

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

**PAR
MARTIN GIRARD**

**TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE L'INDUSTRIE
DU DÉSENCRAGE PAR PROCÉDÉS MEMBRANAIRES**

AVRIL 1997

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

Il est évident qu'un projet de cette envergure n'aurait pu être réalisé sans le support soutenu de mes proches et, bien entendu, sans leur belle compréhension; je les remercie profondément.

J'aimerais remercier le directeur et le co-directeur de ce mémoire, le Dr. Rémi Lebrun et le Dr. H-Claude Lavallée, pour l'expertise technique qu'ils y ont apportée d'après leur champ de spécialité respectif.

Je voudrais également souligner la participation du Centre d'excellence en pâtes et papiers (PAPRICAN) qui m'a fourni une bourse substantielle pour réaliser ce mémoire.

Finalement, je tiens à remercier le Centre de Recherche en Pâtes et Papiers (équipe de Diane Dextraze) et le laboratoire de génie chimique de l'UQTR (équipe de Serge Deblois) pour le soutien logistique.

RÉSUMÉ

L'utilisation intensive des forêts, due à une mauvaise gestion, et les effets néfastes de l'épidémie de la tordeuse d'épinette font en sorte que la ressource naturelle qu'est le bois devient de moins en moins disponible. Le recyclage des fibres secondaires est alors apparu comme un outil permettant d'accroître la production québécoise des papetières, sans toutefois hypothéquer la forêt. Depuis peu (1995), de nouvelles normes environnementales sont en vigueur au niveau des effluents de l'industrie papetière. Le projet consiste donc à évaluer l'application des techniques membranaires comme outil de traitement des effluents, qui proviennent du procédé de désencrage. Ces techniques, ayant comme force motrice la pression, sont basées sur le transfert partiel d'un mélange à travers une membrane qui s'oppose au passage d'un ou plusieurs solutés. Selon la structure et la nature de la membrane, deux courants sont générés, le perméat et le concentrat. L'objectif principal de ce projet consiste à évaluer l'application des techniques de séparation par membranes duquel découle quatre sous-objectifs: 1) l'obtention d'un perméat de qualité pouvant être réutilisé dans le procédé de désencrage, 2) la satisfaction aux nouvelles normes environnementales en ce qui a trait à la qualité du perméat, 3) la minimisation du volume de concentrat, 4) la modélisation et la conception d'un procédé membranaire. Pour évaluer l'impact des procédés membranaires sur l'environnement, une classification des éléments a été effectuée. Pour ce faire, des méthodes d'analyse ont été choisies: l'analyse par spectrophotométrie UV-visible, la conductivité, la demande biochimique en oxygène (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote total (NTK-N), le phosphore total et la mesure des matières en suspension (MES). Les membranes ont été caractérisées avec un soluté de référence et avec l'effluent réel à l'aide d'un banc d'essai conçu pour utiliser un minimum de fluide, tout en effectuant un balayage continu à la surface de chaque membrane. Des essais à l'échelle pilote, pour différentes conditions d'opération, ont été réalisés afin d'étudier les effets combinés des phénomènes présents causés par le module et la membrane choisie. Un fichier a été bâti sur le chiffrier électronique Excell 5,0 afin de réaliser les objectifs fixés pour ce projet. L'analyse des paramètres environnementaux montre que les perméats récoltés rencontrent les critères du ministère de l'environnement et de la faune (MEF). En effet, l'allocation pour l'usine de désencrage, lors des essais de séparation par membranes, équivalait à 207 mg/l (DBO_5) et

à 331 mg/l (MES), tandis que les concentrations maximales obtenues dans le courant de perméation étaient, respectivement, de 40 mg/l et de 0 mg/l en ce qui a trait aux mêmes paramètres respectifs. Quelques essais de nettoyage ont été réalisés, et la procédure utilisant de l'hydroxyde de sodium combiné à de l'hypochlorite de sodium a présenté les meilleurs résultats. Le débit de perméation de part la perméabilité intrinsèque a été recouvré. Par contre, l'efficacité de séparation intrinsèque a diminué entraînant, par le fait même, une diminution de la qualité du perméat. Une modélisation, basée sur la teneur en sels dissous dans l'effluent de désencrage, a permis de réaliser la conception d'un système membranaire traitant un peu plus de 2000 m³ d'eau usée quotidiennement, et permettant de récupérer près de 80 % de ce débit à des fins de recyclage.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ.....	ii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS.....	x
CHAPITRE I INTRODUCTION	1
1.1 Problématique du sujet	2
1.2 Objectifs du mémoire	4
1.3 Historique des membranes.....	4
CHAPITRE II LE PROCÉDÉ DE DÉSENCRAGE	6
2.1 Le mécanisme du désencrage	6
2.1.1 La mise en pâte.....	7
2.1.1.1 L'hydroxyde de sodium (NaOH)	7
2.1.1.2 Le silicate de sodium (Na ₂ SiO ₃)	9
2.1.1.3 Le peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	9
2.1.1.4 Les surfactants.....	10
2.1.1.5 Les agents séquestrants (DTPA)	10
2.1.1.6 Les acides gras et le chlorure de calcium	10
2.1.2 Produits chimiques de blanchiment.....	11
2.1.2.1 Le peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	11
2.1.2.2 Le chlore (Cl ₂) et l'hypochlorite de sodium (NaOCl).....	11
2.1.2.3 L'hydrosulfite de sodium (Na ₂ S ₂ O ₄).....	11
2.2 Équipements utilisés dans le procédé de désencrage.....	11
2.2.1 Le procédé de flottation	12

2.2.2 La technique de lavage	14
2.2.3 Le procédé de tamisage.....	14
CHAPITRE III LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES.....	16
3.1 Les techniques séparatives	16
3.2 Caractérisation des membranes, des modules et des vaisseaux.....	16
3.3 Relations thermodynamiques	18
3.4 Les substances polaires.....	21
3.5 Pression osmotique	22
3.6 Les forces de surface et d'interface	25
3.6.1 Forces intermoléculaires et interatomiques.....	25
3.6.2 Forces de surface et d'interface au niveau de la membrane	26
3.6.3 Forces de surface et d'interface dans le milieu poreux	27
3.7 Les variables opératoires	29
3.7.1 Étude des écoulements	31
3.7.1.1 Écoulement dans un pore cylindrique.....	32
3.7.1.2 Écoulement d'une solution.....	38
3.7.1.3 Écoulement tangentiel à la surface de la membrane	40
3.7.1.4 Étude de la couche limite concentrée (CLC) et de la couche de colmatage	40
3.7.1.4.1 Développement.....	40
3.7.1.4.2 Détermination de la perméabilité intrinsèque d'un colmatage.....	41
3.7.1.4.3 Calcul de k par la méthode de la pression osmotique.....	42
CHAPITRE IV MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES.....	43
4.1 Description du banc de laboratoire	44
4.1.1 Description des membranes du banc de laboratoire	45
4.2 Description du système pilote.....	46
4.2.1 Description de la membrane pilote	47
4.3 Localisation de l'affluent échantillonné à l'usine Désencrage C.M.D.....	48
4.4 Méthodes d'analyse.....	49
4.4.1 Paramètres environnementaux.....	49
4.4.2 Sondes de conductivité.....	50

4.4.3 Analyse par spectrophotométrie UV-visible	50
CHAPITRE V RÉSULTATS ET DISCUSSION	52
5.1 Expériences sur le banc de laboratoire.....	52
5.1.1 Caractérisation des membranes.....	52
5.1.1.1 Détermination de la perméabilité intrinsèque.....	52
5.1.1.2 Détermination du coefficient de transfert de masse.....	53
5.1.1.3 Récapitulation des caractéristiques des membranes expérimentées.....	56
5.1.2 Séparation de l'effluent.....	58
5.1.3 Choix de la membrane pour la poursuite de l'expérimentation sur système pilote.....	59
5.1.3.1 Réduction de la pollution.....	64
5.1.3.2 Performance des membranes selon des critères intrinsèques	67
5.2 Expérience sur système pilote	70
5.2.1 Caractérisation de la membrane	70
5.2.1.1 Détermination de la perméabilité intrinsèque.....	70
5.2.1.2 Détermination du coefficient de transfert de masse.....	71
5.2.2 Séparation de l'effluent.....	73
5.2.3 Les normes environnementales sur les rejets liquides papetiers.....	76
5.2.4 Nettoyage de la membrane pilote.....	77
5.2.4.1 Procédure de nettoyage à l'aide de l'ultrasil-10.....	78
5.2.4.2 Procédure de nettoyage à l'aide de NaOH et de NaOCl	79
CHAPITRE VI CONCEPTION	81
6.1 Prétraitement.....	81
6.1.1 Les matières en suspension (MES)	82
6.1.2 Les colloïdes.....	82
6.1.3 Les oxydes de métal	82
6.1.4 Les substances organiques.....	83
6.1.5 Les substances inorganiques	83
6.1.6 Les substances biologiques.....	83
6.1.7 Prétraitements limitant la dégradation des membranes polymériques	84

	vii
6.1.8 Indices pour préfiltrer la solution de désencrage	84
6.2 Conception des membranes.....	85
6.3 Conception des modules	86
6.3.1 Mécanique	86
6.3.2 Hydrodynamique	87
6.3.3 Économique	87
6.4 Modélisation mathématique d'un procédé de nanofiltration.....	88
6.4.1 Erreur expérimentale.....	91
6.4.2 Discussion sur l'écart entre le modèle et les résultats expérimentaux obtenus sur le pilote	91
6.4.3 Passage d'un module à un ensemble de six modules en série	92
6.4.4 Système membranaire de nanofiltration à l'échelle industrielle.....	93
 CHAPITRE VII CONCLUSION	 97
CHAPITRE VIII BIBLIOGRAPHIE.....	99
ANNEXE	102

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Caractérisation des contaminants selon la dimension et la masse volumique	6
2.2	Dimension des particules d'encre versus la technique d'impression.....	12
3.1	Approches pour soutirer divers contaminants d'un effluent.....	17
3.2	Matériaux qui composent les membranes	18
3.3	Énergie de liaison selon le type de force	26
3.4	Les variables opératoires.....	30
4.1	Moyennes des caractéristiques de l'affluent du traitement secondaire de l'usine Désencrage C.M.D. Inc.	48
5.1	Perméabilité intrinsèque de chaque coupon membranaire.....	54
5.2	Coefficient de transfert de masse moyen, et facteur moyen de séparation global et intrinsèque	55
5.3	Séparation de l'eau salée	56
5.4	Caractérisation de l'affluent utilisé pour les essais sur le banc de laboratoire (juin 93).....	64
5.5	Caractéristiques moyennes des courants de perméats provenant du banc de laboratoire (juin 93)	65
5.6	Facteurs moyens moyens de séparation globaux obtenus à l'aide du banc de laboratoire	66
5.7	Coefficients moyens de transfert de masse calculés pour les coupons	70
5.8	Caractérisation de la membrane pilote avec de l'eau salée.....	73
5.9	Résultats des essais sur système pilote avec l'effluent	74
5.10	Efficacité moyenne d'enlèvement de certains contaminants.....	75
5.11	Moyennes des qualités des courants créés lors des essais pilotes.....	76
5.12	Allocation de rejets pour l'usine lors des essais sur pilote	77
5.13	Évolution de la membrane durant les essais de nettoyage.....	78
6.1	Outils permettant de limiter le passage de certains contaminants	82

LISTE DES FIGURES

2.1	Procédé typique de désencrage	8
3.1	Phénomène osmotique	23
3.2	Schématisation d'un pore et des différentes surfaces	28
3.3	Schématisation des variables opératoires	30
3.4	Filtration conventionnelle	31
3.5	Élément cylindrique représentant un pore de membrane	33
3.6	Les modes de transfert dans le pore	34
3.7	Les conditions limites d'intégration	36
3.8	Principe des procédés membranaires	40
3.9	Profil de concentration dans le canal d'écoulement	41
4.1	Schéma du banc de laboratoire	45
4.2	Schéma du système pilote à haute vitesse de recirculation	46
4.3	Diagramme d'écoulement à l'usine Désencrage C.M.D. Inc.	49
4.4	Courbe d'étalonnage d'une sonde de conductivité	50
4.5	Courbe d'étalonnage concernant la lignine soluble	51
5.1	Influence de la pression sur la perméabilité intrinsèque	54
5.2	Efficacité de séparation en fonction de la pression transmembranaire	57
5.3	Facteur de séparation intrinsèque versus la pression transmembranaire	57
5.4	Débit de perméation en fonction de la pression transmembranaire	57
5.5	Débit, et concentration selon la conductivité et le spectro.(UV) de chaque courant de perméat dans le temps, pour les 3 membranes FT-40	60
5.6	Débit, et concentration selon la conductivité et le spectro.(UV) de chaque courant de perméat dans le temps, pour les 3 membranes UF-10.....	61
5.7	Débit, et concentration selon la conductivité et le spectro.(UV) de chaque courant de perméat dans le temps, pour les 3 membranes SORAN.....	62
5.8	Débit moyen, et facteur de séparation global moyen selon la conductivité et le spectro. (UV) en fonction de la pression, pour les membranes UF-10, FT-40 et SORAN	63
5.9	Flux moyen de perméation à l'eau pure pour chaque groupe de membranes	69
5.10	Facteurs de séparation intrinsèque des membranes en fonction de la nature de l'alimentation et de la pression d'opération.....	69
5.11	Fluctuation de la perméabilité intrinsèque	72
5.12	Effet de la pression sur le débit de perméation	72
6.1	Représentation schématique du modèle mathématique	90
6.2	Assemblage de 6 modules en séries	94
6.3	Système membranaire à l'échelle industrielle	96

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

a, b	coefficients de friction
A _{ep}	perméabilité à l'eau pure ($m^2.s/kg$)
A _i	perméabilité intrinsèque (m)
C _{A1}	concentration de l'alimentation (kg/m^3)
C _{A2}	concentration à la surface de la membrane (kg/m^3)
C _{A3}	concentration du perméat (kg/m^3)
C _b	concentration dans le module (kg/m^3)
C _{mi}	concentration à l'entrée du module (kg/m^3)
C _{mo}	concentration à la sortie du module (kg/m^3)
C _{so}	concentration du concentrat (kg/m^3)
d _H	diamètre hydraulique (m)
D _{AM}	coefficient de diffusion (m^2/s)
éd.	édition
et al.	utilisé lorsqu'il y a plus de 2 auteurs dans un ouvrage
f	facteur global de séparation
f'	facteur de séparation intrinsèque
k	coefficient de transfert de masse (m/s)
L _p	longueur d'un pore (m)
n	nombre de pores par m^2 de membrane
no, nos	numéro, numéros
p.	page
P _{mi}	pression à l'entrée du module (Pa)
P _{mo}	pression à la sortie du module (Pa)
Q _{so}	débit du concentrat (m^3/s)
Q _{effl}	débit d'alimentation (m^3/s)
Q _{mi}	débit à l'entrée du module (m^3/s)
Q _{mo}	débit à la sortie du module (m^3/s)
Q _p	débit de perméation (m^3/s)
Q _{rec}	débit de recirculation (m^3/s)
R _A	rayon d'une molécule d'un soluté (m)

R_B	rayon d'une molécule de solvant (m)
R_e	nombre de Reynolds
Rec	taux de récupération (%)
Sm	surface de membrane effective (m^2)
T	température ($^{\circ}C$)
vol.	volume
$\Delta\pi$	différence de pression osmotique (Pa)
ΔP	perte de charge (Pa)
ΔP_m	différence de pression transmembranaire (Pa)
K	paramètre d'intéraction
μ	viscosité (Pa.s)
ρ	masse volumique (kg/m^3)

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Il fut un temps où les humains croyaient que les ressources naturelles étaient inépuisables, que les produits de la terre, l'eau et l'air ne pouvaient souffrir de la pollution qui sans cesse décuplait. Ceux-ci ont toutefois reconnu qu'ils avaient atteint les limites de tolérance de notre planète. Le réchauffement de la terre, les pluies acides, l'acidification de nos lacs et la coupe à blanc de nos forêts ont occasionné l'émergence de groupes environnementaux et ont soulevé l'urgence de prendre des moyens d'action pour faire comprendre à la société le danger d'une constante passivité dans ce domaine. Aujourd'hui, la population est sévère et inflexible face aux grands pollueurs. Les industriels et pour cause, deviennent eux aussi de plus en plus sensibles à ce phénomène social. Les papetières n'y échappent pas non plus. Aux cours des 15 dernières années, le portrait forestier du Québec a passablement changé. La matière ligneuse qui abondait au milieu des années 1970 n'est plus aussi présente maintenant. L'utilisation intensive due à une mauvaise gestion et les effets néfastes de l'épidémie de la tordeuse d'épinette font en sorte que la ressource naturelle est de moins en moins disponible. Le recyclage des fibres secondaires est alors apparu comme un outil permettant d'accroître la production québécoise des papetières, sans toutefois hypothéquer la forêt. Pour ces raisons, mais aussi suite à une hausse de la demande en papiers recyclés par les consommateurs, ainsi que pour des raisons économiques, l'industrie des pâtes et papiers a accru sa capacité d'utilisation de fibres secondaires en insérant de plus en plus de fibres recyclées ou désencrées, selon le cas, dans la fabrication de plusieurs de ces produits commercialisés dans le monde. De 1990 à 1993, la consommation de vieux papiers pour la production de nouveaux papiers et cartons a pratiquement doublé, passant de 1,8 million à 3,5 millions de tonnes (1). En 1993, l'industrie canadienne des pâtes et papiers investissait 410 millions de dollars pour des systèmes de traitement des effluents et des émissions atmosphériques pour différents types d'usine (1). Près de 1,3 milliard de dollars additionnels seront somme toute dépensés en 1994 et 1995 dans cette même ligne de pensée (1). Il va sans dire que l'industrie a donné un coup de barre important dans la direction de la protection des ressources et de l'environnement.

1.1 Problématique du sujet

Les fabriques de pâtes et papiers sont reconnues comme étant de grandes consommatrices d'eau dans leurs procédés de fabrication, et l'industrie du désenclage en utilise parfois une plus grande quantité due aux étapes de lavage et de flottation (2); il en résulte alors une génération importante de rejets liquides. À ce jour, quelques efforts ont montré qu'il était possible de réutiliser une certaine quantité des eaux de procédé en les traitant adéquatement à l'aide d'équipements tels: des décanteurs, des cellules de flottation et des filtres à disques. Les industries devront se tourner vers des équipements beaucoup plus élaborés pour espérer atteindre graduellement la fermeture des circuits d'eaux d'ici une dizaine d'années. Auparavant, les industries du désenclage étaient alimentées par des ressources présélectionnées qui correspondaient à leurs besoins, c'est-à-dire des matières premières pouvant être traitées par leurs équipements à l'intérieur même de leurs limites et de leurs capacités. Aujourd'hui, dû à la fois à la demande grandissante de produits fabriqués contenant en partie des fibres recyclées et à la forte exportation du papier et du carton, les compagnies canadiennes font face à un manque de vieux papiers correspondant à leurs critères de sélection; citons par exemple: les revues, les photocopies, les annuaires téléphoniques, les mélanges de toutes sortes de vieux papiers (Mixed Office Waste ou MOW). Aussi, une nouvelle sorte d'encre d'impression (surtout pour le papier journal) est apparue sur le marché américain depuis quelques années pour des raisons de flexibilité lors de l'impression. Il s'agit des encres flexographiques à base d'eau, plutôt qu'à base d'huile, utilisées à l'aide de la technique d'impression typographique. Ce type d'encre contient moins de polymères et s'émette en petites particules hydrophiles de 0,2 à 1 µm lors de la mise en pâte (3). Cela occasionne un problème lors du désenclage, car selon Vidotti, Johnson et Thompson (4), la probabilité de collision des particules d'encre avec les bulles d'air dans la cellule de flottation dépend de la dimension, de la forme et de la masse volumique de ces particules et, comme elles sont minimes, l'efficacité d'enlèvement en est limitée (5). Ferguson (6) mentionne qu'il est impossible de récupérer les particules d'encre inférieures à 1 µm et que cela affecte la blancheur de la pâte étant donné leur accumulation dans le circuit d'eau blanche. Toutefois, ceci n'est pas un problème pour les électrotechnologies membranaires, car elles couvrent une large gamme de dimensions (quelques Angströms à une centaine de microns). Un autre inconvénient relié à l'emploi de fibres secondaires est la colle (résine). Ce contaminant encrasse les machines à papier lorsqu'elle précipite sur l'équipement, il en résulte un colmatage des feutres, des bris au niveau de la calandre et des presses. Donc, la toile s'obstrue, la pâte s'égoutte difficilement par endroit et, par le fait même, la feuille produite présente des points moins

opaques (dilution de la pâte). Les électrotechnologies membranaires permettent une séparation des eaux de procédé d'avec les colles; il suffirait par exemple de les concentrer suffisamment pour pouvoir en disposer par combustion. La forte pollution des rejets liquides générée par le désencrage constitue un autre problème. Si la population est enthousiaste à l'idée de récupérer et de recycler les vieux papiers, elle demeure toutefois vigilante lorsqu'il s'agit du contenu des effluents rejetés aux cours d'eau ou des résidus déposés dans les sites d'enfouissement. Le facteur environnemental est donc primordial aux yeux de la population et c'est un défi de taille à relever pour les papetiers.

Par ce mémoire, il sera démontré que les procédés de séparation par membranes sont des outils de traitement et de recyclage extrêmement efficaces. Ces procédés, ayant comme force motrice la pression, sont fondés sur le transfert partiel d'un mélange à travers une membrane qui s'oppose au passage d'un ou de plusieurs solutés. Deux courants sont créés lors du passage de l'alimentation sur la membrane: il y a le perméat et le concentrat. Si l'on désire une boue à valeur énergétique, le courant de concentrat est celui sur lequel l'attention sera portée. Par contre, si on doit rencontrer les normes environnementales ou recycler une certaine partie de la solution alimentée, le perméat sera tout indiqué. Contrairement à la technique de lavage et à la technique de flottation, aucun produit chimique n'est nécessaire pour effectuer la séparation, ce qui représente un avantage certain. Présentement, selon la recherche bibliographique effectuée pour ce mémoire, aucun procédé de séparation par membranes n'est en fonction dans l'industrie du désencrage. Nous n'avons trouvé que deux articles; le premier, traitant d'essais réalisés en ultrafiltration et qui démontrait la possibilité d'enlever les encres flexographiques (7) et l'autre, étudiant la possibilité que la microfiltration et l'ultrafiltration seraient des moyens permettant de clarifier les effluents de l'étape de lavage d'un procédé contenant des encres flexographiques et à base d'huile (8). Ce mémoire démontrera la faisabilité de traiter (par procédés membranaires) l'eau provenant du traitement primaire afin de l'amener à un niveau de qualité permettant le recyclage du perméat dans le procédé du désencrage, mais aussi tentera d'accorder la qualité du perméat aux objectifs des nouvelles normes environnementales.

1.2 Objectifs du mémoire

L'objectif principal de ce projet consiste à évaluer l'application des techniques de séparation par membranes comme outil de traitement des effluents provenant du procédé

de l'industrie du désencrage. Quatre sous-objectifs en découlent: 1) l'obtention d'un perméat de qualité pouvant être réutilisé dans le procédé de désencrage, 2) la satisfaction des nouvelles normes environnementales prévues pour 1995 en ce qui a trait à la qualité du perméat, 3) la minimisation du volume de concentrat, 4) la modélisation et la conception d'un procédé membranaire (ingénierie des membranes).

Afin d'évaluer les performances des procédés membranaires sur le traitement des eaux de désencrage, un certain nombre de méthodes de référence ont été retenues. Pour ce faire, les méthodes d'analyse et les paramètres suivants ont été choisis: l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible, la conductivité, la DBO₅, la DCO, la NTK-N, le phosphore total et la mesure des matières solides en suspension (MES).

Les membranes ont été caractérisées avec un soluté de référence et avec l'effluent industriel à l'aide d'un banc d'essai conçu pour utiliser un minimum de solution, tout en favorisant l'écoulement tangentiel à la surface de chaque membrane. Des essais à l'échelle pilote, pour différentes conditions d'opération, ont été réalisés afin d'étudier les effets combinés des phénomènes présents causés par le module et à la membrane choisie.

1.3 Historique des membranes

Ce n'est pas d'hier que le sol sert de membrane naturelle à l'eau. Cependant, la première analyse des phénomènes provoqués par les membranes ne fut pas réalisée avant le XVIII^e siècle. P.La Hire (1640-1718) note que la vessie de porc est plus perméable à l'eau qu'à l'alcool. Le physicien A.Nollet (1700-1770) mit en lumière la pression osmotique. Il découvrit l'existence de forces de part et d'autre d'un morceau de vessie de porc qui servit à séparer une solution aqueuse (9). R.Dutrochet (1776-1847) étudie l'influence de la pression osmotique dans les processus biologiques. Le chimiste T. Graham (1805-1869) enrichit des mélanges d'oxygène et d'azote avec des membranes, après avoir différencié des cristalloïdes et des colloïdes. J.Traube (1826-1894) fabrique des membranes artificielles en précipitant du ferro-cyanure de cuivre dans de la céramique. A.Fick (1829-1929) étudie la diffusion après avoir coulé les premières membranes de nitrocellulose à l'aide d'une solution d'éther. Ces membranes sont utilisées, entre autres, par J.Van't Hoff (1852-1911) et en 1877, établit les lois sur les solutions diluées. Le chimiste français L.Pasteur (1822-1895) utilise des membranes dans ses travaux sur la

biologie. Le prix Nobel 1920, W.Nernst (1864-1941), définit en 1890 le système membraneux. En 1907, H.Bechold prouve l'importance du mode de confection des membranes. De 1924 à 1926, R.Collander montre que la perméabilité des membranes poreuses dépend de la masse molaire des solutés non électrolytiques. Les principes de base de l'électrochimie des membranes sont définis par les articles de F.Haber (1868-1934), de A.Bethe en 1909 et de T.Thoropoff datés de 1915.

Après la guerre 1939-1945, commence le développement industriel des membranes. Au début des années 1950, C.E Reid étudie l'osmose inverse. Vers la fin de cette décennie, Loeb et Sourirajan fabriquent la première membrane en acétate de cellulose asymétrique. Sourirajan interpréta, pour ce faire, la loi d'excès de soluté de Gibbs. À la fin des années 1960, la recherche s'intensifie du côté des polyamides comme matériaux de remplacement. Aux États-Unis, les modules de type spiralé et de type fibres creuses apparaissent vers les années 1970. À la fin de cette décennie et au début des années 1980, les membranes composites, puis inorganiques, voient le jour. De 1982-1987 les Japonais investissent dans un programme national de recherche sur les membranes.

CHAPITRE II

LE PROCÉDÉ DE DÉSENCRAGE

2.1 Mécanisme du désencrage

La conception et l'opération d'un procédé de désencrage impliquent deux difficultés: premièrement, détacher l'encre des fibres cellulaires secondaires et l'éliminer de la suspension afin d'amener la blancheur au niveau de qualité désirée, et deuxièmement, extraire les débris (trombones, agrafes, plastiques, etc. de la pâte recyclée). Merriman (10) a dressé une liste des divers contaminants se retrouvant dans la pâte formée au trituateur. Ceux-ci y sont caractérisés par leur masse volumique et leur taille et sont présentés au tableau 2.1.

TABLEAU 2.1 Caractérisations des contaminants selon la dimension et la masse volumique.

Contaminants	Dimension (1)	Masse Volumique (kg/m ³)
Asphalte	2, 3	1100 - 1500
Cire	1, 2	1800 - 2600
Colle	3	900 - 1100
Encre	1, 2, 3	1200 - 1600
Glaise	2	1800 - 2600
Latex	3, 4	900 - 1100
Métal	5	6000 - 9000
Polyéthylène	4, 5	910 - 970
Polystyrène	4, 5	1040 - 1100
Polystyrène en expansion	4, 5	300 - 500
<u>Légende (1)</u>	1) particules partiellement dissoutes 2) - de 40 microns 3) 40 à 400 microns 4) 0,4 à 4 mm 5) + de 4mm	

Le procédé de désencrage (figure 2.1) permet l'utilisation de fibres secondaires en remplacement de la pâte vierge. Il doit répondre aux deux objectifs mentionnés plus haut, tout en tenant compte de l'état initial des vieux papiers (mécanique ou chimique, écrue ou blanchie) et des exigences du produit final.

Avant de décrire chaque opération unitaire du désencrage, il est important de différencier deux termes, soient le désencrage et le recyclage. Le procédé de désencrage est le plus exhaustif et permet, en enlevant l'encre, la ré-utilisation de vieux papiers dans la fabrication de nouveaux papiers. Quand au recyclage, il fait partie intégrante du procédé de désencrage. Il consiste uniquement à désintégrer les ballots de vieux papiers, sans les désencler, à tamiser et à épurer la pâte formée. Celle-ci servira à la fabrication de carton doublure et de papier pour cannelure. En fait, la pâte recyclée est ni flottée, ni blanchie.

2.1.1 La mise en pâte

C'est dans un trituateur que les fibres secondaires sont mouillées et séparées. La principale difficulté résulte dans l'extraction de l'encre des fibres recyclées. Pour y parvenir, il faut alimenter le trituateur avec de l'eau chaude et des produits chimiques nécessaires au désencrage. Chacun de ces produits a sa propre fonction et est utilisé selon les besoins et les attentes du manufacturier.

2.1.1.1 L'hydroxyde de sodium (NaOH)

L'hydroxyde de sodium est un des plus importants produits dans le procédé de désencrage. Il permet d'ajuster le pH dans la région de l'alcalinité désirée lors de la mise en pâte, mais aussi, d'hydrolyser et/ou de réaliser une saponification des encres (11). Le pH alcalin mène à une ouverture des fibrilles et au gonflement des fibres et, par le fait même, elles deviennent plus flexibles (3). Cependant, un pourcentage inadéquat de NaOH additionné au trituateur aura comme conséquence de foncer la pâte (pâte de bois) ou d'en augmenter la couleur.

2.1.1.2 Le silicate de sodium (Na_2SiO_3)

Comme l'indique la réaction chimique 2.1, le silicate de sodium est une source d'alcalinité et affecte donc le pH du milieu (3).

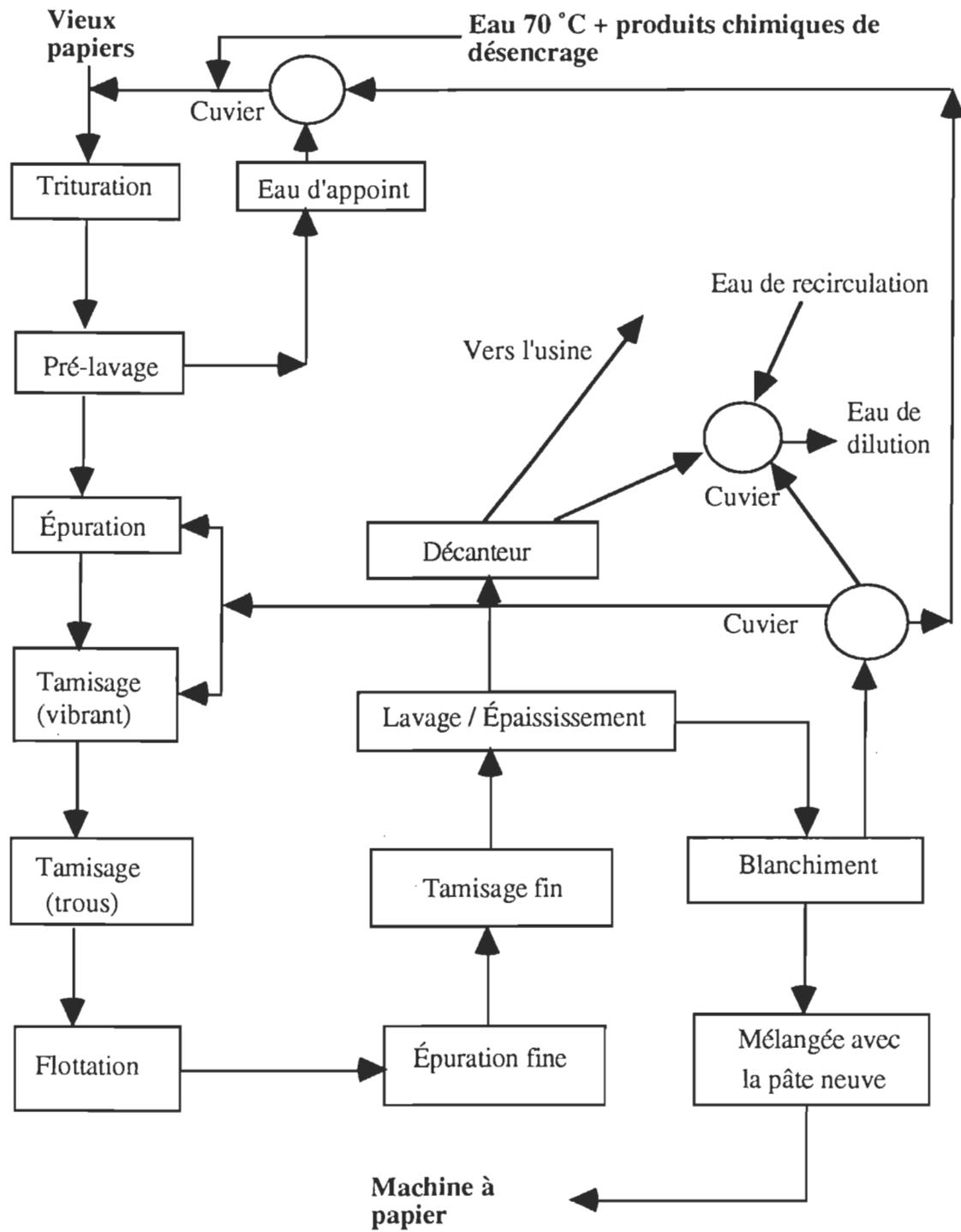
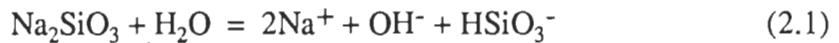


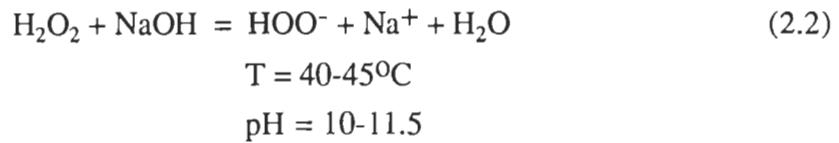
FIGURE 2.1: Procédé typique de désencrage



Le silicate permet, en partie, d'extraire des fibres (en particulier les fibres provenant d'un procédé de mise en pâte mécanique) les encres qui leur adhèrent, par leur mise en suspension ou en solution, et empêche, par son action dispersante, la redéposition de celles-ci sur les fibres (11). Pour améliorer l'efficacité du peroxyde d'hydrogène, le silicate stabilise l'environnement en désactivant principalement l'action catalytique des ions métalliques qui décomposent le peroxyde.

2.1.1.3 Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

La réaction du peroxyde avec l'hydroxyde de sodium (2.2) est présentée ci-bas (6). L'ion HOO^- est l'agent actif de blanchiment.



Parfois, le peroxyde d'hydrogène est ajouté au tritrateur afin de décolorer les groupements chromophores causés par le milieu alcalin. Il est d'autant plus employé lorsque la pâte secondaire provient d'un procédé mécanique de mise en pâte (12). Plus loin, nous traiterons de son efficacité de blanchiment.

2.1.1.4 Les surfactants

Les surfactants ont deux fonctions soient: ils servent d'agents mouillants au tritrateur et, ajoutés avant l'unité de flottation, ils collectent l'encre et la dispersent ensuite dans le procédé de mise en pâte. Deux parties actives caractérisent les surfactants:

- 1) une extrémité est hydrophile
- 2) l'autre est hydrophobe

La partie hydrophobe est composée d'une substance organique (longue chaîne d'hydrocarbone) et se lie facilement à l'encre. La terminaison hydrophile est constituée d'un groupement très polaire et s'associe donc aisément avec l'eau. Lorsque les surfactants sont additionnés dans le milieu aqueux, ils forment des micelles. Ils diminuent

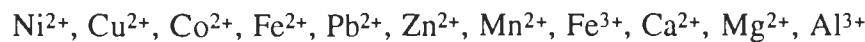
également la tension de surface de l'eau, afin de faciliter le mouillage des fibres, et réduisent les liaisons entre l'encre et la fibre.

2.1.1.5 Les agents séquestrants (DTPA)

Colodette, Rothenberg et Dence (13) indiquent que les séquestrants, comme le DTPA (diéthylène triamine penta acétate de sodium), forment des complexes solubles avec les ions métalliques afin d'éviter la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Le DTPA s'utilise seulement avec l'usage de peroxyde dans le procédé de désencrage. Il est à noter que les sources d'ions métalliques sont nombreuses et peuvent provenir soit:

- 1) de l'eau fraîche
- 2) de l'eau blanche
- 3) des vieux papiers

Le DTPA, contrairement au silicate de sodium qui réagit avec le calcium et le magnésium (14) pour former des sels insolubles, sélectionne les ions métalliques lors du procédé alcalin de désencrage (15). Selon l'ordre de sélectivité, le DTPA réagira avec le nickel bien avant l'aluminium.



