstade	10,9	0,55	9,4	132	Avec lavage interstade	8,8	14,0	7,1	122
Avec lavage interstade	1 5	0,38	13,7	142	Avec lavage interstade	1 5	8,1	13,7	142

(1) Basé sur une quantité de matières extractibles de 1,8% dans le bois

Réutilisation des eaux de refroidissement

Une mesure interne relativement facile à appliquer, à peu de frais pour la majorité des usines existantes, consiste à réutiliser une partie des eaux de refroidissement des moteurs dans les procédés de mise en pâte. L'eau ainsi récupérée est à une température plus élevée que de l'eau fraîche et contribue moins au refroidissement du procédé. La quantité d'eau récupérée peut réduire significativement le volume d'effluent de l'usine.

Au tableau 4.4, on retrouve les estimations faites lors de la conception d'une usine de mise en pâte PRMP. Avec quatre moteurs de 10 MW, la récupération d'eau moyenne prévue est de 1,7 m³/tms en été et de 1,4 m³/tms en hiver, allant jusqu'à un maximum possible de 4,3 m³/tms selon les conditions d'opération de l'usine.

Traitement d'une portion des eaux blanches - ultrafiltration

Une autre mesure interne consiste à traiter une portion des eaux blanches afin qu'elles puissent être recirculées à l'intérieur du procédé. La stratégie de recirculation des eaux blanches a un impact considérable sur la qualité de la pâte ou des eaux blanches. Une simulation d'un procédé PCTMB de tremble avec lavage interstade montre le profil des solides dissous de six boucles de recirculation⁽⁸¹⁾. La figure 4.1 montre que les effluents générés à l'étape de mise en pâte (presses du lavage interstade) et à l'essorage (après blanchiment) sont les plus concentrés. Le filtrat de l'essorage est réutilisé à l'étape de blanchiment P1.

Pour démontrer quelques uns des bénéfices potentiels de l'ultrafiltration, on a ajouté une unité d'ultrafiltration au modèle de simulation pour traiter les eaux blanches des presses du lavage interstade.

L'efficacité de l'unité d'ultrafiltration était fixée à 60% pour les solides dissous totaux et à 80% pour les extractibles. Dans la simulation, le perméat était retourné au réservoir des eaux blanches troubles (cloudy) et remplaçait ainsi une portion ou la totalité de l'eau fraîche ajoutée au niveau du filtre à disque.

TABEAU 4.4 Réutilisation de l'eau de refroidissement des moteurs des raffineurs dans le procédé d'une usine PMRP

Production	660 tms/j				
Moteurs des raffineurs	10,5 MW (4 moteurs)				
Quantité d'eau récupérée à 43°C					
	MOYENNE		MAXIMUM		
	(l/min)	(m ³ /tms)	(l/min)	(m ³ /tms)	
Été	796	1,7	1980	4,3	max
Hiver	650	1,4	438	1,0	min

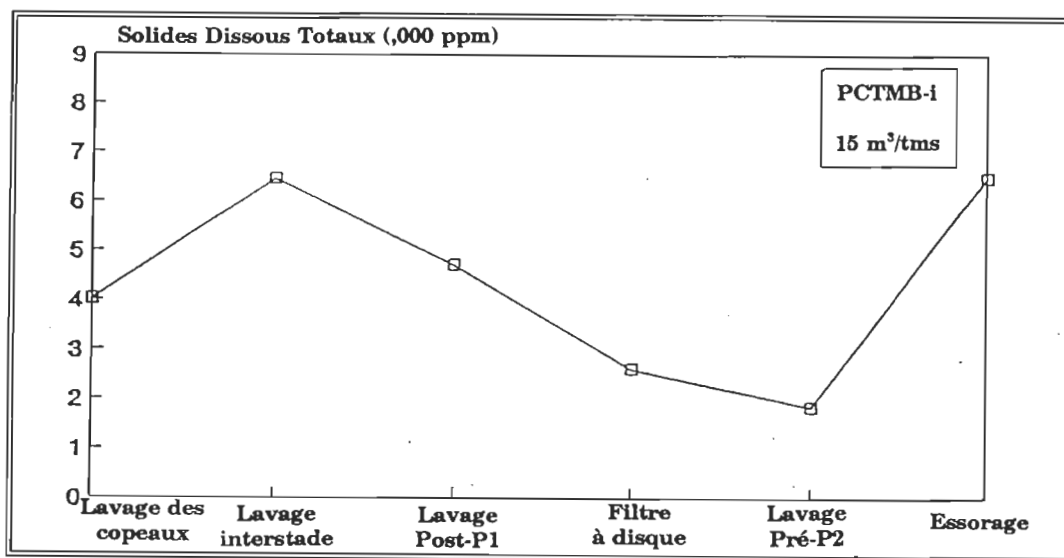


FIGURE 4.1 Profil des solides dissous de six boucles de recirculation d'un procédé PCTMB de tremble avec lavage interstade (cons. eau fraîche de 15 m³/tms)

Plusieurs simulations du procédé ont été effectuées afin de: (i) déterminer la consommation d'eau fraîche minimale, (ii) déterminer l'impact de la consommation d'eau fraîche sur la qualité de la pâte produite et sur les caractéristiques des effluents associés. Les résultats sont présentés pour deux cas: (a) le procédé PCTMB-i sans traitement interne et (b) le procédé PCTMB-i avec l'addition d'unités d'ultrafiltration pour les eaux usées du lavage interstade. Plusieurs simulations ont permis de déterminer que la consommation d'eau fraîche minimale d'un procédé PCTMB-i conventionnel était de $8,5 \text{ m}^3/\text{tms}$ (excluant l'eau fraîche nécessaire à la préparation des produits chimiques). L'usage d'unités d'ultrafiltration dans le procédé permettait d'abaisser ce niveau à $4,5 \text{ m}^3/\text{tms}$. La figure 4.2, montre les volumes d'effluents correspondants à un plus grand usage d'eau. On constate que pour une consommation d'eau fraîche donnée dans l'usine, l'addition d'unités d'ultrafiltration permet de réduire le volume d'effluent de 50-60%. L'effet de la consommation d'eau fraîche sur la qualité du produit final apparaît à la figure 4.3. Pour une consommation d'eau fraîche de $8,5 \text{ m}^3/\text{tms}$, l'addition d'unités d'ultrafiltration permet la réduction du niveau d'extractibles (mesurés par extraction au dichloro-méthane [DCM]) de 60% et les solides dissous totaux par 24% dans le produit final, comparativement au procédé conventionnel. De la même façon, pour un même contenu en extractibles dans le produit final, la consommation d'eau fraîche est en moyenne réduite de 40% par l'addition d'unités d'ultrafiltration.

L'effet de la consommation d'eau fraîche sur la température des eaux blanches de procédé et des effluents est illustré à la figure 4.4. Pour chaque procédé PCTMB-i (avec et sans la présence d'unités d'ultrafiltration), on présente la température du cuvier de latence (interstade), des eaux blanches du filtre à disque et des effluents en fonction de la consommation d'eau fraîche du procédé. L'addition d'unités d'ultrafiltration pour traiter les eaux blanches des presses du lavage interstade conduit à des températures plus élevées dans les eaux de procédé et les effluents. Les changements en température associés à la réduction de la consommation d'eau fraîche sont moins prononcés pour le procédé PCTMB-i avec l'addition d'unités d'ultrafiltration comparativement au procédé

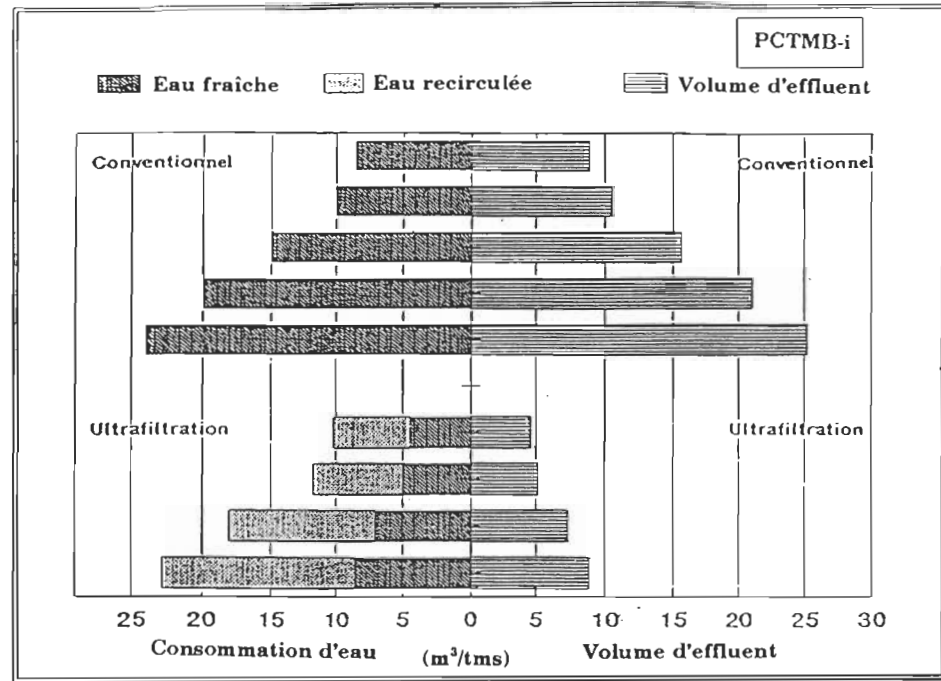


FIGURE 4.2 Variation de la consommation d'eau fraîche et des volumes d'effluents correspondants générés par la simulation d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration

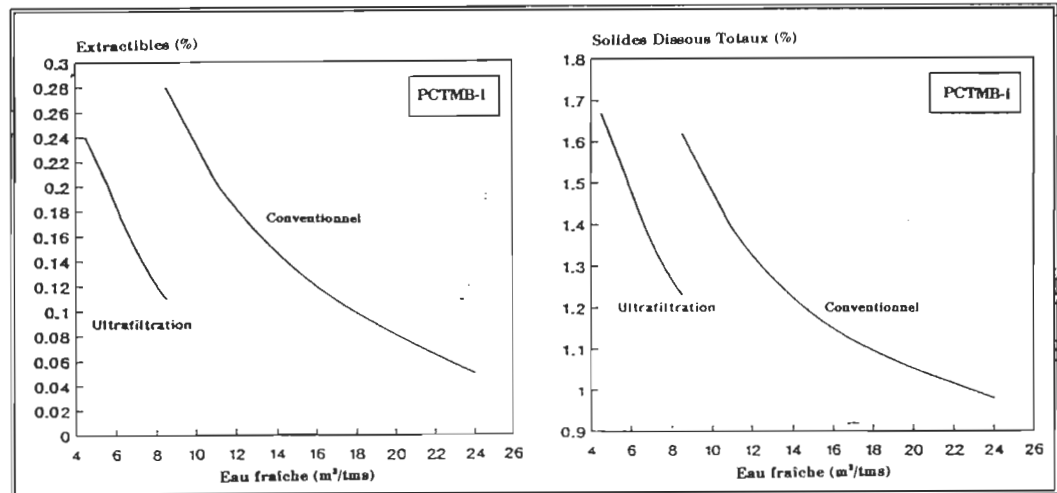


FIGURE 4.3 Effet de la consommation d'eau fraîche sur la qualité du produit final d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration

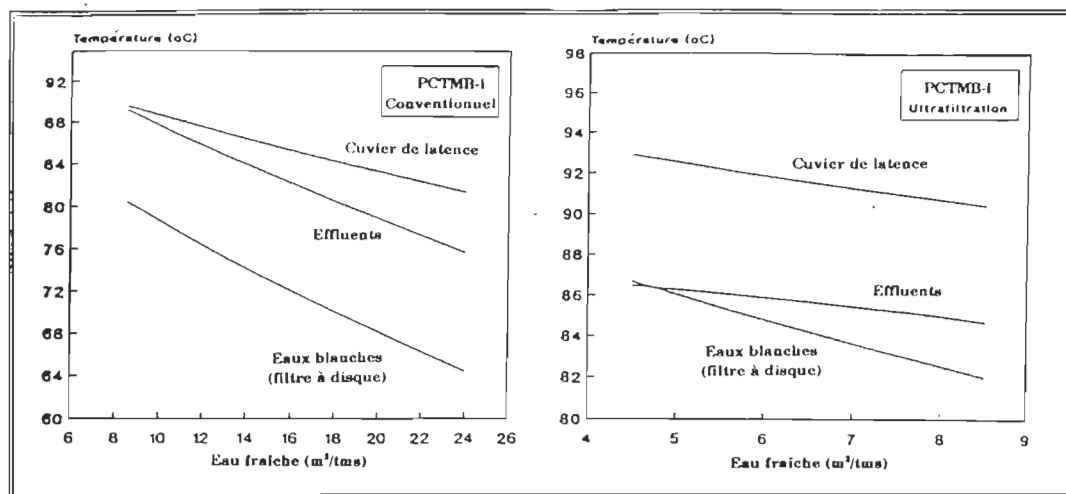


FIGURE 4.4 Effet de la consommation d'eau fraîche sur la température des effluents, des eaux blanches du filtre à disque et du cuvier de latence d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration

PCTMB-i conventionnel. L'accroissement de température ne représente pas un problème en pratique parce qu'il est courant dans les usines chimico-mécaniques modernes d'utiliser des échangeurs de chaleur pour réchauffer les eaux de procédé (alimentation) et refroidir l'usine.

