

L'EPURATION TERTIAIRE DES EAUX USEES DE L'INDUSTRIE DE LA CELLULOSE

Constantin STANCIU¹

Rezumat. *Procesele de fabricare a celulozei reprezintă surse importante de poluare atât pentru ape cât și pentru aer și sol. Poluarea apei este datorată, în mod esențial, substanțelor organice dizolvate, substanțelor în suspensie și substanțelor colorante. Evacuările de substanțe poluante rezultate din industria celulozei se clasifică în: substanțe solide în suspensie, compuși cu o biodegradabilitate rapidă sau lentă, săruri anorganice, compuși toxici și modificatori ai pH-ului. S-au analizat substanțele filtrate rezultate în procesul de albire a celulozei pentru industria hârtiei fabricate din arbori cu frunze caduce (fag) și eficacitatea epurării prin oxidare electrochimică, prin oxidare cu ozon, epurarea cu rășini schimbătoare de ioni și epurarea prin adăugare de cărbune activ.*

Résumé. *Les processus de fabrication de la cellulose représentent des sources importantes de pollution tant pour les eaux, que pour l'aire et le sol. La pollution de l'eau est du, essentiellement, aux substances organiques dissous, aux substances en suspension et aux substances colorantes. Les évacuations des substances polluantes résultant de l'industrie de la cellulose se classifient en: substances solides en suspension, composés avec une biodégradabilité rapide ou lente, sels anorganiques, composés toxiques et échangeurs de valeur de pH. On a analysé les substances filtrées résultant du processus de blanchiment de la cellulose pour l'industrie papetière fabriquée du bois des arbres à feuilles caduques (hêtre) et l'efficacité de l'épuration par oxydation électrochimique, par oxydation à l'ozone, l'épuration avec des résines échangeuses d'ions et l'épuration par l'ajout de charbon actif.*

Mots-clés: cellulose, substances polluantes, oxydation à l'ozone, épuration avec des résines échangeuses d'ions, épuration par l'ajout de charbon actif

1. Préambule

L'industrie de la cellulose et du papier est l'une des industries avec le plus haut niveau de consommation d'énergie et, en même temps, l'une des plus polluantes industries. Le bois est la matière première dominante pour la fabrication de la cellulose.

La figure 1 représente le schéma générale pour la fabrication de la cellulose sulfate.

¹Prof., Dr., Ing., Faculty of Engineering Brăila, Street. Călărășilor no. 29, RO - 810017 Brăila, Roumanie, (e-mail: decanatbr@ugal.ro).

