

Régénération des solutions alcalines de nettoyage en industrie laitière

**Geneviève Gésan-Guiziou
Georges Daufin**



**Nicolas Alvarez
Christian Buson**



INRA - Agrocampus Ouest UMR 1253 STLO

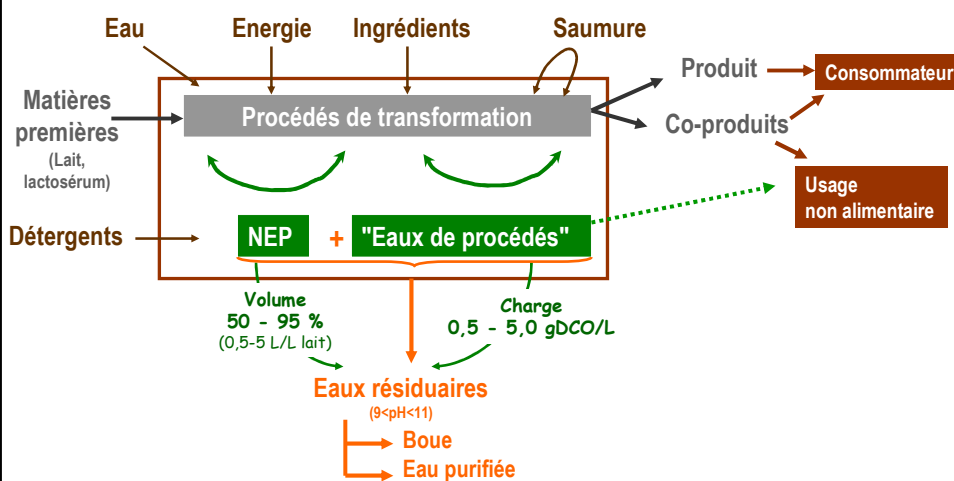
“Science et Technologie du Lait et l’Oeuf”
65, rue de Saint-Brieuc – 35042 Rennes Cedex
Tel. 33 2 99 28 53 25 – Fax 33 2 99 28 53 50
genevieve.gesan-guiziou@rennes.inra.fr

GES

Les basses forges
35530 Noyal sur Vilaine

Journée Technique EME “Traitement et valorisation des effluents de l’industrie laitière” 5 Mars 2010

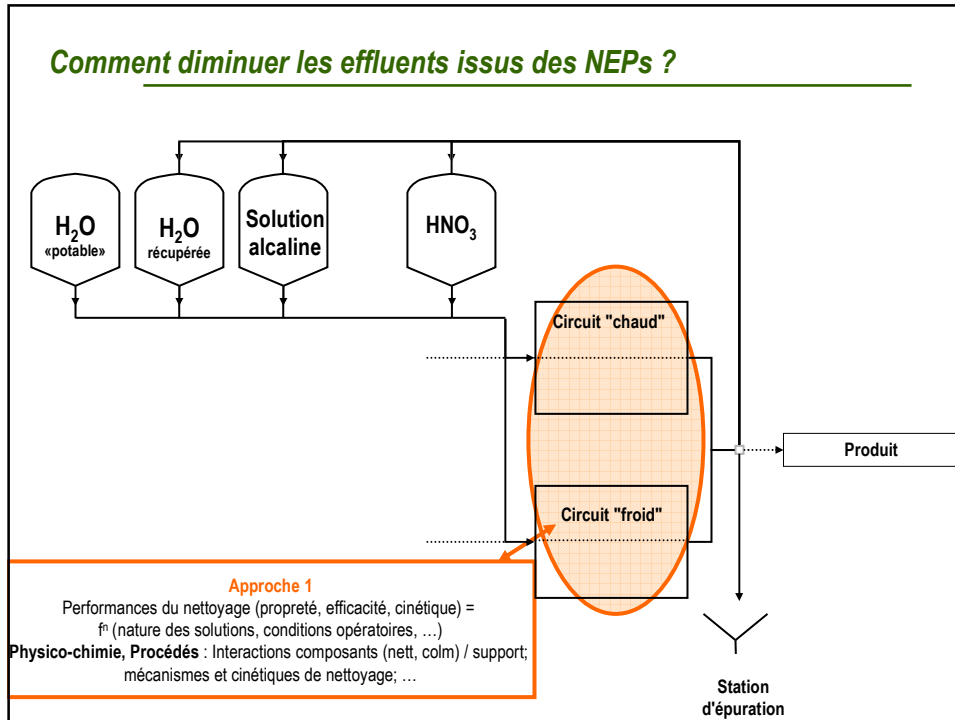
L'eau et les effluents en industrie laitière