Les concentrations en DBO, et en DCO dans les effluents de l'usine sont également influencées par la consommation d'eau fraîche comme le montre la figure 4.5. L'addition d'unités d'ultrafiltration à un procédé PCTMB-i conventionnel conduit à des effluents plus concentrés dans un volume moins important lorsque l'on combine le concentrat produit aux autres effluents sortant de l'usine. Si le concentrat est traité par évaporation et incinération (par exemple) la charge en DCO des effluents à traiter est réduite d'environ 55%.

4.2 Caractérisation des effluents de PCTMB

Pour proposer des solutions efficaces de traitement des effluents papetiers, il faut absolument avoir une bonne connaissance de leur nature. Dans le passé, on a souvent décrit les effluents papetiers en termes de paramètres environnementaux généraux (DBO, DCO, SD) et on s'est surtout intéressé à l'effluent global. De nos jours, il apparaît essentiel de déterminer les caractéristiques des effluents à traiter, non seulement en termes de paramètres généraux, mais également en termes de composition et de distribution de poids moléculaire. Pour sélectionner les effluents les plus appropriés, on a effectué une première caractérisation des effluents d'une usine québécoise utilisant un procédé PCTMB avec lavage interstade fonctionnant avec un mélange épinette/sapin. Le schéma du procédé apparaît à la figure 4.6.

Cette caractérisation a été effectuée à partir d'un échantillonnage réalisé aux alentours du 1 juillet 1991 de différents sites d'écoulements du procédé. Cet échantillonnage avait pour but de mieux connaître les effluents qui serviraient aux essais d'UF/NF. Le tableau 4.5 présente les paramètres environnementaux des différents sites considérés.

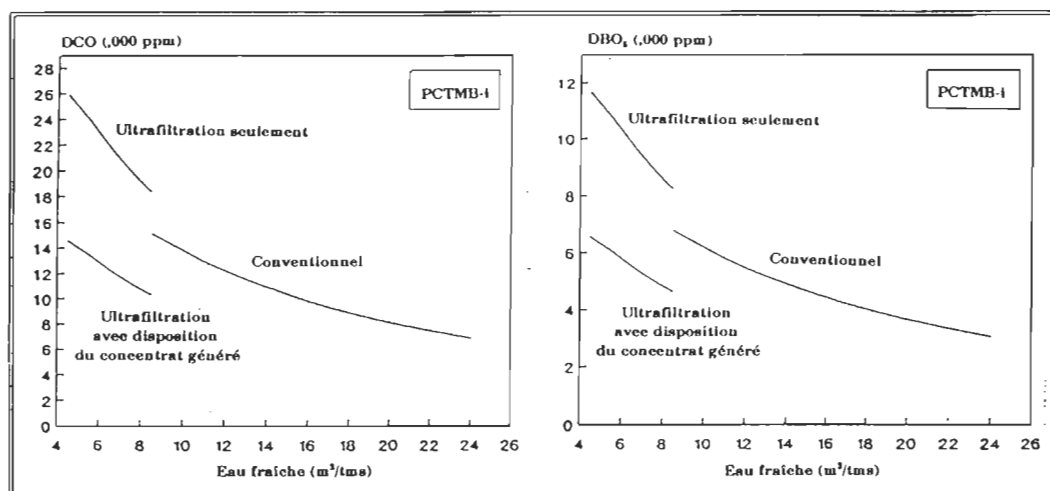


FIGURE 4.5 Effet de la consommation d'eau fraîche sur les concentrations en DBO, et en DCO d'un procédé PCTMB-i avec et sans l'addition d'unités d'ultrafiltration

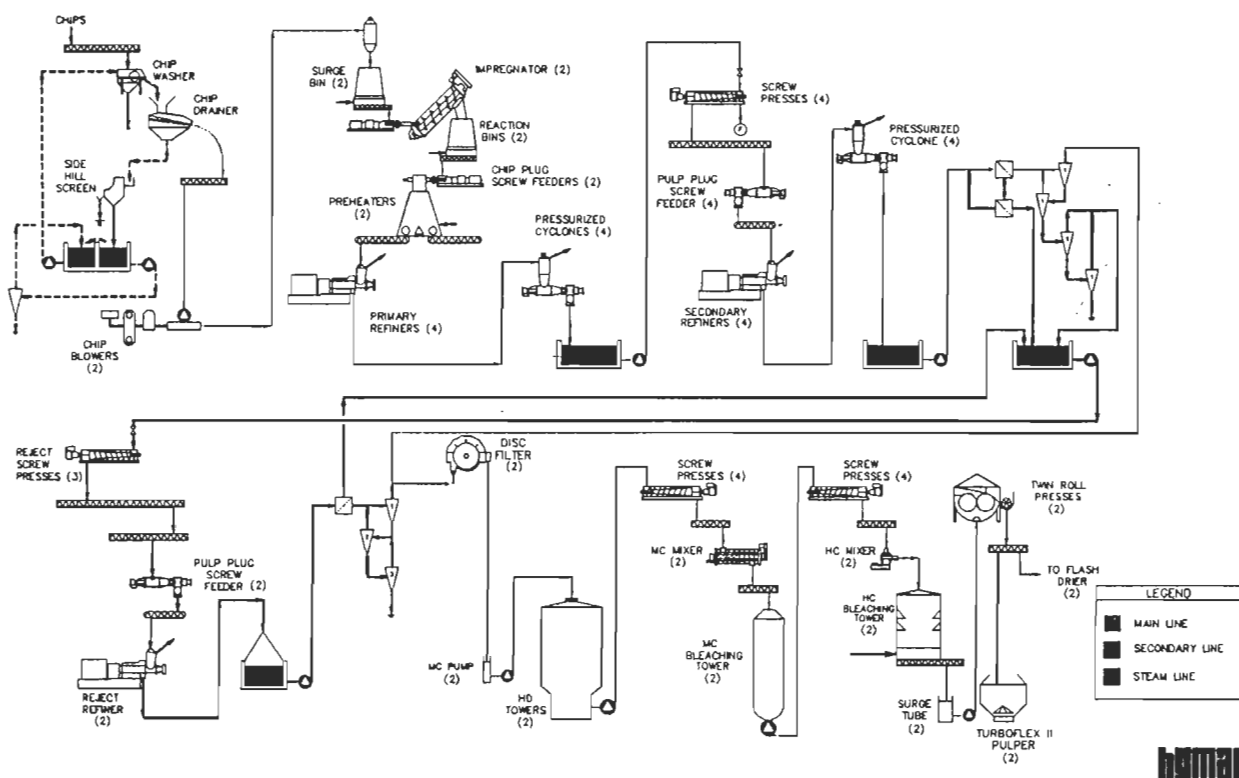


FIGURE 4.6 Schéma d'une usine québécoise utilisant un procédé PCTMB avec lavage interstade

TABEAU 4.5 Paramètres environnementaux généraux des effluents de PCTMB-i (Premier échantillonnage)

POINTS D'ÉCHANTILLONAGE	pH	MES (mg/L)	SD (mg/L)	DCO n.f. (mg/L)	DCO filtrée (mg/L)	COT filtré (mg/L)	DBO filtrée (mg/L)
ALIM. A BOUCHON	8.8	5 070	33 700	20 000	12 700	3 250	6 500
LAVAGE INTERSTADE	6.4	1 260	6 650	7 300	6 100	2 350	2 900
PRESSE BLANCHIMENT #1	8.1	3 360	4 650	-	4 000	1 550	1 250
PRESSE D.-R.	9.8	1 660	8 000	-	6 400	2 500	1 200

A partir des résultats générés, on constate les observations suivantes:

- Le pH est alcalin après l'imprégnation; il diminue au lavage interstade car certains acides et autres produits de dégradation du bois sont libérés dans les effluents. Finalement, il augmente au niveau du blanchiment car la réaction de blanchiment est efficace à un pH se situant entre 10 et 12 (dépendant de la concentration de peroxyde qui doit être utilisé).
- Les concentrations en solides dissous et en matières en suspension varient à travers les différents sites de l'usine. L'alimentateur à bouchon (suivant l'imprégnation) possède les effluents les plus concentrés en termes de solides dissous et de matières en suspension. On doit cependant souligner le fait que cet effluent a un débit négligeable par rapport à celui du lavage interstade. On doit également souligner qu'une partie importante des solides dissous générés au niveau des alimentateurs à bouchon et du blanchiment sont constitués de composés inorganiques qui sont attribuables aux produits chimiques utilisés dans le procédé (imprégnation et blanchiment).
- On a mesuré les paramètres de DCO, COT et DBO. La mesure de DCO reflète à la fois la contribution des composés organiques et inorganiques. La mesure de DBO est une analyse moins précise mais reflète plus fidèlement la contribution des composés organiques. Pour les effluents considérés, le rapport COT/DBO varie considérablement si l'on compare l'effluent de l'imprégnateur à bouchon aux effluents de blanchiment. Au niveau du blanchiment, la présence du peroxyde peut avoir les effets suivants: oxydation partielle des composés organiques présents dans les effluents, contribution à l'augmentation de l'oxygène dissous lors de la décomposition du peroxyde, inhibition partielle des microorganismes dégradant la matière organique. La mesure de COT semble donc la plus fiable pour mesurer la présence de matière organique. Il faut noter que le pourcentage de carbone

variera selon le type de composé organique, par exemple les résidus de lignine contiennent un pourcentage plus élevé de carbone que les sucres.

Le tableau 4.6 présente les niveaux de concentration en métaux associés aux différents sites du premier échantillonnage. A mesure que l'on progresse à l'intérieur du procédé soit en partant des alimentateurs à bouchon vers les presses du blanchiment, on constate que la concentration de métaux dans les effluents diminue. Cette tendance s'explique par le fait que la pâte devient de plus en plus "propre" à mesure qu'elle progresse dans le procédé. On note toutefois que le sodium et le silicium sont des exceptions à cette tendance. Au niveau de l'alimentateur à bouchon, la présence du sodium s'explique par l'utilisation de Na_2SO_3 au niveau de l'imprégnation alors qu'au niveau du blanchiment la présence de sodium est expliquée par l'utilisation de NaOH ; la présence de silice se justifie par l'utilisation de SiO_4 .

Lors du prélèvement des effluents qui ont servi à certains des essais d'ultrafiltration, on a effectué un second échantillonnage (aux environs du 13 juillet) (tableau 4.7). Cet échantillonnage visait à obtenir un portrait plus complet des effluents de l'usine dans la mesure où plus de sites ont été caractérisés et on a mesuré la température de ces effluents. On observe que les caractéristiques de l'alimentateur à bouchon ont varié considérablement entre les deux échantillonnages. On remarque également que le niveau de MES a varié de façon importante entre les deux échantillonnages.

Ces échantillonnages venaient compléter les informations que l'on pouvait obtenir par simulation numérique. Les informations générées, surtout au niveau du pH et de la température, ont guidé la sélection des membranes. Il aurait pu être intéressant de faire une analyse statistique des caractéristiques des effluents, malheureusement des limitations au niveau des ressources et du temps ne nous ont pas permis de le faire.

TABLEAU 4.6 Concentration des métaux des effluents de PCTMB-i (Premier échantillonnage)

POINTS D'ÉCHANTILLONAGE	Al (ppm)	Ca (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
ALIM. A BOUCHON	0.3	34.9	0.2	0.5	300	47	11	7 400	18.5
LAVAGE INTERSTADE	0.2	14.5	0.1	0.2	34	6.3	6.5	710	120
PRESSE BLANCHIMENT #1	0.1	13.1	0.02	0.2	8.4	6.4	0.96	690	176
PRESSE D.-R.	0.1	15.7	0.02	0.1	5.5	4.6	0.01	2 240	284

TABLEAU 4.7 Paramètres environnementaux généraux des effluents de PCTMB-i (Second échantillonnage)

POINTS D'ÉCHANTILLONAGE	Température (°C)	pH	MES (mg/L)	SD (mg/L)	DCO filtrée (mg/L)
ALIM. A BOUCHON	60	8.8	3 300	18 000	8 150
LAVAGE INTERSTADE	72 - 74	7.3	1 120	8 200	6 950
FILTRE A DISQUE	72	7.8	1 700	5 900	4 850
PRESSE BLANCHIMENT #1	67	8.0	1 480	6 050	4 750
PRESSE BLANCHIMENT #2	58	9.0	1 720	7 400	5 150
PRESSE D.-R.	54	9.5	980	7 450	4 150

A la suite de l'analyse des effluents, on a déterminé que les effluents du lavage interstade et de l'écoulement à la sortie des presses à double rouleau au niveau du blanchiment serviraient aux essais.

