



Pêches et
Environnement
Canada

Fisheries and
Environment
Canada

1/1/76

132382

#20

Analyse des techniques de décoloration dans l'industrie des pâtes et papiers

TD
182
R46
3/WP/76/
5F
Ex.1

Analyse économique et technique
Rapport EPS 3-WP-76-5 F

Direction générale de la lutte contre la pollution des eaux
Avril 1976

Rég. Québec Biblio. Env. Canada Library



38 510 316

RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports sur l'analyse économique et technique présentent un résumé de l'état actuel des connaissances, des études bibliographiques, des inventaires industriels et des recommandations connexes dans des domaines n'impliquant pas de travail expérimental. Ces rapports peuvent être du ressort soit d'un organisme extérieur, soit du personnel du Service de la protection de l'environnement.

Le Service compte d'autres catégories de rapports dont : règlements, codes et méthodes d'analyse; politiques et planification; recherche technique; rapports de surveillance; guides de formation; exposés et mémoires présentés à des commissions d'enquête publique; évaluation des impacts environnementaux.

Prière d'envoyer toute demande de renseignements au sujet des rapports publiés par le Service à l'adresse suivante : Service de la protection de l'environnement, ministère des Pêches et de l'Environnement, Ottawa (Ontario), Canada, K1A 0H3.

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Economic and Technical Review Reports relate to state-of-the-art reviews, library surveys, industrial inventories, and their associated recommendations where no experimental work is involved. These reports will either be undertaken by an agency or by the staff of the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Regulations, Codes, and Protocols; Policy and Planning; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0H3.



Analyse des techniques de décoloration dans l'industrie des pâtes et papiers

R.J. Rush et E.E. Shannon

Centre technique des eaux usées

Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada

Rapport EPS 3-WP-76-5 F
Avril 1976

Édition française de
Review of Colour Removal Technology in the Pulp and Paper Industry
préparée par le Module d'édition française
du ministère des Pêches et de l'Environnement

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1979
N° de cat. En 43-3/76-5F
ISBN 0-662-90290-4

Résumé

L'industrie des pâtes et papiers produit des effluents volumineux où l'on retrouve, entre autres, de la lignine brun foncé ainsi que ses sous-produits. On ignore la nature exacte des groupes chromophores (agents colorants) présents dans ces déchets et leur effet sur le milieu aquatique. La mise au point de quelques procédés de décoloration a atteint le stade de l'application industrielle et, dans plusieurs localités, on exige maintenant, et pour diverses raisons, la décoloration des effluents.

La décoloration peut s'obtenir par modification des procédés à l'intérieur des fabriques ou par traitement des effluents. Dans le premier cas, il peut s'agir de mesures aussi simples et peu coûteuses que le lavage des pâtes et une meilleure économie interne, ou aussi complexes que le blanchiment à l'oxygène.

Même si le traitement en usine est préférable, il est souvent nécessaire d'opter pour des mesures de traitement externes, mais dans ce dernier cas, l'éventail des méthodes est large. Tout comme la méthode d'Uddeholm-Kamyr, de séparation sur résine, les techniques de traitement chimique fondées sur la précipitation à l'aide de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} peuvent maintenant être appliquées sur une grande échelle. La méthode de Rohm et Haas, d'adsorption sur résine, les procédés de filtration sur membranes (ultrafiltration et osmose inverse) et l'adsorption sur charbon actif ont fait l'objet d'essais sur une grande échelle tandis que certaines techniques d'écumage, d'ozonation et d'extraction aux amines ont été étudiées en laboratoire. Nous savons que ces procédés sont tous techniquement réalisables, mais il reste encore à prouver leur rentabilité économique par des essais complets sur une grande échelle. D'autres techniques ont été étudiées et font encore l'objet d'études. Il s'agit de l'irradiation, de l'adsorption sur cendres volantes ou autres déchets, de l'adsorption sur alumine active, de l'épandage, d'électrolyse et de traitement biologique.

Malgré les progrès rapides, nous en sommes encore aux premiers balbutiements. Nous connaissons actuellement plusieurs techniques efficaces, mais il semble qu'il n'y en ait pas une seule et unique qui convienne à tous les effluents de l'industrie des pâtes et papiers. Les recherches devraient donc se poursuivre afin de mettre au point d'autres types de traitement. Il reste encore beaucoup à faire en ce domaine.

Abstract

The pulp and paper industry produces large volumes of effluent containing, among other things, dark brown lignin and lignin degradation products. The exact nature of the chromophoric (colour causing) groups in the wastes and the effects of these colour bodies on the aquatic environment are not known. However, developmental work on several processes for colour reduction has reached full scale application and colour removal is now required in many local areas for various reasons.

Colour reduction can be achieved by either technical changes within the mill or by effluent treatment systems. In-plant modification can range from simple, inexpensive measures such as pulp washing and better «housekeeping» practices, to complex technological changes such as implementation of oxygen bleaching.

While in-plant changes should be considered and implemented as a first preference, external treatment may often still be required. There are a large number of external treatment methods which are known to be technically feasible for colour removal from pulp and paper mill effluents. Chemical treatment methods based on precipitation with Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} have advanced to the stage of full scale application, as has the resin separation method of Uddeholm-Kamyr. The Rohm and Haas resin process, membrane processes (both ultrafiltration and reverse osmosis) and activated carbon adsorption have been tested on a large scale, while certain foam separation techniques, ozonation and extraction with amines have been examined on a smaller laboratory scale. These methods are known to be technically feasible, but the question of economics remains to be answered by further large and full scale testing. Several other methods have been and are being investigated. These include irradiation treatment, adsorption on fly ash and other waste materials, adsorption on activated alumina, land disposal, electrolysis and biological treatment.

Colour removal technology, although advancing rapidly, is still in its infancy. Many methods are known to work, but due to the wide range of effluents in the industry, no one method is likely to be applicable to all types. Therefore, research should continue to develop many viable alternatives for treatment. There is room for innovation in this aspect of wastewater treatment.

Table des matières

Résumé	IV	
Abstract	V	
Liste des figures	IX	
Liste des tableaux	X	
Conclusions et recommandations	XI	
1	INTRODUCTION	1
1.1	Portée et objectifs	1
1.2	Principes de base de la fabrication de la pâte et du papier	1
1.3	Nature de la couleur	8
1.4	Mesure colorimétrique	16
1.5	Réglementation de la décoloration	16
1.6	Effets des matières colorées sur les eaux réceptrices	17
2	AUTRES PROCÉDÉS DE DÉCOLORATION	22
2.1	Traitement biologique	22
2.2	Traitement chimique	22
2.2.1	Sels de fer et d'aluminium	23
2.2.2	Utilisation massive de la chaux	26
2.2.3	Procédé à la chaux modifié (boue de chaux)	29
2.2.4	Procédé utilisant un minimum de chaux	29
2.2.5	Procédé à la chaux et au magnésium	35
2.3	Adsorption sur charbon	38
2.4	Ozonation	39
2.5	Procédés par séparation sur résines et échange d'ions	43
2.5.1	Procédé de Rohm et Haas	43
2.5.2	Procédé Uddeholm-Kamyr	45
2.6	Procédés de séparation par adsorption sur bulles	45
2.7	Extraction par les amines	47
2.8	Membranes filtrantes	48
2.9	Autres procédés	50
2.9.1	Adsorption sur alumine activée	50
2.9.2	Électrolyse	52
2.9.3	Irradiation	52
2.9.4	Adsorption sur cendres volantes	52
2.9.5	Filtration par le sol	52
2.10	Réduction de la charge de couleur à l'intérieur de l'usine	53
2.10.1	Généralités	53
2.10.2	Modification de la technique du blanchiment	54
2.10.3	Modification de la technique de fabrication de la pâte	57
2.11	Récupération des sous-produits	58

3	INVENTAIRE DES INSTALLATIONS DE DÉCOLORATION À L'ÉCHELLE PILOTE ET EN GRANDEUR RÉELLE	60
4	DISCUSSION	62
4.1	Importance des caractéristiques des matières colorées pour la conception des installations de décoloration	62
4.2	Modifications des usines et traitement de l'effluent	63
	Références	65

•

Liste des figures

1	Procédé de fabrication de la pâte mécanique.	3
2	Procédé de fabrication de la pâte au bisulfite	4
3	Procédé mi-chimique au sulfite neutre de fabrication de la pâte	5
4	Procédé de fabrication de la pâte kraft.	6
5	Blanchiment de la pâte en quatre étapes.	7
6	Distribution type des poids moléculaires de la lignine alcaline d'eaux usées simulées d'une usine de pâte kraft	14
7	Coloration en fonction du pH. Effluent total d'une usine	15
8	Dégradation des effluents d'une usine de kraft dans un cours d'eau	20
9	Procédé de décoloration à l'alun.	24
10	Effets du poids moléculaire des particules colorées sur la décoloration à la chaux.	27
11	Procédé de décoloration utilisant massivement la chaux à Springhill, Louisiane	28
12	Procédé de décoloration à la chaux modifié ou procédé à la boue de chaux, à Springhill, Louisiane.	30
13	Procédé à utilisation minimale de chaux de l'Interstate Paper Co., à Riceboro, Georgie	31
14	Procédé à utilisation minimale de chaux de la Georgia Pacific Co.	32
15	Procédé à utilisation minimale de chaux de la Continental Can Co., à Hodge, Louisiane	34
16	Procédé au carbonate de magnésium	36
17	Procédé à l'hydroxyde de magnésium d'Huntsville	37
18	Décoloration par l'ozone.	41
19	Réduction de la D.B.O. ⁵ par l'ozone	41
20	Procédé sur résines de Rohm et Haas.	44
21	Procédé sur résines de Uddeholm-Kamyr	46
22	Procédé par ultrafiltration.	49
23	Procédé de décoloration à l'alumine activée en grains	51

Liste des tableaux

1	Étude portant sur les usines de pâtes et papiers du Sud américain : classification et utilisation de l'eau	9
2	Pollution des eaux résiduaires brutes de différents types d'usines	10
3	Coloration des effluents de divers procédés et d'effluents réunis de neuf usines de kraft blanchi de la Colombie-Britannique	12
4	Quantités d'ozone nécessaires chaque jour pour traiter des effluents d'usines	40
5	Ozone nécessaire pour décolorer certains effluents d'usines de pâtes et papiers	42
6	Estimation des coûts d'immobilisation et d'exploitation pour une installation d'ultrafiltration	50
7	Inventaire des installations de décoloration en grandeur réelle et à l'échelle pilote	61

Conclusions et recommandations

1 *Nature des substances colorées*

La plus grande partie de la couleur des effluents des usines de pâtes et papiers provient de la lignine et de ses sous-produits. De façon générale, il est souhaitable de mieux connaître les types et les caractéristiques des chromophores présents dans ces divers effluents. Des connaissances plus approfondies nous permettraient de concevoir des systèmes de décoloration plus efficaces et de mieux connaître certains des effets de la couleur sur l'environnement.

La répartition des poids moléculaires des dérivés de la lignine semble être un facteur clé dans les mécanismes d'élimination. Des études portant sur les techniques de filtration sur gel devraient nous permettre d'obtenir des informations intéressantes si elles sont effectuées de pair avec celles portant sur les mécanismes d'élimination de divers procédés.

Il est important de comprendre les mécanismes d'élimination de chaque procédé, en plus des caractéristiques de la couleur.

Il faudrait étudier l'efficacité des différentes combinaisons de procédés d'épuration en se basant sur les caractéristiques connues d'un effluent et sur les mécanismes d'élimination impliqués.

2 *Effets de la couleur*

On ne connaît pas très bien les effets de la couleur des effluents de pâtes et papiers. Cela est en partie dû à notre manque de connaissances sur la nature des substances colorées. Les effets de la couleur sur le milieu aquatique ont fait l'objet de nombreuses spéculations et des recherches intensives dans ce domaine sont nécessaires. On peut résumer un certain nombre des besoins les plus importants actuellement, en disant que:

- a) il est nécessaire d'effectuer d'autres études sur le sort final de ces dérivés de la lignine dans l'environnement;
- b) on devrait étudier en détail les effets de la couleur sur la productivité photosynthétique;
- c) il vaudrait la peine, tant du point de vue du traitement des déchets que de la dégradation dans le milieu naturel, de rechercher des souches bactériennes capables de dégrader rapidement ces macromolécules;
- d) il serait extrêmement utile d'étudier, tant dans les usines que dans le milieu aquatique les complexes organiques colorés contenant des métaux à l'état de traces afin d'évaluer les dommages que peuvent causer ces substances;
- e) il est nécessaire d'évaluer plus à fond les problèmes que cause la couleur et pour cela d'effectuer des relevés portant sur la couleur de fond et le débit des cours d'eau et des effluents, tout en étudiant la perception des couleurs dans les cours d'eau afin de déterminer les niveaux détectables et non recommandables.

3 *Mesure colorimétrique*

On mesure la couleur par spectrophotométrie : le pourcentage de transmissibilité obtenu est comparé à celui d'étalons platine-cobalt. La couleur des effluents et des eaux réceptrices a été mesurée dans

des conditions très variées et cela a rendu difficile la comparaison des résultats des études de décoloration et des données recueillies par les organismes de réglementation. La meilleure méthode que nous possédions en ce moment est celle décrite par le N.C.A.S.I. (1971). Elle devrait être utilisée pour toute étude ultérieure, du moins tant qu'une meilleure méthode n'aura pas été trouvée.

On ne procède pas encore à des mesures colorimétriques en continu mais la mise au point de telles méthodes devrait être considérée comme prioritaire.

4 *Traitement biologique*

On considère généralement que les systèmes de traitement biologique classiques sont relativement inefficaces pour décolorer les déchets de pâtes et papier. Cependant, le traitement par boues activées, effectué à taux réduit, peut éliminer jusqu'à 40 p. 100 de la couleur dans des conditions optimales, et les systèmes à base de champignons pourraient terminer la décoloration. Il faudra effectuer d'autres recherches pour déterminer le mécanisme d'élimination. Il sera alors peut-être possible de porter la décoloration à 50 p. 100 ou 60 p. 100 de sorte que le traitement secondaire, s'il est nécessaire, soit moins coûteux. La modification du poids moléculaire des particules colorées lors du traitement biologique peut rendre la précipitation chimique plus facile.

Ce point de vue peut sembler optimiste à ceux qui pensent que le traitement biologique devrait être complètement éliminé et remplacé par le traitement physico-chimique et autres procédés perfectionnés, mais les systèmes biologiques utilisés en ce moment bénéficieraient de ce genre d'information.

5 *Chaux*

En Amérique du Nord, ce sont les méthodes de traitement à la chaux qui sont les plus au point pour l'élimination de la couleur. Toutefois, moins d'une demi-douzaine de ces installations ont été réalisées en grandeur nature et elles ne fonctionnent pas toutes de façon continue. La déshydratation des boues et la recarbonatation des effluents en sont les principaux écueils. Un meilleur appareillage et la mise au point de systèmes de traitement modifiés ont rendu ces procédés plus sûrs. Mais avant de mettre à l'essai à l'échelle industrielle le traitement à la chaux au Canada, il est recommandé d'évaluer de façon détaillée, à l'échelle pilote, le traitement à la chaux amélioré par le magnésium.

6 *Chaux-magnésium*

Un procédé faisant appel à la précipitation de l'hydroxyde de magnésium (principal coagulant) par la chaux en excès est de beaucoup supérieur aux procédés n'utilisant que la chaux. Cette méthode oblige cependant à effectuer des recherches dans certains domaines particuliers dont les points les plus importants sont les suivants :

- a) Un des plus importants facteurs à évaluer réside dans la quantité de couleur libérée lors de la carbonatation des boues. Ceci devrait être fait dès le début car cette coloration pourrait être un facteur limitatif.
- b) Le perfectionnement des procédés de récupération du magnésium est indispensable si l'on veut que soit rentable la coagulation au magnésium.
- c) On devrait s'efforcer de mieux comprendre les mécanismes d'élimination de la couleur en effectuant des études sur : (i) la mobilité électrophorétique des particules du floc et des molécules colorées et (ii) la filtration sur gel des matières colorées avant et après le traitement.

7 *Sels de fer et d'aluminium*

On s'est moins intéressé à ces méthodes en Amérique du Nord, et il est peu probable qu'elles prennent de l'importance ici à moins que les techniques de récupération du coagulant ne s'améliorent considérablement. On ne recommande pas d'effectuer des essais à petite échelle sur les procédés chimiques conventionnels. Cependant, comme il l'a déjà été mentionné, il y a place pour des innovations. Les travaux effectués en ce moment au P.P.R.I.C. et au Centre technique des eaux usées sur les systèmes alun-charbon actif en poudre se révèlent prometteurs. Il serait aussi avantageux d'étudier le procédé fer-chaux japonais qui consiste à dissoudre du fer de rebut dans l'effluent de l'étape de chloration acide et à utiliser celui-ci comme source d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

8 *Traitement chimique*

Les méthodes de traitement chimiques sont capables de bien éliminer la couleur de l'effluent total (65 p. 100 à 95 p. 100), mais la couleur résiduelle de l'effluent «décoloré» est généralement d'au moins 100 (plus souvent 200 ou 300) unités A.P.H.A.

Une décoloration plus importante sera sans doute prochainement imposée par la loi ou, sinon par la loi, par un désir de réutiliser les effluents pour les procédés de fabrication. Il existe trois façons d'obtenir ce résultats : (i) l'amélioration des méthodes chimiques pour éliminer la couleur résiduelle, (ii) l'utilisation d'autres procédés en plus du traitement chimique ou (iii) l'utilisation de procédés ne faisant pas appel à la précipitation chimique.

9 *Charbon actif*

L'adsorption sur charbon actif peut décolorer plus avant les déchets traités chimiquement, mais elle laisse aussi une couleur résiduelle pouvant varier entre 5 et 50 unités A.P.H.A. On travaille fermement à trouver des types de charbons efficaces à un coût raisonnable. Il est nécessaire de régénérer le charbon pour que cette méthode soit économique. L'intérêt que l'on porte actuellement à la production de charbon à partir de la liqueur noire devrait se traduire par des recherches poussées.

On devrait concentrer les recherches sur le traitement au charbon actif, car cette méthode réserve de grandes possibilités comme étape d'affinage d'un processus de décoloration comportant plusieurs unités. Le traitement au charbon actif est plus efficace quand il est précédé d'un traitement à la chaux, et l'eau produite par un tel système pourrait servir à d'autres fins dans l'usine.

10 *Adsorption sur résines – Échange d'ions*

Deux procédés commerciaux utilisant des résines (Uddeholm-Kamyr et Rohm et Haas) ont été hautement mis au point; le premier a été utilisé en grandeur nature et le second, à l'échelle pilote. Ils permettent tous les deux d'obtenir un effluent mixte dont la couleur est similaire à celle obtenue par les procédés chimiques (c'est-à-dire de 100 à 200 unités A.P.H.A.). Tous les deux portent sur le traitement de l'effluent de blanchiment de la première extraction caustique et permettent de réduire la couleur de 95 p. 100.

Il est probable que l'accumulation de chlorure dans ces systèmes cause des problèmes de corrosion. Nous pensons que d'autres essais devraient être effectués par les firmes elles-mêmes. Des unités d'essai mobiles à l'échelle pilote sont utilisées par ces firmes, et il est possible de prendre des dispositions pour effectuer des essais en usine.

11 *Décoloration sur membranes*

L'osmose inverse permet d'obtenir des effluents très peu colorés (≈ 5 unités A.P.H.A.) qui

peuvent être réutilisés par l'usine. On peut utiliser l'ultrafiltration pour l'effluent caustique fortement concentré et coloré. On obtient des décolorations similaires à celles que donne le traitement à la chaux (c'est-à-dire 95 p. 100 pour l'extraction caustique) à des débits relativement élevés.

Il est primordial de mettre au point un appareillage sûr. En ce moment, la courte durée de vie des membranes et l'encrassement de l'équipement nuisent à l'amélioration des procédés. Des essais à grande échelle sur diverses unités commerciales sont effectués aux États-Unis. Ce serait là la manière la plus satisfaisante d'envisager des recherches plus poussées. S'il est possible de résoudre les problèmes d'ordre mécanique, l'utilisation des membranes (surtout l'osmose inverse) est extrêmement prometteuse pour la production d'eau recyclée et d'une liqueur concentrée dont on pourrait tirer beaucoup de sous-produits intéressants.

12 *Ozonation*

La technologie de l'ozone se développe rapidement. Sa plus grande application semble se concrétiser sous forme de méthode tertiaire, après le traitement biologique, mais plusieurs points doivent encore être éclaircis.

En ce moment, l'installation et le fonctionnement des systèmes connus sont coûteux, mais il est recommandé d'effectuer des recherches sur une large échelle afin de déterminer à quel point l'ozone peut réduire la couleur, la D.B.O., la D.C.O. et la toxicité, ainsi que pour obtenir des données fiables sur les coûts.

13 *Procédés de séparation par adsorption sur bulles*

Il est peu probable que la précipitation-flottation faisant appel à un sel métallique ainsi qu'à un surfactif soit utilisée si l'étape de précipitation métallique peut être éliminée du procédé avec succès, comme dans le processus de flottation ionique mis à l'essai par des chercheurs de l'Université de la Colombie-Britannique. Ce genre de procédé peut permettre d'éliminer plus de 90 p. 100 de la couleur de l'effluent de l'extraction caustique, mais il reste encore beaucoup de travail à faire avant de concevoir un système grandeur nature. On n'a pas encore mis au point de méthode satisfaisante pour la récupération des produits chimiques, ce qu'est cependant indispensable pour assurer la viabilité économique du système.

14 *Extraction par des amines*

Ce procédé est similaire, par son principe, à la flottation ionique et permet d'obtenir une décoloration de 90 p. 100 de l'effluent de l'extraction caustique. Les difficultés qu'entraîne la récupération des amines n'ont pas encore été résolues et devront l'être avant toute application sur une large échelle.

15 *Autres méthodes*

Le traitement par alumine activée est en vogue et nécessite d'être évalué en détail. Cette méthode pourrait réduire en même temps la couleur et la toxicité, offrant ainsi un résultat des plus intéressants.

L'élimination par les sols est une méthode perfectionnée de traitement des eaux usées à laquelle certains semblent s'intéresser en ce moment. Des décolorations satisfaisantes peuvent être obtenues quand les conditions des sols sont optimales, et il serait intéressant de poursuivre les recherches dans ce sens. On ne peut en dire autant de l'électrolyse et de l'irradiation, du moins en ce moment, à cause des coûts de traitement très élevés qui sont prévus.

16 *Modifications internes de l'usine*

Les méthodes générales de réduction de la couleur à la source sont étudiées plus loin. Il faut

évaluer le cas particulier de chaque usine et modifier si possible les dispositifs dépolluants qu'elle utilise. Il est difficile de mettre à l'essai plusieurs de ces méthodes sans disposer d'une usine, aussi cette question dépend-elle largement d'une coopération assidue gouvernement-industrie dans le domaine de la recherche pour la lutte contre la pollution.

17 *Récupération des sous-produits*

Les effluents des usines de pâtes et papiers contiennent un grand nombre de matières de rebut, organiques et inorganiques, ayant une valeur certaine et que l'on incinère pour en tirer habituellement de l'énergie thermique ou que l'on rejette dans les eaux réceptrices. Certaines usines pratiquent la récupération des sous-produits utiles. Le potentiel de récupération de ces sous-produits, est énorme, et une telle pratique devrait être fortement encouragée.

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1 PORTÉE ET OBJECTIFS

On a calculé que la consommation en eau de l'industrie des pâtes et papiers au Canada a été de $3,3530 \times 10^9$ m³ (737,6 milliards de gallons impériaux) pour l'année 1970, soit 18,5 p. 100 de la consommation nationale en eau (O.C.D.E., 1973). Ce pourcentage est même supérieur dans certains autres pays comme la Suède et la Finlande où il est, respectivement, de 68 p. 100 et de 74 p. 100. Cette grande utilisation provoque nécessairement le rejet de forts volumes d'eaux usées à D.B.O. et D.C.O. élevées contenant beaucoup de matières solides en suspension et dont la toxicité et la coloration sont importantes. Le traitement des eaux usées s'est traditionnellement limité à la réduction de la D.B.O. et des solides en suspension et, au Canada, à la réduction de la toxicité, l'élimination de la couleur étant peu ou pas pratiquée. Il y avait deux raisons à cet état de fait. D'abord, il est extrêmement difficile et coûteux de pratiquer la décoloration et, deuxièmement, il ne semblait y avoir aucune raison importante de le faire. On a cependant fourni un effort considérable ces dernières années dans le domaine de la mise au point de techniques d'élimination, en raison de la tendance qu'a l'industrie à conserver l'eau par recyclage et utilisation de l'eau usée, ainsi que d'un désir grandissant chez la population d'avoir des eaux de surface non polluées par des substances dangereuses et qui paraissent propres.

On ne possède actuellement aucune méthode particulière d'élimination de la couleur que l'on puisse qualifier de « méthode universelle ». On a cependant fait l'essai de plusieurs procédés en grandeur réelle.

Bien que l'on ne trouve pas au Canada d'installations de décoloration fonctionnant en grandeur réelle, les secteurs gouvernementaux, industriels et universitaires se livrent cependant à la recherche et au développement. Afin d'identifier de nouveaux domaines de recherche pour le Service de la protection de l'environnement et le Centre technique des eaux usées, il était nécessaire, et cela constitue le but de cette étude de passer en revue et de mettre à jour non seulement les programmes de recherche actuels mais aussi les publications traitant des techniques de décoloration. Plusieurs excellentes études générales ont déjà été effectuées : Gillespie et Berger (1971), Tyler et Fitzgerald (1972), Gehm (1973), Timpe (1973), Gallay (1973), Vincent (1973), et Gellman et Berger (1974). Le présent rapport n'a donc pas pour but de faire une rétrospective complète des publications, mais seulement d'identifier les aspects les plus importants du problème et de la recherche en cours. Il nous a aussi semblé que l'on avait travaillé à l'élimination de la couleur sans que le problème ait vraiment été défini. Nous tenterons donc de réunir des renseignements sur les caractéristiques de la couleur et ses conséquences pour l'environnement afin de contribuer à mieux comprendre et définir les problèmes causés par les effluents des usines de pâtes et papiers.

1.2 PRINCIPES DE BASE DE LA FABRICATION DE LA PÂTE ET DU PAPIER

Il est essentiel, pour évaluer correctement l'étendue et le type de problème que cause la couleur des effluents de l'industrie des pâtes et papiers, de posséder des connaissances de base portant sur les procédés de fabrication. Il existe des précis détaillés, par exemple : Casey (1952), Britt (1970) et Rydholm (1965). Une excellente rétrospective de la technologie de base de l'industrie des pâtes et papiers a récemment

été préparée par Bruley (1974), pour le Service de la protection de l'environnement, et des rapports présentés par Kleppe et Rogers (1970), Gehm (1973) et Bodenheimer et Smith (1966) résument les procédés de la fabrication de la pâte et du blanchiment. Les étapes de la fabrication du papier comprennent la mise en pâte, le blanchiment de la pâte et la fabrication du papier proprement dite. Certaines usines ne font que fabriquer la pâte tandis que d'autres peuvent posséder les installations nécessaires pour effectuer la mise en pâte suivie (ou non) du blanchiment et de la fabrication du papier. La mise en pâte a pour but principal de séparer les fibres de cellulose afin de permettre leur utilisation dans la fabrication du papier. Dans le bois, ces fibres sont liées entre elles par de la lignine que plusieurs techniques chimiques ou mécaniques permettent de solubiliser. Pour la fabrication de la pâte on a le plus souvent recours au procédé mécanique et au procédé au bisulfite, au procédé mi-chimique au bisulfite neutre (S.C.S.N.), et au procédé kraft, qui sont tous regroupés sous le générique de procédés chimiques. Les figures 1 à 4 donnent, respectivement, les diagrammes de fonctionnement de base de ces procédés. La discussion détaillée de chacun de ces systèmes débord des cadres de cette étude, mais on trouvera des détails complémentaires dans les références déjà données.

De façon très succincte, on peut dire que la fabrication de la pâte mécanique consiste à défibrer les billes de bois à l'aide de meules, en présence d'eau. La lignine est amollie, mais non éliminée, de sorte que les effluents sont très peu colorés.

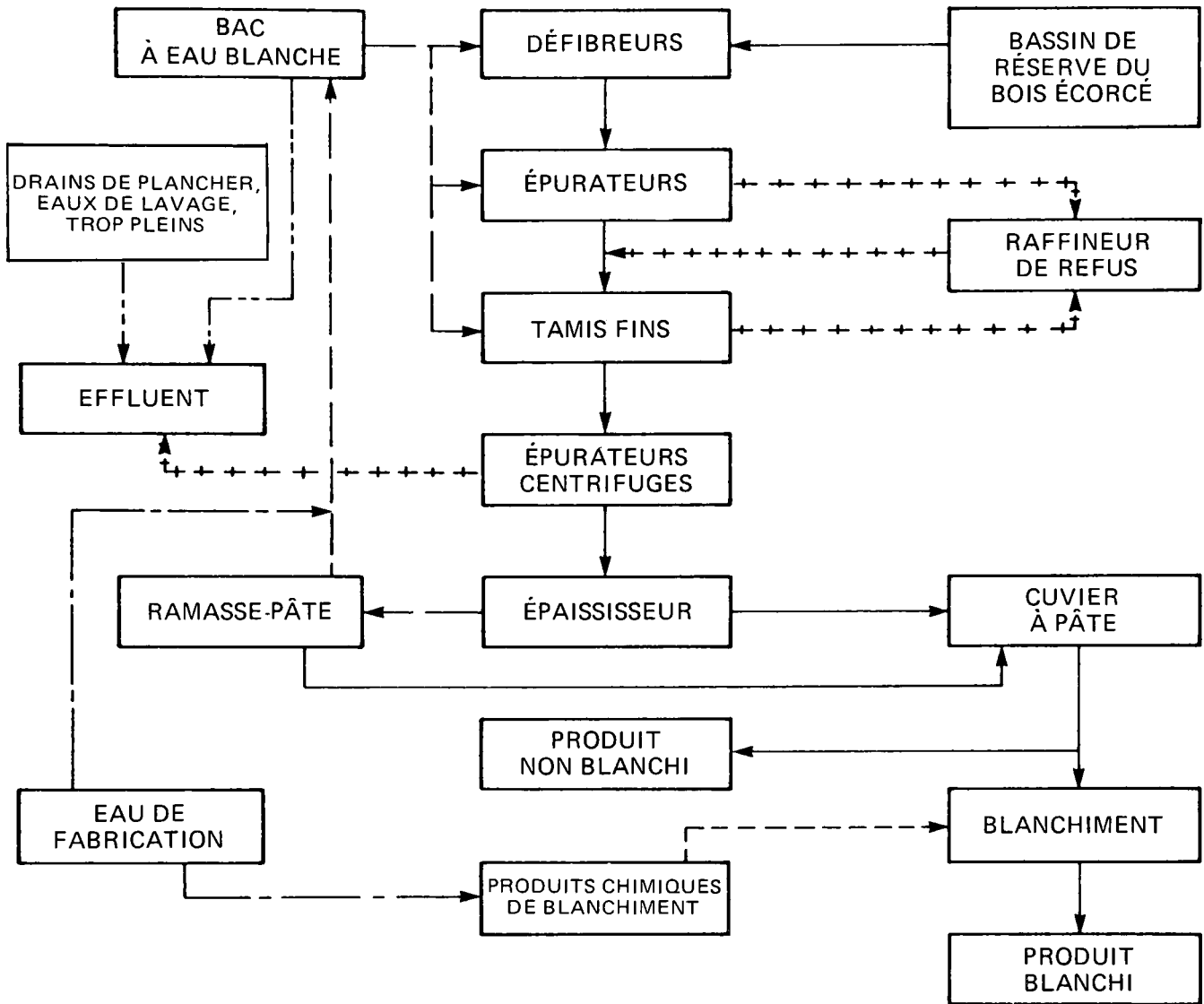
Tous les procédés chimiques font appel à des produits chimiques en solution dans l'eau pour cuire les copeaux de bois à hautes températures. Ce traitement peut être continu ou non.

La fabrication de la pâte au bisulfite s'effectue à pH faible, avec une solution de bioxyde de soufre et une base au bisulfite (les bases habituelles sont le calcium, le magnésium, l'ammonium et le sodium). À chaque méthode correspondent des lessives résiduelles et des taux de récupération caractéristiques.

Le procédé kraft utilise une lessive de cuisson composé d'hydroxyde de sodium, de sulfure de sodium et d'un peu de carbonate de soude à pH élevé; il comprend aussi un système de récupération chimique. Le principal agent de cuisson du procédé S.C.S.N. est le sulfite de sodium. Le pH demeure neutre, le carbonate de soude étant utilisé comme tampon. Une fois la lignine éliminée à 50 p. 100, la mise en pâte est achevée par utilisation du raffineur à disques.

Il ressort clairement de ce court exposé que les procédés de fabrication de la pâte sont très différents les uns des autres. Les caractéristiques des déchets résultant de la fabrication de la pâte chimique varient également selon la rapidité avec laquelle le bois est lessivé, selon la composition de la lessive de cuisson et le type de bois, dur ou mou, utilisé comme matière première.

Les opérations de lavage et de blanchiment de la pâte ont un effet prononcé sur les caractéristiques des eaux usées. Là encore, ces opérations varient d'une usine à l'autre et, parfois, à l'intérieur d'une même usine produisent des pâtes de blancheurs différentes. Par exemple, l'usine de MacMillan et Bloedel, Harmac (C.-B.), fabrique de la pâte blanchie et semi-blanchie (MacMillan et Bloedel, 1974). Le blanchiment de la pâte est généralement effectué en plusieurs étapes, séparées par un lavage. Un diagramme de fonctionnement d'un blanchiment en quatre étapes est donné à la figure 5. Histed (1972) a décrit l'opération de blanchiment et les divers types de lavages à contre-courant utilisés dans la plupart des usines de kraft en Amérique du Nord. Une grande partie de la couleur des effluents des usines de pâtes et papiers provient du blanchiment. La densité de la couleur dépend donc du volume d'eau utilisé pour le lavage. On tend actuellement, dans la plupart des usines modernes, à réduire la consommation en eau et à accroître sa réutilisation. Ces pratiques se traduisent par un effluent réduit et plus concentré, ce qui facilite le traitement externe des eaux usées. Les modifications apportées aux usines sont discutées dans un autre chapitre.



PRODUIT ET MATIÈRE PREMIÈRE _____
 PRODUITS CHIMIQUES ET LESSIVES - - - - -
 EAU DE FABRICATION - · - · - · -
 EAU DE RETOUR _____
 REFUS + + + + +
 EFFLUENTS - - - - -

Figure 1. Procédé de fabrication de la pâte mécanique
 (Gehm, 1973)

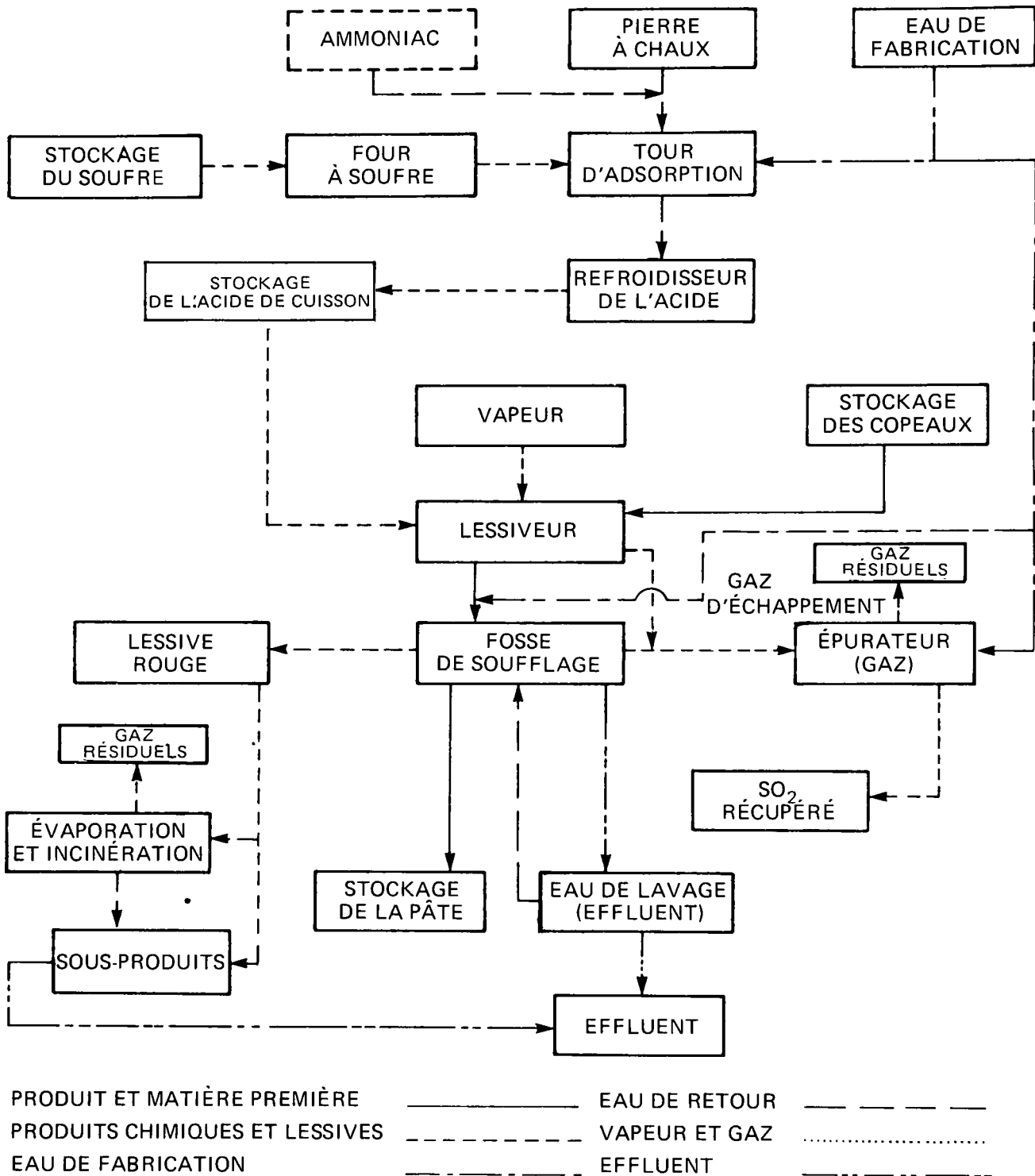


Figure 2. Procédé de fabrication de la pâte au bisulfite (à base de calcium ou d'ammoniac)
 (Gehm, 1973).