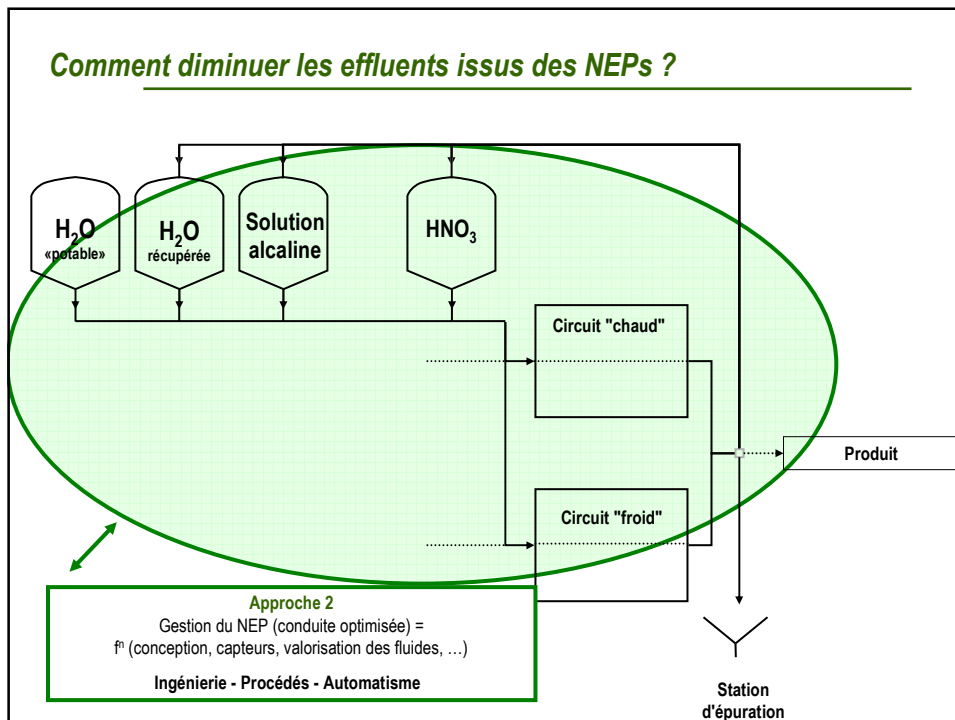
Approche préventive

Approche curative

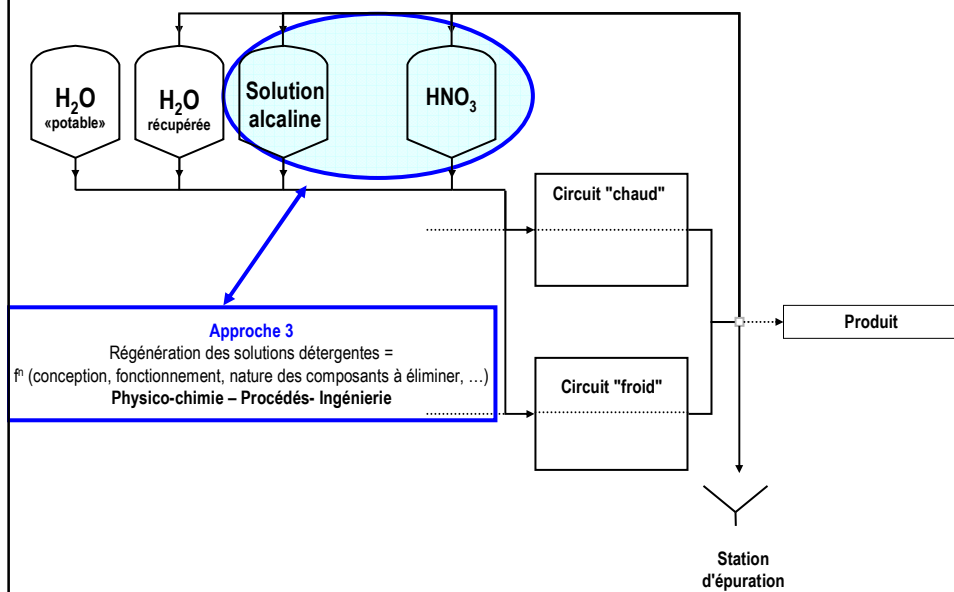
Comment diminuer les effluents issus des NEPs ?