La taille moléculaire des éléments à séparer est un paramètre important pour le choix de membranes appropriées. A cet effet, la détermination de la distribution de poids moléculaire des solutés présents dans les deux écoulements considérés a été effectuée en préfiltrant l'effluent avec un filtre de 1,5 microns puis en utilisant des membranes hydrophiles ayant des seuils de coupure moléculaire variant entre 1K à 100K (cellule d'ultrafiltration Amicon).

Les figures 4.7 et 4.8 montrent les distributions de poids moléculaire des effluents du lavage interstade et de l'écoulement des presses à double rouleau (blanchiment) respectivement. Ces figures ont été obtenues en filtrant les effluents choisis sur les filtres Amicon et en analysant les différents perméats générés. La méthode utilisée a été décrite en détail dans deux publications^(82,83). Il est important de souligner que les résultats présentés sur ces figures n'ont qu'une valeur indicative et devraient être interprétés avec prudence, car d'une part le seuil de coupure moléculaire donné par le fabricant de membrane n'indique qu'une séparation à 90% d'un composé modèle (souvent Polyéthylène glycol ou Dextrans) et d'autre part, les interactions physico-chimiques solutés-membranes entrent en jeu dans la séparation effectuée (le choix de membranes hydrophiles avait pour objectif de limiter l'adsorption des solutés à la surface et à l'intérieur des pores des membranes).

Ces figures montrent clairement que la majeure portion des éléments à séparer ont un poids inférieur à 1K pour les deux cas. Pour les effluents du lavage interstade et l'écoulement du blanchiment la proportion relative de solides dissous de poids moléculaire inférieur à 1K, est de 70% et 80% respectivement. Les résultats d'analyse de DBO et DCO confirment la présence d'une forte proportion de composés organiques de faible poids moléculaire. Les données de DBO étaient significativement supérieures

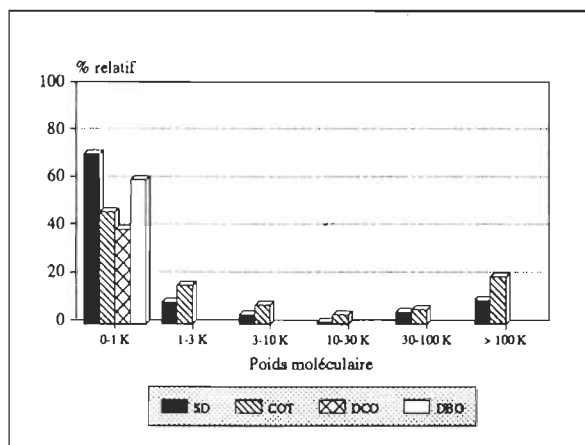


FIGURE 4.7 Distribution de PM des effluents du lavage interstage

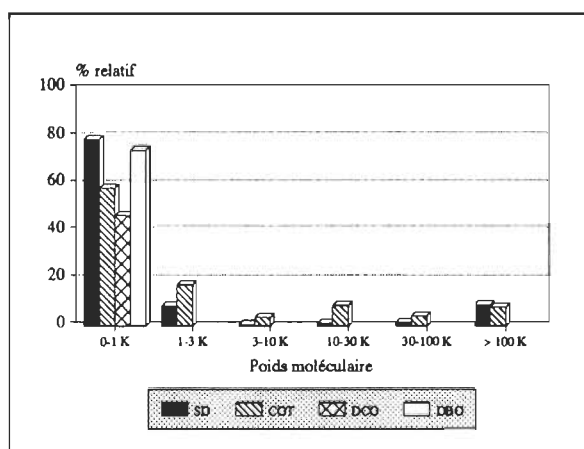


FIGURE 4.8 Distribution de PM des effluents du blanchiment (D.-R.)

aux valeurs de TOC pour la fraction des éléments de faible poids moléculaire ($< 1K$). Les composés de faible poids moléculaire apparaissent comme étant plus facilement biodégradables.

On a procédé à une caractérisation des effluents (matières dissoutes) avant la phase d'expérimentation du système d'ultrafiltration. Les figures 4.9 et 4.10 montrent la composition du lavage interstade et du blanchiment en termes d'hydrates de carbone, d'acides volatils (A.V.), de lignine soluble et de matières inorganiques (cendres). On additionnait les contributions en solides dissous (mg/l) et les acides volatils (mg/l) et on utilisait le résultat pour estimer la composition totale (mg/l). Ce calcul était basé sur l'hypothèse que la mesure de solides dissous ne tient pas compte de la contribution des acides volatils. Le pourcentage relatif de chacun des composés était calculé en divisant la concentration du composé mesuré par la concentration totale (SD + A.V.).

A partir des résultats présentés aux figures 4.9 et 4.10, on peut émettre les commentaires suivants:

- A partir des chromatogrammes, les acides volatils étaient principalement composés d'acide acétique.
- L'utilisation de techniques colorimétriques, dont le calibrage est basé sur l'utilisation d'un seul sucre, peut introduire une imprécision dans la mesure des hydrates de carbone.
- Il peut y avoir certains chevauchements entre les différentes catégories.

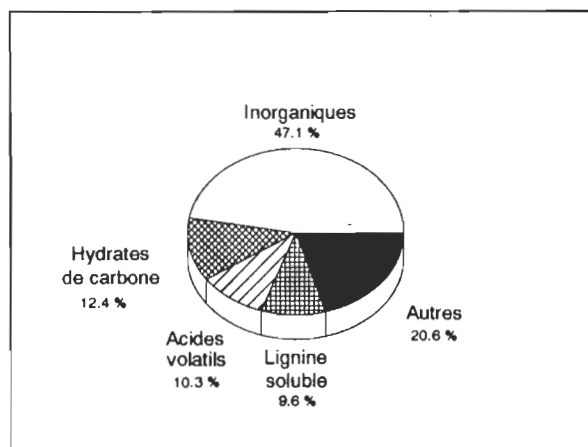


FIGURE 4.9 Composition des effluents du lavage interstage

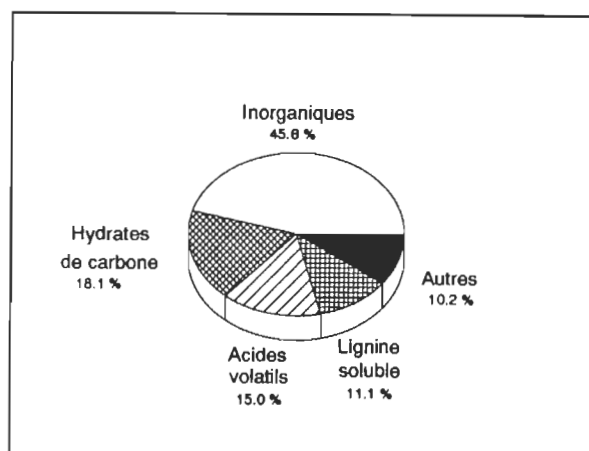


FIGURE 4.10 Composition des effluents du blanchiment

4.3 Caractérisation des effluents du procédé PCM

On a utilisé des effluents des alimentateurs à bouchon provenant d'un procédé PCM. Avant de procéder à des essais d'ultrafiltration ou de nanofiltration, on a caractérisé ces effluents. Les tableaux 4.8 et 4.9 présentent les paramètres environnementaux associés à ces effluents pour quatre différents échantillonnages dans le temps. La lettre entre parenthèses suivant le numéro de l'échantillon indique si l'échantillon a été simplement tamisé (t) ou si il a été filtré sur un filtre de fibre de verre de 1,5 microns (f).

On a également caractérisé les effluents en termes de distribution de poids moléculaire. Les figures 4.11 et 4.12 présentent ces distributions basées sur les solides dissous (SD) et du carbone organique total (COT) respectivement. Le tableau 4.10 montre la concentration en métaux de l'échantillon #4.

TABLEAU 4.8 Paramètres environnementaux généraux des alimentateurs à bouchon (procédé PCM)

EFFLUENT	pH	Conductivité $\mu\Omega^{-1}$	SD mg/L	MES mg/L	COT mg/L	DBO mg/L
Échantillon #1 (t)	5.7	5100	12600	1700	5670	5250
Échantillon #1 (f)					5020	
Échantillon #2 (t)	6	3450	8900	1450	4100	4605
Échantillon #2 (f)					3250	3290
Échantillon #3 (t)	4.6	1410	7090	1570	4480	6150
Échantillon #3 (f)					3465	8250
Échantillon #4 (t)	5.1	1870	9470		4395	

TABLEAU 4.9 **Autres paramètres environnementaux des alimentateurs à bouchon (procédé PCM)**

EFFLUENT	AGR mg/L	Lignine sol. mg/L	Lignine ins. mg/L	Acides volatils (A.Acétique) mg/L	Sucres mg/L
Échantillon #1 (t)	430	2400	1900	920 (910)	2680
Échantillon #1 (f)					
Échantillon #2 (t)	310	1690	1550		3020
Échantillon #2 (f)		1650	580		2960
Échantillon #3 (t)	455	1440	1920	230 (220)	4160
Échantillon #3 (f)		1400	810		4050

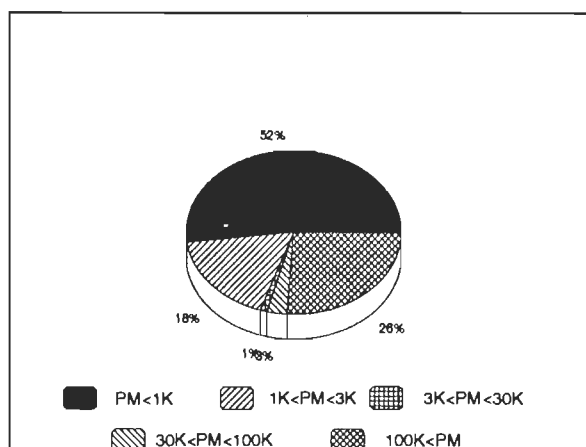


FIGURE 4.11 Distribution PM des SD - alimentateurs à bouchon (éch. #1)

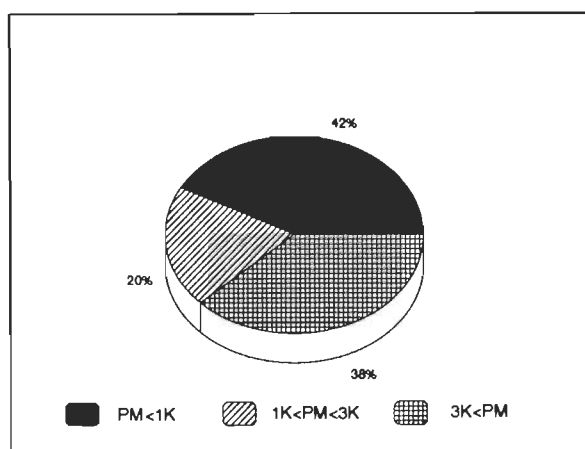


FIGURE 4.12 Distribution PM du COT - alimentateurs à bouchon (éch. #1)

TABLEAU 4.10 **Concentration des métaux - aliment. à bouchon (éch. #4)**

POINT D'ÉCHANTILLONNAGE	Al (ppm)	Ca (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
ALIM. A BOUCHON (éch. #4)	1.7	38.3	0.2	2.4	11.5	1.6	7.6	76.5	4.9

4.4 Utilisation des procédés d'ultrafiltration et de nanofiltration

Sélection des systèmes

Pour un effluent donné, les performances (flux et rejet) d'un système à membrane dépendent non seulement de la membrane elle-même, mais aussi des conditions opératoires. Il est important d'une part de tester les membranes dans les mêmes conditions à toutes fins de comparaison et, d'autre part, de choisir des conditions opératoires adéquates et de faire varier ces conditions sur une plage aussi large que possible. Plus particulièrement, le rapport du flux de matière apportée à la membrane sur le taux de cisaillement à la surface de celle-ci est un paramètre important. En effet, l'apport convectif de solutés à la surface des membranes conduit à la formation d'une couche de polarisation (voir d'un gel) qui peut devenir le facteur limitant les performances du système d'UF (système limité par transfert de masse) lorsque le niveau de turbulence à la surface des membranes est faible. Sous de telles conditions, les paramètres intrinsèques de la membrane ne jouent plus un rôle prépondérant et la comparaison des différentes membranes devient un exercice difficile. Ceci est particulièrement important pour des effluents concentrés ainsi que pour des matrices complexes tels que les effluents utilisés lors de nos études. Outre l'utilisation de modules de tests "classiques" tel que les modules du CNRC, on a opté pour une utilisation en parallèle d'unités permettant d'obtenir des taux de cisaillement plus élevés et conduisant à une grande flexibilité pour le changement de ceux-ci, tel que les unités CR-250 et VSEP- Série L.