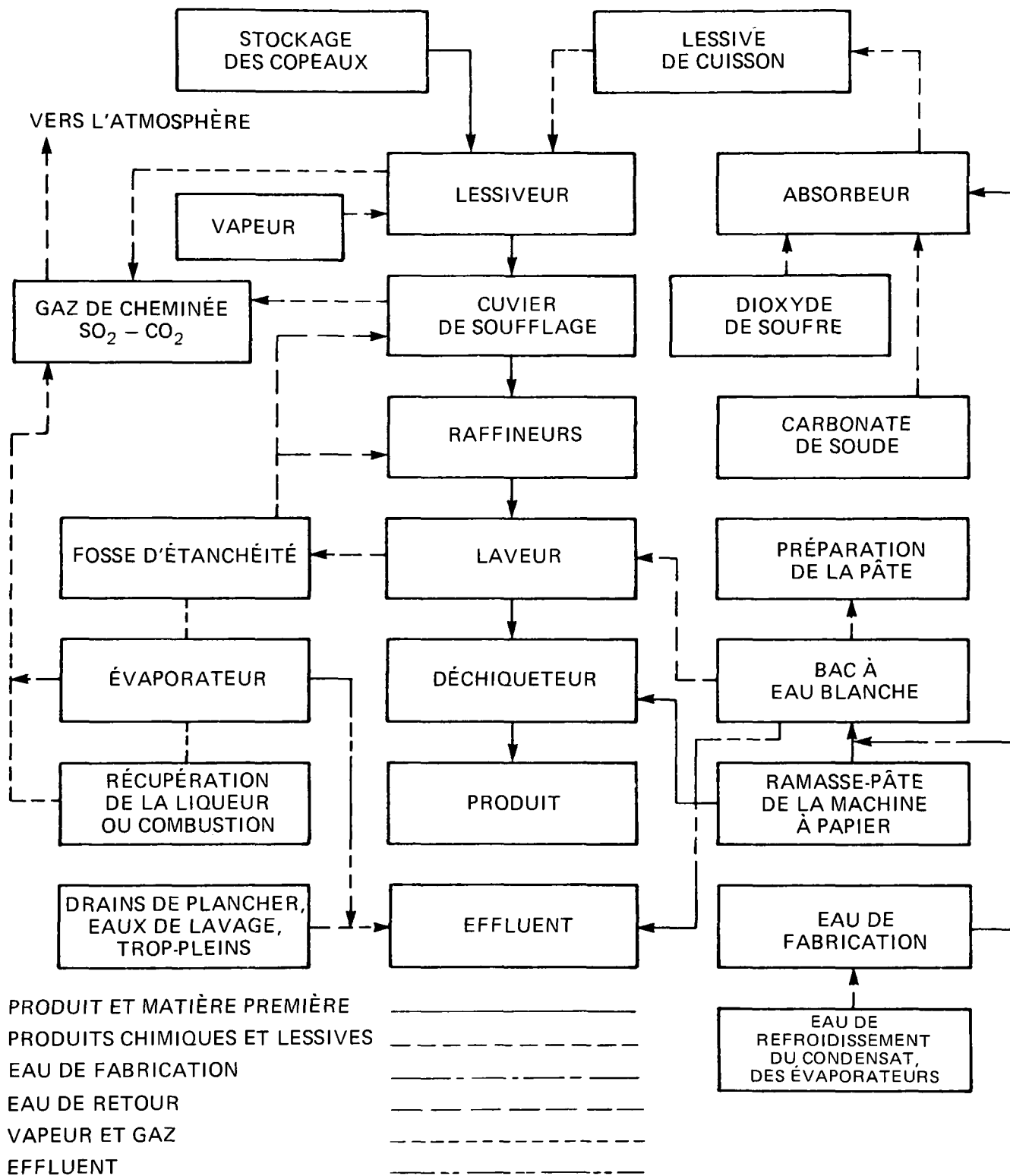


Figure 3. Procédé mi-chimique au sulfite neutre de fabrication de la pâte (Gehm, 1973)

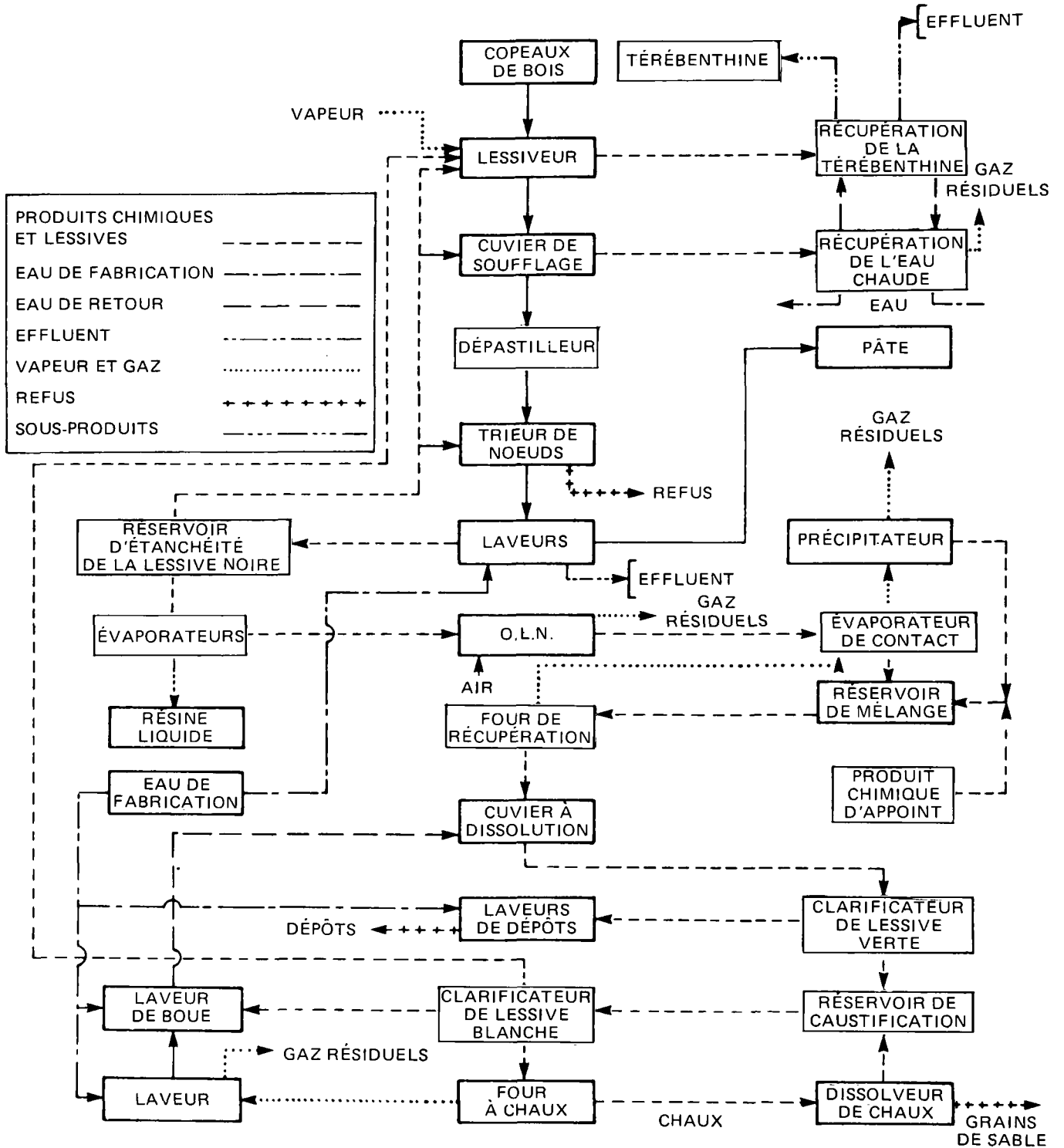


Figure 4. Procédé de fabrication de la pâte kraft
(Gehm, 1973)

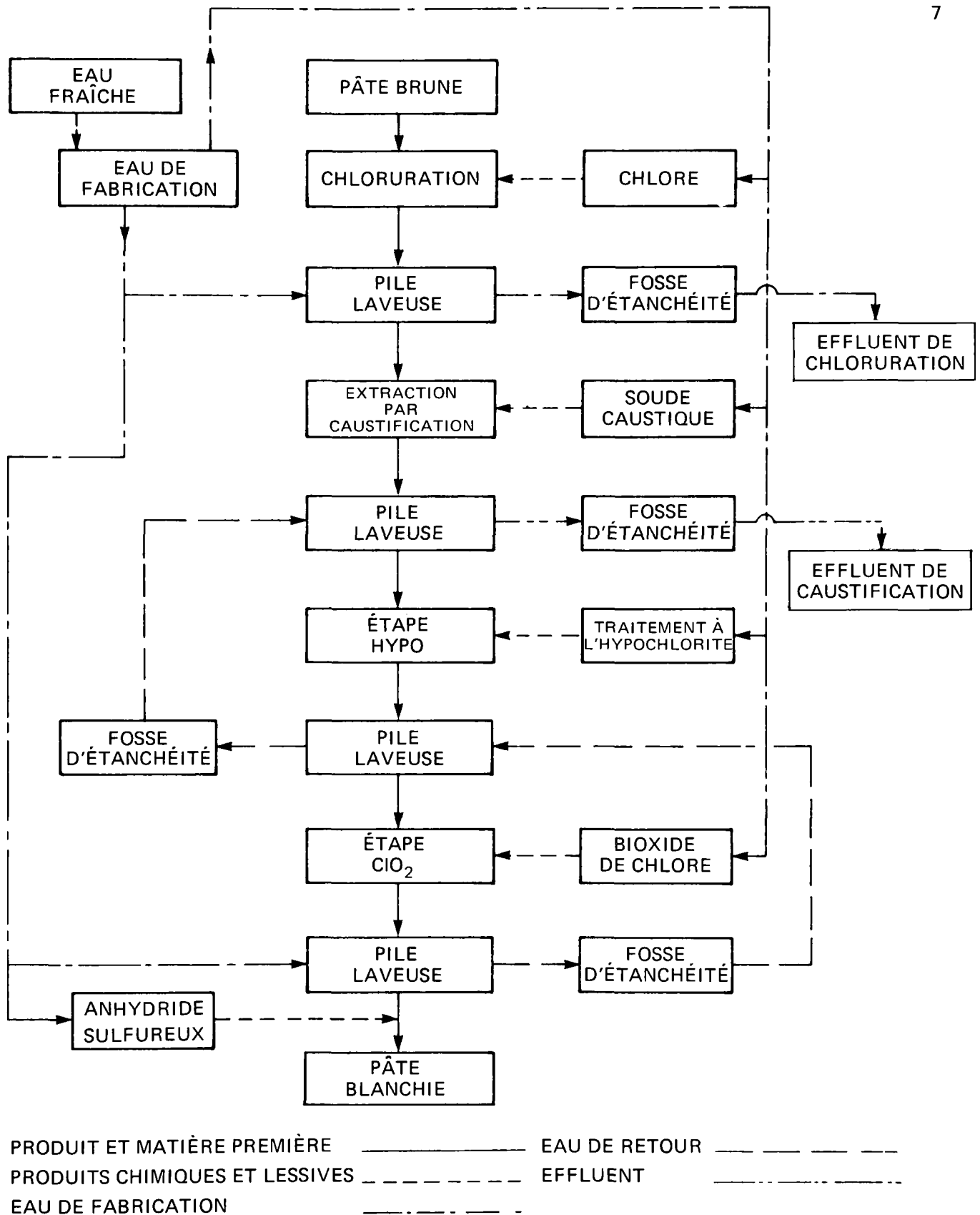


Figure 5. Blanchiment de la pâte en quatre étapes
(Gehm, 1973)

Toutes les usines ne sont pas intégrées : c'est-à-dire que certaines ne produisent que de la pâte, d'autres que du papier. Toute la pâte n'est pas blanchie, une quantité considérable servant à la fabrication de sacs et de cartons. Ces variations rendent extrêmement difficile la comparaison des effluents de différentes usines. Les caractéristiques des effluents d'usines de même catégorie générale et ceux provenant de la même usine peuvent finir par varier considérablement après un certain temps. Kleppe et Rogers ont compilé en 1970 des données provenant de plusieurs usines du Sud américain, qui peuvent servir à effectuer des comparaisons générales entre les eaux usées. La classification des usines est donnée au tableau 1 et les niveaux de pollution, calculés en fonction de la D.B.O., des matières en suspension, ou dissoutes, et de la couleur, sont résumés au tableau 2.

Les consommations en eau et les densités de coloration ont toujours été plus élevées dans les usines de pâtes et de papiers kraft blanchis. De plus, le procédé de fabrication de la pâte kraft est celui qu'on préfère, et de loin, car il a des usages multiples et permet plus facilement de récupérer les produits chimiques. Gehm a rapporté en 1973 que 80 p. 100 de la pâte chimique produite aux États-Unis était fabriquée à l'aide de ce procédé. Ce pourcentage s'applique aussi au Canada (O.C.D.E., 1973). Les études sur la pollution ont donc surtout porté sur ce procédé.

Les densités de coloration associées aux processus des usines de kraft ont été rapportées par Oswald et Land (1973), B.C. Research (1973), et d'autres. En général, un grand pourcentage de la couleur de l'effluent d'une usine provient de la première extraction par caustification lors du blanchiment. Par exemple, Lindberg (1973) a rapporté que 95 p. 100 de toute la coloration due au blanchiment, pour une usine donnée, apparaissait à l'étape du blanchiment par caustification. D'une façon plus générale, en se basant sur d'autres publications, ce pourcentage serait de l'ordre de 90 p. 100 du total de la coloration due au blanchiment ou de 70 p. 100 de la coloration totale de l'effluent de l'usine. Ici aussi le pourcentage varie d'une usine à l'autre. Étant donné qu'une grande partie des problèmes reliés à la couleur des effluents des usines de kraft peut être attribuée à l'effluent provenant de l'extraction par caustification, plusieurs études portant sur la décoloration ont mis l'accent sur cette étape.

La coloration des effluents des diverses étapes de traitement fait l'objet du prochain chapitre, où il est question, en détail, de la nature de la couleur.

.

1.3 NATURE DE LA COULEUR

Le concept de la couleur organique des eaux naturelles et des eaux usées est très complexe. La décoloration des eaux de surface a entravé le traitement des eaux pendant plusieurs décennies. Black et Christman (1963), Hall (1970), etc. ont étudié les principaux travaux de recherche effectués dans ce domaine.

On peut s'attendre à ce que les réactions chimiques survenant durant la mise en pâte et le blanchiment donnent des propriétés bien particulières à la couleur des effluents. Un grand nombre d'observations effectuées par les chimistes de l'eau et les techniques de recherche qu'ils utilisent fournissent cependant une base excellente aux recherches portant sur les caractéristiques de la coloration des effluents des usines de pâtes et papiers. Les densités de coloration des effluents des fabriques sont généralement supérieures de plusieurs unités à celles des eaux de surface.

TABLEAU 1*Étude portant sur les usines de pâtes et papiers du Sud américain : classification et utilisation de l'eau**(Kleppe et Rogers, 1973)*

Groupe d'usines	Type de produit	Nombre d'usines	Taille des usines (tonnes de produit par jour)	Consommation en eau (gallons par tonne de produit)
A	Pâte et papier kraft non blanchis	15	250 – 1970	20 000
B	Pâte et papier kraft blanchis	5	700 – 1400	38 300
C	Pâte et papier kraft blanchis et non blanchis	7	160 – 1100	29 200
D	Pâte et papier kraft et pâte mécanique blanchis et non blanchis	5	590 – 1465	25 800
E	Pâte et papier S.C.S.N. et de vieux papiers	1	800	24 700
F	Pâte et papier kraft et S.C.S.N. non blanchis	5	725 – 2500	19 300
G	Pâte et papier kraft et S.C.S.N. blanchis	1	1250	23 600
H	Pâte et papier kraft et S.C.S.N. blanchis et non blanchis	2	1300 – 1450	21 600
I	Pâte et papier (10 p. 100) kraft non blanchis	1	860	11 200
J	Pâte blanchie (très pure)	2	570 – 1100	54 500
K	Carton fait à partir de vieux papiers	2	110 – 120	1 800

TABLEAU 2
Pollution des eaux résiduaires brutes de différents types d'usines
(Kleppe et Rogers, 1970)

Groupe d'usines *	Eaux usées (gallons par tonne de produit)	D.B.O. (livres par tonne de produit)	Matières en suspension (livres par tonne de produit)	Matières dissoutes (livres par tonne de produit)	Couleur ** (livres par tonne de produit)
A	10 900 – 27 800 (12) Moyenne : 18 500	19,5 – 69,5 (12) Moyenne : 43,0	10 – 99 (10) Moyenne : 37,5	84 – 200 (4)	250 (1)
B	24 400 – 56 000 (5) Moyenne : 38 000	46 – 128 (5) Moyenne : 78,5	93 – 460 (5) Moyenne : 205	325 – 540 (3)	300 – 390 (3)
C	31 000 – 90 000 (6) Moyenne : 37 000	54,5 – 84,0 (6) Moyenne : 67,0	61 – 226 (5) Moyenne : 100	365 (1)	435 (1)
	19 000 – 26 000 (5) Moyenne : 23 200	30,1 – 59,0 (5) Moyenne : 44,0	90 – 150	190 – 250 (3)	100 – 175 (2)
D	6 000 (1)	26,5 (1)	–	–	–
E	15 000 – 22 000 (5) Moyenne : 18 600	20 – 47,5 (5) Moyenne : 35,0	32 – 49 (5) Moyenne : 43	28 – 115 (2)	160 – 175 (2)
F	21 600 (1)	54,0	108,0	460	375
G	21 800 – 28 300 (2)	30,5 – 50,0	73 (1)	225 – 235	305 (1)
H	13 400 (1)	44,0	56,0	112	–
I	52 500 – 79 000 (2)	108 – 140	210 (1)	750 – 980 (2)	–
J	0 – 750 (2)	0 – 7,5	0 – 12,5	0,14	–

() Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'usines.

* La classification des usines est donnée au tableau 1.

** Basée sur des équivalents platine du chloroplatinate de cobalt (unités de coloration) et exprimée en livres par tonne.

Les chiffres suivants sont des valeurs de coloration typiques de certains effluents d'usines de pâtes et papiers et de certaines autres substances d'intérêt général. Ils ont été donnés par Tyler et Fitzgerald en 1972 :

Effluent d'usine de kraft blanchi	2 000 unités A.P.H.A.
Extrait caustique	20 000 unités A.P.H.A.
Effluent d'usine de kraft non blanchi	700 unités A.P.H.A.
Effluent de sulfite de magnésium	5 000 unités A.P.H.A.
Café	de 10 000 à 15 000 unités A.P.H.A.
Coca-Cola	8 500 unités A.P.H.A.
Bière en fût	1 000 unités A.P.H.A.
Eaux du Nord canadien	de 100 à 200 unités A.P.H.A.

Les résultats d'une étude effectuée par B.C. Research (1973) sur les densités de coloration de neuf usines de kraft de la Colombie-Britannique (voir tableau 3) confirment plus ou moins ces généralisations et indiquent une grande fluctuation de couleur pour un même effluent. Il sera nécessaire d'effectuer des inventaires similaires portant sur les densités et les sources de coloration d'effluents d'autres usines pour obtenir un meilleur aperçu de la contribution des divers effluents.

On s'accorde généralement à penser que presque toute la coloration de ces effluents est due à la lignine ou à ses dérivés (Hartler et Norrstrom, 1969; Swanson *et al.*, 1973). Les caractéristiques de l'effluent et la nature des chromophores (agents responsables de la couleur) sont cependant causées par les méthodes de fabrication et de blanchiment de la pâte.

On effectue de la recherche fondamentale dans le domaine de la chimie de la lignine depuis plus d'un siècle, mais la structure de la molécule de lignine n'a été vraiment décrite que depuis peu. Bien qu'il soit difficile de décrire la lignine de façon précise, on peut la définir grossièrement comme étant un polymère fortement ramifié, ou possédant beaucoup de liaisons transversales, très réactif et dont les unités constitutives ont un poids moléculaire d'environ 840. Plusieurs rétrospectives portant sur la chimie de la lignine ont été compilées, par exemple celles de Sarkanen et Ludwig (1971) et de Marton (1966). Certaines parties de ces deux ouvrages sont consacrées aux réactions survenant lors de la fabrication de la pâte chimique et du blanchiment. De plus, on trouvera d'autres détails sur ces réactions dans les ouvrages de Gierer (1970), Gierer *et al.* (1973), et Bodenheimer et Smith (1966).

Lors de la fabrication de la pâte, la lignine du bois est dissoute par des produits chimiques appropriés en vue de sa séparation des fibres du bois, qui s'effectue pendant le blanchiment. Les principales réactions qui prennent place lors de ces processus sont la sulfonation, la sulfuration et l'hydrolyse lors de la mise en pâte, et l'halogénéation et l'oxydation, lors du blanchiment. Ces réactions provoquent la formation de plusieurs structures qui colorent l'effluent. Bien qu'un travail important d'identification des groupes chromophores ait été effectué, la question n'a pas été complètement élucidée. La plus grande partie des recherches effectuées jusqu'à maintenant a porté sur les effluents d'usine de kraft, ce procédé étant le plus utilisé. Le

procédé kraft provoque la formation de thiolignine et de lignine alcaline, tandis que le procédé au bisulfite provoque la formation d'acide lignosulfonique ou de précipités de lignosulfonate.

TABLEAU 3

Coloration des effluents de divers procédés et d'effluents réunis de neuf usines de kraft blanchi de la Colombie-Britannique (B.C. Research, 1973)*

Usine	Eau blanche non blanchie	Coloration de l'effluent en unités A.P.H.A.		
		Blanchiment par caustification	Blanchiment à l'acide	Effluent total de l'usine
A	1 248 ± 530	11 430 ± 1 747	646 ± 148	3 664 ± 1 293
B	3 504 ± 1 565	9 472 ± 2 380	854 ± 185	2 544 ± 708
C	1 464 ± 601	5 484 ± 3 125	617 ± 105	3 668 ± 886
D	3 724 ± 1 101	4 448 ± 1 197	1 121 ± 449	2 600 ± 670
E	782 ± 319	7 376 ± 1 857	678 ± 249	2 308 ± 420
F	1 359 ± 1 119	9 254 ± 1 236	1 121 ± 449	1 192 ± 299
G	966 ± 504	9 420 ± 2 692	868 ± 365	—
H	2 664 ± 943	16 964 ± 3 301	2 341 ± 1 210	2 160 ± 872
I	1 707 ± 636	22 780 ± 5 925	1 600 ± 693	2 222 ± 511

* Valeurs exprimées sous forme de moyenne et d'écart types, représentant 10 dates d'échantillonnage.

On sait que les réactions qui prennent place dans l'atelier de blanchiment dégradent encore plus les produits de la mise en pâte de sorte que ces effluents contiennent des chromophores qui étaient déjà présents et certains autres agents de coloration créés par le processus de blanchiment lui-même. Falkehag *et al.* (1966) ont défini de façon générale les principaux systèmes de chromophores de la lignine du procédé kraft comme étant des liaisons éthyléniques conjuguées à l'anneau aromatique, aux quinonéméthides et aux quinones qui peuvent aussi servir d'espèces oxydatives créant d'autres structures colorantes; des systèmes moins importants comprennent des structures chalcones, des radicaux libres et des métaux alliés à des structures catéchol. On suppose qu'un échantillon composé représentatif des systèmes de chromophores est présent dans ces effluents.

Des études effectuées ultérieurement par la N.C.A.S.I. (Bulletins n° 239 et n° 242, 1970), Meshitsuka et Nakano (1973) et d'autres chercheurs ont fourni des données plus précises qui confirment ces généralisations. Ils ont trouvé, en particulier que le o-benzoquinone et le p-benzoquinone étaient d'importantes structures colorées intermédiaires, formées lors du blanchiment, et que la présence de métaux, surtout le fer (démontrée par les chercheurs), contribuait à la coloration des produits de dégradation de la lignine. La formation de complexes entre le fer et des molécules organiques a aussi été mentionnée dans le bulletin n° 273 de la N.C.A.S.I. (1973), mais le travail effectué dans ce domaine a été insuffisant pour déterminer le rôle des métaux dans la formation de la couleur.

Les lignines et leurs produits de dégradation se caractérisent surtout par leur nature polydispersée : la gamme de leurs poids moléculaires est très variée. Les répartitions des poids moléculaires dans les effluents des usines de pâte ont été étudiées à l'aide de techniques de filtration sur gel, décrites par Obiaga et Ganczarczyk (1972) et d'autres. Un exemple de la répartition des poids moléculaires pour de la lignine alcaline est donné à la figure 6. On a trouvé des répartitions variables pour des effluents différents, mais il n'en reste pas moins qu'elles sont dispersées. En général, les poids moléculaires des effluents d'usine de pâte kraft semblent être inférieurs à ceux des solutions de sulfite, et ces effluents contiennent des composés colorés de poids moléculaire plus élevé que ceux des effluents de blanchiment, à cause de la dégradation plus avancée qui se produit lors du blanchiment. De façon typique, les effluents mixtes d'une usine contiennent des matières dont le poids moléculaire varie de moins de 400 à 150 000.

On trouvera des renseignements additionnels sur les polydispersés dans les publications de Shotton *et al.* (1972), McNaughton *et al.* (1967), Pew et Connors (1971), Collins *et al.* (1969) et (1970) et Soundararajan et Wayman (1970). Le fait que les matières colorées offrent une grande gamme de poids moléculaires complique la question de l'élimination de la couleur et l'étude de ses mécanismes. Par exemple, beaucoup de faits démontrent que des fractions de composés de lignine de poids moléculaires différents causent des densités de coloration différentes. Rankin et Benedek (1973a et 1973b) ont montré que des matières de poids moléculaire intermédiaire (poids moléculaire moyen de 5600) causaient en grande partie la coloration par l'induline alcaline (lignine kraft du commerce), tandis que les espèces de poids moléculaire élevé ($\geq 150\ 000$) étaient très peu colorées et que celles de poids moléculaire inférieur (≤ 4000) étaient peu colorées.

Le travail effectué antérieurement dans le domaine du traitement de l'eau a permis de bien connaître les effets du pH sur la matière organique colorée. Il existe une relation similaire pH – intensité de la couleur pour les effluents des usines : la densité augmente avec le pH. Cette interaction est réversible, mais non linéaire, comme le démontre la courbe obtenue par Herschmiller (1972), représentée à la figure 7. On attribue cette relation à des modifications des structures quinoïdes présentes dans ces déchets. Des courbes similaires ont été obtenues par d'autres chercheurs.

Marton a traité en 1971 des relations qui existent entre le pH et les lignines. En solution aqueuse, les lignines se comportent comme des hydrocolloïdes; elles sont solubles en faibles concentrations, en l'absence de sels dissous. À mesure que le pH s'abaisse, la formation de noyaux s'amorce et la précipitation apparaît à pH 3. D'autres études, y compris celle décrite dans le bulletin n° 273 de la N.C.A.S.I. (1973), ont démontré la formation de précipités et une diminution parallèle de la coloration quand le pH est ajusté à $\approx 2,5$ ou moins.

La solubilité des dérivés de la lignine présents dans les effluents des usines de pâtes et papiers dépend de plusieurs facteurs, dont le pH et la répartition des poids moléculaires. Il est probable que, dans la plupart des cas, nous avons affaire à un système de particules solubles et colloïdales. Cependant, on considère généralement que ceux des effluents alcalins des usines de kraft sont solubles tandis que ceux de la liqueur au bisulfite forment deux fractions de lignosulfonates. On les nomme fraction α et fraction β . La fraction α contient des molécules de poids moléculaire élevé et est généralement considérée comme colloïdale. La fraction β contient des molécules de faible poids moléculaire et est généralement considérée comme vraiment soluble (Pilinskaya *et al.*, 1973).

La charge électrique des particules colorées constitue un autre facteur qui pourrait s'avérer intéressant pour la décoloration. D'après Swanson *et al.* en 1973, toutes les fractions de l'effluent de kraft non blanchi ont une charge négative relativement élevée. Il existe peu de références sur la mobilité électrophorétique (ou potentiel zeta) des particules colorées des autres effluents, mais on admet généralement que la majorité des particules colorées ont une charge négative.

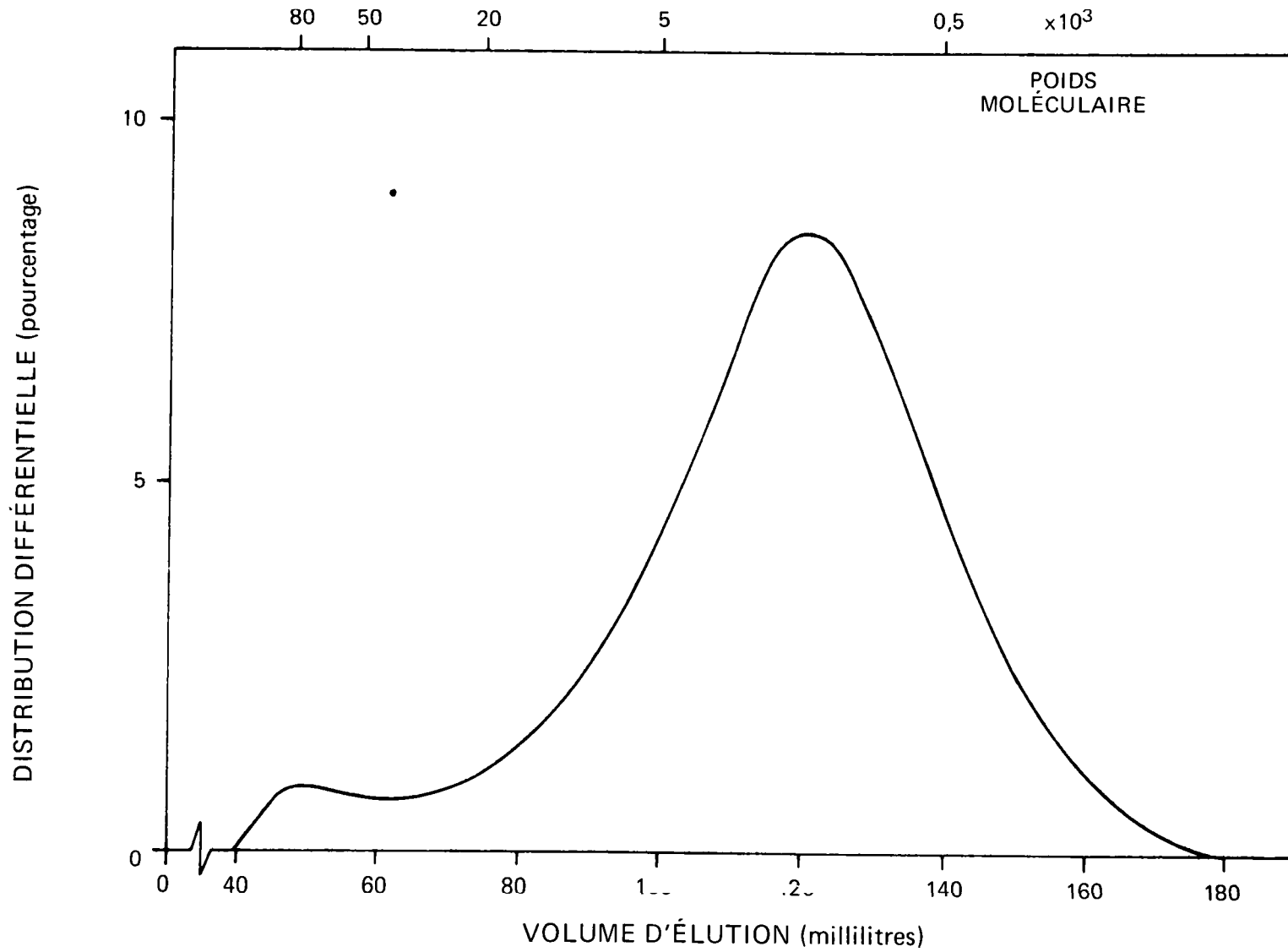
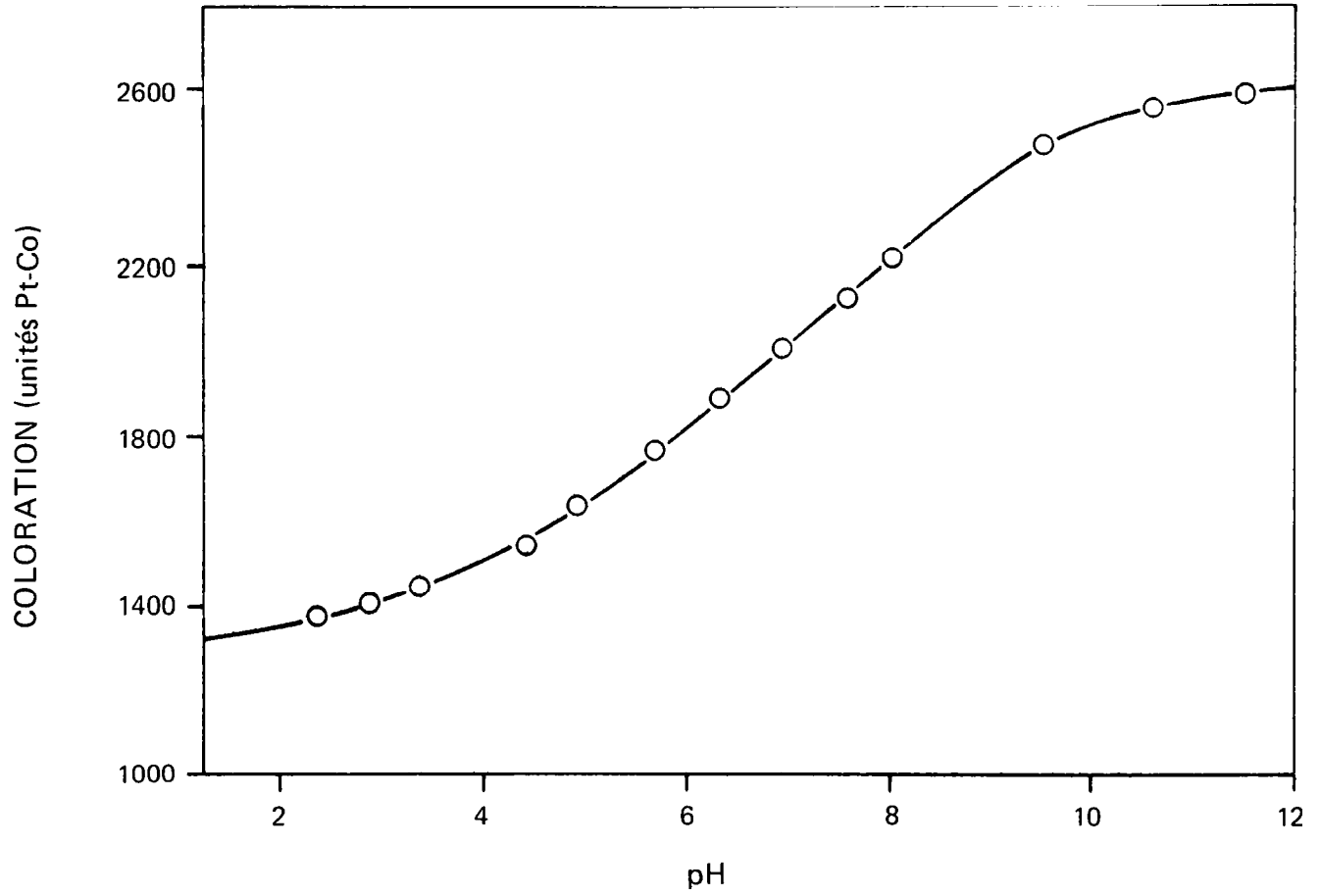


Figure 6. Distribution type des poids moléculaires de la lignine alcaline d'eaux usées simulées d'une usine de pâte kraft (Ganczarczyk et Obiaga, 1974)



*Figure 7. Coloration en fonction du pH. Effluent total d'une usine
(Herschmiller, 1972)*

On peut dire, en résumé, que les connaissances fondamentales ayant trait à ces systèmes chromophores sont limitées et qu'il reste beaucoup de travail à effectuer.