Comment diminuer les effluents issus des NEPs ?



Comment diminuer les effluents issus des NEPs ?



Pourquoi régénérer les solutions de NEP ?

- Maintenir constante l'efficacité du nettoyage**
 (opération cruciale : sécurité hygiénique, performances des opérations)
 - C_{détergent}
 - ↘ pollution (matières en suspension, composés organiques (DCO), ...)
- Réduire**

le volume global les variations de pH les teneurs en sels	des eaux résiduaires
---	----------------------
- Economiser**
 - l' eau
 - l' énergie
 - les produits chimiques (10⁶ L lait /j => 120 t soude caustique /an; + acide pour neutralisation)

Régénération des solutions de NEP

- **Plusieurs interrogations ...**

- Comment évolue la composition des solutions détergentes au cours de leur utilisation ?
- Quels sont les constituants que l'on cherche à éliminer dans les solutions détergentes usagées ?
- Quels sont les critères de régénération de la solution ?
- ...
- Comment maîtriser la composition de la solution de NEP par l'opération de régénération ?
- Quelles opérations unitaires utiliser ?
- Quelles performances à ces opérations de régénération ?
- ...



Caractéristiques des solutions de soude - NEP

- **Large variation de composition d'une solution de NaOH (atelier standardisation)**

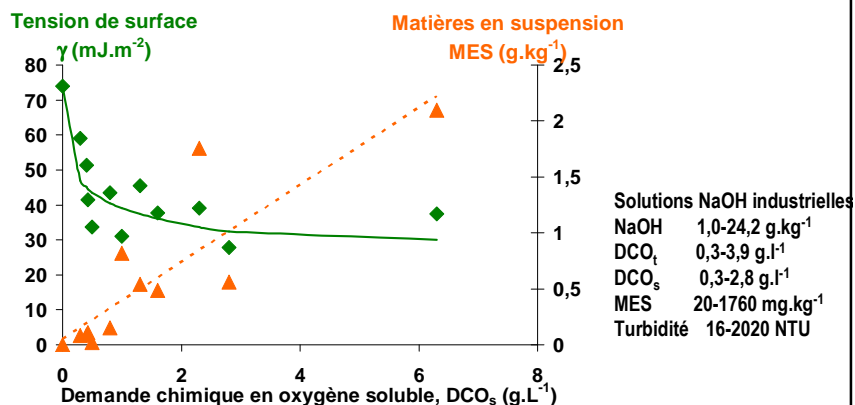
- NaOH 14 - 24 g L⁻¹
- MES 0,3 - 2,5 g kg⁻¹
- DCO_t 2,4 - 10,0 g L⁻¹
- DCO_s 1,2 - 8,5 g L⁻¹
- Taille des particules 90 nm
- Entités solubles 200 - 3000 g mol⁻¹

- **Rejet périodique**

- Usage unique - 1 semaine - 1 mois - 2 mois - 1 an
- Critère subjectif de rejet (couleur, odeur)



Evolution de la composition des solutions de NaOH



Diminution de γ et augmentation de MES observées pour plusieurs types d'installations (11 usines bretonnes; NEP à réutilisation et à usage unique; NEP principalement atelier de standardisation)

Etude de la réaction NaOH/composants du lait : origine de γ

Solvant	Réactif *	γ mJ m ⁻²	DCO _t g L ⁻¹	DCO _s g L ⁻¹	MES mg kg ⁻¹
H ₂ O	Lait entier	43,9	11,6	nd	nd
H ₂ O	Lait écrémé	49,9	6,7	nd	nd
H ₂ O	PPCN	49,9	3,2	nd	nd
NaOH 2%	—	74,0	0,0	0,0	0
NaOH 2%	Lait entier	29,9	10,3	6,2	2160
NaOH 2%	Lait écrémé	40,8	6,4	6,4	40
NaOH 2%	PPCN	42,7	3,1	3,1	300