Essais en mode recirculation (court terme)

Pour ce type d'essai en mode "batch", le perméat et le concentrat produits par la membrane sont tous deux retournés au bac d'alimentation et ainsi la concentration de l'alimentation demeure quasi-constante. Les mesures de flux étaient considérées après deux heures d'opération.

Ces essais ont été exécutés pour minimiser le volume d'effluents utilisé et différencier les effets du temps et de la concentration sur l'encrassement des membranes. Pour les essais, le débit d'alimentation de l'unité CR-250 était de 0,45 m³/h avec une vitesse rotationnelle de lame de 800 RPM, ce qui correspond à une vitesse linéaire de 10 m/s en bout de lame. Les distributions de vitesses et de pressions dans une telle unité sont difficiles à définir précisément. L'écoulement dans cette unité est turbulent. Dans la plupart des systèmes UF/NF qui pourraient être utilisables pour le traitement des eaux usées, le niveau de turbulence se situerait entre les niveaux de ceux des systèmes CNRC et CR-250.

Essais en mode concentration (moyen terme)

Pour ce type d'essais, la recirculation du perméat est arrêtée à différentes reprises, ce qui conduit à une augmentation de la concentration dans le bac d'alimentation. Ces essais en mode concentration ont été exécutés pour déterminer l'effet du facteur de concentration (FC) sur le flux de perméat et l'efficacité d'enlèvement des contaminants. De plus, ces données pourraient servir à prédire la performance d'équipements à grande échelle.

Taux d'enlèvement de la pollution

Pour la détermination des taux d'enlèvement de la pollution reportés au niveau des effluents de PCTMB, nous n'avons pas tenu compte de la contribution des matières en suspension dans le calcul des paramètres environnementaux (COT, DCO, DBO) de l'alimentation, puisque celle-ci a été pré-filtrée sur filtres de 1,5 microns avant analyse. Ceci a un impact direct sur les mesures d'efficacité d'enlèvement et doit être pris en compte à toutes fins de comparaison. Le taux d'enlèvement de la pollution R est défini comme: $R = 100\% * (1 - C_p/C_f)$, où C_p est la concentration dans le perméat et C_f est la concentration initiale de l'alimentation.

4.4.1 Traitement des filtrats des presses interstade (procédé PCTMB)

4.4.1.1 Essais à court terme (mode recirculation)

Les résultats présentés ont été obtenus après deux heures d'opération avec un système CR-250 (70°C). Les figures 4.13 et 4.14 présentent les résultats de flux de perméat et de pourcentages d'enlèvement correspondants pour les essais impliquant les effluents du lavage interstade.

A la figure 4.13, les membranes ont été placées dans un ordre décroissant de performance. Le flux de perméat augmentait avec le seuil de coupure, variant entre 150-600 l/m²/h pour les membranes les plus performantes. La figure 4.14 montre l'enlèvement en solides dissous et en COT pour les différentes membranes. Au niveau du paramètre COT, on a seulement considéré la contribution provenant des solides dissous. Si une membrane a été testée à deux pressions différentes, seuls les résultats pour l'opération à plus haute pression sont présentés. On observe un maximum d'enlèvement de 70% en solides dissous et en COT. En pratique, une membrane devrait être sélectionnée sur la base de la meilleure combinaison de flux de perméat et de pourcentage d'enlèvement pour une opération continue tenant compte d'une augmentation de concentration. Les membranes I100, P100 et PE1 apparaissant comme étant les plus prometteuses, elles ont été sélectionnées pour une évaluation à plus long terme.

Il est important de mentionner que durant un essai en mode "batch", l'alimentation est exposée à des hautes températures pour toute la durée de l'expérience. Au cours des essais, les températures étaient maintenues entre 40°C et 70°C selon les effluents considérés, soit le niveau approximatif où ils sont générés à l'intérieur de l'usine. Cela peut avoir pour effet d'altérer les membranes avec le temps et ainsi affecter la performance du système. D'autre part, des composés (colmatants) en faible quantité peuvent avoir un effet important sur les membranes; dans un essai "batch" le contenu de ce type de composés est limité et l'effet de leur présence ne serait pas aussi prononcé que dans un système continu.

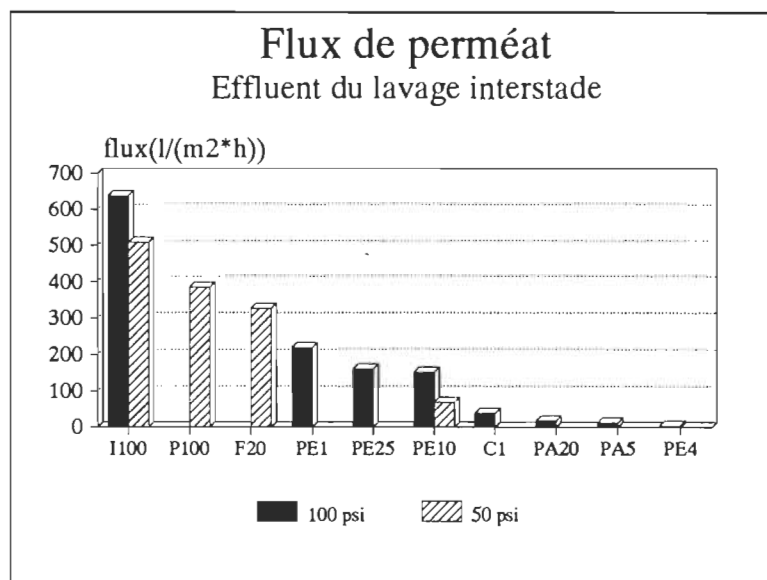


FIGURE 4.13 Flux de perméat - effluents du lavage interstade

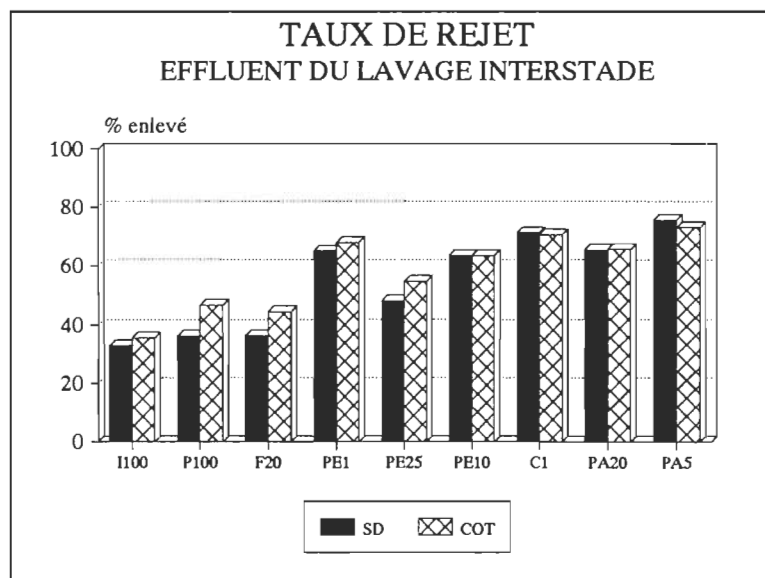


FIGURE 4.14 Taux de rejet - effluents du lavage interstade

4.4.1.2 Essais à moyen terme (mode concentration)

Au niveau des essais à moyen terme (mode concentration), la figure 4.15 montre la performance de la membrane PE1 en fonction du temps en utilisant l'effluent du lavage interstade.

La figure 4.16 montre la performance de la membrane PE1 en fonction du facteur de concentration (FC). Le FC est défini comme étant le volume de l'alimentation initial divisé par le volume d'alimentation final. Durant les premières 24 heures, le système était opéré en mode recyclage. Les effluents étaient ensuite concentrés jusqu'à un FC d'environ 5 et opéré en mode recyclage pour 24 heures supplémentaires. Finalement les effluents étaient concentrés jusqu'à un FC de 10 et le système était opéré pour un autre 24 heures. Le tableau 4.11 présente les caractéristiques des perméats et concentrats générés lors de cet essai.

Le flux de perméat a diminué avec le temps, ainsi que la température et le facteur de concentration. Le flux à un FC de 10 après 24 heures ne représentait plus que 56% du flux à un FC de 1 après 24 heures. Même si les flux de perméat ont été mesurés pour des essais en mode "batch", il est possible de faire des prédictions pour un système continu à une passe (comme une unité CR à grande échelle) en intégrant les valeurs de flux sur toute la plage de FC. Au niveau de la membrane PE1, on obtient un flux moyen de 210 l/m²/h.

On constate que la qualité du perméat généré diminuait avec l'augmentation du FC. Pour quantifier l'impact d'un système de séparation par membranes sur la charge de pollution à traiter, le paramètre PRF (efficacité d'enlèvement de la pollution) est souvent utilisé;

Il est défini comme suit:

$$\text{PRF (en \%)} = 100 \times (V_o \times C_o - V_p \times C_p) / V_o \times C_o$$

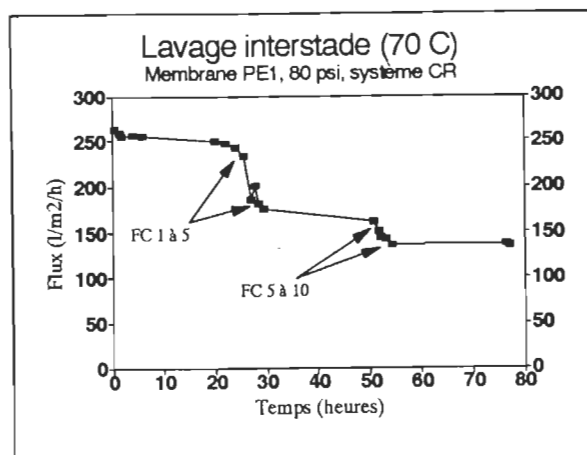


FIGURE 4.15 Performance de la membrane PE1 en fonction du temps pour l'effluent du lavage interstade

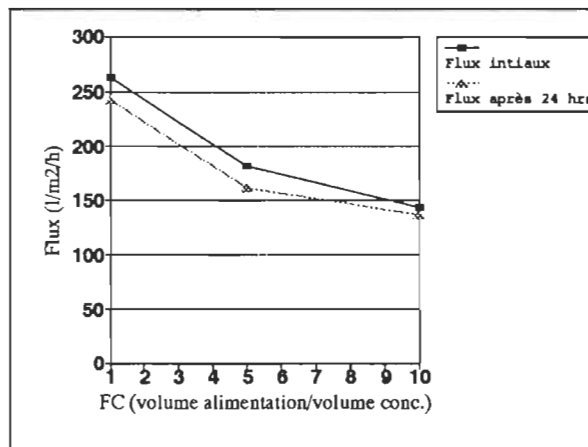


FIGURE 4.16 Performance de la membrane PE1 en fonction du facteur de concentration (FC) pour l'effluent du lavage interstade

TABLEAU 4.11 **Caractéristiques des perméats et concentrats générés par la membrane PE1 utilisée sur les effluents du lavage interstade**

IDENTIFICATION	FC	SD (mg/L)	COT (mg/L)	DCO (mg/L)
Alimentation	-	8170	2360	7100
Perméat (24h)	1	4410	1040	2910
Perméat	1 - 5	5450	1160	3160
Concentrat (filtré)	5	19150	7180	21700
Perméat (24h)	5	7800	1360	3720
Perméat	5 - 10	9040	1450	4330
Perméat	10	13020	2300	6820
Concentrat (filtré)	10	32440	13390	38300

Où: C_o et C_p représentent les concentrations de l'alimentation et du perméat respectivement;

V_o le volume d'effluent traité;

V_p le volume de perméat produit.

Ce facteur représente la fraction massique des contaminants de l'alimentation qui sont retenus dans le concentré. On a obtenu les valeurs suivantes:

	FC 5	FC 10
Solides dissous	57%	36%
TOC	61%	55%
DCO	64%	58%

En supposant que le débit total du lavage interstade se situerait entre 2000 - 4000 m³/j et que la performance d'une unité à grande échelle serait similaire à celle obtenue par notre système, 400-800 m² de la membrane PE1 seraient requis. Cela impliquerait l'utilisation de 5-10 unités CR-1000 de 84 m² chacune (Note importante: la division de ABB-Flakt fabriquant des systèmes d'ultrafiltration de type CR a été abandonnée).

A titre de comparaison, on présente à la figure 4.17 les performances des membranes F100 et I100 en fonction du temps. Durant les premières 24 heures, le système était opéré en mode recyclage. Les effluents étaient ensuite concentrés jusqu'à un FC de 4 et opéré en mode recyclage pour une période de 24 heures. On constate que les flux pour ces membranes sont beaucoup plus élevés que pour la membrane PE1. On remarque également que l'effet de la concentration est beaucoup moins marquant sur les flux. Ceci s'explique essentiellement par le seuil de coupure élevé de ces membranes. Ces membranes concentrent très peu les substances organiques qui ont des faibles poids moléculaire pour la plupart.