1.4 MESURE COLORIMÉTRIQUE

La méthode normalisée pour la mesure de la couleur (A.P.H.A. *et al.*, 1971) consiste à comparer visuellement l'échantillon coloré avec une solution normalisée de chloroplatinate de potassium et de chlorure de cobalt. On exprime généralement la couleur en unités A.P.H.A. et parfois en unités Pt-Co ou Hazen. Il n'est pas recommandé, pour cette méthode, d'éliminer la turbidité qui nuit à la détermination de la couleur, car les résultats obtenus peuvent varier selon la méthode de centrifugation utilisée. Les solides en suspension sont éliminés par filtration et les mesures sont effectuées à un pH normalisé de 7,6. L'influence du pH sur la couleur a été discutée dans le chapitre précédent.

Bien que la technique précédemment décrite soit considérée comme normalisée, certaines découvertes récentes laissent à penser qu'il faudra la réviser. Par exemple, Maulding et Harris ont trouvé en 1968 que les ions Na^+ et SO_4^- nuisaient à la coagulation et à l'élimination des substances colorées. Ils ont recommandé que le pH soit ajusté à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de HCl plutôt qu'avec les produits habituels, le NaOH et le H_2SO_4 .

Une autre étude (N.C.A.S.I., bulletin n° 253, 1971) a montré que les modes de filtration suggérés par les *Standard Methods* peuvent faire augmenter la turbidité de l'échantillon et fausser les densités en conséquence. Lee *et al.* (1971) ont suggéré un étalon cuivre-cobalt-riboflavine comme étant plus représentatif de la couleur et de la teinte des effluents des usines de kraft. Les publications contiennent un grand nombre d'autres méthodes de mesure de la couleur.

Actuellement, l'évaluation la plus complète des techniques de mesure de la couleur des effluents des usines de pâtes et papiers est donnée dans le bulletin n° 253 (1971) de la N.C.A.S.I. Cette étude comprend aussi une comparaison des techniques de mesure entre plusieurs laboratoires. On a trouvé que les facteurs importants, susceptibles d'apporter les mêmes résultats, comprenaient l'ajustement du pH et de la transparence de l'échantillon, l'utilisation de cuves d'absorption optiquement semblables, l'emploi d'étalons sûrs et une alimentation électrique uniforme. La méthode recommandée incluait : (a) l'ajustement du pH de l'échantillon à 7,6; (b) la filtration de moins de 50 ml d'échantillon à travers une membrane filtrante à pores de 0,8 micron; et (c) la comparaison avec un étalon platine-cobalt d'une longueur d'onde de 465 m μ .

Il est maintenant nécessaire d'adopter une technique normalisée de mesure de la couleur, et il est recommandé d'utiliser la méthode de la N.C.A.S.I. Plusieurs raisons valables dictent la mise au point d'une méthode permettant la mesure en continu. South a trouvé en 1971, dans une usine intégrée de kraft non blanchi, des corrélations entre la couleur, la D.B.O., le total des solides dissous et la conductivité. Un appareillage pratique de mesure de la couleur en continu pourrait donc fournir des données utiles sur les variations de la D.B.O. de divers effluents d'usines, sur l'efficacité du lavage, etc., tout en permettant une meilleure application de tout procédé de décoloration.

1.5 RÉGLEMENTATION DE LA DÉCOLORATION

La plupart des pays élaborent actuellement des règlements visant la coloration des effluents et des eaux réceptrices. L'O.C.D.E. a effectué en 1973 un relevé des lois touchant la pollution par l'industrie des pâtes et papiers. Les lois de la plupart des pays ont trait à la réduction de la D.B.O. et des solides en suspension. Au moment de l'étude de l'O.C.D.E., aucun pays n'avait d'exigences particulières touchant l'élimination

de la couleur en tant que telle, bien que le Japon, la Suisse et l'Allemagne aient eu certaines exigences quant au KMnO_4 .

Dans certaines régions, où l'on juge que la couleur des eaux réceptrices est inesthétique ou inacceptable pour d'autres raisons, les organismes municipaux prennent souvent l'initiative d'exiger non seulement l'élimination de la D.B.O. et des solides en suspension, mais aussi de la couleur. Plusieurs endroits du sud-est des États-Unis et de la Colombie-Britannique, au Canada, font partie de cette catégorie. Quand l'on possédera plus de données sur les effets de la couleur sur les eaux réceptrices, il sera peut-être nécessaire d'exiger son élimination à une échelle beaucoup plus importante qu'elle ne l'est actuellement. Il est intéressant de noter que les récentes lignes directrices sur les effluents de l'industrie des pâtes et papiers de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (Vogt, 1974) font mention de limites obligatoires pour la couleur des effluents dès 1983.

Bien que, dans la plupart des pays, les lois visant la décoloration des déchets des usines de pâtes et papiers ne soient pas encore appliquées, il n'en demeure pas moins que la pression exercée sur l'industrie en vue d'inclure la décoloration au traitement des déchets se fait de plus en plus forte. Les mesures prises par l'E.P.A. (É.-U.) montrent que l'on considère maintenant important le problème posé par la couleur dans les eaux réceptrices et que l'on peut s'attendre à une législation plus sévère. Les raisons de l'intérêt que l'on porte maintenant à l'élimination de la couleur ne sont cependant pas encore très claires. Tant que certaines questions relatives aux effets de la matière colorée sur les eaux réceptrices et à l'étendue du problème ne seront pas résolues, il semble peu probable que des normes et des critères puissent être élaborés. Cette question est étudiée plus en détail dans le chapitre suivant.

1.6 EFFETS DES MATIÈRES COLORÉES SUR LES EAUX RÉCEPTRICES

C'est le plus souvent l'esthétique que l'on invoque pour justifier la décoloration des effluents des usines de pâtes et papiers. Un autre des effets de la couleur, parmi ceux souvent cités, est qu'elle est source de problèmes pour les usines de traitement. Un rapport de l'A.W.W.A., daté de 1970, donne la liste suivante des désavantages d'une alimentation en eau colorée :

- a) elle est inesthétique;
- b) elle peut donner mauvais goût à l'eau;
- c) elle augmente le besoin de chloration;
- d) elle constitue un nutriment possible pour les algues et les bactéries;
- e) elle peut enrayer l'échange d'ions des résines dans les systèmes industriels de conditionnement de l'eau;
- f) elle peut nuire à certaines analyses colorimétriques de l'eau;
- g) elle peut réduire la productivité des eaux naturelles en diminuant la lumière transmise;
- h) elle peut nuire au processus de coagulation; et
- i) elle peut accroître la concentration et la stabilité du fer, du manganèse et d'autres métaux dans l'eau par chélation.

On dispose généralement de peu de données concrètes à l'appui des effets possibles énumérés plus haut. Il sera nécessaire d'effectuer d'autres études pour quantifier les effets des effluents colorés sur les eaux réceptrices. Le reste de ce chapitre est consacré à quelques études pertinentes traitant de la question.

Bouveng et Lundstedt, en 1966 et 1968, ainsi que Hedburg *et al.* en 1968 ont étudié les quantités de coagulants nécessaires pour obtenir de l'eau potable à partir d'eaux de surface contaminées par des effluents d'usines utilisant les procédés kraft et au bisulfite. Ils ont trouvé que ces deux effluents nécessitaient plus de coagulants (alun et silice activée), les effluents des procédés au bisulfite ayant un effet plus prononcé que les effluents de kraft.

Une étude détaillée effectuée par Priha en 1971 sur l'augmentation de la concentration de lignosulfonate dans un grand lac de Finlande a confirmé ces résultats. Cette étude montre que lorsque la teneur en lignosulfonate est modérée (de 3 mg/l à 5 mg/l), l'eau du lac peut être rendue suffisamment potable à l'aide des méthodes habituelles, mais les quantités de produits chimiques nécessaires augmentent avec la concentration de lignosulfate et atteignent un point où on ne peut obtenir de l'eau potable acceptable, même en augmentant les quantités de produits chimiques.

Bien que l'on ait aucune preuve directe que la coloration est reliée à la toxicité, il est intéressant de noter que Betts *et al.*, en 1971, ont identifié du catéchol, un chromophore, dans des effluents toxiques mais non dans des effluents non toxiques. Das *et al.* ont trouvé en 1969 que le tétrachloro-o-benzoquinone, un autre chromophore, constituait la principale substance toxique des effluents du blanchiment kraft. Etant donné la complexité et la variabilité chimique des effluents d'usines, les résultats doivent être interprétés avec prudence. De fait, on a émis l'hypothèse que les substances colorées n'étaient pas toxiques, car on a observé que certaines méthodes pouvaient être utilisées pour éliminer la toxicité sans pour cela éliminer la couleur. On doit souligner ici que, pour ces tests, la toxicité est basée sur un nombre donné de poissons survivant à une concentration d'effluent donnée pendant un nombre d'heures donné. Les effets à long terme de fortes densités de couleur sur les poissons et les formes de vie aquatique plus petites sont inconnus et n'ont pas encore été étudiés. À l'exception de la toxicité directe, on ne peut que spéculer sur les autres effets sur la vie aquatique. Par exemple, la capacité des oligo-métaux à former des complexes avec certains composés organiques est bien connue et, comme il l'a déjà été mentionné, on a montré que ce phénomène se produisait dans les effluents d'usines. L'accumulation de quantités croissantes de ces substances peut avoir des effets nuisibles sur les populations aquatiques car les organismes vivants peuvent en général s'en saisir plus facilement que des métaux présents sous forme d'éléments. L'addition de matières organiques colorées pourrait donc avoir des effets toxiques indirects.

De plus, la réduction de la lumière pourrait avoir plusieurs effets sur le milieu aquatique. D'après Strickland en 1958, la lumière est un des stimuli du «broutage» du zooplancton et aide les poissons et certains organismes aquatiques à choisir leur nourriture. Il est donc probable que les espèces aquatiques qui trouvent leur nourriture à vue ont plus de difficultés à survivre dans des eaux assombries par des effluents d'usines de pâte. Cela peut provoquer un changement dans les populations aquatiques et perturber leur écosystème. Un article de Gubitze, rédigé en 1960, mérite aussi d'être mentionné. L'auteur écrit que «la truite n'évite pas seulement les fortes concentrations de solides en suspension, mais aussi les eaux usées colorées, en particulier les eaux usées colorées en rouge, qui la font fuir».

La réduction de l'éclairement pourrait aussi avoir pour conséquence d'interférer avec la dégradation de certains composés comme les pesticides, l'aldrine entre autres, qui sont dégradés par photo-iso-mérisation. Cet effet pourrait être bénéfique ou nuisible, plusieurs produits de décomposition étant plus toxiques que les composés dont ils proviennent. Il est intéressant de noter que la couleur des effluents d'usines pourrait retarder sa propre dégradation de la même façon, Kroner et Moore ayant souligné en 1954 que la lumière accélérât la dégradation de la lignine.

La possibilité d'une diminution de la pénétration de la lumière, traduite par une réduction de la productivité primaire, la base de toute la chaîne alimentaire aquatique, est donc d'une grande importance. Plusieurs publications, dont celle de Jones en 1966, décrivent la relation existant entre l'intensité de la lumière et le taux de croissance des algues. Il est cependant surprenant de constater que peu a été fait pour déterminer les effets, s'ils existent, de la couleur des effluents des usines de pâte sur la photosynthèse du phytoplancton. Parker *et al.* ont étudié en 1972 les effets des effluents d'une usine de pâte sur les eaux de l'Inlet Alberni, en Colombie-Britannique. Ils n'ont pu établir une relation directe entre l'insuffisance en oxygène dans le ruisseau et la demande en oxygène des effluents de l'usine. Ils ont cependant attribué les trop faibles concentrations en oxygène de l'eau située juste en dessous de l'halocline à un mauvais fonctionnement de l'appareil photosynthétique qui aurait été causé par une réduction de la pénétration de la lumière. Cette réduction a été attribuée à la matière colorée présente dans les effluents.

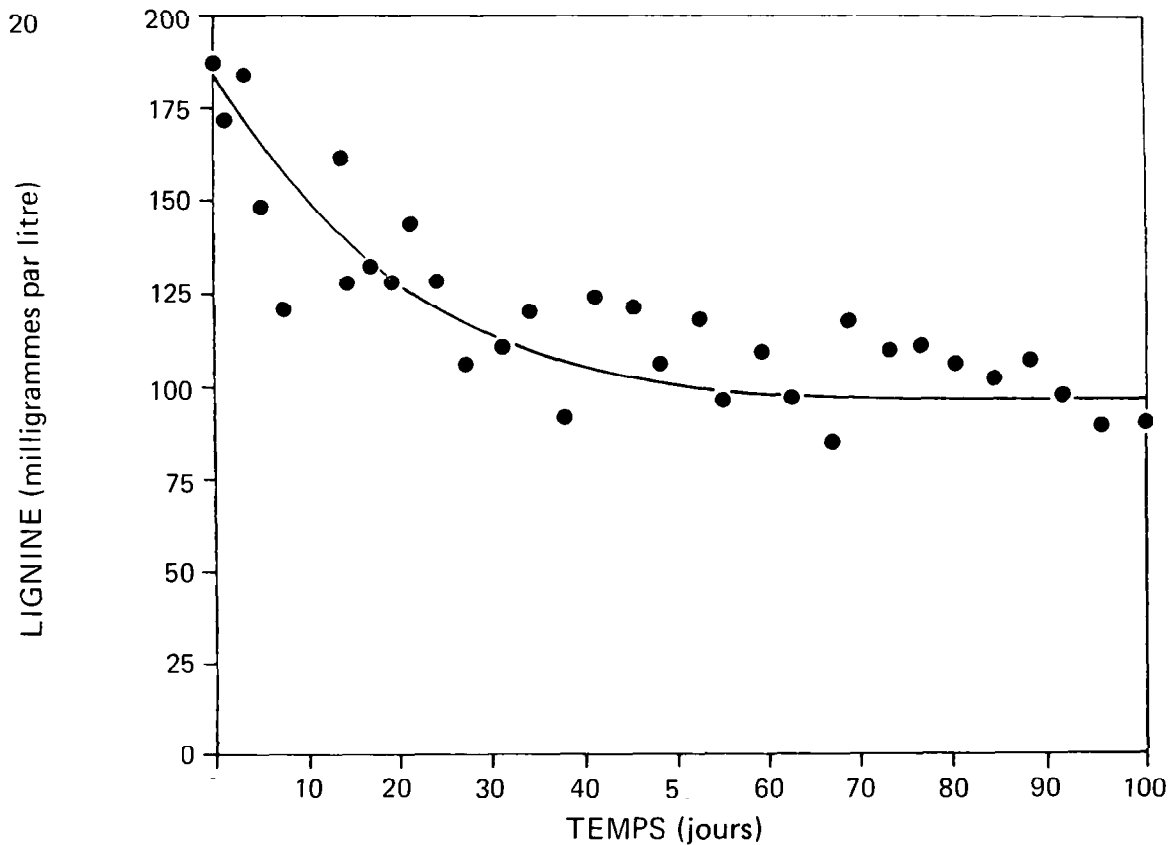
B.C. Research et le Pacific Environmental Institute effectuent actuellement des études sur les effets de la couleur sur la productivité photosynthétique, mais les résultats n'étaient pas disponibles lors de la mise sous presse du présent ouvrage.

On retrouve de façon répétée dans les documents publiés que les particules colorées dérivées de la lignine sont biologiquement stables et qu'elles ne sont donc pas affectées par les systèmes classiques de traitement biologique. Cette généralisation doit cependant être discutée car certains chercheurs pensent que des systèmes biologiques modifiés sont capables d'éliminer une partie importante de la couleur (par exemple, Ganczarczyk et Obiaga, en 1974, et la Nova Scotia Research Foundation, en 1974). Certains travaux ont permis de déterminer l'étendue de la dégradation de la lignine et de la D.B.O., exercée à long terme sur les eaux réceptrices. Kroner et Moore en 1954, et Raabe en 1968, ont traité de la dégradation de la lignine et ont conclu que : (a) certains micro-organismes étaient capables de dégrader la lignine et (b) la dégradation est lente et généralement incomplète. Kroner et Moore ont étudié en 1954 la persistance dans l'eau de certaines concentrations (10 p.p.m.) de lignine de kraft dans diverses conditions. Ils ont trouvé que de 41 p. 100 à 46 p. 100 de la lignine persistait après 20 jours de dégradation effectuée en condition aérobie et sous la lumière. Ils ont aussi trouvé que l'exposition à la lumière et la présence d'algues favorisaient la décomposition.

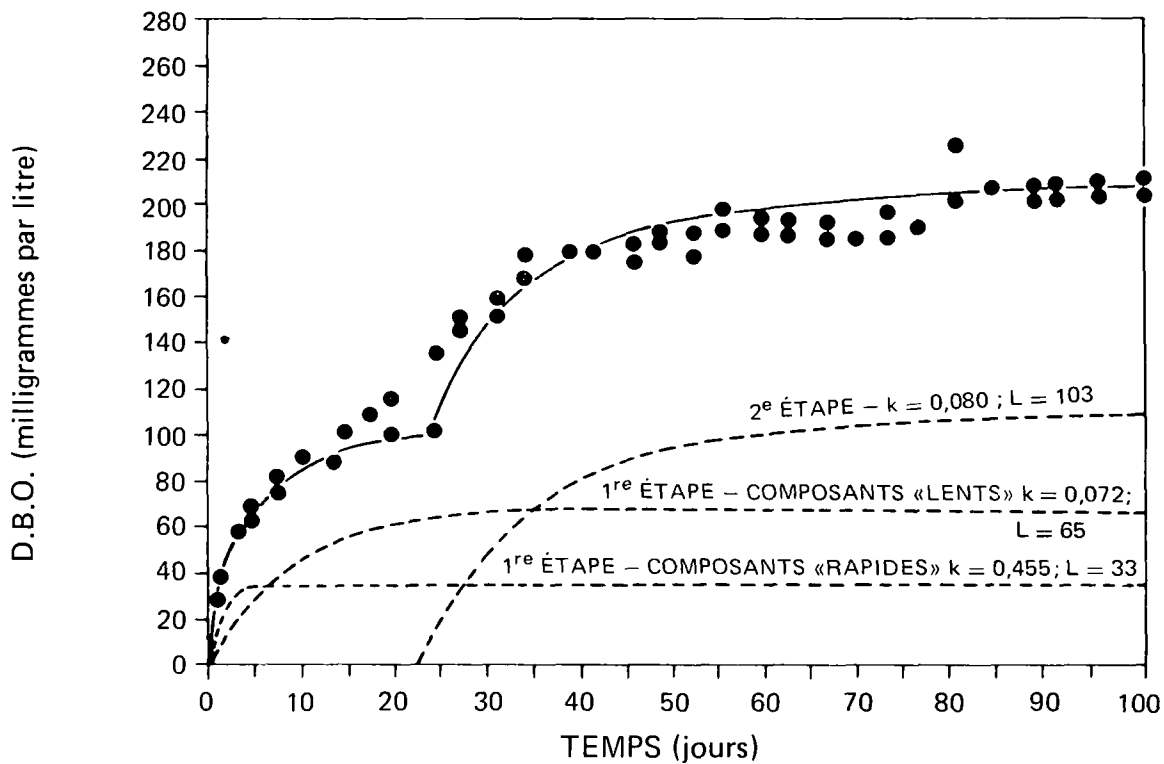
Raabe a montré en 1968 qu'il y avait dégradation de la lignine dans les eaux fluviales et que cette dégradation exerçait une demande d'oxygène à long terme. La courbe de la dégradation de la lignine, portant sur une période de 100 jours, est donnée à la figure 8a. La dégradation a été lente, 51,6 p. 100 des composés de la lignine étant encore présents après 100 jours. Les effets à long terme de cette dégradation sur la D.B.O. sont montrés à la figure 8b. Ces données laissent à penser que la D.B.O. de 5 à 20 jours est liée au contenu en hydrates de carbone de l'effluent kraft, tandis que la D.B.O. à long terme est surtout due à la décomposition de la lignine. Des données plus récentes provenant d'une étude effectuée par Bouveng et Solyom en 1973 confirment les résultats de Raabe, fournis en 1968, et prouvent que les effluents d'usines de pâtes contiennent une fraction organique rapidement dégradable et une autre fraction se dégradant lentement. Ils ont trouvé que la fraction facilement dégradable était plus forte dans les effluents d'usines de kraft non blanchi que dans celles des effluents de kraft blanchi.

Priha a souligné en 1971 que la dégradation des lignosulfonates est extrêmement lente et que même lorsqu'elle était associée à l'écoulement naturel d'un réseau hydrographique, l'addition était souvent plus importante que l'élimination. On a, par exemple, observé une accumulation de ces polluants dans un lac où l'on notait des variations saisonnières de concentration et de stratification pour ces substances.

Il est impossible, en ce moment, d'accélérer la décomposition biochimique. Les seuls moyens dont nous disposons consistent à fournir à l'eau suffisamment d'oxygène (la plupart des décomposeurs de la



A. DÉGRADATION DE LA LIGNINE SUR UNE PÉRIODE DE 100 JOURS



B. D.B.O. À LONG TERME PENDANT UNE PÉRIODE DE 100 JOURS

Figure 8. Dégradation des effluents d'une usine de kraft dans un cours d'eau

(Raabe, 1968)

lignine étant aérobies) et, peut-être, à créer des souches bactériennes plus efficaces pour la décomposition des composés dérivés de la lignine.

Quant au caractère inesthétique des effluents colorés, il faudra répondre à plusieurs questions avant de pouvoir élaborer des normes rationnelles de décoloration. Ces questions ont récemment été traitées par Gellman et Berger (1974) : (a) à partir de quelle densité la couleur est-elle déplaisante? (quelle densité devrait être permise dans un cours d'eau?). Cela est relié à la couleur de fond naturelle des eaux réceptrices et au débit, car tout est fonction de la dilution. Certaines eaux naturelles de surface sont fortement colorées. Avant de tirer des conclusions sur l'étendue du problème que causent les effluents colorés des usines de pâte, il faudra faire une étude à l'échelle nationale des colorations de fond des eaux et des données hydrologiques saisonnières. Cela se fait aux États-Unis et devrait être fait au Canada. Et (b) quelle augmentation de la concentration par rapport au fond un observateur moyen peut-il déceler dans diverses conditions? Une étude détaillée effectuée aux États-Unis par la N.C.A.S.I. tente en ce moment de la déterminer pour des conditions environnementales et humaines très variées. Ce sont des études de grande envergure comme celles-ci qui doivent être effectuées pour obtenir des données de base permettant de déterminer les besoins de décoloration en fonction de raisons purement esthétiques.

Lorsqu'on connaît les densités de couleur inesthétiques détectables ainsi que les couleurs de base et les facteurs de dilution pour différentes régions, il est alors possible d'élaborer des normes rationnelles. Gellman et Berger donnent l'exemple suivant en 1974 :

Si la couleur d'un effluent est de 1000 unités et son facteur de dilution minimal, de 50 : 1, et si la variation détectable à cet endroit est de 50 unités, on peut donc penser qu'une augmentation de la couleur de 150 p. 100 ne sera pas détectable.

Chapitre 2 AUTRES PROCÉDÉS DE DÉCOLORATION

2.1 TRAITEMENT BIOLOGIQUE

Il est prouvé que les systèmes de traitement biologique classiques sont inefficaces pour décolorer les effluents d'usines de pâtes et papiers. Timpe, en 1973, a conclu que la méthode habituelle des boues activées pouvait éliminer jusqu'à 30 p. 100 de la couleur tandis que les autres procédés biologiques (comme les bassins aérés) permettaient une réduction généralement inférieure à 10 p. 100. Chen *et al.* ont récemment fait (en 1974) une évaluation de quatre différentes méthodes de traitement biologique pour ces effluents. Elles se sont toutes avérées très peu efficaces pour l'élimination de la couleur. On a observé pour certaines méthodes de traitement biologique, surtout la stabilisation en étang, une légère augmentation de la coloration (par exemple, Bouveng et Solyom, 1973; Interstate Paper Company, 1971).

Certains chercheurs ont étudié des systèmes biologiques modifiés capables d'effectuer une décoloration allant jusqu'à 40 p. 100 pour des faibles charges de D.B.O. en bassin d'aération ($< 1500 \text{ g/j} - \text{m}^3$). Ces études ont été décrites par Edde en 1968; Anderson et Ganczarzyk en 1971, ainsi que par Schmidt et Weight en 1968. Ganczarzyk a effectué en 1973 une étude détaillée portant sur les mécanismes de l'élimination de la thiolignine et du lignosulfonate durant le traitement par boues activées. Il a émis l'hypothèse que des phénomènes comme l'oxydation chimique et la condensation en molécules plus grosses, qui sont à leur tour liées au floc des boues activées, expliquent la décoloration effectuée par un système biologique. Des travaux en laboratoire, effectués en 1974 par la Nova Scotia Research Foundation, révèlent que certains champignons sont capables de ramener la couleur des effluents d'usines de kraft d'environ 1800 unités à 550 unités. Il a cependant été nécessaire d'ajouter certains produits (dextrose et peptone) aux effluents pour obtenir ces résultats.

On croit généralement qu'un système biologique conçu pour une élimination maximale donnerait une décoloration de l'ordre de 40 p. 100 à 50 p. 100. Cette efficacité limitée a rendu nécessaire l'étude de plusieurs processus physico-chimiques capables d'un meilleur rendement. On traite de ces procédés dans les chapitres suivants.

2.2 TRAITEMENT CHIMIQUE

On pratique depuis plusieurs décennies l'élimination de la couleur des eaux d'alimentation urbaine par des procédés chimiques. Les coagulants habituels comprennent la chaux et les sels ioniques du fer (ferreux, ferriques) et de l'aluminium. Les premiers essais visant à décolorer des effluents des usines de pâtes et papiers ont fait appel aux techniques déjà existantes. Des rapports détaillés portant sur la mise au point de techniques de traitement chimique pour l'industrie des pâtes et papiers ont été préparés par Gallay (1973), Gehm (1973), Tyler et Fitzgerald (1972), et Timpe (1973). Nous résumerons ici les découvertes les plus récentes et les points les plus importants de ces études.

Les agents de précipitation à base de fer et d'aluminium ont été utilisés de façon plus généralisée en Europe, en U.R.S.S. et au Japon. La chaux étant très utilisée dans le procédé kraft de fabrication de la

pâte, son utilisation pour la décoloration est devenue très populaire, surtout aux États-Unis. Actuellement, beaucoup de travaux portent sur des procédés connexes qui l'utilisent, et un grand nombre de publications sur ce sujet ont déjà paru. On traitera donc séparément de ce procédé dans d'autres chapitres.

2.2.1 Sels de fer et d'aluminium

Les mécanismes de la décoloration lors du traitement des eaux ont été décrits par l'A.W.W.A. en 1970. Clarke et Davis (1969), et Smith et Christman (1969) se sont attachés à traiter des mécanismes de décoloration des effluents des usines de pâtes et papiers à l'aide du fer et de l'aluminium.

En Amérique du Nord, des travaux dignes de mention portant sur l'utilisation de l'alun pour la décoloration ont été effectués (et les résultats brevetés) par Fuller en 1969, 1970, 1971 et 1973. D'après Gellman et Berger (1974), ce procédé sera bientôt évalué en usine. Les caractéristiques essentielles de ce procédé sont schématisées à la figure 9. On affirme qu'il est plus efficace pour la réduction de la couleur et de la D.B.O. que les autres procédés faisant appel à la précipitation (fer et chaux). De plus, l'alun sera récupéré en vue de son recyclage.

Des études sur la décoloration à l'alun ont été effectuées sur une grande échelle à la Weyerhaeuser of Canada Ltd, usine de Colombie-Britannique (Hague, 1974). Au cours des essais le contrôle du processus a entraîné de nombreuses difficultés. De plus, l'Institut canadien des pâtes et papiers (Wong, 1974) effectue en ce moment des évaluations à échelle réduite portant sur l'alun, la poudre de charbon actif et les polyélectrolytes. Freyschuss a signalé en 1974 qu'une usine de kraft non blanchi, en Suède, obtenait une réduction de la couleur de 90 p. 100 et une réduction de la D.B.O.₇ de 65 p. 100 en utilisant une dose d'alun de 120 g/l. La compagnie française Degrémont est aussi en train de mettre au point un procédé de traitement à l'alun pour les effluents d'usines de kraft. Ce procédé est semblable au procédé Fuller et comprend la coagulation à l'alun, le séchage et l'incinération des boues, et la récupération de l'alun des cendres par l'acide sulfurique. Ce procédé a été discuté par Bebin *et al.* en 1971 qui ont fait, en laboratoire, une comparaison détaillée des procédés à l'alun et à la chaux pour la décoloration. Ils ont trouvé que l'alun permettait d'obtenir, pour les effluents de blanchiment, des réductions de la couleur légèrement plus importantes que celles obtenues avec le procédé à la chaux utilisé pleinement (soit, respectivement, des réductions de 95 p. 100 et de 88 p. 100). Leur rapport comprend aussi des comparaisons de coûts et des diagrammes de fonctionnement pour des systèmes à grande échelle utilisant la récupération. Ils ont estimé que le traitement à l'alun serait légèrement plus économique, mais cette méthode n'a apparemment pas encore été évaluée à l'échelle réelle.

Un procédé intéressant pour le traitement des effluents de blanchiment de kraft par la précipitation et la floculation à l'aide de sels de fer est utilisé à l'usine de Kasugai de la Oji Paper Company et a été évalué en laboratoire en Suède, par Freyschuss, en 1974. Dans ce procédé, les effluents des étapes de chloruration et d'extraction sont traités. On prépare une solution en dissolvant du fer métallique dans les eaux usées de l'étape de chloruration. Cette solution est mélangée à l'extrait caustique et le pH est ajusté à 9 ou 10 par addition de chaux. On a rapporté une décoloration de 85 p. 100 à 95 p. 100, une consommation de KMnO_4 de 70 p. 100 à 80 p. 100, et des réductions de la C.O.T. de 60 p. 100 à 70 p. 100 et de la D.B.O.₇ allant de 15 p. 100 à 25 p. 100. Il est souvent nécessaire d'utiliser des temps de rétention de une heure trente à deux heures et des températures de l'ordre de 50 °C pour dissoudre suffisamment de fer dans l'effluent de la chloruration. Ce concept est cependant intéressant et mérite d'être étudié de plus près.

Un rapport récent porte sur une visite des installations antipollution en U.R.S.S. et décrit les systèmes de traitement utilisés à l'usine de pâtes et papiers de Kotlas, située au lac Baïkal. Kristyakov a aussi traité de ce système en 1972. Cette usine fabrique une grande variété de produits comprenant des pâtes

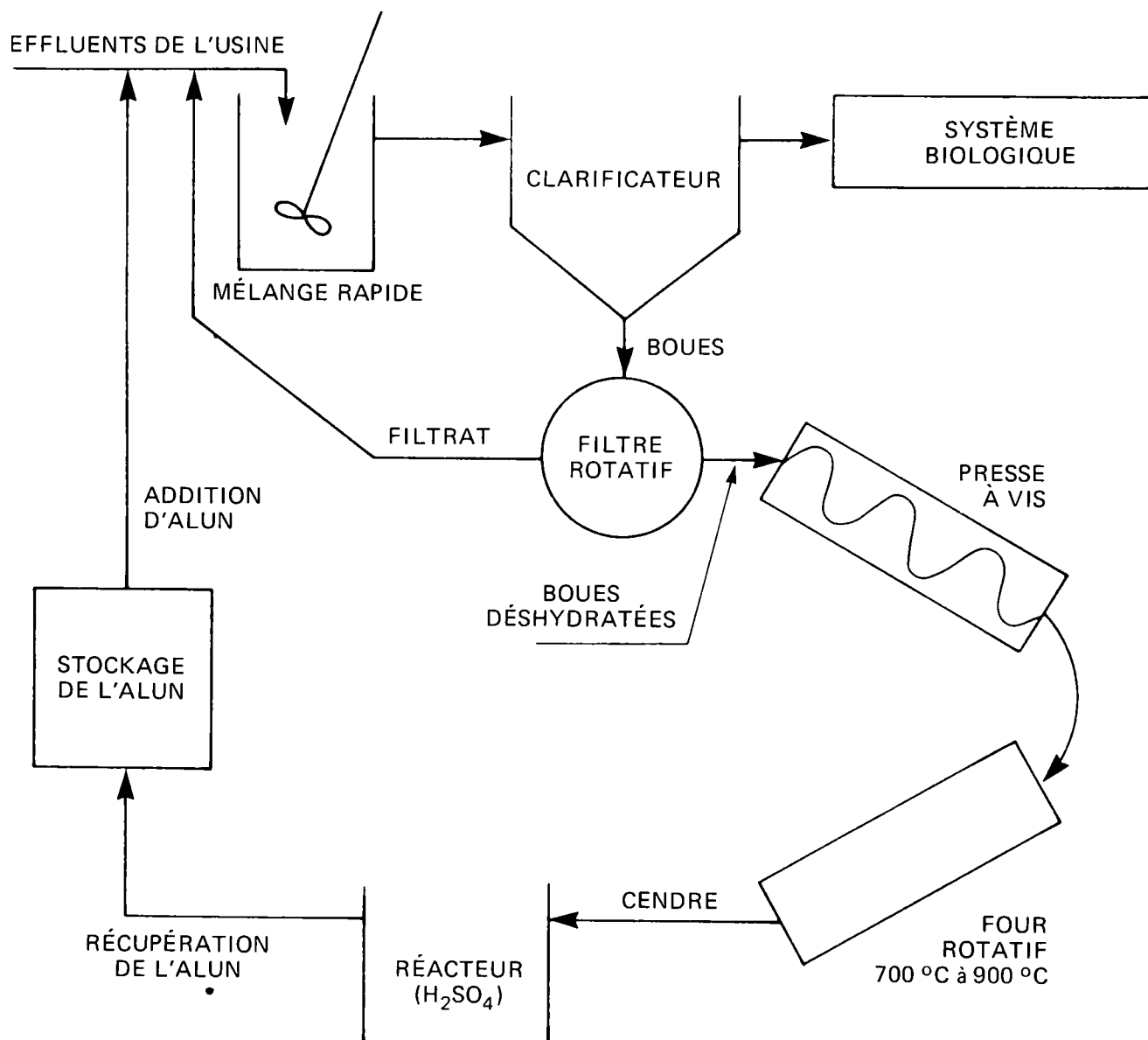


Figure 9. Procédé de décoloration à l'alun
(Fuller, 1973)

au bisulfite, kraft et S.C.S.N. Après un traitement biologique, l'effluent du clarificateur secondaire est mélangé à de l'alun et, ensuite, à un floculant au poly-acrylamide pour éliminer la couleur. Après les additions de produits chimiques, on laisse reposer l'effluent et on l'affine dans un ensemble de filtres avant de le déverser dans le lac Baïkal. On rapporte que les colorations baissent, en moyenne, de 1000 à 100 unités. On n'a encore trouvé aucune solution satisfaisante au séchage de la boue chimique, mais l'évaluation d'un système «semi-automatique» de filtre-pressé est en cours. Un autre rapport russe récent de Luk ' Yanova *et al.* (1973), mentionne l'utilisation de sels ferriques et d'aluminium, en concentrations de 2 p. 100 à 3 p. 100 de la masse des déchets, pour favoriser l'élimination des lignosulfonates par la chaux et la magnésie.

Beckhaus a fait l'évaluation en 1969 d'un agent floculateur commercial, le Ferri-Floc (sels de Al, Fe et Ti), pour la décoloration des effluents d'une usine de papier de haute qualité. Il a trouvé que ce produit permettait d'obtenir de meilleures décolorations et une manipulation des boues plus facile que lorsqu'on utilise l'alun seul.

Willard et Scott ont comparé en 1972 le chlorure ferrique et l'alun pour la décoloration des effluents secondaires totaux de kraft déjà traités et ont trouvé que les deux produits étaient aussi efficaces et pouvaient réduire la couleur de 85 p. 100. Ils ont émis l'hypothèse qu'un contrôle continu du potentiel zeta serait nécessaire pour diriger et optimiser le processus de coagulation, car la décoloration optimale est obtenue dans une gamme de pH très étroite qui est fonction du produit chimique utilisé. Plusieurs études ont été effectuées afin de trouver les pH et les doses de coagulants optimaux; ce sont celles de Tejera et Davis en 1970 et, plus récemment, celles d'Olthof et Eckenfelder en 1974. Ces derniers ont trouvé que le meilleur pH pour le sulfate ferrique variait entre 3,5 et 5,5; les gammes pour l'alun étaient légèrement plus élevées. Ces valeurs sont fonction des caractéristiques des déchets et du coagulant utilisé, mais des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs. Comme on pouvait s'y attendre, les doses de produits chimiques dépendent fortement de la couleur des effluents. Lors de cette étude, de 250 mg/l à 500 mg/l de Fe^{3+} , ou de 250 mg/l à 400 mg/l de Al^{3+} , ou encore de 1000 mg/l à 1500 mg/l de Ca^{2+} ont permis d'obtenir des décolorations de 85 p. 100 à 95 p. 100 (ou de 120 à 200 unités Pt-Co résiduelles). Du point de vue économique, la chaux et le sulfate ferrique se sont montrés préférables à l'alun pour tous les déchets testés.

L'utilisation de diverses combinaisons de produits chimiques et de polyélectrolytes a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche (généralement en laboratoire). Par exemple, Kohn Cornejo a traité en 1973 des effluents d'usine de carton à l'aide de 170 mg/l d'alun, de 1,1 mg/l de polyélectrolyte non ionique et de 16,5 mg/l de silice activée. Willard et Scott (1972) ont trouvé que l'utilisation conjointe de polymères organiques et de sels d'aluminium ou de fer améliorait les processus de décoloration. Ces auteurs ont aussi trouvé que le recyclage de la boue chimique pouvait porter l'efficacité de l'alun jusqu'à 270 p. 100.

