



HAL
open science

Vers une sucrerie zéro effluent, le cas de la raffinerie de sucre

Marc-André Theoleyre, Anne Gonin, Dominique Paillat, Florence Lutin

► **To cite this version:**

Marc-André Theoleyre, Anne Gonin, Dominique Paillat, Florence Lutin. Vers une sucrerie zéro effluent, le cas de la raffinerie de sucre. IAA La revue des industries agroalimentaires, 2016. hal-01478681

HAL Id: hal-01478681

<https://hal.science/hal-01478681>

Submitted on 28 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Vers une sucrerie zéro effluent, le cas de la raffinerie de sucre

Marc-André Theoleyre (1), Anne Gonin, Dominique Paillat, Florence Lutin (2)

(1) CentraleSupelec, LGPM, CEBB 3 rue des Rouges Terres 51110 Pomacle

(2) Eurodia, ZAC St Martin, Impasse St Martin, 84210 Pertuis

Résumé

La réduction des effluents est une évolution générale et constante dans les industries sucrières. Dans cette démarche vers le zéro rejet, les technologies membranaires ont d'ores et déjà fait la preuve de leur efficacité. Parmi celles-ci, la nanofiltration et l'électrodialyse sont particulièrement adaptées à la séparation des matières organiques et minérales en vue de leur élimination ou de leur recyclage. Pour les raffineries de sucre, Eurodia a mis au point un procédé de traitement des éluats de décoloration de sucres basé sur la combinaison de ces deux technologies.

Abstract

Wherever in the world, limitation of the environmental impact is a constant orientation of the sugar industry. Membrane technologies have already demonstrated their efficiency in separating organic and mineral components from effluent streams in order to recover and eventually recycle them.

Based on combination of nanofiltration and electrodialysis, Eurodia has developed a process to treat the decolorization eluates in sugar industry.

1- Introduction

La réduction des effluents est une préoccupation générale et constante dans les industries sucrières. Bien que la situation soit très contrastée suivant les industries concernées, sucrerie de betterave, sucrerie de canne, raffinerie de sucre, glucoserie...un certain nombre de principes semblent généralisables. De façon générale, la diminution des effluents nécessite une diminution de la consommation d'eau par l'intensification de son recyclage et une séparation des composés organiques et minéraux afin d'en assurer le recyclage dans les fractions secondaires appropriées, mélasses, vinasses, saumures ...

Dans les raffineries de sucre, le recyclage de la saumure utilisée pour la régénération des résines de décoloration est maintenant devenu un standard. Basée sur une combinaison de nanofiltration, osmose inverse et électrodialyse, la flexibilité des technologies développées par Eurodia permet de s'adapter à différentes situations pour diminuer l'empreinte environnementale des raffineries de sucre.

Ainsi, dans le cas d'une ligne de raffinage de sucre roux opérant dans le contexte d'une sucrerie de betterave en Europe, l'objectif était de limiter la concentration en chlorures dans les eaux stockées dans les bassins et destinées à être épandues. Ou encore, pour une raffinerie portuaire du Moyen Orient, il était impératif de limiter la consommation d'eau et le volume des effluents envoyés en station d'épuration.

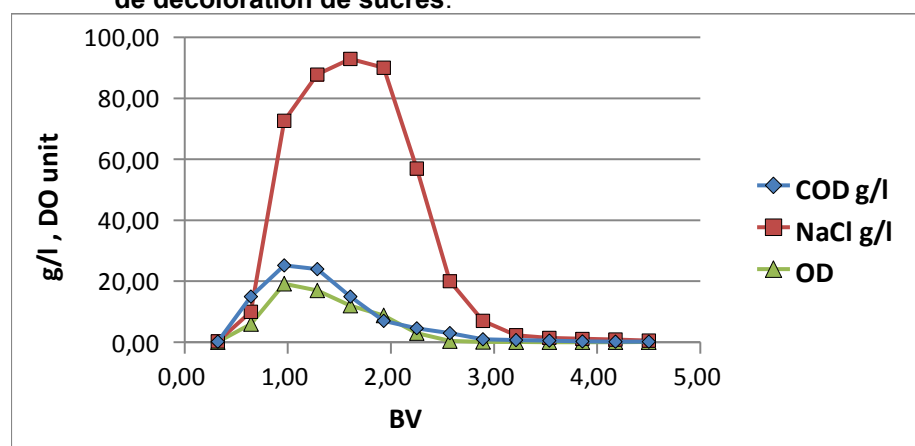
2- Principes du procédé

Dans de nombreuses raffineries, la décoloration du sucre est basée sur l'utilisation de résines d'échange d'ions. Les colorants, principalement composés de macromolécules présentant un caractère d'acides faibles sont fixés sur des résines anioniques sous forme chlorures. Deux mécanismes d'échange ont été identifiés : adsorption, par mécanisme hydrophobe sur la matrice de la résine, et échange d'ions, permutation des acides faibles du sirop avec les ions Cl de la résine. La régénération des résines est obtenue par passage

d'une saumure basique relativement concentrée. Le pH élevé, 12 à 13, de la saumure favorise l'ionisation des colorants et leur solubilisation. La concentration en sel, 100 g/l intervient pour diminuer les interactions hydrophobes et, par effet osmotique, contraction des résines, l'expulsion de colorants fixés dans la matrice de la résine.