2.1.1.6 Les acides gras et le chlorure de calcium

Les acides gras ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) fonctionnent comme des collecteurs chimiques lors de la flottation des particules d'encre. Le chlorure de calcium est ajouté dans la solution, car il durcit l'eau. Les micelles, qui pour certaines étaient hydrophiles deviennent hydrophobes. Ces particules, qui se dispersaient avant l'ajout de l'acide gras et du CaCl_2 , se désstabilisent et sont attirées par les bulles d'air. Elles se retrouvent à la surface libre de la cellule de flottation et sont par la suite éliminées. Le CaCl_2 convertit les collecteurs chimiques (savon et acide gras) en savon insoluble (base de calcium) pour qu'ils puissent être entraînés par flottation. Les collecteurs chimiques peuvent être ajoutés dans le tritrateur ou bien juste avant la cellule de flottation (3).

2.1.2 Produits chimiques de blanchiment

Il existe 4 agents de blanchiment plus ou moins employés les uns que les autres. Le produit utilisé est déterminé selon le type de matière première à recycler et par la qualité de la production désirée. Un survol rapide de ces agents de blanchiment sera effectué avant de discuter des équipements utilisés dans l'industrie du désencrage.

2.1.2.1 Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Il est utilisé en combinaison avec le silicate de sodium pour éviter sa décomposition en présence d'ions métalliques. Le peroxyde blanchit la fibre en oxydant les groupements chromophores présents à l'intérieur. Il est aussi un agent de blanchiment très efficace pour la fibre provenant d'un procédé mécanique, car il ne délignifie pas la pâte pour blanchir.

2.1.2.2 Le chlore (Cl_2) et l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$)

Lorsque la pâte est délignifiée et que le produit final doit atteindre une blancheur ISO de 80 et plus, l'hypochlorite et le chlore sont nécessaires. L'hypochlorite peut être ajouté au tritrateur afin d'aider à la dispersion de l'encre. Cependant, ces produits sont peu employés en désencrage.

2.1.2.3 L'hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$)

Comme pour le peroxyde d'hydrogène, l'hydrosulfite de sodium doit être combiné à un agent séquestrant afin d'éviter sa décomposition. Celui-ci sert à blanchir les fibres secondaires provenant d'une mise en pâte mécanique, et il constitue un agent réducteur. Plusieurs l'utilisent en deux étapes en se servant successivement de H_2O_2 et de $Na_2S_2O_4$.

2.2 Équipements utilisés dans le procédé de désencrage

La description antérieure a montré que certains produits chimiques libèrent l'encre contenue sur les vieux papiers alimentés au tritrateur. Cependant, il ne faut pas uniquement décrocher l'encre de ces fibres, il faut aussi l'éliminer de la suspension de pâte recyclée. Pour y parvenir, la suspension doit être soumise à la technique de lavage ou de flottation; ou la combinaison des deux pour obtenir un meilleur résultat.

2.2.1 Le procédé de flottation

Le désencrage par flottation se veut un procédé de séparation sélectif qui soustrait l'encre (préalablement détachée) de la suspension qui lui est alimentée. Pour ce faire, de l'air est introduit à l'intérieur de la cellule de flottation afin de générer de fines bulles, selon une distribution des dimensions recherchées. Les particules d'encre s'y accrochent et montent à la surface libre de la solution. Une mousse est formée et par la suite éliminée par raclage ou par aspiration.

Dû aux nouvelles technologies d'impression (encre), le procédé de flottation s'est imposé de lui-même chez les désencreurs. Read (16), cité dans Ferguson (6), a mis en relief l'effet qu'a la mise en pâte dans le trituateur sur la dimension des particules d'encre et cela, en fonction du procédé d'impression (tableau 2.2).

TABLEAU 2.2 Dimension des particules d'encre versus la technique d'impression.

Technique d'impression	Dimension des particules (microns)
Flexographique	0,3 - 2
Lithographique	2 - 30
Gravure	2 - 100
Offset	2 - 100
Letterpress	10 - 50

La grande quantité d'eau consommée par le procédé de lavage et les pertes de fibres encourues ont également aidé à populariser le procédé de flottation.

Johansson et McCool (17), cités dans Silveri (18), mentionnent que le processus de flottation s'effectue en 3 étapes, soient:

- 1) l'aération
- 2) le mélange
- 3) la séparation

Lors de l'aération, il y a contrôle de la quantité d'air fourni et de la distribution des dimensions des bulles générées dans la cellule. Le nombre et la dimension de ces bulles d'air contribuent à l'efficacité de la flottation de l'encre. Afin de favoriser l'attachement des particules d'encre aux bulles, et donc augmenter la fréquence de collisions, une micro-turbulence est créée dans le mélange. La séparation consiste à entraîner des groupements encre-bulle à la surface libre du liquide. Il faut favoriser une montée rapide, en demeurant toutefois à l'intérieur des limites du régime laminaire pour éviter le bris des flocs.

2.2.1.1 Efficacité de la flottation

Il faut, pour concevoir un bon système de flottation, retenir cet objectif: maximiser l'enlèvement de l'encre tout en minimisant la perte de fibres. Cependant, la connaissance des paramètres affectant la flottation et de leurs interrelations est primordiale. L'efficacité d'extraction est fonction de l'équipement et de la suspension alimentée (incluant la chimie utilisée lors du désenrage).

A) Suspension alimentée au flottateur

- 1) La température
- 2) Le pH
- 3) La dureté de l'eau
- 4) La consistance
- 5) L'agent collecteur
- 6) Le surfactant (tension de surface et mouillabilité de la fibre)

B) Équipement conçu en fonction de:

- 1) La dimension, la forme et la distribution des particules attendues, en tenant compte de la chimie employée.
- 2) La dimension, le nombre et la distribution des bulles d'air désirées. C'est le design des injecteurs qui permettra un fonctionnement efficace.

Il est à noter que la cellule de flottation fournit un travail optimum pour des particules d'encre de 10 à 100 µm. Il faut donc retenir que l'efficacité de flottation est fonction, entre autres, du type de papier à désencrer.

2.2.2 La technique de lavage

Le procédé de lavage s'utilise afin de soustraire les particules d'encre, les saletés et les charges de la pâte. Il consiste à tamiser la suspension de pâte sur un tamis, permettant, selon la dimension de ses mailles, de réduire le plus possible la perte de fines dans l'effluent. À l'entrée, la concentration ("consistency") de l'alimentation varie entre 0,6 et 1%, et la suspension acceptée a une concentration de l'ordre de 3 à 4%. La technique de lavage est optimale lorsque les particules à extraire ont des dimensions de l'ordre de 10µm. Cependant, cette technique utilise beaucoup d'eau et, pour obtenir une pâte bien désencrée, trois à quatre étapes de lavage sont de mise. Ce procédé requiert un grand espace et une maintenance suivie et rigoureuse. Selon Crow (19), le succès d'un procédé par lavage dépend de la qualité de l'eau clarifiée, de la chimie dans l'eau d'appoint et de sa conception.

2.2.3 Le procédé de tamisage

L'objectif principal du tamisage est, entre autres, de rejeter divers contaminants présents dans la pâte, par leur dimension et leur géométrie. Le tamisage des fibres se réalise généralement en plusieurs étapes, car cela permet d'obtenir une efficacité d'enlèvement élevée, tout en conservant beaucoup de bonnes fibres. Par exemple, le tamisage primaire sert à éliminer le plus possible les débris, et ce, plus que tout autre tamisage subséquent. Le tamisage tertiaire, au contraire, sert à purger le système et, en même temps, sert à recouvrir le plus possible les fibres réutilisables. Le tamisage secondaire sert d'intermédiaire entre le tamisage primaire et le tamisage tertiaire et permet de retenir les petits débris (plastiques, "styrofoam") qui pourraient bloquer les tamis tertiaires - il y aurait une plus grande perte de bonnes fibres sans ce type de tamisage -.

Les tamis sont conçus de façons différentes. Il existe des tamis à plaques perforées (trous) ou à fentes de longueurs et de largeurs optimales, permettant de faciliter la séparation. Les tamis s'utilisent avec un élément rotatif qui génère des pulsations à la surface de ceux-ci afin de les nettoyer, ce qui a pour conséquence de prévenir le colmatage

des trous et des fentes. Ces types de tamis s'opèrent à pression atmosphérique. Aujourd'hui, avec l'augmentation de la production (vitesse des machines à papier, nouvelles technologies), les papetiers utilisent des tamis centrifuges pressurisés.

Le tamisage est un procédé en lui-même. Plusieurs nouveautés arrivent sur le marché depuis quelques années; pour en savoir davantage sur le sujet, voir les articles de Hawkes (20) et Hooper (21).

Cette section portant sur le procédé de désencrage nous apprend que ce dernier, à cause des techniques de lavage et de flottation, utilise une grande quantité d'eau et de ce fait, il devient important de ségrégationner les effluents et de diminuer l'apport en eau fraîche dans le procédé de désencrage. D'après la qualité des rejets provenant du traitement primaire de l'usine Désencrage C.M.D. Inc. (tableau 5.4), il semble possible de traiter cette solution par une ou plusieurs techniques de séparation par membranes. En effet, la charge (DBO₅, DCO, NTK-N, phosphore total, sels en solution) que ce type d'effluent contient n'est pas excessive. De plus, les particules d'encre flexographique (tableau 2.2), lorsque présentes - type d'encre indélogeables de la suspension par les techniques conventionnelles (flottation, lavage) - peuvent être retenues par une technique membranaire; ce qui aiderait à blanchir la pâte. Par contre, la concentration des MES est élevée.

CHAPITRE III

LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES

3.1 Les techniques séparatives

Il existe un nombre important de procédés de séparation permettant de traiter divers effluents usés, notamment les techniques biologiques, chimiques, physiques et membranaires. Le tableau 3.1 présente plusieurs approches pouvant être utilisées, sachant qu'il faille soutirer des solides dissous, des matières en suspension ou des particules grossières d'un rejet liquide.

3.2 Caractérisation des membranes, des modules et des vaisseaux

Dans un procédé de séparation par membrane, il est évident que la pièce maîtresse se veut la membrane. Elle présente une structure comportant la peau et le renfort. La peau est très fine et même, d'une épaisseur indéterminée; elle possède des pores cylindriques de rayons variables et répartis à la surface de celle-ci. C'est elle qui rejette les solutés indésirables suivant l'affinité du matériau membranaire versus le fluide alimenté, la géométrie et les forces de surface et d'interface. Le renfort est de forme asymétrique d'une texture beaucoup plus poreuse mais d'une épaisseur plus grande (100 à 200 µm) que la peau. La membrane se caractérise par: sa perméabilité intrinsèque A_i (section 3.7.3), son facteur de séparation intrinsèque f' (position), son type de matériau (tableau 3.2), sa résistance à la différence de pression transmembranaire ΔP_m , sa résistance à la température, aux agents bactériens, au chlore libre et au pH et enfin, par son "Silt Density Index" maximum (SDI).

Le module est un outil servant de support à la membrane. Il se caractérise par la quantité de fluide qu'il peut traiter (débit d'alimentation), son diamètre, sa longueur, son taux de récupération (REC) et par sa forme.

Le vaisseau consiste en un cylindre de diamètre et de longueur variables servant à contenir les courants créés lors du processus de séparation. Comme il est soumis à la pression d'opération, le vaisseau est conçu et testé afin de répondre à des pressions d'opération souvent 1,5 fois plus élevée que la pression maximale d'opération.

TABLEAU 3.1 Approches pour soutirer divers contaminants d'un effluent.

Contaminants	Procédés
Solides dissous	Adsorption échange d'ions. charbon activé. granule. Réduction organique digestion aérobie. digestion anaérobie. Concentration évaporation. cristallisation. cryogénie. Séparation membranaire ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), osmose inverse (OI), électrodialyse et pervaporation.
Matières en suspension	Flottation air dissout Décantation/clarification Filtration Séparation membranaire microfiltration (MF).
Particules grossières	Épuration (masse volumique) Tamisage (forme + dimension)

recommandée par le manufacturier. Il peut être fabriqué en fibre de verre renforcé d'un polymère, en acier inoxydable 304 et 316 ou simplement en polymère.

3.3 Relations thermodynamiques

Lorsqu'un système subit un changement d'état, on considère le premier principe de la thermodynamique pour décrire l'évolution de ce changement. L'énergie E représente bien le système dans l'état donné. Cette énergie peut se présenter sous plusieurs formes:

TABLEAU 3.2 Matériaux qui composent les membranes.

Procédés	Matériaux
Microfiltration (MF)	Alumine Esters de cellulose (mélangés) Nitrate de cellulose Polycarbonate Polyester Polypropylène Polytétrafluoroéthylène (PTFE) Chlorure de polyvinyl (PVC)
Ultrafiltration (UF)	Tubes en carbone Cellulose régénérée Céramique composite Co-polymère de PVC Polysulfone Polyacrylonitrile Polyélectrolyte
Osmose inverse (OI)	Fluorure de Polyvinylidène Acétate de cellulose Tiacétate de cellulose Polyamide (aromatique) Oxide de zirconium avec acide polyacrylique Polyamide + polysulfone(TFC) Polybenzimidazole (PBI),(PBIL)

énergie associée au mouvement et à la position des molécules, énergie associée à la structure de l'atome, et les énergies cinétique et potentielle. Selon la thermodynamique (22), tout système tend naturellement à minimiser son niveau d'énergie libre. Lorsqu'il s'agit d'une solution, le niveau d'énergie libre, pour le solvant, peut être représenté par son potentiel chimique μ_{solvant} qui est lié étroitement à la pression osmotique du soluté dans la solution. Quel est ce lien entre le potentiel chimique et la pression osmotique? La pression π est une mesure directe du potentiel chimique du solvant dans une solution à pression atmosphérique.

Pour un système de masse fixe:

$$dU = TdS - PdV \quad (3.1)$$

U: énergie interne, J.

T: température absolue, K.

S: entropie, J.K⁻¹.

P: pression, Pa.

V: volume, m³.

Lorsque les quantités des composants changent, cette équation (3.1) devient:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.2)$$

où μ_i est le potentiel chimique de la substance *i* associé à n_i le nombre de moles. Donc, le potentiel chimique du solvant est fonction de la température, de la pression, et est maximal pour le solvant pur.

Pour trouver une expression liant le potentiel chimique à l'énergie libre de Gibbs, on pose:

$$G = U + PV - TS \quad (3.3)$$

et on dérive l'équation 3.4:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (3.4)$$

Substituant dans (3.2), on trouve que:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.5)$$

Sachant que l'énergie libre de Gibbs est fonction de la température, de la pression et des substances qui composent la solution:

$$G = f(T, P, n_A, n_B, \dots, n_i)$$

Par conséquent, l'équation 3.5 peut être transcrise ainsi:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i \quad (3.6)$$

puisque $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}$ supposent une composition constante:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad (3.7)$$

d'où, combinant l'équation 3.6 et les relations de 3.7:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i \quad (3.8)$$

En comparant l'équation 3.8 à l'équation 3.5, on trouve:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P}$$

Il est à noter que les variables molaires partielles sont définies à température et à pression constantes, donc $\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P}$ est la fonction molaire partielle de Gibbs pour le composant A.

Considérant la température constante et la composition constante, de l'équation 3.8 on a:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_A} \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_A \partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_{T, n_A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, P} \quad (3.10)$$

Aussi, dans le volume de Sourirajan (23) et Brun (24):

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

Pour une solution aqueuse,

$$\mu_{\text{eau}} = \mu_{\text{eau}}^0 + RT \ln a_{\text{eau}} \quad (3.11)$$

μ_A^0 : potentiel chimique de A à l'état standard, J.mole⁻¹.

μ_A : potentiel chimique de A dans la solution, J.mole⁻¹.

μ_{eau}^0 : potentiel chimique de l'eau pure à l'état standard, J.mole⁻¹.

a_A : activité du composant A.

a_{eau} : activité de l'eau.

R : constante des gaz parfaits, J.mole⁻¹.K⁻¹.

et de la relation 3.10:

$$\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial \mu_{\text{eau}}}{\partial P} \right)_{T, n_A} dP = \int_{P_1}^{P_2} V_{\text{eau}} dP \quad (3.12)$$

combinant (3.11) et (3.12):

$$\int_{P_1}^{P_2} V_{\text{eau}} dP = \mu_{\text{eau}}^0 - \mu_{\text{eau}} = -RT \ln a_{\text{eau}} \quad (3.13)$$

Si V_{eau} est constant, on intègre l'équation 3.13, d'où:

$$V_{\text{eau}} (P_2 - P_1) = -RT \ln a_{\text{eau}} \quad (3.14)$$

3.4 Les substances polaires

Parmi les substances polaires, on classe les composés covalents polaires et les solides ioniques. La principale interaction entre les particules élémentaires de ces substances est du type Keesom. C'est-à-dire une attraction entre des charges positives et négatives permanentes (attraction électrostatique). Le théoricien Fritz London note que l'attraction entre les molécules des substances covalentes polaires pures, telles H_2 et Br_2 , est due à la formation de dipôles instantanés. Il y aurait déséquilibre de charges à un instant donné et rééquilibre par la suite. Chez les composés covalents polaires tels, HCl , H_2O et SO_2 , les interactions électriques sont beaucoup moins fortes que celles qui s'installent entre les molécules des substances covalentes polaires pures, car les charges de ces composés sont plus faibles. Ces molécules polaires peuvent être représentées sous forme de dipôles permanents aptes à s'aligner pour maximiser les interactions de Keesom. L'eau représente un cas particulier parmi ces substances, en ce sens qu'elle est le seul composé à être à l'état liquide à température ambiante. Donc, les liens de Keesom (pont hydrogène) sont très forts, soit très polaires.

Chez les solides ioniques, comme Na^+Cl^- et K^+OH^- , l'interaction entre les particules est très forte et multidirectionnelle. Ces attractions sont tellement musclées que les cations et les anions ne peuvent dans des conditions normales se détacher les uns des autres. C'est pour cette raison que la classe des substances ioniques ne renferme que des solides.

Retenons de tout cela que les substances semblables sont mutuellement solubles et donc, qu'un soluté polaire, quel qu'il soit, se solubilise dans l'eau.

3.5 Pression osmotique:

D'un point de vue physico-chimique, la pression osmotique est interprétée comme la tendance qu'a un soluté en solution à devenir plus dilué (figure 3.1.). Si une membrane perméable au solvant pur, et non au soluté, est placée entre ce solvant et une solution binaire, on observera, au départ, que les niveaux de liquide de part et d'autre de la membrane sont identiques. Après un certain temps, le solvant commencera à s'écouler à travers la membrane et vers la solution concentrée. Le soluté tendra à occuper, par diffusion, le plus grand volume possible afin d'atteindre le degré maximum de désordre (l'entropie). Le niveau de la solution concentrée augmente jusqu'à ce que la différence de niveau (pression hydrostatique), entre le solvant pur et la solution, équilibre la pression

osmotique du soluté dans la solution (25). Ce phénomène est l'osmose. Si une pression supérieure à la pression osmotique est appliquée sur la solution, le sens d'écoulement s'inverse et il y a déséquilibre, c'est l'osmose inverse.

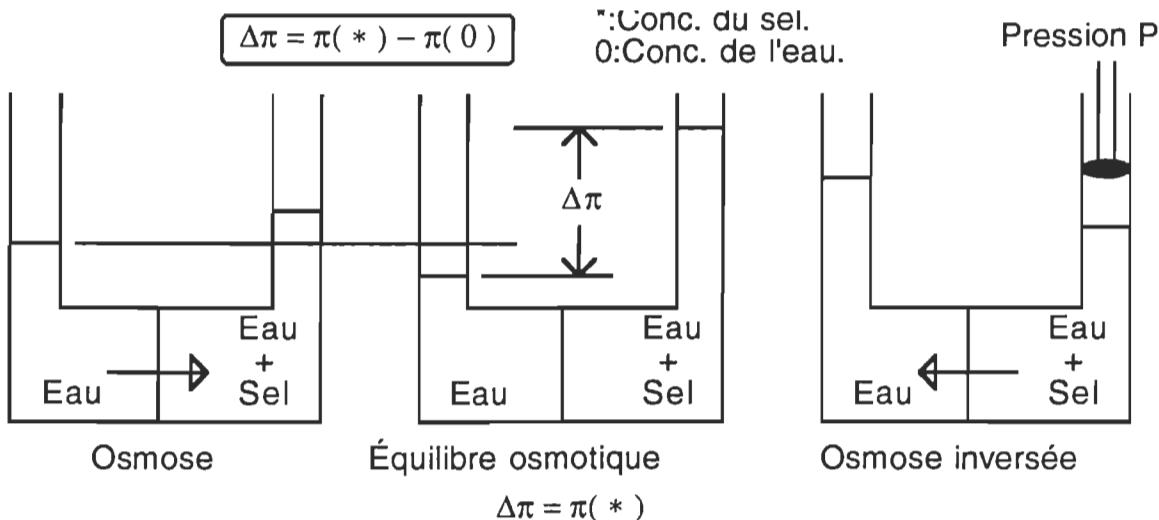


FIGURE 3.1 Phénomène osmotique.

La pression osmotique est définie selon l'équation 3.14:

$$\pi = P_2 - P_1 \quad (3.15)$$

donc, l'équation 31.5 devient:

$$\pi = -\frac{RT}{V_{eau}} \ln a_{eau} \quad (3.16)$$

L'activité de l'eau dans la solution, a_{eau} , est calculée d'après la relation:

$$a_{eau} = \frac{P_{eau}}{P_{eau}^o}$$

P_{eau} : pression de vapeur de l'eau en équilibre avec la solution, Pa.

P_{eau}° : pression de vapeur de l'eau pure à la température considérée, Pa.

Si le soluté est volatil, la pression partielle de l'eau doit être utilisée pour P_{eau} .

Les données d'activité sont disponibles, selon Sourirajan (23), dans la littérature de Robinson et Stokes, et de Scatchard et al., pour un grand nombre de solutions aqueuses. Les données d'activité, en termes de coefficients osmotiques Φ_0 , sont définis par la relation de Robinson et Stokes:

$$\ln a_{\text{eau}} = -\Phi_0 \frac{M_B}{1000} \sum_i m_i \quad (3.17)$$

Substituant l'équation 3.17 dans l'équation 3.16, on obtient la pression osmotique en fonction du coefficient osmotique:

$$\pi = R T \frac{M_B}{1000 V_{\text{eau}}} \Phi_0 \sum_i m_i \quad (3.18)$$

Σ_i : nombre total de moles d'ions donné par une mole de soluté électrolytique ($i=1$, si le soluté est non électrolytique).

R : constante des gaz, 8.316 J/mole.K.

M_B : masse molaire du solvant, kg/mole.

m : molalité du soluté, mole/kg.

Φ_0 : coefficient osmotique qui relie l'activité du solvant à la concentration du soluté, adimensionnel.

V_{eau} : volume molaire partiel du solvant, m^3/mole .

Pour une solution très diluée contenant des solutés non-ioniques, la loi précédente (3.18) peut être approximée par la loi de Van't Hoff:

$$\pi = \frac{R T C_A}{M_A}$$

où,

C_A : la concentration massique du soluté, kg/m^3 .

M_A : la masse molaire du soluté, kg/mole.

Lorsqu'on est en présence de macromolécules en solution, telles des protéines, la pression osmotique se détermine par l'équation de Flory (26):

$$\pi = C_A RT \left(\frac{1}{M_A} + \alpha C_A + \beta (C_A)^2 + \dots \right)$$

Plus le solvant solubilise le soluté, plus le coefficient α est grand.

Les concentrations d'ordre $n+1$, $n+2$, etc., décrivent la déviation à l'idéalité de la loi de Van't Hoff. Cette déviation provient des interactions soluté-solvant.

π : la pression osmotique, Pa.

R : la constante des gaz, 8.316 J.mole⁻¹.K⁻¹

C_A : la concentration massique du soluté, kg/m³.

M_A : la masse molaire du soluté, kg/mole.

T : la température, K.

3.6 Les forces de surface et d'interface

Les forces de surface et d'interface sont dues à la structure électronique externe des atomes ou des molécules, et sont issues d'un potentiel. Elles sont présentes dans les gaz, les liquides et les solides.

3.6.1 Forces intermoléculaires et interatomiques

Ces forces sont d'une grande intensité et s'exercent sur de très petites distances (quelques Angströms). La relation entre force (F), énergie (Φ) et distance (d) est donnée par l'équation:

$$F = -\frac{d(\Phi)}{d(d)}$$

Pour un système moléculaire, la relation entre distance et énergie peut être représentée par l'équation de Lennard-Jones (27,28):

$$\Phi = \Phi_0 \left(\left(\frac{d_0}{d} \right)^{12} - 2 \left(\frac{d_0}{d} \right)^6 \right)$$

où d_0 est la distance d'équilibre, Φ_0 l'énergie maximale d'attraction, c'est-à-dire l'énergie de liaison. Le terme d^6 représente l'attraction et le terme d^{12} la répulsion entre molécules ou atomes. Ces forces intermoléculaires dépendent des natures respectives des molécules et se divisent en 2 groupes (tableau 3.3).

3.6.2 Forces de surface et d'interface au niveau de la membrane

3.6.2.1 Interface solide-liquide

TABLEAU 3.3 Énergie de liaison selon le type de force

Liaison	Type de force	Énergie de liaison Φ_0 kcal/mole
Primaires	Ionique Covalente Métallique	140-250 15-170 30-85
Secondaires	Liaison hydrogène Dipôle-dipôle London ou dispersion Dipôle ou dipôle induit	11 et moins 4 et moins 9 et moins 0,4 et moins

L'interface se définit par la surface de contact qui divise deux phases. Dans le cas de la séparation par membrane, on retrouve une interface solide-liquide, car une solution (la phase liquide) est mise en contact avec une membrane (la phase solide). À l'échelle moléculaire, les aspérités de la surface membranaire et sa structure solide font en sorte qu'il existe une interphase. Dans l'interphase, les molécules liquides ou solides interagissent avec les molécules de la phase dont elles font partie et avec les molécules de la phase opposée. Ces forces d'interaction entre molécules solides et liquides sont appelées: forces de surface.

Il est à noter que dans l'interphase, il peut y avoir adsorption du solvant et répulsion du soluté, donc apparition d'une mince couche de solvant ultra-pur à cet endroit. L'inverse peut également se produire avec l'adsorption préférentielle du soluté. En considérant les molécules du solvant et du soluté comme étant incompressibles, on dira que chaque molécule ne peut être présente dans la zone située à une distance inférieure ou égale à son rayon. Plus loin de l'interface, dans la masse, les molécules ont seulement des interactions avec des molécules de la phase dont elles font partie. Dans l'interface, il existe deux types d'interactions moléculaires: celle entre la membrane et le soluté et celle entre la membrane et le solvant. L'intensité respective de ces 2 forces détermine si le

soluté est exclu ou attiré à l'interface. Ces interactions se font entre une molécule de solvant ou de soluté et un ensemble de molécules (la couche superficielle de la membrane).

Lorsqu'on met en contact une solution avec une paroi solide (la membrane), la fonction énergie potentielle Φ est calculée de manière différente. Si la distance est exprimée par la lettre d , que la membrane se situe à $d=0$ et que le rayon du soluté et du solvant sont représentés respectivement par R_A et R_B , on obtient la relation suivante (27):

$$\begin{aligned}\Phi(d) &= \infty, \xrightarrow{\text{quand}} d \leq R_A \\ \Phi(d) &= -\ln\left(\frac{C_{A,\text{pure}} RT}{C_{A,B}}\right), \xrightarrow{\text{quand}} R_A < d \leq R_B \\ \Phi(d) &= \frac{ART}{d} - \frac{BRT}{d^3} + \frac{CRT}{d^{12}}, \xrightarrow{\text{quand}} d > R_B\end{aligned}$$

où la partie en d^3 et d^{12} représente les forces de Van der Walls et la partie en d , les forces de répulsions électrostatiques. Les coefficients A, B, C qui caractérisent toutes ces forces peuvent être déterminés par chromatographie inverse.

3.6.3 Forces de surface et d'interface dans le milieu poreux

La figure 3.2 décrit l agrandissement d'une partie d'une membrane où l'on voit un pore de longueur L_p et de rayon R_p . Plutôt, nous avons mentionné que la séparation par membrane s'effectuait également par effet stérique et par affinité des molécules. Les rayons R_A et R_B sont, respectivement, la distance caractéristique de l'encombrement stérique du soluté A et du solvant B.

Dans un pore, tout comme à la surface de la membrane, les molécules sont assujetties à des énergies de liaison. Cependant, à l'intérieur de celui-ci, les molécules sont attirées et repoussées dans toutes les directions par des forces de surface qui proviennent des diverses énergies de liaison. La fonction énergie potentielle, dans le milieu poreux, s'exprime par rapport au rayon r .

$$\begin{aligned}\Phi(r) &= \infty, \xrightarrow{\text{quand}} r \geq R_p - R_A \\ \Phi(r) &= \theta_1 RT \exp\left[\theta_2\left(\frac{r}{R_p - R_A}\right)^2\right], \xrightarrow{\text{quand}} r < R_p - R_A\end{aligned}$$

Le niveau de la fonction énergie potentielle au centre du pore est affecté par θ_1 et θ_2 et joue sur la pente de la fonction. La molécule présente dans l'axe central du pore est en équilibre avec les forces de surface. Donc, la dérivée de la fonction énergie potentielle (27) par rapport au rayon et à la position $r = 0$ donne zéro; ce qui signifie que la force

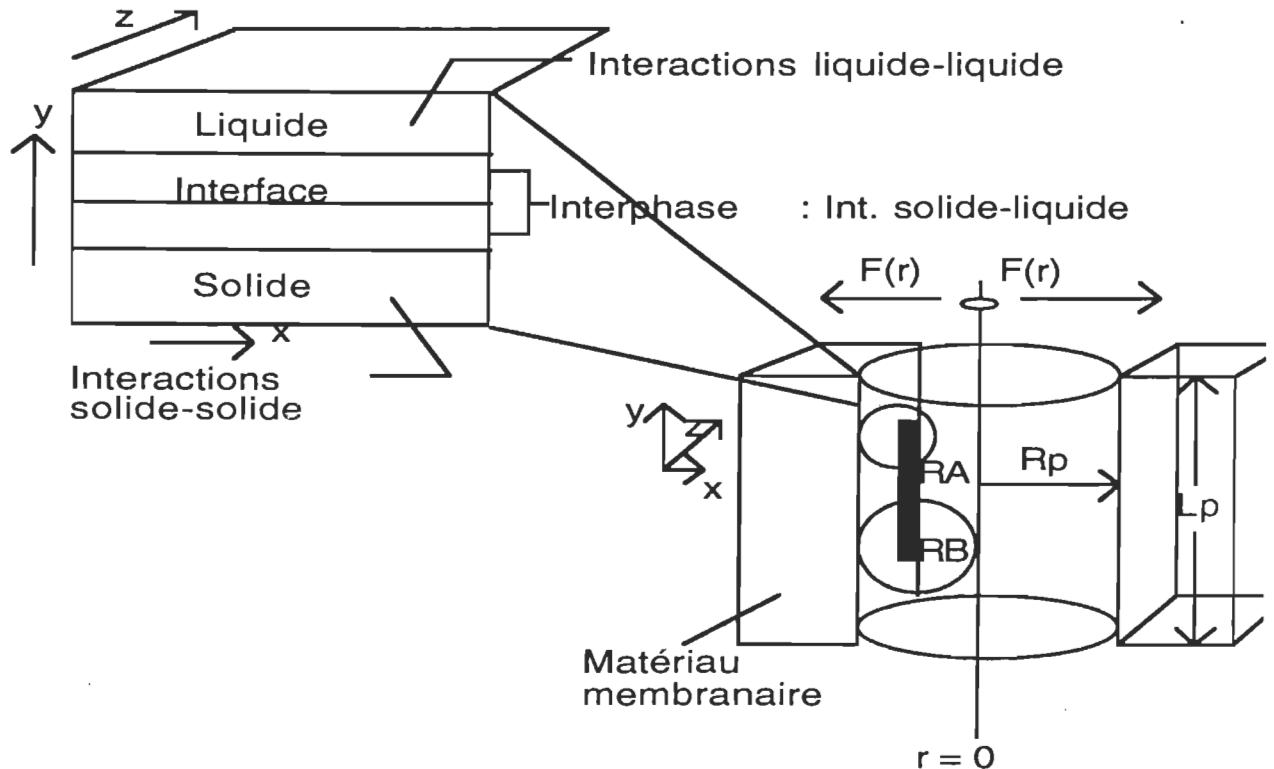


FIGURE 3.2 Schématisation d'un pore et des différentes surfaces.

résultante est nulle.

3.6.3.1 Friction des molécules dans le milieu poreux

En plus des phénomènes de transport dans le canal d'écoulement et des forces de surface au niveau de la membrane, la séparation des solutés s'effectue par affinité, par empêchement stérique et par effet des forces de surface et frictionnelles dans le milieu poreux selon le régime d'écoulement y prenant place. Si on exclut les forces de surface à la membrane et dans le milieu poreux, la séparation se réalise par la taille des molécules. La taille de ces molécules est déterminée par le rayon de Stokes-Einstein; cette relation tient compte de la diffusivité du soluté, de la viscosité et de la température de la solution ainsi que la constante de Boltzmann. Il est évident que lorsque R_A est supérieur au rayon du

pore R_p , il y a séparation totale du soluté A. Aussi, quand R_A est beaucoup plus petit que R_p , il n'y a aucune séparation. Lorsqu'il y a des molécules de rayon R_A compris entre $0,1R_p$ et $1R_p$ le phénomène de friction entre les molécules A et B dans le milieu poreux survient.

Pour qualifier et quantifier la friction, la corrélation représentant une moyenne frictionnelle dans la totalité du pore a été définie (27,28):

$$\text{si } \lambda \leq 0.22$$

$$b(\lambda) = (1 - 2.104\lambda + 2.09\lambda^3 - 0.95\lambda^5)^{-1}$$

$$\text{si } \lambda > 0.22$$

$$b(\lambda) = 44.57 - 416.2\lambda + 934.9\lambda^2 + 302.4\lambda^3$$

$$\text{avec } \lambda = \frac{R_A}{R_p}$$

Selon Faxen et Satterfield, la friction augmente rapidement lorsque λ dépasse la valeur de 0.22 et que la friction approche alors un maximum quand R_A tend vers R_p (23).

3.7 Les variables opératoires

La figure 3.3 montre un système de séparation par membrane simple qui permet de mettre en évidence les différentes variables opératoires. Il est très important, pour réaliser un bon plan d'expériences, de départager les variables qui dépendent du design, de l'équipement, du fluide, ..., de celles qui leur sont indépendantes. Le tableau 3.4 résume les variables indépendantes et dépendantes, ainsi que les paramètres qui se réfèrent à ce type de procédé de séparation. Les paramètres sont propres à l'équipement, et en principe ne changent pas avec le temps.

Définissons maintenant deux nouvelles variables qui sont la perte de charge dans le canal d'écoulement ΔP , et la pression transmembranaire ΔP_m .

$$\Delta P = P_{mi} - P_{mo}$$

$$\Delta P_m = \left(\frac{P_{mi} - P_{mo}}{2} \right) - P_{A3}$$

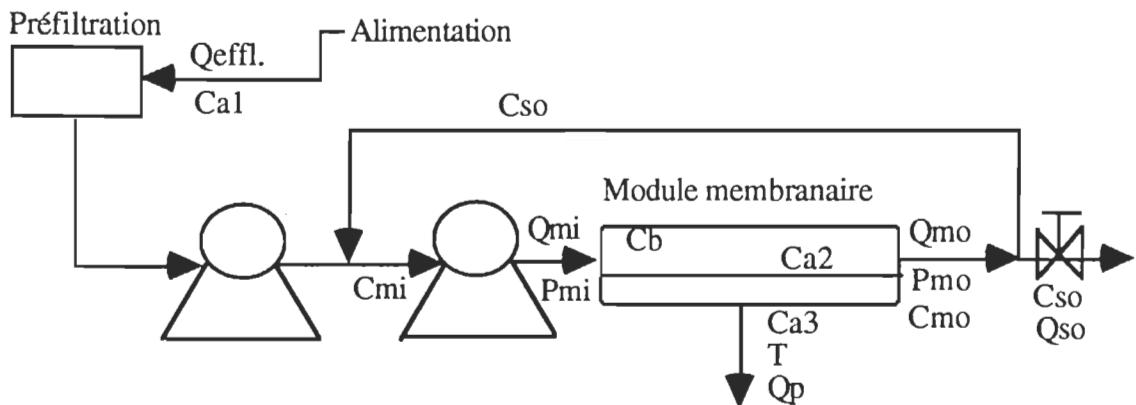


FIGURE 3.3 Schématisation des variables opératoires.

TABLEAU 3.4 Les variables opératoires.

Variables indépendantes	Variables dépendantes	Paramètres
P_{mi} Vanne régulatrice	P_{mo} Membrane, canal, Q_{mi} , T , P_{mi} , fluide	La perméabilité A_i
Q_{mi} Pompe	Q_p Membrane, fluide, ΔP_m , T	Les coefficients a et b
T Échangeur	C_{A2}	La surface effective S_m
C_{A1} Procédé en amont	C_{A3}	
P_{atm} . Non ajustable	C_{so}	

Afin d'évaluer l'efficacité de séparation du système et de la membrane, on utilise le facteur de séparation globale f et intrinsèque f' .

$$f = \left(\frac{C_{A1} - C_{A3}}{C_{A1}} \right)$$

$$f' = \left(\frac{C_{A2} - C_{A3}}{C_{A2}} \right)$$

Il apparaît évident que f' égalera f dans le meilleur des cas donc, lorsqu'il y aura absence d'accumulation de soluté sur la membrane.