De façon générale, un choix attentif des agents de floculation améliore la coagulation, la sédimentation et la décoloration. Day (1965) et d'autres auteurs ont traité plus en détail de l'utilisation des polymères dans le traitement des eaux usées, et il existe une liste des agents coagulants approuvés par l'E.P.A. (États-Unis) pour le traitement des eaux usées (anon., 1971).

Les principaux inconvénients de l'utilisation de l'alun ou des sels de fer sont : (a) la nécessité de contrôler et de fixer de façon précise le pH et le potentiel zeta (ce qui rend l'automatisation difficile), et (b) les problèmes que cause la manutention des boues. Ces boues sont, de façon notoire, difficiles à assécher, bien qu'il existe des appareils améliorés (filtre-pressé et presse à courroie). L'élimination des boues d'alun et leur régénération sont discutées en détail par Fulton (1969 et 1974) et par Neilsen *et al.* (1973). La récupération de l'alun par l' H_2SO_4 après incinération des boues, telle qu'elle a été suggérée par Fuller en 1973 ainsi que Bebin *et al.* en 1971 apparaît être la meilleure méthode en ce moment.

Comme le démontrent les quelques publications choisies et discutées, les sels d'aluminium et de fer permettent une bonne décoloration et sont pleinement utilisés dans certaines usines. Comme c'est le cas pour le traitement de l'eau ou le traitement tertiaire des eaux résiduaires, le choix d'un produit chimique varie en fonction des conditions économiques. Vu les problèmes reliés au contrôle des processus et au traitement des boues, il est cependant peu probable que ces produits chimiques soient très utilisés dans un avenir immédiat. Il est plus probable que l'on choisira la chaux comme coagulant (peut-être avec le magnésium). Cette possibilité est discutée plus loin.

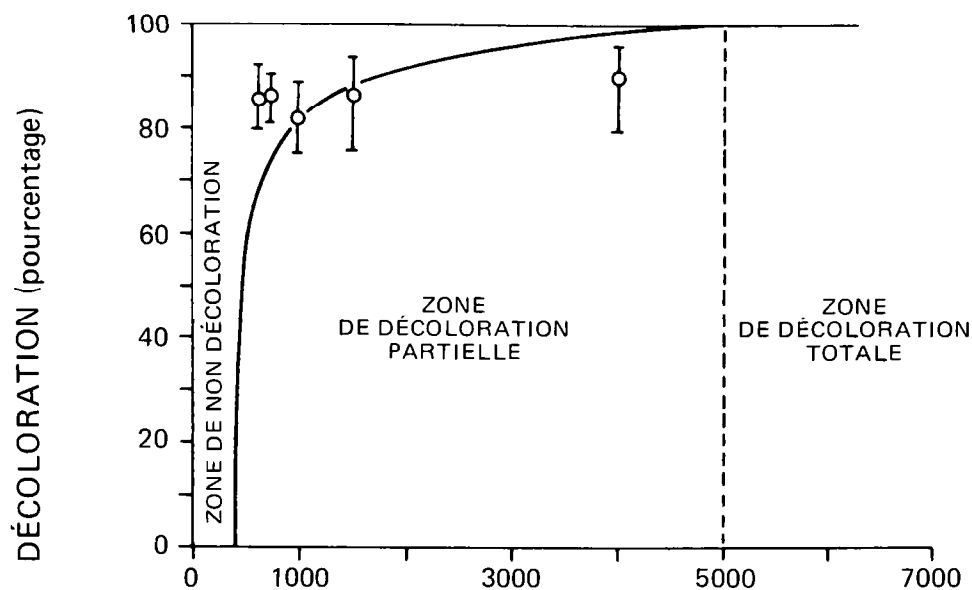
2.2.2 Utilisation massive de la chaux

La chaux sert depuis longtemps au traitement des eaux potables et résiduaires. Les premiers travaux de recherche résumés par Herbet (1962), Moggio (1952) et dans le bulletin n° 228 de la N.C.A.S.I., (1969) ont montré que la chaux offrait d'excellentes possibilités pour la décoloration. Le mécanisme de décoloration par précipitation à la chaux a récemment été identifié (Bennett *et al.* 1971; bulletins n°s 239 et 242 de la N.C.A.S.I., 1970; et Swanson *et al.*, 1973) comme étant de nature chimique plutôt que physique. On sait que les principales réactions dépendent de la formation de sels organiques de calcium. Le poids moléculaire des particules colorées affecte aussi le degré de l'élimination. En général, les matières à fort poids moléculaire tendent à précipiter facilement, les autres demeurant en solution. Ce type de comportement est décrit à la figure 10.

Le procédé, avec utilisation massive de chaux, a tout d'abord été conçu afin d'obtenir un système pratique de décoloration applicable aux effluents d'usines de kraft blanchi. Les expériences de base et les brevets possibles ont été attribués à la N.C.A.S.I. Les dosages utilisés pour ce procédé varient de 10 000 p.p.m. à 30 000 p.p.m., et on pense généralement qu'ils permettent d'obtenir une boue chaux-matière organique dont les caractéristiques d'assèchement sont supérieures à celles des procédés utilisant moins de chaux.

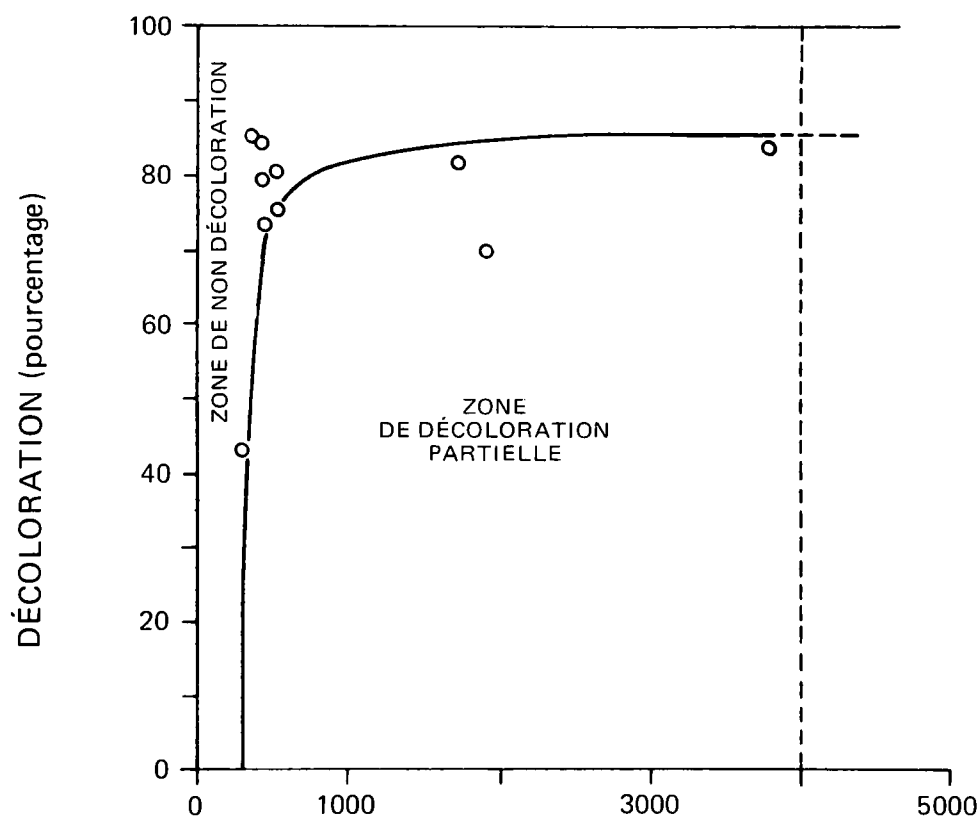
Un diagramme de fonctionnement de ce procédé est donné à la figure 11. Fondamentalement, cette méthode consiste à ajouter au reste des effluents de la chaux dissoute dans les effluents colorés. On obtient un précipité calcium-matière organique qui se dépose rapidement. Celui-ci est alors asséché et utilisé par la suite pour caustifier la lessive verte du procédé de récupération kraft. Il est évident qu'un tel procédé est tout indiqué pour une usine de kraft. La couleur organique dissoute dans la lessive fraîche n'a pas d'effet appréciable sur le procédé de fabrication de la pâte. Les matières colorées sont finalement éliminées par incinération dans le système de récupération de la lessive noire. Comme le notent l'étude de l'E.P.A. à Riceboro (anon., 1974) et Oswald et Land (1973), des quantités considérables de calcium (de 200 mg/l à 700 mg/l) demeurent dans l'effluent décoloré. Ce calcium est récupéré à l'aide d'un système de recarbonatation faisant appel aux gaz des cheminées du four à chaux. (Voir la figure 11.)

Après des études détaillées effectuées sur banc d'essai et à l'échelle-pilote par la N.C.A.S.I., ce procédé a finalement été évalué sur une grande échelle à l'usine de kraft blanchi de la International Paper Company de Springhill, en Louisiane. Ces études ont été décrites par Oswald et Land en 1973. Les évaluations effectuées grandeur nature ont fait ressortir deux problèmes importants : (a) de la mousse dans le clarificateur primaire que l'on a attribuée à la formation de bulles lors du contact avec l'effluent, et (b) de la mousse dans les systèmes de cuisson de la lessive. Le deuxième effet pouvait être réduit par l'utilisation d'additifs anti-mousse tandis que pour le premier, il a fallu concevoir un nouveau système de clarification. Les auteurs ont estimé qu'en grandeur réelle, la couleur de l'effluent total de l'usine pouvait être réduite d'environ 72 p. 100 si on appliquait le procédé aux effluents de l'étape de l'extraction caustique et de celle de l'épaississement de la pâte non blanchie. Il en résulterait un coût additionnel d'environ \$1.80 par tonne de pâte. La boue chaux-matière organique a été efficace pour recaustifier la lessive verte, et la lessive fraîche de couleur foncée qui en est résulte.



P.M., PARTICULES COLORÉES INSOLUBLES DANS L'ACIDE

A. POIDS MOLÉCULAIRE MOYEN (P.M.) DES PARTICULES COLORÉES INSOLUBLES DANS L'ACIDE EN FONCTION DU DEGRÉ DE DÉCOLORATION PAR TRAITEMENT À LA CHAUX



P.M., PARTICULES COLORÉES SOLUBLES DANS L'ACIDE

B. POIDS MOLÉCULAIRE MOYEN (P.M.) DES PARTICULES COLORÉES SOLUBLES DANS L'ACIDE EN FONCTION DU DEGRÉ DE DÉCOLORATION PAR TRAITEMENT À LA CHAUX

Figure 10. Effets du poids moléculaire des particules colorées sur la décoloration à la chaux

(Swanson et al., 1973)

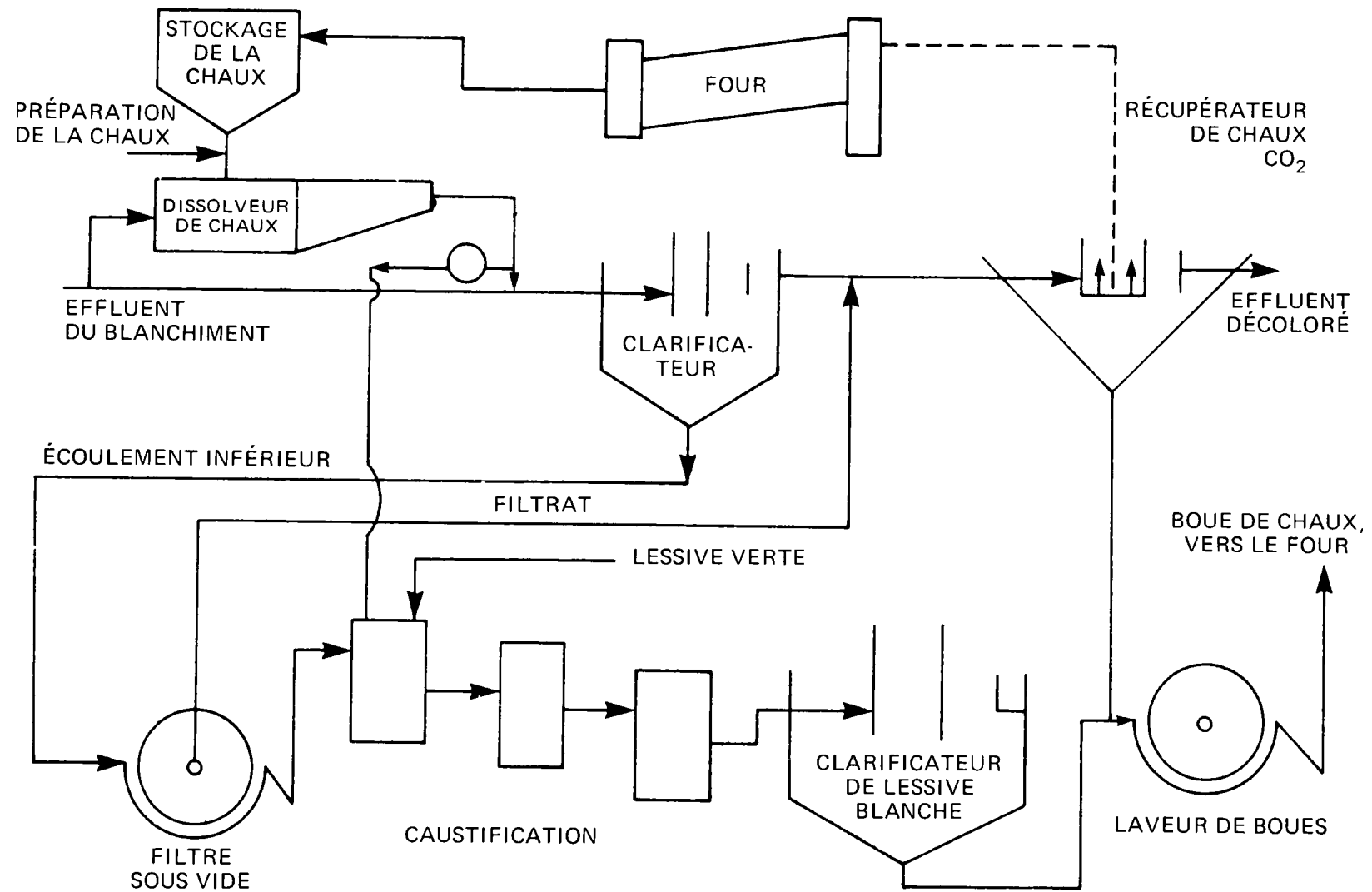


Figure 11. Procédé de décoloration utilisant massivement la chaux, à Springhill, Louisiane
(Gehm, 1973)

tée n'a pas affecté la qualité du produit. La dilution n'a pas non plus surchargé le système de récupération, mais les problèmes importants de mousse à ce niveau ($\approx 1/5$) ont découragé toute application sur une grande échelle.

2.2.3 Procédé à la chaux modifié (boue de chaux)

Un procédé à la chaux «modifié» que la N.C.A.S.I. avait conçu a aussi été mis à l'essai sur une grande échelle à l'usine de Springhill. Ce procédé a aussi été nommé «procédé à la boue de chaux». Son diagramme de fonctionnement est donné à la figure 12. Il diffère du procédé à utilisation massive de chaux en ce qu'une grande partie de la chaux qui a réagi avec l'effluent coloré est remplacée par de la boue de chaux provenant du clarificateur de recarbonatation. Oswald a rapporté en 1974 que des mélanges tels 3000 p.p.m. de CaO frais et 8000 p.p.m. de boue de chaux étaient aussi efficaces que l'utilisation massive de chaux pour la décoloration de l'effluent de la première étape de l'extraction caustique. Un rapport de l'E.P.A. traitant de cette étude est sous presse. Ces dosages ont permis de réduire la formation de mousse dans les appareils de clarification, de recaustification et de cuisson de la lessive. Oswald, en se basant sur les deux études de Springhill a conclu en 1974 que le procédé à la chaux modifié était plus facile à appliquer que le procédé à utilisation massive de chaux et plus facile à adapter aux usines de kraft. Il a souligné que ces deux procédés nécessitaient des systèmes de recarbonatation afin de réduire les pertes de chaux dans l'effluent recarbonaté.

2.2.4 Procédé utilisant un minimum de chaux

Actuellement, il existe au moins trois versions brevetées du procédé à utilisation minimale de chaux. Elles sont basées sur l'addition de quantités approximativement stoechiométriques (par rapport au poids moléculaire moyen des particules colorées) de chaux à l'effluent coloré. Les détails de ces variations sont données plus bas, sous les titres appropriés.

2.2.4.1 Version de l'Interstate Paper Co. Cette variation a été mise au point à l'usine de carton doublure kraft de la Interstate Paper Company de Riceboro, en Georgie. Elle a été la première installation de décoloration à fonctionner à l'échelle industrielle aux États-Unis. Les résultats obtenus ont été présentés par Olin (1969), anon. (1968 et 1974), Interstate Paper Co. (1971) et l'E.P.A. (1974). Un diagramme de fonctionnement est donné à la figure 13. Le condensat d'évaporateur, ou tout autre effluent approprié, est utilisé pour dissoudre la chaux et diluer la boue liquide obtenue qui est alors mélangée à environ 50 p. 100 de l'effluent total (≈ 1200 unités de couleur) à un dosage d'environ 1000 p.p.m. de Ca(OH)_2 . Après floculation et clarification, la couleur résiduelle de l'effluent est d'environ 125 unités et celui-ci contient environ 700 à 750 p.p.m. de Ca(OH)_2 à un pH de 12,2. La boue de chaux liquide (2 p. 100 de solides) est asséchée à environ 6 p. 100 et rejetée dans un étang à boues. À ce moment, l'effluent décoloré fortement alcalin subit une recarbonatation naturelle dans un grand étang de stabilisation. Le pH définitif est d'environ 10,2 et toute la chaux transportée, sauf 35 p.p.m., est précipitée dans l'étang.

On prévoit incorporer des installations de recarbonatation au système existant à l'usine de Riceboro. Cela permettrait de récupérer plus de boue de chaux et de l'ajouter à la boue colorée afin de faciliter le séchage, ou de sécher séparément et de recaliner. Les coûts pour le système de Riceboro ont été évalués à \$1.95 par tonne de pâte.

2.2.4.2 Version de la Georgia Pacific Co. Le procédé breveté de la Georgia Pacific Company (Gould, 1970, 1971, 1972 et 1973) a été mis au point à l'usine de Crossett (Arkansas) (voir le schéma de fonctionnement à la figure 14). Il a été utilisé grandeur nature à l'usine de Woodland, dans le Maine, pendant plus de deux ans. Gould a rapporté en 1973 que le système de cette usine parvenait à éliminer 90 p. 100 de la couleur de l'effluent de blanchiment. Un dispositif similaire a été installé à l'usine de Crossett afin d'améliorer les conditions du petit cours d'eau récepteur. L'appareillage utilisé se résume en un système modifié d'adoucissement de l'eau et, depuis juillet 1974, il n'a été utilisé que pendant de courtes périodes de deux semaines au plus.

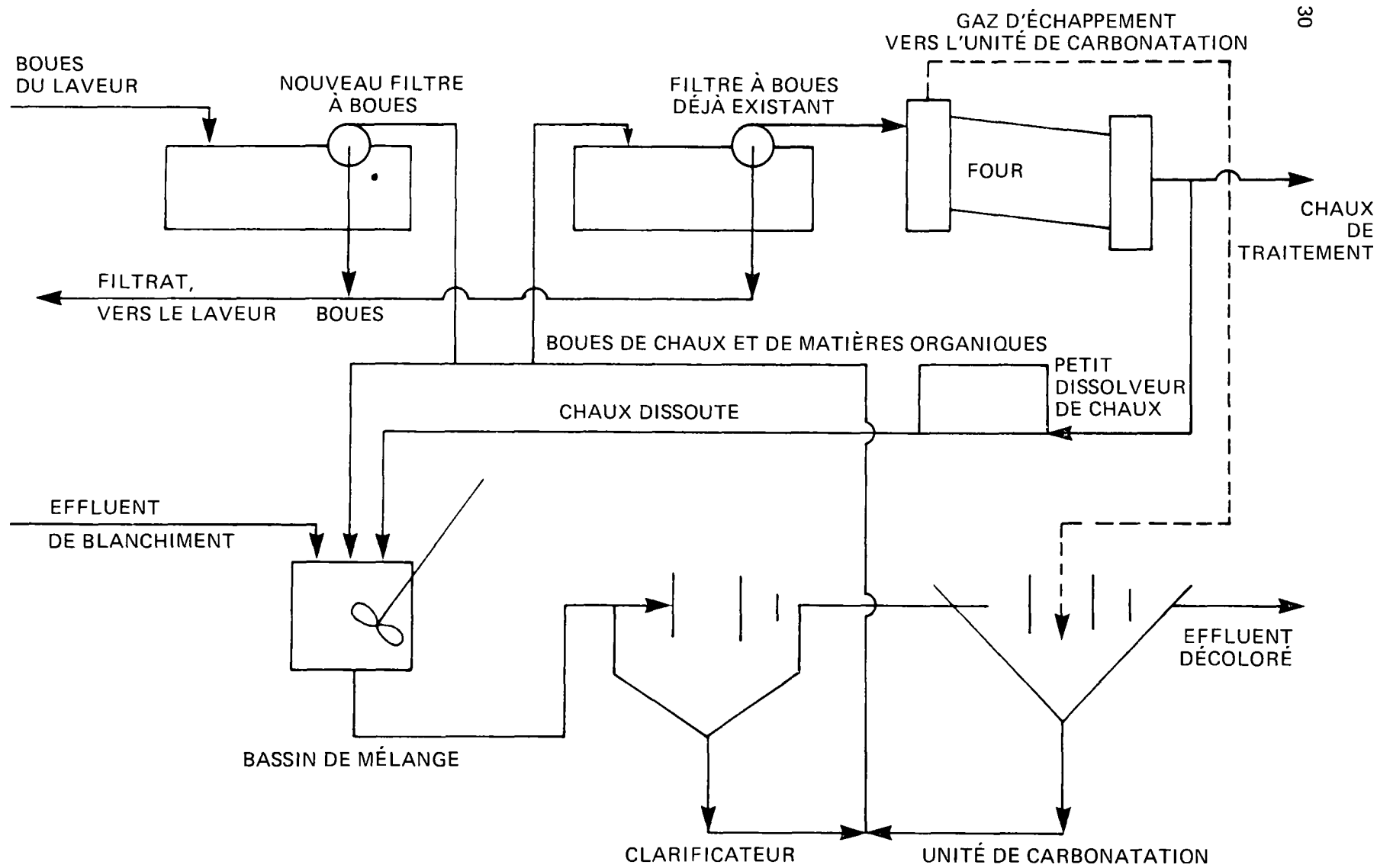


Figure 12. Procédé de décoloration à la chaux modifié ou procédé à la boue de chaux, à Springhill, Louisiane (Gehm, 1973)

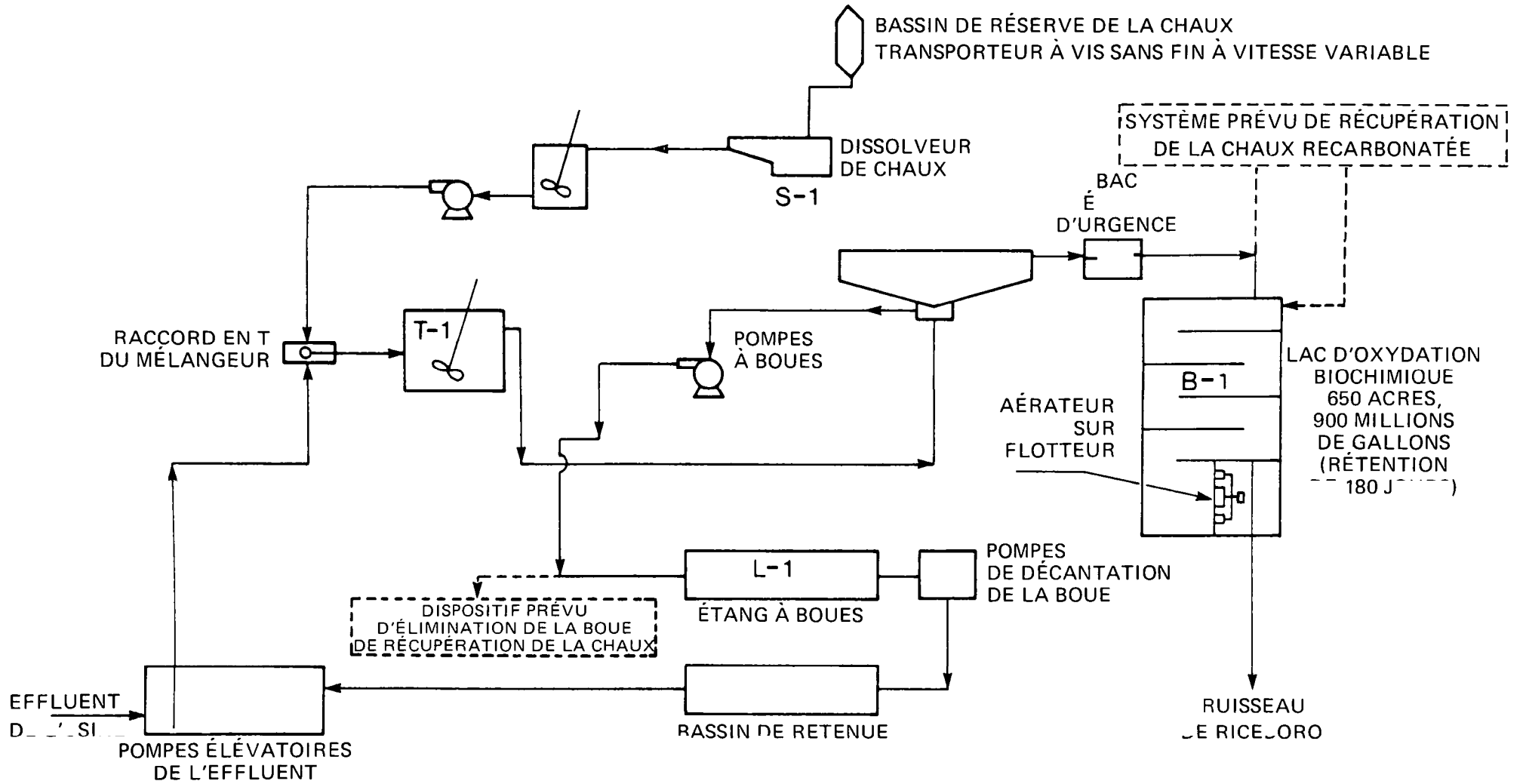


Figure 13. Procédé à utilisation minimale de chaux de l'Interstate Paper Co., à Riceboro, Georgie (E.P.A., 1974)

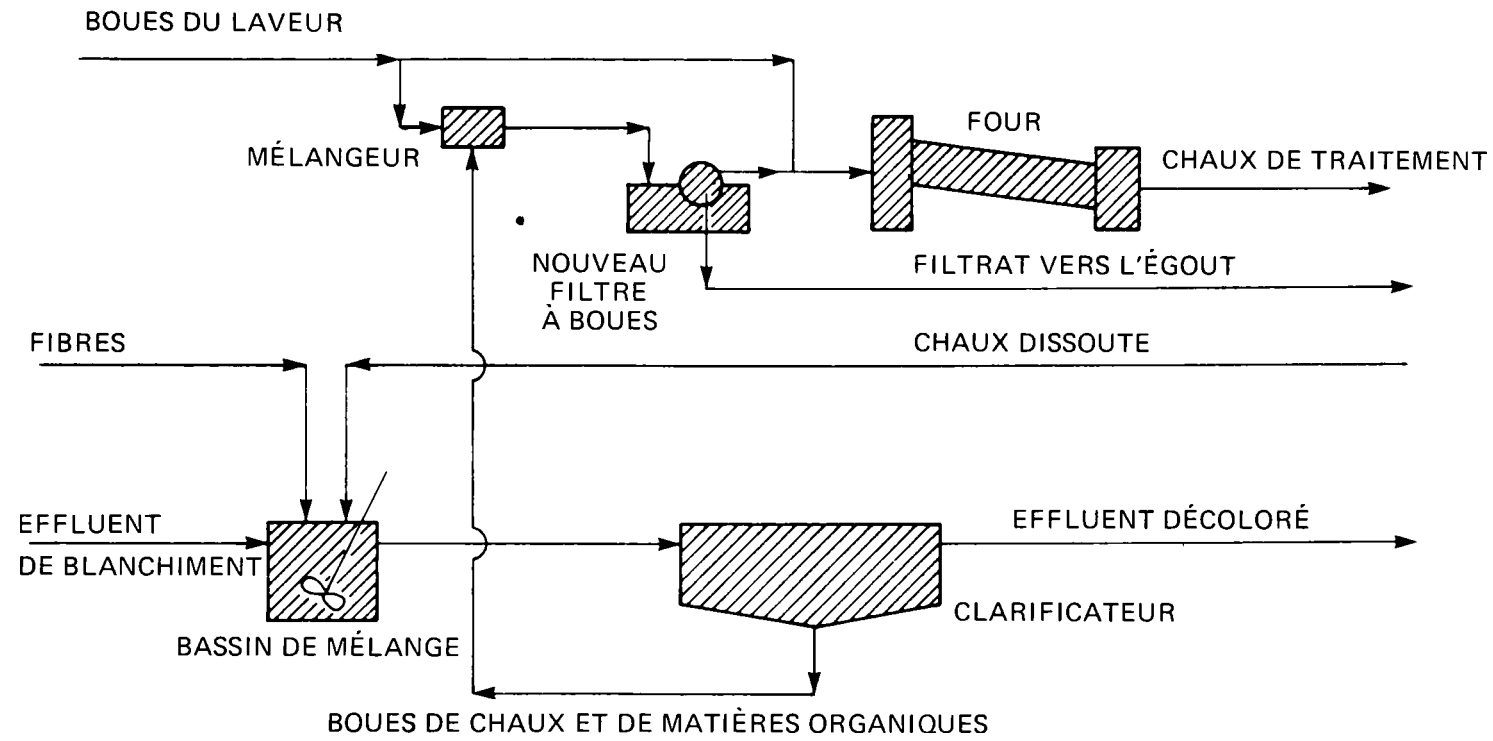


Figure 14. Procédé à utilisation minimale de chaux de la Georgia Pacific Co.
(Gould, 1973)

Cette méthode d'utilisation minimale de chaux repose sur l'addition de quantités approximativement stœchiométriques (de 2000 à 3000 p.p.m. de CaO) de chaux à l'effluent de la première étape d'extraction caustique du blanchiment. Vu les difficultés que présente l'assèchement de la boue chaux-matière organique, on a mis au point une méthode qui consiste à ajouter à la boue colorée, avant l'assèchement, de la boue de chaux provenant du clarificateur de carbonatation. À l'usine de Crossett, cette méthode a permis d'obtenir une boue mixte qui peut être solidifiée jusqu'à 50 p. 100 ou 60 p. 100 en utilisant un filtre à courroie sous des pressions de 60 lb/pi² à 70 lb/pi² (Campbell, 1974). Une autre caractéristique de ce système consiste à mélanger les fibres de l'effluent du parc à bois (figure 14) à l'effluent coloré afin d'augmenter la précipitation et l'épaississement de la boue chaux-matière organique.

Le dispositif de Crossett est suffisamment grand (3000 gal/mn) pour traiter tout l'effluent de la première étape de blanchiment, et même celui que l'on obtiendra après l'augmentation prévue de 700 tonnes par jour. On prévoit utiliser ce système pendant l'été, quand le petit cours d'eau récepteur est presque exclusivement composé de l'effluent de l'usine (Carter, 1974). D'après des données obtenues durant ces deux dernières années, ce dispositif a, en général, ramené la coloration de 12 000 unités à 4000 ou 5000 unités.

Certaines caractéristiques opérationnelles des systèmes de Crossett et de Woodland ont été identifiées par Carter (1974) et Campbell (1974) :

- a) il est important de doser le produit caustique dans l'atelier de blanchiment car le sodium présent dans le filtrat caustique nuit à la sédimentation et entrave la réaction chaux-matière organique;
- b) pour la même raison qu'en (a), il est essentiel que la boue de chaux soit complètement lavée de tout sodium résiduel avant d'être mélangée à la boue colorée; et
- c) le clarificateur primaire ne doit pas fonctionner à un taux d'élévation supérieur à 400 gal/j/pi² afin d'obtenir une bonne séparation solides-liquides.

2.2.4.3 Version de la Continental Can Co. D'après Spruill (1971 et 1973), la version de cette entreprise est basée sur de petits dosages de chaux (\approx 1000 p.p.m. de CaO) dans l'effluent total d'une usine de kraft et de S.C.S.N. Le schéma de fonctionnement du procédé tel qu'il est appliqué à l'usine de Hodge, en Louisiane, est donné à la figure 15. Ces études effectuées sur une grande échelle ont été en partie financées par une subvention de l'E.P.A., et le rapport sur le projet a été publié récemment (Spruill, 1974a).

Presque tout l'effluent de l'usine (13 millions gal/j sur 15 millions gal/j) passe dans le dispositif de décoloration. Celui-ci ramène la couleur, en moyenne, de 1200 unités à 300 ou 400 unités. Son efficacité dépend beaucoup de la production de S.C.S.N. qui est cause de 60 p. 100 de la couleur bien que ne comptant que pour 25 p. 100 de la production totale.

La boue de l'atelier de recarbonatation est retournée dans le clarificateur primaire et la boue mixte résultante est retirée afin d'être solidifiée à environ 35 p. 100 à l'aide d'une centrifugeuse à paroi pleine. Une fois asséchée, la boue est brûlée dans le four à chaux. Comme à Crossett, la boue colorée ne pénètre pas dans les dispositifs de caustification et de cuisson de la solution. Cela est sans doute la meilleure façon de procéder car on n'a rapporté aucune formation importante de mousse, contrairement à l'usine de Springhill.

La principale source de problèmes, à Hodge, semble être reliée au dispositif de recarbonatation. La décoloration dans le clarificateur primaire est généralement de 85 p. 100, mais la coloration s'accroît durant la recarbonatation, et environ 30 p. 100 ou 40 p. 100 de la couleur initiale persiste après la deuxième clarification. On étudie en ce moment divers procédés afin d'améliorer l'étape de la recarbonatation (Spruill,

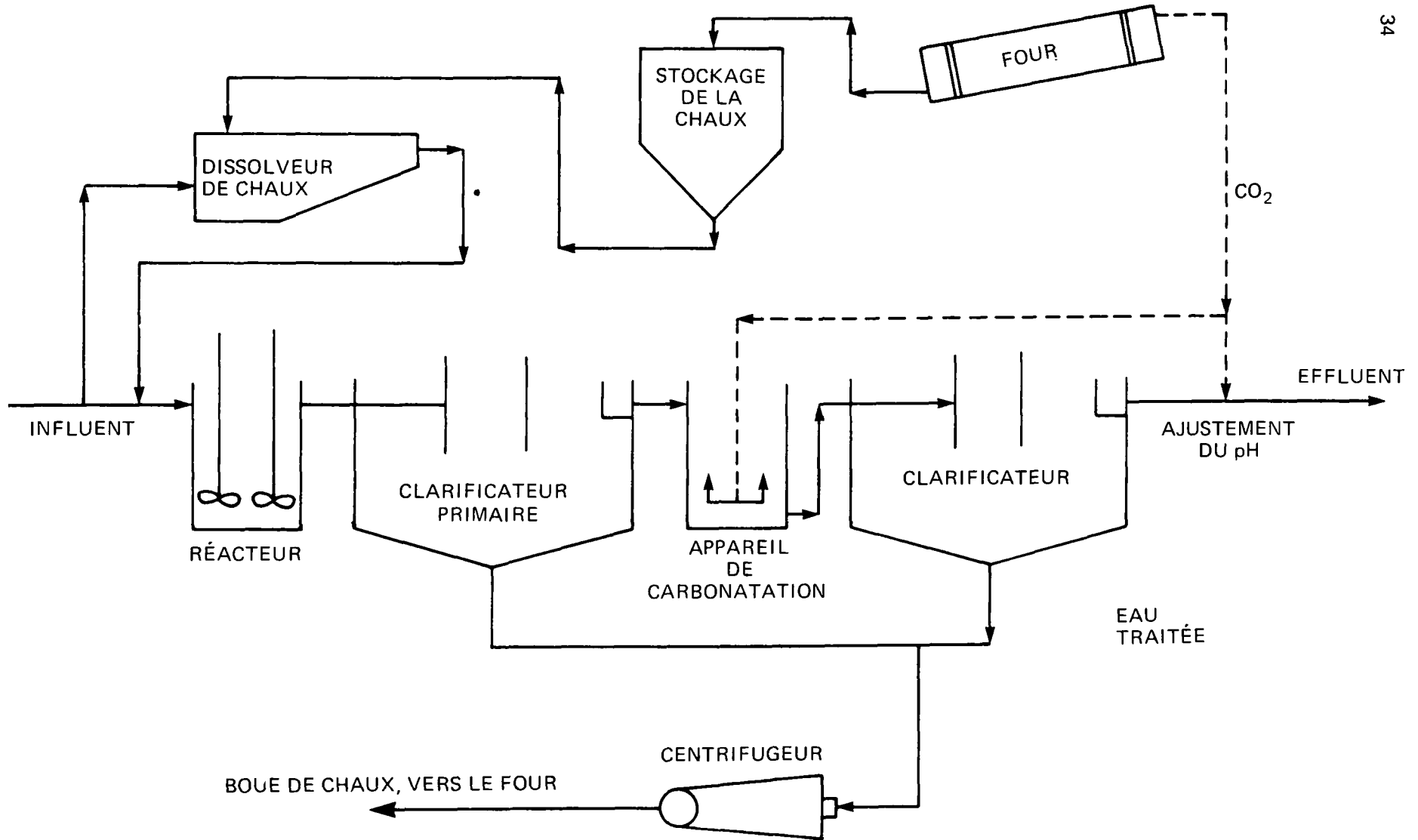


Figure 15. Procédé à utilisation minimale de chaux de la Continental Can Co., à Hodge, Louisiane (Gehm, 1973)

1974b). Spruill (1974a) a estimé que les coûts d'exploitation de ce dispositif s'élevaient à environ \$0.50 par tonne de papier. Il est important de noter ici que le procédé utilisé à Hodge s'applique à l'effluent d'une usine de pâtes et papiers non blanchis, tandis que la plupart des autres dispositifs évalués s'appliquaient à des effluents de blanchiment qui sont beaucoup plus colorés et, de par leur nature même, plus difficiles à décolorer.

