

## Acclimatation d'une biomasse anaérobie à un effluent de fabrication d'une pâte à papier à concentration élevée en composés soufrés\*

Acclimatation of an anaerobic biomass to high sulphur content pulp mill effluents

H. NAJEAN<sup>1</sup>, M. PICHON<sup>2</sup>, J. ROUGER<sup>3</sup>

### RÉSUMÉ

L'effluent de fabrication à partir de bois de résineux d'une Pâte Chimico-Thermo-Mécanique (CTMP) contenant des dérivés soufrés organiques et des sulfates, est très difficilement épuré par voie anaérobie. La présente étude montre qu'il est indispensable d'acclimater la biomasse à de fortes concentrations en soufre dans l'effluent. Ceci est réalisé en alimentant un réacteur à biomasse fixée (pilote de laboratoire), en fonctionnement continu, par des mélanges d'un effluent de distillerie et de l'effluent CTMP, dans lesquels la proportion du second est augmentée par paliers successifs jusqu'à 100 %.

On peut alors finalement obtenir une épuration convenable de l'effluent CTMP à des teneurs en soufre jusqu'à 500 mg/l (pourvu que le rapport DCO/S soit supérieur à 10 environ).

*Mots clés : Effluents pâte à papier à haut rendement, composés soufrés, traitement anaérobie, réacteur à biomasse fixée.*

### SUMMARY

Anaerobic treatment of wastewater from chemo-thermomechanical pulping (CTMP) of softwoods was inhibited by sulphur containing compounds. Distillery slops are characterized by a high sulphur content and a more appropriate COD/sulphur ratio than CTMP wastewater. Using CTMP wastewater together with distillery slops during initial starting up resulted in successful acclimatation of microorganisms to significant sulphate contents.

\* Communication présentée au 4e Symposium International sur la chimie du bois et des pâtes, Paris, avril 1987.

1. Centre Technique du Papier, Domaine universitaire, BP 7110, 38020 Grenoble Cedex, France.

2. Centre Technique du Papier, Domaine universitaire, BP 7110, 38020 Grenoble Cedex, France.

3. Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers, URA CNRS n° 1100, Ecole Française de Papeterie, Domaine universitaire, BP 65, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex, France.

**Provided the COD/Sulphur was above 10 reasonably good treatment efficiency was obtained with CTMP wastewater containing to 500 mg total sulphur per liter.**

**Keys-words :** *CTMP, wastewater, anaerobic treatment, sulphur compounds, fixed biomass reactor.*

## INTRODUCTION

Une précédente étude pilote a montré la possibilité d'obtenir des rendements d'épuration et une production de méthane compatibles avec les conditions technico-économiques imposées pour le traitement anaérobie d'effluents CTMP de bois feuillus, dans des réacteurs à lit fixé sur différents supports (PICHON *et al.*, 1986).

Dans le cas de la préparation de pâte CTMP de bois résineux qui inclut alors un traitement par le sulfite de sodium, les effluents contiennent des composés soufrés qui rendent difficile le traitement biologique anaérobie.

Les effluents proviennent d'une station pilote produisant 10 tonnes de pâte CTMP par jour, installée dans une papeterie française.

Leur charge polluante dépend de la quantité de sulfite mise en œuvre par rapport au bois, désignée par « %  $\text{SO}_2$  », et du degré de recyclage des effluents de lavage et de blanchiment. L'augmentation du taux de sulfite entraîne, en particulier, une augmentation du rapport DCO/DBO<sub>5</sub>.

L'étude présentée a eu pour but d'observer si une biomasse antérieurement mise en œuvre pour le traitement d'un effluent CTMP de bois feuillus, pouvait être rapidement acclimatée à un effluent CTMP de bois résineux, et d'évaluer alors la plus forte concentration en soufre acceptable, avec le type de réacteur utilisé.

## CONDUITE DES ESSAIS ET DISCUSSION

### 1 - Essai de traitement d'un effluent « 6 % $\text{SO}_2$ »

Le réacteur utilisé est du type à biomasse fixée à flux ascendant, ses caractéristiques sont indiquées dans la partie expérimentale.