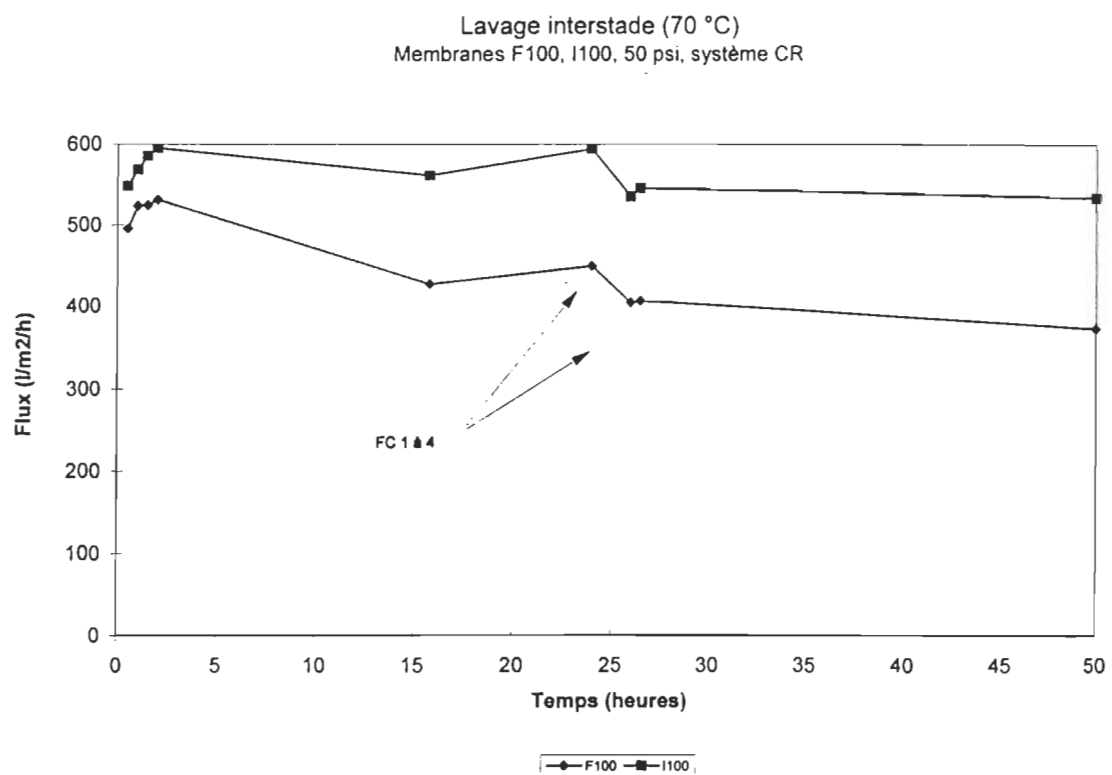


FIGURE 4.17 Performances de membranes à seuil de coupure élevé (F100, I100) pour l'effluent du lavage interstade

4.4.2 Traitement des eaux du procédé du blanchiment (procédé PCTMB)

4.4.2.1 Essais à court terme (mode recirculation)

La figure 4.18 montre la performance de flux de perméat de différentes membranes pour le traitement d'effluents de blanchiment d'un procédé PCTMB après deux heures d'opération en mode recirculation. Les membranes ont été placées par ordre décroissant de flux. Le flux de perméat augmentait en général avec le seuil de coupure, variant entre 600 à 1000 l/m²*h pour les membranes les plus performantes. Il n'y a pas de différence sensible entre les valeurs à 0,34 MPa et 0,69 MPa pour les membranes plus ouvertes. Les valeurs de flux de ces essais sont significativement supérieures à celles obtenues lors des essais avec les effluents du lavage interstade. Cela s'explique par les différences dans la nature des effluents. Les éléments qui favorisent de meilleures performances du lavage interstade sont: un pH plus élevé, une concentration plus faible en composés organiques, des composés de plus faible poids moléculaire, un enlèvement en composés organiques plus faible, la présence d'agents de surface, tel que le DTPA. Soulignons également que les deux effluents ont une composition chimique sensiblement différente, l'effluent du lavage interstade contenant particulièrement une proportion plus grande de composés reconnus comme ayant un plus haut potentiel de colmatage, tel les acides gras et résineux et les extractibles.

La figure 4.19 présente les performances d'enlèvement en solides dissous (SD), DCO et COT, des différentes membranes testées. Les enlèvements maximums pour ces différents paramètres sont de 40%, 50% et 55% respectivement. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues lors des essais avec les effluents du lavage interstade. On peut établir un lien entre les données obtenues et la distribution de poids moléculaire des effluents. Pour les effluents du blanchiment, une plus grande fraction des composés possèdent un poids moléculaire faible, ce qui explique les enlèvements plus faibles obtenus.

Les résultats obtenus avec la membrane PE-25 semblent inconsistants comparativement aux autres résultats. L'objectif des essais à court terme était de

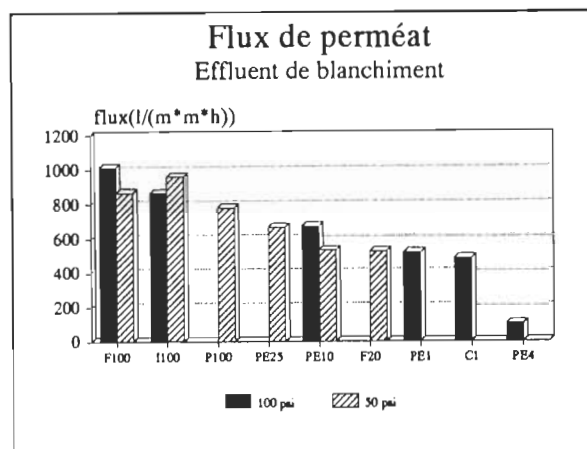


FIGURE 4.18 Flux de perméat - effluents du blanchiment

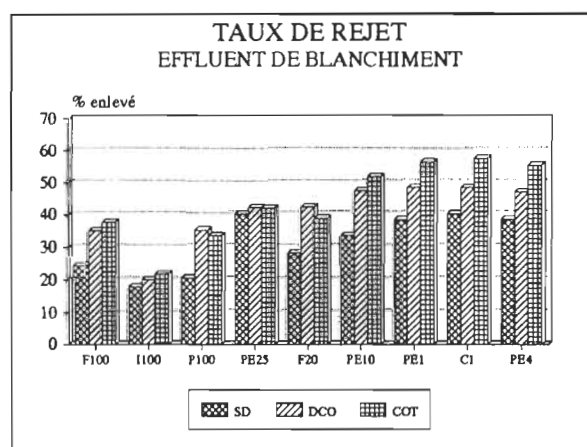
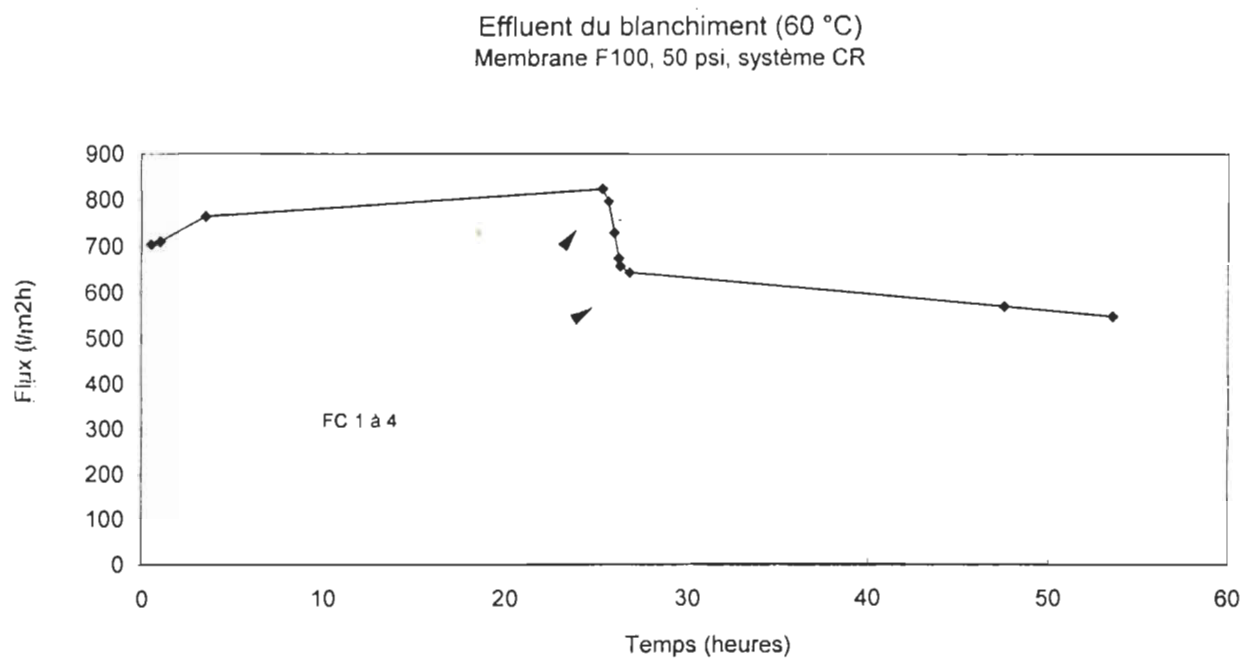


FIGURE 4.19 Taux de rejet - effluents du blanchiment

déterminer les membranes permettant les meilleures combinaisons de flux de perméat et de pourcentage d'enlèvement. A cet égard, les membranes P100, PE25 et F100 semblaient les plus prometteuses.

4.4.2.2 Essais à moyen terme (mode concentration)

Au niveau des essais à moyen terme (mode concentration), la figure 4.20 montre la performance en fonction du temps de la membrane F100 utilisant l'effluent de blanchiment. Durant les premières 24 heures, le système était opéré en mode recyclage. Les effluents étaient ensuite concentrés jusqu'à un FC de 4 et le système était opéré en mode recyclage pour une période de 24 heures. Les effluents n'ont pu être concentrés davantage puisqu'un bris important de l'appareillage s'est produit. L'effet de concentration sur la réduction de flux n'est pas très important ($\approx 20\%$), il faut toutefois souligner que le seuil de coupure de la membrane est élevé et que l'augmentation de concentration dans le concentrat est faible.

**FIGURE 4.20**

Performance de la membrane F100 en fonction du temps pour l'effluent du blanchiment

4.4.3 Traitement des filtrats des alimentateurs à bouchon

4.4.3.1 Essais à court terme (mode recirculation)

Les résultats obtenus lors des essais à court terme sont présentés au tableau 4.12. On retrouve dans ce tableau les résultats suivants: flux de perméat à différentes pressions, enlèvement en COT, enlèvement en solides dissous. Certaines modifications ont été apportées à la procédure utilisée par rapport à celle des essais précédents, notamment: durée des essais passant de deux heures à trois heures, plage de pressions expérimentée plus large, sélection plus nombreuse de membranes et de systèmes, aucune période de précompression des membranes. Soulignons le fait que la température a été maintenue à 40°C durant les essais.

L'enlèvement en COT a varié entre 67 et 98% alors que celui des solides dissous a varié entre 62 et 99%. Ces enlèvements sont supérieurs à ce qu'on pouvait s'attendre selon l'allure de la distribution de poids moléculaire (voir figures 4.11 et 4.12). Ce phénomène est bien connu; il reflète le fait que les membranes utilisées sont constituées d'un matériel polymérique plus hydrophile qui a tendance à minimiser le niveau d'interactions avec les solutés de l'effluent.

Le flux de perméat dépend fortement des conditions opérationnelles suivantes: le cisaillement à la surface des membranes, la pression et la température. L'opération à de hautes pressions et à de hauts niveaux de cisaillement permet d'estimer la performance maximale atteignable en pratique. Ces conditions opératoires sont recommandées pour minimiser les phénomènes de polarisation et de colmatage. Les performances de flux obtenues lors des essais variaient entre 20 et 190 l/m²*h.