2.2.4.4 Autres procédés utilisant la chaux. La Calcasieu Paper Company a récemment fait breveter une autre version du procédé à la chaux (Mailhos et Delaune, 1972) qui diffère des autres par la source de carbonate de calcium utilisée pour favoriser la sédimentation de la boue organique. Ici, le carbonate de calcium contenu dans l'eau de lavage provenant de l'écoulement inférieur du premier laveur des gaz de chaux s'est montré efficace pour décolorer l'effluent de kraft. On ne faisait que le mélanger à l'effluent et permettre la sédimentation. Ce procédé en est encore au stade expérimental, et aucun rapport sur son efficacité et les conditions d'exploitation n'est encore disponible.

Kato *et al.* ont discuté en 1973 de la mise au point des procédés à la chaux au Japon. Freyschuss a rapporté en 1974 que ces procédés étaient également évalués en laboratoire en Suède. Nayak *et al.* ont fait en 1974 l'évaluation d'une méthode de traitement de l'effluent de blanchiment concentré où la précipitation à la chaux constitue une des étapes du procédé. Elle est brièvement discutée dans le chapitre traitant des modifications apportées en usine.

2.2.5 Procédé à la chaux et au magnésium

Thompson *et al.*, en 1972, ont conçu et mis à l'essai, à l'échelle pilote et en grandeur nature, un procédé au carbonate de magnésium pour le traitement des eaux d'alimentation. Ce système s'est montré aussi efficace que celui utilisant l'alun pour l'élimination de la couleur et de la turbidité organique des eaux naturelles. Il réduit aussi de façon considérable les problèmes que cause l'élimination de la boue. La séquence opérationnelle de base du procédé au $MgCO_3$ est donnée à la figure 16. Le $Mg(HCO_3)_2$ est récupéré afin d'être recyclé, et la chaux est recalcinée pour être réutilisée. Le CO_2 provenant du four à chaux peut être utilisé pour la carbonatation des boues et de l'effluent.

Rapson *et al.* ont décrit en 1973 un procédé utilisant la chaux et l'eau de mer qui a été conçu par la Nova Scotia Research Foundation pour le traitement des effluents des usines de kraft. Dans ce procédé évalué en laboratoire, une petite quantité d'eau de mer (5 p. 100 à 10 p. 100) est mélangée à l'effluent, et le tout est aéré pour éliminer les bicarbonates et le CO_2 . On ajoute alors de la chaux en quantités de l'ordre de 250 à 1000 mg/l afin d'obtenir un précipité riche en hydroxyde de magnésium qui fait sédimenter les particules colorées et les solides en suspension. On a signalé des réductions de couleur de 80 p. 100 pour des additions de chaux d'à peine 250 mg/l. Il est prévu d'effectuer des recherches à l'échelle pilote.

La Kimberly-Clark Company a fait breveter un procédé à l'hydroxyde de magnésium qui a tout d'abord été conçu et appliqué dans leur usine de Fullerton, en Californie, et par la suite à l'usine de papier mousseline de Huntsville, en Ontario, [Lecompte (1967 et 1966), Gropp et Montgomery (1972)]. Le dispositif a été utilisé pour traiter des effluents de machines à papier à Fullerton et des effluents de machines à papier mousseline à Huntsville. Un schéma du système utilisé à Huntsville est donné à la figure 17. Le principe de fonctionnement de ce système est semblable à celui du procédé au $MgCO_3$ de Thompson *et al.* (1972). (Comparer les figures 16 et 17.)

Des évaluations d'un procédé chaux-magnésie effectuées en laboratoire par la Domtar Ltd. (Vincent, 1974) montrent que des dosages de chaux de 500 mg/l [$Ca(OH)_2$] et de 50 à 100 mg/l de MgO permettaient d'obtenir une décoloration de 90 p. 100 pour des effluents d'usine de kraft traités biologiquement. Ce système mérite sûrement d'être perfectionné car les dosages de chaux sont relativement faibles

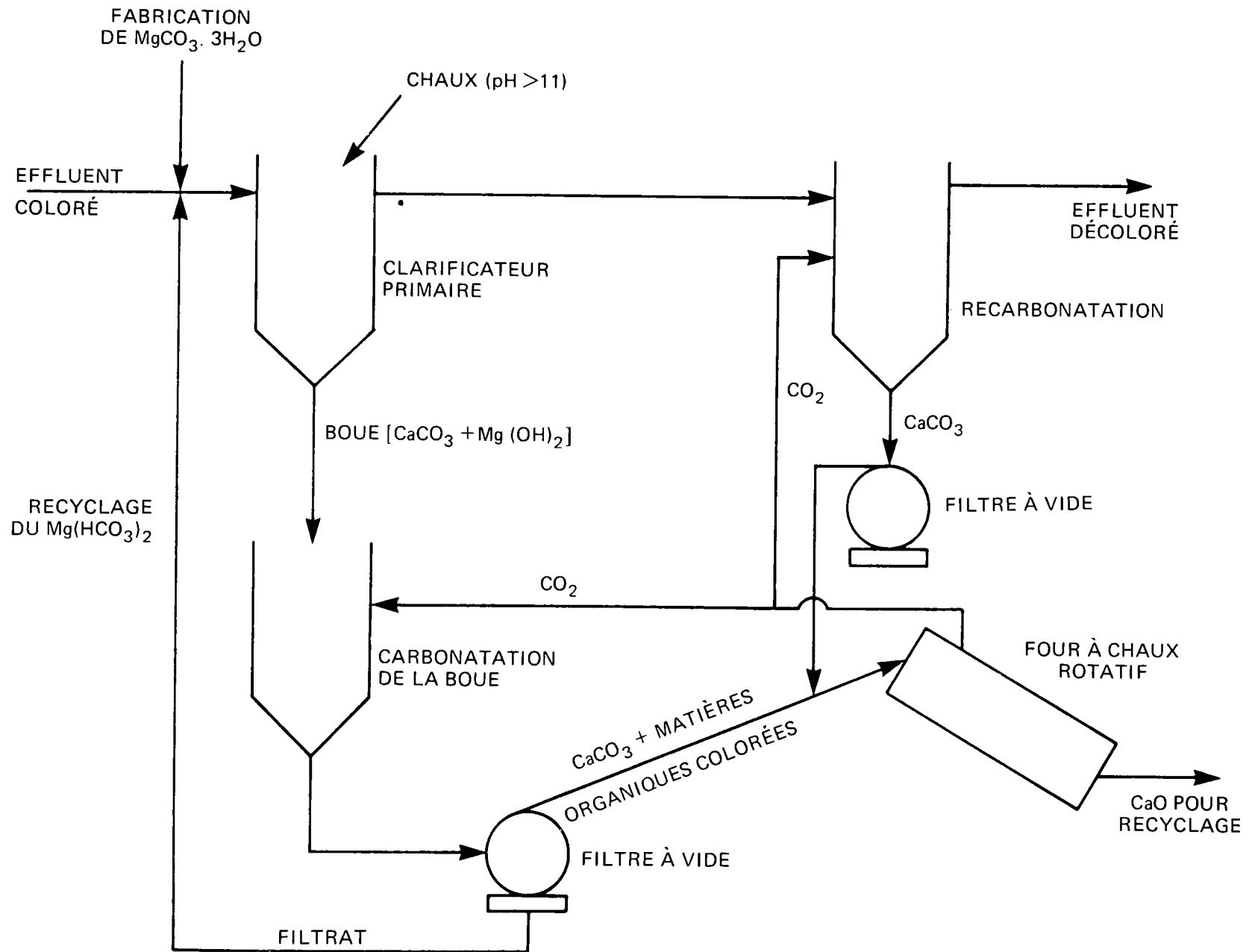


Figure 16. Procédé au carbonate de magnésium

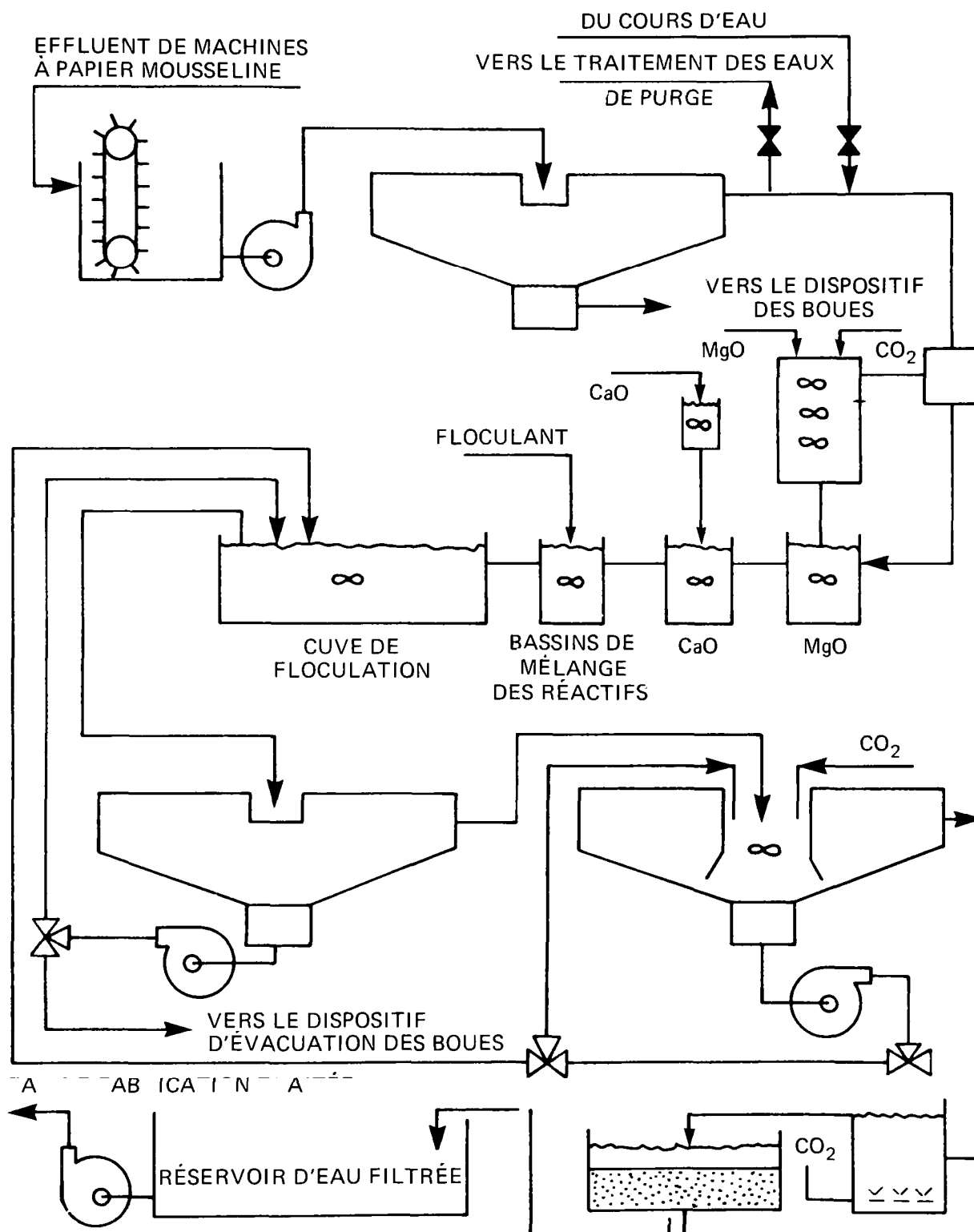


Figure 17. Procédé à l'hydroxyde de magnésium d'Huntsville
(Gropp et Montgomery, 1973)

comparativement au procédé n'utilisant que la chaux, et le magnésium peut être continuellement recyclé. Les étapes critiques de ce procédé sont : (a) la séparation du $MgCO_3$ de la boue primaire effectuée sans resolubilisation de la couleur; et (b) une bonne séparation générale du magnésium de façon à ce qu'il ne s'accumule pas lors des étapes de recalcination de la chaux et n'en affecte pas la réactivité. Le Centre technique des eaux usées prévoit effectuer des études en usines pilotes (20 gal/mn) portant sur le traitement des effluents d'usines de kraft par le procédé au $MgCO_3$.

2.3 ADSORPTION SUR CHARBON

Un grand nombre de matériaux sont adsorbants, mais c'est au charbon actif (granulé ou en poudre) qu'on a surtout recours pour l'épuration des eaux usées. Des résines poreuses conçues à l'origine pour résoudre des problèmes précis causés par des déchets industriels semblent aussi de plus en plus prometteuses. Vu son importance, on traitera du charbon actif plus loin. On a conçu deux procédés de décoloration faisant appel aux résines poreuses : (a) le procédé de Rohm et Haas qui est entièrement basé sur l'adsorption, et (b) le procédé Uddeholm-Kamyr qui fait appel à un mécanisme mixte d'échange d'ions et d'adsorption. Il sera traité plus loin sous la rubrique des procédés aux résines.

La technologie du charbon actif est bien établie tant pour les systèmes utilisant le charbon actif en poudre (C.A.P.) que pour ceux l'utilisant en grains (C.A.G.); elle a été utilisée pendant longtemps pour éliminer la couleur, les goûts et les odeurs provenant de la pollution organique des eaux d'alimentation. On a récemment évalué le charbon pour le traitement des effluents des usines de pâtes et papiers. Timpe *et al.* ont fait en 1973 une excellente étude rétrospective des divers types, propriétés, procédés et applications du charbon actif remontant jusqu'à 1970. Les recherches effectuées jusqu'à maintenant montrent que la meilleure utilisation du charbon se situerait au niveau d'une étape d'affinage succédant au traitement à la chaux, ou à l'épuration biologique, ou aux deux. On a proposé un grand nombre de procédés à étapes multiples, dont plusieurs comprennent l'adsorption sur charbon comme étape essentielle [McGlasson *et al.* (1966), Smith et Berger (1968) et Timpe *et al.* (1973)]. Un rapport détaillé de l'E.K.O.N.O. (1972a) conclut qu'un traitement en deux étapes de l'effluent total d'une usine de kraft en utilisant la chaux et ensuite le charbon actif, permettrait d'obtenir une couleur résiduelle de 50 unités et serait préférable, du point de vue économique, aux procédés faisant appel à l'épuration biologique.

Bien qu'il soit possible de traiter tout l'effluent au charbon, les plus récentes études ont porté sur l'épuration des effluents de blanchiment, plus concentrés : N.C.A.S.I. n° 273 (1974), n° 181 (1965) et n° 199 (1967). Il a été prouvé que la distribution du poids moléculaire des particules organiques colorées avait un rôle important à jouer : les molécules de faible poids moléculaire s'adsorbent plus rapidement. Étant donné que les molécules à poids moléculaire plus élevé sont éliminées durant le traitement à la chaux, il semble que le charbon serait mieux employé après un traitement de ce type afin d'éliminer les espèces de faible poids moléculaire (voir la répartition des poids moléculaires après traitement à la chaux, donnée à la figure 10). De plus, le charbon ayant de grands pores pourrait probablement adsorber des molécules de poids moléculaires plus variés. On a aussi trouvé qu'un pH faible favorisait la décoloration sur charbon actif.

Rankin et Benedek (1973a et 1973b), en utilisant l'induline comme composé modèle de la lignine, ont mis à l'essai plusieurs systèmes au C.A.P. et au C.A.G. pour l'élimination de la couleur et des C.O.T. En pratique, toute la couleur et les C.O.T. pouvaient être éliminées lors de charges de 100 mg de couleur (Pt) par gramme et de 10 mg de C.O.T. par gramme. La taille des pores du charbon, en fonction du poids moléculaire des particules colorées, a été le facteur le plus important agissant sur le taux et la capacité d'adsorption. Comme on l'a déjà vu, la plus grande partie de la couleur de l'induline était associée à une gamme de poids moléculaires moyens (les particules de poids moléculaires inférieurs à 4000 ou supérieurs à 150 000).

ayant peu d'effet). Les pores du charbon ayant un rayon de 20 Å à 150 Å causaient l'élimination des particules de poids moléculaire élevé, tandis que les pores à rayon ≤ 10 Å éliminaient surtout les plus petites particules (poids moléculaires < 4000). Le choix du charbon est donc très important.

Étant donné qu'il est plus économique de régénérer le charbon épuisé que de le remplacer, l'accent a été placé sur la mise au point d'une technique de régénération sûre et économique. Loven a fait en 1973 une rétrospective des divers procédés de régénération et a étudié, du point de vue économique, les systèmes de réactivation pour le C.A.G. et le C.A.P. Hutchins (1973) a aussi effectué des études semblables portant sur la régénération thermique du C.A.G. Un autre aspect intéressant, que l'on a récemment commencé à étudier, a trait à la production de charbons de qualité commerciale à partir des lessives usées de la fabrication de la pâte (Barclay et Prahacs, 1971 et MacDonald, 1973). Les usines dont le système de récupération est surchargé ont une raison de plus pour se tourner vers la production commerciale de charbon. Timpe et ses collaborateurs étudient en ce moment les applications possibles de la technologie du charbon à l'usine de la St. Regis Paper Company, située à Pensacola, en Floride. Des rapports traitant de l'avancement de leurs travaux devraient être publiés prochainement.

Il est certain, comme cela a été démontré dans le domaine du traitement des déchets urbains et industriels, que l'emploi du charbon actif comme partie d'un procédé de traitement à plusieurs étapes peut avoir un rôle important dans l'épuration des effluents des usines de pâtes et papiers. Son rôle prendra de l'importance à mesure que l'on mettra l'accent sur la réutilisation de l'eau à l'intérieur même de l'usine. Plusieurs recherches montrent que la qualité des effluents traités au charbon peut être suffisante pour permettre le recyclage interne.

2.4 OZONATION

L'ozone est utilisé depuis longtemps pour la désinfection de l'eau d'alimentation et a récemment été utilisé avec succès pour l'épuration d'eaux résiduaires urbaines et industrielles. La plupart des composés organiques présents dans les eaux usées, par exemple, les phénols, le benzène et ses dérivés, les amines tertiaires, les hydrocarbures chlorés, les sulfures, etc., peuvent être oxydés par l'ozone. Des études rétrospectives de la technologie de l'ozonation ont été effectuées par Evans en 1972, Daper en 1972 et Sproul en 1974.

Les matières colorées rejetées par les usines de pâtes et papiers résistent à l'oxydation biologique classique, et il est donc normal que l'on s'intéresse à l'oxydation plus puissante que permet l'ozonation. Généralement, l'ozonation, dont les effets sont semblables à ceux des oxydants puissants, modifie ou brise la structure chimique des matières responsables de la couleur, de sorte que leur spectre d'absorption de la lumière est déplacé vers les longueurs d'ondes non visibles. La demande en ozone dépend fortement de la D.B.O. ou de la D.C.O. de départ des eaux usées. L'ozonation est donc plus efficace lors de l'étape d'affinage subséquente à une épuration biologique.

Des évaluations en laboratoire portant sur la décoloration à l'ozone de certains effluents d'usines de pâtes et papiers ont été effectuées par Nebel *et al.* (1974a et 1974b) et la N.C.A.S.I., n° 269 (1974). La première étude a porté sur l'évaluation des besoins quotidiens en ozone pour traiter quatre effluents d'usine différents. Voir le tableau 4.

Un résultat typique de l'ozonation de l'effluent d'une usine de carton blanchi est donné à la figure 18. Noter le phénomène de retour de la couleur, c'est-à-dire une légère augmentation de la couleur de l'effluent après l'ozonation. Ce phénomène a aussi été observé par la N.C.A.S.I., n° 269 (1974) et Bauman et Lutz (1974). Il se limite généralement à une augmentation de la couleur inférieure à 10 p. 100.

TABLEAU 4

Quantités d'ozone nécessaires chaque jour pour traiter des effluents d'usines

(Nebel et al., 1974a et 1974b)

Usine	Type	Couleur initiale (unités A.P.H.A.)	Couleur désirée (unités A.P.H.A.)	O ₃ néces- saire (p.p.m.)	Débit de l'effluent (millions de gallons par jour)	O ₃ nécessaire par jour (livres)	Coût d'exploitation par jour* (dollars)	Investissement** (\$ X 1 000)
A	Usine de kraft intégrée	520	100	70	15	8 750	394	315
B	Usine de kraft intégrée	900	200	81	16	10 800	486	372
C	Usine de kraft et S.C.S.N. de carton blanchi	1 600	200	143	25	29 780	1 340	975
D	Usine de papier et de carton à partir de papier récupéré	170	50	29	25	605	48	95

* Coût d'exploitation pour l'ozone exclusivement.

** Investissement pour les générateurs d'ozone exclusivement.

L'ozonation a tendance à augmenter la D.B.O. de l'effluent décoloré, particulièrement s'il y a de fortes concentrations d'O₃. Ce phénomène est probablement dû à la transformation des molécules colorées en des structures plus susceptibles d'oxydation biologique; il a été noté par Nebel *et al.* (1974a et 1974b) et la N.C.A.S.I. (1974). Voir l'exemple donné à la figure 19.

Au cours des études effectuées par la N.C.A.S.I. en 1974, douze types d'effluents d'usines, comprenant des effluents totaux de blanchiment et des effluents décolorés à la chaux, ont été traités à l'ozone dans un petit ozonateur de laboratoire. Les besoins en ozone de certains effluents sont donnés au tableau 5.

D'une façon générale, l'étude de la N.C.A.S.I. a permis de conclure que pour chaque milligramme d'O₃, 15 à 50 unités de couleur étaient éliminées des effluents de blanchiment, seulement 4 ou 5 unités des effluents totaux, et moins d'une unité des effluents décolorés à la chaux.

On a effectué peu d'évaluations de procédés de décoloration par l'ozonation à l'échelle pilote ou en grandeur réelle. Les résultats d'un essai pilote effectué à l'usine de Spring Grove, en Pennsylvanie, de la P.H. Glatfelter Company ont cependant été récemment consignés par Bauman et Lutz, en 1974. Ici, l'effluent total d'une usine de kraft blanchi et de papier fin traité biologiquement (stabilisation par contact, boues activées) a été traité dans une usine pilote de 5 gal/mn composée d'une série de quatre tours de réaction. On a trouvé qu'à une concentration d'ozone de 30 p.p.m. (les dosages plus élevés n'apportaient que peu d'amélioration) la couleur de l'effluent, qui variait entre 400 et 900 unités, pouvait être réduite à 150 ou 200 unités.

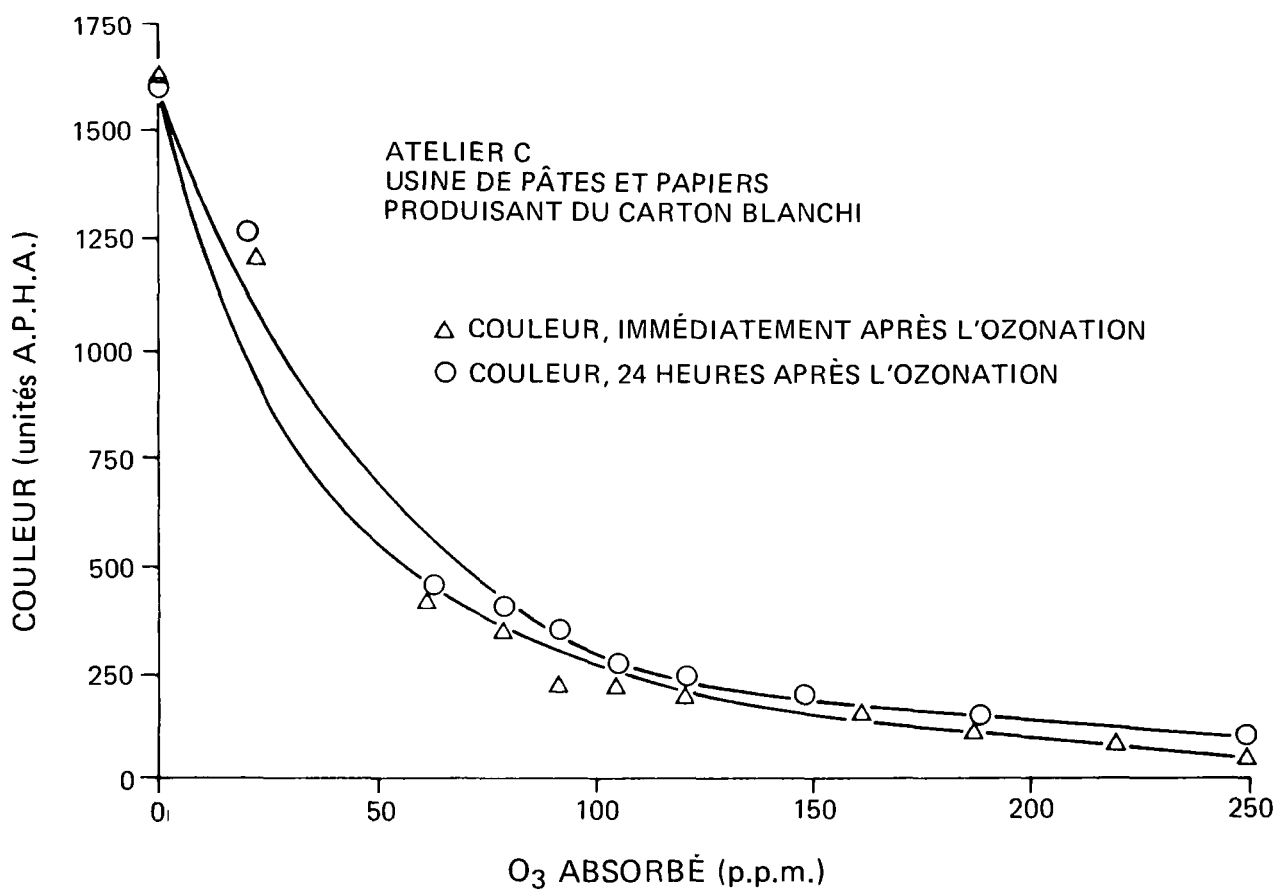


Figure 18. Décoloration par l'ozone
(Nebel et al., 1974a et 1974b)

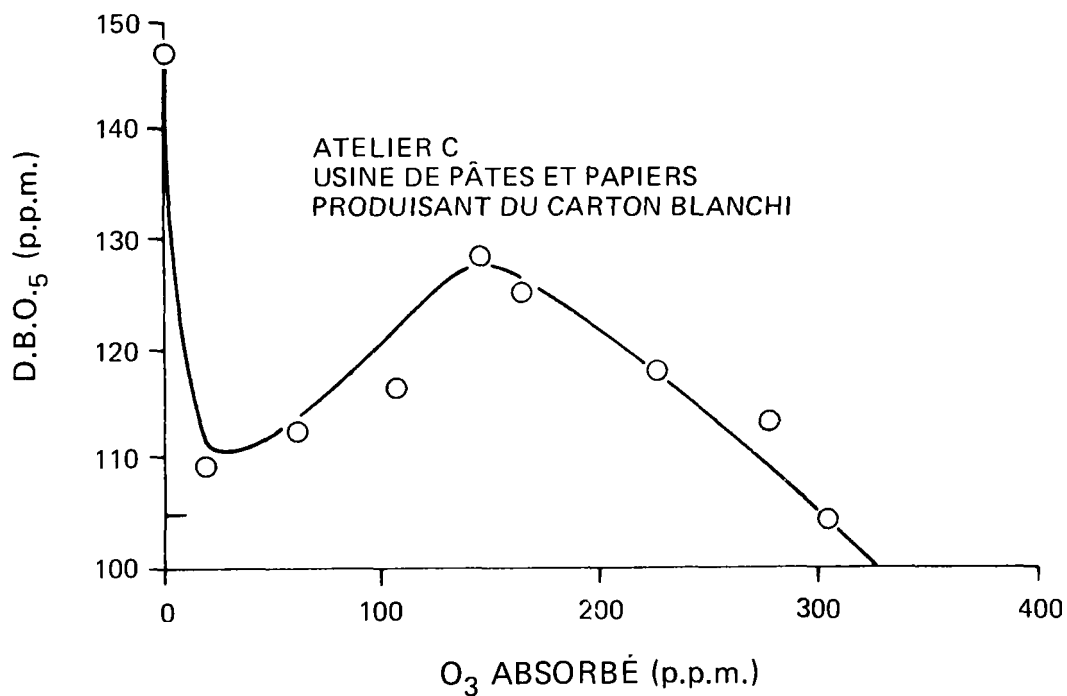


Figure 19. Réduction de la D.B.O.₅ par l'ozone
(Nebel et al., 1974a et 1974b)

Les éliminations de coliformes dépassaient 90 p. 100 et la D.B.O. moyenne passait de 10 mg/ℓ à 20 mg/ℓ. On a constaté des dépôts de CaCO₃ sur les générateurs d'ozone, mais une augmentation de la taille des pores des générateurs et le nettoyage à l'HCl ont résolu ces problèmes.

TABLEAU 5

Ozone nécessaire pour décolorer certains effluents d'usines de pâtes et papiers

(N.C.A.S.I., 1974)

Effluent	Couleur initiale (A.P.H.A.)	Ozone nécessaire à une décoloration de 75 p. 100 (milligrammes par litre)
Extrait d'effluent de blanchiment caustique de bois dur décoloré à la chaux	425	100
Effluent total d'usine de kraft ayant subi un traitement secondaire	540	85
Effluent total d'usine de S.C.S.N., base de sodium	7500	> 850

Bauman et Lutz ont dérivé en 1974 une équation de régression à partir de leurs données de laboratoire qui permet d'exprimer la décoloration en fonction du dosage en ozone, de la D.C.O., de la couleur initiale, des solides en suspension et des unités de couleur éliminées.

$$\begin{aligned} \text{Décoloration (\%)} = & 67,4 + 0,055 (\text{p.p.m. O}_3) - 0,11 (\text{p.p.m. D.C.O.}) \\ & - 0,069 (\text{unités de couleur au départ}) \\ & + 0,16 (\text{p.p.m., solides en suspension}) \\ & + 0,14 (\text{unités de couleur éliminées}) \end{aligned}$$

(1)

On a rapporté une très bonne concordance entre les résultats prévus par l'équation (1) et les données de l'usine pilote. En se basant sur les données connues, il est certain que ces procédés devront être perfectionnés [détermination des temps de contact optimaux, mise au point de bons dispositifs de transfert gaz-liquide, détermination des variables importantes du procédé, comme celles de l'équation (1)].

Il est très difficile d'estimer les coûts d'exploitation des dispositifs d'ozonation car la plus grande partie de ces coûts dépend de la méthode utilisée pour générer l'ozone. Par exemple, Nebel *et al.* (1974a et 1974b) ont signalé que la méthode la plus simple et la plus économique consistait à transformer en ozone l'oxygène d'une usine de liquéfaction, puis à la fournir aux réacteurs. L'O₂ humide provenant du réacteur pourrait être utilisé pour d'autres procédés, comme le blanchiment de la pâte à l'oxygène, ou des systèmes de traitement des boues activées faisant appel à de l'oxygène pur. Peu d'usines possèdent les installations nécessaires pour utiliser l'O₂ humide; le gaz de sortie du réacteur doit donc être recomprimé, asséché et

retourné au générateur d'ozone. Ce procédé de recyclage nécessite plus d'énergie; il est donc plus coûteux. Nebel *et al.* (1974a et 1974b) ont estimé que les coûts de l'ozonation (exploitation et amortissement du capital) d'effluents totaux d'usines de kraft ayant subi un traitement secondaire variaient entre 2.8¢ et 6.4¢ par 1000 gallons. Les coûts d'exploitation et des investissements pour quatre effluents différents sont donnés au tableau 4. Bauman et Lutz (1974) ont calculé, à partir de leurs études à l'échelle pilote, que les coûts variaient entre \$2 et \$2.75 par tonne de pâte. Des études à l'échelle pilote et des démonstrations sur une grande échelle plus nombreuses sont nécessaires si l'on veut déterminer les possibilités que réserve l'ozonation pour l'élimination de la couleur, de la D.B.O. et de la D.C.O., et également obtenir plus de données économiques valables.

2.5 PROCÉDÉS PAR SÉPARATION SUR RÉSINES ET ÉCHANGE D'IONS

Comme il l'a déjà été souligné, certaines résines conçues pour des fins spéciales se sont montrées très capables d'adsorber les matières organiques colorées présentes dans les effluents des usines de pâtes et papiers. Rebhun et Kaufman ont trouvé en 1967 que certains charbons et certaines résines étaient aussi efficaces pour décolorer les effluents traités. Sanks, en 1973, a fait une étude détaillée portant sur les échanges d'ions et en a conclu que certaines résines étaient aussi efficaces que les meilleurs charbons actifs pour décolorer les effluents de kraft blanchi. Les recherches effectuées par Ruzickova (1970), Lindgerb (1973) et d'autres sur les résines utilisées pour l'absorption et les résines échangeuses d'ions sont prometteuses, bien que, pour que le procédé soit rentable, les résines doivent être régénérées à l'aide d'effluents déjà présents dans l'usine.

Pour l'instant, seulement deux procédés ont atteint le stade de la démonstration et du développement à grande échelle; ce sont les procédés Rohm-Haas et Uddeholm-Kamyr. Ils sont traités de façon détaillée dans le chapitre suivant. Le lecteur est prié de se référer à Lynch et Mintz (1972) pour une étude détaillée des procédés faisant appel aux échanges d'ions.

2.5.1 Procédé de Rohm et Haas

Ce procédé par adsorption fait suite à des recherches intensives effectuées aux États-Unis par la Rohm-Haas Company et portant sur l'épuration des effluents d'usines de pâtes et papiers à l'aide de résines particulières. Les caractéristiques physiques et chimiques des résines macroréticulaires utilisées ont été données par Simpson (1972) et Rohm et Haas (1971). Les résultats d'études sur la décoloration et le traitement des déchets industriels sont donnés par Gulbrandson *et al.* (1973), Kunin et Dowing (1970), Rock *et al.* (1974) et Rohm et Haas (1971).

La dernière résine utilisée est connue sous le nom de Amberlite XAD-8. C'est un polymère très ramifié, hydrophile et poreux, ne contenant aucun groupe échangeur d'ions. Le mécanisme de décoloration se résume donc à un phénomène de sorption. Les résultats de certains essais effectués sur place ont été donnés par Rock *et al.* en 1974. Le schéma de ce système est donné à la figure 20. Son utilisation pour le traitement d'un effluent de blanchiment mixte (effluents des ateliers de caustification et de chloruration) a permis d'obtenir des décolorations variant entre 70 p. 100 et 95 p. 100, et des réductions moyennes de la D.B.O. de 33 p. 100 et de la D.C.O. de 43 p. 100. Il a été nécessaire de filtrer tout d'abord l'effluent de blanchiment afin d'éviter l'encrassement des colonnes de résines. La résine a été régénérée à l'aide de la lessive fraîche. On a calculé que, pour une usine produisant 700 tonnes de papier par jour, le coût d'investissement pour un système fonctionnant en grandeur réelle serait de \$1 495 000 et que les coûts d'exploitation s'élevaient à \$0.70 la tonne. Les capacités des évaporateurs devraient être augmentées de 1,3 p. 100 à 5,0 p. 100. Le fait qu'un pH faible ($\leq 2,5$) soit nécessaire pour obtenir une efficacité optimale et qu'il est possible que des chlorures s'accumulent dans le dispositif de fabrication de la pâte constituent deux désavantages possibles de ce système.