Alimenté par un effluent CTMP de feuillu sans soufre, en fonctionnement stable les rendements d'épuration se situent à 50-55 % pour la DCO, et 80-85 % pour la DBO<sub>5</sub>.

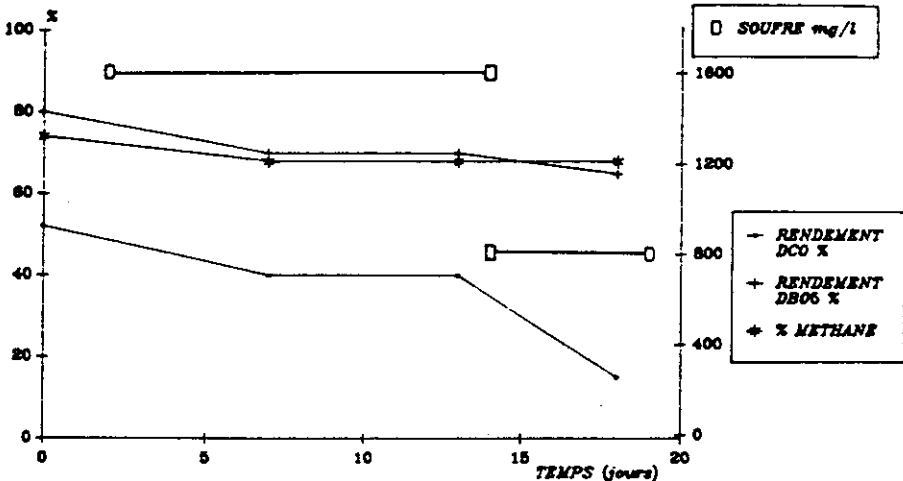
On introduit alors l'effluent « 6 %  $\text{SO}_2$  », dont la DCO et la DBO ont des valeurs voisines de celles de l'effluent feuillu, mais en diminuant sensiblement la charge en vue de permettre une acclimatation des micro-organismes.

Les caractéristiques de fonctionnement et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 et la figure 1.

**Tableau 1** Traitement d'un effluent CTMP de résineux « 6 % SO<sub>2</sub> » : conditions et résultats

**Table 1** Treatment of CTMP softwood effluent « SO<sub>2</sub> 6 % » : conditions and results

Jours	Effluent feuillu	Effluent résineux 6 % SO <sub>2</sub>		
	0	1 à 6	7 à 13	14 à 18
DCO entrée (mg/l)	15 000	16 000		8 000
DBO <sub>5</sub> entrée (mg/l)	5 700	4 150		2 075
S total (mg/l)	0	1 600		800
Charge organique (kg DCO/m <sup>3</sup> réacteur.j)	15	6		3
Temps de passage (j)	1	2,68		2,68
Elimination DCO (%)	52	52 → 40	40	40 → 15
Elimination DBO <sub>5</sub> (%)	80	80 → 70	70	70 → 65
Productivité (m <sup>3</sup> gaz/m <sup>3</sup> réacteur.j)	2,4	2,4 → 1	1	1 → 0,2
% CH <sub>4</sub>	74	74 → 68	68	68 → 69
Productivité/charge (m <sup>3</sup> gaz/kg DCO)	0,16	0,16	0,16	0,16 → 0,07



**Figure 1** Traitement d'un effluent CTMP de résineux « 6 % SO<sub>2</sub> » : influence de la concentration en composés soufrés sur les performances d'épuration.

Treatment of CTMP softwood effluent « SO<sub>2</sub> 6 % » : effect of sulphur compounds concentration on epuration efficiency.

Au cours de la première période de 1 à 16 jours on constate une diminution très sensible de l'efficacité d'élimination de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>, et de la teneur en méthane du biogaz. Par contre la chute de la productivité traduit simplement la diminution de la charge organique puisque le rapport productivité/charge conserve la même valeur.