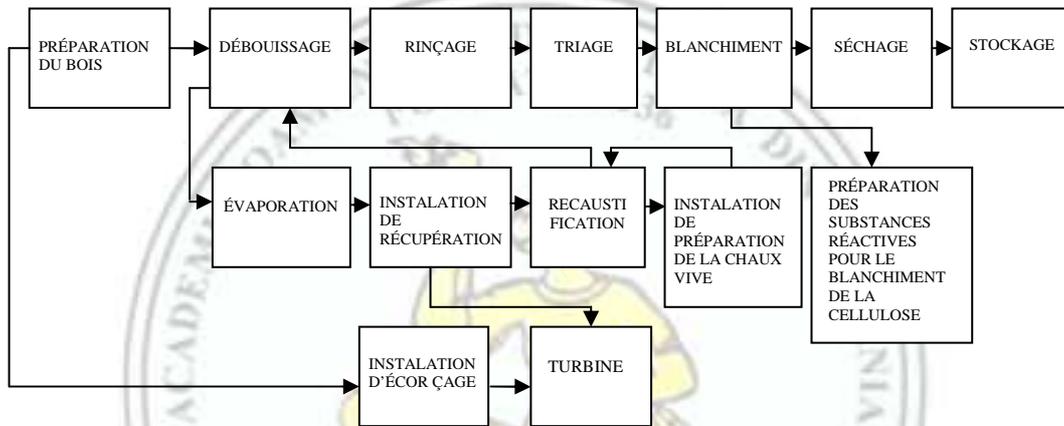


Fig. 1. Schéma générale pour la fabrication de la cellulose sulfate

Quoi qu'il soit la technique de désincrustation utilisée (sulfite ou sulfate), environ 50% des composés du tissu végétal sont solubilisés (la lignine représente le plus haut pourcentage de la substance éloigné par solubilisation) et il passent dans la solution résiduaire. Généralement, les eaux usées résultées de l'industrie de la cellulose, comprennent des solutions polluantes de même nature, mais de quantités différentes, en fonction de la phase de fabrication d'où elles en résultent.

Dans l'ordre des phases du processus, on peut rencontrer les suivants solutions polluantes typiques des effluents:

- la phase d'écorçage : les tannants contenus dans l'écorce, différentes quantités de fibres cellulosiques;
- la phase d'ébullition – de rinçage; la lignine et les dérivés de lignine solubilisés, des composés cellulosiques et des hémicelluloses, des substances minérales résultant de la solution d'ébullition;
- la phase de blanchiment: la lignine, le chlore lignine, les produits de dégradation de la cellulose;
- la phase de déshydratation: les fibres cellulosiques courtes.

La pollution de l'eau est réalisée, essentiellement, avec des substances organiques dissoutes, des substances en suspension (des fibres en suspension et des matériaux auxiliaires) et par les substances colorantes [1].

Les substances polluantes dissoutes dans l'eau peuvent être classifiés en produits avec une biodégradabilité rapide, ou bien, lente.

On a indiqué, dans le tableau no. 1, pour chaque phase de fabrication de la cellulose, les pertes de substances organiques et de couleur; on peut observer que la phase de blanchiment est essentiellement responsable de pertes de substances organiques (55%) et de couleur (80%).

Tableau 1. Les pertes de substances organiques et de couleur dans le processus de fabrication de la cellulose

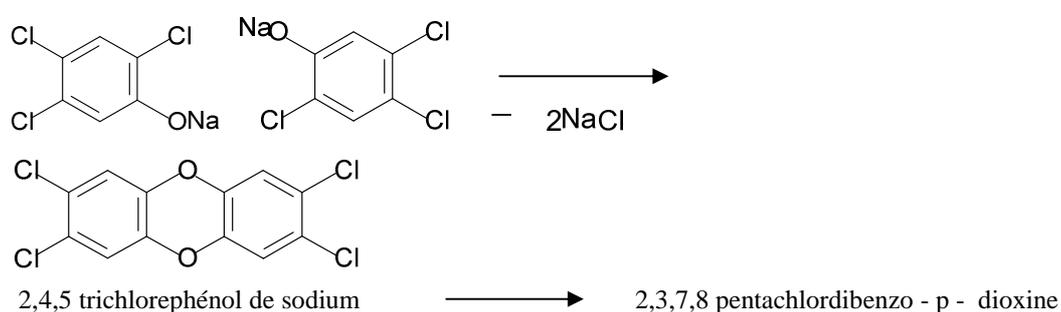
	<i>Ebullition</i> %	<i>Rinçage</i> %	<i>Blanchiment</i> %	<i>Régénération</i> %
Substances organiques	6	33	55	5
Couleur	5	5	80	10

Le blanchiment au chlore gazeux constitue la méthode traditionnelle de blanchiment de la cellulose. Pendant la phase de blanchiment en utilisant le chlore, les réactions principales sont les suivantes: le chlorage des noyaux aromatiques et la dépolymérisation de la lignine chlorurée avec la formation des molécules de différentes dimensions, parmi lesquelles, les plus petites sont les chlorphénols substitués d'une manière différente. Le caractère toxique des chlorphénols a été prouvé: ils sont très lipophiles et bioaccumulables. La présence des substances organiques chlorés dans les eaux usées provenant des fabriques de cellulose constitue a été porté à l'attention de l'opinion publique, compte tenant qu'elles contiennent une certaine quantité de dioxine.