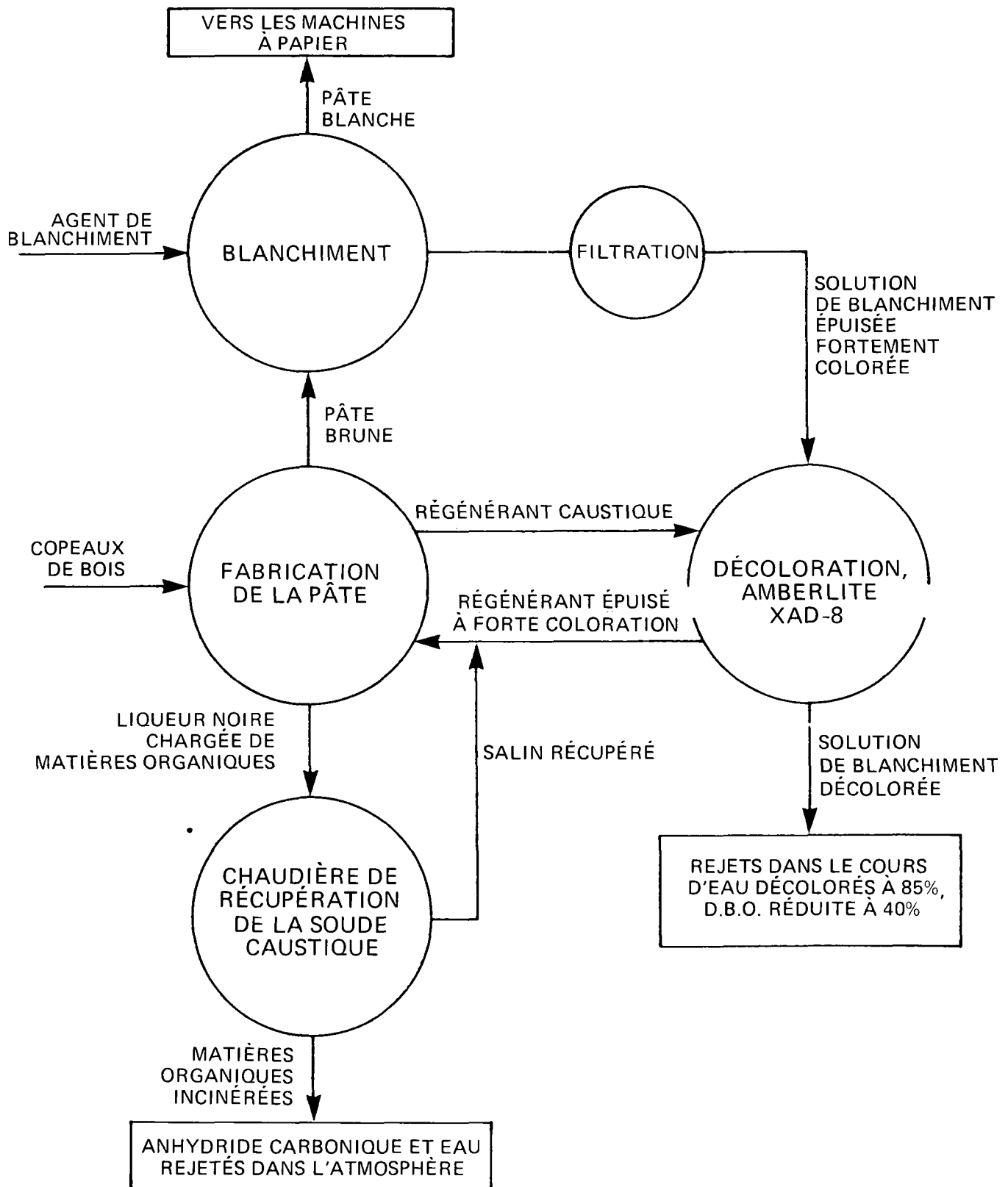


Figure 20. Procédé sur résines de Rohm et Haas
(Rock et al., 1974)

2.5.2 Procédé Uddeholm-Kamyr

Bien qu'on le nomme souvent procédé suédois par échange d'ions, le procédé de Uddeholm-Kamyr est mixte : échange ionique et adsorption. Comme avec la plupart des procédés de décoloration, on s'applique surtout à traiter l'effluent de la première extraction caustique de blanchiment. On a cependant prétendu que ce procédé pouvait s'appliquer à tout effluent coloré et qu'une décoloration à pratiquement 100 p. 100 pouvait être obtenue pour des effluents totaux d'usine.

On n'a pu trouver aucune description des caractéristiques chimiques ou physiques de la résine utilisée, mais il semble qu'elle soit d'un type anionique faible et régénérable en deux étapes [c'est-à-dire caustique (1 N à 2 N) et réactivation par H_2SO_3 ou H_2SO_4 épuisé]. La matière organique colorée de l'effluent de régénération peut être brûlée dans le four de récupération [Lindberg (1973) et Anderson *et al.* (1973)].

Le procédé Uddeholm est couramment utilisé pour traiter l'effluent de blanchiment de kraft (première extraction caustique) à l'usine de 300 tonnes par jour de la Uddeholm Company, située à Skoghall, en Suède. Le schéma de fonctionnement du procédé est donné à la figure 21. On trouvera des résultats détaillés dans la communication de Lindberg (1973). L'effluent de l'extraction caustique a une coloration initiale de 14 000 p.p.m., une D.B.O. de 800 p.p.m. et une D.C.O. de 2400 p.p.m. À un débit total équivalant jusqu'à 18 volumes moyens par lit, les décolorations variaient entre 80 p. 100 et 90 p. 100, les réductions de D.B.O. et de D.C.O. étant, respectivement, de 50 p. 100 et de 80 p. 100. Des travaux à l'échelle pilote portant sur ce procédé ont aussi été effectués à la Swedish Cellulose Company (Freyschuss, 1974). De plus, la firme Kamyr Inc., aux États-Unis, utilise en ce moment une usine mobile de 20 gal/mn pour recueillir des données opérationnelles sur ce procédé dans plusieurs usines nord-américaines (Morrin, 1974). Un système grandeur nature est aussi utilisé à l'usine de Iwanuna, au Japon, de la Daishowa Paper Company. On rapporte pour ce système une décoloration de 90 p. 100 à 95 p. 100 pour l'effluent de l'extraction caustique. Ses coûts d'exploitation ont été évalués, en se basant sur le système suédois, à \$0.90 par tonne de pâte. Les inconvénients possibles de ces systèmes sont les mêmes que ceux du procédé Rohm et Haas et comprennent l'accumulation de chlorure et la nécessité d'augmenter de 2 p. 100 à 3 p. 100 la capacité de l'évaporateur.

2.6 PROCÉDÉS DE SÉPARATION PAR ADSORPTION SUR BULLES

Les procédés de séparation par adsorption sur bulles comprennent la microflottation, la flottation de précipité, la flottation ionique, etc. La terminologie et la nomenclature anglaises ont été traitées par Karger *et al.*, en 1967, et les concepts de base des méthodes de séparation par adsorption sur bulles ont été discutés par Lemlich (1968 et 1972) et par d'autres. Ses applications au traitement des eaux usées ont été décrites dans un grand nombre de publications (par exemple, Grieves, 1965 et 1970; Grieves et Bewley, 1973; Cassell *et al.*, 1968; Herschmiller, 1972; Wood, 1974).

La tendance naturelle à mousser des eaux usées des usines de pâtes et papiers a été étudiée par Waldichuk en 1964, et il en est venu à la conclusion que le mélange des effluents acides et caustiques des étapes de blanchiment en était la cause principale. Cette capacité de mousser a naturellement dirigé l'attention sur la séparation par la mousse, basée sur l'activité superficielle naturelle de la lignine, qui porte celle-ci à migrer vers les interfaces avec l'air, permettant ainsi de la récupérer en surface de la mousse formée. Il n'est pas nécessaire d'ajouter des surfactifs. Rose et Sebald, en 1968, ont pensé que la séparation par la mousse pourrait être utilisée dans le traitement des déchets de pâtes et papiers. Cependant, lors d'une étude antérieure de la N.C.A.S.I., n° 177 (1964), on avait fait l'essai du fractionnement par la mousse, ainsi que d'autres techniques de séparation, et conclu qu'il n'était pas réalisable pour la décoloration des effluents de blanchiment de kraft. Cette conclusion est appuyée par d'autres études (Hayes et Munroe, 1973; Wilson et Wang, 1970;

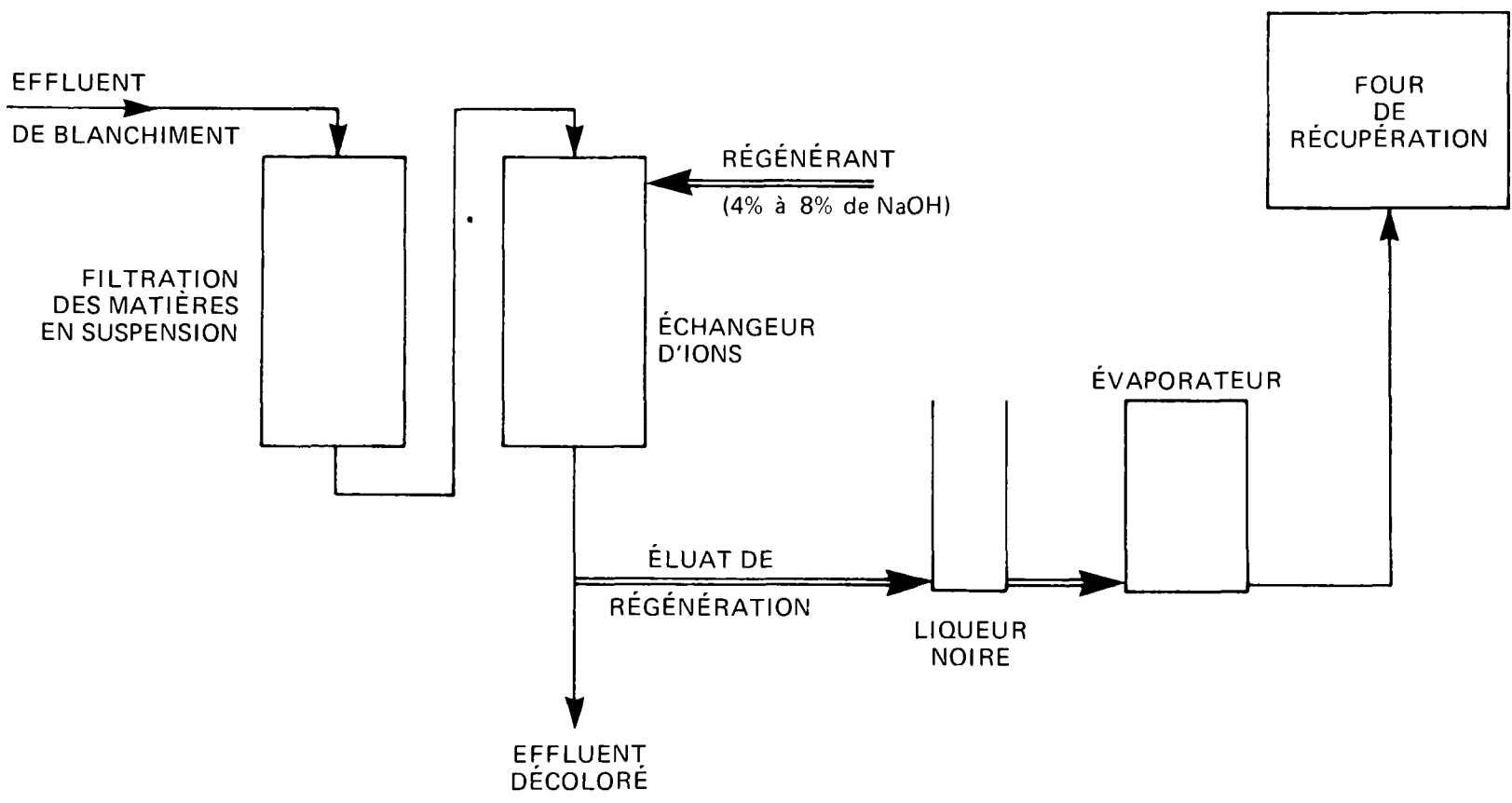


Figure 21. Procédé sur résines de Uddeholm-Kamyr
(Lindberg, 1973)

Wang *et al.*, 1974; et Ng *et al.*, 1971) mais d'autres procédés de séparation par adsorption sur bulles se sont montrés efficaces.

Hayes et Munroe ont effectué en 1973 la flottation par dispersion d'air d'un effluent total d'usine déjà coagulé à l'alun et son traitement par un polymère cationique pour obtenir une décoloration à 90 p. 100. La méthode de flottation ionique, basée sur la réaction stoechiométrique de la lignine anionique soluble avec le surfactif cationique pour former un précipité insoluble, semble encore plus prometteuse. L'application de ce procédé à la décoloration a été étudiée par Wilson et Wang (1970), et Wang *et al.* (1974), aux États-Unis, et par Envirocon Ltd. (1973), Branion *et al.* (1974), Herschmiller (en 1972) et Wood (1974), au Canada. Lors de cette dernière étude le surfactif cationique, le bromure de didodécylidiméthyl-ammonium, a été ajouté à un effluent d'usine mixte dont le pH était ajusté (3,6 à 4,6). On a effectué des études en continu et en discontinu, et les décolorations ont atteint 90 p. 100. Ce procédé comporte des produits chimiques dont les coûts sont prohibitifs et, pour être rentable, il devra absolument comprendre la récupération du surfactif, or aucun essai n'a encore été fait dans ce sens.

2.7 EXTRACTION PAR LES AMINES

Ce procédé d'extraction a été mis au point et breveté en France et peut être utilisé pour tous les effluents habituels de la fabrication de la pâte. Le procédé, quand on l'applique à une usine de kraft blanchi, comprend le mélange d'amine et d'un solvant non miscible dans l'eau à l'effluent de la première extraction caustique, acidifié à pH 3. Les amines font l'extraction des composés organiques colorés et forment un précipité hydrophobe (organophile) que l'on sépare par la suite par centrifugation. On régénère alors les amines en vue de leur réutilisation en les dissolvant dans un petit volume de solution caustique, comme la lessive blanche.

Les travaux déjà effectués en France ont été complétés par ceux d'une étude mixte de l'Institut de recherches sur les pâtes et papiers du Canada, Prahacs *et al.* (1973) et Wong *et al.* (1974). Cette étude a permis de mettre au point un meilleur mélange amines-solvant. On a trouvé qu'un mélange de Kemamine T-1902D, une amine tertiaire fabriquée à partir d'huiles de poisson et de Soltrol 170, un hydrocarbure de coupe mince surtout composé d'iso-tridécanes et d'iso-tétradécanes, était supérieur au mélange français Amberlite XAD-2/kérosène (c'est-à-dire qu'il permettait une meilleure décoloration à un coût moindre tout en ayant moins tendance à former une émulsion). La décoloration des effluents totaux variait de 50 p. 100 à 80 p. 100, les gammes de réduction de la D.B.O. et de la D.C.O. étant respectivement de 10 p. 100 à 35 p. 100 et de 30 p. 100 à 70 p. 100. Le principal inconvénient de ce procédé est relié à des problèmes de régénération; il apparaît une émulsion de «troisième phase» difficile à séparer (Wong *et al.*, 1974). Un traitement thermique effectué entre 110 °C et 120 °C semble être la méthode la plus prometteuse pour briser l'émulsion. La récupération d'amines est alors de 98 p. 100. On prévoit effectuer d'autres essais sur une plus grande échelle afin d'évaluer les pertes en amines et d'étudier certains autres points.

Une autre version de ce procédé conçue par Daas (1973) fait appel à des amines gras primaires cationiques pour précipiter les matières organiques colorées. Au début, on ajoutait les amines et les sels métalliques en tant que composants d'un système de flottation. Cette méthode s'est montrée inefficace, mais l'utilisation seule des amines à une concentration de 300 p.p.m. à pH 3 ou 4 a permis de former un précipité hydrophobe d'excellente filtrabilité. Cette méthode, utilisée pour un mélange 1 : 1 de premier extrait caustique et d'extrait de chloruration, permet une réduction de la couleur de 88 p. 100, une diminution de la D.C.O. de 67 p. 100 et une baisse de la D.B.O. de 42 p. 100. Ici aussi, il se forme une émulsion relativement stable, mais une méthode de filtration faisant appel à un agent de filtration s'est montrée prometteuse. Les recherches portant sur le recyclage des amines se poursuivent.

Les chercheurs oeuvrant dans ce domaine pensent que l'extraction aux amines peut être aussi efficace que le traitement à la chaux, à des prix comparables. De plus, cela résoudrait le problème de l'élimination des boues et la répercussion sur l'usine serait minime. On noterait cependant une plus grande charge pour les évaporateurs (de 2 p. 100 à 6 p. 100) et une augmentation de 1 p. 100 de la consommation en chaux. On devra effectuer des recherches à l'échelle pilote sur le recyclage des amines avant de pouvoir tenter toute application sur une grande échelle.

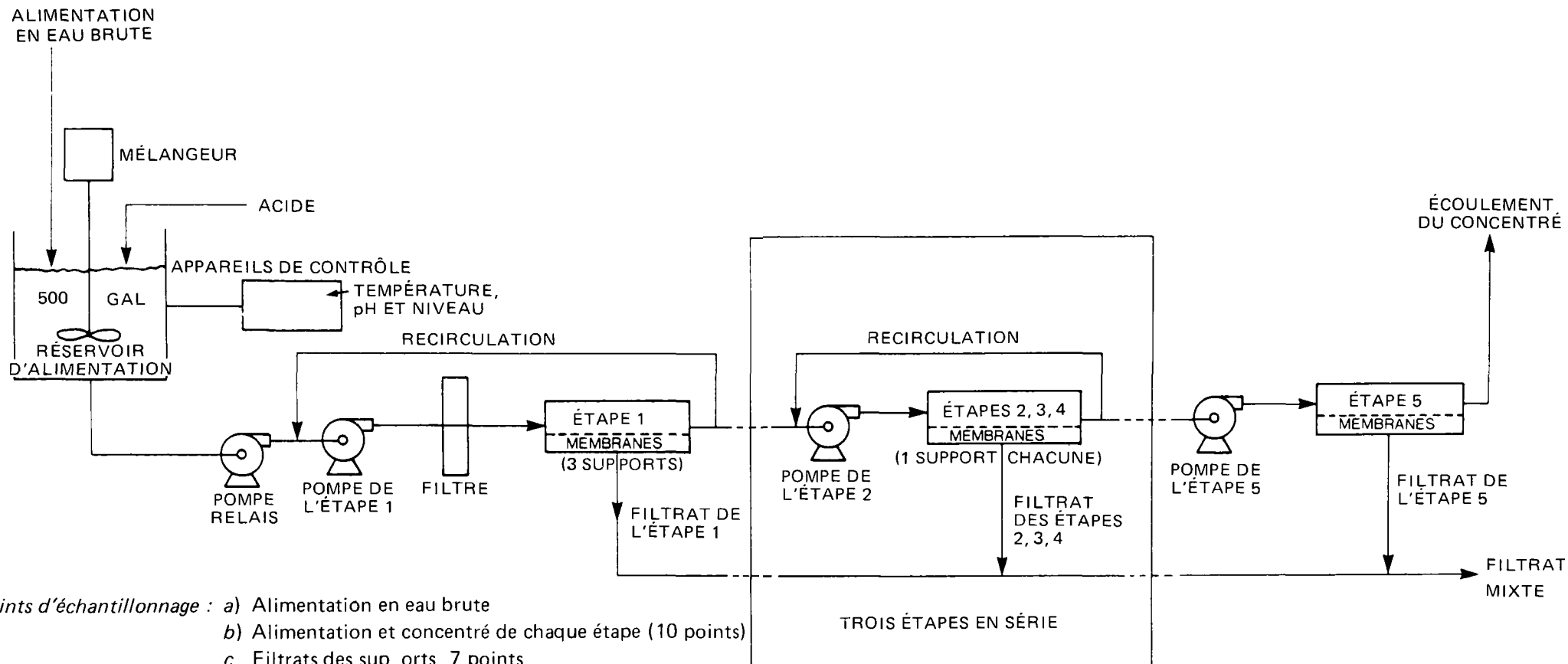
2.8 MEMBRANES FILTRANTES

Les procédés traités ici sont l'osmose inverse, la dialyse, l'électrodialyse et l'ultrafiltration. Ces différents procédés peuvent être différenciés par la perméabilité des membranes (c'est-à-dire, la taille des particules rejetées) et la force de déplacement. En dialyse et en électrodialyse, les membranes sont surtout perméables aux ions. La force nécessaire au déplacement des ions est fournie par la différence de concentration ionique de chaque côté de la membrane, dans le premier cas, et par une différence de potentiel électrique, dans le second. Pour l'ultrafiltration et l'osmose inverse (hyperfiltration), on peut fabriquer des membranes perméables à des molécules de taille spécifique. La force de déplacement est fournie par une pression externe. Les membranes d'ultrafiltration tendent à être « transparentes », elles sont utilisables à basse pression (10 lb/po² à 15 lb/po²), permettent des débits d'eau élevés, sont facilement traversées par les molécules inorganiques, mais sont très opaques aux grosses molécules. Les membranes d'osmose inverse sont « opaques » et nécessitent de fortes pressions (600 lb/po² à 1000 lb/po²) pour obtenir un bon écoulement de l'eau et un fort rejet des solutés. Des études rétrospectives sur les procédés utilisant des membranes ont été effectuées par Cruver (1973), Lynch et Mintz (1972) et Luttinger et Hocke (1974). Burns a effectué en 1973 une excellente étude sur le traitement des effluents des usines de pâtes et papiers à l'aide de membranes. On a trouvé que la dialyse ne pouvait être utilisée, mais on a découvert des applications particulières pour l'électrolyse, l'osmose inverse et l'ultrafiltration, ces deux dernières étant les plus prometteuses.

L'une des premières applications suggérées pour les membranes consistait à les utiliser pour la concentration des effluents des usines de pâtes et papiers : (a) pour la récupération des matières secondaires avant l'évaporation et la combustion, et (b) pour la réutilisation de l'eau.

Les études les plus détaillées effectuées sur le traitement de ces effluents par osmose inverse ont été décrites dans un rapport de l'E.P.A., Wiley *et al.* (1972). Leur conclusion à l'effet que « la possibilité d'utiliser l'osmose inverse pour la concentration des effluents dilués de la fabrication de la pâte et du blanchiment dépend d'améliorations visant à augmenter la durée de vie de l'appareillage afin de maintenir de forts débits et des rejets importants à des coûts d'entretien et de remplacement très bas » résume bien l'état de développement actuel de ce procédé. Cette étude n'a porté sur aucun des coûts.

L'E.P.A. a récemment apporté son aide à une étude de Champion Papers (Fremont *et al.*, 1973) visant à évaluer l'ultrafiltration comme méthode de décoloration de certains effluents d'usine de kraft. Une usine pilote de 10 000 gal/j (figure 22), procédant à cinq étapes d'ultrafiltration et une recirculation en série (membranes enroulées en spirales), a servi à la décoloration de l'effluent de la première étape de l'extraction caustique. On a obtenu une décoloration variant entre 90 p.100 à 97 p. 100. Celle-ci était fonction : (a) du poids moléculaire des particules colorées (les plus petites molécules n'étaient pas rejetées), (b) du rapport de concentration (le filtrat était plus coloré avec des rapports élevés), et (c) du type de la membrane. On a obtenu des débits de 15 gal/pi²/j à 20 gal/pi²/j dans des conditions d'exploitation optimales. Des débits inférieurs, dus à l'encrassement de la surface, à la compaction des membranes et à l'accumulation de particules



- Points d'échantillonnage :
- a) Alimentation en eau brute
 - b) Alimentation et concentré de chaque étape (10 points)
 - c) Filtrats des sup. orts .7 points.
 - d) Filtrat mixte

Figure 22. Procédé par ultrafiltration
(Fremont et al., 1973)

dans les cartouches à membranes, étaient assez courants. Si on laisse de côté les problèmes d'ordre mécanique, les principaux désavantages de l'ultrafiltration résident dans la nécessité d'effectuer un traitement préalable élaboré (neutralisation du pH, de 10 ou 12 à 7) refroidissement, de 120°F ou 135°F à 100°F; et filtration des solides en suspension). L'ultrafiltration ne déminéralise pas l'eau comme le fait l'osmose inverse; l'utilisation du filtrat est donc limitée.

On a fait une évaluation du coût total d'une installation d'ultrafiltration hypothétique de grandeur réelle. Il a été souligné que le coût serait presque proportionnel au volume traité et non à la charge de coloration. Les coûts d'exploitation et les investissements nécessaires à une installation traitant le filtrat de l'extraction caustique de bois de pin sont résumés au tableau 6. Il sera nécessaire d'effectuer d'autres études en usine pilote avant de penser à utiliser des installations en grandeur réelle.

TABLEAU 6

Estimation des coûts d'immobilisation et d'exploitation pour une installation d'ultrafiltration

(Fremont et al., 1973)

Débit	Frais d'immobilisation	Coût d'exploitation
1 million gal/j	\$ 770 000	\$0.58/t de pâte blanchie
2 millions gal/j	\$1 250 000	\$0.88/t de pâte blanchie

2.9 AUTRES PROCÉDÉS

Plusieurs autres méthodes de traitement perfectionnées ont été mises à l'essai en vue de leur application au problème de la décoloration des effluents des usines de pâtes et papiers. La plupart de ces procédés sont nouveaux ou ont été évalués à l'échelle réduite. Nous les mentionnons ici car leur perfectionnement pourrait les rendre utilisables.

2.9.1 Adsorption sur alumine activée

On a récemment mis au point, en Allemagne, un procédé qui fait appel aux capacités d'adsorption de l'alumine activée pour décolorer et éliminer les matières organiques des effluents de blanchiment. La caractéristique importante de ce système réside dans le fait que l'on a mis au point une alumine activée sous forme de granules dont la réactivité est semblable à l'alumine activée en poudre, qui subit peu de pertes par érosion et qui peut être utilisée de façon ascendante ou descendante dans des colonnes. Un schéma de fonctionnement est donné à la figure 23. On possède peu de détails sur ce système et la plupart des renseignements ont été obtenus grâce à des communications personnelles (Eberle, 1974).

Des études à l'échelle pilote sont présentement effectuées dans une usine de pâte au bisulfite, en Allemagne. Le produit, $Y-Al_2O_3$, élimine pratiquement toute la couleur. On doit utiliser 7 kg d' Al_2O_3 par mètre cube d'effluent. On a rapporté des débits variant entre 2 m³/m²/h et 10 m³/m²/h dans des colonnes à courant ascendant. Le pH optimal pour le fonctionnement des colonnes est d'environ 2,5. L' Al_2O_3 épuisé est solidifié à 70 p. 100 dans un filtre rotatif avant d'être réactivé dans un four rotatif, à 500 °C. Des résultats préliminaires indiquent que l'alumine peut être réactivée jusqu'à 90 fois sans perte importante d'activité. On ne dispose d'aucune donnée sûre pour les coûts. Ce système semble cependant très prometteur et on prévoit effectuer d'autres évaluations en Allemagne et au Canada.

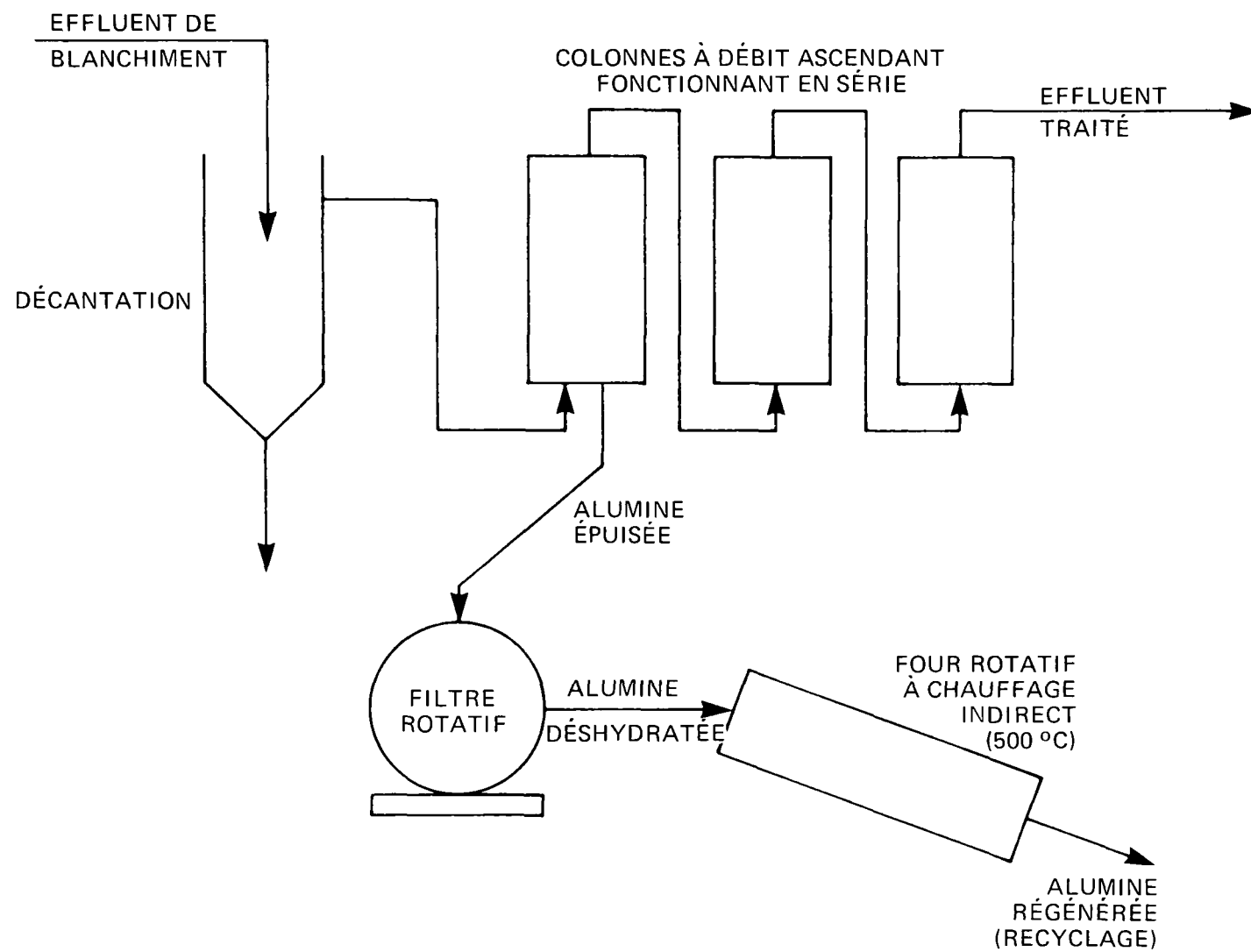


Figure 23. Procédé de décoloration à l'alumine activée en grains

2.9.2 Électrolyse

Wei et Heinke ont fait en 1974 une rétrospective des procédés d'électrolyse où ils notent les travaux de Campbell (1970) portant sur le traitement d'effluents d'usine de kraft par la dissolution électrolytique d'anodes d'aluminium pour amorcer la coagulation des particules colorées. Lors d'une étude similaire effectuée au Japon, Goto *et al.*, (1971) ont trouvé que l'on pouvait réduire de façon significative la couleur et la D.C.O. par l'électrolyse d'une anode d'aluminium accompagnée de l'addition d'ions ferriques (20 mg/l) et de permangantes (40 mg/l d' O₂). On a rapporté une décoloration totale. Mais des travaux plus récents effectués par Brecht et Dalpke (1973), tant en laboratoire qu'en usine, montrent que les effets de l'électrolyse se limitent à une réduction partielle de la D.B.O. et que la décoloration n'est pas satisfaisante.

2.9.3 Irradiation

Lenz *et al.* ont étudié en 1971 les effets de l'irradiation gamma sur les effluents de kraft et S.C.S.N. et ont trouvé que ce traitement, avec ou sans traitement additionnel par un gaz oxydant (O₂, air, chlore), détruisait complètement les particules colorées. La N.C.A.S.I. a aussi étudié le traitement par irradiation des effluents d'usines de pâtes et papiers, mais ce rapport n'a cependant pu être obtenu assez tôt pour être étudié.

2.9.4 Adsorption sur cendres volantes

Le bulletin n° 267 de la N.C.A.S.I. (1973) passe en revue certaines études portant sur l'utilisation des cendres volantes pour le traitement des eaux usées. Les cendres des bois durs sont plus efficaces que celles des bois mous pour la décoloration, car les bois durs contiennent plus d'oxyde de calcium. Il était courant d'obtenir une décoloration de 90 p. 100 de l'extrait caustique avec des dosages de cendres volantes d'environ 25 g/l et des temps de contact d'environ 5 minutes. On a obtenu des réductions de la D.B.O. et de la D.C.O. de l'ordre de 50 p. 100. Date et Kimura (1971) ont trouvé que les cendres volantes contenant du carbone et du calcium étaient pratiquement aussi efficaces que le charbon actif pour éliminer la lignine des effluents de kraft. Moehle a rapporté en 1967 un autre usage pour ces cendres; il s'agit de les utiliser comme agent d'assèchement des boues. L'utilisation de ce produit et d'autres sous-produits pour le traitement des eaux usées vaut certainement que l'on s'y intéresse.

2.9.5 Filtration par le sol

Blosser et Owens ont rapporté en 1964 que la percolation d'effluents d'usines de kraft à travers des colonnes d'argile et de sable loameux permettait une décoloration de 99 p. 100 et 65 p. 100, respectivement. Par ailleurs, la percolation de lessives au bisulfite à base de calcium et d'ammonium provoquait une augmentation de la coloration. Quant aux effluents de blanchiment de kraft (couleur = 8000 unités), les auteurs n'ont noté aucune accumulation de particules colorées dans le sol des colonnes, même après 18 semaines. Cette méthode est limitée par la charge de D.B.O. (<400 lb/j/acre) et nécessite que le pH du sol soit entre 6,5 et 9. De plus, le rapport d'adsorption du sodium des sols doit être de 8 ou moins. Wallace *et al.* ont publié en 1974 un rapport sur des études en continu visant à évaluer un système d'infiltration rapide pour la décoloration des effluents des usines de kraft. La décoloration est un des premiers objectifs de ce système; des résultats préliminaires indiquent des décolorations variant entre 20 p. 100 et 98 p. 100. Bien que le mécanisme de décoloration n'ait pas été identifié, on pense que celle-ci est fonction du temps de contact et du type de sol.

Il est donc utile de poursuivre des recherches visant à déterminer le mécanisme de décoloration et, donc, la longévité des systèmes de sols.

2.10 RÉDUCTION DE LA CHARGE DE COULEUR À L'INTÉRIEUR DE L'USINE

2.10.1 Généralités

Depuis quelque temps, une grande partie des recherches sur la décoloration ont porté sur des méthodes destinées à éliminer le problème à la source plutôt qu'à mettre en oeuvre des systèmes de traitement externes. Les publications sur les mesures permettant de réduire la charge de couleur deviennent de plus en plus importantes et ont été étudiées par plusieurs auteurs tels Warner et Miller (1963), King (1971) et Frost (1972). Gove et Gellman, dans le numéro de juin de leur revue annuelle, le *Water Pollution Control Federation Journal*, ont noté plusieurs nouveautés dans ce domaine et Gellman et Berger (1974) en ont récemment fait un bref résumé.

Bien que les conditions dans chaque usine soient uniques et nécessitent une attention particulière, on a trouvé plusieurs méthodes générales permettant de combattre la couleur à sa source. Elles vont de mesures simples relativement peu coûteuses et ne nécessitant que peu de modifications des techniques actuelles, à des changements technologiques très importants et coûteux. Nous traiterons ici de quelques-unes des études les plus récentes.

Gellman et Berger mentionnent en 1974 des résultats préliminaires de la N.C.A.S.I. qui indiquent que 33 p. 100 à 50 p. 100 de la couleur de l'effluent total d'une usine de pâte peuvent provenir de la fabrication de la pâte. Les mesures pouvant permettre de réduire cet apport sont :

- a) un lavage de la pâte plus complet,
- b) la prévention de la contamination par l'évaporateur et le recyclage de ses débordements,
- c) la rétention des déversements et des fuites de solutions de fabrication de la pâte, et
- d) la détection par instruments des pertes occasionnelles des égouts.

Le projet pour la protection de l'environnement de l'industrie suédoise des pâtes et papiers, qui a pour but de réduire la pollution par les usines de pâtes et papiers, a souligné l'importance des mesures internes, comme la réduction des rejets accidentels, l'amélioration du lavage de la pâte brune ainsi que l'utilisation de nouvelles méthodes de blanchiment en usine. Ce projet a été traité par Albertson et Bergkvist (1973), Lekander (1972) et Norrstrom (1974). Malmi, en 1972, a rapporté des tentatives similaires effectuées par l'industrie finnoise des pâtes et papiers.

Nilsson et Ahlgren (1972) ont suggéré plusieurs mesures visant à prévenir les rejets accidentels. Elles comprennent la construction de grands réservoirs de rétention, la collecte et la recirculation des fuites et des débordements, l'installation de systèmes d'alarme pour détecter les taux de rejets élevés et l'utilisation de goulots d'étranglement pour les appareils pouvant être surchargés tels les tamis et les évaporateurs. Diverses modifications aux procédés des usines de pâte kraft visant à réduire la pollution ont été discutées par l'E.K.O.N.O. (1972a et 1972b), et on a présenté des données sur les coûts et les économies qu'engendraient ces modifications. Les mesures discutées comprenaient une plus grande dilution lors du lavage, l'épuration du condensat, la collecte des déversements de produits chimiques et de fibres et l'écorçage à froid.

Nilsson et Rennerfelt (1971) ont fait une évaluation technique et économique comparative des traitements internes et externes des déchets. Ils ont trouvé que le traitement interne était de beaucoup préférable, mais que le traitement externe pouvait quand même être nécessaire. Twitchell et Edwards ont évalué en 1974 les effets de diverses modifications de procédés sur la charge de l'effluent et l'utilisation de l'eau. Plusieurs modifications internes nécessitant d'importants changements technologiques ont été étudiées en détail. Les plus importantes sont discutées plus loin.

2.10.2 Modification de la technique du blanchiment

Comme il l'a déjà été mentionné, c'est l'atelier de blanchiment, particulièrement la première extraction caustique, qui est la principale source de couleur des effluents. De nombreuses recherches sont en cours pour réduire cette couleur en modifiant l'enchaînement conventionnel des étapes de blanchiment : la série CEDED ou CEHDED, où C = chloruration, E = extraction caustique par le NaOH, D = dioxyde de chlore et H = hypochlorite (de sodium ou de calcium). Ces modifications et d'autres transformations des opérations de blanchiment sont traitées sous leur nom respectif.