Pendant la deuxième période, du jour 7 au jour 13, les performances d'épuration varient très peu mais ont des valeurs basses, et il n'apparaît pas d'amélioration qui pourrait résulter d'une acclimatation de la biomasse.

On a alors, au cours d'une 3e période, du jour 14 au jour 18, alimenté le réacteur avec un effluent dilué deux fois dans l'espoir d'améliorer les performances pour une concentration en soufre divisée par deux. En fait, les caractéristiques d'épuration baissent encore, essentiellement l'élimination de la DCO et la productivité. Il ne semble donc pas possible de mettre en route l'épuration directement avec un tel effluent qui présente simultanément une concentration élevée en composés soufrés et des substances organiques difficilement biodégradables (DCO/DBO<sub>5</sub> = 3,85).

Il a donc été décidé d'effectuer une acclimatation des micro-organismes aux composés soufrés en alimentant le réacteur avec un effluent de distillerie (« vinasse »), à concentration plus faible et contenant également des composés soufrés mais avec des rapports DCO/S = 55 et DCO/DBO<sub>5</sub> = 1,34 nettement plus favorables.

## 2 - Acclimatation des micro-organismes

Après lavage du réacteur par de l'eau et réactivation des micro-organismes par alimentation avec un effluent synthétique (méthanol + acide acétique) pendant une dizaine de jours, les performances d'épuration atteignent un niveau élevé (tableau 2).

On introduit alors un mélange effluent synthétique-effluent de distillerie pendant une première phase, puis l'effluent de distillerie seul, enfin des mélanges effluent de distillerie-effluent CTMP dont on augmente la proportion dans le mélange pour augmenter la teneur en soufre.

Les caractéristiques de fonctionnement et les résultats obtenus sont indiqués au tableau 2 et la figure 2.

**Tableau 2** Acclimatation des micro-organismes à des concentrations croissantes de composés soufrés : conditions de traitements et résultats.

**Table 2** *Micro-organisms acclimation to increasing concentrations of sulphur compounds : treatment conditions and results.*

	Effluent synthétique	Effluent synth. + Effluent distillerie 1/1	Effluent distillerie	Effluent CTMP + Effluent distillerie		
Jours	0	1 à 14	15 à 19	20 à 25	25 à 29	30 à 44
DCO entrée (mg/l)	4 500	6 000	7 500	8 000	8 300	8 800
DBO <sub>5</sub> entrée (mg/l)	3 300	4 450	5 600	5 200	4 800	3 600
S total (mg/l)	0	67,5	135	250	350	700
Charge organique (kg DCO/m <sup>3</sup> réacteur.j)	5,6	6	7,5	3	3,1	3,3
Temps de passage (j)	0,8	1	1	2,68	2,68	2,68
Élimination DCO (%)	88	88 → 75	75 → 66	66 → 67	67 → 72	72 → 50
Élimination DBO <sub>5</sub> (%)	92	92 → 85	85 → 71	71 → 85	85 → 90	90 → 70
Productivité (m <sup>3</sup> gaz/m <sup>3</sup> réacteur.j)	1,9	1,9 → 1,4	2,4 → 3,8	3,8 → 1,5	1,5 → 1,3	1,1 → 0,9
% CH <sub>4</sub>	88	88 → 64	64 → 59	59 → 60	60 → 70	70 → 72
Productivité/charge (m <sup>3</sup> gaz/kg DCO)	0,34	0,34 → 0,4	0,4 → 0,51	0,51 → 0,5	0,5 → 0,42	0,41 → 0,27