L'AOX (halogènes organiques adsorbables - Adsorbable Organic Halogens) c'est la mesure étalon pour les composés organochlorés. Au blanchiment de la cellulose sulfate, d'un total de 45 – 90 kg/t de substances organiques dissous, environ 75 – 90% sont produits dans les premières deux séquences de blanchiment: le blanchiment au chlore et l'extraction alcaline.

Du point de vue de la quantité, le total de ces composés peut être apprécié par la détermination du chlore lié organiquement (AOX), ou par la détermination du chlore qui peut être extrait avec des solvants (cyclohexane) (EOX). La fonction probablement toxique (EOX) représente 1% de l'AOX. [2-4].

Les dioxines chlorées résultent dans la phase de l'extraction alcaline, par la condensation de deux composés du trichlorephénol.

**Fig. 2.** La formation des dioxines chlorurés

A coté de dioxines chlorées on a identifié, aussi, des composés dibenzofuranes polychlorés.

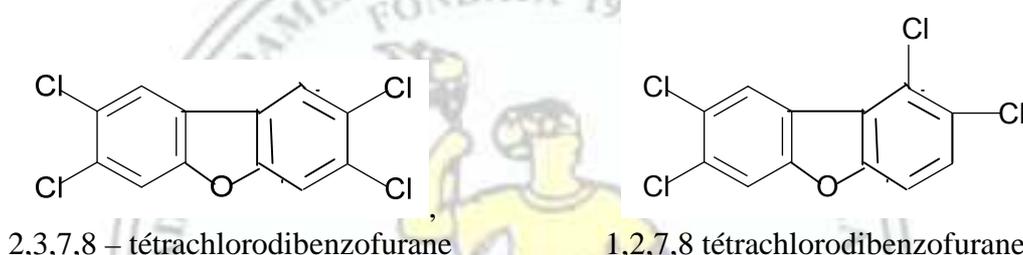


Fig. 3. Les isomères furane de la dioxine tétrachloré

Les eaux usées résultant du processus de fabrication de la cellulose sont évacuées seulement le cas où leur volume et le chargement en substances polluantes seraient réduit au minimum (Table 2) [5], utilisation des agents complexants non-biodégradables.

Tableau 2. Les conditions de qualité des eaux usées évacuées résultant de la fabrication de la cellulose

Type de cellulose	CCO (kg/t)	CBO (mg/l)	AOX (kg/t)
Cellulose blanchie	30	30	0,25
Cellulose non-blanchie	20	30	<0,1

En supposant que les eaux de refroidissement et les autres eaux propres soient évacuées séparément, on considère comme acceptable une consommation d'eau de 30-50m³/t pour la cellulose non-blanchie.

Sauf les mesures internes prises en vue de la réduction de la pollution, on peut utiliser une série entière de traitement externes modernes, à savoir: [6]

- l'oxydation à l'ozone;
- l'oxydation électrochimique;
- la filtration par l'ajout de charbon actif;
- l'épuration des eaux usées aux échangeurs d'ions.

2. Le mécanisme de la dégradation des substances polluantes par oxydation électrochimique et par oxydation à l'ozone

L'oxydation électrochimique constitue l'une des directions de perspective, compte tenant qu'elle offre des nouvelles possibilités en ce qui concerne les technologies d'épuration des eaux usées. En appliquant le procédé électrochimique on peut oxyder des différents composées organiques, en appliquant des électrodes appropriés.

Les anodes que nous avons réalisées ont été des électrodes aux plusieurs oxydes contenus dans la teneur de la couche active; la pellicule a eu la teneur suivante: 28 % Ru, 2% Ir, 1% Pt, 8% Co, 2% Sn, 1% Bi, și 58 % Ti. Ces électrodes ont une haute stabilité vis-à-vis de l'action de la corrosion chimique et électrochimique. On considère que l'oxydation de la lignine a lieu, essentiellement, avec du HClO et du ClO⁻. L'ozone est connu comme un oxydant très puissant pour les substances organiques bio-résistantes se trouvant dans les eaux usées. L'ozone est un oxydant plus fort que le chlore, compte tenant qu'à la suite de la réaction ils n'en résultent pas des produits secondaires.