3.7.1 Étude d'écoulement

Les variables opératoires sont développées en tenant compte qu'il s'agit d'une séparation d'une solution aqueuse binaire à travers une membrane asymétrique, et de manière isotherme. Une donnée essentielle pour caractériser une membrane d'un procédé membranaire, ayant comme force motrice la pression, est la perméabilité intrinsèque A_i de la membrane. Pour expliquer ce que représente A_i , la figure 3.4 sera utilisée.

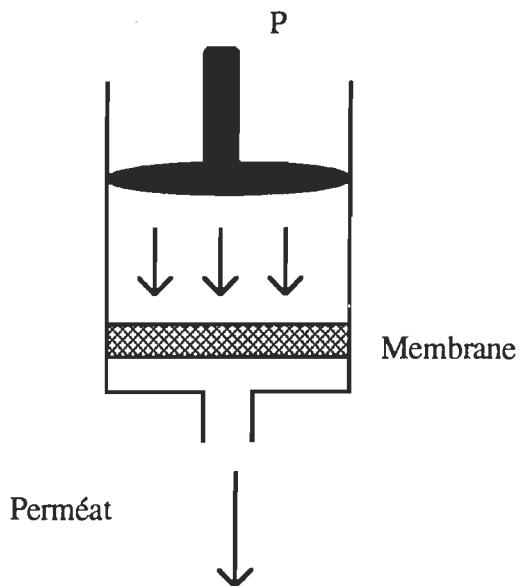


FIGURE 3.4 Filtration conventionnelle.

Avant d'évaluer A_i , il faut connaître et comprendre la perméabilité de la membrane à l'eau pure A_{ep} . Pour évaluer cette dernière, nous avons besoin d'une membrane poreuse et d'un solvant pur; le débit du solvant à température constante sera directement proportionnel à la pression appliquée perpendiculairement à la membrane de surface S_m , soit:

$$A_{ep} = \frac{Q_p}{\Delta P_m S_m} \quad (3.19)$$

Lorsqu'on varie la pression d'opération et qu'on porte sur un graphique Q_p/S_m en fonction de ΔP_m , une droite est obtenue. La pente de cette droite représente la perméabilité A_{ep} . Cependant, si la pression est gardée constante et qu'on fait varier la température, on verra que le graphique de Q_p/S_m , en fonction de la variable température,

mouvement global du fluide. La figure 3.6 présente ces deux modes de transfert. Aussi, des forces externes au fluide peuvent intervenir sur les surfaces, c'est-à-dire la pression, ou sur les volumes, c'est-à-dire la gravité.

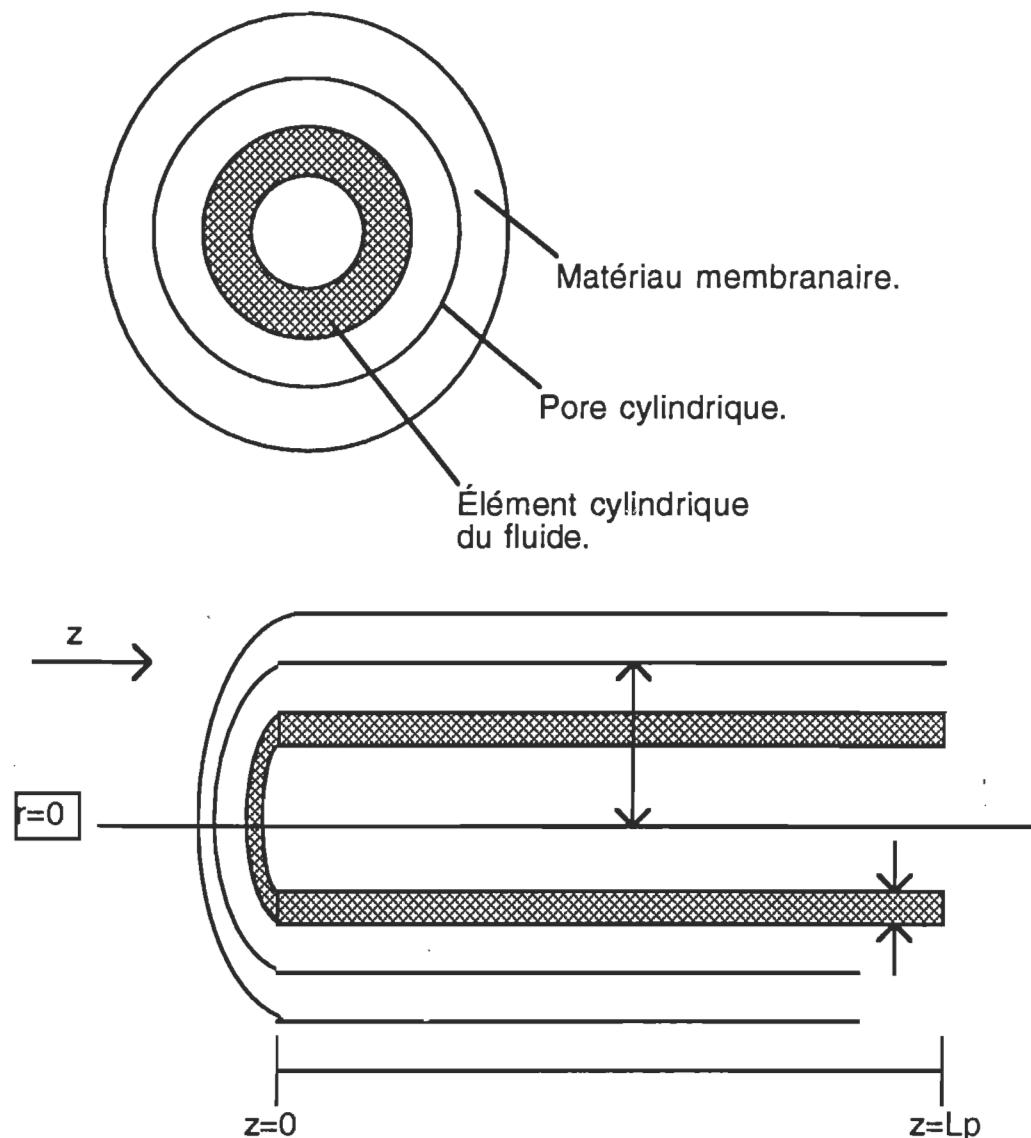


FIGURE 3.5 Élément cylindrique représentant un pore de membrane.

3.7.1.1.1 Bilans des taux de quantité de mouvement

Les taux de quantité de mouvement dans la direction r à l'entrée de l'élément de volume (à $r = r$) et à la sortie (à $r = r + \Delta r$) sont:

$$\text{Entrée: } \tau_{rz}|_{r=r} 2\pi r \Delta z|_{r=r} \quad \text{avec } A = 2\pi r \Delta z$$

En négligeant les forces de gravité, le bilan total de quantité de mouvement en régime permanent est:

$$\begin{aligned} & 2\pi r \Delta r \Delta z \mu \left(\frac{d^2 v(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} 2\pi r \Delta z \Delta r \\ & - 2\pi r \Delta r \Delta z (C_A(r,z) \frac{\partial \mu_A(r,z)}{\partial z} + C_B(r,z) \frac{\partial \mu_B(r,z)}{\partial z}) = 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Divisant l'équation 3.20 par $(2\pi r \Delta r \Delta z)$:

$$\mu \left(\frac{d^2 v(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} - C_A(r,z) \frac{\partial \mu_A(r,z)}{\partial z} - C_B(r,z) \frac{\partial \mu_B(r,z)}{\partial z} = 0 \quad (3.21)$$

Selon les relations de Gibbs-Duhem, le 3^e et le 4^e terme de l'équation (3.21) sont nuls. En effet, $G = \sum_i \mu_i n_i$ et $dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$ ce qui revient à dire que $\sum_i n_i d\mu_i = 0$.

L'équation (3.21) se résume alors à:

$$\frac{d^2 v(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta P}{\Delta z} = 0 \quad (3.22)$$

Cette équation différentielle peut être résolue en tenant compte des conditions frontières suivantes; c'est-à-dire, en posant comme hypothèse que le profil de vitesse est plat à l'entrée du pore et que la vitesse est nulle à la paroi.

$$\frac{dv(r)}{dr} = 0 \quad \text{à} \quad r = 0$$

$$v(r) = 0 \quad \text{à} \quad r = R_p$$

La solution de cette équation est l'équation de Poiseuille (28,29):

$$v(r) = \left(\frac{\Delta P}{4 \mu \delta} \right) r^2 \quad (3.23)$$

Cette équation montre qu'une solution circulant de façon laminaire dans un tube à un profil de vitesse qui ne dépend que de r . Le tout en tenant compte des hypothèses de départ.

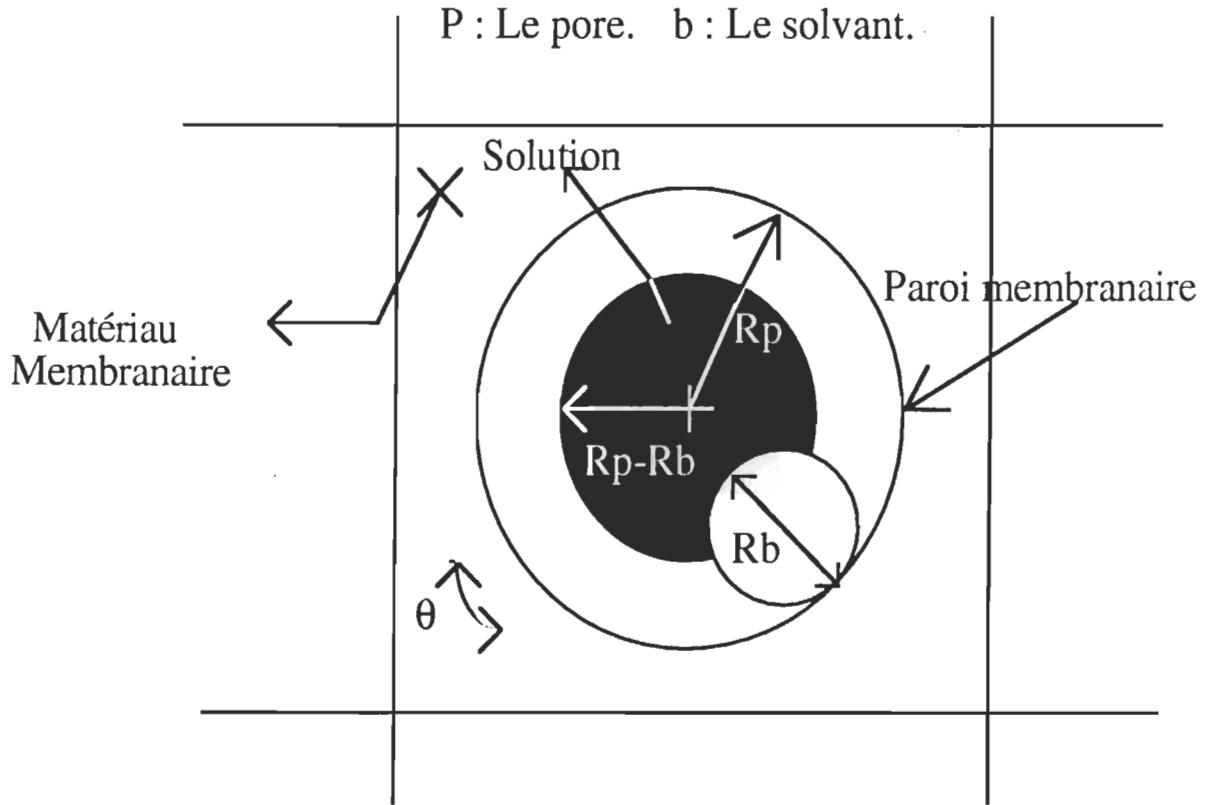


FIGURE 3.7 Les conditions limites d'intégration.

Intégrant l'équation (3.23) afin de déterminer une équation permettant de calculer le débit de perméat:

$$Q_p = \int_0^{R_p} v(r) 2\pi r dr = \int_0^{R_p} \frac{\Delta P}{4\mu\delta} r^2 2\pi r dr \quad (3.24)$$

$$Q_p = 2\pi \frac{\Delta P}{4\mu L_p} \int_0^{R_p} r^3 dr \quad (3.25)$$

Considérant qu'une membrane est formée d'un ensemble de n pores par unité de surface qu'on suppose identiques, la relation représentant la loi de Hagen Poiseuille peut aussi être écrite de cette façon (25,28):

$$Q_p = \frac{n S_m \Pi R_p^4 \Delta P_m}{8 \mu L_p} \quad (3.26)$$

où,

Q_p , débit de perméat (m^3/s).

n , nombre de pores par unité de surface (m^{-2}).

S_m , surface de perméation de la membrane (m^2).

R_p , rayon des pores (m).

ΔP_m , différence de pression transmembranaire (Pa).

μ , viscosité de la solution dans le pore (Pa.s).

L_p , longueur des pores (m).

Comparant 3.19 à 3.26, on trouve:

$$A_{ep} = \frac{n \Pi R_p^4}{8 \mu L_p} \quad (3.27)$$

La perméabilité au solvant pur A_{ep} dépend donc de n , R_p^4 , L_p et de la viscosité (μ) de la solution dans les pores. Alors, afin de caractériser physiquement la membrane, on définit la perméabilité intrinsèque au solvant pur par:

$$A_i = \frac{n \Pi R_p^4}{8 L_p}$$

Donc, la relation liant A_i et A_{ep} est:

$$A_i = A_{ep} \cdot \mu \quad (3.28)$$

Combinant 3.19 et 3.28, on trouve:

$$A_i = \frac{Q_p \cdot \mu}{\Delta P_m \cdot S_m} \quad (3.29)$$

La perméabilité intrinsèque à l'eau pure donne accès à l'interprétation des résultats expérimentaux. En se référant à l'équation 3.29, on peut calculer le débit de perméation attendu avec l'eau pure, peu importe la surface de membrane, la pression d'opération et la température.

3.7.1.2 Écoulement d'une solution

Lorsqu'on sépare le soluté ($f' < 100\%$) du solvant à l'aide d'une membrane semi-perméable, il se produit une différence de concentration de part et d'autre de la membrane. Lorsque la solution alimentée demeure homogène en tout point, un équilibre s'établit entre le flux convectif qui amène le soluté à la surface de la membrane et le flux de diffusion qui redistribue le soluté dans la solution. Cependant, ce n'est pas le cas. Il y a augmentation de la concentration à la surface de la membrane, passant de C_{A1} (figure 3.9) à C_{A2} tout près de la membrane. Cette augmentation est très rapide et la pression appliquée aux fins de la filtration doit être sans cesse accrue pour vaincre la différence de pression osmotique qui s'établit.

Cette augmentation de concentration est décrite selon la loi de Fick (29).

$$N_A = X_A (N_A + N_B) - c_1 D_{AB} \frac{dX_A}{dz} \quad (3.29)$$

où, D_{AB} est le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B, et Z est l'épaisseur de la couche formée à la surface de la membrane. N_i et X_i représentent respectivement le flux molaire et la fraction molaire de l'espèce i. La densité molaire de la solution est c_1 .

Comme ($X_{A3} = \frac{N_A}{(N_A + N_B)}$), la relation 3.29 devient:

$$\frac{dX_A}{dz} = \frac{(N_A + N_B)(X_{A3} - X_A)}{-c_1 D_{AB}} \quad (3.30)$$

Les conditions limites pour intégrer sont:

à $z = 0$, $X_A = X_{A1}$.

à $z = l$, $X_A = X_{A2}$.

d'où,

$$\ln \frac{(X_{A2} - X_{A3})}{(X_{A1} - X_{A3})} = \frac{(N_A + N_B)}{c_1} \frac{l}{D_{AB}} \quad (3.31)$$

Posant $k = D_{AB} / l$, et sachant que $(N_A + N_B = \frac{N_B}{(1 - X_{A3})})$, l'équation 3.31 devient:

$$N_B = k \cdot c_1 (1 - X_{A3}) \ln \left(\frac{X_{A2} - X_{A3}}{X_{A1} - X_{A3}} \right) \quad (3.32)$$

Négligeant X_{A3} dans la première paranthèse de l'équation, et utilisant la concentration comme outil, la relation 3.32 devient:

$$N_B = k \cdot l \ln \left(\frac{C_{A2} - C_{A3}}{C_{A1} - C_{A3}} \right) \quad (3.33)$$

N_B : flux de solvant ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$).

k : coefficient de transfert de masse (m/s).

C_{Ai} : concentration massique du soluté (g-mole.m $^{-3}$).

- (1) dans la solution alimentée.
- (2) tout près de la membrane dans la couche limite.
- (3) dans le perméat.

Le flux de solvant à travers la membrane est affecté entre autres par la couche limite à concentration C_{A2} . Le coefficient de transfert de masse, lui, caractérise l'augmentation de C_{A1} à C_{A2} .

Dans l'équation on retrouve C_{A2} et k . Lorsque C_{A2} est grand, le transfert de masse s'effectue lentement et le flux de solvant en est diminué. Il est donc primordial que la concentration de la couche limite C_{A2} soit minimisée et tende vers C_{A1} . Pour y parvenir, il faut disperser le soluté à la surface de la membrane en faisant circuler la solution à haute vitesse tangentiellement à celle-ci. Ce flux convectif en x va permettre d'augmenter le flux de rediffusion en z vers le centre du canal.

3.7.1.3 Écoulement tangentiel à la surface de la membrane

La figure 3.8 montre une solution, sous pression, qui est alimentée à une certaine vitesse, tangentiellement au canal du module membranaire. À la sortie de la membrane,

cette solution devient le concentrat. La pression, la force motrice de ce type de séparation, présente en tout point du canal, crée, en tenant compte de la porosité de la membrane, un courant - le perméat - perpendiculaire à la membrane. La séparation s'effectue lors du passage d'une partie de la solution au travers de la membrane sélective.

Les concentrations des courants sont définies par C_{mi} , C_{A2} , C_{A3} , et C_{mo} , soit la concentration à l'entrée du module, celle de la couche limite accumulée à la surface de la

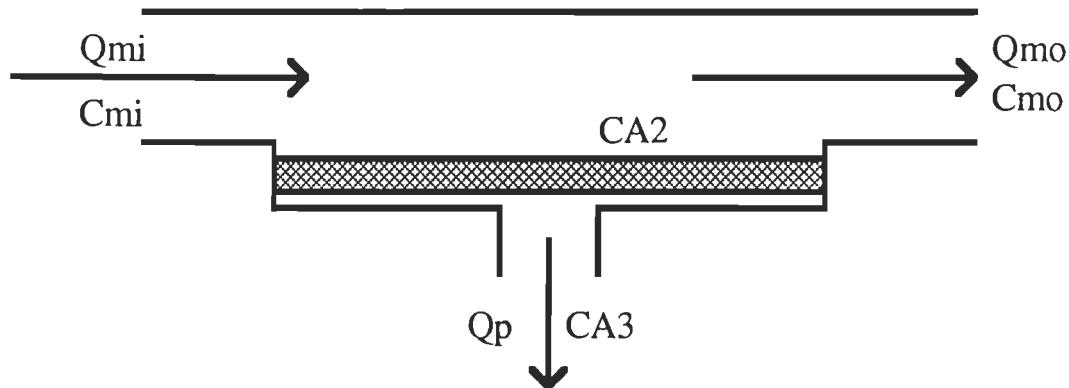


FIGURE 3.8 Principe des procédés membranaires.

membrane, celle du perméat et celle du concentrat. De même, le débit à l'entrée du module, celui du perméat et celui du concentrat sont respectivement, Q_{mi} , Q_p , et Q_{mo} . P_{mi} et P_{mo} représentent les pressions à l'entrée et à la sortie du module membranaire.

3.7.1.4 Étude de la couche limite concentrée (CLC) et de la couche de colmatage.

3.7.1.4.1 Développement

Lorsqu'on procède à la filtration, sous pression, à écoulement tangentiel (UF,MF,NF,OI) d'une solution, il y a rétention partielle ou totale du soluté par la membrane (Figure 3.9). Il en résulte une accumulation du soluté formant ainsi un gradient de concentration entre le centre du canal et la surface de la membrane. Ce gradient implique un transfert de matière, la diffusion du soluté tout près de la membrane vers le centre du canal. En régime permanent, la diffusion et la convection normale à la paroi poreuse s'équilibrent. Il se crée alors un équilibre entre la concentration normale et la rediffusion. Près de la membrane, l'endroit où la concentration est supérieure à celle de la solution alimentée, se trouve la couche limite concentrée. Il est à noter que les propriétés de la CLC telles la viscosité et la pression osmotique sont très différentes de la solution

alimentée et que le développement de la CLC est fonction de la géométrie du canal, du régime d'écoulement, de la température, de la pression et de la concentration en soluté de l'alimentation (30).

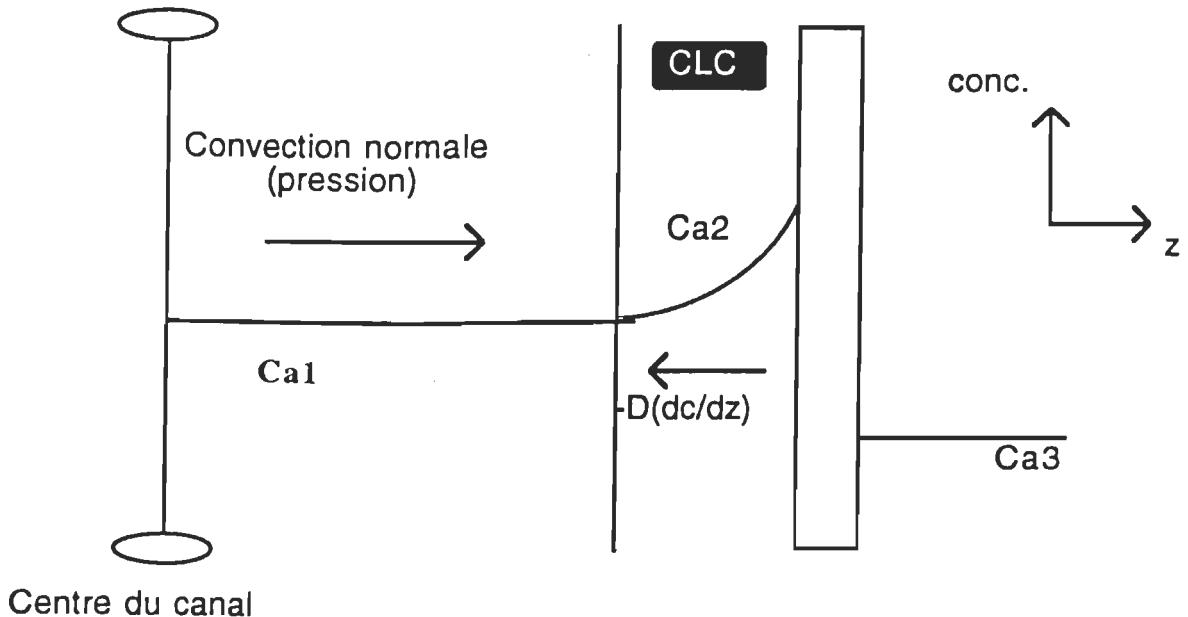


FIGURE 3.9 Profil de concentration dans le canal d'écoulement.

3.7.1.4.2 Détermination de la perméabilité intrinsèque de la couche de colmatage

L'apparition d'une accumulation de soluté à la surface de la membrane fait en sorte que le débit de perméat diminue jusqu'à stabilisation dans le temps. Selon Michaels (29), cette accumulation au-dessus des pores, qui s'étend tout le long du canal, fournirait une seconde résistance à être traversée par la solution. Durant la période transitoire, il y aurait alors consolidation du soluté au dessus des milieux poreux, d'où la création d'une mince couche. Par la suite, plusieurs couches pourraient se superposer, donnant lieu à un pont ayant sa propre perméabilité. Ce phénomène a été observé en microfiltration et en ultrafiltration (31). Il devient donc intéressant de découvrir à quel point cette couche limite intervient dans le processus de diminution du débit de perméat. Selon Michaels, cette couche (M_2) aurait sa propre perméabilité (A_{i2}), tout comme la membrane (M_1) a la sienne (A_{i1}).

Pour réaliser la quantification de A_{i2} , il est indispensable que la couche limite de colmatage soit bien établie afin de choisir les débits de perméat adéquats. Pour nous aider dans cet exercice, comparons les deux membranes M_1 et M_2 (colmatage) à une analogie électrique: le débit de perméat Q_p représente le courant, les perméabilités intrinsèques sont

les résistances en série et les différences de pressions (ΔP_1 , ΔP_2), les potentiels. Utilisant l'équation ($Q_p = A_i \Delta P_i S_m / \mu$), sachant que ($\Delta P_{tot} = \Delta P_1 + \Delta P_2$) et ($Q_{p1} = Q_{p2} = Q_{p_{tot}}$), il ne reste qu'à résoudre le système de trois équations à trois inconnues. Les trois inconnues sont ΔP_1 , ΔP_2 (venant de l'expérimentation) et A_{i2} que l'on cherche.

3.7.1.4.3 Calcul de k par la méthode de la pression osmotique

En premier lieu, il est nécessaire de caractériser la membrane qui sera employée, en ce qui a trait à sa porosité. Il est donc indispensable pour débuter de déterminer la perméabilité intrinsèque A_i . Pour ce faire, on doit utiliser un solvant très pur (eau). On mesure également les débits de perméat récolté en tenant compte des pressions d'opération. Puis, on effectue un essai avec une solution assez concentrée de $3,5 \text{ kg/m}^3$ ($3\,500 \text{ ppm}$), afin que la pression osmotique engendrée ne soit pas négligeable. Alors, il faudra s'attendre à ce que les débits de perméat, venant de la filtration de la solution alimentée (Q_p), soient inférieurs aux débits de perméat de l'eau très pure (Q_{pep}), et ce, pour les mêmes pressions appliquées. Mesurant Q_p , C_{A1} et C_{A3} , il est aisément de calculer le facteur de séparation f et la différence de pression osmotique:

$$\Delta \Pi = \Delta P - \frac{Q_p \mu}{A_i S_m}$$

Connaissant la relation entre la pression osmotique et les concentrations de part et d'autre de la membrane, on détermine C_{A2} et on calcule k selon l'équation (3.38).

CHAPITRE IV

MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES

Précédemment, il a été mentionné que la séparation des éléments contenus dans l'alimentation s'effectuait par la combinaison des forces de surface et frictionnelle avec le régime d'écoulement dans le milieu poreux et par encombrement stérique. Les interactions à la surface de la membrane et les phénomènes de transport dans le canal d'écoulement jouent également un rôle important dans le processus de séparation. Selon la technique séparative utilisée et les conditions d'opération, certains phénomènes sont plus significatifs que d'autres.

Pour caractériser adéquatement les membranes lors des essais en laboratoire, et ainsi faciliter le choix d'une de celles-ci pour poursuivre l'expérimentation sur système pilote, un banc spécialement conçu pour minimiser le volume de solution à filtrer et qui permet, en plus, de caractériser plusieurs membranes à la fois a été utilisé. Il permet également de dissocier les phénomènes présents dans le canal d'écoulement des phénomènes se manifestant à l'intérieur de la membrane.

Le système pilote a permis d'étudier les effets combinés de la membrane et du module pour différentes conditions d'opération. Comme il existe certaines variations des propriétés physiques lors de la fabrication des membranes commerciales, une caractérisation a également été effectuée sur la membrane installée dans le système pilote.

Toutes les membranes ont été caractérisées à l'aide d'une eau déminéralisée et d'un soluté de référence (NaCl). Ces essais ont permis d'évaluer la perméabilité intrinsèque, le facteur de séparation global, le facteur de séparation intrinsèque et le coefficient de transfert de masse de chaque membrane utilisée.

Des essais de séparation avec l'effluent réel ont été réalisés non seulement à l'aide du système pilote, mais aussi à l'échelle de laboratoire. Afin d'évaluer la capacité d'enlèvement des contaminants par les électrotechnologies membranaires, les courants récoltés ont été analysés par l'équipe du Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Après consensus, l'effluent et les courants générés ont été caractérisés selon les paramètres suivants:

- 1) DBO₅
- 2) DCO
- 3) MES
- 4) NTK - N (azote total)
- 5) Phosphore total

Pour évaluer respectivement la concentration des ions en solution (NaCl , Na_2SO_4) et de la lignine, nous avons opté pour l'utilisation de la conductivité et l'analyse par spectrophotométrie UV-visible.

4.1 Description du banc de laboratoire

La solution à traiter est contenue dans un réservoir agité de 10 litres et circule dans tout le système (figure 4.1) grâce à une pompe Warner à piston et à diaphragme. La solution passe à travers un préfiltre à cartouche de 5 microns avant de circuler à l'intérieur des quatre cellules de filtration agencées en série. Comme le système est opéré en mode cuvée ("batch"), les courants de perméat et de concentrat retournent au réservoir d'alimentation, excepté lors des prises de mesure d'échantillons.

La pression dans les cellules est maintenue constante par une vanne régulatrice placée sur la ligne du concentrat. Les pulsations dues à la pompe sont amorties par un atténuateur de pulsations installé à la sortie de celle-ci. Un manomètre permet de mesurer en continu la pression transmembranaire du système de cellules, et une sonde de température du type thermocouple mesure en continu la température à l'entrée du système de cellules. Les débits des courants sont calculés par pesées. La liste du matériel utilisé pour réaliser les essais à l'échelle laboratoire est la suivante:

- 1) Réservoir agité en verre de 10 litres

- 2) Préfiltre à cartouche de 5 µm avec boîtier
- 3) Pompe à diaphragme (0 - 7000 kPa) avec moteur de 230 volts (variateur DC)
- 4) Atténuateur de pulsations
- 5) Thermocouple relié à un cadran analogique
- 6) Manomètre de pression (0 - 10000 kPa)
- 7) Cellules de filtration
- 8) Vanne régulatrice
- 9) Cellule de conductivité (ligne de concentrat)
- 10) Sondes de conductivité (lignes de perméat)
- 11) Conductimètre YSI
- 12) Balance Mettler
- 13) Spectrophotomètre UV à barrette de diodes H.P. Vectra 286/12 avec un échantilleur automatique H.P.
- 14) Membranes UF, UF-10, SORAN, FT-40

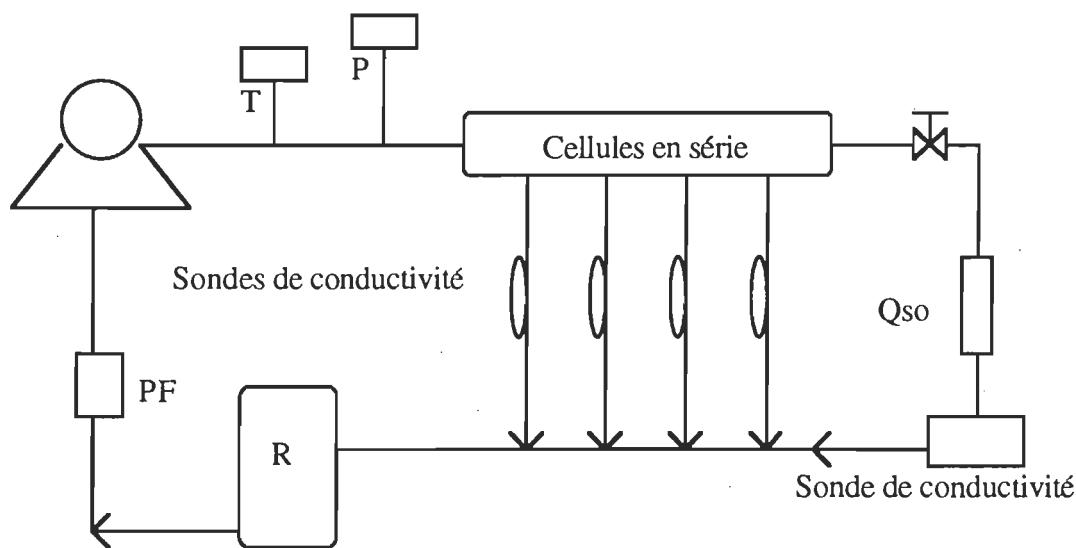


FIGURE 4.1 Schéma du banc de laboratoire.

4.1.1 Description des membranes du banc de laboratoire

Il s'agit en fait de membranes préalablement taillées dans des feuilles. La surface de chacune est de $1,42 * 10^{-3} \text{ m}^2$. Ces coupons sont de forme circulaire et plate. Deux de celles-ci représentent le procédé d'ultrafiltration et les autres, SORAN et FT-40, le procédé de nanofiltration.

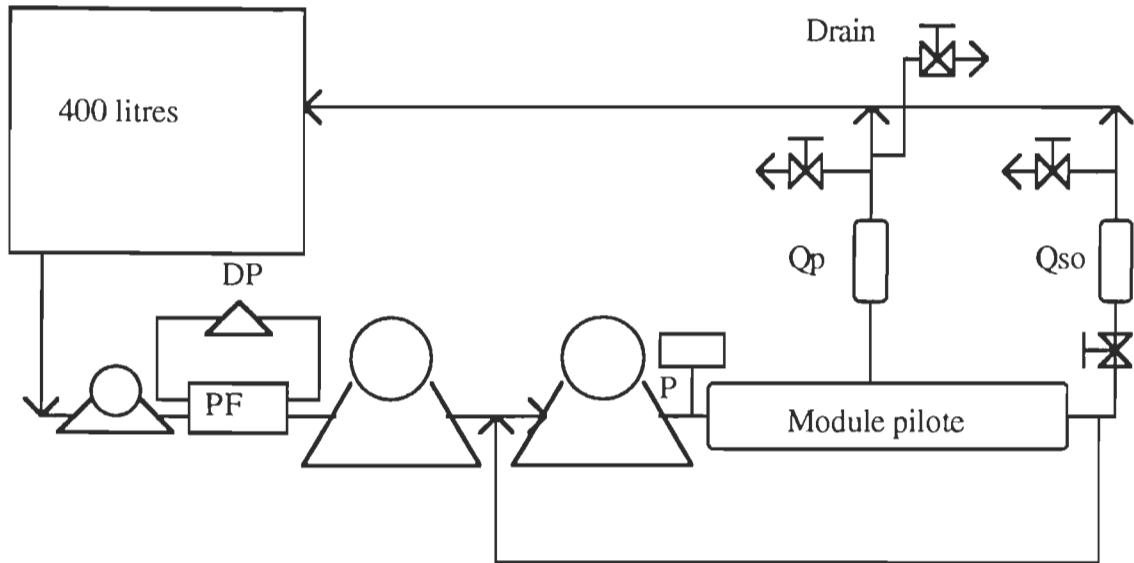


FIGURE 4.2 Schéma du système pilote à haute vitesse de recirculation.

4.2 Description du système pilote

Le système pilote est illustré à la figure 4.2. La solution est contenue dans un réservoir de 400 litres et agitée par ses courants de perméat et de concentrat. L'alimentation aux préfiltres se réalise à l'aide d'une pompe doseuse fournissant un débit constant. La solution est ensuite mise sous pression et déplacée à haute vitesse par une pompe submersible multi-étages pouvant développer 4200 kPa (600 psig.). La solution est filtrée par une membrane de nanofiltration reconditionnée, formant ainsi le perméat et le concentrat. Une vanne de contrôle permet de régulariser la pression dans le module à membrane. Deux rotamètres, soit un pour chaque courant généré, mesurent en continu les débits. Afin de vérifier continuellement la propreté des préfiltres, un différentiel de pression est utilisé (deux manomètres). De même, un manomètre analogique rend compte de la pression transmembranaire tout au long de l'expérimentation. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple digital manuel. La liste du matériel utilisé pour effectuer les essais de pilotage est la suivante:

- 1) Réservoir en polyéthylène à haute densité (HDPE) de 400 litres
- 2) Préfiltre lavable en polymère de 24 microns de type treillis, avec boîtier
- 3) Préfiltre à sédiments de 5 microns de type cartouche, avec boîtier
- 4) Pompe circulatrice à débit constant

- 5) Pompe submersible à multi-étages pouvant développer 4200 kPa et fournir un débit maximal de 15.9 m³/h (70 USGPM). La pompe est munie d'une protection thermique (40 °C) à réarmement manuel.
- 6) Caisson haute pression pouvant recevoir un module ayant un diamètre de 20 cm (8 pouces) et une longueur de 1 mètre (40 pouces)
- 7) Manomètre de pression avant préfiltres
- 8) Manomètre de pression après préfiltres
- 9) Manomètre de pression transmembranaire
- 10) Rotamètre mesurant le débit du concentrat
- 11) Rotamètre mesurant le débit du perméat
- 12) Vanne de contrôle régularisant la pression transmembranaire
- 13) Thermocouple digital manuel
- 14) Conductimètre YSI
- 15) Sonde manuelle YSI
- 16) Spectrophotomètre UV à barette de diodes H.P. Vectra 286/12 avec un échantilleur automatique H.P.
- 17) Membrane NF-70 reconditionnée

4.2.1 Description de la membrane pilote

La membrane de nanofiltration NF-70 permet un haut taux de rejet d'ions bivalents et de matières organiques de poids moléculaire supérieur à 200. Les caractéristiques complètes du module et de la membrane NF-70 sont tabulées ci-dessous:

Type de matériau	TFC (Polyamide sur Polysulfone)
Type de module	Spiralé
Diamètre du module	8" (20 cm)
Longueur du module	40" (1,0 m)
Différence de pression transmembranaire	< 250 PSI (1,7 MPa)
Température maximale	< 35 °C (95 °F)
Débit de perméation	< 7000 gpj (26 m ³ /j)
Tolérance au chlore libre	< 0,1 ppm
Indice SDI	5
Gamme de pH	3 - 9
Lavage (max.: 30 min.), pH	1 - 11

Facteur de séparation	$f(p) 95\% \text{ à } 70 \text{ PSI (0,5 MPa)}$ pour 2000 ppm de MgSO ₄
Perméabilité intrinsèque	$A_i = 10^{-14} \text{ m}$

4.3 Localisation de l'affluent échantillonné à l'usine de Désencrage C.M.D. Inc.

Les essais furent effectués uniquement sur l'effluent réel de désencrage et ont été réalisés durant les mois de juin et d'août 1993. Selon les deux rapports mensuels montrant les caractéristiques des effluents fournis par la compagnie, il a été possible d'obtenir des données pertinentes. Les moyennes sur 30 jours (mois de juin) et 31 jours (mois d'août), de ces valeurs obtenues sont présentées au tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 Moyennes des caractéristiques de l'affluent du traitement secondaire de l'usine Désencrage C.M.D. Inc..