Cette étape de régénération est précédée par une étape de désucrage, conduisant à la production d'une solution de sucre diluée recyclée pour la refonte, et suivie par une étape de rinçage conduisant à la dilution des effluents. La figure n°1 présente un profil classique de l'évolution de la composition des effluents à la sortie des colonnes en cours de régénération.

Fig n°1: Profil caractéristique de régénération des résines de décoloration de sucres.



Le tableau n°2 présente la composition des différentes fractions identifiées en cours de régénération.

Tab n°2 : Composition des éluâts de régénération de résines de décoloration de sucres, bilan matière.

Niveau de régénération : 150 g de sel par litre de résine.

Fractions	BV	Nacl g/l	DCO g/l	NaCl g/l/res	SEL %in
Effluent concentré	1,60	80,41	15,23	128,66	85,77
Effluent dilué	1,30	9,72	4,86	12,64	8,43
Eau recyclée	1,60	0,84	0,27	1,35	0,90
TOTAL	4,50	31,70	6,91	142,65	95,10

Les colorants présents dans ces éluâts sont principalement, des composés aromatiques à haut poids moléculaires connus pour être difficiles à dégrader, d'autant plus qu'ils sont en solution saline. L'élimination des sels est apparue comme un prérequis avant le traitement biologique de cet effluent.

Le bilan matière à la régénération montre que, seuls 5 à 10% des chlorures contenus dans la saumure sont échangés au cours de la régénération. L'essentiel du sel engagé n'est donc pas consommé, il est recyclable, sous réserve de le séparer des colorants et d'ajuster la concentration en chlorures de la solution ainsi récupérée.

Trois fractions sont identifiables. La première (1,6 BV) représente la fraction la plus concentrée en sel recyclable en régénération, après élimination des colorants et après ajustement de sa concentration en sel. La deuxième fraction (1,3 BV), très diluée, ne peut être recyclée sans concentration préalable. La troisième, constituée par le tout premier

effluent et les derniers volumes en fin de rinçage (1,6 BV) est recyclable tel quel pour le déplacement de la saumure de régénération.

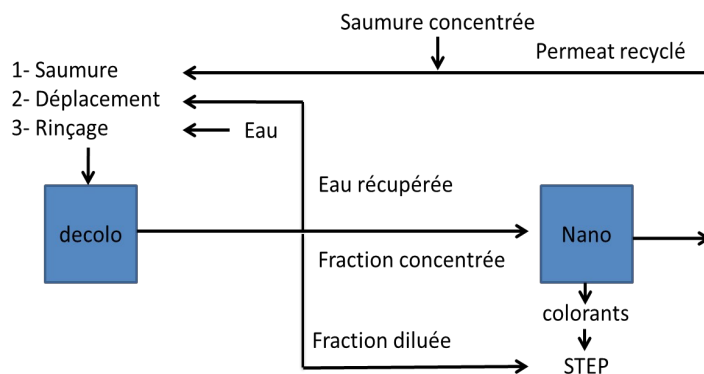
La différence de poids moléculaires entre le sel et les colorants rend la séparation de ces deux espèces, par nanofiltration, relativement simple et cette solution s'est imposée comme un standard dans le raffinage du sucre.

3- Mises en œuvre industrielle et évolution du procédé

Dans la majorité des cas, en Europe en particulier, la demande est de récupérer les sels de la fraction la plus concentrée afin que le retentât dessalé, devienne traitable dans une station d'épuration conventionnelle ou qu'il puisse être mélangé aux mélasses de la raffinerie. Le perméat de nanofiltration représente alors un volume de 1,4 à 1,5 BV à une concentration de l'ordre de 80 g/l. En ajustant le titre en sel de ce perméat à 100 g/l avec de la saumure concentrée fraîche, on obtient le régénérant suffisant, en volume et en concentration, pour la régénération des résines. Ceci correspond au recyclage de 80% du sel nécessaire à la régénération des résines. Dans ce cas, la fraction saline diluée est toujours considérée comme un effluent.