L'action oxydante de l'ozone a trois façons différentes de manifestation: [7].

- ✓ l'ozone se décompose en libérant de l'oxygène qui participe aux réactions d'oxydation proprement dites;
- ✓ dans une réaction d'addition, l'ozone est lié aux composés organiques complexes, en résultant les ozonides, qui sont instables de point de vue chimique et qui se décomposent en produits aux molécules simples;
- ✓ pendant les réactions d'oxydation avec l'oxygène contenu dans l'aire, l'ozone a le rôle de catalyseur.

L'épuration des effluents résultant du processus de blanchiment de la cellulose par ozonation est un moyen efficace d'éloignement des composés organochlorés (AOX). La valeur du pH du milieu dans lequel la réaction a lieu, c'est très important – celui-ci doit être alcalin; ce fait conduira à la destruction presque complète des composés organochlorés. Puisque les gaz résiduels résultés du traitement de l'ozone sont, en principe, fortement enrichis en oxygène, une utilisation ultérieure dans le processus d'aération ou même dans l'amélioration de la combustion peut représenter une solution intéressante et efficace pour les utiliser.

3. Matériaux et méthodes

Les effluents de blanchiment analysés de point de vue de CBO₅, CCOCr, AOX, des chlorures totaux, de la couleur et de la valeur de pH ont été des effluents résultés du processus de blanchiment de la cellulose de l'industrie papetière utilisant le bois du hêtre (séquence de blanchiment CEHD). On a déterminé la teneur d'AOX conformément les dispositions de la norme DIN 38409-85, (ISO 9562-89).

Les expériences d'ozonation ont été effectuées à l'aide d'un générateur d'ozone ayant une capacité de 2,5-3,0 g ozone/m³ air/h. Les expériences ont été faites dans des vaisseaux spéciales, en verre, ayant un volume utile de 300 ml, prévus d'une plaque poreuse avec des orifices fines de distribution de l'aire ozoné et maintenus à une température constante à l'aide des thermostats.

- Pendant l'ozonation, on a appliqué les suivants paramètres de travail :
- débit d'alimentation en air _____ 600 l/h
 - quantité d'ozone produite _____ 12 g/m³/h
 - température de réaction _____ 20° C
 - dose d'ozone au traitement _____ 180mg/l
 - valeur optimale du pH _____ 10-12 unités de pH

On a réalisé le processus d'oxydation électrochimique dans un réacteur dont le diamètre est de 200 mm et l'hauteur de 250 mm, équipé de 9 électrodes, dont 6 anode en titan activé et 3 cathodes en fer, liés à une source de courant continu (v. Fig. 4).

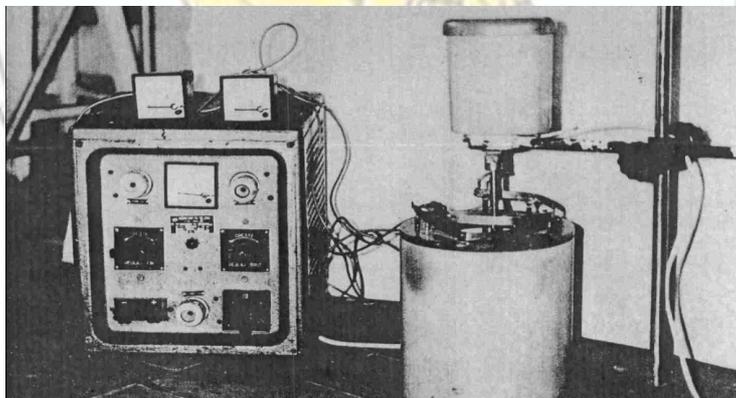


Fig. 4 Réacteur électrochimique

Les déterminations ont été effectuées à une intensité de 1 A et une tension de 10 V, ayant une durée d'agitation de 30 minutes.