<u>Juin 1993</u> Production (T. métrique) (10 % hum.)	Débit (1) (m ³ /jour)	DCO (mg/l)	DBO ₅ (mg/l)	MES (mg/l)
130,8	3 178	2 386	701	702
<u>Août 1993</u> Production (T. métrique) (10 % hum.)	Débit (1) (m ³ /jour)	DCO (mg/l)	DBO ₅ (mg/l)	MES (mg/l)
151,6	3 663	1 997	828	384
Légende				
(1) Mesure de l'affluent du traitement secondaire				

À l'usine Désencrage C.M.D. Inc., les eaux usées de procédé sont traitées à l'aide d'un traitement primaire suivi d'un traitement secondaire (32). La figure 4.3 représente cet agencement, en plus d'identifier le point d'échantillonage (P.E) des eaux usées qui ont servi pour les essais. Le traitement biologique opère en mode de boues activées et est précédé d'un traitement primaire par flottation. Les eaux de procédé sont en premier lieu dirigées vers les cellules de flottation situées à l'intérieur de l'usine. Les eaux traitées sont recirculées dans le procédé, et les eaux en excès se retrouvent au traitement secondaire. Les boues ainsi produites sont récoltées par un décanteur secondaire et mélangées aux

boues du traitement primaire. Après avoir été essorées puis sèchées, celles-ci sont brûlées afin d'obtenir une énergie calorifique réutilisable pour l'usine.

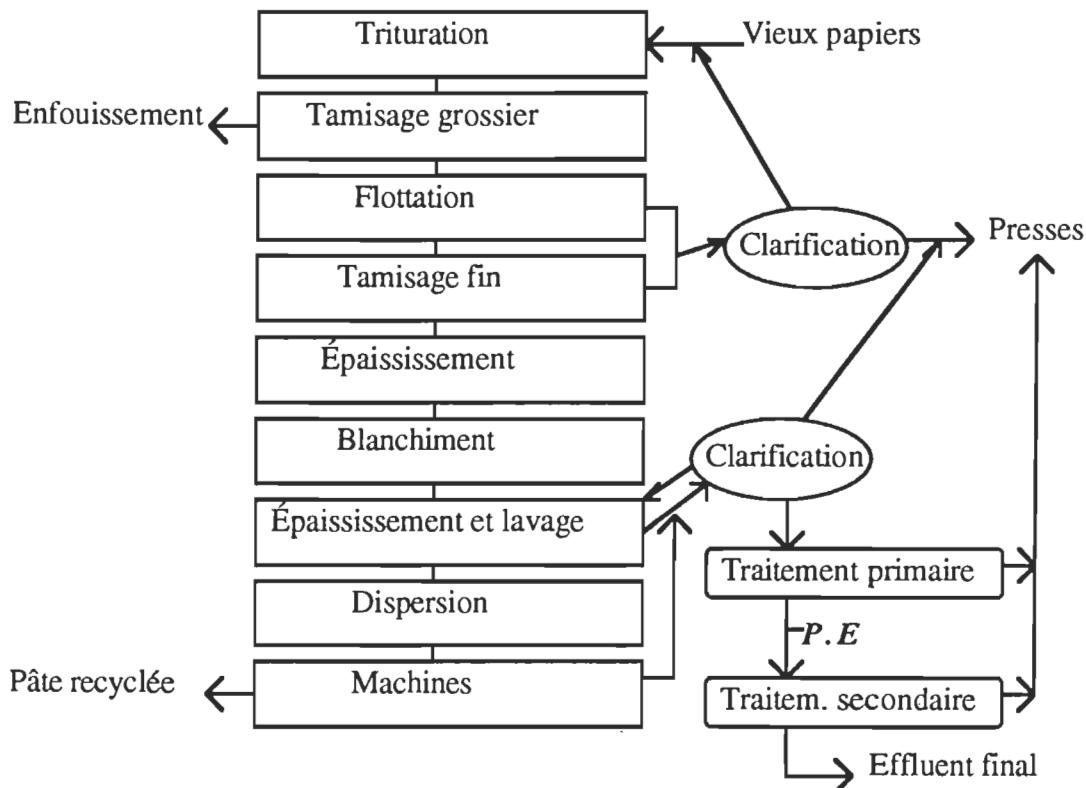


FIGURE 4.3 Diagramme d'écoulement à l'usine Désencrage C.M.D. Inc.

4.4 Méthodes d'analyse

4.4.1 Paramètres environnementaux

Les différents paramètres environnementaux présents dans la solution ont été mesurés et analysés selon les recommandations strictes du Standard Methods 1992 (18e édition) (annexe A) et des méthodes standards de l'Association canadienne des pâtes et papiers. Voici la liste des paramètres et leur numéro de méthode associée.

- | | |
|--|----------------------------------|
| - Demande biochimique en oxygène 5 jours | DBO ₅ , 5210 B |
| - Demande chimique en oxygène | DCO, 5220 D |
| - Azote total | NTK-N, 4500 - N _{org} C |
| - Phosphore total | 4500 - PE |
| - Matières en suspension | MES, 2540 D |

Il est important de mentionner que la précision des résultats de l'analyse de la DBO₅, des MES et de la DCO sont respectivement de l'ordre de: $\pm 25\%$, $\pm 15\%$ et $\pm 5\%$.

4.4.2 Sondes de conductivité

La conductivité exprime numériquement la capacité qu'a une solution aqueuse de transporter un courant électrique. Cette capacité dépend des concentrations des ions en solution, de leur valence, de leur mobilité et de la température de la solution mesurée. Pour évaluer la concentration en sels dissous dans les courants des procédés, il a fallu calibrer les sondes de conductivité employées lors des essais. La courbe à la figure 4.4 montre une relation linéaire du type $Y = mx + b$ pour l'une de ces sondes. Il est alors aisé, par la suite, d'obtenir la concentration en sels dissous en relation avec la mesure de conductivité.

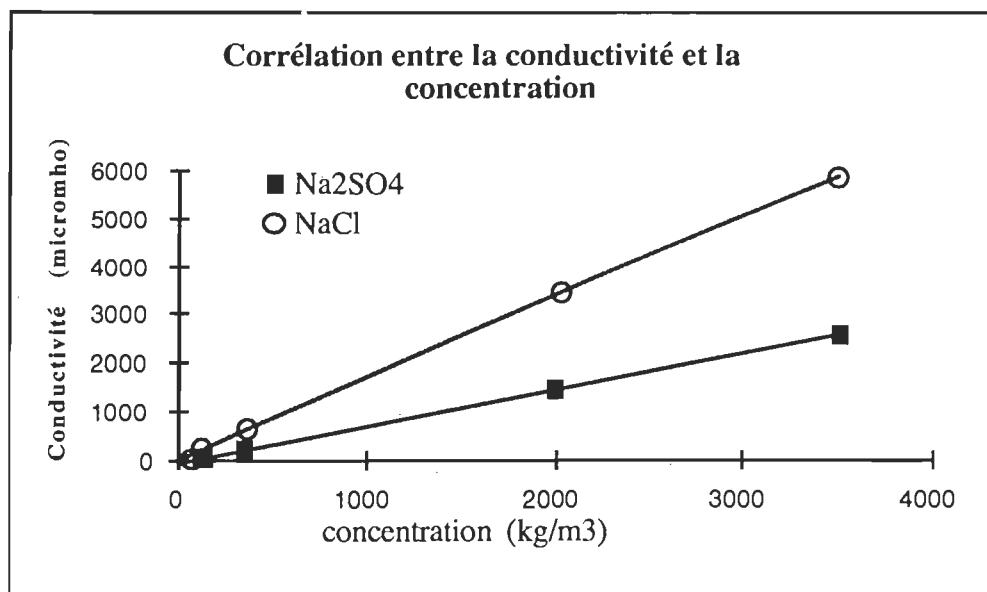


FIGURE 4.4 Courbe d'étalonnage d'une sonde de conductivité.

4.4.3 Analyse par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie sert à mesurer, en fonction de la longueur d'onde, le rapport des valeurs, d'une même grandeur photométrique, relatives à 2 faisceaux de rayonnement lumineux (33). Pour ce faire, une lampe au deutérium ou au tungstène est utilis e pour travailler, respectivement, dans la région de l'ultraviolet ou du visible. Un miroir est alors nécessaire pour récolter la radiation de cette source d'énergie et la diriger à l'entrée du

monochromateur (33). Le monochromateur, par les minces fentes qui composent son entrée, balaye une bonne partie des ondes (spectre). Après quelques artifices, une comparaison est réalisée entre l'échantillon et la référence au niveau de l'absorbance. Un détecteur de radiation, couplé à un amplificateur, effectue la conversion en un signal électrique lisible par un processeur.

L'utilisation de cette méthode d'analyse se justifie par sa précision et sa sensibilité, mais également parce que le matériel organique (lignine soluble) est facilement mesurable par cette technique. En effet, les normes Tappi de l'Association Canadienne des Producteurs en Pâtes et Papiers indique que la spectrophotométrie permet d'analyser la lignine soluble à la longueur d'onde de 280 nm. En réalisant une courbe de calibration selon la loi de Beer-Lambert (absorbance en fonction de la concentration) telle qu'illustrée à la figure 4.5, nous avons pu ramené les valeurs d'absorbance obtenues en efficacité globale de séparation. L'équation utilisée pour comparer les résultats est l'absorbance de l'alimentation moins l'absorbance du perméat, le tout divisé par l'absorbance de l'alimentation. Cette formule nous donne l'efficacité globale de séparation du système membranaire lorsque basée sur la lignine soluble. Toutefois, cette méthode donne peu d'informations sur la structure moléculaire de la substance à analyser.

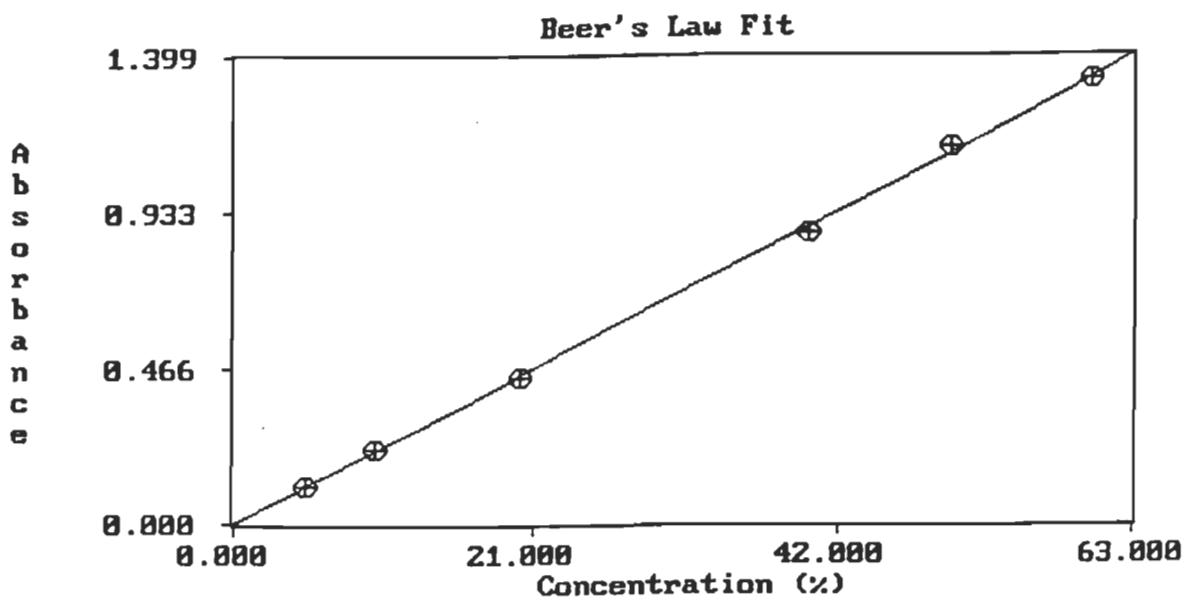


FIGURE 4.5 Courbe d'étalonnage concernant la lignine soluble.

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Expérience sur le banc de laboratoire

5.1.1 Caractérisation des membranes

5.1.1.1 Détermination de la perméabilité intrinsèque

Les membranes à tester pour cette expérience (section 4.1.1) sont insérées dans les cellules de filtration prévues à cet effet. Un réservoir est par la suite rempli d'une eau déminéralisée et elle est forcée, par une pompe, de circuler à l'intérieur du système. Celui-ci est alors mis sous pression à 20 % supérieure à la pression maximale d'opération pour une période de deux heures afin de permettre une bonne compaction des quatre membranes.

Après compaction, des essais sont réalisés dans le temps pour différentes pressions, soit: 2100, 2800 et 3500 kPa. Connaissant la température du fluide (viscosité), la pression d'opération et la surface de membrane effective, il ne reste qu'à mesurer par gravimétrie le débit de chaque perméat généré.

La perméabilité intrinsèque s'obtient par l'équation suivante:

$$A_i = \frac{Q_p \mu}{\Delta P_m S_m}$$

Ces valeurs moyennes de A_i (tableau 5.1) ont été obtenues pour différents échantillons d'un même type de membrane. Les résultats représentent donc plus la réalité du marché car il est très difficile de reproduire de façon industrielle des membranes ayant exactement les mêmes caractéristiques physiques à des niveaux microscopiques.

La perméabilité intrinsèque à l'eau pure donne accès à l'interprétation des résultats expérimentaux. En effet, elle peut permettre de prédire le débit de perméation attendu avec

l'eau pure, peu importe la surface de membrane, la pression d'opération et la température. La figure 5.1 montre l'influence de la pression sur la perméabilité intrinsèque de chaque membrane testée.

Généralement, la pression d'opération (une fois les membranes compactées) a peu d'effet sur les membranes. Chaque courbe des membranes UF-10 et FT-40 le démontre. Toutefois, il apparaît évident que les échantillons de membrane Soran présentent des résultats trop disparates pour qu'il s'agisse d'erreurs expérimentales. L'expérimentation de ce type de membrane avec une solution saline va nous renseigner un peu plus sur celle-ci.

5.1.1.2 Détermination du coefficient de transfert de masse

En tenant compte du volume interne du système (pompe, tuyauterie, réservoir et modules), une solution saline de $3,5 \text{ kg/m}^3$ (3500 ppm) est introduite et circule dans le système à basse pression. Par la suite, après équilibre, la pression d'opération est augmentée au niveau désiré. À nouveau, des essais réalisés dans le temps sont effectués pour des pressions de l'ordre de 689, 1380, 2070, 2760 et 3450 KPa (100 à 500 psi). Les conductivités de chaque perméat et du retour de l'alimentation sont mesurées, ainsi que la température et le débit de chaque courant.

Le coefficient de transfert de masse k représente la vitesse de rediffusion du soluté de la surface membranaire vers le centre du canal. Cette rediffusion s'effectue à l'intérieur de la couche limite concentrée tout près de la paroi membranaire. Celui-ci se définit par:

$$k = D_{AB} / l$$

où;

D_{AB} : Coefficient de diffusion du soluté dans le solvant (m^2/s).

l : Épaisseur de la couche limite, (m).

Étant donné qu'il est difficile d'obtenir ces valeurs expérimentalement, il est de mise d'évaluer k à l'aide de l'équation suivante:

$$N_B = k \cdot c_1 (1 - X_{A3}) \ln \left(\frac{X_{A2} - X_{A3}}{X_{A1} - X_{A3}} \right)$$

TABLEAU 5.1: Perméabilité intrinsèque moyenne de chaque coupons membranaire

Membrane	A _i (m)	σ (m)
SORAN	1,75 E-14	4,16 E-15
FT-40	1,33 E-14	1,63 E-15
UF-10	2,73 E-15	2,24 E-16
UF	2,40 E-15	1,59 E-16

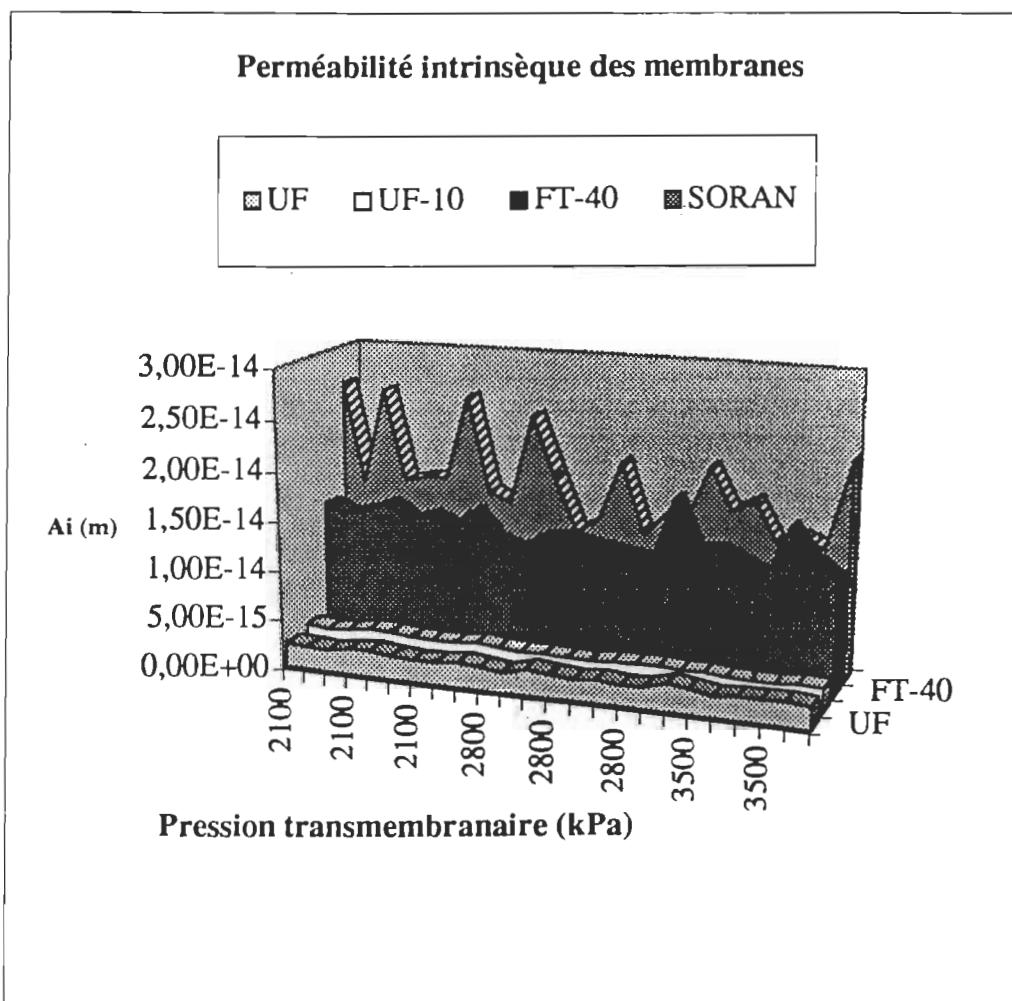


FIGURE 5.1: Influence de la pression sur la perméabilité intrinsèque des membranes

où;

Nb : Le flux de solvant dans le perméat (Mole/m²·s)

X_{Ai}: Fraction molaire du soluté:

- 1) dans le courant d'alimentation
- 2) dans la couche limite de concentration
- 3) dans le courant de perméat

c : La concentration molaire de la solution alimentée (Mole/m³)

Le tableau 5.2 montre les différents coefficients de transfert de masse calculés selon les résultats expérimentaux recueillis, pour une pression d'opération de 1380 kPa. Ce sont des valeurs moyennes qui couvrent toute la gamme de pression évaluée.

Il est à noter que la membrane UF a été mise de côté lors des essais de filtration tangentielle de l'eau salée. Suite aux résultats obtenus, la perméabilité intrinsèque de cette membrane ($A_i = 2,40 \pm 0,16 \text{ E-}15 \text{ m}$) est trop basse. L'évaluation complète de cette membrane n'est donc pas utile étant donné qu'on peut s'attendre à obtenir des faibles débits de perméation lors de la séparation soluté/solvant.

TABLEAU 5.2 Coefficients de transfert de masse moyens, et facteurs moyens de séparation globaux et intrinsèques.

Membrane	k _{NaCl} (C) (m/s)	f _{A 1} (%)	f _{A 2} (%)
SORAN	1,40 +/- 0,7 E -5	19 +/- 7	74 +/- 12
FT-40	2,02 +/- 0,11 E-5	43 +/- 2	73 +/- 3
UF-10	1,17 +/- 0,2 E-2 (A)	17 +/- 4	60 +/- 4 (B)

Légende

(A) Moyenne basée sur 15 valeurs plutôt que sur 20 valeurs. (B) Moyenne basée sur 5 valeurs plutôt que sur 7 valeurs. (C) Pressions d'opération variants de 689 à 3450 kPa.

Pour chaque groupe du même type de membrane et pour chaque pression d'opération expérimentée, des résultats ont été obtenus. La compilation de ces différents résultats permet de mettre en lumière le facteur de séparation global moyen, le facteur de séparation intrinsèque moyen et le débit de perméation à travers la membrane, à partir des figures 5.2, 5.3 et 5.4.

La figure 5.2 montre l'augmentation de la séparation du soluté, réalisée par le système, avec l'augmentation de la pression. Dans le cas des trois membranes SORAN,

c'est beaucoup moins évident et pour un type de membrane de nanofiltration, les facteurs globaux de séparation obtenus sont faibles.

Les facteurs de séparation intrinsèques moyens (figure 5.3) augmentent aussi avec la pression d'opération. Cela se produit quand les forces de surface sont répulsives (choix d'un bon matériau membranaire). Si f_{A2} augmente avec la pression, alors la concentration C_{A3} diminue, ce qui a pour conséquence d'accroître la différence de pression osmotique, de chaque côté de la membrane, dans le terme $\Pi(C_{A2})$. La pression effective de séparation diminue jusqu'à l'obtention d'un équilibre des concentrations C_{A2} et C_{A3} .

Enfin, il est connu que le débit de perméat augmente avec la pression appliquée dans le système. La figure 5.4 illustre ce fait en tenant compte, toutefois, de la température du fluide traité. Il faut noter ici que les membranes SORAN se comportent de façon spéciale en ce sens que les débits récoltés, en plus de ne pas tendre vers un plafonnement, augmentent de plus en plus comme si la pression appliquée déformait la taille des pores (agrandissement) des membranes. Cette hypothèse n'est pas à rejeter car, en visualisant de nouveau la figure 5.3, on remarque que la séparation effectuée par les membranes SORAN montre une diminution à ΔP_m égale 3500 kPa. Le facteur moyen f_{A2} est plus bas d'environ 2 % à la pression de 3500 kPa par rapport au 74 % de séparation intrinsèque à ΔP_m égale 1400 kPa.

5.1.1.3 Récapitulation des caractéristiques des membranes expérimentées

Le tableau 5.3 résume les caractéristiques importantes permettant d'éclairer le meilleur choix.

TABLEAU 5.3: Séparation de l'eau salée.

Membrane	A_i (m)	k_{NaCl} (m/s)	f_{A1} (%) (1)	f_{A2} (%) (1)
SORAN	1,75 +/- 0,41 E-14	1,40 +/- 0,7 E-5	19 +/- 7	74 +/- 12
FT-40	1,33 +/- 0,16 E-14	2,02 +/- 0,11 E-5	43 +/- 2	73 +/- 3
UF-10	2,73 +/- 0,22 E-15	1,17 +/- 0,2 E-5	17 +/- 4	60 +/- 4

Légende

(1) Pression d'opération de 1380 kPa.

Maintenant que le comportement des membranes SORAN, UF-10 et FT-40 avec le

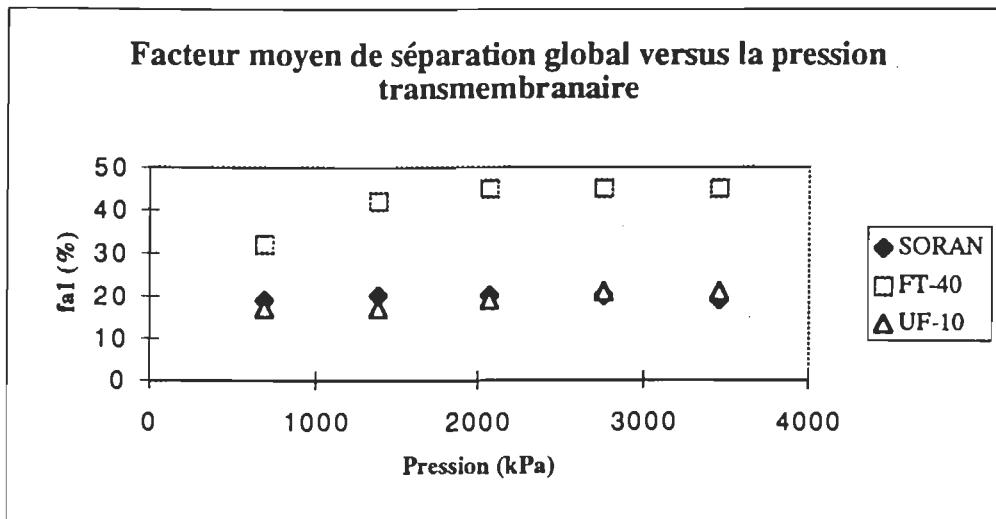


FIGURE 5.2: Efficacité de séparation en fonction de la pression

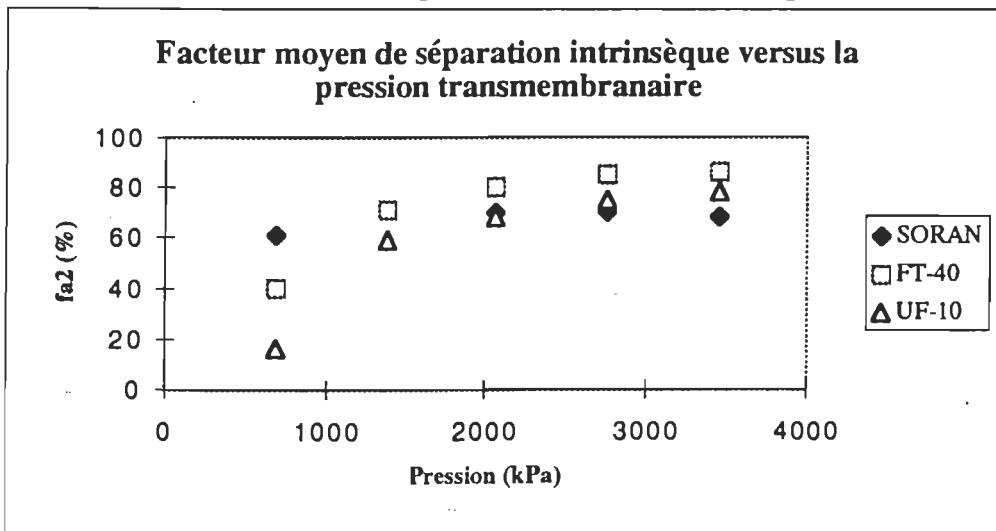


FIGURE 5.3: Efficacité de séparation fa2 versus la pression

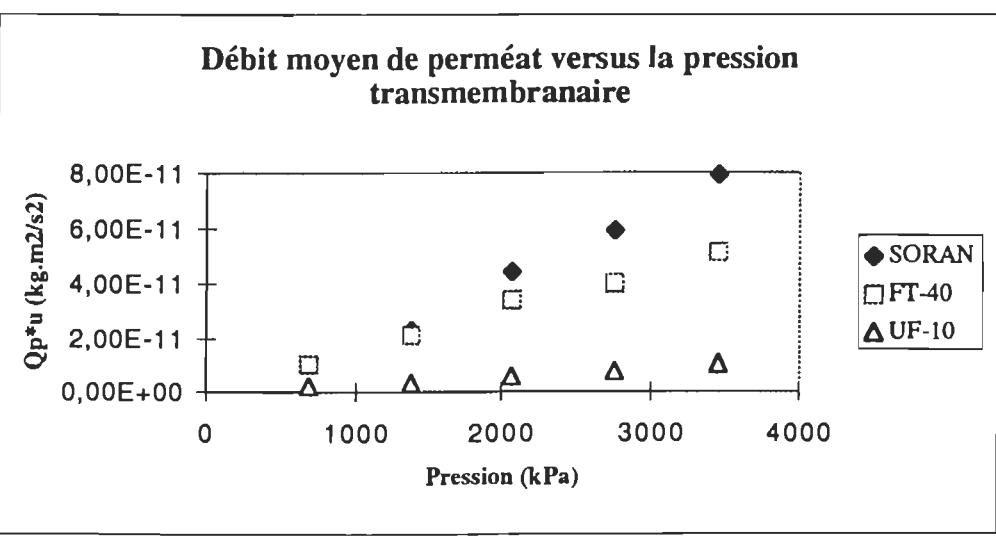


FIGURE 5.4: Débit de perméat en fonction de la pression

soluté de référence est connu, donc, que celles-ci ont été caractérisées adéquatement avec de l'eau déminéralisée et la solution saline, ces résultats recueillis combinés avec ceux obtenus lors de la filtration de l'effluent réel vont permettre de guider le choix final pour l'obtention d'une membrane pilote.

5.1.2 Séparation de l'effluent

Caractériser chaque membrane selon leur capacité et leur efficacité à séparer l'eau de l'effluent de désencrage est le principal objectif. Il s'agit, entre autres, d'évaluer leur performance d'extraction de la DBO₅, de la DCO, du NTK-N, du phosphore total, des sels dissous et des matières en suspension (MES).

En premier lieu, un échantillon de l'effluent réel provenant de l'affluent du traitement secondaire de l'usine Désencrage C.M.D est prélevé pour fins d'analyse. Il est aussi analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible et par conductimétrie.

L'expérimentation s'effectue à l'aide de groupes comportant trois membranes identiques.

La séparation s'effectue à 3000 kPa et 4000 kPa durant 120 minutes pour chaque pression afin de bien établir le phénomène de polarisation. Le tout se réalise à débit de circulation constant. Toutes les 15 minutes, les mesures suivantes sont prélevées:

- 1) Le débit de perméat pour chaque cellule
- 2) La conductivité de chaque perméat
- 3) La conductivité du courant de circulation
- 4) Un échantillon de chaque perméat pour analyse spectrophotométrique
- 5) Un échantillon du courant de circulation pour analyse spectrophotométrique
- 6) La température et la pression d'opération
- 7) Le débit de circulation, à titre de vérification

Lorsque le temps est écoulé, les trois échantillons de perméat sont envoyés au laboratoire du Centre de recherche en pâtes et papiers pour l'analyse des différents paramètres environnementaux cités plus haut.

Pour une pression d'opération de 3000 kPa et un débit de recirculation constant, des données ont été recueillies. Les résultats obtenus pour chacun des groupes de 3 membranes sont présentés aux figures 5.5, 5.6 et 5.7. Le calcul de la moyenne de chaque paramètre pour chacun des groupes de 3 membranes et le regroupement des résultats (figure 5.8) permet de mettre en évidence le facteur de séparation global moyen et le débit de perméation moyen (en tenant compte de la température, donc de la viscosité du fluide), en fonction de la pression.

La figure 5.8 montre que l'efficacité moyenne de séparation du matériel organique et des sels en solution pour la membrane FT-40 se situe, respectivement, au dessus de 96 % et de 70 % pour la gamme de pression envisagée. Le débit moyen de perméation obtenu rencontre la gamme de débit de solution ($1\ 700\ m^3/j$) que l'on désire exploiter.

La membrane SORAN présente, parmi les membranes étudiées, le plus haut débit moyen de perméation, néanmoins pour une membrane de nanofiltration, l'efficacité moyenne de séparation est faible, et ce, tant au point de vue de la séparation des sels solubles (38 %) que de la séparation du matériel organique (48 %).

En ce qui a trait à la membrane UF-10, l'efficacité moyenne de séparation se rapproche de celle de la membrane FT-40 avec 80 % d'élimination selon l'analyse réalisée à l'aide du spectrophotomètre UV-visible. Le débit moyen de perméation est cependant plus faible que celui de la FT-40 et l'efficacité de séparation selon la conductivité l'est également avec, respectivement, 37 % et 42 % pour des pressions transmembranaires de 3000 kPa et 4000 kPa.

5.1.3 Choix de la membrane pour la poursuite de l'expérimentation sur système pilote

Afin de réaliser un système pilote efficace et adéquat pour la séparation envisagée, le choix d'une membrane performante est primordial. Celle-ci doit répondre à des critères correspondants réellement à sa description. Pour éclairer notre choix, deux volets doivent être analysés; premièrement, l'évaluation de la séparation de l'effluent d'après les normes environnementales et deuxièmement, la performance de la membrane par rapport à sa perméabilité intrinsèque (A_i) et son facteur de séparation intrinsèque (f_{A2}). Ce dernier est relié directement à la concentration à la surface de la membrane et donc, à la pression osmotique côté haute pression. Ajoutons également le coefficient de transfert de masse (k) qui caractérise la membrane et son module.