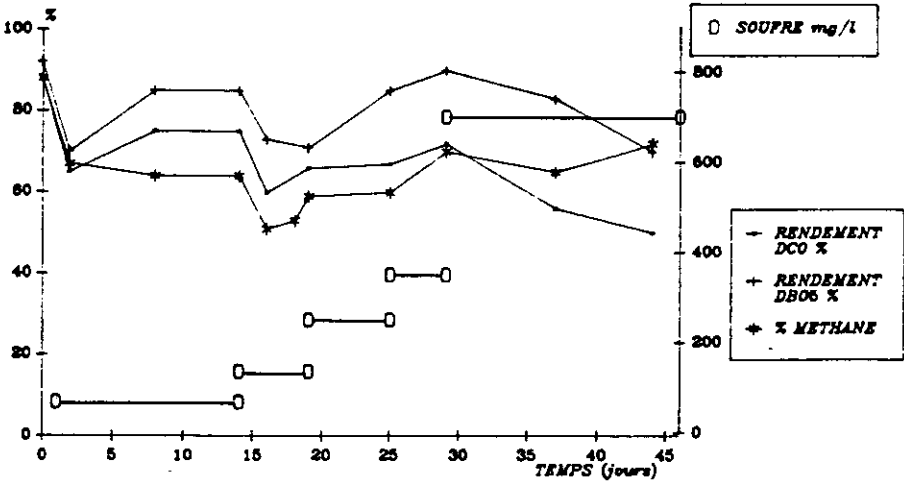


Figure 2 Acclimatation des micro-organismes : influence de la concentration en composés soufrés sur les performances d'épuration  
*Micro-organisms acclimation : effect of sulphur compounds concentration on epuration efficiency.*

**Caractéristiques de l'effluent de distillerie :**

Il s'agit d'un effluent industriel dilué :

- DCO : 7 500 mg/l
- DBO : 5 600 mg/l
- Soufre total : 135 mg/l
- Sulfate : 126 mg/l
- Sulfite : ~3 mg/l

**Caractéristiques des effluents CTMP :**

- DCO : 10 000 mg/l
- DBO : 2 600 mg/l
- Soufre total : 1 000 mg/l
- Sulfate : 700 mg/l
- Sulfite : < 100 mg/l, très variable
- pH : 6,5-7,5
- Alcalinité : 3-3,5 g CaCO3/l.

Dès l'introduction d'un effluent à faible concentration en soufre (67,5 mg/l) l'inhibition se manifeste et les performances d'épuration diminuent très sensiblement. Cependant l'activité se rétablit assez rapidement et au 8e jour les performances sont satisfaisantes, exceptées la proportion de méthane dans le biogaz, ce qui s'explique par la nature des matières organiques contenues dans l'effluent de distillerie.

Après six jours de fonctionnement stable le réacteur est alimenté par l'effluent de distillerie, (la concentration en soufre est alors de 135 mg/l). Les performances accusent une nouvelle baisse puis ont tendance à se rétablir, (sauf pour l'élimination de la DBO<sub>5</sub>).

On alimente alors le réacteur à partir du 20<sup>e</sup> jour, avec des mélanges effluent de distillerie-effluent CTMP dans des proportions permettant d'obtenir des paliers de concentration en soufre à des valeurs de plus en plus fortes. Simultanément le temps de séjour est augmenté pour abaisser la charge organique.

Cette disposition a un effet favorable puisque les augmentations de la concentration en soufre pour atteindre les deux premiers paliers à 250, puis 350 mg/l, ne provoquent pas de chute des performances. On observe au contraire une augmentation progressive des rendements d'élimination de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>, attribuable à une adaptation des micro-organismes capables de métaboliser le substrat si le temps de séjour est suffisant.

Au vue de ces résultats, favorables dans l'ensemble, la concentration en soufre est portée à 700 mg/l.

Les performances d'épuration diminuent alors constamment et il n'apparaît pas de rétablissement sur une période de 15 jours. Il est vraisemblable que l'activité sulfato-réductrice en est la cause (mais la question n'a pas été étudiée dans le cadre de cette étude).

L'amélioration des performances observée au cours du palier de fonctionnement à la concentration en soufre de 350 mg/l a conduit à penser qu'il était possible de traiter un effluent CTMP dont la concentration serait un peu supérieure à cette valeur.