PPCN : phosphocasinat de calcium natif; nd : non déterminé

* ajouté pour que MAT = 2,10 g.kg⁻¹

Réacteur agité 70°C, 1h

Diminution de γ et augmentation de MES attribuées à des réactions chimiques d'hydrolyse de protéines et de saponification de matières grasses dans des solutions détergentes (Alvarez, 2003; Alvarez et al., 2007)

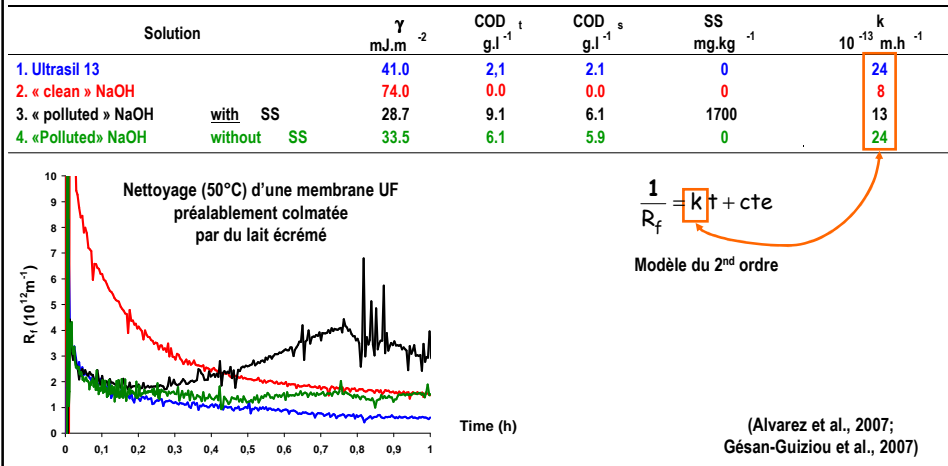
Efficacité des solutions de NaOH réutilisées

Performances de nettoyage (efficacité (91-94%), propreté hydraulique (70%) et cinétiques) :

- effet bénéfique de γ abaissée

- effet néfaste de SS

Elimination des MES de la solutions NEP « polluée »
MF (0.1 μm) UTP; $\Delta P = 0.5 \text{ bar}$; $J = 200 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$; $T=70^\circ\text{C}$



Les procédés industriels de régénération des solutions de NEP

➤ Epuration discontinue ou continue

- Décantation : Abattement MES $\ll 100\%$, DCO soluble = 0
- Centrifugation : Abattement MES = 30 %, DCO soluble = 0
- Traitement chimique (floculation, coagulation) + filtration
- Séparation par membrane : NF, UF, MF
 - Reduction: MES = 1; $0.3 < \text{DCO soluble} < 0.4$
 - Plusieurs dizaines d'installations : MF (65 %) – UF (15 %) – NF (20 %)

➤ Mais peu de comparaison des performances des opérations à membranes sur la base des critères de MES, DCOs et γ

La régénération des solutions de soude utilisées
La maîtrise de la composition de la solution de NEP

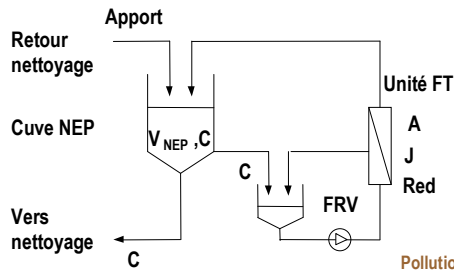
• **Objectif**

Tirer profit effet bénéfique γ ($Abt_{NaOH}=0$); éviter effet néfaste MES

• **Couplage NEP avec opération de régénération**

➢ **Modélisation / simulation** (hypothèses réelles)

→ Décrire évolution de MES et γ dans solution NaOH



• **Modélisation filtration en continu**

➢ **MES, DCO_s (g L⁻¹)** : bilan matière sur cuve de NEP

$$\frac{dC}{dt} + \frac{J \times A \times Abt}{V_{NEP}} \times C = \frac{\text{Apport}}{V_{NEP}}$$

➢ γ (mJ m⁻²) = f (DCO_s (g.l⁻¹))

Pollution solution NaOH = compétition quantité de matière
 + (arrivant dans cuve) : Apport + fraction perméat (J-Red-A)
 - (extraite par rétention membrane) : J-Red-A