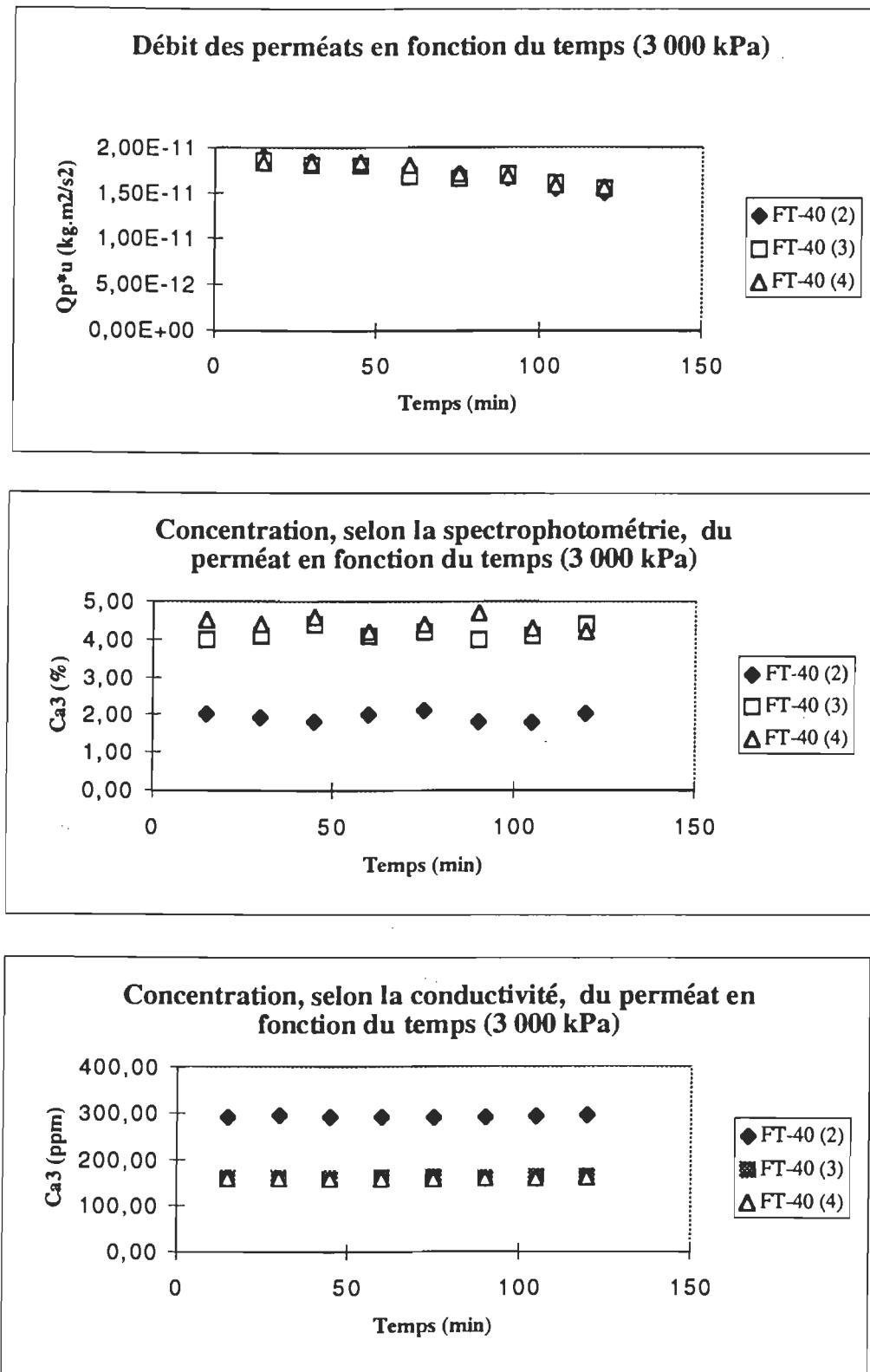


FIGURE 5.5: Débit, et concentration selon la conductivité et le spectrophotomètre UV-visible de chaque courant de perméat dans le temps, pour les FT-40

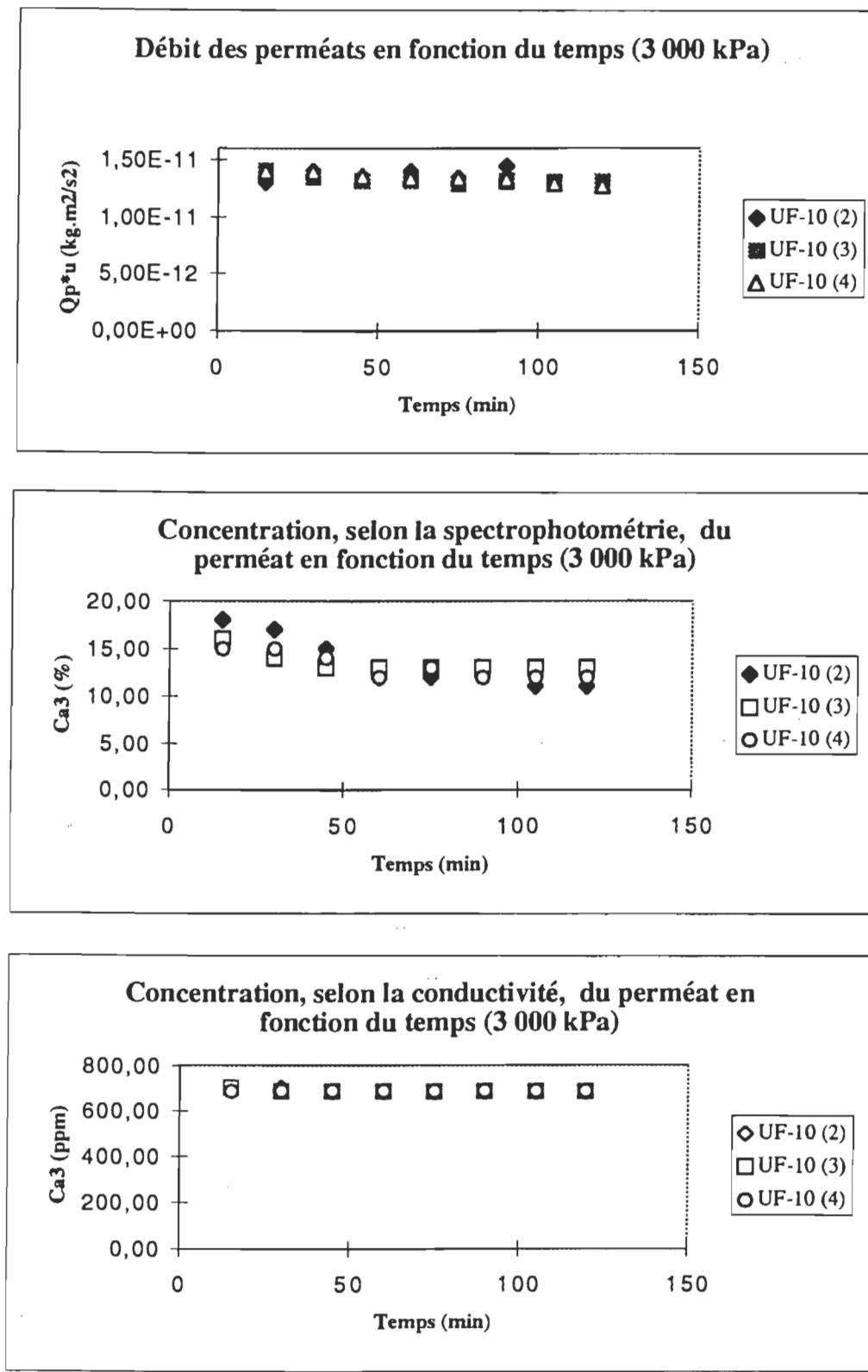


FIGURE 5.6: Débit, et concentration selon la conductivité et le spectrophotomètre UV-visible de chaque courant de perméat dans le temps, pour les UF-10

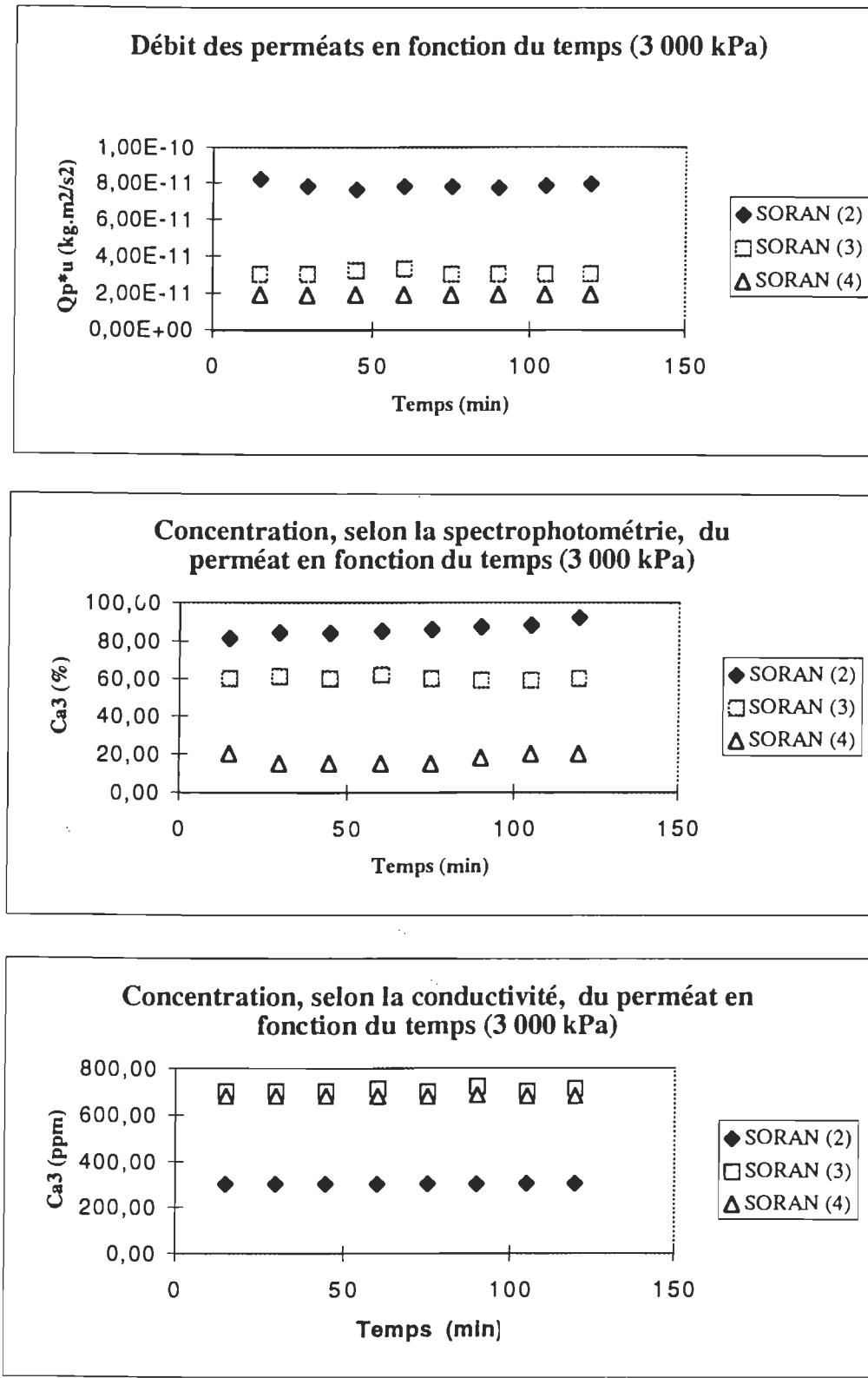


FIGURE 5.7: Débit, et concentration selon la conductivité et le spectrophotomètre UV-visible de chaque courant de perméat dans le temps, pour les SORAN

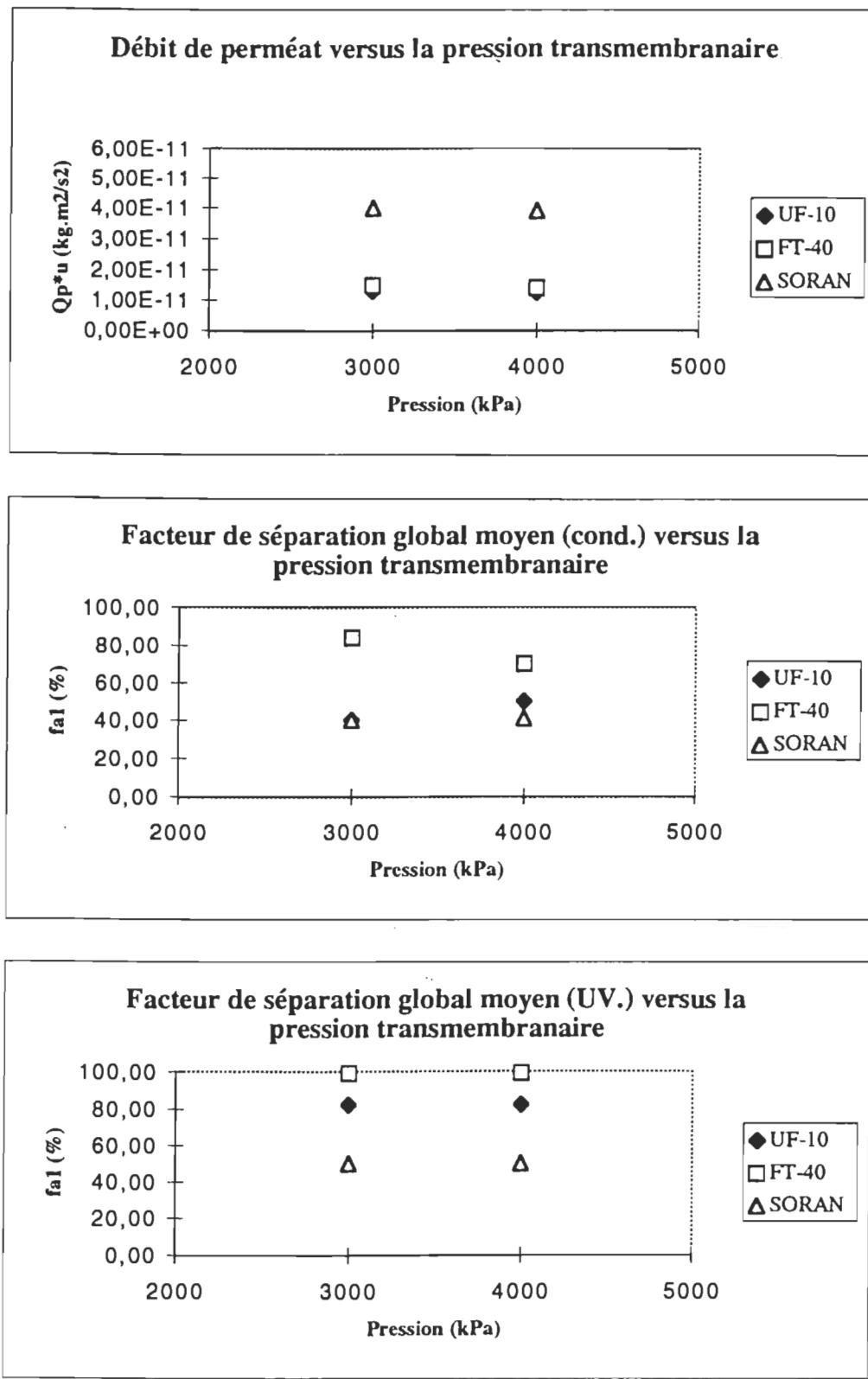


FIGURE 5.8: Débit moyen, et facteur de séparation selon la conductivité et la spectro. UV, versus la pression pour le membranes UF-10, FT-40 et SORAN

5.1.3.1 Réduction de la pollution

L'effluent qui a servi pour les essais sur banc pilote provient du Centre de recherche en pâtes et papiers (C.R.P.P) de l'UQTR. Il a d'abord été prélevé à l'usine Désencrage C.M.D. Inc. du Cap-de-la-Madeleine et, ensuite, transporté jusqu'à l'université. Avant de commencer chaque expérience, l'effluent a été analysé au C.R.P.P. afin d'en connaître la composition et cela, tout au long du travail expérimental. Le tableau 5.4 présente une récapitulation des valeurs obtenues lors de la caractérisation de l'effluent. Il est à noter que la lignine dissoute a été détectée par spectrophotométrie UV-visible, et que par le fait même la concentration n'a pas été établie. Par contre, le tableau 5.6 montre l'efficacité d'enlèvement de la lignine dissoute en pourcentage.

TABLEAU 5.4 Caractérisation de l'affluent utilisé pour les essais sur le banc de laboratoire (juin 93).

Paramètres environnementaux	Affluent (mg/l) (1)	Affluent (mg/l) (2)	Affluent (mg/l) (3)
DBO ₅	145	300	300
DCO	605	3100	3100
MES	140	735	1287
NTK-N	16,4	23	27
Phosphore total	9,1	9,3	15
Sels en solution	1089	891	1279

Légende

(1) Affluent utilisé pour les essais avec les membranes UF-10.
(2) Affluent utilisé pour les essais avec les membranes SORAN.
(3) Affluent utilisé pour les essais avec les membranes FT-40.

La moyenne et l'écart-type des résultats des différents paramètres soutirés des courants de chaque perméat sont illustrés au tableau 5.5

On y retrouve, pour des pressions d'opération de 3000 et de 4000 kPa, les moyennes des courants de perméats qui ont été filtrés par les trois groupes de membranes différentes.

Afin d'évaluer l'efficacité de séparation de chacun des trois groupes de membranes testées, les facteurs de séparation globaux ont été portés en tableau. En s'y référant (tableau 5.6), on remarque que les facteurs de séparation globaux sont particulièrement

élévés lorsque l'effluent réel est traité à l'aide du groupe de membranes FT-40 et ce, pour les deux pressions évaluées. Il est à noter que la charge en terme de DBO_5 n'a pu être analysée en laboratoire en ce qui a trait aux échantillons de perméat. Toutefois, une relation peut être faite entre la DBO_5 , la DCO et l'analyse au spectrophotomètre UV-visible, car il s'agit de substances organiques.

En ne tenant pas compte du volume d'effluent traité et du volume de perméat recueillis, on note qu'en moyenne, à 3000 kPa, 96% de la lignine soluble et 99% de la DCO de l'affluent ont été retenues par les membranes FT-40 et se retrouvent donc dans le

TABLEAU 5.5 Caractéristiques moyennes des courants de perméats provenant du banc de laboratoire (juin 93).

Paramètres environnementaux	Perméat (mg/l) (1)	Perméat (mg/l) (2)	Perméat (mg/l) (3)
DBO_5	n.d	n.d	n.d
DCO	60 +/- 4	382 +/- 69	10 +/- 5
MES	0	0	0
NTK-N	3,1 +/- 0,1	9,1 +/- 1,2	6,6 +/- 0,3
Phosphore total	3,2 +/- 0,05	5,9 +/- 1,3	0,6 +/- 0,2
Sels en solution	678 +/- 20	688 +/- 12	206 +/- 67

Légende

(1) Charge moyenne récoltée lors des essais avec les membranes UF-10.
(2) Charge moyenne récoltée lors des essais avec les membranes SORAN.
(3) Charge moyenne récoltée lors des essais avec les membranes FT-40.

courant de concentrat. À une pression d'opération de 4000 kPa, 97% de la lignine soluble et 98% de la DCO ont été retenues par les membranes. Alors, il est probable que l'analyse de la charge de DBO_5 aurait mené à une conclusion semblable.

L'un des avantages des procédés membranaires, comparativement aux traitements secondaires biologiques classiques, est de ne pas utiliser de composées chimiques pouvant se retrouver dans l'effluent final. Le phosphore et l'azote sont deux bons exemples. En plus de ne pas se servir de ces composées chimiques, les électrotechnologies membranaires sont capables de filtrer ces substances de manière assez efficace. Les membranes FT-40 ont permis des séparations de l'ordre de 75% et de 96%, respectivement, de l'azote et du phosphore total.

L'efficacité de séparation globale des sels en solution dans l'affluent par les trois groupes de membranes est supérieure dans chaque cas, lorsque comparée avec l'efficacité de séparation (f_{A1}), à 3000 kPa, du soluté de référence (NaCl). Les efficacités moyennes obtenues avec les membranes SORAN, UF-10 et FT-40 sont f_{A1} (NaCl): 17%, 20%, 47%. Avec l'effluent réel, des efficacités f_{A1} (effluent) de 22%, 37%, 84%, ont été atteintes. Selon ces résultats, il apparaît, comme prévu, que d'autres sels sont en solution outre le chlorure de sodium. Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) serait, par exemple, l'un de ceux-ci, car il est présent dans le procédé de désencrage et il est facilement retenu par une

TABLEAU 5.6 Facteurs moyens de séparation globaux obtenus à l'aide du banc de laboratoire.

Paramètres environnementaux	Groupe UF-10 (%)		Groupe SORAN (%)		Groupe FT-40 (%)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
DBO5	----	----	----	----	----	----
DCO	89	91	87	88	99	98
NTK-N	81	78	60	66	75	78
Phosphore total	64	66	36	34	96	96
Sels en solution	37	41	22	26	84	94
Lignine soluble	84	84	45	51	96	89

Légende

(1) Pression d'opération de 3000 kPa.

(2) Pression d'opération de 4000 kPa.

membrane de nanofiltration. Afin de connaître spécifiquement le contenu en sels solubles dans les courants générés lors de la filtration sous pression, un HPLC aurait pu être utilisé, cependant cela ne constituait pas un objectif poursuivi dans ce mémoire.

Présentement, il n'existe pas de normes sur le contenu en DCO, NTK-N, phosphore total ou en sels dissous dans l'effluent final. Cependant, celles-ci seront sans doute imposées dans un avenir rapproché. Pour comparer les résultats obtenus lors des essais sur banc de laboratoire par rapport aux normes environnementales, il faut s'en tenir au contenu en MES et en DBO_5 , dans les courants générés lors de la filtration. Toutefois, pour des raisons d'entreposage et de conservation, les analyses de DBO_5 n'ont pu être effectuées au C.R.P.P. En ce qui a trait au contenu en MES, le tableau 5.5 montre que

celles-ci sont inexistantes dans tous les courants de perméat et de concentrat, car l'affluent a été préfiltré à l'aide de cartouches à sédiments de 5 µm avant d'être inséré dans le réservoir d'alimentation du banc de laboratoire afin de protéger les membranes.

Comme il n'est pas possible, ici, de comparer les résultats aux normes du MEF, on doit se restreindre à tous les autres paramètres analysés en cours d'essais. L'allure générale (tableau 5.6) des résultats d'efficacité montre bien que la membrane FT-40 est celle la mieux adaptée pour réaliser la séparation recherchée. Pour appuyer ce choix, le deuxième critère de sélection est nécessaire. Il en sera question à la section suivante.

5.1.3.2 Performance des membranes selon des critères intrinsèques

Les critères qui seront analysés dans cette section caractérisent tous la membrane, exception faite du coefficient de transfert de masse (k) qui caractérise aussi le module dans lequel la membrane prend place. Outre le coefficient k , la perméabilité intrinsèque (A_i) et le facteur de séparation intrinsèque (f_{A2}) seront analysés.

L'analyse quantitative et qualitative de ces paramètres combinée au premier critère de séparation, va permettre de trouver la membrane qui correspondra le mieux à la séparation de l'effluent de désencrage, sur système pilote.

La perméabilité intrinsèque (A_i) est une mesure quantifiant la porosité de la membrane, considérant que la concentration de polarisation est zéro. Sous cette condition, A_i ne dépend d'aucun soluté. Elle est directement proportionnelle au flux de perméation et à la température du courant de perméation.

Pour différentes conditions d'opération, la perméabilité intrinsèque permet de calculer le débit ou le flux de perméation attendu par la membrane qu'elle caractérise. Les flux moyens de perméat mesurés lors des essais à l'eau pure (< 5 µmho) pour chaque groupe de membranes sont représentés à la figure 5.9.

Le facteur de séparation intrinsèque indique l'efficacité qu'a la membrane à séparer de l'alimentation, les contaminants présents. Il tient compte, notamment, de l'accumulation de solutés à la surface de la membrane, représentée par la concentration (conductivité) de ceux-ci.

Il est difficile de faire un choix en comparant les facteurs de séparation intrinsèques obtenus lors des essais avec comme alimentation, l'effluent réel. Les valeurs expérimentales moyennes recueillies se situent pour les membranes étudiées, et pour les pressions d'opération exploitées, au dessus de 98%.

Deux phénomènes peuvent survenir lors de la filtration de l'effluent. Premièrement, due à la présence de lignine soluble et de colle dans l'effluent, la surface des membranes se colmaterait, formant ainsi une résistance (filtre) supplémentaire aux solutés dans la direction normale à la membrane. Deuxièmement, il y aurait des sels divalents en plus grand nombre que de sels monovalents et comme les sels divalents sont généralement plus facile à retenir, de hauts taux de séparation seraient possibles.

Afin d'éclairer le meilleur choix selon le paramètre f_{A2} , il est nécessaire de comparer les efficacités de séparation selon les essais réalisés avec la solution aqueuse de chlorure de sodium (monovalent). En effet, les facteurs f_{A2} obtenus ne sont pas nivelés par la présence de sels divalents et/ou par colmatage de substances organiques sur la surface membranaire. Selon les résultats, la membrane FT-40 effectue une meilleure séparation d'environ 10% supérieure aux autres membranes évaluées (figure 5.10).

La vitesse de rediffusion d'un soluté à la surface de la membrane (côté haute pression), est représentée par le coefficient de transfert de masse. Il caractérise la membrane, mais également le module où est insérée la membrane de filtration. Le coefficient k est fonction du coefficient de diffusion du soluté dans le solvant qui lui-même dépend de la nature du soluté et de la température de la solution. La concentration de la couche limite concentrée joue donc un rôle limitant la vitesse de rediffusion à la surface de la membrane. Cette vitesse (k) doit être la plus élevée possible afin de limiter l'accumulation de solutés à la surface de la membrane dans la CLC.

Le tableau 5.7 montre les résultats obtenus aux pressions d'opération de 3000 kPa et de 4000 kPa lors de la filtration de la solution de référence (NaCl) et de l'effluent réel.

Quand la filtration est effectuée sur la solution saline, on note que tous les coefficients de transfert de masse sont plus élevés que lorsque l'alimentation est constituée de l'effluent de désencrage. La nature du ou des soluté(s) a donc une certaine importance sur le paramètre k , puisque, avec le chlorure de sodium, les vitesses de rediffusion sont

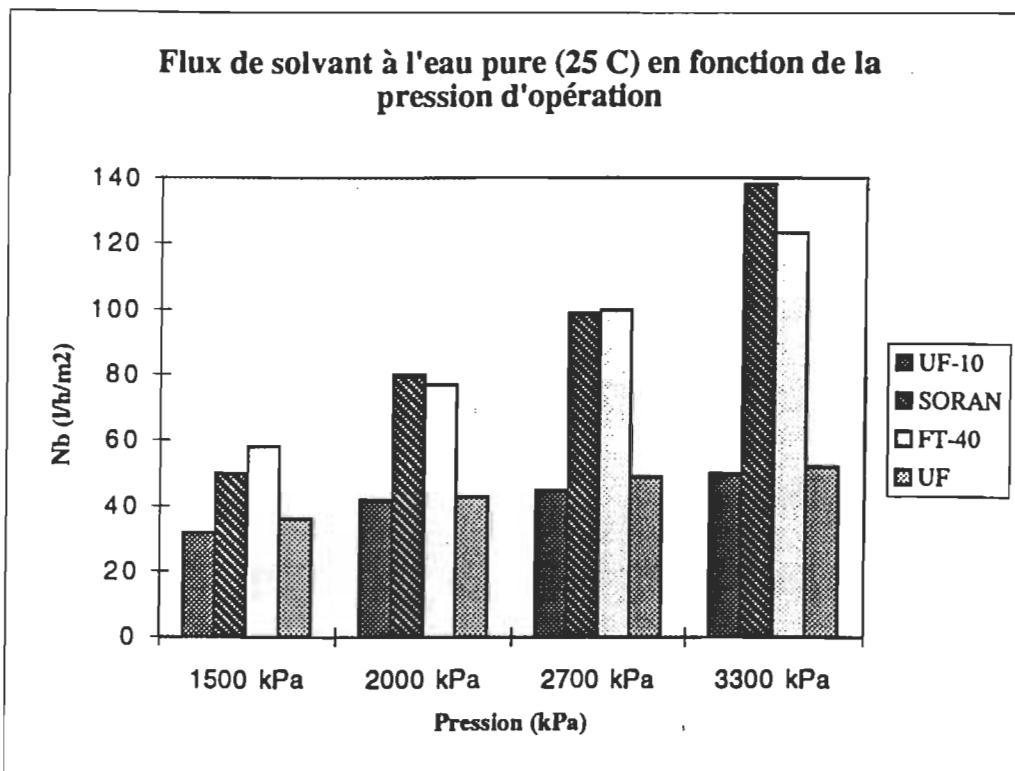


FIGURE 5.9: Flux moyen de perméat pour chaque groupe de membranes

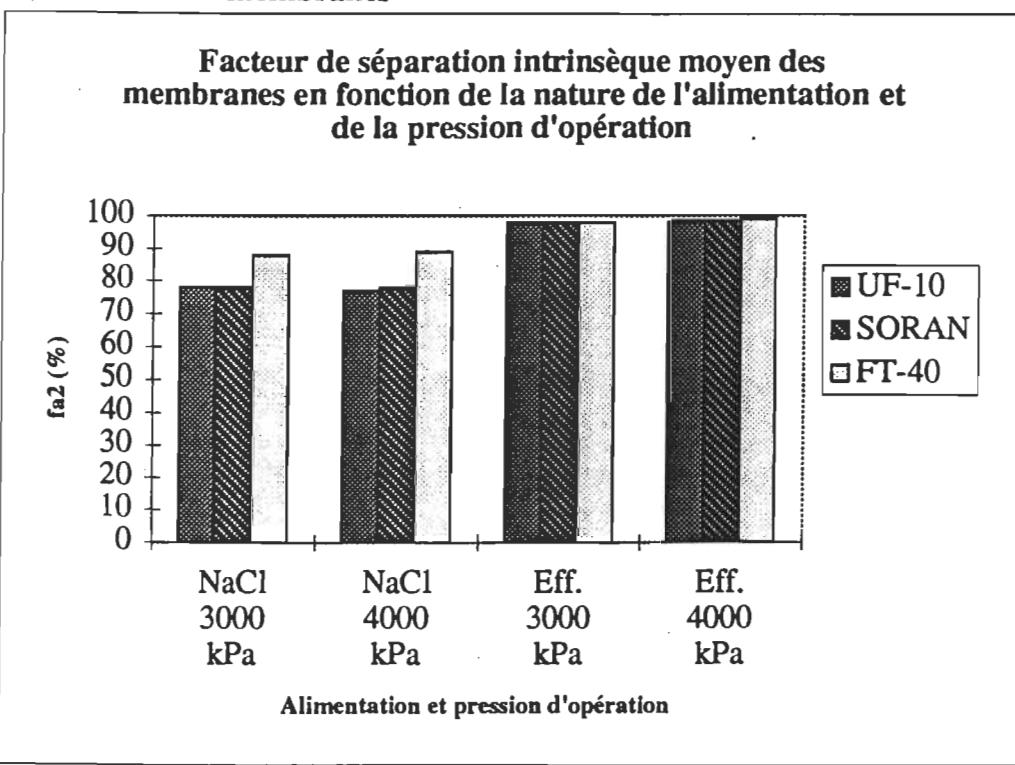


FIGURE 5.10: Facteur de séparation intrinsèque des membranes selon la teneur en sels dissous

TABLEAU 5.7: Coefficients moyens de transfert de masse calculés pour les coupons.

Membrane	k_{NaCl} (m/s)		k_{effluent} (m/s)	
	(1)	(2)	(1)	(2)
SORAN	1,40 +/- 0,7 E-5	1,6 +/- 0,6 E-5	7,83 +/- 1,0 E-6	8,8 +/- 0,3 E-6
FT-40	2,02 +/- 0,1 E-5	2,26 +/- 0,2 E-5	6,56 +/- 0,42 E-6	7,9 +/- 0,3 E-6
UF-10	1,17 +/- 0,2 E-5	1,12 +/- 0,3 E-5	8,71 +/- 0,32 E-6	8,3 +/- 0,4 E-6

Légende

(1) Pression d'opération de 3000 kPa.

(2) Pression d'opération de 4000 kPa.

plus grandes. Le coefficient de transfert de masse est étroitement lié au coefficient de diffusion du soluté en présence. Dans l'effluent de désencrage, c'est le sulfate de sodium qui prédomine sur le chlorure de sodium. Comme le coefficient de diffusion du sulfate de sodium est plus petit que celui du chlorure de sodium d'environ 30 %, il est donc normal d'observer une plus petite valeur de k lorsque la séparation s'effectue sur la solution de désencrage. Toutefois, l'écart entre le coefficient de diffusion du sulfate de sodium et celui du chlorure de sodium ne justifie pas toute la différence entre les deux coefficients de transfert de masse. La différence est sans aucun doute due au colmatage. En effet, la solution provenant du traitement primaire est fortement chargée en matières organiques (tableau 5.4). Ceci dit, il sera très approprié d'utiliser la conductivité du sulfate de sodium pour réaliser les calculs de concentration à la surface de la membrane.

5.2 Expérience sur le système pilote

5.2.1 Caractérisation de la membranc pilote

5.2.1.1 Détermination de la perméabilité intrinsèque

Premièrement, le système et la membrane (section 4.2.1) sont préalablement nettoyés en circulant à haute vitesse et faible pression, de l'eau déminéralisée pour une période de 15 minutes. Le système est ensuite purgé et son réservoir rempli d'eau déminéralisée présentant une conductivité inférieure à 5 micromhos. Par la suite, des essais sont réalisés dans le temps. Avant et après chaque prise de donnée, la température

est mesurée. Au départ, la pression est au minimum dans le système, la valeur la plus basse possible étant 517 kPa (75 psi). Après avoir mesuré le débit de perméation, le débit du concentrat, et les conductivités de ces mêmes courants, la pression est augmentée de 172 kPa (25 psi). L'expérimentation se poursuit jusqu'à ce que la pression d'opération atteigne 1 550 kPa (225 psi). Tous les résultats sont obtenus à l'aide d'un chiffrier électronique pré-programmé avant l'expérimentation.

La figure 5.11 illustre bien que la perméabilité intrinsèque A_i varie avec la pression d'opération, et que le débit de perméation, tout en tenant compte de la température, augmente avec la pression (figure 5.12). Il est à noter que les résultats de A_i obtenus ici, permettront de calculer la pression osmotique à la surface de la membrane qui est engendrée par la concentration des solutés accumulés sur cette surface, pour différentes pressions d'opération.

5.2.1.2 Détermination du coefficient de transfert de masse

Une solution aqueuse binaire ayant comme soluté du chlorure de sodium (NaCl) est préalablement introduite dans le réservoir d'alimentation du système membranaire. Celle-ci a une concentration de 3 500 mg/l en sel et circule à haute vitesse et à faible pression à l'intérieur du système pilote. Lorsque la solution saline est bien mélangée, donc que le régime permanent est atteint, une mesure de conductivité est alors prise dans le réservoir d'alimentation, celle-ci correspond à C_{A1} selon la conversion obtenue de la courbe d'étalonnage pré-établie (figure 4.4).

Pour chaque essai, il est nécessaire de mesurer la température du courant de perméation, la pression d'opération, le débit du perméat et du concentrat, ainsi que leur conductivité respective. Les pressions d'opération étudiées se situaient entre 690 kPa (100 psi) et 1 550 kPa (225 psi) par étapes de 172 kPa (25 psi). Un essai à 2 340 kPa (340 psi) a aussi été réalisé. Le tableau 5.8 montre les résultats obtenus lors de l'expérimentation à l'eau pure et à l'eau salée; ceux-ci caractérisent le module et la membrane utilisés pour la séparation.

Le groupement $D_{AM}/K\delta$ (23) quantifie les phénomènes interactifs qui se produisent entre le solvant, le soluté, le matériau membranaire (équation 5.1) et la diffusion du soluté dans la membrane d'épaisseur δ .

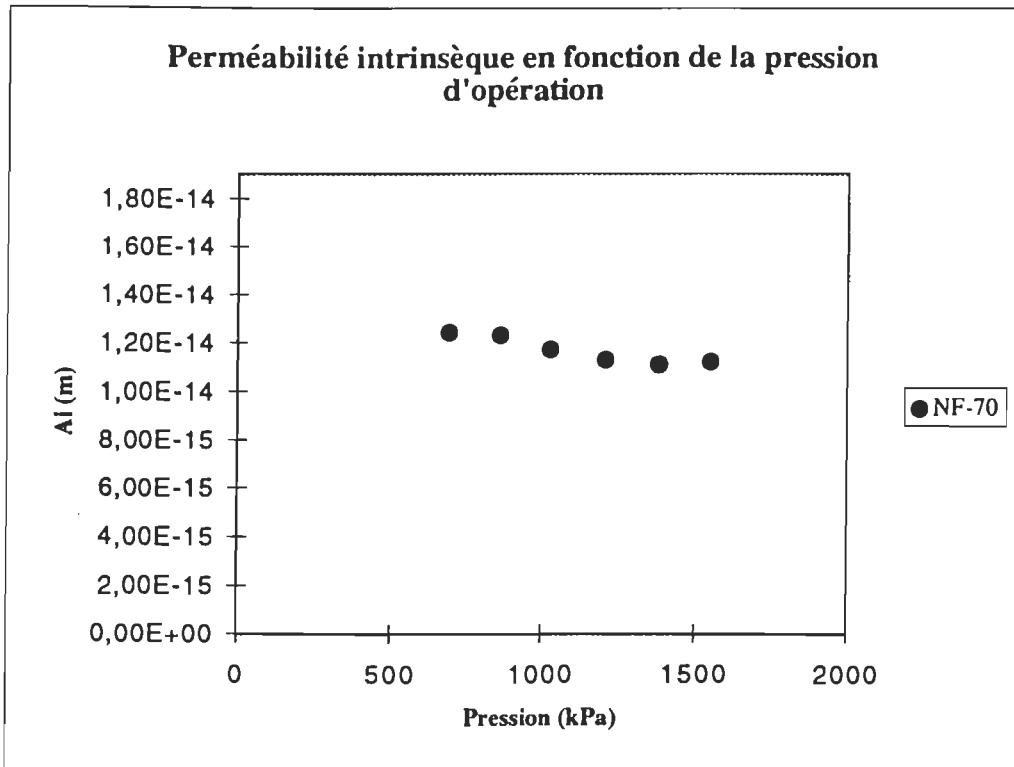


FIGURE 5.11: Fluctuation de la perméabilité intrinsèque

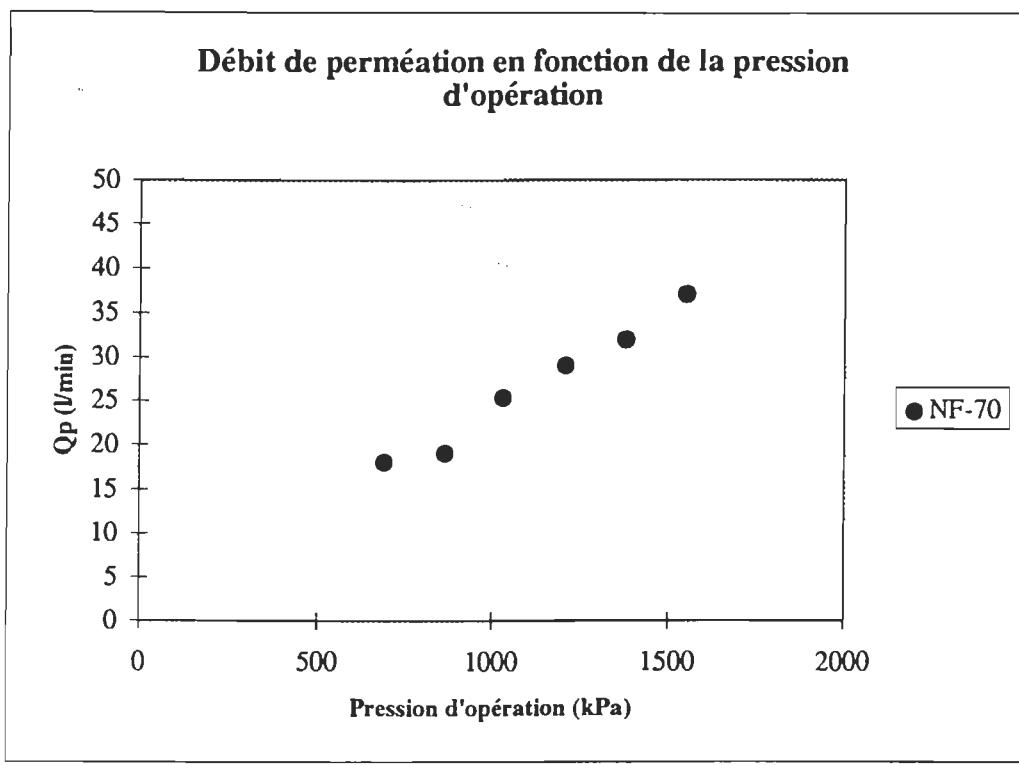


FIGURE 5.12: Effet de la pression sur le débit de perméation

$$\frac{D_{AM}}{K\delta} = \frac{N_B}{C_{A1}(1-x_{A3})(\frac{C_{A2}}{C_{A3}} - 1)} \quad (5.1)$$

TABLEAU 5.8: Caractérisation de la membrane pilote avec de l'eau salée.