Des efforts ont été déployés pour tenter de mieux cerner le phénomène de colmatage. On a émis l'hypothèse que ce phénomène était lié à certains composés organiques soumis à de faibles pH. Pour en vérifier la validité, on a

TABLEAU 4.12 Résultats associés aux essais à court terme sur l'effluent de l'alimentateur à bouchon

Effluent	Système	Membrane	Pression (MPa)	S.D. Perméat (mg/l)	S.D. Réjection (%)	C.O.T. Perméat (mg/l)	C.O.T. Réjection (%)	Flux perméat (l/m ² *h)
PS_B2	VSEP	C15	0.83					146
PS_B2	VSEP	C15	1.24	2740	69.3	810	80.2	190
PS_B2	VSEP	C15	0.55	2800	68.5	840	79.5	114
PS_B2	VSEP	F20	0.83	3790	57.4	940	77.0	102
PS_B2	VSEP	IA	0.83	2100	76.4	630	84.6	86
PS_B2	VSEP	IA	1.24	1750	80.3	540	86.7	100
PS_B2	VSEP	IA	1.66	1630	81.7	520	87.3	110
PS_B2	VSEP	C0.2	0.83	730	91.8	360	91.2	55
PS_B2	VSEP	C0.2	1.24	630	92.9	320	92.1	77
PS_B2	VSEP	C0.2	1.66	600	93.3	320	92.3	97
PS_B2	VSEP	C0.4	1.73	820	90.8	410	90.0	76
PS_B2	VSEP	PE4	1.73	990	88.9			21
PS_B3	VSEP	C1	1.38	940	86.8	830	81.5	70
PS_B3	VSEP	C15	0.83	1960	78.0	1250	69.5	135
PS_B3	VSEP	IA	0.83	1360	84.7	850	79.2	80
PS_B3	VSEP	IA	0.83	1920	78.5	1075	73.8	118
PS_B3	VSEP	IA	0.83					160
PS_B3	VSEP	C0.3	0.83					22
PS_B3	VSEP	C0.3	1.66	90	99.0	410	90.0	40
PS_B3	VSEP	C0.3A	1.66	110	98.7	360	91.1	68
PS_B3	VSEP	CA	1.66	n.d.		80	98.0	42
PS_B3	VSEP	CA	1.66					33.5
PS_B3	VSEP	C0.2A	1.66	380	95.7	400	90.2	20
PS_B3	VSEP	C0.2A	1.66	670	92.5	530	87.1	30
PS_B3	VSEP	PA20	0.83	1600	82.0	1000	75.6	60
PS_B4	VSEP	C0.3A	1.66	280	97.0	230	94.8	84
PS_B3	Rom. HF	I50	0.17	3310	62.2	980	69.5	85
PS_B3	Rom. HF	I30	0.17	3300	62.3	1100	65.6	77
PS_B4	Osmo SW	IA	0.69	2200	76.8	580	86.8	4.5
PS_B4	VSEP	IA	0.69			420	90.5	86
PS_B4	Osmo SW	IA	0.69	2270	76.0	630	85.6	9.8

augmenté le pH de différents échantillons de cet effluent qui ont servis par la suite à des essais à court terme (en gardant les autres paramètres constants).

Une augmentation du pH a pour effet de produire un flux de perméation plus élevé et plus stable. On observe également une diminution de l'enlèvement en solides dissous et en COT. L'augmentation du pH provoque des changements aux caractéristiques des effluents, entraînant la formation de molécules plus petites.

4.4.3.2 Essais à moyen terme (mode concentration)

Les essais à court terme ont permis d'identifier les membranes les plus prometteuses. Ces dernières ont alors été utilisées pour des essais à moyen terme. Les principaux résultats obtenus sont présentés au tableau 4.13.

Effet du facteur de concentration (FC)

Tel que déjà mentionné, le facteur de concentration est calculé comme étant le volume d'alimentation divisé par le volume de concentrat généré. Le volume d'effluent disponible et des limitations au niveau des caractéristiques des équipements (volume) ont limité à 5-10 le facteur de concentration atteint. Ceci correspond à un niveau de solides de 8-8,5% dans le concentrat.

En concentrant les contaminants, on observe une diminution du flux et une dégradation de la qualité de perméat généré. Au niveau du flux, le type de système utilisé était quasi-idéal et permettait de conserver des performances intéressantes.

En passant d'un facteur de concentration de 1 à 5-10, les flux diminuaient de 25 à 55%. Cette diminution était beaucoup plus importante pour la membrane plus ouverte (C15) comparativement aux deux autres plus serrées. L'impact de l'augmentation du facteur de concentration se reflétait sur le perméat par une augmentation d'environ 20% de la concentration de COT et 50% de celle des solides dissous pour les trois membranes testées.

TABLEAU 4.13 Performance de différentes membranes pour des essais en concentration des effluents des alimentateurs à bouchon dans une unité VSEP

IDENTIFICATION		FC	ST	COT mg/L	Lignine Soluble (Insoluble) mg/L	Sucres mg/L	Acides volatils mg/L	DBO ₅ mg/L	Flux de perméat l/m ² *h
Alimentation (échantillon #2)		-	10380	4150					
IA 0.83 MPa Échantillon #2	Perméat	1	2100	720					88
	Perméat moyen	1 à 5	3150	950					
	% Enlèvement de la charge								
	Concentrat	5	33400	13740					65
Alimentation (échantillon #3)		-	8650	4480	1440 (1920)	4160	230	6150	
C15 0.83 MPa Échantillon #3	Perméat	1	2000	1310					145
	Perméat moyen	1 à 11	3500	1550	690 (190)	850	270	2370	
	% Enlèvement de la charge				56.6 (90.9)	81.5	(-8.4)	65.0	
	Concentrat	11	79800	41500	9100 (26800)	35400	400	31500	65
Alimentation (échantillon #4)		-	9470	4400					
C0.3A 1.66 MPa Échantillon #4	Perméat	1	200	190					84
	Perméat moyen	1 à 5	320	225					
	% Enlèvement de la charge		97.3	95.9					
	Concentrat	5	47000	20700					
	Perméat	5	600	175					61
	Perméat moyen	5 à 10	700	200					
	% Enlèvement de la charge		96.5	95.4					
	Concentrat	10	85200	37100					50

Effet du temps

L'un des problèmes majeurs associés à l'utilisation des systèmes d'UF/NF est la diminution des performances de flux en fonction du temps. Ce déclin est imputable à plusieurs facteurs dont: la polarisation, l'adsorption de solutés à la surface et dans les pores, la compaction et la dénaturation de la membrane, le colmatage biologique. On peut séparer le phénomène en deux périodes par rapport aux pertes de performance, soit celles à court terme et celles à long terme. La diminution de la performance se produit surtout dans les premiers instants de mise en opération et puis le phénomène se résorbe. Lorsque les flux deviennent trop faibles, l'on soumet les membranes à un nettoyage. Le flux revient alors près du niveau initial et le processus est répété tout au long de la vie de la membrane. A long terme, le nettoyage devient de moins en moins efficace et la diminution de flux peut être définie comme perte de flux à long terme.

Il est difficile de mesurer expérimentalement le phénomène de colmatage à long terme puisque les essais doivent être mis en oeuvre sur le site considéré pour une période de temps prolongée. Dans le cadre de ces essais, on s'est surtout intéressé aux phénomènes à plus court terme.

En comparant les performances de flux en fonction des membranes utilisées, on constate que l'importance du colmatage est spécifique à la membrane utilisée. C'est ainsi que la diminution de la performance pour la membrane C0.3A est négligeable pour les conditions qui prévalent dans l'unité VSEP. La membrane C15 quant à elle montre un léger colmatage, tandis qu'après seulement 5 minutes d'opération le flux de la

membrane PA20 avait diminué de 50%. Le même phénomène a été observé avec la membrane PA200. On peut donc identifier le polyamide comme n'étant pas un matériel approprié pour le traitement des effluents de l'alimentateur à bouchon.

Effet du type de système utilisé

Dans un premier temps, on a voulu identifier les membranes les plus performantes, en se limitant surtout à un seul système fonctionnant à un taux de cisaillement (VSEP).

On a également fait appel à deux autres types de module, soit les fibres creuses et le modèle spiralé. On a ainsi opéré la membrane IA dans le module VSEP et dans le module spiralé. En comparant les flux obtenus, on constate que le module spiralé est significativement moins performant; le flux obtenu est d'environ 10 l/m²*h comparativement à environ 80 l/m²*h après quatre heures d'opération.

Nettoyage des membranes

Pour nettoyer les membranes colmatées, on a fait appel au détergent Ultrasil 10 de Klensade. Ce détergent contient un surfactant anionique. En faisant appel à cet agent à un pH de 10-11, on était en mesure de récupérer 100% du flux initial et parfois davantage. La compatibilité à long terme avec les membranes utilisées n'a pas pu être évaluée. Par contre, l'utilisation du NaOH ne permettait pas la récupération des flux.

4.5 Essais reliés à la technologie du bioréacteur à membranes (BRM)

Les essais faisant appel à l'ultrafiltration seule ont mis en évidence certaines des limites de ces systèmes soit: (a) l'efficacité d'enlèvement de la matière organique (DCO, DBO₅) assez faible, (b) la nécessité de trouver un mode de gestion acceptable et économique des concentrats générés, (c) le coût élevé pour l'implantation de tels systèmes. Pour pallier à ces inconvénients, des travaux ont été entamés sur la technologie de bioréacteur à membranes dans l'espoir de: (a) augmenter l'enlèvement de la matière organique, (b) faciliter la gestion des concentrats et (c) rendre la technologie attrayante au point de vue économique.

4.5.1 Caractéristiques de l'alimentation

La technologie du bioréacteur à membranes a été expérimentée sur des effluents concentré d'un procédé PCTMB. Ces effluents provenaient de l'usine Tembec à Témiscaming. Les effluents considérés provenaient des presses de lavage interstade. Les caractéristiques des effluents ont varié considérablement en fonction du temps. Ces variations étaient imputables à:

1. Type de bois utilisé; Tembec utilise du bois de résineux (épinette noire) et des bois de feuillus (érable, bouleau, tremble).
2. Nature des traitements chimique et mécanique de la pâte.
3. Stratégie de recirculation des eaux.
4. Degré d'égouttage de la pâte; ceci a surtout un impact sur la concentration de matières en suspension.

Un outil important pour mesurer les variations des caractéristiques de l'alimentation est le ratio DCO/DBO₅. Ce ratio a servi à l'ajustement du dosage des nutriments au réacteur biologique. Les paramètres de DBO₅, DCO et DCO/DBO₅ ont varié considérablement pour des grades et des espèces de bois donnés. Ce ratio se situait en moyenne autour de 2,7 pour les résineux et de 2,5 pour les feuillus.

Les tableaux 4.14 et 4.15 présentent les caractéristiques de l'alimentation utilisée pour les essais durant la période de janvier à août 1993. Les effluents étaient fortement concentrés en matière organique comme le montrent les caractéristiques de DBO₅, DCO, et COT. Ces effluents étaient également fortement toxiques avec des concentrations létales de 0,5 à 12,5% v/v, telles que mesurées avec le bioessai faisant appel à la truite arc-en-ciel.

Il est important de noter que la nature de l'effluent variait quotidiennement. Il n'était pas rare que des changements d'essences ou de grades utilisés se produisaient deux à trois fois par semaine.

4.5.2 Caractéristiques du perméat

Les tableaux 4.14 et 4.15 présentent les caractéristiques des perméats générés. L'une des caractéristiques principales du perméat était l'absence de matières en suspension. Le principal composé organique toujours présent était la lignine. Il contenait très peu de sucres, de méthanol et d'AGR, ces derniers étant éliminés par le procédé biologique.

TABLEAU 4.14 Paramètres environnementaux de l'alimentation et du perméat

Analyses	Alimentation		Perméat			Enl. (%)
	Résineux	Feuillus	Résineux	Feuillus		
Charge DBO ₅ ¹ (kg m ⁻³ d ⁻¹)			2.9-4.0	< 4.7	> 5.7	
DBO ₅ (filt.) ² (mg/L)	1900-6720	2780-7900	----	----		----
DBO ₅ (n.f.) (mg/L)	2500-5800	4000-7000	130-1570	240-1800		70-97
DCO (filt.) (mg/L)	6250-12500	6250-12500	650-5000	1500-5500		50-90
COT (filt.) (mg/L)	1460-3050	1690-5000	390-800	700-2100		58-82
S. dissous (mg/L)	5010-12000	4570-14000	2470-6730	3050-6790		30-70
MES ³ (mg/L)	115-630	110-700	n.d.	n.d.		≈ 100
Truite CL50 - 96h (%)	1,2-1,9	0,8-12,5	71-100	> 100	46-100	----
D. magna CL50 - 48h (%)	2,0-4,4	4,4-13,4	> 100	> 100	27-100	----
NTK (mg/L)	14-54	18-59	7-21	4-27		----
Phosphore total (mg/L)	0,6-2,2	0,7-2,3	0,2-0,7	0,1-1,7		----
NH ₃ (mg/L)	0,9-6,5	1,3-5,2	0,2-1,4	0,1-2		----
pH	5,7-7,9	5,8-6,7	8,0-8,3	8,0-8,3		----

Note 1: Charge en DBO₅ de l'alimentation

Note 2: DBO₅ après le prétraitement et filtrée sur un filtre de fibre de verre de 1.5µm

Note 3: Durant le prétraitement les MES ont été réduites de ≈ 2000 ppm à 100-700 ppm

TABLEAU 4.15 **Composition de l'alimentation et du perméat**

Analyses	Alimentation		Perméat		Enl. (%)
	Résineux	Feuillus	Résineux	Feuillus	
Sucres (mg/L)	1490-1810	940-2920	0-37	0-300	> 85
Acides volatiles (mg/L)					
Acétate (mg/L)	520-1090	820-3520	n.d.	14	> 99
Formate (mg/L)	130-230	170-380	n.d.	n.d.	> 99
Lignine soluble (g/L)	0,53-1,04	0,87-3,47	0,69-0,87	0,55-2,16	10-66
Lignine insoluble (g/L)	1,18-1,47	1,78-2,72	0,47-0,60	0,54-1,15	39-79
Extractibles (mg/L)	205-330	90-250	30-84	12-156	8-85
A.G.R. (mg/L)	11,2-58,1	5,7-71,9	0,4-2,5	0,1-0,3	> 50
Méthanol (mg/L)	125-130	120-240	0,2-1,6	2-38	> 80
Sulfate (mg/L)	600-1130	625-1600	1000-1180	875-1600	----
Minéraux (g/L)	0,75-1,02	0,71-2,09	0,89-1,09	0,77-1,98	----

Peu de changements interviennent au niveau de la concentration en sulfate et en minéraux par rapport à l'alimentation.