L'épuration sur les échangeurs d'ions a été réalisée avec une installation de laboratoire comprenant un vaisseau d'alimentation en effluents au débit constant et une colonne en verre ayant un volume $V=100\text{ cm}^3$ à échangeurs d'ions.

En tant que masse échangeuse d'ions on a réalisé un échangeur anionique fortement basique avec une structure macroporeuse, comprenant des groupes de triméthyl ammonium (VIONIT ATA-4). Les opérations principales effectuées lors de la mise en fonction de la colonne ont été la production, la régénération, le rinçage et l'activation. La résine VIONIT ATA-4 a été activée dans le cycle OH^- , par le traitement en NaOH, 4%, à une température de 35°C. Le processus d'épuration s'est développé en flux continu, à un débit d'alimentation en effluent de 16,6 ml/min.

Le cas d'épuration des substances filtrées résultés du processus de blanchiment de la cellulose par l'ajout de charbon actif, on a utilisé un charbon actif granulaire de type AD-3. Les expériences ont été faites sur une colonne en verre dans laquelle on avait introduit environ 200 cm³ du charbon actif à un débit constant en effluent, de 16,6 ml/min.

4. Résultats et discussions

Dans les tableaux 3 – 5 on a représenté les résultats de l'épuration des effluents résultés du processus de blanchiment par ozonation, par oxydation électrochimique, par échangeurs d'ions et par l'ajout de charbon actif. Par ozonation, on a obtenu une réduction de la valeur de CCOCr de 42% pendant le chlorage, de 44,96 % pendant l'extraction alcaline, de 47,42% pendant l'application de l'hypochlorite et de 47,27% pendant l'application de dioxyde de chlore.

Tableau 3 Les résultats de l'épuration des effluents résultés du processus de blanchiment par ozonation

Nature de l'effluent	CCOCr mg O ₂ /L		CBO ₅ mg O ₂ /L		Chlorures totaux mg /L		AOX mg /L		Ph	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	De travail
Substance filtrée par chlorage (C)	245	142	62,5	68	481	336	45	8,2	2,9	11,5
Substance filtrée par extraction alcaline (E)	705	388	158	190	678	461	188	38,2	9,9	12
Substance filtrée par hypochlorite (H)	350	184	89	102	1123	840	57	12,6	8,9	12
Substance filtrée par dioxyde de chlore (D)	275	145	71,5	78,2	435	292	2	<1	5,6	12

Tableau 4. Les résultats de l'épuration des effluents résultés du processus de blanchiment par oxydation électrochimique

Nature de l'effluent	CCOCr, mg O ₂ /L			
	Initial	Effluent épuré		
		P1	P2	P3
Substance filtrée par chlorage	260	72	80	86
Substance filtrée par extraction alcaline	490	140	127	160
Substance filtrée par hypochlorite	600	160	154	178
Substance filtrée par dioxyde de chlore	279	88	86	88

Tableau 5. Les résultats de l'épuration des effluents résultés du processus de blanchiment aux échangeurs d'ions et par l'ajout de charbon actif

Nature de l'effluent	CCOCr, mg O ₂ /L			
	Echangeurs d'ions		Charbon actif	
	Initial	Final	Initial	Final
Substance filtrée par chlorage	600	243	600	264
Substance filtrée par extraction alcaline	800	365	800	336

On a réalisé une réduction de 81,77% de la teneur d'AOX par chlorage, de 79,68% par extraction alcaline et de 77,89% par hypochlorite.

La teneur de CBO₅ a enregistré un léger accroissement (de 11-20%), et la teneur des chlorures totaux a enregistré une réduction de 25-33%.