ΔP_m (kPa)	A_i (m)	f_{A1} (%)	f_{A2} (%)	k (m/s)	$D_{AM}/K\delta$ (m/s)
690	1,24 E-14	84	92	2,26 E-5	3,69 E-7
862	1,23 E-14	85	93	4,51 E-5	4,25 E-7
1030	1,17 E-14	87	94	2,80 E-5	3,51 E-7
1210	1,13 E-14	84	94	3,79 E-5	4,00 E-7
1380	1,11 E-14	83	94	7,76 E-5	4,79 E-7
1550	1,12 E-14	84	95	4,24 E-5	3,81 E-7
2340	1,12 E-14	82	97	5,97 E-5	2,67 E-7

5.2.2 Séparation de l'effluent par le système pilote

Afin d'évaluer la capacité et l'efficacité qu'a le module membranaire à séparer l'effluent en deux courants distincts répondant aux objectifs de départ, c'est à dire, obtenir un perméat pouvant être recyclé dans le circuit du procédé de désencrage, rencontrer les nouvelles normes environnementales, et avoir un volume de concentrat aussi petit que possible, un plan d'expérience a été établi.

En premier lieu, un échantillon de l'effluent réel alimenté au système pilote est prélevé pour fins d'analyse. Après avoir caractérisé l'effluent selon son contenu en sels dissous, en lignine soluble et aussi pour les MES, la DBO₅, la DCO, l'azote total et le phosphore total, la solution circule dans le système en mode cuvée, c'est à dire que le perméat et le concentrat retournent au réservoir d'alimentation. Tout au long de l'expérience, la pression est régularisée à l'aide d'une vanne de contrôle. Pour chaque essai, les mesures qui suivent sont réalisées:

- 1) La température du courant de perméation;
- 2) La pression d'opération;
- 3) Le débit du perméat;
- 4) La conductivité du perméat;

5) La conductivité du concentrat;

Aussi, un échantillon de chaque perméat et de chaque concentrat générés durant les essais ont été récoltés et analysés, comme l'alimentation, en laboratoire.

Pour obtenir des données intéressantes en ce qui concerne le taux de récupération que la membrane pilote peut rendre, des essais furent réalisés à une pression de 1 030 kPa (36 % de récupération), et à une pression de 2 450 kPa (82 % de récupération). Évidemment, plus le taux de récupération est élevé, plus le débit de perméat est grand. Cependant, comme la quantité de solvant extraite de la solution alimentée est plus grande à un taux de 82 % qu'à un taux de 36 %, la concentration au sein de la solution devient plus grande.

Le tableau 5.9 montre les résultats obtenus lors des essais réalisés sur l'effluent réel. Tous les calculs permettant d'évaluer f_{A1} , f_{A2} , $\Delta\Pi$, k , et $D_{AM}/K\delta$, sont basés sur des mesures de conductivité. Les résultats des analyses en laboratoire sont présentés plus loin. La première observation est l'effet de la pression sur certaines valeurs. En effet, pour une efficacité globale de séparation (f_{A1}) semblable, le flux de solvant et la pression osmotique augmentent avec la pression transmembranaire. Par contre, le coefficient de transfert de masse et la diffusion du soluté dans la membrane diminuent.

TABLEAU 5.9: Résultats des essais sur système pilote

P (kPa)	f_{A1} (%)	f_{A2} (%)	Nb (l/h/m²)	k (m/s)	$D_{AM}/K\delta$ (m/s)	$\Delta\Pi$ (kPa)
1030	96	99	43,5	1,53 E-5	1,82 E-7	200
1030	95	99	43	1,45 E-5	1,81 E-7	216
1030	95	99,1	41	1,31 E-5	1,62 E-7	237
1030	96	99,1	41	1,23 E-5	1,62 E-7	254
1030	96	99,2	39	1,16 E-5	1,53 E-7	272
1030	96	99,2	38	1,14 E-5	1,49 E-7	279
<hr/>						
2450	95	99,7	70	2,81 E-6	1,50 E-7	826
2450	96	99,7	70	2,69 E-6	1,56 E-7	836
2450	96	99,7	67	2,67 E-6	1,64 E-7	844
2450	96	99,7	68	2,62 E-6	1,51 E-7	854
2450	96	99,7	67	2,65 E-6	1,50 E-7	868

La pression osmotique s'accroît, car elle dépend de la concentration à la surface de la membrane (C_{A2}), et celle-ci augmente avec la pression. Pour une température d'opération similaire, le flux de solvant augmente aussi avec la pression, il est passé d'environ 42 l/h/m² (1030 kPa) à près de 70 l/h/m² (2450 kPa). Toutefois, le flux deviendra indépendant de la pression lorsqu'il y aura colmatage sévère de la membrane.

On note que le colmatage est présent lorsque les coefficients de transfert de masse et de diffusion sont comparés entre les deux essais. Même si le flux de solvant est plus élevé à 2450 kPa, le coefficient moyen de transfert de masse diminue. Le coefficient de diffusion suit également cette tendance. Sourirajan et Loeb (23) mentionnent que la séparation du soluté ou des solutés d'avec la solution est meilleure lorsque le coefficient de diffusion diminue. Toutefois, cette affirmation n'a pu être vérifiée, car lorsque les valeurs de f_{A1} et de f_{A2} sont comparées, les efficacités apparaissent semblables.

Lors de la conception, il faudra tenir compte de l'effet qu'a la pression d'opération sur la séparation. Bien entendu, un flux de solvant élevé combiné à une efficacité de séparation intéressante sont des objectifs à atteindre. Même si la faisabilité de la séparation est démontrée, il ne suffit pas pour parvenir à ces objectifs, d'augmenter la pression transmembranaire.

En cours d'essai, des échantillons ont été prélevés afin de vérifier la capacité d'enlèvement de la membrane pilote. Les valeurs moyennes obtenues sont présentées pour les deux essais au tableau 5.10.

TABLEAU 5.10: Efficacité moyenne d'enlèvement de certains contaminants

Paramètres	f_{A1} (1030 kPa)	f_{A1} (2450 kPa)
environnementaux	(%)	(%)
DBO ₅	95	93
DCO	97	98
MES	100	100
NTK-N	94	88
Phosphore total	99	99
Sels en solution	95,8	95
Lignine soluble	98,6	97,7

Ce tableau est très révélateur de la qualité que présente cette technologie membranaire. Les différents contaminants sont séparés efficacement, ce qui a comme conséquence de générer un perméat de haute qualité. Le tableau 5.11 montre la qualité des perméats obtenus (C_{A3}), et les concentrations des concentrats respectifs (C_{so}). Il est intéressant de voir que même en augmentant le taux de récupération, donc la pression (surface membranaire constante), les efficacités de séparation se maintiennent élevées. En même temps, le flux de solvant est augmenté. Lors de la conception, il faudra tenir compte de tous ces éléments.

TABLEAU 5.11: Moyennes des qualités des courants créés lors des essais pilotes.

Paramètres environnementaux	C_{A3} (1030 kPa)	C_{A3} (2450 kPa)	C_{so} (1030 kPa)	C_{so} (2450 kPa)
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
DBO ₅	20 ± 1	12 ± 3	172 ± 25	420 ± 31
DCO	32 ± 2	14 ± 1	675 ± 11	1196 ± 28
MES	0	0	15 ± 2	18 ± 1
NTK-N	1,5 ± 0,05	3,0 ± 0,1	20 ± 4	35 ± 0,2
Phosphore total	0,05 ± 0,007	0,02 ± 0,04	1,8 ± 0,02	2,9 ± 0,6
Sels en solution	48 ± 5	55 ± 4	3650 ± 40	2240 ± 20

5.2.3 Les normes environnementales pour les rejets liquides papetiers

Les rejets liquides qui nous intéressent, sont soumis à des normes gouvernementales pour prévenir la pollution. Depuis 1995, ces normes ont changé en devenant plus sévères; la norme mensuelle de la DBO₅ est maintenant de 5 kg/t, et elle est de 8 kg/t en ce qui a trait aux matières en suspension. Le tableau 5.12 présente la transposition de ces normes en concentration pour l'usine étudiée.

Afin de vérifier si le procédé pilote est capable de générer un perméat pouvant rencontrer ces normes, des calculs d'allocations ont été réalisés. Les résultats sont très intéressants, d'autant plus que les concentrations indiquées pour le pilote (tableau 5.12), représentent le pire cas obtenu lors de tous les essais de pilotage. Donc, en résumé, l'objectif du départ, voulant que le perméat provenant du pilote rencontre les nouvelles normes environnementales, est atteint.

TABLEAU 5.12: Allocations de rejets pour l'usine lors des essais sur pilote.

Description	DBO ₅	MES
	(mg/l)	(mg/l)
Allocation pour l'usine lors des essais sur système pilote	207	331
Résultats (perméats) avec le système pilote	40	0

5.2.4 Nettoyage de la membrane pilote.

Il a été vu précédemment que durant la filtration, la membrane était soumise à une forte concentration soutenue de contaminants et que ceux-ci s'adsorbaient à la surface de la membrane et dans les pores de la membrane, diminuant ainsi la quantité et la qualité du courant de perméation. Afin de réduire cette agressivité sur la membrane, un nettoyage court et efficace doit être élaboré. En fait, ceci est tellement important qu'un procédé membranaire peut être voué à l'échec si une bonne procédure de nettoyage n'a pas été élaborée. Pour le cas qui nous intéresse, deux essais de nettoyage ont été réalisés; la première à l'aide d'ultrasil-10, et l'autre avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH), et de l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

Afin d'évaluer les deux procédures de nettoyage, une compilation de valeurs qui caractérisent la membrane est montrée au tableau 5.13. Ces données permettent de suivre l'état de la membrane lors des essais de nettoyage. Il est important de noter qu'entre chaque essai, la membrane a été rinçée à l'eau pure (< 5 µmho) jusqu'à l'obtention d'un perméat de qualité, et que les valeurs moyennes f_{A1} , f_{A2} , k et $D_{AM}/K\delta$ ont été calculées lorsqu'une solution aqueuse de NaCl (3 500 mg/l) fut utilisée comme alimentation. La pression d'opération a été variée de 690 kPa à 1 550 kPa lors des essais effectués avec le chlorure de sodium et avec l'eau pure.

La première ligne du tableau 5.13 représente l'état de la membrane pilote au début des essais sur l'effluent réel. Selon la fiche technique du manufacturier Filmtec inc, l'efficacité globale de séparation de cette membrane reconditionnée se compare avec une membrane neuve. Après avoir réalisé tous les essais sur la solution réelle, la membrane fut immergée soixante jours dans cette même solution. Un lavage à l'eau a ensuite été

TABLEAU 5.13: Évolution de la membrane durant les essais de nettoyage.

Description	A _i (moy.)	f _{A1}	f _{A2}	k	D _{AM} /Kδ
	(m)	(%)	(%)	(m/s)	(m/s)
Membrane au départ	1,34 E-14	84	94	1,78 E-5	5,89 E-7
Après trempage de la membrane dans l'effluent (60 jours)	3,93 E-15	---	---	---	---
Après trempage de la membrane dans de l'eau pure (3 µmho)	5,45 E-15	---	---	---	---
Après le nettoyage à l'ultrasil-10	7,9 E-15	85	90	1,54 E-5	6,31 E-7
Après le nettoyage au NaOH et au NaOCl	1,38 E-14	76	84	1,2 E-5	6,7 E-7

effectué, et la perméabilité intrinsèque fut calculée. La valeur de A_i est passée de 1,34 E-14 m à 3,93 E-15 m pour une diminution de 67 %. Afin de vérifier si la membrane pouvait être régénérée à l'eau, celle-ci a été immergée dans de l'eau (3 µmho) sur une période de douze jours. La perméabilité fut augmentée de 27 %. Il aurait été intéressant de vérifier le pouvoir de séparation de la membrane en utilisant un soluté de référence.

5.2.4.1 Procédure de nettoyage à l'aide d'Ultrasil-10.

Le nettoyage qui a suivi le trempage à l'eau s'est effectué à l'aide d'un nettoyeur commercial du nom de ultrasil-10. Il s'agit d'un produit travaillant en milieu alcalin (pH = 11,0 à 12,0). D'ailleurs, comme il y a de fortes chances que les hydrates de carbone présents dans l'effluent soient la cause principale du colmatage de la membrane pilote, les deux procédures de nettoyage ont été élaborées afin d'obtenir un lavage alcalin. En effet, selon plusieurs manufacturiers, les nettoyages en milieu alcalin donnent de meilleurs résultats que les nettoyages acides. La procédure utilisant de l'ultrasil-10 est la suivante:

1. Rincer le système (circuit).

2. Remplir d'eau chaude (55 °C) le réservoir d'alimentation.
3. Recirculer l'eau durant 10 minutes à haute vitesse et faible pression.
4. Ajouter l'ultrasil-10 jusqu'à l'obtention d'un pH se situant entre 11,5 et 12,0.
5. Recirculer la solution sur une période de 30 minutes.
6. Évacuer la solution de nettoyage.
7. Rincer à l'eau chaude (55 °C).

Cette procédure a permis d'augmenter la perméabilité de la membrane, et celle-ci est passée de 5,45 E-15 m à 7,9 E-15 m. Le tableau montre que les autres paramètres qui caractérisent la membrane et le module, sont presque identiques aux paramètres de départ. Toutefois, comme il n'y a pas eu d'essais avec des solutés de référence entre le dernier essai sur l'effluent et ce nettoyage, il est difficile d'évaluer la performance du nettoyeur en se basant sur ces paramètres. La perméabilité intrinsèque n'a cependant pas été toute recouvrée.

5.2.4.2 Procédure de nettoyage à l'aide de NaOH et de NaOCl.

L'autre traitement alcalin consistait à nettoyer la membrane pilote à l'aide d'une solution de NaOH et de NaOCl (pH = 10,5 à 11,0). Celle-ci va comme suit:

1. Rincer le système (circuit).
2. Remplir d'eau chaude (55 °C) le réservoir d'alimentation.
3. Recirculer l'eau durant 10 minutes à haute vitesse et faible pression.
4. Ajouter du NaOH jusqu'à l'obtention d'un pH se situant entre 10,5 et 11,0.
5. Recirculer la solution durant 10 minutes à haute vitesse et faible pression.
6. Ajouter 200 mg/l d'hypochlorite de sodium.
7. Recirculer la solution durant 30 minutes à haute vitesse et faible pression.
8. Évacuer la solution de nettoyage.
9. Rincer à l'eau chaude (55 °C).

D'après les résultats obtenus, il apparaît que ce nettoyage s'avère trop agressif dans cette gamme de concentration. L'efficacité de séparation globale et intrinsèque ont diminué de près de 10 % en les comparant aux efficacités de départ. La diffusion du soluté dans la membrane est passée de 5,89 E-7 m/s à 6,7 E-7 m/s, ce qui indique aussi que le soluté est moins bien séparé du solvant. De plus, le transfert de matière côté haute

pression a diminué, ce qui porte à croire que la concentration de la couche limite concentrée est plus élevée.

En résumé, les résultats montrent que la procédure de nettoyage consistant à utiliser du NaOH et du NaOCl est la plus efficace. Il s'agirait de mieux doser la solution de nettoyage. En regardant de près, le pH ne cause pas un problème d'agressivité sur la membrane. En effet, le manufacturier indique que ce niveau de pH alcalin n'altère pas la membrane. L'hydroxyde de sodium permet d'augmenter l'efficacité de l'hypochlorite, en ce sens qu'il rend la solution alcaline et change, par le fait même, la forme de l'hypochlorite qui agit (ClO^-) (34). Donc, il ne reste qu'à ajuster la concentration de l'hypochlorite de sodium; c'est cette substance qui fait que la solution présente un caractère si agressif.

CHAPITRE VI

CONCEPTION

6.1 Prétraitemet

Les membranes disponibles sur le marché, en particulier les membranes polymériques, n'offrent pas une très grande résistance face aux multiples contaminants contenus dans les solutions à traiter. Ces contaminants affectent, en plus de la performance des membranes, leur longévité. Les systèmes de prétraitemet sont conçus pour trois raisons:

1. Augmenter la longévité des membranes.
2. Maintenir l'efficacité de séparation ainsi que le flux de solvant.
3. Limiter le colmatage.

Dans certaines circonstances, un seul traitement suffit et dans d'autres cas, il est nécessaire d'effectuer plusieurs traitements en série sur la solution, avant qu'elle soit filtrée par le procédé membranaire. Le prétraitemet de la solution à filtrer est spécifique à chaque application et dépend de plusieurs facteurs:

1. La composition de l'alimentation
2. La performance recherchée
3. Le type de modules et de membranes utilisés

La composition de l'effluent guide et impose presque d'elle-même le type de prétraitemet qui sera employé pour permettre de rencontrer les objectifs. Les solutions à traiter peuvent contenir, entre autres, des MES, des sels inorganiques ou organiques, ou bien présenter un pH faible ou élevé. En fait, il faut parfois prétraiter la solution afin de limiter le colmatage de la membrane et/ou la dégradation prématurée de cette dernière. Il faut donc bien connaître la solution avant d'arrêter un choix sur le prétraitemet requis. Le tableau 6.1 présente différents outils de prétraitemet.

6.1.1 Les matières en suspension (MES)

Les contaminants qui se retrouvent le plus souvent dans l'effluent sont les MES. La conséquence de leur présence est le colmatage des membranes ou pire, l'obstruction partielle ou totale de la solution dans le canal d'écoulement. Ils peuvent aussi causer des

TABLEAU 6.1 Outils permettant de limiter le passage de certains contaminants

MES et particules	Colloïdes	Oxydes de métal	Charges organiques	Charges biologiques	Charges inorganiques
tamisage	ultrafiltration	acidification	charbon	lampe UV bisulfite Na	acidification
hydrocyclone	coagulation + flocculation		oxydation	chlore	adoucisseur (lime/soda)
filtration			MF, UF	ozonation	

dommages relativement importants à l'instrumentation qui est en contact avec cette solution, et aux différentes pompes sensibles aux particules. En général, les MES sont enlevées à l'aide d'une ou de plusieurs séries de filtres. Les manufacturiers de membranes recommandent de préfiltrer les MES avec des cartouches de 20 à 50 microns lorsque le type de module utilisé en amont est spiralé, et des cartouches de 5 microns lorsqu'il s'agit d'un module du type fibres creuses. Pour des grosses particules, un tamisage grossier ou l'aide d'un hydrocyclone devient nécessaire.

6.1.2 Colloïdes

Ce sont généralement des particules chargées d'environ 1 micron (chimie des solutions). La technique la plus utilisée pour enlever les colloïdes de la solution est une combinaison du genre coagulation/flocculation suivie d'une filtration classique. Le procédé d'ultrafiltration peut être employé pour éliminer les colloïdes de la solution. Ce type de membrane filtre aisément des particules de moins de 1 micron. Il faut cependant s'assurer de ne pas colmater cette membrane.

6.1.3 Oxydes de métal

La présence de ceux-ci dans l'alimentation vient du fait qu'il y a sans doute corrosion dans le système d'où vient la solution. Le dépôt de ces oxydes sur la membrane réduit le débit de perméation et doit être éliminé par traitement acide. Un nettoyage acide,

tout en purgeant le système membranaire permet une bonne récupération du flux de solvant.

6.1.4 Substances organiques

Plusieurs méthodes permettent de réaliser un enlèvement efficace des substances organiques avant qu'elles ne se déposent à la surface des membranes. Il y a, entre autres, l'oxydation chimique, et la microfiltration à membranes céramiques de la solution. Il est difficile de dire quel prétraitement est le plus approprié, car chaque application est distincte. Par exemple, il peut y avoir présence d'huile, de protéines, ou encore de lignine dans la solution.

6.1.5 Substances inorganiques

Contrairement aux substances organiques, les substances inorganiques précipitent sur la membrane. La précipitation survient lorsque la substance atteint sa limite de solubilité qui est fonction de sa concentration et de la température dans le milieu où la substance se trouve.

Un exemple classique est l'élimination du carbonate de calcium (CaCO_3) dans l'effluent. Il suffit d'acidifier la solution ce qui aura comme conséquence de convertir le bicarbonate alcalin en CO_2 , éliminant par le fait même la formation de CaCO_3 (35). Ko et Guy (36), mentionnent que l'utilisation d'un adoucisseur d'eau permet de faire précipiter l'hydroxyde de calcium.

6.1.6 Substances biologiques

Les micro-organismes sont indésirables dans le procédé membranaire, car ils peuvent croître et attaquer la membrane. La conséquence directe est que le flux diminue, ainsi que l'efficacité de séparation des sels et, la durée de vie de la membrane en est limitée.

Afin de désinfecter l'effluent, plusieurs solutions sont disponibles. Il y a la stérilisation à la vapeur, l'aération de la solution, une préfiltration à $0,2 \mu\text{m}$, ou l'ajout de chlore gazeux afin d'obtenir une concentration $0,5 \text{ mg/l}$ en chlore dans l'alimentation (35).

37). La concentration en chlore est très importante lorsque la membrane est fabriquée d'un matériau polymérique. Il faut tenir compte de la résistance chimique de la membrane. L'utilisation de l'ultra-violet ou des ultra-sons permet d'éliminer ou, à tout le moins, de limiter la présence de bactéries dans la solution.

6.1.7 Prétraitements limitant la dégradation des membranes polymériques

Le type de matériau qui compose une membrane est soumis à l'agressivité de la solution qui passe dans le module membranaire. Généralement, ce qui est le plus surveillé, c'est la présence de chlore libre et le niveau du pH dans la solution. Par exemple, les manufacturiers recommandent, pour des conditions normales d'opération, un pH de 4 à 6 et une concentration maximale en chlore libre de 1 mg/l pour une membrane d'aétoate de cellulose, et un pH de 3 à 11 et une concentration maximale en chlore libre de 1 mg/l pour une membrane fabriquée en polyamide sur polysulfone.

Afin de contrôler la concentration de chlore dans la solution, Ko et Guy (36) mentionnent trois traitements populaires:

1. Filtration sur charbon
2. Traitement à l'aide de bisulfite de sodium (NaHSO_3)
3. Traitement au dioxyde de soufre gazeux (SO_2)

En ce qui a trait au pH, il peut être contrôlé en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) si la solution est acide (pH faible), et de l'acide sulfurique ou de l'hypochlorite de sodium si la solution est alcaline.

6.1.8 Indices pour préfiltrer la solution de désencrage

Lors des essais de filtration effectués à l'aide du système pilote sur l'effluent de désencrage, il y a eu des problèmes de blocage lors du prétraitement (section 4.2.1). En effet, les matières en suspension ont colmaté le premier filtre, qui était en fait un préfiltre lavable de 24 microns (dimension nominale) de type treillis. Comme conséquence, la pompe multi-étages se trouvait à être sous-alimentée en liquide. Afin de protéger la pompe, il a fallu arrêter le montage chaque fois que cette situation se produisait.

Le point d'échantillonage de l'effluent est situé après le traitement primaire (figure 4.3) de flottation. En regardant de près, il a été constaté que les matières en suspension étaient surtout constituées de petites fibres (dans le jargon des papetiers, il s'agit de fines). Comme les flottateurs ont en moyenne une efficacité de séparation de 95 % sur ce type d'effluent, il est normal d'en retrouver à l'entrée du pilote membranaire.

Quelques outils intéressants peuvent servir à compléter la préfiltration. Il y a, entre autres, la centrifugation et la microfiltration. Dans le premier cas, tout en étant un équipement simple à utiliser et comme il n'y a pas de solides abrasifs dans la solution, ce procédé pourrait s'avérer d'une certaine utilité. Le procédé de microfiltration serait également utile pour filtrer la solution; le perméat généré lors de la séparation pourrait servir d'alimentation au procédé de nanofiltration. La taille des pores devrait être optimisée en fonction de la distribution des MES dans l'effluent.

En elle-même, la préfiltration d'un effluent de désencrage constitue un travail de longue haleine. Bien que la principale contrainte ne soit pas nécessairement les MES mais bien le débit très élevé qu'il y a à traiter ($\sim 2500 \text{ m}^3 / \text{jour}$), plusieurs prétraitements sont disponibles.

6.2 Conception des membranes

L'industrie de la filtration tangentielle sous pression a connu un grand essor depuis la dernière décennie. Ceci est dû, en grande partie, à la revalorisation et au recyclage des ressources utilisées dans les différents procédés industriels. Cette croissance a mis en lumière l'importance d'obtenir des membranes de haute performance. La qualité du produit devient donc cruciale pour les manufacturiers et les utilisateurs.

La séparation qu'effectue la membrane est contrôlée par sa structure physique et par la nature chimique du matériau qui la compose. Selon Sourirajan et Matsuura (25), la science qui entoure la conception des membranes est fonction de deux aspects majeurs: l'aspect physico-chimique pour le choix du matériau membranaire, et les facteurs physico-chimiques reliés à la préparation des membranes pour différents critères de performance.

L'utilisation des membranes dépasse maintenant les applications de la déminéralisation et du désalémentation de l'eau, et s'étend vers le traitement des solutions industrielles contenant des substances organiques. La connaissance des interactions se produisant entre les substances organiques et le matériau polymérique de la membrane est essentielle pour l'optimisation du choix de la membrane. Un chromatographe liquide haute performance (HPLC) est un outil qui permet d'en connaître davantage sur ces interactions (25).

La qualité du produit (membrane) doit être vérifiée efficacement en cours de procédé afin de bien contrôler la production. La compagnie Porous Materials a conçu, d'après leur publicité-conférence (38), un logiciel permettant de tester le matériau membranaire (microfiltration). Les propriétés physiques que le logiciel analyserait sont, entre autres:

1. La distribution poreuse (détermine la précision)
2. Le pore le plus grand (détermine quelle grandeur de soluté va passer)
3. Le diamètre moyen des pores (détermine les limites de la membrane selon la taille des particules à retenir)
4. La perméabilité

6.3 Conception des modules

L'application des procédés membranaires dans plusieurs domaines ne dépend pas que de la faisabilité technique mais également du coût du procédé. Outre la quincaillerie (pompes, tuyauterie, etc.), le module membranaire doit être le plus efficace possible tout en étant le moins dispendieux. Les premiers modules disponibles sur le marché étaient du type tubulaire et du type plan. Ces modules ont été commercialisés pour des applications spécifiques. Cependant, de nouvelles applications ont amené les manufacturiers à fabriquer des modules moins dispendieux, plus performants et plus résistants. Les modules de types fibres creuses et spiralé sont alors apparus sur le marché. Afin de produire des modules qui rencontrent les exigences du marché, les recherches se sont portées sur une panoplie de critères économiques et techniques.

6.3.1 Mécanique

Un module membranaire est un assemblage de canaux où s'écoule tangentiellement un fluide. Ces canaux sont recouverts ou constitués de membranes au travers desquelles une partie de la solution de départ est filtrée. Le module doit alors résister à des pressions élevées, en particulier en osmose inverse, et subir en plus des dépressurisations et des nettoyages fréquents. Lors de la conception, il faut également tenir compte des forces frictionnelles qu'occasionnent les canaux d'écoulement dans le module et, ainsi, faire en sorte de minimiser les pertes de charges à l'intérieur de celui-ci. À ce titre, il faut convenir non seulement du choix de la longueur du canal d'écoulement tangentiel, mais aussi de sa forme et de sa taille. Il est nécessaire d'éviter les écoulements préférentiels, en d'autres mots, les zones de faible vitesse. Pour aider à limiter ces espaces morts, l'utilisation de promoteurs de turbulence est recommandée. Enfin, l'étanchéité du module doit être établi afin d'éviter la contamination des courants de perméat avec la solution à filtrer.

6.3.2 Hydrodynamique

L'objectif est de fabriquer un module qui limite la polarisation de concentration et les effets de colmatage, car un module qui a tendance à colmater nécessite le développement d'un procédé de préfiltration dispendieux et parfois complexe. L'apparition d'une couche concentrée résultera en une diminution du flux de solvant, et celle-ci affectera la qualité globale du perméat. Bien entendu, la nature (viscosité, cisaillement, MES, etc.) de la solution à traiter est intimement liée au colmatage et au phénomène de polarisation de concentration pouvant survenir dans le module membranaire.

6.3.3 Économie

Un exemple de l'économie que les manufacturiers peuvent réaliser est le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse. Aujourd'hui, un module membranaire, pouvant dessaler de l'eau de mer dans une configuration simple (une passe), peut être garanti pour une période allant jusqu'à cinq ans, pourvu que le système soit utilisé avec des conditions normales d'opération. De plus, le coût d'achat est relativement abordable, soit: \$19,00 US (\$26,00 canadien) pour un mètre carré de membrane (35). Pour arriver à obtenir un produit présentant un rapport qualité/prix aussi intéressant, il faut énormément de recherche. L'une des clés de la solution est d'obtenir le plus de surface de membrane

possible par unité de volume de module. En résumé, pour être rentable, un module doit faire preuve d'une bonne longévité, être facile à remplacer et être peu dispendieux. Le coût d'un module spiralé ainsi qu'un rapport élevé surface/volume ont justifié le choix de cette configuration pour effectuer la filtration dans ce projet.

6.4 Modélisation mathématique d'un procédé de nanofiltration

La prédiction des performances d'un système membranaire est importante. Elle permet non seulement de concevoir un système efficace, mais également d'optimiser celui-ci afin de trouver des conditions d'opération idéales qui permettraient l'obtention d'un flux de solvant optimal pour ces conditions. Toutefois, comme la plupart des solutions à filtrer sont des mélanges, il devient difficile de développer un modèle adéquat. Le colmatage des membranes, l'hétérogénéité de celles-ci et la géométrie complexe de certains modules industriels ajoutent aussi à la complexité du problème. En se basant sur des valeurs moyennes, on peut réussir à prédire avec une bonne précision les performances d'un ou de plusieurs modules industriels de séparation par membranes. Les calculs itératifs du modèle numérique choisi pour réaliser la simulation, sont effectués sur le logiciel informatique Microsoft Excel 5,0. Les équations de transport qui permettent d'effectuer la simulation sont divisées en groupes et chaque équation est fonction d'une ou de plusieurs valeurs moyennes.

A. Bilan massique et bilan volumique

1. Bilan volumique appliqué sur le module (hypothèse: densité constante).

$$Q_e = Q_c + Q_p$$

2. Bilan massique de soluté appliqué au module.

$$Q_e \cdot C_{A1} = Q_c \cdot C_c + Q_p \cdot C_{A3}$$

3. Bilan massique au travers de la membrane

$$\frac{N_B}{k} = \ln \frac{(C_{A2} - C_{A3})}{(C_{A1} - C_{A3})}$$

4. Bilan massique de soluté au point de recirculation

$$C_{mi} = (C_{A1} \cdot Qe + (Qmi - Qe) \cdot Cc) / Qmi$$

B. Transfert de matière au travers de la membrane

1. Pression osmotique d'après la loi de Van't Hoff ou selon des courbes reliant la pression osmotique à la température et à la concentration de chaque soluté.

$$\Pi(Ci) = R \cdot T \cdot C(i) / M(i)$$

2. Débit de perméation

$$Qp = \frac{Ai}{Sm} \left(\frac{Pmi + Pmo}{2} - \pi(C_{A2}) + \pi(C_{A3}) \right)$$

C. Écoulement des fluides

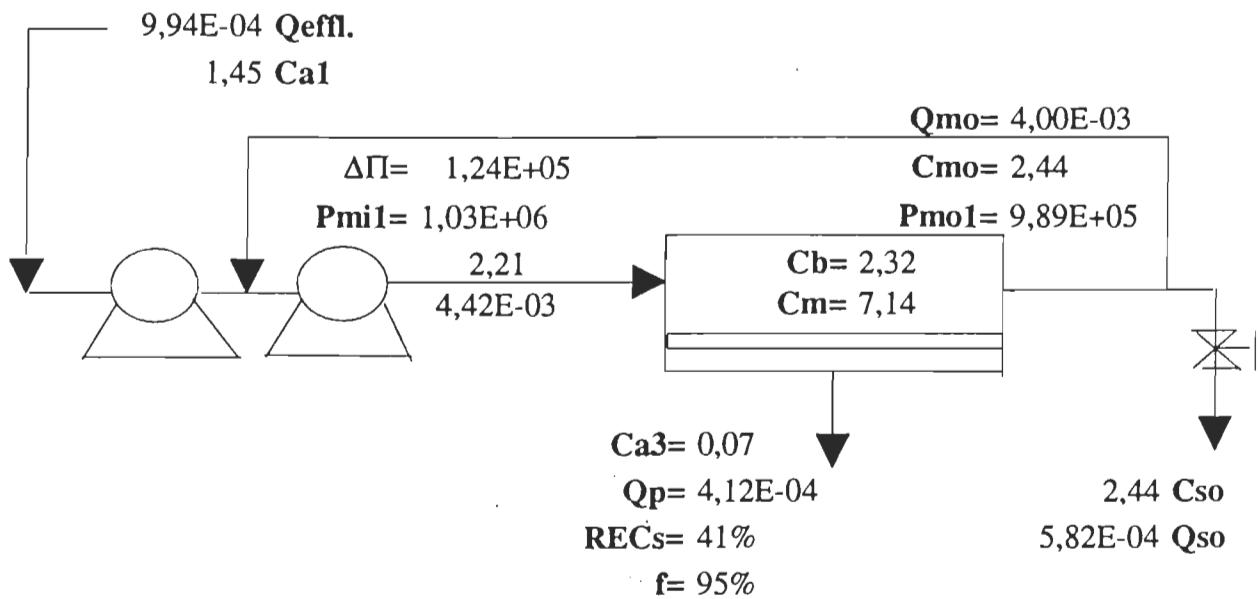
1. Perte de charge dans le module industriel (39).

$$Pmi - Pmo = a \cdot \left(\frac{Qmi + Qmo}{2} \right)^b$$

La figure 6.1 indique les données (carrés ombragés) utilisées pour démarrer la simulation et les résultats obtenus de la modélisation (schéma central). Au bas de la page, on retrouve les valeurs calculées par le modèle pouvant être comparées aux résultats expérimentaux obtenus avec les mêmes conditions d'opération. Les valeurs de départ pour la simulation se divisent en trois groupes, soit les paramètres, les variables dépendantes et indépendantes (section 3.7).

Lorsque la simulation est complétée, les valeurs calculées sont comparées aux résultats expérimentaux. La figure 6.1 montre la précision du modèle mathématique par rapport aux différentes valeurs obtenues expérimentalement. Le pourcentage d'erreurs obtenu pour la plupart des valeurs se situe entre 1% et 17%. En ce qui a trait à la concentration dans le courant de perméat (C_{A3}), l'erreur atteint 26%. En général, une erreur de plus de 20% n'est pas satisfaisante et le modèle doit être révisé afin de ramener ce pourcentage sous la barre des 20%. Cependant, en effectuant un bilan de matière sur

Modélisation du procédé					
Alimentation: Effluent de désencrage.					
a	6,08E+07	T	31	Qmi1	4,42E-03
b	1,336	Pmi1	1,03E+06	Ca1	1,45
Aj	1,21E-14	Sm	30	Approximation	
$\Pi(X)$	2,58E+04	μ	7,81E-04	f	1
A(T)	1,55E-11	k	1,20E-05	f'	1
		Qeffl.	9,94E-04	f''	0,9902



	Modèle	Résultats		Erreur
Qp	4,12E-04	3,63E-04	m3/s	12%
Cso	2,44	2,24	kg/m3	8%
Ca3	0,07	0,05	kg/m3	26%
f	95%	96%	%	-1%
RECs	41%	37%	%	9%

FIGURE 6.1: Représentation schématique du modèle mathématique

les résultats calculés par le modèle, on remarque rapidement que celui-ci boucle très bien. L'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle numérique provient donc de la précision des résultats recueillis en laboratoire sur le système pilote.

6.4.1 Erreur expérimentale

Outre les erreurs de manipulation, la précision des équipements est une source inévitable d'erreurs. Il est important de tenir compte de cette précision lors de la comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux calculés par le modèle. Quatre appareils de mesure ont été utilisés. Les débitmètres pour le courant de perméat et de concentrat avaient une précision de l'ordre de 5%, le manomètre de pression avait aussi une précision de 5%, tandis que la précision du thermocouple manuel se fixait à 1%. En ce qui concerne le conductimètre, la valeur se situait à 1% selon le manufacturier. Toutefois, la conductivité a été traduite en une mesure de concentration en calibrant l'appareil avec différentes concentrations d'un même soluté de référence (NaCl). La manipulation effectuée, pour réaliser une courbe d'étalonnage reliant la conductance à la concentration de chlorure de sodium solubilisé, génère une erreur au niveau de la précision. Celle-ci est difficile à chiffrer. Cependant, deux séries de standard ont été confectionnées, permettant ainsi la construction de deux courbes de calibration. Une comparaison des deux courbes (figure 4.1) a pu être réalisée et cela a permis d'évaluer grossièrement la précision de la manipulation à 0,5%, ce qui est moindre que l'appareil de mesure.