2.10.2.1 Élimination de la première étape d'extraction caustique. Des publications récentes, par exemple celle de Gall et Thompson (1973), font état d'une série d'étapes antipollution présentées par Hooker Chemical sous le nom d'*antipollution sequence* (A.P.S. I). Cette méthode fait appel à l'addition successive de dioxyde de chlore et de chlore (D_c), comme elle a été décrite par Jack et Fellet (1967) et Jack et Johnson (1969), suivie par l'utilisation d'hypochlorite de sodium (H_{Na}) pour l'étape d'extraction caustique. La série des étapes de blanchiment devient alors D_c HEDED. Gall et Thompson (1973) ont affirmé que l'utilisation de la méthode A.P.S. I pouvait permettre d'obtenir une réduction de la couleur de l'effluent total variant entre 60 p. 100 et 85 p. 100 en utilisant telles quelles, ou avec de légères modifications, les installations de blanchiment. On affirme aussi que les coûts en produits chimiques demeurent les mêmes ou sont légèrement augmentés et que la qualité de la pâte n'est pas altérée. Cette compagnie poursuit ses travaux sur l'A.P.S. I et met aussi au point un système A.P.S. II dont l'objectif est d'obtenir une décoloration de 85 p. 100 à 95 p. 100 et des réductions de D.C.O. et de D.B.O. de 75 p. 100 à 85 p. 100 pour l'effluent de blanchiment. On ne possède encore aucun détail sur l'A.P.S. II, il faut espérer que des essais en usine débiteront bientôt. Le système A.P.S. I est utilisé en grandeur réelle dans au moins quatre usines, et l'on prévoit l'utiliser prochainement dans trois autres (Gall, 1974).

Au Canada, ce système a été mis à l'essai par la Weyerhaeuser Canada Ltd., à Kamloops, en Colombie-Britannique. Les résultats obtenus ont été inférieurs à ceux mentionnés dans le rapport de la Hooker, et les coûts en produits chimiques ont été considérablement plus élevés.

Il semble donc que ce procédé ne soit pas applicable partout, mais il compte parmi les procédés de décoloration à étudier.

La C.P.A.R. commandite en ce moment des travaux portant sur des séries d'étapes similaires au A.P.S. I de la Hooker et qui sont effectués à Vancouver par la MacMillan Bloedel Research Ltd. Cette société a présenté en 1973 un rapport traitant de deux séries d'étapes de blanchiment modifiées dénommées D/CHH et D/CPH et faisant appel à une étape mixte dioxyde de chlore (D) et chlore (C) suivie par une étape à l'hypochlorite de sodium (H) ou une étape au peroxyde d'hydrogène (P). Une étape conventionnelle à l'hypochlorite de calcium constitue la troisième étape dans chaque cas.

Ces séries, comparativement à la série CEH habituelle pour la pâte semi-blanchie, permettent d'obtenir, dans les meilleures conditions, des décolorations de 72 p. 100 à 86 p. 100 pour les enchaînements D/CPH et D/CHH, respectivement. Les problèmes ne sont pas complètement résolus et on effectue des travaux aux usines de Harmac et de Port Alberni de la MacMillan Bloedel Research Ltd. Les autres séries possibles étudiées par ces chercheurs pour la pâte semi-blanchie de kraft sont : HPH, HHP et HHH.

Plusieurs autres séries sont aussi étudiées à l'échelle mondiale. Par exemple, l'Institut de recherches sur les pâtes et papiers du Canada effectue à Montréal des études portant sur plusieurs autres possibilités. Des usines font aussi l'expérimentation de plusieurs méthodes. L'American Can Company à Halsey, en Oregon, travaille sur une série CHEH (Wong, 1974). Warner et Miller ont rapporté, dès 1963, l'utilisation d'une suite CHE plutôt que CEH à l'usine de la Glatfelter, à Spring Grove, en Pennsylvanie.

L'industrie des pâtes et papiers se montre très intéressée par les possibilités qu'offre cette méthode de lutte contre la pollution. Il faut espérer que la recherche se poursuivra et permettra éventuellement de diminuer la couleur et les autres contaminants provenant de l'atelier de blanchiment.

2.10.2.2 Blanchiment à l'oxygène. Une grande partie des publications traitant du blanchiment à l'oxygène se sont basées sur l'exploitation à l'échelle industrielle d'une usine à Enstra, en Afrique du Sud (Rowlandson, 1971) et sur celle d'une usine pilote à Husum, en Suède (Jamieson *et al.*, 1971). Ces deux mises en application ont aussi été traitées par Nicholls en 1973.

La série de traitements de Husum est de type OCEDED et celle de Enstra, de type AODED, où A indique un traitement préalable à l'acide sulfurique dilué. Dans chacune de ces usines le blanchiment à l'oxygène est effectué sous forte pression gazeuse.

Bien que les caractéristiques de l'effluent soient semblables à celles que l'on trouve habituellement dans des effluents de blanchiment, l'intérêt du blanchiment à l'oxygène réside dans la possibilité de remplacer les produits chimiques à base de chlore par de l'oxygène lors des premières étapes de blanchiment (Engstrom *et al.*, 1971, et Carpenter *et al.*, 1973). Les chlorures corrosifs étant pratiquement éliminés, il est alors possible de concevoir que l'effluent de l'étape d'oxygénation (contenant la plus grande partie des matières colorées et des autres contaminants) soit recyclé dans le four de récupération. Tout indique que des économies importantes de capital et de coûts d'exploitation devraient résulter de l'installation d'une étape de blanchiment à l'oxygène si l'effluent est recyclé par le système de récupération.

Croon (1972), Mizuguchi (1973), Rowlandson (1973) et Jamieson et Smedman (1973) affirment tous que le blanchiment à l'oxygène peut permettre des économies importantes en produits chimiques et réduire la D.B.O. et la couleur de l'effluent total de l'usine de 40 p. 100 à 75 p. 100 et de 70 p. 100 à 95 p. 100, respectivement, si la liqueur de l'étape de blanchiment à l'oxygène est recyclée par le four de récupération, permettant ainsi une plus grande récupération de sel et, en même temps, la destruction des matières organiques colorées.

Cependant, rien n'indique en ce moment que l'on procède au recyclage dans les quatre usines (voir tableau 7) où ce genre d'installation fonctionne en grandeur réelle. Ce procédé en est encore au stade du perfectionnement, et ses possibilités réelles sont inconnues. Kamyr Corp., Chemetics Corp. et d'autres compagnies poursuivent des recherches visant à mettre au point la technique du blanchiment à l'oxygène. Les investissements sont élevés, mais les avantages possibles sont importants.

2.10.2.3 Blanchiment par déplacement. Ce procédé, aussi appelé blanchiment dynamique, fait appel au blanchiment de la pâte en continu dans une ou deux tours plutôt qu'en plusieurs étapes. La Kamyr Corp. a mis au point un système utilisant une série chloruration (D_c) suivie par l'enchaînement EDED dans une tour. Une unité pilote a fonctionné en Finlande à environ 1000 tonnes par jour, et au moins deux systèmes de 500 tonnes/jour ont été vendus aux États-Unis (Collins, 1974).

On effectue un lavage complet à contre-courant, de sorte que la seule eau ajoutée est celle associée aux produits chimiques. Il en résulte un effluent beaucoup moins volumineux. Les autres avantages indiqués sont :

- a) une réduction du temps nécessaire au blanchiment,
- b) la possibilité d'obtenir une pâte de plus grande consistance, et
- c) des économies en produits chimiques et une réduction du coût d'investissement.

Vu la nature mécanique complexe de cet appareillage, on peut prévoir que le principal inconvénient sera lié à des problèmes d'entretien.

2.10.2.4 Conservation et réutilisation de l'eau. Plusieurs chercheurs ont proposé d'autres modifications de l'atelier de blanchiment, basées sur le concept de la réduction de la consommation en eau et sur la réutilisation des effluents pour d'autres fins.

Sans doute le plus intéressant de ces concepts est-il celui de l'usine sans effluent proposé par Rapson et Reeve dans plusieurs publications (par exemple, Rapson et Reeve, 1972; Reeve et Rapson, 1970 et 1973). D'après ces chercheurs, l'élimination des effluents de blanchiment dans les usines de kraft n'est pas seulement réalisable techniquement, mais est aussi plus économique que le traitement des effluents. Les besoins en eau douce sont réduits et le rejet de déchets dans les eaux réceptrices est complètement éliminé.

Ce résultat est obtenu par : (a) le lavage complet à contre-courant de la pâte à partir de l'atelier de blanchiment et comprenant le lavage de la pâte brune jusqu'aux évaporateurs; (b) l'utilisation de dioxyde de chlore plutôt que de chlore lors de la première étape; (c) l'élimination du chlorure de sodium sous forme cristalline par évaporation de la lessive fraîche; (d) la modification de la fabrication du chlore et du sulfate de sodium afin d'éliminer l'effluent (c'est-à-dire leur production par électrolyse à partir du chlorure de sodium récupéré); (e) l'utilisation de HCl plutôt que de H_2SO_4 pour la production de dioxyde de chlore; et (f) la réutilisation intensive des condensats d'évaporateurs.

Bien que cette méthode ne soit pas encore prouvée par application en usine, les chercheurs ont travaillé étroitement avec les firmes Erco et Envirotech afin de mettre au point un système fonctionnant en grandeur réelle. Un contrat pour démontrer ce procédé en grandeur réelle a récemment été accordé par le gouvernement canadien dans le cadre de son programme de développement de technologie antipollution (D.P.A.T.). Cette démonstration doit se faire à l'usine de Thunderbay, en Ontario, de la Great Lakes Paper Company.

Bramer (1972) a discuté des avantages de la recirculation totale de l'eau et a affirmé qu'il était techniquement possible d'éliminer complètement les effluents d'eaux usées. Cette hypothèse a aussi été étudiée par d'autres scientifiques (Brecht et Dalpke, 1972, et Jacobsen, 1971) et deviendra certainement une réalité dans l'avenir. La réutilisation et le recyclage de l'eau dans les ateliers de blanchiment (une des principales étapes de l'élimination des effluents) ont été étudiés par Histed (1972) et Histed et Nicolle (1972) à la Canadian International Paper Company, grâce à l'aide du C.P.A.R. Les études préliminaires ont montré que le lavage à contre-courant permettait de réduire considérablement les volumes d'eau et de vapeur utilisés. On a signalé une usine qui n'a utilisé que 8000 gallons d'eau par tonne de pâte comparativement à 22 000 gallons en moyenne. Cette dernière étude a montré que si l'on pratiquait une recirculation intensive pour l'étape de chloration en plus de l'écoulement à contre-courant, on pouvait alors obtenir un débit de 1600 gallons par tonne dans l'atelier de blanchiment. On a observé que la précipitation des matières colorées commençait à d'aussi faibles débits que ceux-là. Nayak *et al.* (1974) ont étudié la possibilité de décolorer ces effluents concentrés par l'addition de chaux. La gamme des volumes préférés se situait entre 1500 et 1700 gal U.S./A.D.T. pour un procédé en trois étapes comprenant : (a) la précipitation à l'acide; (b) l'addition de chaux (de 2,9 g/l à 5,1 g/l); et (c) la carbonatation. On a obtenu, dans les meilleures conditions, une décoloration de 95 p. 100 pour des effluents de blanchiment.

Une autre possibilité d'améliorer la décoloration de l'effluent a été étudiée par Burkart en 1972, et ses études en laboratoire indiquent qu'il serait possible de réutiliser la solution de l'extraction caustique à l'étape même de l'extraction. L'effluent concentré ainsi obtenu était plus facile à décolorer.

Des essais faits en usine par Yankowski en 1972 ont montré que l'on pouvait réduire l'utilisation de l'eau de 50 p. 100 en modifiant la méthode de lavage. Cet auteur donne aussi un résumé des publications

portant sur les méthodes de réduction de la consommation en eau. Nelson *et al.*, en 1972, ont aussi traité des méthodes appliquées actuellement par plusieurs usines pour réduire la consommation d'eau, soit : le lavage complet à contre-courant, la réutilisation de certains filtrats d'atelier de blanchiment et une utilisation plus judicieuse de l'eau pour les systèmes actuels.

Beaucoup de faits montrent que l'on tente vraiment de réduire la consommation en eau dans les usines chaque fois que cela est possible. Cela ne peut que favoriser la décoloration, ses coûts étant directement reliés au volume de l'effluent.

2.10.3 Modification de la technique de fabrication de la pâte

Bien que les méthodes habituelles de la fabrication de la pâte (surtout le procédé kraft) soient bien établies dans l'industrie et qu'il est peu probable qu'elles soient supprimées du jour au lendemain, il est possible que d'autres méthodes soient mises au point en vue de réduire les problèmes que cause la pollution par les composés du soufre. Certains procédés de fabrication de la pâte n'utilisant pas de produit chimique à base de soufre ont considérablement attiré l'attention ces dernières années. Parmi ceux-ci on compte le procédé dit «holopulping» et le procédé soude-oxygène, que nous discuterons ici, et les procédés à l'acide nitrique (Brink *et al.*, 1961), au phénol (Scheweers et Rechy, 1972) et à l'alcool (Kleinert, 1971).

2.10.3.1 Holopulping. Ce nouveau procédé décrit par Whitney *et al.*, en 1969, comprend la fabrication de la pâte à l'aide de dioxyde de chlore, suivie d'une extraction alcaline. Les solutions de mise en pâte et de blanchiment étant similaires, elles peuvent être directement réunies dans un circuit fermé de récupération.

Les avantages supposés comprennent : (a) un rendement en pâte de 20 p. 100 à 40 p. 100 supérieur; (b) une délignification rapide à des températures de cuisson inférieures au point d'ébullition; et (c) une pollution de l'air et de l'eau minimale associée à une meilleure récupération des produits chimiques. Cependant, le sodium et le chlore étant ici les principaux produits chimiques résiduels, il faudra sans aucun doute résoudre les problèmes que posera la corrosion. On étudie la régénération électrolytique des produits chimiques. Parmi les autres inconvénients on compte les coûts élevés en énergie et la difficulté d'obtenir un équilibre chimique lors de la récupération. On pense cependant que les avantages compensent largement les inconvénients, aussi le travail se poursuit-il dans le but de mettre au point ce procédé à l'échelle industrielle.

2.10.3.2 Procédé soude-oxygène. Ce procédé de fabrication de la pâte, qui fait appel à un alcalin doux et s'effectue sous des pressions d'oxygène assez élevées, a été mis au point pendant plusieurs années, entre autres par MacMillan and Bloedel Research Limited. Au départ on avait proposé un système à étape unique, mais celui-ci a été modifié en un système plus efficace à deux étapes. Les deux ont été revus par Cox et Worster en 1971. Worster *et al.* (1971) et Worster et Pudek (1973) ont discuté du perfectionnement et des avantages du système à deux étapes.

Lors de la première étape, le bois est cuit avec de l'alcalin pour obtenir un rendement en pâte élevé, celle-ci est alors défibrée dans un raffineur et transportée vers la deuxième étape de cuisson effectuée en présence d'alcali et d'oxygène. Étant donné que l'alcali et l'oxygène en excès ont tendance à attaquer la cellulose aussi bien que la lignine, on doit utiliser un stabilisateur, comme le carbonate de magnésium, pour la deuxième étape. La pâte ainsi obtenue est généralement comparable à la pâte kraft tout en étant moins résistante. Les principaux avantages de ce système résident dans la réduction de la pollution atmosphérique. On n'utilise pas de soufre, ainsi les gaz malodorants et les effluents liquides contenant des composés soufrés toxiques sont-ils absents. La solution épuisée peut être évaporée et incinérée de façon conventionnelle pour récupérer l'alcali.

Un autre avantage de ce procédé réside dans le fait que la pâte produite a moins besoin d'être blanchie, ce qui réduit d'autant la pollution par les effluents de blanchiment. D'après ces auteurs, les usines de kraft actuelles pourraient être converties par adjonction d'appareils, tels des raffineurs, entre les étapes de défibrage, d'un réacteur sous pression pour la deuxième étape et d'une alimentation en oxygène. On travaille à mettre ce système au point, et il semble qu'un système fonctionnant en grandeur réelle ait été conçu par M-B Research et qu'on soit en train de l'installer dans une usine.

2.11 RÉCUPÉRATION DES SOUS-PRODUITS

Lors de la fabrication de kraft, on procède généralement à l'incinération de la lignine afin de récupérer un combustible essentiel. Dans le cas de la fabrication de la pâte au bisulfite, la récupération n'est pas toujours pratiquée, car elle est fonction de la base utilisée. La récupération chimique est impossible quand on utilise du calcium, mais plusieurs usines pratiquent l'incinération quand on y utilise des bases dites solubles (sodium, magnésium et ammoniac).

Récemment, Sonoco (Rion *et al.*, 1973) et Rayonier (anon., 1972) ont, respectivement, mis au point des systèmes de récupération des lessives épuisées pour les pâtes semi-chimiques et au bisulfite. Ces techniques ne sont pas à proprement parler des techniques de décoloration, mais la décoloration est inhérente aux processus qui permettent le recyclage de déchets fortement colorés par le système de récupération. En bref, le procédé Sonoco fait appel à l'oxyde d'aluminium pour transformer en boulettes la lessive noire concentrée de S.C.S.N. avant de la brûler. Dans le procédé de Rayonier, on mélange les solutions de fabrication de la pâte à l'effluent concentré de l'extraction caustique avant l'incinération. Rayonier a conçu une installation en grandeur réelle afin de convertir une de ses usines située à Port Alice, en Colombie-Britannique.

En plus de la simple incinération de ces lessives épuisées pour leur valeur calorifique, l'utilisation de certaines parties de cette ressource renouvelable (surtout les lignines) réserve d'énormes possibilités. La disponibilité, le conditionnement et les usages de ces sous-produits organiques de la fabrication de la pâte ont été discutés de façon détaillée par Hoyt et Goheen (1971) et plusieurs autres.

Plusieurs firmes récupèrent actuellement les sous-produits utiles des lessives épuisées et réduisent par le fait même la charge de polluants déversés dans les eaux réceptrices. Par exemple, la Ontario Paper Company, à Thorold, en Ontario, utilise le traitement sur lit fluide, l'échange ionique et l'évaporation pour obtenir de l'alcool éthylique et du sulfate de sodium brut. Elle est aussi l'une des quatre usines en Amérique du Nord produisant de la vanilline. La lignine de kraft est récupérée à l'usine de la Westvaco de Charlson, en Caroline du Sud, et une autre firme, la Crown Zellerback Corporation, à Bogalusa, en Louisiane, traite la liqueur noire afin de produire du diméthyl-sulphoxyde. On récupère la térébenthine brute dans plusieurs usines, dont celle de Harmac de la MacMillan Bloedel, et dans plusieurs autres usines, dont l'usine de Hodge de la Continental Can Co., en Louisiane, on récupère la résine liquide des déchets de kraft.

La liste des usages de la lignine et d'autres sous-produits de la fabrication de la pâte est pratiquement infinie. Hoyt et Goheen ont discuté en 1971 des usages des produits de la lignine comme les boues de forage, les additifs au ciment et béton, les dispersants, les agents de meulage, les colles et les adhésifs, etc. Des brevets, comme celui portant sur un procédé de fabrication de matériaux de construction à partir de la lessive résiduaire au bisulfite traitée à la chaux (Silby, 1972), sont pris régulièrement.

À mesure que les recherches portant sur les techniques de concentration comme l'osmose inverse et l'électrodialyse progressent, l'utilisation des déchets de pâte à des fins plus profitables que la combustion

semble de plus en plus faisable. La principale difficulté consiste à découvrir des méthodes efficaces et économiques pour séparer les lessives résiduelles en fractions utilisables. Plusieurs brevets, comme celui de Brauns (1967) pour la récupération des lignosulfates, ont traité de cette question, mais il reste encore beaucoup de recherche à effectuer. Nous avons besoin pour ce faire d'une meilleure connaissance de la chimie de la lignine ainsi que d'études portant sur la nature des effluents de fabrication de la pâte et les techniques de concentration.

Chapitre 3
**INVENTAIRE DES INSTALLATIONS DE DÉCOLORATION
À L'ÉCHELLE PILOTE ET EN GRANDEUR RÉELLE**

Un inventaire des recherches effectuées en ce moment à l'échelle pilote et en grandeur réelle sur la décoloration a été effectué dans le cadre de cette étude. Cet inventaire est donné au tableau 7 et ne prétend pas être complet. En effet, on effectue beaucoup de recherches en usine, et les résultats obtenus sont malheureusement conservés pour utilisation interne. Aussi, beaucoup d'études à l'échelle pilote et certaines études en grandeur réelle ne sont jamais publiées. Il est souvent difficile d'obtenir des renseignements sur les travaux de perfectionnement effectués dans d'autres pays. Nous pensons que la liste du tableau 7 comprend la plupart des systèmes fonctionnant en grandeur réelle et certaines des plus importantes études effectuées à l'échelle pilote.

Inventaire des installations de décoloration en grandeur réelle et à l'échelle pilote

Procédé	Lieu	Remarques
Chaux - (minimum)	Georgia Pacific - Woodland, Maine	Grandeur réelle (non fonctionnelle au moment du rapport)
Chaux - (minimum)	Georgia Pacific - Crossett, Arkansas	Grandeur réelle – utilisation intermittente
Chaux - (minimum)	Interstate Paper - Riceboro, Georgie	Grandeur réelle – continue
Chaux - (minimum)	Continental Can - Hodge, Louisiane	Grandeur réelle – continue
Chaux (quantités massives)	International Paper - Springhill, Louisiane	Grandeur réelle – non opérationnelle
Chaux modifiée (boues de chaux)	“ “ “ “	“ “ “ “
Chaux	Calcasieu Paper - Elizabeth, Louisiane	Grandeur réelle - essais
Alun	Gulf State Paper - Tuscaloosa, Alabama	Grandeur réelle - étape de mise au point
Alun	Lake Baikal, U.R.S.S.	Grandeur réelle - continue
Alun	Plusieurs usines suédoises	Grandeur réelle - continue
Fer-chaux	Usine au Japon	Grandeur réelle - continue
Chaux et eau de mer	Nova Scotia Research	Échelle pilote - essais
Uddeholm-Kamyr	Daishowa Paper Co. - Iwanuma, Japon	Grandeur réelle - continue
Uddeholm-Kamyr	Uddeholm - Skoghall, Suède	Grandeur réelle - continue
Uddeholm-Kamyr	Plusieurs usines en Amérique du Nord	Usine pilote mobile
Rohm and Haas	Plusieurs usines en Amérique du Nord	Usine pilote mobile
Charbon actif	St. Regis Paper - Pensacola, Floride	Essais sur une grande échelle
Osmose inverse	Green Bay, Wisconsin	Essais sur une grande échelle
Ultrafiltration	Champion Papers - Caroline du Nord	Essais sur une grande échelle
Blanchiment à l'oxygène (Kamyr)	Enstra, Afrique du Sud	Grandeur réelle
Blanchiment à l'oxygène (chimique)	Chesapeake Corporation - West Point, Virginie	Grandeur réelle
Blanchiment à l'oxygène (chimique)	Aspa, Suède	Grandeur réelle
Blanchiment modifié	MacMillan-Bloedel - Nanaimo, C.-B.	Essais sur une grande échelle
Blanchiment modifié	Glatfelter - Spring Grove, Pa.	Modifications internes
A.P.S. 1 (Hooker)	Plusieurs usines en Amérique du Nord	Grandeur réelle dans quatre usines
Blanchiment par déplacement	Deux installations en grandeur réelle vendues aux É.-U. - Texas et Caroline du Nord	Échelle pilote en Suède et en Finlande
Récupération chimique importante	Ontario Paper - Thorold, Ontario	Production de vanilline - une des quatre usines en Amérique du Nord

Chapitre 4 DISCUSSION

4.1 IMPORTANCE DES CARACTÉRISTIQUES DES MATIÈRES COLORÉES POUR LA CONCEPTION DES INSTALLATIONS DE DÉCOLORATION

Étant donné que les effluents d'usines sont tous différents, il est peu probable qu'on puisse utiliser une méthode de traitement unique. De plus, on peut s'attendre à ce que les caractéristiques de coloration influent quelque peu sur l'efficacité de pratiquement toutes les techniques de décoloration. De façon plus détaillée, il a été prouvé que :

- a) La précipitation à la chaux n'élimine pas les molécules de faible poids moléculaire.
- b) Lors de l'adsorption sur charbon actif, les matières de faible poids moléculaire sont les plus facilement adsorbées.
- c) Les charbons actifs adsorbent des molécules de poids moléculaire différent en fonction de la structure de leurs pores (les pores dont le rayon varie entre 20 Å et 150 Å éliminent les constituants de fort poids moléculaire, tandis que les pores à rayon ≤ 10 Å éliminent surtout les espèces de faible poids moléculaire). Ces deux études prouvent qu'il est important de connaître le poids moléculaire des particules à éliminer avant de choisir un milieu d'adsorption.
- d) Les procédés utilisant des membranes éliminent plutôt les molécules colorées de poids moléculaire élevé.
- e) Bien que l'épuration biologique soit en grande partie inefficace pour la décoloration, on note une baisse du nombre de molécules colorées de faible poids moléculaire et une tendance à l'accroissement des espèces à poids moléculaire plus élevé, surtout lors des aérations de longue durée (Obiaga et Ganczarzyk, 1972). Le traitement à la chaux étant particulièrement efficace pour éliminer les molécules de poids moléculaire élevé, il semble logique de penser que tout système utilisant ces deux traitements l'un après l'autre pourrait couvrir la gamme des poids moléculaires, c'est-à-dire une épuration biologique suivie d'un traitement à la chaux. Mais quand on utilise des systèmes d'épuration biologique et à la chaux, l'ordre est inversé (comme à Riceboro et à Hodge). On n'a jamais étudié la façon d'optimiser cette combinaison, mais on devra s'y intéresser prochainement.
- f) La nature des particules colorées (leur solubilité dans les solutions alcalines) est telle qu'il est difficile de les faire adsorber par des systèmes alcalins. L'adsorption sur résine ou charbon actif est donc optimale avec un pH acide. Fuchs (1964) et d'autres ont observé que le pourcentage de décoloration augmentait à mesure que le pH décroissait.
- g) La charge négative des molécules colorées les rend susceptibles de coaguler avec les ions métalliques chargés positivement. Bien qu'une bonne partie des travaux sur la décoloration aient porté sur le traitement chimique, on s'est assez peu penché sur la détermination de la relation existant entre la mobilité des particules (potentiel zeta) et le dosage des coagulants, de façon à obtenir une décoloration optimale.

Ces points représentent certains des facteurs fondamentaux qui doivent être pris en considération lors de la conception d'un système de décoloration.

L'efficacité des méthodes variant en fonction des poids moléculaires, il est logique de penser à un système de traitement mixte permettant d'obtenir une coloration finale peu élevée (c'est-à-dire un système d'épuration biologique, chimique et par adsorption). On a montré que le traitement à la chaux était compatible avec l'adsorption ultérieure sur charbon actif (Sanks, 1973, et Kabeya *et al.*, 1973), mais ce système n'est pas encore au point. Nos connaissances actuelles de la nature de la couleur et des mécanismes de décoloration ne nous permettent pas encore de réaliser d'excellents systèmes d'épuration.

4.2 MODIFICATIONS DES USINES ET TRAITEMENT DE L'EFFLUENT

La législation antipollution, partout dans le monde, tend à devenir de plus en plus sévère. Elle touche l'industrie des pâtes et papiers en l'obligeant à utiliser des méthodes de traitement perfectionnées pour éliminer les matières organiques dissoutes résiduelles, y compris les matières colorées, des effluents d'usines. Certaines régions subissent des pénuries d'eau saisonnières ou ont d'autres problèmes d'alimentation en eau. Il est donc avantageux, et même nécessaire, de recycler l'eau utilisée chaque fois que cela est possible. Même quand l'approvisionnement en eau ne cause pas de problème, l'industrie tend généralement à utiliser moins d'eau en pratiquant le recyclage. On obtient ce résultat en limitant la consommation au maximum et en traitant l'eau utilisée afin de s'en servir dans d'autres parties de l'usine. La décoloration doit faire partie de toute modernisation et peut être effectuée, de plusieurs façons, par des modifications des processus internes ou par un traitement externe.

Il est avantageux de réduire le volume de l'effluent au maximum, car il a été prouvé que la couleur était plus efficacement éliminée quand les effluents étaient plus concentrés. Les coûts de la décoloration sont aussi plus proportionnels au volume traité qu'à la charge ou à la concentration.

La réduction à la source de la charge en matières colorées par des modifications au sein même de l'usine s'annonce très prometteuse. Ces modifications peuvent aller de mesures relativement simples et peu coûteuses, comme un meilleur lavage de la pâte et une meilleure économie interne, à des modifications techniques complexes comme l'implantation du blanchiment à l'oxygène.

La lutte antipollution et le recyclage des effluents à l'intérieur même de l'usine peuvent s'effectuer d'un grand nombre de façons, mais chaque usine représente un cas particulier. En plus d'identifier les modifications générales à apporter, il faut aussi étudier individuellement chaque usine. Cela se fait dans la plupart des cas, et des expressions comme «restreindre l'approvisionnement en eau» et «système clos» sont maintenant courantes.

Bien sûr, du point de vue de la lutte antipollution, le but ultime est d'éliminer complètement les effluents. On a prévu que cela serait obligatoire en 1985 dans certains pays, dont les États-Unis et l'Afrique du Sud. Certains chercheurs pensent que cela est possible dès maintenant, mais des essais sur une grande échelle n'ont pas encore été réalisés. Il reste beaucoup de travail à effectuer dans ce domaine, mais il apparaît clairement que la moyenne des rejets des usines de pâtes et papiers a considérablement été réduite au cours des dernières vingt années.

De toutes les modifications pouvant être effectuées à l'intérieur des usines, ce sont celles touchant l'atelier de blanchiment qui, dans l'immédiat, sont les plus prometteuses pour la réduction de la couleur. Il est possible d'éliminer l'étape de l'extraction caustique de plusieurs façons tout en n'apportant que des modifications mineures aux ateliers de blanchiment conventionnels. Le blanchiment à l'oxygène nécessite des changements plus radicaux et plus coûteux, mais comme les déchets peuvent alimenter un système de récupération chimique, le problème de leur élimination est résolu. Cela permet aussi d'économiser des produits

chimiques de valeur. D'autres méthodes nouvelles, comme le blanchiment par déplacement (*displacement bleaching*), peuvent s'avérer acceptables pour obtenir des effluents concentrés de traitement externe facile.

La récupération des débordements constitue un autre domaine important, lorsque l'on pense à la décoloration s'effectuant à l'intérieur de l'usine de pâte.

On met au point en ce moment plusieurs nouveaux procédés de fabrication de la pâte qui pourront réduire la pollution. Les procédés soude-oxygène et «holopulping» comptent parmi ceux qui seront probablement appliqués prochainement. Il est cependant probable que ces procédés ne seront que peu utilisés pendant un certain temps, car le procédé de mise en pâte kraft est bien établi en tant que procédé chimique.

Bien que les modifications internes doivent être considérées et implantées en tout premier lieu, le traitement externe pourra souvent s'avérer nécessaire. Il existe un grand nombre de méthodes de décoloration externe qui sont techniquement réalisables. Des méthodes de traitement chimique, basées sur la précipitation à l'aide de Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} ou des combinaisons de ces derniers, utilisées seules ou avec des agents de floculation, sont rendues au stade de l'application industrielle. Cela est aussi vrai de la méthode de séparation sur résine de Uddeholm-Kamyr. Le procédé sur résine de Rohm et Haas, les procédés sur membranes (ultrafiltration et osmose inverse) et l'adsorption sur charbon actif ont été essayés sur une grande échelle, tandis que certaines techniques de séparation sur mousses, ozonation et extraction par amines ont été étudiées en laboratoire. Ces procédés sont techniquement réalisables, mais leur rentabilité économique devra être déterminée à l'aide d'autres essais pilotes et en grandeur réelle. Plusieurs autres méthodes de décoloration ont été et continuent d'être étudiées. On compte parmi celles-ci le traitement par irradiation, l'adsorption sur cendres volantes et autres déchets, l'adsorption sur alumine activée, l'électrolyse, la décoloration à l'aide des sols et l'épuration biologique. Les études préliminaires montrent qu'il vaut la peine d'effectuer d'autres travaux portant sur ces méthodes.

Bien que ses progrès soient rapides, la technologie de la décoloration en est cependant encore à ses débuts. Il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine du traitement des eaux. Un grand nombre de méthodes sont efficaces, mais vu la grande diversité des effluents de cette industrie, il est peu probable qu'il y ait une méthode universelle qui convienne. Les recherches se poursuivent donc afin de trouver plusieurs modes de traitement efficaces.

•

RÉFÉRENCES

1. Anderson, G., B. Broddevall et S. Lindberg, *Colour Removal from Effluents in Forest Industries by Ion Exchange*, document présenté à la 59^e assemblée annuelle de la section technique de l'Association canadienne des pâtes et papiers (janv. 1973).
2. Anderson, R.E. et J. Ganczarzyk, *Biological Removal of Lignin from Kraft Mill Effluents. 1. Preliminary Studies*, Dép. du génie civil, Université de Toronto, publication n^o 71-604 (1971).
3. Anon., "New High in Pulp Waste Cleanup", *Environment*, vol. 103, n^o 8, pp. 77-78, Chemical Week (août 1968).
4. Anon., "Coagulant Aids for Water Treatment", *J. A.W.W.A.*, pp. 388-389 (juin 1971).
5. Anon., "Less Water Pollution and Lower Costs Offered by O₂ Bleaching", *Paper Trade Journal*, pp. 36-37 (mars 1971).
6. Anon., "Rayonier Makes Major Breakthrough in Sulfite Pollution Control", *Paper Trade Journal*, pp. 50-51 (mai 1972).
7. Anon., *Report of Pulp and Paper Pollution Abatement Mission to the U.S.S.R.*, rapport EPS 3-WP-73-3, Direction générale de la lutte contre la pollution des eaux, Environnement Canada (mai 1973).
8. Anon., "Colour Removal from Kraft Pulping Effluent by Lime Addition", *Industrial Water Engineering*, p. 4 (janv./fév. 1974).
9. Albertson, U. et S. Bergkvist, "Environmental Protection Techniques to be Applied in a Bleached Kraft Pulp Mill in Sweden", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n^o 12, pp. 135-138 (déc. 1973).
10. A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 13^e édition, pp. 160-162 et pp. 391-397 (1971).
11. A.W.W.A. Joint Report, "Coagulation and Colour Problems", *J. A.W.W.A.*, vol. 62, n^o 5, pp. 311-314 (mai 1970).
12. Bailey, C.W. et C.W. Dence, "Characterization of Kraft Bleach Plant Effluent", *T.A.P.P.I.*, vol. 52, n^o 3, p. 491 (1969).
13. Barclay, H.G. et S. Prahacs, "A New Process for the Production of Activated Carbon from Spent Pulping Liquors", *Pulp & Paper Magazine of Canada*, vol. 72, n^o 2, pp. 51-64 (fév. 1971).
14. Basu, A.K., "A New Method for the Treatment of Paper Pulp Mill Effluents Employing Electricity", *Indian J. Technol.*, vol. 1, pp. 365-366 (sept. 1963).
15. Bauman, H.D. et L.R. Lutz, *Ozonation of a Kraft Mill Effluent*, T.A.P.P.I. Env. Conf. (1974).
16. Bebin, J., P. Boulenger et J.C. Bourdelot, "Colour Removal from Bleached Kraft-Pulp Wastewaters", *Advances in Water Pollution Research*, 6^e conférence internationale, pp. 595-606 (1971).