En outre, le traitement à l'ozone a un effet de décoloration des effluents, dû aux réactions d'oxydation des composés organiques; l'effet a été mis en évidence par la réduction de la valeur de CCOCr et par la réduction de la teneur des chlorures liés organiquement (réduction de 60-70% de degré de coloration à une durée d'ozonation de 30 minutes).

L'effet des réactions d'oxydation électrochimique sur les composés polluants des substances filtrées résultés du processus de blanchiment consiste dans la décomposition partielle de ceux-ci, fait qui conduit à une réduction de la quantité totale de composés oxydables (CCOCr), mais, en même temps, à une légère augmentation des composés organiques biodégradables.

Par l'oxydation électrochimique on peut enregistrer une réduction de 70,5% de la valeur de CCOCr pendant le chlorage, de 70,95% pendant l'extraction alcaline, de 81,55% pendant la phase d'hypochlorite et de 68,69% pendant la phase de dioxyde de chlore.

Les expériences faites ont démontré l'efficacité des échangeurs d'ions et du charbon actif dans le processus d'épuration des effluents de blanchiment.

En appliquant ces méthodes, on a réduit de 59,5% la valeur de CCOCr pendant le chlorage, respectivement, de 56% et de 54,37% pendant l'extraction alcaline, respectivement, de 58%.

Conclusions

En analysant les résultats obtenus au cours du traitement des substances filtrés résultats du processus de blanchiment de la cellulose, par les 4 méthodes testés, on constate que l'efficacité de la réduction de CCOCr (paramètre global qui inclut aussi les composés d'organochlorure et d'autres composés de nature phénolique), diffère comme de suite:

- l'épuration par résines échangeuses d'ions (la réduction de CCOCr = 54-59%);
- l'épuration par l'oxydation électrochimique (la réduction de CCOCr = 68,69-81,55%);
- l'épuration par ozonation (la réduction de CCOCr = 42-47%);
- l'épuration par l'ajout de charbon actif (la réduction de CCOCr = 56-58%).

En tant qu'effets complémentaires on peut observer la réduction de la teneur d'AOX (de 78-82% à l'ozonation) et du degré de coloration (de plus de 80%). L'ozone est un oxydant puissant pour les composés polluants des substances filtrés résultats du processus de blanchiment des celluloses, il en détermine la destruction complète ou la dégradation partielle en composés ayant des molécules petites, biodégradables. C'est la raison pour laquelle on recommande le traitement à l'ozone en tant que cycle locale d'épuration de l'effluent résultat du processus de blanchiment des celluloses, avant le cycle d'épuration biologique.

L'application de processus d'épuration aux échangeurs d'ions est limitée par la durée de vie, à peu près courte, de ceux-ci.

REFERENCES

- [1] C. Stanciu, Gh. Cantemir, *Research concerning determination of specific pollutants in waste water discharged from the pulp making*. Romanian Technical Academy University of Bacău, Modelling and optimization in the machines building field, volume 3, MOCM – 13, ALMA MATER, Bacău, 2007, p 286-289;
- [2] Lachenal, D., Muguet, M., Zumbunn, J.P., *La blanchiment des pâtes chimiques*, A.T.I.P., 46, (1), 4-10, 1992;
- [3] Stanciu, C., Maxim, M., Șerban, D., *La chimie de composés organochlorures de l'effluent des fabriques des pâtes*, Actes de Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, COFrRoCA 2000, 12-14 octobre, pp 120, 2000;
- [4] Stanciu, C., *L'AOX un indicateur efficace pour la qualité de l'eau*, 3^{ième} Congrès de l'Académie des Hommes de sciences de Roumanie, Constanța, 1-4.06.2004;
- [5] ENV/2001/00061-00-05 – *Recommandation des meilleurs techniques applicables dans l'industrie de la cellulose*;
- [6] Ciurea, A., Cartaș, V.L., Stanciu, C., Popescu, M., *Gestion de l'environnement*, vol I et II, Éditions Didactique et Pédagogique, Bucarest, 2005.