Le perméat généré était habituellement non-toxique à l'exception de quelques occasions où la charge à traiter était particulièrement élevée. Certains facteurs influençaient défavorablement l'enlèvement de la toxicité, tels que: le changement fréquent de la nature des effluents, le type de réacteur biologique utilisé (un réacteur piston est plus efficace) et les perturbations des conditions opératoires.

4.5.3 Conditions opératoires

Le traitement à l'aide d'un bioréacteur à membranes vise plusieurs objectifs, soit: un haut niveau d'enlèvement en DBO_5 , un perméat non-toxique, une faible production de boues et un faible temps de rétention hydraulique. Pour rencontrer ces objectifs contradictoires, on doit déterminer les conditions optimales du point de vue technique et opérationnel. Le bioréacteur a été initialement opéré à un long temps de rétention hydraulique (TRH) et un long temps de rétention des boues (TRB). Cette phase était nécessaire afin d'adapter la biomasse à l'effluent et augmenter sa concentration. Par la suite différentes combinaisons de temps de rétention hydraulique et de temps de résidence des boues ont été expérimentés. Des essais à l'échelle laboratoire ont servi de guide pour la sélection des conditions opératoires. La concentration de MES dans le bioréacteur était un facteur prépondérant pour la sélection des conditions opératoires. Celle-ci a une influence déterminante sur l'efficacité de transfert d'oxygène et le flux de perméat, deux éléments importants du coût de la technologie de BRM. On a déterminé que la sélection de long temps de rétention des boues n'était pas avantageuse puisque des temps de résidence plus courts permettaient l'atteinte de niveaux similaires de production de boues. Au niveau de la sélection du temps de rétention hydraulique, les facteurs limitants étaient le niveau de toxicité du perméat et la concentration en MES dans le bioréacteur. On tentait de minimiser ce facteur puisqu'il influence la taille du réacteur et par ricochet le coût en capital associé à l'implantation de la technologie.

4.5.4 Performance du bioréacteur à membranes

Le tableau 4.16 montre les performances typiques de la technologie du BRM à différentes conditions opératoires. Il faut toutefois noter que les valeurs du mois de janvier 1993 ne présentent pas des valeurs à l'état de régime (voir valeurs de MESLM). Un paramètre important de l'opération du bioréacteur à membranes est l'enlèvement de la matière organique. Ce paramètre est habituellement mesuré par l'enlèvement en DBO_5 et en DCO. La technologie du BRM permettait un enlèvement en DCO de 60 à 90% et un enlèvement en DBO_5 de plus de 90%. Le système de BRM se distingue avantageusement des systèmes classiques par sa capacité de traiter adéquatement des charges en DBO_5 atteignant 3 à 5 $\text{kg/m}^3\cdot\text{j}$ et sa faible production de boues ($\approx 0.3 \text{ kg MESLM/kg } \text{DBO}_5 \text{ enlevé}$). Un des paramètres de performance les plus important de la technologie de bioréacteur à membranes est le flux de perméat. Au départ, des systèmes tubulaires ont été utilisés. Par la suite, plusieurs types de systèmes à fibres creuses ont été expérimentés et modifiés pour atteindre l'efficacité et les performances souhaitées du système de séparation. Pour des raisons commerciales évidentes, on ne peut pas présenter les données de performances du systèmes de séparation.

4.5.5 Potentiel du bioréacteur à membranes

La technologie du bioréacteur à membranes est applicable à plusieurs scénarios de traitement. Elle est particulièrement appropriée pour des effluents concentrés. Elle peut être utilisée comme système de traitement standard ou dans des scénarios de décharge nulle (zero discharge). Elle pourrait également servir à augmenter la capacité d'installations existantes.

Le tableau 4.17 présente une comparaison entre la technologie du bioréacteur à membranes et des systèmes conventionnels pour le traitement d'effluents de PCTMB. Les données du bioréacteur sont basées sur des résultats expérimentaux tandis que les données de systèmes classiques sont soit des résultats expérimentaux ou des données de conception. Des performances comparables d'enlèvement en DBO_5 peuvent être obtenues dans des systèmes conventionnels et pour le BRM.

TABLEAU 4.16 Conditions opératoires et performances du BRM

Conditions opératoires et performances	Janvier 1993	Juin 1993	Août 1993
TRH - Temps de rétention hydraulique (jours)	2-5	0,9-1,4	0,8-1,1
TRB - Temps de rétention des boues (jours)	---	19	19
Température du bioréacteur(°C)	29-35	33-35	30-35
MESLM (g/l)	≈ 12	33-39	28-37
Oxygène dissous (mg/l)	1-3	0,4-2	0,5-2
pH	≈ 8	≈ 8	≈ 8
Ratio de nutriments (BOD:N:P)	100: 3,2: 0,6	100: 4: 0,8	100: 4: 0,8
Concentration Phosphore total perméat (mg/l)	0,8-1,3	0,2-0,7	0,1-0,5
Concentration NH ₃ perméat (mg/l)	0,7-1,0	0,8-1,7	0,4-0,8
Enlèvement en DBO ₅ (%)	95-99	75-88	85-93
Charge en DBO ₅ (kg/m ³ *j)	≈ 1	3-5,5	3,2-7,4
Production de boues (kg MESLM/kg DBO ₅ enl.)	0,2-0,3	0,3-0,35	0,3-0,35
Flux de perméat (l/m ² *h)	24-40 (tubulaire)	20-25 (f. creuses)	20-30 (f. creuses)
Ratio F/M	0,05-0,07	0,10-0,15	0,10-0,16
T.U.O. (taux d'utilisation de l'oxygène) (mg/g*hr)	0,4-0,7	0,4-1,0	0,5-0,9

TABLEAU 4.17 Comparaison - BRM versus technologies conventionnelles

Procédé de traitement	BRM mésophile	BRM thermophile	Boues activées	Étangs aérés
Source d'information	unité pilote Tembec	unité bench INRS	valeurs typiques	valeurs typiques
DBO ₅ alim. (mg/l)	2000 - 5000	3000 - 5000	1330 - 1800	≈ 2500
DBO ₅ traitée (mg/l)	50 - 500	300 - 700	> 50	---
% Enlèvement (DBO ₅)	> 90	> 90	89-95	> 90
Enlèvement de toxicité	non-toxique	toxique	non-toxique, toxique	non-toxique
TRH (heures)	24-36	18-24	25-60	216
TRB (jours)	20-50	50	4-20	---
MESLM (mg/l)	20 000 - 30 000	20 000 - 25 000	2500 - 5000	---
ratio F/M (kg DBO/ (kg MESLM * j))	0,10-0,15	0,15-0,25	0,15-0,44	---
Nutriments	100:4:0,8 ou moins	100:4:0,8 ou moins	100:5:1	< 100:4:0,8
Production de boues	0,3 - 0,4	< 0,20	≈ 0.5 - 0,6	---

Par contre, le TRH et le taux de production de boues sont beaucoup plus faibles pour le BRM. Ceci se traduit par des économies au niveau des coûts de capital et d'opération. D'autres avantages d'utilisation du BRM sont: (i) l'absence de matières en suspension dans l'effluent traité; (ii) des besoins d'espace plus faibles.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Les travaux entrepris visaient à évaluer l'applicabilité de la technologie de séparation par membranes pour le traitement des effluents du procédé PCTMB. Les travaux se sont déroulés de la façon suivante: (a) revue de la littérature; (b) caractérisation des effluents; (c) évaluation de l'ultrafiltration seule pour trois types d'effluents; (d) évaluation de la technologie de bioréacteur à membranes.

La caractérisation des effluents de PCTM a permis de déterminer que ces effluents sont un mélange de composés inorganiques et organiques (hydrates de carbone, acides volatiles, lignine, extractibles dont une proportion significative (70% des solides dissous) possède un poids moléculaire inférieur à 1 000.

Des essais à court terme, où le perméat était recyclé, ont permis une première évaluation des membranes. Les membranes offrant les meilleures combinaison flux - % d'enlèvement ont été testées sur une plus longue période. Les essais à court terme ont permis l'obtention de flux maximum entre 150-600 l/m²*h et un maximum d'enlèvement de 70% en COT pour les effluents du lavage interstade. Les membranes I100, P100 et PE1 offraient les meilleures combinaisons flux - % d'enlèvement. La membrane PE1, utilisée pour des essais de concentration, montre une réduction de 44% du flux et de 6% en TOC à un facteur de concentration de 10 par rapport à un facteur de concentration de 1 (recirculation complète du perméat). Les essais avec les effluents de blanchiment ont permis l'obtention de flux maximum entre 600-1000 l/m²*h et un maximum d'enlèvement de 55% en COT. Ici les membranes P100, PE25 et F10 semblaient les plus prometteuses.

En ce qui a trait aux essais effectués avec les filtrats des alimentateurs à bouchon, les éléments suivants ont été modifiés: la procédure utilisée pour les essais, la variété de membranes et systèmes testés. Pour les essais en mode recirculation, l'enlèvement en COT a varié entre 67 et 98% alors que celui des solides dissous a varié entre 62 et 99%. Ces enlèvements sont supérieurs à ce à quoi on pouvait s'attendre selon l'allure de la distribution de poids moléculaire. Les performances de flux lors des essais variaient entre 20 à 190 l/m²*h. Lors de la concentration des effluents, on observait une diminution du flux et une dégradation de la qualité du perméat généré. En passant d'un facteur de concentration de 1 à 5-10, les flux diminuaient de 25 à 55% et l'on observait une augmentation 20% de la concentration de COT et 50% de celle des solides dissous.

Les travaux ont permis de définir des seuils de coupures associés à différentes qualités de perméat requises. En général et comme prévu, plus le seuil de coupure est élevé plus le flux de perméat l'est et plus faible est son pourcentage d'enlèvement. Parmi les résultats attendus, on a pu observer l'importance du niveau de turbulence à la surface des membranes. Pour des niveaux de turbulence élevés, il a été mis en évidence que pour les effluents utilisés l'impact des conditions d'écoulement sur la performance des membranes dépendait de la nature des membranes. En comparant la performance d'une même membrane placée dans des configurations différentes, on constate un gain considérable, en termes de flux, à utiliser des systèmes permettant de hauts niveaux de cisaillement à la surface des membranes.

Les technologies d'ultrafiltration et de nanofiltration utilisées seules permettent de concentrer les composés organiques présents dans les effluents, tout en produisant un perméat réutilisable à l'intérieur de l'usine. Étant donné que ce sont des procédés de séparation, ils doivent être opérés avec d'autres procédés pour l'élimination des contaminants.

La technologie du bioréacteur à membranes nouvellement développée permet d'intégrer l'opération d'un système de séparation à un système de dégradation

biologique. Cette technologie permet de détoxifier complètement les effluents, éliminer les matières en suspension et enlever une bonne partie de la DBO_5 . Cette technologie se distingue des technologies conventionnelles par son habilité à dégrader la matière organique dans un temps plus court et un ratio de production de boues beaucoup plus faible. Ceci se traduit par des économies au niveau des coûts de capital et d'opération. D'autres avantages d'utilisation du BRM sont: (a) l'absence de matières en suspension dans l'effluent traité; (b) des besoins d'espace plus faibles. Ce procédé ouvre la voie à de nouveaux scénarios de décharge nulle à l'effluent et la possibilité d'améliorer la performance d'installations existantes.

Le coût global de l'installation sera le facteur déterminant pour assurer le succès de la technologie. De fait, la clé du succès de ces technologies dans l'avenir va dépendre : (a) de l'habilité des fabricants de membranes à réduire le coût des systèmes et augmenter leur durabilité; (b) du choix des effluents à traiter, (c) du choix d'une combinaison optimale membrane-système-conditions opératoires adaptée à chaque cas.