Ainsi, depuis 2012, en Italie, dans une sucrerie de betterave, Eurodia a pu proposer la récupération et l'adaptation des colonnes d'un procédé Quentin pour concevoir un atelier de décoloration permettant le raffinage de sucre roux pendant l'inter campagne. Comme toutes les sucreries de betterave, de grands volumes de stockage d'effluents, avant épandage, étaient disponibles, à condition de respecter une stricte limitation de la concentration en chlorures. Cela a été possible grâce à l'installation d'une boucle de nanofiltration permettant de recycler 75% du sel nécessaire à la régénération des résines. Dans ces conditions, le rétentat de nanofiltration et les effluents dilués pouvaient être dirigés vers les bassins tout en respectant les normes réglementaires.

Fig n°3: Recyclage du sel par Nanofiltration, schéma de principe.



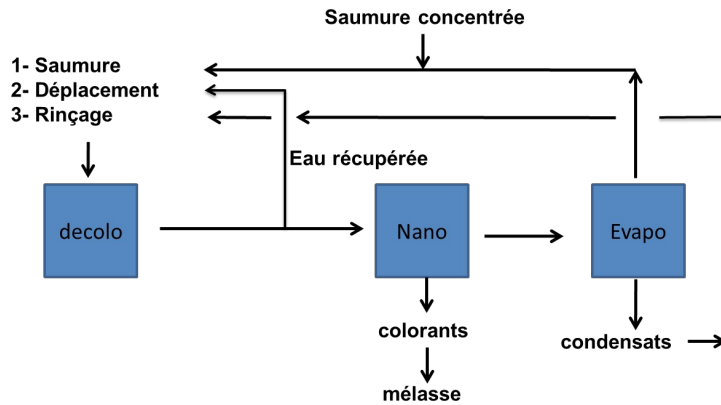
L'objectif du zéro effluent, suppose de traiter la totalité des fractions contenant du sel. Toutefois le volume, 2,9 BV, et le titre en sel, 55 g/l, du mélange des deux fractions n'est plus ajustable par un simple appoint de saumure, une étape de concentration est alors indispensable.

Dans certaines conditions réglementaires, comme à Bahreïn, le recyclage de l'eau et la limitation des effluents constituent des contraintes très strictes. Les respecter suppose de pouvoir recycler également le sel des fractions diluées. Cependant, l'efficacité de la régénération exige de mettre en œuvre une saumure à une concentration de 100 g/l. Compte tenu de la pression osmotique d'une telle solution, il faudrait travailler à plus de 100 bars, pour récupérer le sel de la fraction diluée par osmose inverse, une telle installation

n'est pas envisageable industriellement. Deux technologies permettent de concentrer une solution de sel jusqu'à 100 g/l, l'évaporation et l'électrodialyse.

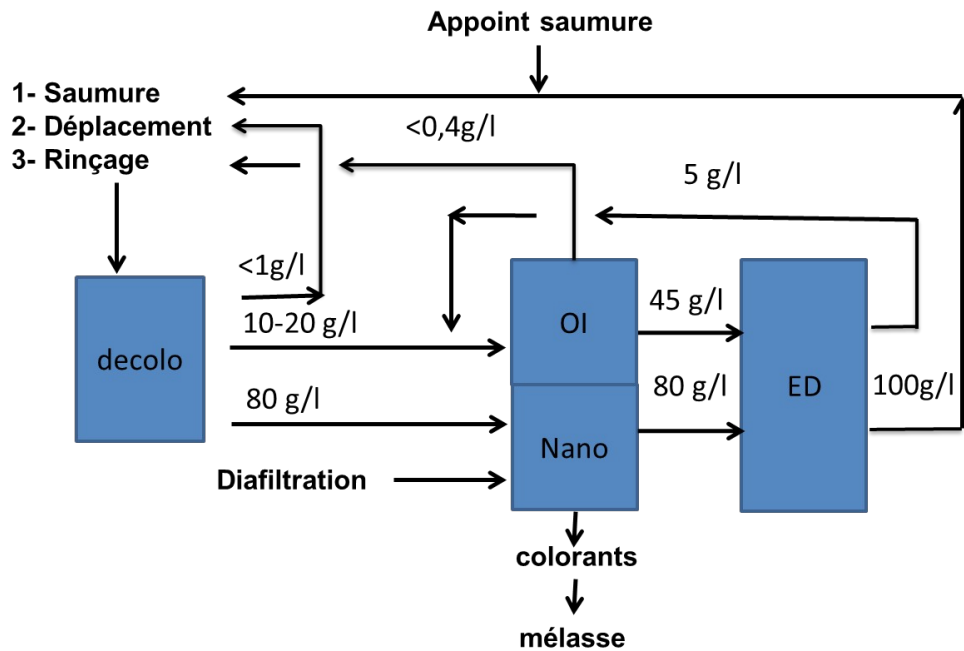
A Bahreïn, Eurodia a pu atteindre satisfaire les contraintes réglementaires en complétant le procédé de nanofiltration par la mise en œuvre d'une étape de concentration par évaporation, de la saumure recyclée.