La régénération des solutions de soude utilisées
La maîtrise de la composition de la solution de NEP

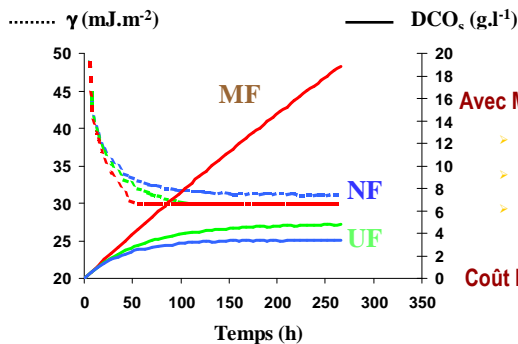
• **Contrainte: MES ≤ 0,3 g.l⁻¹ et FRV_f = 80**

J, Abt = ctes

	A (m ²)	t _F (h)
MF	3,2	12
UF	5,5	12
NF	27,0	12

} compromis A, t_F

Hypothèses : V_{NEP} = 10 m³;
 Apport_{DCO} = 800 g.h⁻¹;
 Apport_{MES} = 200 g.h⁻¹
 Arrêt FT pour nettoyer membrane (vidange):
 t_c = t_f (166h) + t_n (2h)



Avec MES < contrainte

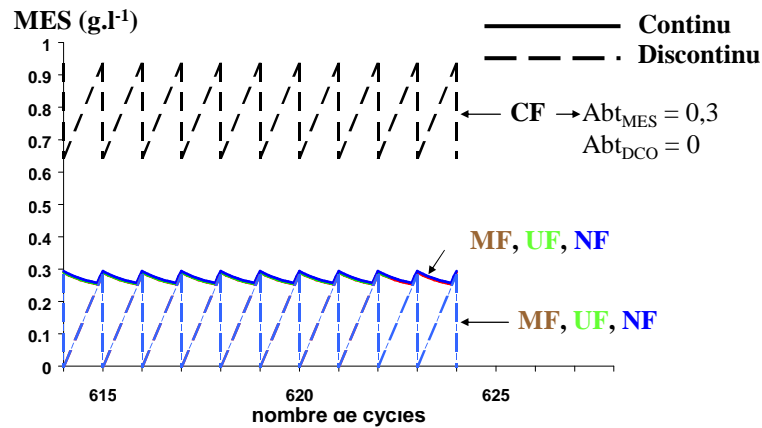
- CF, D inacceptables
- γ faible (NF défavorable ?)
- DCOs < palier (MF défavorable ?)

Coût MF + avantageuse que UF, NF



La régénération des solutions de soude utilisées
comparaison systèmes continus/discontinus : FT, centrifugation, décantation

- **Hypothèses : même FRV_f , A, t_f (12h) et t_c (14 h)**



MES : D > CF > MF, UF, NF continu > MF, UF, NF discontinu



Coût d'une opération de régénération :
hypothèses

- **Investissement**
 - > Filtration : modules de filtration (membrane inorganique, 19 canaux × 3,5 mm × 1,2 m) série ou parallèle, pompes, capteurs, cuverie, tuyaux
 - > Centrifugation : appareil «clef en main», coût = f(débit)
- **Fonctionnement**
 - > Filtration : énergie (pompage, chauffage (20-70°C)), remplacement membranes (6 ans), nettoyage (eau, détergents), personnel
 - > Centrifugation : énergie (puissance, chauffage (20-70°C)), réajustement (eau, détergents), personnel
- **Economies générées** : eau, soude, énergie de chauffage (20-70°C)
- **Hypothèses numériques** : 0,4 €/kg NaOH ; 1,52 €/m³ eau ; 0,05 €/kWh ; 22 €/h personnel ; 2,7 €/kg détergent complexe ; 61 000 € pour 1 boucle de filtration ; 3000 €/m² membrane ; 23 000 € et 90 000 € respectivement pour 2 centrifugeuse à débits de 500 et 6000 l.h⁻¹ et puissances de 3 et 22kW.