CHAPITRE VI

BIBLIOGRAPHIE

1. Perona, J.J., Butt, F., Fleming, S.M., Mayr, S.T., Environmental Science and Technology, 1 (12) 991 (1967).
2. Direction Générale des Publications Gouvernementales, "Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers", Gazette Officielle du Québec, 124e année, No 43, Octobre (1992).
3. "Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers", Gazette du Canada Partie II, Vol. 126, no. 11, Mai (1992).
4. Janknecht, S., "Mise en pâte mécanique et chimico-mécanique des pins", Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Décembre (1990).
5. Springer, A.M., Peterson, R.C., Chapter 11 - Environmental Control, "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology", Vol.2, 3è édition, pp. 1177-1355 (1980).
6. Manolescu D., "Environmental Impact", Tech '89, Mechanical Pulping Course, pp. 299-355 (1989).
7. Cornacchio, L.-A., Hall, E.R., "Characteristics of CTMP Wastewaters", Tech '89, Mechanical Pulping Course, ACPP, Montréal, pp. 399-412 (1989).
8. Pichon, M., Meyer, F., Francois, E., "Anaerobic treatment of CTMP wastewater", Proceedings EUCEPA Symposium, Helsinki (1986).
9. Bennett, D. H., Reeser, D., Campbell, A.G., "Pre-Treatment of CTMP effluent by lime to reduce the resin acids, sulfite and toxicity", Proceedings of 1988 Environmental Conference, TAPPI, Charleston, pp.199-204 (1988).
10. Wong, A., "TMP effluents are affected by refining conditions", Pulp & Paper Canada, 81 (3): 45-50 (1980).
11. Malinen, R., Virkola, N.-E., Turunen, E., "Effluent Characterization and Treatment of Chemimechanical Pulping", International Pulping Conference, pp. 267-273 (1985).

12. Wong, A., Breck, D., Constantino, J., "TMP Effluents - A Review", Tappi, 61 (8): 19-22 (1978).
13. Wellisch, M.T., Gnyp, A.W., Bewtra, J.K., St.-Pierre, C., "The BCTMP Process - Identification of its Process Emissions", 1988 TAPPI Environmental Conference Proceedings, pp. 157-164 (1988).
14. Miotti, R., "Distribution of BOD and toxicity in BCTMP plants", 1990 CPPA Spring Conference, Jasper, Alberta, May (1990).
15. Wearing, J.T., Huand, S., Piggott, A., Ouichi, M.D., Wong, A., "New white water management strategies for integrated TMP newsprint mills", International Mechanical Pulping Proceedings, TAPPI, pp. 195-204, (1983).
16. Beaudoin, L., Dessureault, S., Barbe, M., Lavallée, H.-C., "Options de traitement des effluents de mise en pâte thermomécanique et chimico-mécanique", Conférence Technologique Estivale, Pointe-au-Pic, ACPP, pp. 163-178, (1991).
17. Lavallée, H.C., Liu, H.W., Lo, S.N., "Caractérisation des sources internes de pollution et effets des conditions opératoires sur le traitement biologique d'un effluent de PCTM", Prétirés - 77 ième Congrès Annuel ACPP, Montréal, pp. A95-A102., Janvier (1991).
18. Wilson, R.W., Frenette, E.G., Schneider, E., "Anaerobic/Aerobic treatment of CTMP and NSSC wastewater", 1988 TAPPI Environmental Conference, pp. 315-325, (1988).
19. BIOPAQ Lavallin, "BIOPAQ-Anaerobic Process Wastewater Treatment", Document Technique, (1991).
20. Welander T., "An anaerobic process for treatment of CTMP effluent", Water Science & Technology, 20 (1): 143-147 (1988).
21. Chagnon, F., "Anaerobic treatment of effluent: principles, applications and case study", Environmental Protection and Pollution Control Conference, ACPP, Montréal, Canada, (1990).
22. Communication Personnelle, D. Landry, Infilco Degrémont, Montréal, (1991).
23. Communication Personnelle, M. Patry, Consultants Beak, Montréal, (1991).
24. Wilson, R.W., Frenette, E.G., Schneider, E., "Anaerobic/Aerobic Treatment of CTMP and NSSC Wastewater", 1988 TAPPI Environmental Conference, pp. 315-325 (1988).

25. Bennett, D.H., "Pre-treatment of CTMP effluent by lime to reduce resin acids, sulfite and toxicity", 1988 TAPPI Environmental Conference, pp. 199-207 (1988).
26. Kindh, T., Andersson, R., "Treatment of CTMP wastewater by chemical flocculation and flotation", Proc. SPCI -87 part II, pp. 1013-1025 (1987).
27. Beaudoin, L., Lavallée, H.-C., Buisson, H., Zaidi, A., Barbe, M., "L'ultrafiltration: technologie environnementale de l'avenir", Conférence technologique estivale, ACPP, Pointe-au-Pic, (1992).
28. HPD, "Freeze crystallisation for pulp mill effluent treatment", Document Technique, HPD Inc, Illinois (USA), (1990).
29. Stevenson, S., "With a zero effluent mill Millar Western will meet the stringent Saskatchewan standards", Pulp & Paper Canada, 91 (4):16-18, (1990).
30. Reis, R., "New developments with Millar Western's aspen alkaline peroxide pulp (BCTMP)", PPI preprints, 7th International Market Pulp Symposium, Mai (1990).
31. Cartwright, P.E., "Zero discharge/ water reuse - the opportunities for membranes technologies in pollution control", Desalination, 83, 225-241, (1991).
32. Maurel, A., "Osmose inverse et ultrafiltration - Considérations théoriques", Techniques de l'ingénieur - traité Génie et procédés chimiques, J 2790, (1988).
33. Jönsson, A.-S., Trägårdh, G., "Ultrafiltration applications", Desalination, 77, 135-179, (1990).
34. Eykamp, W., "Ultrafiltration", Chapitre 7, Membrane Séparation Systems, ntis, Washington, Avril (1990).
35. Osmonics, "Operation of process evaluation systems: questions and answers", Engineering memo #18, Osmonics, Septembre (1978).
36. Filmtec, "Filmtec membranes", Technical bulletin, Filmtec, (1992).
37. Stengaard, F., "Characteristics and performance of new types of ultrafiltration membranes with chemically modified surfaces", Desalination, 70, 207-224, (1988).
38. Trägårdh, G., "Membrane cleaning", Desalination, 71, 325-335, (1989).

39. Hazlett, J.D., "Commercial membrane performance evaluation", Proceedings - 2nd International Conference on Séparation Science and Technology, (1989).
40. Trägårdh, G, Olund, K, Desalination, 58, pp. 187 (1986).
41. Shock, G., Proceedings - Symposium on Advances Reverse Osmosis and Ultrafiltration, pp 199-213, Toronto, June (1988).
42. Jonsson, G., Johansen, P., "Selectivity of ultrafiltration membranes: influence of fouling and cleaning conditions", Proceeding of the Vth World Filtration Congress, Nice, France, June (1990).
43. Desal, "UF process considerations", bulletin E-8, Escondido (CA), USA, June (1990).
44. Takanado, S., "Treatment of highly fouling waste waters with tubular membrane system", AIChE '83 Annual Meeting - Symposium on membrane processes for water reuse and material recovery, Novembre (1983).
45. Zaidi, A., Buisson, H., Sourirajan, S., "Ultrafiltration in the concentration of toxic organics from selected pulp and paper effluents", Proceedings of the 1991 TAPPI Environmental Conference, San Antonio, TX, pp. 453-468, Avril (1991).
46. Eadie, D., Fyles, T., "Membrane séparation process", Brevet américain no. 4 995 983, Février (1991).
47. Communication Personnelle, J. Betts, ABB-Flakt, Ottawa, (1991).
48. Communication Personnelle, H. Buisson, Wastewater Technology Center, Burlington, (1992).
49. Wagner, J., Xing, X., "Ultrafiltration and reverse osmosis for treatment of spent sulfite liquor with the objective to reduce the pollution of a river and recover valuable by-products", Proceedings of the 1989 TAPPI Environmental Conference, pp. 89-93., (1989).
50. Kirkman, A.G., "Kraft lignin recovery by ultrafiltration: economic feasibility and impact on the kraft recovery system", Tappi, 69 (5): 110-114, (1986).
51. Woerner, D., McCarthy, J., "Ultrafiltration of pulp mill liquors", Tappi, 70 (3): 126-129, (1987).
52. Hill, M., Fricke A., "Ultrafiltration on a kraft black liquor", Tappi, 67 (6): 100-103, (1984).

53. Hill, M., "Effects of ultrafiltration on the properties of kraft black liquor", AIChE Meeting, Boston, Preprint no. 67D, 22 pages, (1986).
54. Hill, M., "Ultrafiltration of kraft black liquor", Final Report - Phase II (work performed under contract for US Department of Energy), University of Maine, (1988).
55. Kringstad, K., Lindström, K., "Spent liquors from pulp bleaching", *Env. Sci. Technol.*, 18: 236A-248A, (1984).
56. Okamoto, H., Mizuhara, M., "Treatment of paper-plant wastewater by ultrafiltration: a case history", *ACS Symposium Series*: 281: 273-280, (1985).
57. Uhlin, K., Wannstrom, S., "Ultrafiltration of bleaching effluent - results from the tests at Husum's Kraft mill", Slutrapport 1990-06, MoDoCellKraft AB, Husum, Suède, (1990).
58. Zaidi, A., Buisson, H., "Ultra- and nano-filtration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry", IAWPRC International Membrane Conference, Johannesburg, SA, Mars (1992).
59. Bemberis, I., "Membrane sewage treatment system - potential for complete wastewater treatment", Conference of the American Society of Agricultural Engineers, Chicago, USA, (1971).
60. MITI, "Aqua-Renaissance '90 Project - development of composite methane production equipment incorporating high performance membrane separation", (1991).
61. Ross, W.R., "Application of ultrafiltration membranes for solid/liquid separation in anaerobic digestion systems: the ADUF process", *Water SA*, Vol. 16, No. 2, Avril (1990).
62. Peters, T., Pedersan, F., "Memcor cross-flow microfiltration with gas-backwashing design and different applications for a new technical concept", *Proceedings - Fifth World Filtration Congress*, (1991).
63. Ohnishi, M., "Performance of activated sludge filtration by rotary disk type UF module", *Proceedings of ICOM 1990*, pp 1103-1105, (1990).
64. Yamamoto, K., "Direct solid-liquid separation using hollow fibre membrane in an activated sludge tank", *Water Science Technology*, Vol. 21, pp.43-54, (1989).

65. Alison-Onysko, K., "Dechlorination of segregated bleach kraft mill effluent with an anerobic membrane bioreactor", Mémoire de maîtrise, Université McMaster, Juin (1992).
66. Hare, R.W., "Membrane enhanced biological treatment of oily wastewater", Proceedings of the 1990 WPCF Conference, Washington DC, (1990).
67. Beaudoin, L., Martineau, D., Rocray, J., Smith, B., Carrière, J., Mourato, D., "Membrane bioreactor: A new alternative", Prétirés - Conférence sur l'environnement 1993, ACPP, Thunder Bay, Octobre (1993).
68. ACPP, "Méthodes Standard", Association Canadienne des pâtes et papiers, Montréal, Québec, (1991).
69. AWWA, "Standard methods for the examination of water and wastewater, 17ième édition, American Water Works Association, Washington (DC), (1989).
70. Shimadzu, "TOC-5050 Operation manual", (1990).
71. "Carbohydrate determination", A Practical Handbook of Seawater Analysis, pp. 173-174, (1971).
72. TAPPI, "Acid-insoluble lignin in wood and pulp", T222 om-88, Tappi Test Methods, (1994).
73. WTC, "Protocol for determination of soluble lignin", (1986).
74. Carle, "Model 211 instruction manual", Carle, (1980).
75. Tweddle, T, Striez, C., "Equipment and procedures for testing small coupon samples of RO and UF membranes II", Rapport no C-1192-90S, Conseil national de recherches Canada, (1990).
76. ABB-Flakt, "CR-250 manual", Instruction manual, Flakt, Ottawa, (1989).
77. Miedema, W., "Analysis of membrane performance in the treatment of Kraft mill effluents", Coop Work Report, University of Guelph, (1991).
78. "VSEP Series L - Operations manual", New Logic - Document technique, (1991).
79. Bouchard, C., Lebrun, R., "Séparation par membranes", Notes de cours, Ecole Polytechnique & Institut de Recherche en Biotechnologie, (1988).
80. Consep, "Consep 300 - Operation manual", Consep, (1988).

81. Beaudoin, L., Lavallée, H.-C., Buisson, H., Zaidi, A., Barbe, M., "Treatment of selected CTMP and BCTMP effluents by ultrafiltration", Proceedings of the 1991 TAPPI Environmental Conference, (1991).
82. Sierka, R., "An evaluation of membrane treatment of a sulfite mill wastewater", Proceedings of the 1991 TAPPI Environmental Conference, (1991).
83. Beaudoin, L., Dessureault, S., Barbe, M., Lavallée, H.-C., "Treatment alternatives of refiner mechanical and chemi-mechanical pulp mill effluents", *prétirés*, 77e Congrès annuel - ACPP, Montréal, Janvier (1990).