6.4.2 Discussion sur l'écart entre le modèle et les résultats expérimentaux obtenus sur le pilote

Le pourcentage d'erreur entre le modèle mathématique et les débits mesurés par deux rotamètres sur le système pilote diffère de 8% et de 12% en ce qui a trait au courant de concentrat et de perméat. La précision de ces débitmètres était de 5%, pour un fluide ayant une masse volumique de 1000 kg/m^3 à 20°C . La plus grande disparité fut trouvée pour la valeur de la concentration en sels dissous dans le courant de perméat (C_{A3}). Le pourcentage d'erreur se situe à 26% pour l'exemple de modélisation présenté à la figure 6.1. En regardant de plus près, le bilan massique du modèle mathématique boucle à 1%. Lorsque celui-ci est effectué sur les résultats expérimentaux obtenus avec l'effluent réel, il en va tout autrement. En général, le bilan de matière ne boucle pas aussi bien que le modèle. C'est un peu paradoxal d'obtenir un bilan massique théorique plus précis que

celui calculé à partir des résultats recueillis expérimentalement. Il y a donc imprécision au niveau des lectures de certaines mesures physiques.

En reprenant la valeur de la concentration du perméat (C_{A3}) à la figure 6.1, on note rapidement que cette valeur expérimentale est plus faible que la valeur calculée par la simulation. En d'autres mots, il ne peut y avoir contamination de la sonde de conductivité, car la concentration C_{A3} (expérimentale) serait plus élevée que la valeur simulée.

6.4.3 Passage d'un module à un ensemble de six modules en série

Il a été vu au point précédent que le bilan de matière pour les valeurs calculées par le modèle bouclait à près de 1%. Comme il est suffisamment précis, le questionnement suivant pourrait être avancé, c'est-à-dire, lors du passage de la solution d'un module à un autre. Est-ce que le flux de solvant est affecté ?, Est-ce que la qualité du perméat change ? La figure 6.2 montre un diagramme d'écoulement qui représente une pompe et 6 modules de nanofiltration en série. Les conditions à l'entrée du premier module sont identiques aux valeurs de départ utilisées lors de la modélisation, dont les résultats sont présentés à la figure 6.1.

Lors de la filtration de la solution réelle, il se produit plusieurs phénomènes dont il a été question aux chapitres précédents. En se référant à la figure 6.2, on note que le débit de perméat ou le flux de solvant diminue d'un module à l'autre, et qu'en inversement, la concentration dans le perméat augmente. Il y a plusieurs raisons à cela. Lors du passage de la solution dans un module membranaire, une partie du fluide, forcé par un gradient de pression, traverse la membrane et enrichi par le fait même la solution à traiter. La concentration moyenne dans le module fait en sorte d'augmenter la concentration à la surface de la membrane, d'où l'accroissement de la pression osmotique. La conséquence directe de tout cela est la baisse du flux de solvant. D'un module à l'autre, ces phénomènes se produisent. En plus, à cause des forces摩擦力 (frictionnelles) présentes, il y a pertes de charge dans les modules. Cette diminution de la pression effective fait en sorte de réduire le débit de perméat tout au long de la série de modules. Il faut noter également puisque la solution à traiter s'enrichit, la concentration du perméat provenant du sixième module est plus élevée que celle calculée à la sortie du premier module.

6.4.4 Système membranaire de nanofiltration à l'échelle industrielle

Dans un module industriel, les conditions d'opération sont variables tout au long de celui-ci. Tel que montré à la figure 6.2, les conditions opératoires sont liées aux variations (concentration, pression, et vitesse). Alors, comment réaliser une conception permettant de traiter une solution réelle si, en plus, les conditions d'opération ne sont pas fixes dans le module membranaire? Comment concevoir, à l'échelle industrielle, un procédé de séparation par membranes de nanofiltration qui produirait des milliers de mètres cubes de perméat par jour, contenant moins d'une centaine de milligrammes de solides totaux dissous par litre de filtrat produit, et ce, à partir d'un effluent de désencrage?

Plusieurs paramètres environnementaux (DBO_5 , DCO, NTK-N, etc.) ont été analysés sur l'effluent lors des essais réalisés sur le banc de laboratoire et sur le système pilote. Toutefois, afin de simplifier la démonstration, le critère suivant a été retenu pour la simulation, c'est-à-dire, les solides totaux dissous mesurés par conductivité.

En se référant aux équations de transport dont certaines ont été décrites antérieurement, un modèle mathématique a été élaboré, ce qui a permis d'évaluer un assemblage de six modules en série (figure 6.2), en fonction des conditions à l'entrée: concentration (C_{A1}), débit (Q_{mi}), pression (P_{mi}). Les valeurs de sortie obtenues étaient les suivantes: le débit de sortie (Q_{mo}), le débit de perméat (Q_p), la concentration à la sortie (C_{mo}), la concentration du perméat (C_{A3}) et la pression de sortie (P_{mo}). Cependant, lorsque plusieurs modules s'avèrent nécessaires pour effectuer la filtration, quelle configuration ou plutôt quel assemblage de modules doit-on privilégier? Est-ce que les modules doivent être agencés en série ou en parallèle? Un grand nombre de modules assemblés parallèlement impliquera une baisse de la vitesse tangentielle à la surface de la membrane, ce qui causera une accumulation rapide de soluté à la surface. Il y aura augmentation de la pression osmotique et diminution du débit de perméation. En contre partie, trop de modules en série amènera une grande perte de charge, et donc, une baisse du débit et de la qualité du perméat. En effet, cette dernière conséquence peut être vérifiée à la figure 6.2, lorsque les valeurs Q_p et C_{A3} (perméat du module no 1) sont comparées à celles du module no 6 (Q_{p6} , C_{A3}). La concentration du perméat (module no 1) passe de

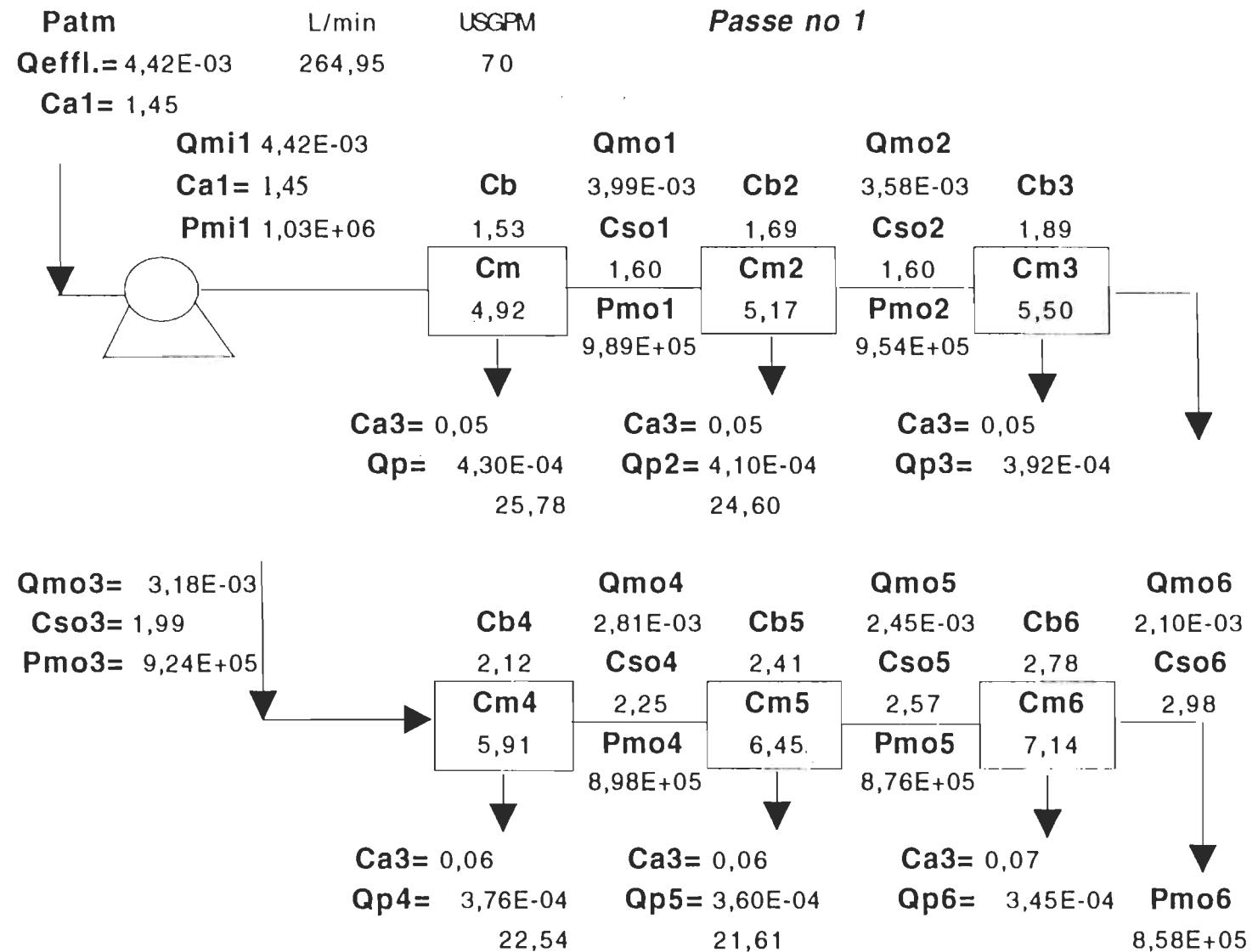


FIGURE 6.2: Assemblage de 6 modules en séries

0,05 kg/m³ à 0,07 kg/m³ (module no 6), et le débit de perméation diminue pour le même arrangement de 0,85 m³/s. En regardant le problème sous tous ces angles, il demeure indéniable qu'il faille faire un compromis, c'est-à-dire, réaliser un agencement parallèle et en série.

Pour réaliser la conception, il faut tenir compte des contraintes, mais également des coûts qui y sont associés. La qualité et la quantité de perméat désirées, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques et le débit de l'alimentation représentent la contrainte la plus importante. Par exemple, la préfiltration (filtration, microfiltration, ultrafiltration) et le prétraitemet (adoucissement, déchloration, ajustement du pH, etc.) font partis intégrante d'un système membranaire, et représentent une part importante des coûts. Une contrainte non négligeable est la disponibilité du matériel sur le marché. Par exemple, trouver une pompe à haut débit capable de fournir 10 000 kPa sur demande, n'est pas chose facile, et encore il faut savoir si cela existe. Chercher des membranes, des modules et de la tuyauterie (haute pression, non corrosive, etc.) adéquats, est tout aussi contraignant. L'optimisation se fera donc en fonction de la disponibilité de l'équipement (investissement) et des coûts reliés à l'opération du système.

La figure 6.3 montre l'agencement proposé pour un système membranaire industriel. Cette conception repose sur l'expérimentation réalisée sur le banc de laboratoire et sur le pilote, mais ne tient pas compte de toutes les contraintes (coûts, disponibilité de l'équipement, changement de température, etc.). À l'aide du modèle mathématique élaboré plus tôt, une unité permettant de traiter 1526 m³/jr d'effluent de désencrage a été conçue. Le débit total moyen de perméation réutilisable dans le procédé de désencrage est de 1217 m³/jr avec une concentration moyenne se chiffrant à 0,075 kg/m³ en solides totaux dissous. Le taux de récupération global s'élève à près de 80% et le nombre de modules nécessaires à la filtration atteint 38. Afin de traiter les rejets provenant de l'usine Désencrage C.M.D Inc., deux unités du même type seraient nécessaires.

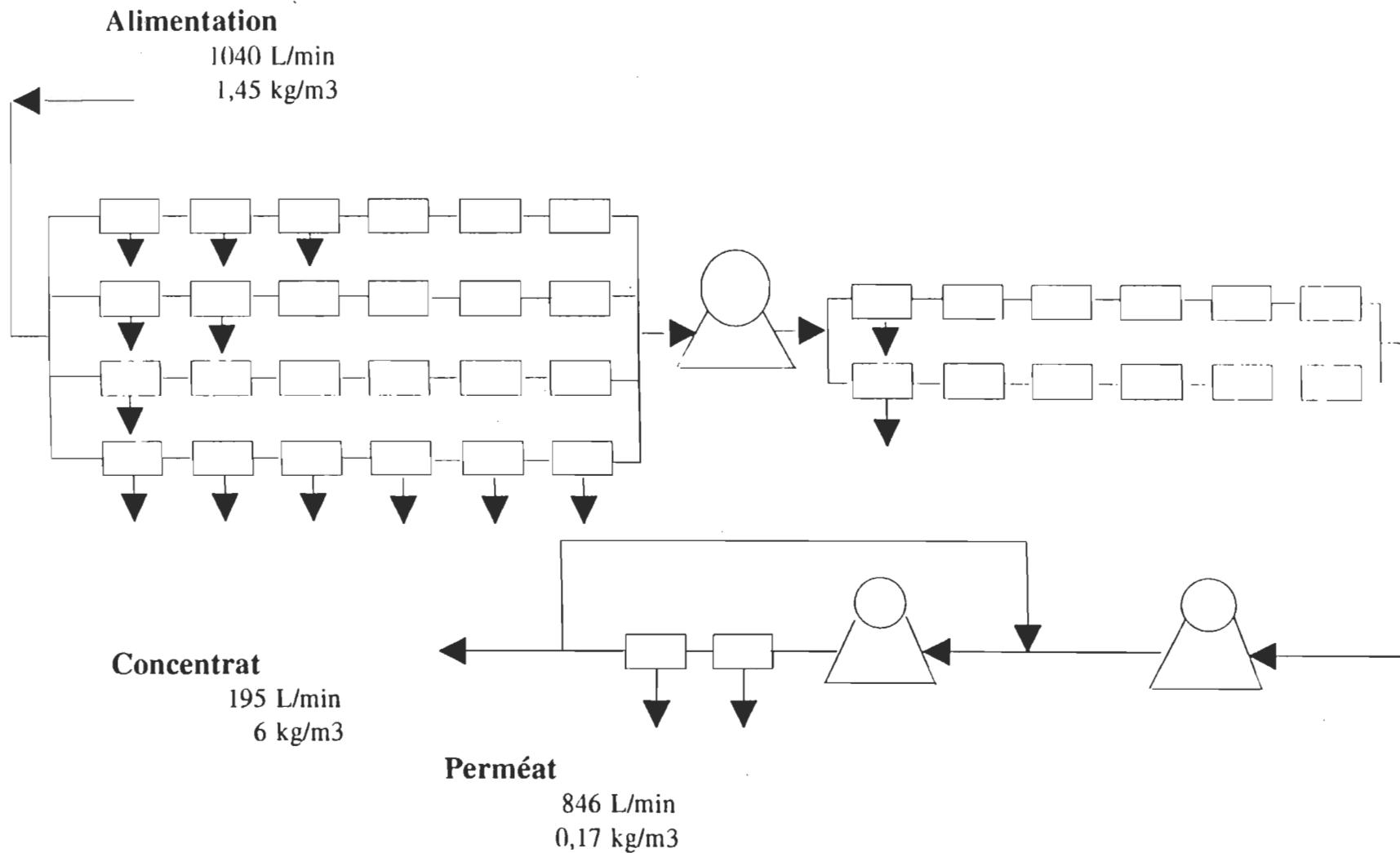


FIGURE 6.3: Système membranaire à l'échelle industrielle

CHAPITRE VII CONCLUSION

Il a été souligné dans la problématique de cet ouvrage que les fabriques de pâtes et papiers étaient reconnues comme étant de grandes consommatrices d'eau et que le procédé de désencrage en utilisait parfois une plus grande quantité due aux étapes de lavage et de flottation. Même si les rejets liquides engendrés par cette consommation élevée en eau rencontrent les nouvelles normes environnementales, il n'en demeure pas moins que ces dernières vont de plus en plus se resserrer. L'effluent zéro n'est donc pas un mythe et sera sans aucun doute une réalité avant la fin de la prochaine décennie. De plus, la fermeture des circuits d'eaux permettra une meilleure gestion des courants liquides dans la fabrique. Finalement, l'arrivée prochaine, comme en Europe, des compteurs d'eau est un indice de plus sur l'importance de bien fermer la boucle afin de rester compétitif sur le marché international.

Il a été prouvé, d'après les résultats obtenus autant à l'aide du banc de laboratoire qu'avec le système pilote, que la nanofiltration permettait non seulement de purifier efficacement l'effluent provenant du traitement primaire (flottation), mais également de recycler une bonne partie du perméat en le dirigeant vers des endroits stratégiques dans le procédé de désencrage (triturateurs et flottateurs). La qualité très appréciable du perméat généré par la filtration permet de respecter très aisément les nouvelles normes environnementales (1995). La totalité du perméat pourrait sans doute être recyclé en entier dans le procédé de désencrage; cependant, seul les calculs reliés aux bilans de matière combinés aux bilans d'énergie sur l'ensemble des courants liquides du procédé de désencrage (avec l'intégration du système membranaire) feraient en sorte de valider ou non cette affirmation.

En général, lorsqu'une membrane est soumise à un gradient de pression plus ou moins important, elle perd du même coup une partie de son efficacité (perméabilité) avec le temps. Dans le cas présent, ce phénomène a été observé à plusieurs reprises. Afin de décolmater la membrane, deux procédures de nettoyage furent élaborées. Celle utilisant du NaOH et de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) a présenté de bons résultats. Le débit

de perméation a été recouvré, mais, cependant, la qualité du perméat a diminué. Un meilleur dosage de l'hypochloryte permettrait d'éviter ou de limiter la dégradation prématuée de la membrane, cela se traduirait par une rétention soutenue des solutés par la membrane.

Afin de limiter la quantité de produits chimiques utilisés lors des nettoyages et qui pourraient, par le fait même, se retrouver dans les boucles du procédé de désencrage, de nouvelles technologies de nettoyage telles les ultra-sons et les champs électriques pulsés devraient être envisagées. Ce secteur d'activité pourrait être développé au niveau des effluents de désencrage. Il serait intéressant de regarder dans cette direction et de fournir certains efforts dans ce sens.

La conception d'un système membranaire à grande échelle repose nécessairement sur un bon modèle mathématique afin de limiter la marge d'erreurs. En effet, plusieurs phénomènes physico-chimiques se produisent dans les modules et particulièrement lorsqu'ils sont disposés en séries. De plus, les effets de ces phénomènes s'accentuent toujours de module en module donc, il faut en tenir compte. La modélisation, basée sur la teneur en sels dissous dans l'effluent, a permis de réaliser la conception d'un système membranaire traitant un peu plus de 2000 m³ d'eau usée (flottée) quotidiennement, permettant ainsi de récupérer près de 80 % de ce débit. La précision du modèle est relativement bonne lorsqu'il est comparé aux résultats expérimentaux obtenus lors de la filtration avec le pilote. Toutefois, aucune conclusion à ce sujet ne peut être tirée lorsqu'il y a plusieurs modules installés en série, car aucune comparaison n'a pu être réalisée (système pilote à un module).

CHAPITRE VIII

BIBLIOGRAPHIE

1. L'industrie canadienne des pâtes et papiers, "Le papier: présent partout", Québec, L'Association canadienne des pâtes et papiers, pp. 1-10 (1993).
2. Hsu, N.-C., "The effects Of Fillers In Waste Furnishes On The Clarification Of Deinking Process Water: 2nd Research Forum On Recycling (1993)", Pulp and Paper Can.: 49-55 (1993).
3. Fergusson, L.D., "Deinking Chemistry: part 1", Tappi Journal: 75-83 (July 1992).
4. Vidotti, R.M., Johnson, D.A, Thompson, E.V., "Repulping And Flotation Studies Of Photocopied And Laser-Printed Office Waste Paper. Part I: Repulping And Image Analyse", Progress In Paper Recycling. 2 (4): 30-39 (August 1993).
5. Hruzewicz, J.N., "Flotation Deinking Now Possible for Water-Based Flexo Newsprint", Flexo. 18 (4): 10-13 (April 1993).
6. Fergusson, L.D., "Deinking Chemistry: part 2", Tappi Journal: 49-57 (August 1992).
7. Upton, B.H., Krishnagopalan, G.A., Abubakr, S., "Flexographic Newsprint: Ultrafiltration Technology as a Method for Wash Filtrate Clarification", Recycling Symposium Proceeding (TAPPI): 17-24 (1994).
8. Krishnagopalan, G.A., "Deinking Flexographic Newsprint: Technology for Wash Filtrate Clarification", Recycling Symposium Proceeding (TAPPI): 357 (1994).
9. Bouchard, C.R., Lebrun, R.E., "Principes généraux de l'osmose inverse", Sci. et techniques de l'eau. 21 (3): (Août 1988).
10. Merriman, K., "The Removal of Contaminants from Recycled Fibre Using Centrifugal Cleaners: Theory, Applications and Mill Practice", Recycling and Deinking of Newsprint and Fine Papers Course, CPPA: (February 1991).
11. Woodward, T.W., "Chemicals used in the deinking of secondary fiber. Recycling Paper: From Fiber To Finished Product", TAPPI PRESS. 1: (1990).
12. Carmichael, D.L., "The Use of Hydrogène Peroxyde in the D-Inking of Newsprint", Pulp and Paper Can.: T365-T368 (1990).

13. Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in The Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part III: Hydrogen Peroxide Stability in the Presence of Magnesium and Combinations of Stabilizers", *J. Pulp and Paper Sci.*: J45-50 (1989).
14. Fergusson, L.D., "Flotation Deinking Technology", Recycling and De-inking course (Tech' 92): (April 1992).
15. McCormick, D., "Chemistry of Flotation and Washing for Deinking Newsprint. Introduction to Deink Process Chemistry", TAPPI Pulping Conference: 357-364 (1990).
16. Read, B.R., "The Chemistry of Flotation Deinking", TAPPI Pulping Conference: 851-856 (1991).
17. Johansson, B., McCool, M.A., "Hylte Bruks New Deinking Technology Includes Pressurized Flotation Deinking", TAPPI Pulping Conference: 300-323 (1989).
18. Silveri, L., "Pressurized Flotation: A New Concept In Deinking", TAPPI Annual Meeting: (1989).
19. Crow, D.R., Secor, R.F., "The Ten Steps Of Deinking", *TAPPI Journal*: 101-106 (July 1987).
20. Hawkes, S., "Improved Screen Room Performance and Operation", *Pulp and Paper Can.* 91 (5): T182-T184 (1990).
21. Hooper, T.W., "Screening of Mechanical Pulp", Mechanical Pulping Course CPPA: 1-46 (1990).
22. Van Wylen, G.J.; Sonntag, R.E.; Desrochers, P., "Thermodynamique appliquée", Éditions du Renouveau Pédagogique, Ottawa, Canada, pp. 254-345 (1981).
23. Sourirajan, S., "Reverse Osmosis", Academic Press, pp-300-450 (1970).
24. Brun, J.P., "Procédés de séparation par membranes", Masson, Paris, France, pp. 100-125 (1989).
25. Sourirajan, S., Matsuura, T., "Reverse Osmosis and Ultrafiltration Process Principles", Conseil National de Recherches Canada, Ottawa, Canada, pp. 150-250 (1985).
26. Dutka, B.J., "Membrane Filtration. Applications, Techniques, Problems", Marcel Dekker inc., New York, U.S.A., pp. 50-187 (1981).
27. Matsuura, T., "Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes", CRC Press, Ottawa, Canada, pp. 221-258 (1994).

28. Lebrun, R., "Techniques séparatives", Université du Québec à Trois-Rivières, Canada, (1994).
29. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley and sons, New York, U.S.A., p. 43 (1960).
30. Porter, M.C., "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw Hill, New York, U.S.A., pp. 101-199 (1979).
31. Michaels, A.S., "New Separation Technique for the Chemical Process Industries", Chem. Eng. Prog. 64 (12): (December 1968).
32. Rodden, G., "Désencrage C.M.D. Brings New Life to Cap Mill", Pulp and Paper Canada. 96 (5): T10-T12 (1995).
33. Willard, H., Merritt, L., Dean, J., "Instrumental Methods of Analysis", Wadsworth, California, U.S.A., pp. 159-180 (1988).
34. Kirk, W., Othmer, W., "Encyclopedia of Chemical Technology", Diuretics to Emulsions, vol. 8, third edition, p. 680 (1978).
35. Osta, T., Bakheet, L., "Pretreatment System in Reverse Osmosis Plants", Desalination: 63 (71): (1987).
36. Ko, A., Guy, D., "Brackish and Seawater Desalting", Reverse Osmosis Technology, B.Parekh, New York (1988).
37. Cheryan, M., Merin, U., "Fundamentals and Application of Surface Phenomenon Associated with Fouling and Cleaning in Food Processing", Lund University Press, Sweden, pp. 201-235 (1981).
38. Gupta, K.M., Dixon, J.S., "Characterization of Pore Structure in Microfiltration Membranes", Porous Materials Course, New York, 1995.
39. Bouchard, C., "Ultrafiltration d'huile de coupe usagée", Mémoire de maîtrise de l'École Polytechnique de Montréal, 1982

ANNEXE

2540 D. Total Suspended Solids Dried at 103–105°C

1. General Discussion

a. Principle: A well-mixed sample is filtered through a weighed standard glass-fiber filter and the residue retained on the filter is dried to a constant weight at 103 to 105°C. The increase in weight of the filter represents the total suspended solids. If the suspended material clogs the filter and prolongs filtration, the difference between the total solids and the total dissolved solids may provide an estimate of the total suspended solids.

b. Interferences: See 2540A.2 and 2540B.1. Exclude large floating particles or submerged agglomerates of nonhomogeneous materials from the sample if it is determined that their inclusion is not desired in the final result. Because excessive residue on the filter may form a water-trapping crust, limit the sample size to that yielding no more than 200 mg residue. For samples high in dissolved solids thoroughly wash the filter to ensure removal of dissolved material. Prolonged filtration times resulting from filter clogging may produce high results owing to increased colloidal materials captured on the clogged filter.

2. Apparatus

Apparatus listed in Sections 2540B.2 and 2540C.2 is required, except for evaporating dishes, steam bath, and 180°C drying oven. In addition:

*Planchet.** aluminum or stainless steel, 65-mm diam.

3. Procedure

a. Preparation of glass-fiber filter disk: Insert disk with wrinkled side up in filtration apparatus. Apply vacuum and wash disk with three successive 20-mL portions of reagent-grade water. Continue suction to remove all traces of water, and discard washings. Remove filter from filtration apparatus and transfer to an inert planchet. Take care to prevent the dried filter from adhering to the planchet. Alternatively weigh dried filter and planchet both before and after filtration. Filter material that sticks to the dish remains with the filter and avoids error. If a Gooch crucible is used, remove crucible and filter combination. Dry in an oven at 103 to 105°C for 1 h. If volatile solids are to be measured, ignite at 500 ± 50°C for 15 min in a muffle furnace. Cool in desiccator to balance temperature and weigh. Repeat cycle of drying or igniting, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until weight change is less than 4% of the previous weighing or 0.5 mg, whichever is less. Store in desiccator until needed.

b. Selection of filter and sample sizes: See Section 2540C.3c. For nonhomogeneous samples such as raw wastewater, use a large filter to permit filtering a representative sample.

c. Sample analysis: Assemble filtering apparatus and filter and begin suction. Wet filter with a small volume of reagent-grade water to seat it. Stir sample with a magnetic stirrer, and while stirring, pipet a measured volume onto the seated glass-fiber filter. Wash with three successive 10-mL volumes of reagent-grade water, allowing complete drainage between washings, and

continue suction for about 3 min after filtration is complete. Samples with high dissolved solids may require additional washings. Carefully remove filter from filtration apparatus and transfer to an aluminum or stainless steel planchet as a support. Alternatively, remove the crucible and filter combination from the crucible adapter if a Gooch crucible is used. Dry for at least 1 h at 103 to 105°C in an oven, cool in a desiccator to balance temperature, and weigh. Repeat the cycle of drying, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until the weight change is less than 4% of the previous weight or 0.5 mg, whichever is less. Duplicate determinations should agree within 5% of their average. If volatile solids are to be determined, treat the residue according to 2540E.

4. Calculation

$$\text{mg total suspended solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

where:

A = weight of filter + dried residue, mg, and
B = weight of filter, mg.

5. Precision

The standard deviation was 5.2 mg/L (coefficient of variation 33%) at 15 mg/L, 24 mg/L (10%) at 242 mg/L, and 13 mg/L (0.76%) at 1707 mg/L in studies by two analysts of four sets of 10 determinations each.

Single-laboratory duplicate analyses of 50 samples of water and wastewater were made with a standard deviation of differences of 2.8 mg/L.

6. Bibliography

- DEGEN, J. & F.E. NUSSBERGER. 1956. Notes on the determination of suspended solids. *Sewage Ind. Wastes* 28:237.
- CHANIN, G., E.H. CHOW, R.B. ALEXANDER & J. POWERS. 1958. Use of glass fiber filter medium in the suspended solids determination. *Sewage Ind. Wastes* 30:1062.
- NUSBAUM, I. 1958. New method for determination of suspended solids. *Sewage Ind. Wastes* 30:1066.
- SMITH, A.L. & A.E. GREENBERG. 1963. Evaluation of methods for determining suspended solids in wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 35:940.
- WYCKOFF, B.M. 1964. Rapid solids determination using glass fiber filters. *Water Sewage Works* 111:277.
- NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. 1975. A Preliminary Review of Analytical Methods for the Determination of Suspended Solids in Paper Industry Effluents for Compliance with EPA-NPDES Permit Terms. Spec. Rep. No. 75-01. National Council of the Paper Industry for Air & Stream Improvement, New York, N.Y.
- NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. 1977. A Study of the Effect of Alternate Procedures on Effluent Suspended Solids Measurement. Stream Improvement Tech. Bull. No. 291. National Council of the Paper Industry for Air & Stream Improvement, New York, N.Y.
- TREES, C.C. 1978. Analytical analysis of the effect of dissolved solids on suspended solids determination. *J. Water Pollut. Control Fed.* 50:2370.

* Available from Dupont NEN Products, Boston, Mass., or equivalent.

4500-N_{org} C. Semi-Micro-Kjeldahl Method

1. General Discussion

See Section 4500-N_{org}, B.1.

2. Apparatus

a. Digestion apparatus: Use kjeldahl flasks with a capacity of 100 mL in a semi-micro-kjeldahl digestion apparatus' equipped

with heating elements to accomodate kjeldahl flasks and a side outlet to vent fumes. The heating elements should provide a temperature range of 365 to 380°C for effective digestion.

b. Distillation apparatus: Use an all-glass unit equipped a steam-generating vessel containing an immersion heater (see 4500-N_{org};1).

c. pH meter.

3. Reagents

All of the reagents listed for the determination of Nitrogen (Ammonia) (Section 4500-NH₃, B.3) and Nitrogen (Organic) macro-kjeldahl (Section 4500-N_{org}, B.3) are required. Prepare all reagents and dilutions with ammonia-free water.

4. Procedure

a. Selection of sample volume: Determine the sample size from the following tabulation:

Organic Nitrogen in Sample mg/L	Sample Size mL
4-40	50
8-80	25
20-200	10
40-400	5

For sludge and sediment samples weigh a portion of wet sample containing between 0.2 and 2 mg organic nitrogen in a crucible or weighing bottle. Transfer sample quantitatively to a 100-mL beaker by diluting it and rinsing the weighing dish several times with small quantities of water. Make the transfer using as small a quantity of water as possible and do not exceed a total volume of 50 mL. Measure dry weight of sample on a separate portion.

b. Ammonia removal: Pipet 50 mL sample or an appropriate volume diluted to 50 mL with water into a 100-mL beaker. Add 3 mL borate buffer and adjust to pH 9.5 with 6N NaOH, using a pH meter. Quantitatively transfer sample to a 100-mL kjeldahl flask and boil off 30 mL. Alternatively, if ammonia removal is not required, digest samples directly as described in *c* below. Distillation following this direct digestion yields kjeldahl nitrogen concentration rather than organic nitrogen.

c. Digestion: Carefully add 10 mL digestion reagent to kjeldahl flask containing sample. Add 5 or 6 glass beads (3- to 4-mm size) to prevent bumping during digestion. Set each heating unit on the micro-kjeldahl digestion apparatus to its medium setting and heat flasks under a hood or with suitable ejection equipment to remove fumes of SO₂. Continue to boil briskly until solution clears (becomes colorless or a pale straw color) and copious

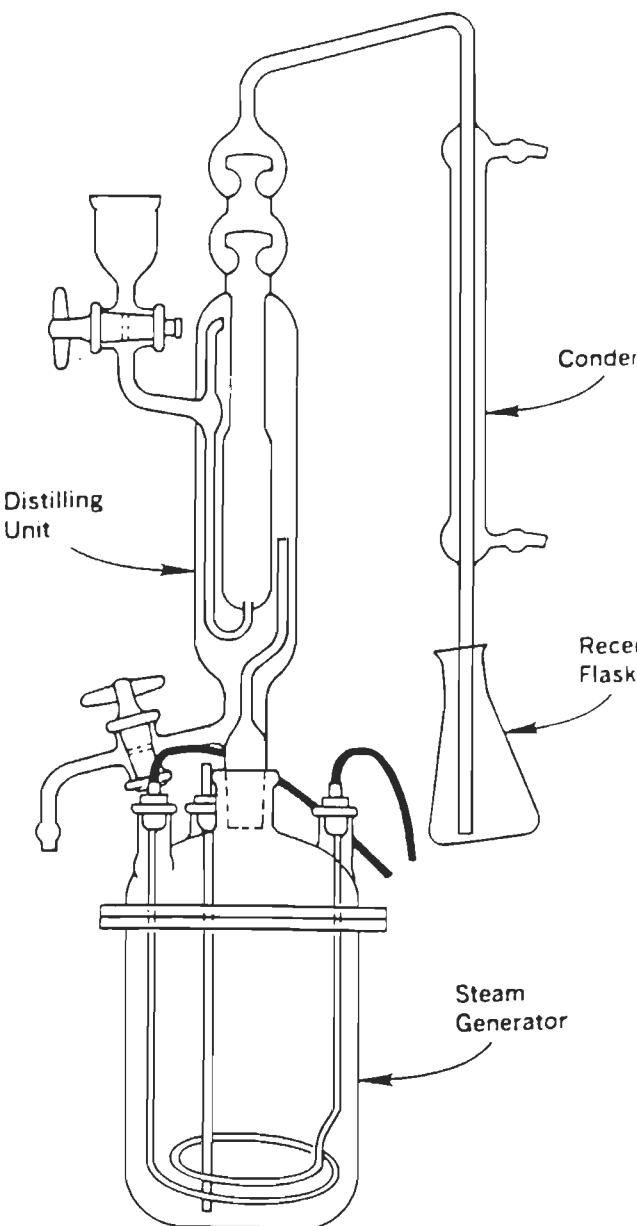


Figure 4500-N_{org};1. Micro-kjeldahl distillation apparatus.

fumes are observed. Then turn each heating unit up to its maximum setting and digest for an additional 30 min. Cool. Quantitatively transfer digested sample by diluting and rinsing several times into micro-kjeldahl distillation apparatus so that total volume in distillation apparatus does not exceed 30 mL. Add 10 mL hydroxide-thiosulfate reagent and turn on steam.

d. Distillation: Control rate of steam generation to boil contents in distillation unit so that neither escape of steam from tip of condenser nor bubbling of contents in receiving flask occurs. Distill and collect 30 to 40 mL distillate below surface of 10 mL boric acid solution contained in a 125-mL erlenmeyer flask. Use plain boric acid solution when ammonia is to be determined by nesslerization and use indicating boric acid for a titrimetric finish. Use 10 mL 0.04N H₂SO₄ solution for collecting distillate for the phenate, nessler, or electrode methods. Extend tip of condenser well below level of boric acid solution and do not let temperature in condenser rise above 29°C. Lower collected distillate free of contact with delivery tube and continue distillation during last 1 or 2 min to cleanse condenser.

c. Blank: Carry a reagent blank through all steps of procedure and apply necessary correction to results.

f. Final ammonia measurement: Determine ammonia by nesslerization, manual phenate, titration, or ammonia-selective electrode method.

5. Calculation

See Section 4500-NH₃, C.5, D.5, E.5, or F.5.

6. Precision and Bias

No data on the precision and bias of the semi-micro-kjeldahl method are available.

7. Bibliography

See Section 4500-N_{org}, B.7.

4500-P E. Ascorbic Acid Method

1. General Discussion

a. **Principle:** Ammonium molybdate and potassium antimonyl tartrate react in acid medium with orthophosphate to form a heteropoly acid—phosphomolybdic acid—that is reduced to intensely colored molybdenum blue by ascorbic acid.

b. **Interference:** Arsenates react with the molybdate reagent to produce a blue color similar to that formed with phosphate. Concentrations as low as 0.1 mg As/L interfere with the phosphate determination. Hexavalent chromium and NO_2^- interfere to give results about 3% low at concentrations of 1 mg/L and 10 to 15% low at 10 mg/L. Sulfide (Na_2S) and silicate do not interfere at concentrations of 1.0 and 10 mg/L.

c. **Minimum detectable concentration:** Approximately 10 $\mu\text{g P/L}$. P ranges are as follows:

Approximate P Range mg/L	Light Path cm
0.30–2.0	0.5
0.15–1.30	1.0
0.01–0.25	5.0

2. Apparatus

a. **Colorimetric equipment:** One of the following is required:
1) **Spectrophotometer**, with infrared phototube for use at 880 nm, providing a light path of 2.5 cm or longer.