Fig n°4: Couplage Nanofiltration/Evaporation, schéma de principe.



Comme alternative à la concentration par évaporation, Eurodia a développé un nouveau procédé, basé sur l'utilisation de l'électrodialyse pour récupérer le sel de la fraction diluée. L'électrodialyse est une technologie membranaire dans laquelle on applique un champ électrique pour faire migrer les ions. Dans le cas qui nous intéresse, l'utilisation de l'électrodialyse permet de transférer du sel de la fraction diluée vers la fraction concentrée. La quasi-totalité du sel des éluats de régénération est alors récupérée et la consommation de sel de l'atelier est alors réduite aux chlorures échangés avec la résine. Afin d'améliorer le rendement électrique de l'électrodialyse et le bilan en eau du procédé, une boucle d'osmose inverse maintient une concentration optimale de la fraction diluée recyclée en électrodialyse.

Fig n°5: Couplage Nanofiltration/Electrodialyse/osmose inverse, Schéma de principe.



La comparaison des 3 procédés de recyclage des saumures a pu

être réalisée pour une raffinerie de 1000 t/jour, sur la base du retour d'expérience industrielle d'Eurodia. Les performances ont ainsi été comparées à un procédé conventionnel sans aucun recyclage.

Tab n°6: Comparaison des différents procédés de recyclage des saumures par rapport à un procédé conventionnel.

		Reference	NF	NF+EVAPO	NF+ED+OI
Consommations					
Sel	kg/J	6750	1375	350	350
Eau	m3/J	285	135	67	67
Electricité	kwh/J		285	675	2729
Vapeur	t/J			33	
Effluents et coproduit					
Effluents	m3/J	219	68		
DCO effluent	kg/J	1300	750		
NF Retentat	m3/J		7	6	6
CIP membranes	m3/J		8	10	20

Dans les procédés avec recyclage, le rétentat de nanofiltration peut être mélangé aux mélasses de la sucrerie à condition d'en avoir préalablement réduit la concentration en sel par diafiltration. Dans les procédés les plus élaborés, la DCO produite est limitée aux effluents de nettoyage des membranes, de l'ordre de 10 kg/jour pour une sucrerie de 1000 t/J. Le cout de cette performance correspond à la consommation électrique ou de vapeur des équipements installés. L'investissement est assez proche pour les deux solutions sans effluent, le choix se fera en fonction des coûts respectifs de la vapeur et de l'électricité.

4- Conclusion

En combinant différentes technologies membranaires, Eurodia a développé un procédé très flexible pour le traitement des effluents des ateliers de décoloration dans les raffineries de sucre. Une version simplifiée du procédé conduit à réduire la consommation de sel de l'atelier pour permettre le traitement de ces effluents dans une station d'épuration conventionnelle. La combinaison nanofiltration, osmose inverse et électrodialyse, permet de recycler la quasi-totalité du sel et de l'eau nécessaires à la régénération des résines. Ces applications démontrent, au-delà de la raffinerie de sucre, la capacité des technologies membranaires à limiter les effluents dans ce type d'industrie. La nanofiltration est une technologie éprouvée pour séparer et concentrer un flux de pollution organique, l'électrodialyse est un moyen efficace de récupérer un flux de sel diffus, d'un effluent dilué vers un coproduit valorisable.

Bibliographie :

- (1) Botton H.R.; Use of bipolar membranes for ion exchange resin regenerant production. *J. Chem.Tech. Biotechnol.*, 54, 341-347 (1992)
- (2) Horbez D.; L'électro-électrodialyse et le traitement des effluents liquides. *Informations Chimie* n° 351 (1993)
- (3) Cartier S., Théoleyre M.A., Decloux M.; Membrane technology in the sugar industry. SPRI meeting (1998)
- (4) Cartier S., Théoleyre M.A., Decloux M.; Treatment of sugar decolorizing resin regeneration waste using nanofiltration. *Desalination* 113, 7-17 (1997)
- (5) Verhaeghe F., Malgoyre R., Théoleyre M.A., Cartier S.; Industrial scale brine recovery by nanofiltration from ion-exchange decolorization. SIT (1998)
- (6) Bento L., Machado Santos J., Hervé D.; Traitement intégré des éluats de régénération des unités de décoloration en raffinerie de sucre. IAA (1989)
- (7) Bento L.; Sugar decolorization by ion exchange resins with regenerant recovery. *Int. Sugar Journal*, 92, 116-125 (1990)