### **3 - Fonctionnement avec un effluent CTMP de concentration en soufre aux alentours de 500 mg/l**

Après la phase de fonctionnement à la concentration en soufre de 700 mg/l, le réacteur est à nouveau alimenté avec un mélange effluent de distillerie-effluent CTMP à 400 mg/l. En cinq jours les caractéristiques d'épuration remontent à des valeurs satisfaisantes. On alimente alors le réacteur seulement avec un effluent CTMP 2 % SO<sub>2</sub> dont la concentration en soufre varie de 400 à 500 mg/l.

Les caractéristiques de fonctionnement et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 3 et la figure 3.

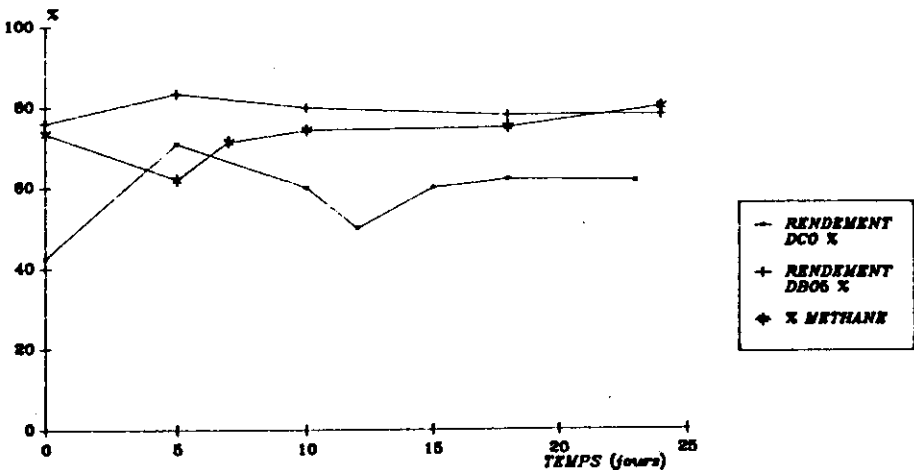
L'alimentation du réacteur par l'effluent CTMP, à partir du 6<sup>e</sup> jour affecte peu l'efficacité d'élimination de la DBO<sub>5</sub>, qui se stabilise un peu au-dessous de 80 %. Par contre, l'élimination de la DCO subit d'abord une baisse sensible de 70 à 50 % (la valeur minimum au 12<sup>e</sup> jour étant peut être accidentelle) pour se stabiliser ensuite à 60 %.

Le pourcentage de méthane dans le biogaz augmente sensiblement, comme on l'a déjà vu, lorsque l'effluent de distillerie est remplacé par l'effluent CTMP, pour atteindre 75 à 80 %, tandis que la productivité se maintient à 0,6 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> j.

**Tableau 3** Traitement d'un effluent CTMP de résineux « 2 % SO<sub>2</sub> » : conditions et résultats.

**Table 3** Treatment of CTMP softwood effluent « SO<sub>2</sub> 2 % » : conditions and results.

	Effluent distillerie + Effluent CTMP	Effluent CTMP « bi-Vls » 2 % SO <sub>2</sub>
Jours	0 à 5	6 à 23
DCO entrée (mg/l)	8 000	7 800 à 9 000
DBO <sub>5</sub> entrée (mg/l)		
S total (mg/l)	400	400 à 500
Charge organique (kg DCO/m <sup>3</sup> réacteur.j)	3	2,9 à 3,3
Temps de passage (j)	2,68	2,68
Élimination DCO (%)	43 → 71	65 à 61
Élimination DBO <sub>5</sub> (%)	76 → 82	82 à 78
Productivité (m <sup>3</sup> gaz/m <sup>3</sup> réacteur.j)	0,6 → 1	0,9-0,6
% CH <sub>4</sub>	73 → 62	72 à 79
Productivité/charge (m <sup>3</sup> gaz/kg DCO)	0,18 → 0,33	0,21 à 0,24



**Figure 3** Traitement d'un effluent CTMP de résineux « 2 % SO<sub>2</sub> » : performances d'épuration en fonctionnement stable.

Treatment of CTMP softwood effluent « SO<sub>2</sub> 2 % » : epuration efficient in steady state conditions.