Couplage Nettoyage En Place - Régénération :
coût pour maintenir MES $\leq 0,3 \text{ g.l}^{-1}$

Opération	γ_{max} (mJ.m ⁻²)	DCO _s max (mJ.m ⁻²)	Investissement	Fonctionnement*	Economies**	retour/ Investissement (an)
MF	30	>90	71 530	9 856	72 350 (6459)	1,1 (-)
UF	30	4,8	76 790	11 878		1,3 (-)
NF	31,3	3,4	108 380	15 754		1,9 (-)
CF	30	>90	90 000	12 517		1,5 (-)

Coûts exprimés en €

() : valeurs relatives à une vidange hebdomadaire

* : Energie, Remplacement membranes, Nettoyage, Personnel

** : NaOH, Energie, Eau

- **Coût : MF < UF < Centrifugation < NF**

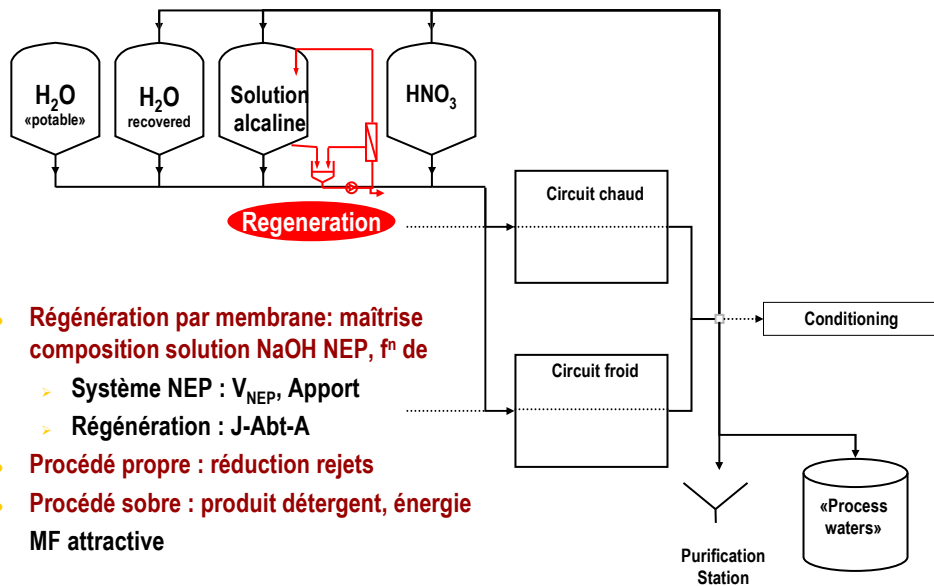


Conclusions (1) : Caractéristiques des solutions de NaOH

- $\searrow \gamma$, \nearrow MES en cours d'utilisation
 - Phénomène attribué à l'hydrolyse des protéines et saponification de la MG
 - $\searrow \gamma$ bénéfique, \nearrow MES néfaste sur nettoyage matériau poreux colmaté par du lait écrémé.
- **Retombées industrielles importantes pour le nettoyage des installations en acier inoxydable**
- **A valider/déterminer**
 - Effet bénéfique γ , néfaste des MES sur nettoyage équipements industriels en acier inoxydable encrassé par les produits laitiers (écrémé, entier, chauffé, crème ...)
 - Limites de la régénération des solutions de soude sur plusieurs semaines (effet de la DCOs, développement bactérien, ...)
- **Réflexion générale sur le nettoyage des équipements à membrane et à la formulation détergentes à base de soude simple + tensio-actifs "naturels"**
 (1,25 – 5 m³ d'eau/100 m²/opération)



Conclusions (2) : Régénération des solutions de NaOH



Publications

N. Alvarez, G. Gésan-Guiziou, G. Daufin. The major role of surface tension of re-used NaOH in alkaline cleaning (efficiency, cleanliness, cleaning rate) in the dairy industry, *Int. Dairy J.* (2007) 17, 403-411.

G. Gésan-Guiziou, N. Alvarez, D. Jacob, G. Daufin. Cleaning-in-place coupled with membrane regeneration for re-using caustic soda solutions, *Sep.Purif & Technol.* (2007) 54, 329-339.

N. Alvarez, G. Daufin, G. Gésan-Guiziou. Recommendations for rationalizing cleaning-in place in the dairy industry: case study of an ultra high temperature heat exchanger, *J. Dairy Sci* (2010), 93, 808-821

Merci de votre attention