2) **Filter photometer**, equipped with a red color filter and a light path of 0.5 cm or longer.

b. **Acid-washed glassware:** See Section 4500-P.C.2b.

3. Reagents

a. **Sulfuric acid, H_2SO_4 , 5N:** Dilute 70 mL conc H_2SO_4 to 500 mL with distilled water.

b. **Potassium antimonyl tartrate solution:** Dissolve 1.3715 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in 400 mL distilled water in a 500-mL volumetric flask and dilute to volume. Store in a glass-stoppered bottle.

c. **Ammonium molybdate solution:** Dissolve 20 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 500 mL distilled water. Store in a glass-stoppered bottle.

d. **Ascorbic acid, 0.1M:** Dissolve 1.76 g ascorbic acid in 100 mL distilled water. The solution is stable for about 1 week at 4°C.

e. **Combined reagent:** Mix the above reagents in the following proportions for 100 mL of the combined reagent: 50 mL 5N H_2SO_4 , 5 mL potassium antimonyl tartrate solution, 15 mL ammonium molybdate solution, and 30 mL ascorbic acid solution.

Mix after addition of each reagent. Let all reagents reach room temperature before they are mixed and mix in the order given. If turbidity forms in the combined reagent, shake and let stand for a few minutes until turbidity disappears before proceeding. The reagent is stable for 4 h.

f. **Stock phosphate solution:** See Section 4500-P.C.3e.

g. **Standard phosphate solution:** Dilute 50.0 mL stock phosphate solution to 1000 mL with distilled water; 1.00 mL = 2.5 $\mu\text{g P}$.

4. Procedure

a. **Treatment of sample:** Pipet 50.0 mL sample into a clean dry test tube or 125-mL erlenmeyer flask. Add 0.05 mL (1 drop phenolphthalein indicator. If a red color develops add 5N H_2SO_4 solution dropwise to just discharge the color. Add 8.0 mL combined reagent and mix thoroughly. After at least 10 min but no more than 30 min, measure absorbance of each sample at 880 nm, using reagent blank as the reference solution.

b. **Correction for turbidity or interfering color:** Natural color of water generally does not interfere at the high wavelength used. For highly colored or turbid waters, prepare a blank by adding all reagents except ascorbic acid and potassium antimonyl tartrate to the sample. Subtract blank absorbance from absorbance of each sample.

c. **Preparation of calibration curve:** Prepare individual calibration curves from a series of six standards within the phosphate ranges indicated in ¶ 1c above. Use a distilled water blank with the combined reagent to make photometric readings for the calibration curve. Plot absorbance vs. phosphate concentration to give a straight line passing through the origin. Test at least one phosphate standard with each set of samples.

5. Calculation

$$\text{mg P/L} = \frac{\text{mg P (in approximately 58 mL final volume)} \times 1000}{\text{mL sample}}$$

6. Precision and Bias

The precision and bias values given in Table 4500-P.II are for a single-solution procedure given in the 13th edition. The present procedure differs in reagent-to-sample ratios, no addition of solvent, and acidity conditions. It is superior in precision and bias to the previous technique in the analysis of both distilled water and river water at the 228- $\mu\text{g P/L}$ level (Table 4500-P.II).

TABLE 4500-P.II. COMPARISON OF PRECISION AND BIAS OF ASCORBIC ACID METHODS

Ascorbic Acid Method	Phosphorus Concentration, Dissolved Orthophosphate $\mu\text{g L}$	No. of Labora- tories	Relative Standard Deviation %		Relative Error %	
			Distilled Water	River Water	Distilled Water	River Water
13th Edition ¹	228	8	3.87	2.17	4.01	2.08
Current method ²	228	8	3.03	1.75	2.38	1.34

5220 A. Introduction

The chemical oxygen demand (COD) is used as a measure of the oxygen equivalent of the organic matter content of a sample that is susceptible to oxidation by a strong chemical oxidant. For samples from a specific source, COD can be related empirically to BOD, organic carbon, or organic matter. The test is useful for monitoring and control after correlation has been established. The dichromate reflux method is preferred over procedures using other oxidants because of superior oxidizing ability, applicability to a wide variety of samples, and ease of manipulation. Oxidation of most organic compounds is 95 to 100% of the theoretical value. Pyridine and related compounds resist oxidation and volatile organic compounds are oxidized only to the extent that they remain in contact with the oxidant. Ammonia, present either in the waste or liberated from nitrogen-containing organic matter, is not oxidized in the absence of significant concentration of free chloride ions.

1. Selection of Method

The open reflux method (B) is suitable for a wide range of wastes where a large sample size is preferred. The closed reflux methods (C and D) are more economical in the use of metallic salt reagents, but require homogenization of samples containing suspended solids to obtain reproducible results. Ampules and culture tubes with premeasured reagents are available commercially. Follow instructions furnished by the manufacturer.

* Approved by Standard Methods Committee, 1990.

Determine COD values of >50 mg O₂/L by using procedures 5220B.4a, C.4, or D.4. Use procedure 5220B.4b to determine, with lesser accuracy, COD values from 5 to 50 mg O₂/L.

2. Interferences and Limitations

Volatile straight-chain aliphatic compounds are not oxidized to any appreciable extent. This failure occurs partly because volatile organics are present in the vapor space and do not come in contact with the oxidizing liquid. Straight-chain aliphatic compounds are oxidized more effectively when silver sulfate (Ag₂SO₄) is added as a catalyst. However, Ag₂SO₄ reacts with chloride, bromide, and iodide to produce precipitates that are oxidized only partially. The difficulties caused by the presence of the halides can be overcome largely, though not completely, by complexing with mercuric sulfate (HgSO₄) before the refluxing procedure. Although 1 g HgSO₄ is specified for 50 mL sample, a lesser amount may be used where sample chloride concentration is known to be less than 2000 mg/L, as long as a 10:1 ratio of HgSO₄:Cl⁻ is maintained. Do not use the test for samples containing more than 2000 mg Cl⁻/L. Techniques designed to measure COD in saline waters are available.^{1,2}

Nitrite (NO₂⁻) exerts a COD of 1.1 mg O₂/mg NO₂⁻-N. Because concentrations of NO₂⁻ in waters rarely exceed 1 or 2 mg NO₂⁻-N/L, the interference is considered insignificant and usually is ignored. To eliminate a significant interference due to NO₂⁻, add 10 mg sulfamic acid for each mg NO₂⁻-N present in the sample volume used; add the same amount of sulfamic acid to the reflux vessel containing the distilled water blank.

5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method

1. General Discussion

a. **Principle:** See Section 5220B.1a. Colorimetric reaction vessels are sealed glass ampules or capped culture tubes. Oxygen consumed is measured against standards at 600 nm with a spectrophotometer.

b. **Interferences and limitations:** See Section 5220C.1b.

2. Apparatus

a. See Section 5220C.2.

b. **Spectrophotometer**, for use at 600 nm with access opening adapter for ampule or 16-, 20-, or 25-mm tubes.

3. Reagents

a. **Digestion solution:** Add to about 500 mL distilled water 10.216 g K₂Cr₂O₇, primary standard grade, previously dried at 103°C for 2 h, 167 mL conc H₂SO₄, and 33.3 g HgSO₄. Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

b. **Sulfuric acid reagent:** See 5220B.3b.

c. **Sulfamic acid:** See Section 5220B.3f.

d. **Potassium hydrogen phthalate standard:** See Section 5220B.3g.

4. Procedure

a. **Treatment of samples:** Measure suitable volume of sample and reagents into tube or ampule as indicated in Table 5220D.1. Prepare, digest, and cool samples, blank, and one or more standards as directed in Section 5220C.4.

b. **Measurement of dichromate reduction:** Invert cooled samples, blank, and standards several times and allow solids to settle before measuring absorbance. Dislodge solids that adhere to container wall by gentle tapping and settling. Insert unopened tube or ampule through access door into light path of spectrophotometer set at 600 nm. Read absorbance and compare to calibration curve. Use optically matched culture tubes or ampules for greater sensitivity; discard scratched or blemished glassware.

c. **Preparation of calibration curve:** Prepare at least five standards from potassium hydrogen phthalate solution with COD equivalents from 20 to 900 mg O₂/L. Make up to volume with distilled water; use same reagent volumes, tube, or ampule size.

and digestion procedure as for samples. Prepare calibration curve for each new lot of tubes or ampules or when standards prepared in ^c 4a differ by $\geq 5\%$ from calibration curve.

5. Calculation

$$\text{COD as mg O}_2/\text{L} = \frac{\text{mg O}_2 \text{ in final volume} \times 1000}{\text{mL sample}}$$

6. Precision and Bias

Forty-eight synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by five laboratories. At an average COD of 193 mg O₂/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 17 mg O₂/L (coefficient of variation 8.7%). At an average COD of 212 mg O₂/L and 100 mg Cl⁻/L standard deviation was ± 20 mg O₂/L (coefficient of variation 9.6%).

7. Bibliography

- JIRKA, A.M. & M.J. CARTER. 1975. Micro semi-automated analysis of surface and wastewaters for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 47:1397.
- HIMEBAUGH, R.R. & M.J. SMITH. 1979. Semi-micro tube method for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 51:1085.

measure the oxygen used to oxidize reduced forms of nitrogen (nitrogenous demand) unless their oxidation is prevented by an inhibitor. The seeding and dilution procedures provide an estimate of the BOD at pH 6.5 to 7.5.

Although only the 5-d BOD (BOD_5) is described here, many variations of oxygen demand measurements exist. These include using shorter and longer incubation periods, tests to determine rates of oxygen uptake, and continuous oxygen-uptake measurements by respirometric techniques. Alternative seeding, dilution, and incubation conditions can be chosen to mimic receiving-water conditions, thereby providing an estimate of the environmental effects of wastewaters and effluents.

2. Carbonaceous Versus Nitrogenous BOD

Oxidation of reduced forms of nitrogen, mediated by microorganisms, exerts nitrogenous demand. Nitrogenous demand historically has been considered an interference in the determination of BOD, as clearly evidenced by the inclusion of ammonia in the dilution water. The interference from nitrogenous demand can now be prevented by an inhibitory chemical.¹ If an inhibiting chemical is not used, the oxygen demand measured is the sum of carbonaceous and nitrogenous demands.

Measurements that include nitrogenous demand generally are not useful for assessing the oxygen demand associated with organic material. Nitrogenous demand can be estimated directly from ammonia nitrogen (Section 4500-NH₃); and carbonaceous demand can be estimated by subtracting the theoretical equivalent of the reduced nitrogen oxidation from uninhibited test results. However, this method is cumbersome and is subject to considerable error. Chemical inhibition of nitrogenous demand provides a more direct and more reliable measure of carbonaceous demand.

The extent of oxidation of nitrogenous compounds during the 5-d incubation period depends on the presence of microorganisms capable of carrying out this oxidation. Such organisms usually are not present in raw sewage or primary effluent in sufficient numbers to oxidize significant quantities of reduced nitrogen forms in the 5-d BOD test. Many biological treatment plant effluents contain significant numbers of nitrifying organisms. Because oxidation of nitrogenous compounds can occur in such samples, inhibition of nitrification as directed in 1 B.4e6) is recommended for samples of secondary effluent, for samples seeded with secondary effluent, and for samples of polluted waters.

Report results as CBOD, when inhibiting the nitrogenous oxygen demand. When nitrification is not inhibited, report results as BOD_5 .

3. Dilution Requirements

The BOD concentration in most wastewaters exceeds the concentration of dissolved oxygen (DO) available in an air-saturated sample. Therefore, it is necessary to dilute the sample before incubation to bring the oxygen demand and supply into appropriate balance. Because bacterial growth requires nutrients such as nitrogen, phosphorus, and trace metals, these are added to the dilution water, which is buffered to ensure that the pH of the incubated sample remains in a range suitable for bacterial growth. Complete stabilization of a sample may require a period of incubation too long for practical purposes; therefore, 5 d has been accepted as the standard incubation period.

If the dilution water is of poor quality, effectively, dilution water will appear as sample BOD. This effect will be amplified by the dilution factor. A positive bias will result. The method included below contains both a dilution-water check and a dilution-water blank. Seeded dilution waters are checked further for acceptable quality by measuring their consumption of oxygen from a known organic mixture, usually glucose and glutamic acid.

The source of dilution water is not restricted and may be distilled, tap, or receiving-stream water free of biodegradable organics and bioinhibitory substances such as chlorine or heavy metals. Distilled water may contain ammonia or volatile organics; deionized waters often are contaminated with soluble organics leached from the resin bed. Use of copper-lined stills or copper fittings attached to distilled water lines may produce water containing excessive amounts of copper (see Section 3500-Cu).

4. Reference

1. YOUNG, J.C. 1973. Chemical methods for nitrification control. *J. Water Pollut. Control Fed.* 45:637.

5. Bibliography

- THERIAULT, E.J., P.D. McNAMER & C.T. BUTTERFIELD. 1931. Selection of dilution water for use in oxygen demand tests. *Pub. Health Rep.* 46:1084.
- LEA, W.L. & M.S. NICHOLS. 1937. Influence of phosphorus and nitrogen on biochemical oxygen demand. *Sewage Works J.* 9:34.
- RUCHHOFT, C.C. 1941. Report on the cooperative study of dilution waters made for the Standard Methods Committee of the Federation of Sewage Works Associations. *Sewage Works J.* 13:669.
- MOHLMAN, F.W., E. HURWITZ, G.R. BARNETT & H.K. RAMER. 1950. Experience with modified methods for BOD. *Sewage Ind. Wastes* 22:31.

5210 B. 5-Day BOD Test

1. General Discussion

a. *Principle:* The method consists of filling with sample, to overflowing, an airtight bottle of the specified size and incubating it at the specified temperature for 5 d. Dissolved oxygen is measured initially and after incubation, and the BOD is computed from the difference between initial and final DO. Because the

initial DO is determined immediately after the dilution is made, all oxygen uptake, including that occurring during the first 15 min, is included in the BOD measurement.

b. *Sampling and storage:* Samples for BOD analysis may degrade significantly during storage between collection and analysis, resulting in low BOD values. Minimize reduction of BOD by analyzing sample promptly or by cooling it to near-freezing

temperature during storage. However, even at low temperature, keep holding time to a minimum. Warm chilled samples to 20°C before analysis.

1) **Grab samples**—If analysis is begun within 2 h of collection, cold storage is unnecessary. If analysis is not started within 2 h of sample collection, keep sample at or below 4°C from the time of collection. Begin analysis within 6 h of collection; when this is not possible because the sampling site is distant from the laboratory, store at or below 4°C and report length and temperature of storage with the results. In no case start analysis more than 24 h after grab sample collection. When samples are to be used for regulatory purposes make every effort to deliver samples for analysis within 6 h of collection.

2) **Composite samples**—Keep samples at or below 4°C during compositing. Limit compositing period to 24 h. Use the same criteria as for storage of grab samples, starting the measurement of holding time from end of compositing period. State storage time and conditions as part of the results.

2. Apparatus

a. **Incubation bottles**, 250- to 300-mL capacity. Clean bottles with a detergent, rinse thoroughly, and drain before use. As a precaution against drawing air into the dilution bottle during incubation, use a water-seal. Obtain satisfactory water seals by inverting bottles in a water bath or by adding water to the flared mouth of special BOD bottles. Place a paper or plastic cup or foil cap over flared mouth of bottle to reduce evaporation of the water seal during incubation.

b. **Air incubator or water bath**, thermostatically controlled at 20 ± 1°C. Exclude all light to prevent possibility of photosynthetic production of DO.

3. Reagents

a. **Phosphate buffer solution**: Dissolve 8.5 g KH₂PO₄, 21.75 g K₂HPO₄, 33.4 g Na₂HPO₄·7H₂O, and 1.7 g NH₄Cl in about 500 mL distilled water and dilute to 1 L. The pH should be 7.2 without further adjustment. Discard reagent (or any of the following reagents) if there is any sign of biological growth in the stock bottle.

b. **Magnesium sulfate solution**: Dissolve 22.5 g MgSO₄·7H₂O in distilled water and dilute to 1 L.

c. **Calcium chloride solution**: Dissolve 27.5 g CaCl₂ in distilled water and dilute to 1 L.

d. **Ferric chloride solution**: Dissolve 0.25 g FeCl₃·6H₂O in distilled water and dilute to 1 L.

e. **Acid and alkali solutions**, 1N, for neutralization of caustic or acidic waste samples.

1) Acid—Slowly and while stirring, add 28 mL conc sulfuric acid to distilled water. Dilute to 1 L.

2) Alkali—Dissolve 40 g sodium hydroxide in distilled water. Dilute to 1 L.

f. **Sodium sulfite solution**: Dissolve 1.575 g Na₂SO₃ in 1000 mL distilled water. This solution is not stable; prepare daily.

g. **Nitrification inhibitor**, 2-chloro-6-(trichloro methyl) pyridine.¹

h. **Glucose-glutamic acid solution**: Dry reagent-grade glucose and reagent-grade glutamic acid at 103°C for 1 h. Add 150 mg

glucose and 150 mg glutamic acid to distilled water and dilute to 1 L. Prepare fresh immediately before use.

i. **Amonium chloride solution**: Dissolve 1.15 g NH₄Cl in about 500 mL distilled water, adjust pH to 7.2 with NaOH solution and dilute to 1 L. Solution contains 0.3 mg N/mL.

4. Procedure

a. **Preparation of dilution water**: Place desired volume of water in a suitable bottle and add 1 mL each of phosphate buffer, MgSO₄, CaCl₂, and FeCl₃ solutions/L of water. Seed dilution water, if desired, as described in § 4d. Test and store dilution water as described in §§ 4b and c so that water of assured quality always is on hand.

Before use bring dilution water temperature to 20°C. Saturate with DO by shaking in a partially filled bottle or by aerating with organic-free filtered air. Alternatively, store in cotton-plugged bottles long enough for water to become saturated with DO. Protect water quality by using clean glassware, tubing, and bottles.

b. **Dilution water check**: Use this procedure as a rough check on quality of dilution water.

If the oxygen depletion of a candidate water exceeds 0.2 mg/l obtain a satisfactory water by improving purification or from another source. Alternatively, if nitrification inhibition is used store the dilution water, seeded as prescribed below, in a darkened room at room temperature until the oxygen uptake is sufficiently reduced to meet the dilution-water check criteria. Check quality of stored dilution water on use, but do not add seed to dilution water stored for quality improvement. Storage is not recommended when BODs are to be determined without nitrification inhibition because nitrifying organisms may develop during storage. Check stored dilution water to determine whether sufficient ammonia remains after storage. If not, add ammonium chloride solution to provide a total of 0.45 mg ammonia/L as nitrogen. If dilution water has not been stored for quality improvement, add sufficient seeding material to produce a DO uptake of 0.05 to 0.1 mg/L in 5 d at 20°C. Incubate a BOD bottle full of dilution water for 5 d at 20°C. Determine initial and final DO as in §§ 4g and j. The DO uptake in 5 d at 20°C should not be more than 0.2 mg/L and preferably not more than 0.1 mg/L.

c. **Glucose-glutamic acid check**: Because the BOD test is a bioassay its results can be influenced greatly by the presence of toxicants or by use of a poor seeding material. Distilled waters frequently are contaminated with copper; some sewage seeds are relatively inactive. Low results always are obtained with such seeds and waters. Periodically check dilution water quality, seed effectiveness, and analytical technique by making BOD measurements on pure organic compounds and samples with known additions. In general, for BOD determinations not requiring an adapted seed, use a mixture of 150 mg glucose/L and 150 mg glutamic acid/L as a "standard" check solution. Glucose has an exceptionally high and variable oxidation rate but when it is used with glutamic acid, the oxidation rate is stabilized and is similar to that obtained with many municipal wastes. Alternatively, if a particular wastewater contains an identifiable major constituent that contributes to the BOD, use this compound in place of the glucose-glutamic acid.

Determine the 5-d 20°C BOD of a 2% dilution of the glucose-glutamic acid standard check solution using the techniques outlined in §§ 4d-j. Evaluate data as described in § 6. Precision and Bias.

¹Nitrification Inhibitor 2579-24 (2,2% TCMP), Hach Co., or equivalent.

temperature during storage. However, even at low temperature, keep holding time to a minimum. Warm chilled samples to 20°C before analysis.

1) Grab samples—If analysis is begun within 2 h of collection, cold storage is unnecessary. If analysis is not started within 2 h of sample collection, keep sample at or below 4°C from the time of collection. Begin analysis within 6 h of collection; when this is not possible because the sampling site is distant from the laboratory, store at or below 4°C and report length and temperature of storage with the results. In no case start analysis more than 24 h after grab sample collection. When samples are to be used for regulatory purposes make every effort to deliver samples for analysis within 6 h of collection.

2) Composite samples—Keep samples at or below 4°C during compositing. Limit compositing period to 24 h. Use the same criteria as for storage of grab samples, starting the measurement of holding time from end of compositing period. State storage time and conditions as part of the results.

2. Apparatus

a. *Incubation bottles*. 250- to 300-mL capacity. Clean bottles with a detergent, rinse thoroughly, and drain before use. As a precaution against drawing air into the dilution bottle during incubation, use a water-seal. Obtain satisfactory water seals by inverting bottles in a water bath or by adding water to the flared mouth of special BOD bottles. Place a paper or plastic cup or foil cap over flared mouth of bottle to reduce evaporation of the water seal during incubation.

b. *Air incubator or water bath*, thermostatically controlled at $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Exclude all light to prevent possibility of photosynthetic production of DO.

3. Reagents

a. *Phosphate buffer solution*: Dissolve 8.5 g KH_2PO_4 , 21.75 g K_2HPO_4 , 33.4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and 1.7 g NH_4Cl in about 500 mL distilled water and dilute to 1 L. The pH should be 7.2 without further adjustment. Discard reagent (or any of the following reagents) if there is any sign of biological growth in the stock bottle.

b. *Magnesium sulfate solution*: Dissolve 22.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in distilled water and dilute to 1 L.

c. *Calcium chloride solution*: Dissolve 27.5 g CaCl_2 in distilled water and dilute to 1 L.

d. *Ferric chloride solution*: Dissolve 0.25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in distilled water and dilute to 1 L.

e. *Acid and alkali solutions*, 1N, for neutralization of caustic or acidic waste samples.

1) Acid—Slowly and while stirring, add 28 mL conc sulfuric acid to distilled water. Dilute to 1 L.

2) Alkali—Dissolve 40 g sodium hydroxide in distilled water. Dilute to 1 L.

f. *Sodium sulfite solution*: Dissolve 1.575 g Na_2SO_3 in 1000 mL distilled water. This solution is not stable; prepare daily.

g. *Nitrification inhibitor*, 2-chloro-6-(trichloro methyl) pyridine.*

h. *Glucose-glutamic acid solution*: Dry reagent-grade glucose and reagent-grade glutamic acid at 103°C for 1 h. Add 150 mg

glucose and 150 mg glutamic acid to distilled water and dilute to 1 L. Prepare fresh immediately before use.

i. *Ammonium chloride solution*: Dissolve 1.15 g NH_4Cl in about 500 mL distilled water, adjust pH to 7.2 with NaOH solution and dilute to 1 L. Solution contains 0.3 mg N/mL.

4. Procedure

a. *Preparation of dilution water*: Place desired volume of water in a suitable bottle and add 1 mL each of phosphate buffer MgSO_4 , CaCl_2 , and FeCl_3 solutions/L of water. Seed dilution water, if desired, as described in § 4d. Test and store dilution water as described in §§ 4b and c so that water of assured quality always is on hand.

Before use bring dilution water temperature to 20°C . Saturate with DO by shaking in a partially filled bottle or by aerating with organic-free filtered air. Alternatively, store in cotton-plugged bottles long enough for water to become saturated with DO. Protect water quality by using clean glassware, tubing, and bottles.

b. *Dilution water check*: Use this procedure as a rough check on quality of dilution water.

If the oxygen depletion of a candidate water exceeds 0.2 mg/l obtain a satisfactory water by improving purification or from another source. Alternatively, if nitrification inhibition is used store the dilution water, seeded as prescribed below, in a darkened room at room temperature until the oxygen uptake is sufficiently reduced to meet the dilution-water check criteria. Check quality of stored dilution water on use, but do not add seed to dilution water stored for quality improvement. Storage is not recommended when BODs are to be determined without nitrification inhibition because nitrifying organisms may develop during storage. Check stored dilution water to determine whether sufficient ammonia remains after storage. If not, add ammonium chloride solution to provide a total of 0.45 mg ammonia/L a nitrogen. If dilution water has not been stored for quality improvement, add sufficient seeding material to produce a DO uptake of 0.05 to 0.1 mg/L in 5 d at 20°C . Incubate a BOD bottle full of dilution water for 5 d at 20°C . Determine initial and final DO as in §§ 4g and j. The DO uptake in 5 d at 20°C should not be more than 0.2 mg/L and preferably not more than 0.1 mg/L

c. *Glucose-glutamic acid check*: Because the BOD test is bioassay its results can be influenced greatly by the presence of toxicants or by use of a poor seeding material. Distilled water frequently are contaminated with copper; some sewage seeds are relatively inactive. Low results always are obtained with such seeds and waters. Periodically check dilution water quality, seed effectiveness, and analytical technique by making BOD measurements on pure organic compounds and samples with known additions. In general, for BOD determinations not requiring an adapted seed, use a mixture of 150 mg glucose/L and 150 mg glutamic acid/L as a "standard" check solution. Glucose has an exceptionally high and variable oxidation rate but when it is used with glutamic acid, the oxidation rate is stabilized and is similar to that obtained with many municipal wastes. Alternatively, if a particular wastewater contains an identifiable major constituent that contributes to the BOD, use this compound in place of the glucose-glutamic acid.

Determine the 5-d 20°C BOD of a 2% dilution of the glucose-glutamic acid standard check solution using the techniques outlined in §§ 4d-j. Evaluate data as described in § 6. Precision and Bias.

* Nitrification Inhibitor 2579-24 (2.2% TCMP), Hach Co., or equivalent.

d. Seeding:

1) Seed source—It is necessary to have present a population of microorganisms capable of oxidizing the biodegradable organic matter in the sample. Domestic wastewater, unchlorinated or otherwise-undisinfected effluents from biological waste treatment plants, and surface waters receiving wastewater discharges contain satisfactory microbial populations. Some samples do not contain a sufficient microbial population (for example, some untreated industrial wastes, disinfected wastes, high-temperature wastes, or wastes with extreme pH values). For such wastes seed the dilution water by adding a population of microorganisms. The preferred seed is effluent from a biological treatment system processing the waste. Where this is not available, use supernatant from domestic wastewater after settling at room temperature for at least 1 h but no longer than 36 h. When effluent from a biological treatment process is used, inhibition of nitrification is recommended.

Some samples may contain materials not degraded at normal rates by the microorganisms in settled domestic wastewater. Seed such samples with an adapted microbial population obtained from the undisinfected effluent of a biological process treating the waste. In the absence of such a facility, obtain seed from the receiving water below (preferably 3 to 8 km) the point of discharge. When such seed sources also are not available, develop an adapted seed in the laboratory by continuously aerating a sample of settled domestic wastewater and adding small daily increments of waste. Optionally use a soil suspension or activated sludge, or a commercial seed preparation to obtain the initial microbial population. Determine the existence of a satisfactory population by testing the performance of the seed in BOD tests on the sample. BOD values that increase with time of adaptation to a steady high value indicate successful seed adaptation.

2) Seed control—Determine BOD of the seeding material as for any other sample. This is the *seed control*. From the value of the seed control and a knowledge of the seeding material dilution (in the dilution water) determine seed DO uptake. Ideally, make dilutions of seed such that the largest quantity results in at least 50% DO depletion. A plot of DO depletion, in milligrams per liter, versus milliters seed should present a straight line for which the slope indicates DO depletion per milliliter of seed. The DO-axis intercept is oxygen depletion caused by the dilution water and should be less than 0.1 mg/L ($\frac{1}{4}$ h). To determine a sample DO uptake subtract seed DO uptake from total DO uptake. The DO uptake of seeded dilution water should be between 0.6 and 1.0 mg/L.

Techniques for adding seeding material to dilution water are described for two sample dilution methods (¶ 4f).

e. Sample pretreatment:

1) Samples containing caustic alkalinity or acidity—Neutralize samples to pH 6.5 to 7.5 with a solution of sulfuric acid (H_2SO_4) or sodium hydroxide ($NaOH$) of such strength that the quantity of reagent does not dilute the sample by more than 0.5%. The pH of seeded dilution water should not be affected by the lowest sample dilution.

2) Samples containing residual chlorine compounds—if possible, avoid samples containing residual chlorine by sampling ahead of chlorination processes. If the sample has been chlorinated but no detectable chlorine residual is present, seed the dilution water. If residual chlorine is present, dechlorinate sample and seed the dilution water (¶ 4f). Do not test chlorinated/dechlorinated samples without seeding the dilution water. In

some samples chlorine will dissipate within 1 to 2 h of storage in the light. This often occurs during sample transport and handling. For samples in which chlorine residual does not dissipate in a reasonable short time, destroy chlorine residual by adding Na_2SO_3 solution. Determine required volume of Na_2SO_3 solution on a 100- to 1000-mL portion of neutralized sample by adding mL of 1 + 1 acetic acid or 1 + 50 H_2SO_4 , 10 mL potassium iodide (KI) solution (10 g/100 mL) per 1000 mL portion, and titrate with Na_2SO_3 solution to the starch-iodine end point for residual chlorine. Add to neutralized sample the relative volume of Na_2SO_3 solution determined by the above test, mix, and after 10 to 20 min check sample for residual chlorine. (NOTE: Excess Na_2SO_3 exerts an oxygen demand and reacts slowly with certain organic chlorine compounds that may be present in chlorinated samples.)

3) Samples containing other toxic substances—Certain industrial wastes, for example, plating wastes, contain toxic materials. Such samples often require special study and treatment.

4) Samples supersaturated with DO—Samples containing more than 9 mg DO/L at 20°C may be encountered in cold water, especially in water where photosynthesis occurs. To prevent loss of oxygen during incubation of such samples, reduce DO to saturation at 20°C by bringing sample to about 20°C in partially filled bottles while agitating by vigorous shaking or by aerating with clean filtered compressed air.

5) Sample temperature adjustment—Bring samples to 20 to 25°C before making dilutions.

6) Nitrification inhibition—If nitrification inhibition is desired add 3 mg 2-chloro-6-(trichloro methyl) pyridine (TCMP) to each 300-mL bottle before capping or add sufficient amounts to dilution water to make a final concentration of 10 mg/L. (Note: Pure TCMP may dissolve slowly and can float on top of the sample. Some commercial formulations dissolve more readily than others; not 100% TCMP; adjust dosage accordingly.) Samples that may require nitrification inhibition include, but are not limited to, biologically treated effluents, samples seeded with biologically treated effluents, and river waters. Note the use of nitroglycerin in reporting results.

f. Dilution technique: Dilutions that result in a residual DO of at least 1 mg/L and a DO uptake of at least 2 mg/L after 5 days of incubation produce the most reliable results. Make several dilutions of prepared sample to obtain DO uptake in this range. Experience with a particular sample will permit use of a small number of dilutions. A more rapid analysis, such as COD, may be correlated approximately with BOD and serve as a guide in selecting dilutions. In the absence of prior knowledge, use the following dilutions: 0.0 to 1.0% for strong industrial wastes, 2 to 5% for raw and settled wastewater, 5 to 25% for biologically treated effluent, and 25 to 100% for polluted river waters.

Prepare dilutions either in graduated cylinders and then transfer to BOD bottles or prepare directly in BOD bottles. Either dilution method can be combined with any DO measurement technique. The number of bottles to be prepared for each dilution depends on the DO technique and the number of replicates desired.

When using graduated cylinders to prepare dilutions, and when seeding is necessary, add seed either directly to dilution water or to individual cylinders before dilution. Seeding of individual cylinders avoids a declining ratio of seed to sample as increasing dilutions are made. When dilutions are prepared directly in BOD bottles and when seeding is necessary, add seed directly to dilution water or directly to the BOD bottles.

1) Dilutions prepared in graduated cylinders—If the azide modification of the titrimetric iodometric method (Section 4500-O.C) is used, carefully siphon dilution water, seeded if necessary, into a 1- to 2-L-capacity graduated cylinder. Fill cylinder half full without entraining air. Add desired quantity of carefully mixed sample and dilute to appropriate level with dilution water. Mix well with a plunger-type mixing rod; avoid entraining air. Siphon mixed dilution into two BOD bottles. Determine initial DO on one of these bottles. Stopper the second bottle tightly, water-seal, and incubate for 5 d at 20°C. If the membrane electrode method is used for DO measurement, siphon dilution mixture into one BOD bottle. Determine initial DO on this bottle and replace any displaced contents with sample dilution to fill the bottle. Stopper tightly, water-seal, and incubate for 5 d at 20°C.

2) Dilutions prepared directly in BOD bottles—Using a wide-tip volumetric pipet, add the desired sample volume to individual BOD bottles of known capacity. Add appropriate amounts of seed material to the individual BOD bottles or to the dilution water. Fill bottles with enough dilution water, seeded if necessary, so that insertion of stopper will displace all air, leaving no bubbles. For dilutions greater than 1:100 make a primary dilution in a graduated cylinder before making final dilution in the bottle. When using titrimetric iodometric methods for DO measurement, prepare two bottles at each dilution. Determine initial DO on one bottle. Stopper second bottle tightly, water-seal, and incubate for 5 d at 20°C. If the membrane electrode method is used for DO measurement, prepare only one BOD bottle for each dilution. Determine initial DO on this bottle and replace any displaced contents with dilution water to fill the bottle. Stopper tightly, water-seal, and incubate for 5 d at 20°C. Rinse DO electrode between determinations to prevent cross-contamination of samples.

g. *Determination of initial DO:* If the sample contains materials that react rapidly with DO, determine initial DO immediately after filling BOD bottle with diluted sample. If rapid initial DO uptake is insignificant, the time period between preparing dilution and measuring initial DO is not critical.

Use the azide modification of the iodometric method (Section 4500-O.C) or the membrane electrode method (Section 4500-O.G) to determine initial DO on all sample dilutions, dilution water blanks, and where appropriate, seed controls.

h. *Dilution water blank:* Use a dilution water blank as a rough check on quality of unseeded dilution water and cleanliness of incubation bottles. Together with each batch of samples incubate a bottle of unseeded dilution water. Determine initial and final DO as in ¶ 4g and j. The DO uptake should not be more than 0.2 mg/L and preferably not more than 0.1 mg/L.

i. *Incubation:* Incubate at 20°C ± 1°C BOD bottles containing desired dilutions, seed controls, dilution water blanks, and glucose-glutamic acid checks. Water-seal bottles as described in ¶ 4f.

j. *Determination of final DO:* After 5 d incubation determine DO in sample dilutions, blanks, and checks as in ¶ 4g.

5. Calculation

When dilution water is not seeded:

$$\text{BOD}_{\text{s.}} \text{ mg/L} = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

When dilution water is seeded:

$$\text{BOD}_{\text{s.}} \text{ mg/L} = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{P}$$

where:

D_1 = DO of diluted sample immediately after preparation, mg/L
 D_2 = DO of diluted sample after 5 d incubation at 20°C, mg/L
 P = decimal volumetric fraction of sample used.
 B_1 = DO of seed control before incubation, mg/L (¶ 4d).
 B_2 = DO of seed control after incubation mg/L (¶ 4d), and
 f = ratio of seed in diluted sample to seed in seed control = seed in diluted sample)/(% seed in seed control).

If seed material is added directly to sample or to seed control bottles:

$$f = (\text{volume of seed in diluted sample}) / (\text{volume of seed in seed control})$$

Report results as CBOD, if nitrification is inhibited.

If more than one sample dilution meets the criteria of a residual DO of at least 1 mg/L and a DO depletion of at least 2 mg/L and there is no evidence of toxicity at higher sample concentrations or the existence of an obvious anomaly, average results in the acceptable range.

In these calculations, do not make corrections for DO uptake by the dilution water blank during incubation. This correction is unnecessary if dilution water meets the blank criteria stipulated above. If the dilution water does not meet these criteria, proportionate corrections are difficult and results become questionable.

6. Precision and Bias

There is no measurement for establishing bias of the BC procedure. The glucose-glutamic acid check prescribed in ¶ 1 is intended to be a reference point for evaluation of dilution water quality, seed effectiveness, and analytical technique. Single laboratory tests using a 300-mg/L mixed glucose-glutamic acid solution provided the following results:

Number of months:	14
Number of triplicates:	421
Average monthly recovery:	204 mg/L
Average monthly standard deviation:	10.4 mg/L

In a series of interlaboratory studies,¹ each involving 2 to 10 laboratories (and as many analysts and seed sources), 5-d BC measurements were made on synthetic water samples containing a 1:1 mixture of glucose and glutamic acid in the total concentration range of 3.3 to 231 mg/L. The regression equations of mean value, \bar{X} , and standard deviation, S , from these studies were:

$$\bar{X} = 0.658 \text{ (added level, mg/L)} + 0.280 \text{ mg/L}$$

$$S = 0.10(X) \text{ (added level, mg/L)} + 0.547 \text{ mg/L}$$

For the 300-mg/L mixed primary standard, the average 5-d BOD would be 198 mg/L with a standard deviation of 30 mg/L.