### CONCLUSIONS

Les effluents du procédé de fabrication de pâtes chimico-thermo-mécanique de bois de résineux présentent des caractéristiques peu favorables à leur traitement par voie biologique anaérobie :

– Présence de sulfates qui permet le développement de bactéries sulfato-réductrices entrant en compétition avec les bactéries méthanogènes et inhibant leur métabolisme.

– Valeur élevée du rapport DCO/DBO<sub>5</sub> correspondant à la présence de produits de dégradation de la lignine peu ou pas biodégradables.

Pour ces raisons il ne semble pas possible de traiter ces effluents directement et rapidement dans un réacteur à biomasse fixée sans une acclimatation des bactéries. Celle-ci peut être obtenue par une phase préliminaire d'alimentation du réacteur avec des mélanges de l'effluent à traiter et d'un effluent contenant également des sulfates mais dont les rapports DCO/DBO<sub>5</sub> et DCO/S sont beaucoup plus favorables. Il est alors possible de traiter des effluents CTMP de résineux, à condition que leur teneur en soufre ne soit pas trop élevée ; dans les conditions expérimentales mises en œuvre, la limite se situe à environ 500 mg/l. Les performances s'établissent alors aux valeurs suivantes :

Élimination de la DCO : 60 %

Élimination de la DBO<sub>5</sub> : 80 %

Production de gaz : 0,6 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> j, dont CH<sub>4</sub> 80 %

A partir des résultats obtenus, une estimation technico-économique (PICHON *et al.*, 1986) a montré que le bilan financier pour la réalisation et le fonctionnement d'une installation destinée à traiter l'effluent d'une unité produisant 48 tonnes de pâte CTMP par jour, était légèrement plus favorable par cette voie anaérobie, comparativement à un système aérobie par boues actives, environ 10 % de moins sur le coût total à la tonne de pâte.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Réacteur

Il est constitué par un récipient cylindrique (hauteur : 0,70 m, diamètre int : 0,35 m, volume : 67.10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>) à double enveloppe thermostatée à 37 °C, il contient un garnissage de fibres de polyester fixées à un support (dispositif confidentiel).

Fonctionnement en flux ascendant avec recirculation (taux de recirculation variable de 3 à 12, pour un débit d'alimentation de 20 à 80.10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> j<sup>-1</sup>).

### Complémentation des effluents

Les effluents CTMP sont déficients en azote, phosphore et oligo-éléments, ils ont donc été complétés de la façon suivante ; pour DCO : 10 000 mg/l :

azote : 142 mg/l (sous forme CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)

phosphore : 12 mg/l (sous forme K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)

fer : 4 mg/l (sous forme FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)

cobalt : 0,3 mg/l (sous forme Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)

pH : ajusté à 7, si nécessaire.



## Analyses

- DCO d'après la norme française T90101 avec détermination colorimétrique de l'excès de dichromate sur échantillons filtrés.
- DBO<sub>5</sub> suivant la norme française T90103.
- Soufre total gravimétrie du BaSO<sub>4</sub> après minéralisation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu alcalin.
- Sulfates : gravimétrie directe de BaSO<sub>4</sub>.
- Sulfures, sulfites, thiosulfates par polarographie différentielle à impulsion.
- Biogaz : production journalière mesurée par compteur volumétrique FLONIC SCHLUMBERGER, les valeurs indiquées sont celles obtenues à 20-25 °C et pression voisine de 1 bar, composition en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> évaluée par CPG (colonne inox 1,5 m, remplissage TENAX 60-80 mesh, gaz vecteur H<sub>2</sub>).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- PICHON M., DE CHOUDENS C., MEYER F., FRANCOIS E., 1986. Anaerobic treatment of CTMP wastewater, *Proc. EUCEPA Symposium, Helsinki 12-22 mai 1986*, p. 131.
- PICHON M., SIGOILLOT J.C., LOMBARDO G. de CHOUDENS C., 1986. *Document n° 1242, Centre Technique du Papier.*