17. Beckhaus, H., "Observations on the Flocculating Agent Ferri-FLOC in the Purification of the Wastewater of a High-Grade Paper Mill", traduit de *Wochenblatt für Papierfabrikation*, n° 8, pp. 291–297 (1969).
18. Beder, H. et W.J. Gillespie, "Removal of Solutes from Mill Effluents by Reverse Osmosis", *T.A.P.P.I.*, vol. 53, n° 5, pp. 883–887 (mai 1970).
19. Bennett, D.J., C.W. Dence, F.L. Kung, P. Luner et M. Ota, "The Mechanism of Color Removal in the Treatment of Spent Bleaching Liquors with Lime", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 12 (déc. 1971).
20. Betts, J.L., D.E. Routledge, R.J. Paradis et K. Patrick, "The Fraser Process for Chemical Treatment of Kraft Mill Effluent", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 72, n° 6, pp. 61–67 (juin 1971).
21. B.C. Research, *Survey of Colour Discharges in Various Pulp Mills in British Columbia*, préparé pour Water Resources Branch of Department of Lands, Forests and Water Resources, Victoria, C.-B. (fév. 1973).
22. Black, A.P. et R.F. Christman, "Characteristics of Coloured Surface Waters", *J. A.W.W.A.*, pp. 753–770 (juin 1963).
23. Blosser, R.O. et E.L. Owens, "Irrigation and Land Disposal of Pulp Mill Effluents", *Water and Sewage Works*, vol. 11, p. 424 (1964).
24. Bodenheimer, V. et J.H. Smith, "Principles of Pulp Bleaching", *Southern Pulp and Paper Manufacturer*, vol. 29, n° 2, pp. 48–71 (fév. 1966).
25. Bouveng, H.O. et K. Lundstedt, "Potable Water from Surface Waters Effected by Pulp Mills Effluents. Part 1 : Sulfate Mill Effluents", *Svensk Papperstidning*, vol. 69, pp. 526–533 (août 1966).
26. Bouveng, H.O. et K. Lundstedt, "Potable Water from Surface Waters Effected by Pulp Mill Effluents. Part 2 : Sulfite Spent Liquor", *Svensk Papperstidning*, vol. 71, pp. 405–410 (mai 1968).
27. Bouveng, H.O. et P. Solyom, "Long Term Stability of Waste Lignins in Aquatic Systems", *Svensk Papperstidning*, vol. 76, n° 1, pp. 26–29 (1973).
28. Bramer, H.C., "Benefits of Closed-Cycle Water Use", *Industrial Water Engineering*, pp. 12–14 (juil. 1972).
29. Branion, R.M.R., A.H. Wood et D.W. Herschmiller, *Color Removal from Kraft Mill Effluents Using a Coagulation-Flotation Process*, présenté à l'assemblée de 1974 des agences de l'Ouest et du Pacifique du C.P.P.A., à Jasper, Alberta (avril 1974).
30. Brauns, F.E., *Recovery of Lignosulfonates*, U.S. Patent Office (janv. 1967).
31. Brecht, W. et A.L. Dalpke, "Closed Water Circulation in Waste Paper Processing Paper Manufacture", *Wochenbl. Papierfabr.* (allemand), vol. 100, n° 16, p. 579 (1972).
32. Brecht, W. et H.L. Dalpke, *Electrolysis as a Treatment Method for Effluents of the Pulp and Paper Industry*, document allemand, n° 27, p. 165 (1973).
33. Brink, D.L., "Pulping Process Studies, 1. Aspects of an Integrated Nitric Acid Pulping Process", *T.A.P.P.I.*, vol. 44, n° 4, pp. 256–262 (1961).

34. Brink, D.L., J. Vlamis et M.M. Merriman, "Pulping Process Studies, II. The Two-Stage Nitric Acid : Ammonium Hydroxide Process, and Evaluation of Effluents as Fertilizers", *T.A.P.P.I.*, vol. 44, n° 4, pp. 263–270 (1961).
35. Britt, K.W., éditeur, *Handbook of Pulp and Paper Technology*, Van Norstrand Reinhold Co., New York (1970).
36. Bruley, A.J., *Techniques de base de l'industrie des pâtes et papiers et méthodes de réduction de ses déchets*, Direction générale de la lutte contre la pollution des eaux, rapport EPS 6–WP–74–3F, Environnement Canada (août 1974).
37. Burkart, L.F., "Recycling Caustic Stage Extraction Water in Bleaching", *Paper Trade Journal*, vol. 156, n° 36, p. 33 (1972).
38. Burns, C.M., *Review of Membrane Processing of Pulp Mill Effluents*, Waterloo Research Institute Project 2062, soumis au Comité de recherche sur la dépollution, ministère de l'Environnement, projet 124, contrat n° 47 (mars 1973).
39. Campbell, H.J. Jr., *Electrically Induced Coagulation of Lignin from Kraft Mill Wastewaters*, Proc. 25th Industrial Waste Conference, Purdue University, Ind. Est. Ser., 137, 203 (1970).
40. Campbell, P., *Georgia Pacific Corporation*, Crossett, Ark., document personnel (juil. 1974).
41. Carter, J., *Georgia Pacific Corporation*, Crossett, Ark., document personnel (juil. 1974).
42. Carpenter, W.L., W.T. Mckean, H.F. Berger et I. Gellman, *A Comparison of Effluent Characteristics from Conventional and Oxygen Bleaching Sequences – Results of a Laboratory Study*, 1973 International Pulp Bleaching Conference, C.P.P.A. and T.A.P.P.I., pp. 13–19 (juin 1973).
43. Casey, J.P., *Pulp and Paper, vol. 1 : Pulping and Paper Making*, Interscience, New York (1952).
44. Cassell, E.A., A.J. Rubin, H.B. Lafeuier et E. Matuevic, *Removal of Organic Colloids by Microflotation*, 23rd Purdue Industrial Waste Conference (1968).
45. Chen, H.T., *Evaluation of Four Biological Systems on Integrated Paper Mill Effluent*, Proceedings 1974 T.A.P.P.I. Environmental Conference (avril 1974).
46. Clarke, J. et M.W. Davis Jr., "Colour Removal from Kraft Mill Bleachery Waste of the Chlorination Stage", *T.A.P.P.I.*, vol. 52, n° 10, pp. 1923–1927 (oct. 1969).
47. Collins, J.W., A.A. Webb, H.P. Didwania et B.F. Lueck, "Components of Wood Pulp Bleach Effluents", *Environmental Science and Technology*, vol. 3, n° 4, pp. 372–377 (avril 1969).
48. Collins, J.W., A.A. Webb et L.A. Boggs, "Characterization of Lignin and Carbohydrates Residues Found in Bleach Effluents", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 1, pp. 105–110 (janv. 1971).
49. Collins, R., *Kamyr Corporation*, Glen Falls, New York, document personnel (août 1974).
50. Cox, L.A. et H.E. Worster, "An Assessment of Some Sulfur Free Chemical Pulping Process", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 11, pp. 1890–1892 (nov. 1971).
51. Croon, I., "Development Inspired by Pollution Abatement in the Pulp and Paper Industry", *Kem. Teollisuus (Fin)*, n° 29, p. 711 (1972).
52. Cruver, J.E., "Reverse Osmosis – Where it Stands Today", *Water and Sewage Works*, pp. 74–78 (oct. 1973).

53. Das, B.S., "Tetrachloro-o-benzoquinone as a Component in Bleached Kraft Chlorination Effluent Toxic to Young Salmon", *Jour. Fisheries Res. Board Canada*, vol. 26, n° 11 (1969).
54. Das, B.C., *Precipitation-Flotation Method of Treating Pulp Mill Effluents*, ORF 73-6, C.P.A.R. Project No. 184 (oct. 1973).
55. Davis, C.L. Jr., *Lime Precipitation for Color Removal in Tertiary Treatment of Kraft Mill Effluent at the Interstate Paper Corporation, Riceboro, Georgia*, A.I.Ch.E. Symposium Series, vol. 67, n° 197, pp. 458-465 (1971).
56. Day, R.F., "Organic Polymers in Industrial Waste Treatment", *Ind. Water Eng.*, pp. 21-23 (juil. 1965).
57. Diaper, E.W.J., "Ozone - Practical Aspects of its Generation and Use, Part 2. Use", *Chemtech*, pp. 498-504 (août 1972).
58. Diaper, E.W.J., "Ozone - Practical Aspects of its Generation and Use, Part 1. Generation", *Chemtech*, pp. 368-375 (juin 1972).
59. Eberle, S.H., «Universität und Kernforschungszentrum, Karlsruhe Institute für Radiochemie, Bereich Wasserchemie», document personnel (sept. 1974).
60. Edde, H., *A Manual of Practice for Biological Waste Treatment in the Pulp and Paper Industry*, Tech. Bull. No. 214, National Council of the Pulp and Paper Ind. for Air and Stream Improvement, New York, N.Y. (1968).
61. EKONO Consultant Co., *Study of Pulp & Paper Industry's Effluent Treatment*, F.A.O. Advisory Committee on Pulp & Paper, 13th Session, Rome, pp. 15-16 (mai 1972a).
62. EKONO Consultant Co., "Pollution Reduction by Internal Measures at Bleached Kraft Mills", *Paper Trade Journal*, pp. 42-45 (oct. 1972b).
63. Engstrom, H.E., L. Invas et P. Petterson, "Advances in Oxygen Bleaching. II. The Oxygen Bleaching Stage Mechanical System", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 11, pp. 1899-1902 (nov. 1971).
64. Envirocon Ltd., *Ion Flotation for Colour Removal from Kraft Mill Effluents*, C.P.A.R. Project No. 93-1 (mars 1973).
65. E.P.A., *Color Removal from Kraft Pulping Effluent by Lime Addition*, E.P.A. Technology Transfer Capsule Report (1974).
66. Evans, J.C.W., "Industries Numerous Effluent Technical Problems Examined", *Paper Trade Journal*, pp. 30-31 (juil. 1972).
67. Falkehag, S.I., J. Marton et E. Adler, "Chromophores in Kraft Lignin IV", *Lignin Structures and Reactions*, Advances in Chemistry Series, n° 59, pp. 75-89, édité par J. Marton, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1966).
68. Fremont, H.A., D.C. Tate et R.L. Goldsmith, *Colour Removal from Kraft Mill Effluents by Ultrafiltration*, Env. Prot. Tech. Ser., EPA - 660/2-73-019 (déc. 1973).
69. Freyschuss, S., Swedish Water and Air Pollution Research Laboratory, Box 560F, S-114, 86, Stockholm, Suède, document personnel (1974).
70. Frost, T.R., "What is Expected in In-Plant Control and Waste Treatment in the Future?", *T.A.P.P.I.*, vol. 55, n° 8, pp. 1195-1197 (août 1972).

71. Fulton, G.P., "Disposal of Wastewater from Water Filtration Plants", *J. A.W.W.A.*, n° 61, p. 322 (juil. 1969).
72. Fulton, G.P., "Recover Alum to Reduce Waste Disposal Costs", *J. A.W.W.A. Research*, pp. 312–318 (mai 1974).
73. Fuchs, R.E., "Decolourization of Pulp Mill Bleaching Effluents Using Activated Carbon", thèse de doctorat, Louisiana State University (1964).
74. Fuller, R.R., "New Concepts Toward Effluent Treatment", *Southern Pulp & Paper Manufacturer*, vol. 35, n° 11 (nov. 1969).
75. Fuller, R.R., "Possibility of Eliminating Effluents – A Study of the Problem", *Paper Trade Journal*, pp. 77–78 (juin 1970).
76. Fuller, R.R., "Colour Removal from Kraft Effluents", *Southern Pulp & Paper Manufacturer*, vol. 34, n° 9, pp. 32–35 (sept. 1971).
77. Fuller, R.R., *Effluent Treatment Processes*, U.S. Patent Office, pat. n° 3 740 363 (juin 1973).
78. Gall, R.J. et R.H. Thompson, "The Anti-Pollution Sequence – A New Route to Reduce Pollutants in Bleach Plant Effluent", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n° 11, pp. 72–76 (nov. 1973).
79. Gall, R.J., Hooker Chemical Company, Niagara Falls, New York, document personnel (août 1974).
80. Gallay, W., *In-Depth Assessment of the Present Status of the Problems of Pollution Abatement in the Pulp and Paper Industry*, rapport au C.P.A.R. (mai 1973).
81. Ganczarczyk, J., "Decomposition of Lignin Compounds during Biological Treatment in Pulp Mill Effluents", *Verh. Intl. Ver. Limnol.* (Ger.), n° 16, p. 926 (1966).
82. Ganczarczyk, J., "Performance Studies of the Unbleached Kraft Pulp Mill Effluent Treatment Plant in Ostroleka", *Water Res.* (G.B.), n° 3, p. 519 (1969).
83. Ganczarczyk, J., "Fate of Lignin in Kraft Effluent Treatment", *Journal W.P.C.F.*, vol. 45, n° 9, pp. 1898–1907 (sept. 1973).
84. Ganczarczyk, J. et T. Obiaga, "Mechanism of Lignin Removal in Activated Sludge Treatment of Pulp Mill Effluents", Université de Toronto, *Civ. Eng. Publ.*, 74–08 (avril 1974).
85. Gehm, H., *State-of-the-Art Review of Pulp and Paper Waste Treatment*, Environmental Protection Technology Series, EPA–R2–73–184 (avril 1973).
86. Gellman, I. et H. Berger, "Current Status of the Effluent Decolorization Problem", présenté à l'assemblée annuelle de la T.A.P.P.I. (1974). Également, *T.A.P.P.I.*, vol. 57, n° 9, pp. 69–73 (sept. 1974).
87. Gierer, J., I. Pettersson, L.A. Smedman et I. Wennberg, "The Reactions of Lignin During Sulphate Pulping", *Acta Chemica Scandinavica*, n° 27, pp. 2083–2095 (1973).
88. Gierer, J., "The Reactions of Lignin During Pulping", *Svensk Papperstidning*, vol. 73, pp. 571–596 (anglais) (1970).
89. Gillespie, W.J. et H.F. Berger, *Chemical-Physical Renovations of Pulp Mill Effluents*, compte rendu de la 15^e conférence annuelle sur les pâtes et papiers, Kalamazoo (Michigan), pp. 118–138 (janv. 1971).

90. Goto, T., N. Unohara et T. Ozaki, "Electrolytic Treatment in Pulp Waste Water", *Komi Parupu Gijutsu Kyokai Kami Pa Gikyoshi*, Tokyo, vol. 25, n° 2, pp. 59–65 (1971).
91. Gould, M., *Color Removal from Waste Effluents*, U.S. Patent Office, pat. n° 3 531 370 (sept. 1970).
92. Gould, M., "New Lime Process for Color Removal from Caustic Effluent", *Paper Trade Journal*, p. 30 (juil. 1972).
93. Gould, M., *Color Removal from Waste Effluents*, Canadian Patent, pat. n° 878 980 (août 1971).
94. Gould, M., "Color Removal from Kraft Mill Effluent by An Improved Lime Process", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n° 3, pp. 79–83 (mars 1973).
95. Grieves, R.B., "Foam Separation Processes", *Industrial Water Engineering*, pp. 11–15 (août 1965).
96. Grieves, R.B., "Foam Separation for Industrial Wastes : Process Selection", *Journal W.P.C.F.*, vol. 42, n° 8, partie 2, pp. 336–344 (août 1970).
97. Grieves, R.B. et J.L. Bewley, "Treating Laundry Wastes by Foam Separation", *Journal W.P.C.F.*, vol. 45, n° 3, pp. 470–479 (mars 1973).
98. Gropp, R.F. et R.E. Montgomery, *Recycling Tissue Plant Effluent in Muskoka*, 19th Ontario Industrial Waste Conference (juin 1972).
99. Gubitz, H., *Host, Abwass-Rdsch. 11*, pp. 64–67 (1966).
100. Gulbrandson, R., H. Klosterman, C.M. Janeck et R.L. Witz, "Removal of Organic Coloring from Groundwaters with Macroreticular Resins", *A.S.A.E.*, vol. 16, n° 6, pp. 1085–1087 et 1091 (1973).
101. Hague, M., Weyerhaeuser Canada Ltd., Kamloops, B.C., document personnel (août 1974).
102. Hall, K., "Natural Organic Matter in the Aquatic Environment", thèse de doctorat, Université du Wisconsin (1970).
103. Hartler, N. et H. Norrstrom, "Light Absorbing Properties of Pulp and Pulp Components in Kraft Pulp", *T.A.P.P.I.*, vol. 52, n° 9, pp. 1712–1715 (1969).
104. Hayes, E.R. et V.G. Munroe, "Kraft Effluent Treatment by Flotation", *Paper Trade Journal*, pp. 42–43 (oct. 1973).
105. Hedburg, T., H.O. Bouveng et K. Lundstedt, "Potable Water from Surface Waters Effected by Pulp Mill Effluents, Partie 3, Pilot Plant Scale Experiments", *Svensk Papperstidning*, vol. 71, pp. 39–41 (janv. 1968).
106. Herbet, A.J., "A Process for Removal of Color from Bleached Kraft Effluents Through Modification of the Chemical Recovery System", *National Council for Stream Improvement Technical Bulletin*, n° 157 (mars 1962).
107. Herschmiller, D.W., "Foam Separation of Kraft Mill Effluents", MAsc Thesis, Université de Colombie-Britannique (avril 1972).
108. Histed, J.A., *Water Reuse and Recycle Practices in North American Kraft Bleacheries*, C.P.A.R. Project Report 47–1 (mai 1972).

109. Histed, J.A. et F.M.A. Nicolle, *Water Reuse and Recycle in Bleacheries : Laboratory Simulation of Countercurrent Washing for the C₂EDED Bleach Sequence*, C.P.A.R. Project Report 47 (juil. 1972).
110. Hoyt, C.H. et D.W. Goheen, "Polymeric Products", *Lignins*, édité par Sarkanen et Ludwig, John Wiley and Sons, Inc., pp. 833–865 (1971).
111. Hutchins, R.A., "Activated Carbon – Economic Factors in Granular Carbon Thermal Regeneration", *Chemical Engineering Progress*, vol. 69, n° 11, pp. 48–55 (nov. 1973).
112. Interstate Paper Co., Riceboro, Georgie, *Color Removal from Kraft Pulping Effluent by Lime Addition*, E.P.A. 12040/ENC (déc. 1971).
113. Jack, W.Q. et L.V. Johnson, *Wood Pulp Bleaching Process*, U.S. Patent, pat. n° 3 433 702 (mars 1969).
114. Jack, W.Q. et L.D. Feller, "Lower-Cost Pulp Bleaching with Chlorine Dioxide as the First Treatment", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 68, n° 9, pp. 461–471 (1967).
115. Jacobsen, E., "Conversion of the Process Water System of a Coated Board Mill from River Water to a Closed System", *Wochenbl. Papierfabr* (German), vol. 99, n° 18, p. 744 (1971). Également *Abs. Bull. Inst. Paper Chem.*, n° 43, p. 1825 (1972).
116. Jamieson, A., S. Noreus et B. Petterson, "Advantages in Oxygen Bleaching III, Oxygen Bleaching Pilot Plant Operation", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 11, pp. 1903–1908 (nov. 1971).
117. Jamieson, A. et L. Smedman, "Oxygen Bleaching – A Mill Tested Approach to Pollution Abatement", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n° 6, pp. 107–112 (juin 1973).
118. Jones, R.F., *Conference on Marine Biology*, compte rendu de la 2^e conférence internationale pluridisciplinaire, édité par C.H. Oppenheimer, N.Y. Academy of Sciences, N.Y. (1966).
119. Kabeya, H., T. Fujii et Y. Kimura, "Renovation of Pulp Mill Waste Water, Pilot Plant Tests for Granular Activated Carbon Adsorption of Kraft Pulp Mill Waste Water", *Kami Pa Gikyoshi*, (Japon), vol. 27, n° 11, pp. 543–553 (1973).
120. Karger, B.L., R.B. Grieves, R.L. Lemlich, A.J. Rubin et F. Sebba, "Adsorptive Bubble Separation Techniques", *Separation Science*, n° 2, p. 401 (1967).
121. Kato, S. et Y. Kimura, "A Study of Renovation of Pulp Mill Waste Water – Treatment by Fly Ashes", *Kami Parupu Gijutsu Kyokai, K Kami Pa Gikyoshi*, Tokyo, vol. 25, n° 4, pp. 168–174 (avril 1971).
122. Kato, S., T. Kubo et Y. Kimura, "Treatment of Kraft Pulp Waste Water with Lime. 1. Renovation of Pulp Waste Water. Treatment of Unbleached Kraft Pulp Washing Waste Water with Lime", *Nippon Kagaku Kaishi*, (Japon), n° 10, pp. 1980–1986 (1973).
123. King, A.F., "Complete Effluent Treatment by Improving Internal Processes", *Paper Trade Journal*, vol. 55, n° 32, p. 32 (1971).
124. Kleppe, P.J. et C.N. Rogers, *Survey of Water Utilization and Waste Control Practices in the Southern Pulp and Paper Industry*, Water Resources Research Institute. Publication de l'Université de Caroline du Nord (1970).
125. Kleinert, T.N., U.S. Patent, pat. n° 3 589 104 (1971).

126. Kohn Cornejo, F., "Clarification Treatment of Waste from Wood Pulp Manufacture", *Assoc. Mex. Tec. Ind. Celul. Pap.*, n° 13, p. 17 (1973). Également, *Chem. Abs.*, 79, 45442t (1973).
127. Kristyakov, N., "Unique Water Treatment Plant Ensures Purity of Lake Baikal", *Pulp and Paper International*, pp. 29–30 (1972).
128. Kroner, R.C. et A. Moore, *The Persistence of Lignin in River Waters*, Industrial Waste Conference, 8th, Purdue University Extension Series, n° 83, pp. 122–131, compte rendu (1954).
129. Kunin, R. et D.G. Downing, *New Ion Exchange Systems for Treating Municipal Domestic and Industrial Waste Effluents*, Paper presented at the International Water Conference, Pittsburg, Pa. (1970).
130. Lecompte, A.R., "Water Reclamation by Magnesium Hydroxide Precipitation", *American Paper Industry*, pp. 133–136 (mars 1967).
131. Lecompte, A.R., "Water Reclamation by Excess Lime Treatment of Effluent", *T.A.P.I.*, vol. 49, n° 12, pp. 121A–124A (déc. 1966).
132. Lee, E., G.H., J.C. Mueller et C.C. Walden, *Color Measurements of Bleach Kraft Pulp Mill Effluents*, Annual Meeting of the Pacific and Western Branches, Technical Section, Canadian Pulp and Paper Assoc., Victoria, C.-B. (juin 1971).
133. Lekander, K.E., "Environmental Care at Pulp Mills. Results and Expectations", *Svensk Papperstidning* (Suède), vol. 7, n° 5 (1972). Également *Chem. Abs.*, vol. 79, 9504f (1973).
134. Lemlich, R., "Adsorptive Bubble Separation Methods", *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 60, n° 10, pp. 16–29 (1968).
135. Lemlich, R., *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, American Press, New York, N.Y. (1972).
136. Lenz, B.L., E.S. Robbins *et al.*, "The Effect of Gamma Irradiation on Kraft and Neutral Sulphite Pulp and Paper Mill Aqueous Effluents", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 72, n° 2, pp. 75–80 (fév. 1971).
137. Lindberg, S., "Decolorization of Bleach Plant Effluent and Chloride Handling", *Paper Trade Journal*, pp. 36–37 (déc. 1973).
138. Lindberg, S., *Decolorization and Cleaning of Forest Industry Effluents and how to Handle their Chlorides*, Forest Industry Division, S-66300 Skoghall, Suède; aux États-Unis : Kamyr Inc., Glen Falls, N.Y. 12801, Uddeholm brochure (1974).
139. Loven, A.W., "Activated Carbon – Perspectives on Carbon Regeneration", *Chemical Eng. Progress*, vol. 69, n° 11, pp. 56–62 (nov. 1973).
140. Luk'yanova, I.I., E.S. Solov'eva, N.F. Pilinskaya et P.A. Rebinder, "Removal of Lignosulfonates from Industrial Wastes from Pulp Production", *Mosk. Gos. Univ. Im., Lomonosova, Moscou, U.S.S.R., Bum. Prom.*, n° 11, pp. 19–20 (russe) (1973). Également, *Chem. Abs.*, vol. 80, p. 260, 99903h (1974).
141. Luttinger, L.B. et G. Hocke, "Reverse Osmosis, Treatment With", *Environmental Science & Technology*, vol. 8, n° 7, pp. 614–618 (juil. 1974).
142. Lynch, M.A. Jr. et M.S. Mintz, "Membrane & Ion-Exchange Processes – A Review", *J. A.W.W.A.*, pp. 711–725 (nov. 1972).

143. MacDonald, D.G., *Production of Activated Carbon from Waste Bark for Color Removal from Pulp-Mill Effluents*, offre de recherche du C.P.A.R., n° 304 (nov. 1973).
144. MacMillan and Bloedel Research Ltd., *Modification of Kraft Bleaching Sequence for Pollution Abatement*, C.P.A.R. Project No. 64-1 (mai 1973).
145. MacMillan and Bloedel Personnel, *The Sulfate Pulp Process*, A MacMillan Bloedel Tours Publication (1974).
146. Mailhos, J.E. et G.P. Delaune, *Kraft Pulp and Paper Recovery Process*, U.S. Patent Office, pat. n° 3 666 619 (mai 1972).
147. Majumdar, S.B. et O.J. Sproul, "Technical and Economical Aspects of Water and Wastewater Ozonation : A Critical Review", Review Paper, *Water Research*, vol. 8, pp. 253-360 (1974).
148. Malmi, E., "Finnish Directions in Solving Water Pollution Problems", *Paper Trade Journal*, vol. 156, n° 49, p. 36 (1972).
149. Martin, L., T. Franzen, C. Heinegard, C. Soremark et D. Warren, "Establishment of a Closed System for the Papermaking Process", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n° 12, pp. 121-126 (déc. 1973).
150. Marton, J., éditeur de *Lignin, Structure and Reactions*, Advances in Chemistry Series 59, American Chemical Society, Washington (1966).
151. Marton, J., "Reactions in Alkaline Pulping", in Sarkanen and Ludwigs book, *Lignins*, John Wiley and Sons Inc., N.Y., pp. 639-694 (1971).
152. Maulding, J.S. et R.H. Harris, "Effect of Ionic Environment and Temperature on the Coagulation of Color-Causing Organic Compounds with Ferric Sulfate", *J. A.W.W.A.*, pp. 460-477 (avril 1968).
153. McGlasson, W.G., L.J. Thibodeaux et H.F. Berger, "Potential Uses of Activated Carbon for Wastewater Renovation", *T.A.P.P.I.*, vol. 49, n° 12, pp. 521-526 (déc. 1966).
154. McNaughton, J.G., W.Q. Yean et D.A.I. Goring, "Macromolecular Properties of Kraft Lignins from Spruce Made Soluble by a Continuous Flow Process", *T.A.P.P.I.*, vol. 50, n° 11, pp. 548-552 (nov. 1967).
155. Meshitsuka, G. et J. Nakano, "Effect of Metal Ion on Color of Lignosulfonate and Thiolignin", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n° 7, pp. 105-108 (juil. 1973).
156. Mizuguchi, S., "Oxygen Bleaching Mill Proven Solution to Pollution Abatement", *Kami Pa Gikyoshi* (Japon), n° 27, p. 359 (1973). Également *Chem. Abs.*, n° 79, 129000k (1973).
157. Moehle, F.W., "Fly Ash Aids in Sludge Disposal", *Environmental Science and Technology*, vol. 1, n° 5, pp. 374-379 (mai 1967).
158. Moggio, W.A., "Experimental Chemical Treatments for Kraft Mill Wastes", *T.A.P.P.I.*, vol. 35, n° 4, pp. 150-151 (avril 1952).
159. Morrin, R., Kamy Corporation, Glen Falls, N.Y., document personnel (août 1974).
160. Nayak, K.V., F.M.A. Nicolle et J.A. Histed, *Bleachery Effluent Treatment*, C.P.A.R. Project No. 187 (avril 1974).

161. N.C.A.S.I., "Color Removal and BOD Reduction in Kraft Effluents by Foam Separation", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 177 (sept. 1964).
162. N.C.A.S.I., "Decolorization of Pulp Mill Bleaching Effluents Using Activated Carbon", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 181 (mai 1965).
163. N.C.A.S.I., "Treatment of Pulp Mill Effluents with Activated Carbon", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 199 (1967).
164. N.C.A.S.I., "Technological Trends in Mill Effluent Color Reduction, Deactivated Sludge Disposal and Kraft Mill Atmospheric Emission Control", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 228 (juin 1969).
165. N.C.A.S.I., "The Mechanisms of Color Removal in the Treatment of Pulping and Bleaching Effluents with Lime, 1. Treatment of Caustic Extraction Bleaching Effluent", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 239 (juil. 1970).
166. N.C.A.S.I., "The Mechanisms of Color Removal in the Treatment of Pulping and Bleaching Effluents with Lime, II. Treatment of Chlorination Stage Bleaching Effluents", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 242 (déc. 1970).
167. N.C.A.S.I., "An Investigation of Improved Procedures for Measurement of Mill Effluent and Receiving Water Color", *Stream Improvement Technical Bulletin*, n° 253 (déc. 1971).
168. N.C.A.S.I., "An Evaluation of the Adsorptive Properties of Fly Ash and Bark-Derived Activated Char", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 267 (mai 1973).
169. N.C.A.S.I., "Preliminary Laboratory Studies of the Decolorization and Bacterial Properties of Ozone in Pulp and Paper Mill Effluents", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 269 (janv. 1974).
170. N.C.A.S.I., "Studies of the Adsorption of Spent Chlorination and Spent Caustic Extraction Stage Liquor Color and Organic Carbon on Activated Carbon", *N.C.A.S.I. Technical Bulletin*, n° 273 (mars 1974).
171. Nebel, C., R.D. Gottschling et H.J. O'Neill, *Ozone Decolorization of Pulp and Paper Mill Secondary Effluents*, Welsbach Ozone Systems Corporation, 3340 Stokley Street, Phil., Pa., 19129 (1974a)
172. Nebel, C., R.D. Gottschling et H.J. O'Neill, "Ozone : A New Method to Remove Colour in Secondary Effluents", *Pulp and Paper*, vol. 48, n° 10, pp. 142–145 (sept. 1974b).
173. Nelson, G.G. Jr., A.A. Yankowski, G.H. Trostel et M.P. Clark, "Water Reuse in Bleaching – Panel Discussion", *T.A.P.P.I.*, vol. 55, n° 6, pp. 933–936 (juin 1972).
174. Ng, R.S., J.C. Mueller et C.C. Walden, *Process Parameters of Foam Separation for Detoxification of Bleached Kraft Mill Effluent*, C.P.P.A. Technical Section Meeting, pp. 37–47 (sept. 1971).
175. Nicholls, G.A., "Kraft Multistage Bleach Plant Effluents", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n° 3, pp. 114–119 (mars 1973).
176. Nielsen, H.L., K.E. Carns et J.N. Deboice, "Alum Sludge Thickening and Disposal", *J. A.W.W.A.*, pp. 423–428 (juin 1973).
177. Nilsson, B. et J. Rennerfelt, "Technical and Economic Evaluation of Internal Versus External Pulp and Paper Mill Waste Treatment" *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 72, n° 12, p. 84 (1971).

178. Nilsson, B. et L. Ahlgren, "Accidental Discharges from Pulp Mills", *Svenk Papperstidning* (Suède), vol. 74, n° 21, p. 719 (1971). Également *Abs. Bull. Inst. Paper Chem.*, n° 43, p. 591 (1972).
179. Norrstrom, H., *The Environmental Care Project of the Swedish Pulp and Paper Industry*, compte rendu, 1974 T.A.P.P.I. Environmental Conference (avril 1974).
180. Nova Scotia Research Foundation, *Biological Treatment Method for the Removal of Colour, BOD, SS, from Pulp Mill Effluents*, C.P.A.R. Project No. 208 (mars 1974).
181. Obiaga, T. et J. Ganczarczyk, *Biological Removal of Lignin from Kraft Mill Effluents. II. Changes in Molecular Size Distribution*, Publ. 72-08, Département du génie civil, Université de Toronto (1972).
182. Obiaga, T. et J. Ganczarczyk, "Biological Removal of Lignin from Kraft Mill Effluents – Changes in Molecular Size Distribution", *T.A.P.P.I.*, vol. 57, n° 2 (fév. 1974).
183. Olin, J.H., "How Interstate Paper Lowers Color and BOD in Kraft Mill Wastes", *Paper Trade Journal*, pp. 30-33 (août 1969).
184. Olthof, M.G. et W.W. Eckenfelder Jr., "A Laboratory Study of Color Removal from Pulp and Paper Wastewaters by Coagulation", *T.A.P.P.I.*, vol. 57, n° 8, pp. 55-56 (août 1974).
185. Oswalt, J.L. et J.G. Land Jr., *Color Removal from Kraft Pulp Mill Effluents by Massive Lime Treatment*, Environmental Protection Technology Series EPA-R2-73-086 (fév. 1973).
186. Oswalt, J.L., International Paper Co., Springhill, La., document personnel (juil. 1974).
187. Organisation pour la coopération et le développement économique (O.C.D.E.), *Pollution by the Pulp and Paper Industry*, Paris (1973).
188. Parker, R.R., D.H. Heller, C.R. Horwood et J.G. Sanderson, "Some Facets of the Impact of Pulp Mill Effluent on the Alberni Inlet", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 73, n° 10, pp. 89-99 (1972).
189. Pew, J.C. et W.J. Connors, "Color of Coniferous Lignin", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 2, pp. 245-251 (fév. 1971).
190. Pilinskaya, N.F., E.S. Solov'eva, I.I. Luk'Yanova et P.A. Rebinder, "Sorption of Lignosulfonates of Different Cation Composition by the Solid Formation in Aqueous Suspensions", *Colloid Journal of the U.S.S.R.* (traduit du russe), pp. 260-263 (août 1973).
191. Prahacs, S., A. Wong et H.G. Jones, "Amine Treatment Process for the Decolorization of Pulp Mill Effluents – I. Laboratory Studies", *P.P.R.* 78 (mai 1973).
192. Priha, S., "Lignosulphonates in Lake Paijanne", *Jour. San. Eng. Div.*, A.S.C.E., pp. 191-207 (avril 1971).
193. Raabe, E.W., "Biological Oxygen Demand and Degradation of Lignin in Natural Waters", *Journal W.P.C.F.*, vol. 40, n° 5, 2^e partie, pp. 145-150 (mai 1968).
194. Rankin P.R. et A. Benedek, *Lignin Adsorption on Activated Carbon*, Wastewater Research Group Report #73-103-1, Department of Chem. Eng., McMaster University (sept. 1973a).
195. Rankin, P.R. et A. Benedek, *Lignin Adsorption on Activated Carbon*, document présenté à la Fourth Joint AIChE/CSChE Engineering Conference, Vancouver, Canada (sept. 1973b).

196. Rapson, B., D.P. Sullivan et J.A. Brothers, *The N.S.R.F. Seawater-Lime Clarification for Kraft Mill Effluents*, N.S.R.F. Project 3041 (avril 1973).
197. Rapson, W.H. et D.W. Reeve, "Bleached Kraft Pulp Mills can be Made Free of Liquid Effluents", *Paper Trade Journal*, vol. 156, n° 54, pp. 50–51 (oct. 1972).
198. Rebhun, M. et W.J. Kaufman, *Removal of Organic Contaminants Sorption of Organics by Synthetic Resins and Activated Carbon*, S.E.R.L. Report No. 67–69, Sanitary Engineering Research Laboratory, Université de Californie (déc. 1967).
199. Reeve, D.W. et W.H. Rapson, "The Recovery of Sodium Chloride from Bleached Kraft Pulp Mills", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 71, n° 12, pp. 48–54 (1970).
200. Reeve, D.W. et W.H. Rapson, "The Effluent-Free Bleached Kraft Pulp Mill. II. Equilibrium Data for NaCl Recovery by White Liquor Evaporation", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 74, n° 1, pp. 87–95 (janv. 1973).
201. Rion, J.H. et al., *Sonoco Sulfite Recovery Process*, N.C.A.S.I. Central Lake States Regional Meeting, Chicago (sept. 1973).
202. Rock, S.L., D.C. Kennedy et A. Bruner, "Decolorization of Kraft Mill Effluents with Polymeric Absorbents", T.A.P.P.I. Env. Conf., pp. 24–50 (avril 1974). Également *T.A.P.P.I.*, vol. 57, n° 9, pp. 87–92 (sept. 1974).
203. Rohm and Haas Co., *Decolorization of Kraft Pulp Bleaching Effluents Using Amberlite XAD–8 Polymeric Adsorbent*, Rohm and Haas Technical Bulletin n° 1E201 FPC (1971).
204. Ropars, J., "Élimination des matières organiques par passage de l'eau sur résines", *Eau*, vol. 51, n° 10, pp. 493–498 (1974).
205. Rose, J. L. et J.F. Sebald, "Treatment of Wastewaters by Foam Fractionation", *T.A.P.P.I.*, vol. 51, n° 7, pp. 314–321 (juil. 1968).
206. Rowlandson, G., "Continuous Oxygen Bleaching in Commercial Production", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 6, pp. 962–967 (juin 1971).
207. Rowlandson, G., "Review of Oxygen Bleaching after 17 Months of Operation", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 74, n° 3, pp. 74–79 (mars 1973).
208. Ruzickova, D., "Treatment of Pulp Mill Effluents on Sorption Resins", *Advances in Water Pollution Research*, 5th International Conference, vol. 1, partie II, n° 34, pp. 1–9 (1970).
209. Rydholm, S.E., *Pulping Processes*, New York, Interscience (1965).
210. Sanks, R.L., *Ion Exchange Color and Mineral Removal from Kraft Bleach Wastes*, Environmental Protection Technology Series, EPA–R2–73–255 (mai 1973).
211. Sarkanen, K.V. et C.H. Ludwig, *Lignins*, John Wiley and Sons Inc., New York, N.Y. (1971).
212. Schmidt, H. et G. Weight, "The Problem of Biological Treatment of Sulfate Effluent", *Zellstoff Papier* (allemand), 17, 337 (1968).
213. Schweers, W. et M. Rechy, "Möglichkeiten eines Schwefelfreien, Holzaufschlusses", *Das Papier*, vol. 25, n° 10A, p. 585, (texte allemand, résumé anglais) (1972).

214. Shotton, P.G., P.C. Hewlett et A.N. James, "The Polydisperse Nature of Lignosulphonates", *T.A.P.P.I.*, vol. 55, n° 3, pp. 407–415 (mars 1972).
215. Silby, H., "Treatment of Waste Sulphite Liquor to Avoid Pollution and Method of Making Building Bricks", U.S. Patent Office, pat. n° 3 676 164 (juil. 1972).
216. Simpson, R.M. *The Separation of Organic Chemicals from Water*, document présenté au 3^e Symposium de l'Institute of Advanced Sanitation Research, International (avril 1972).
217. Smith, D.R. et H.F. Berger, "Waste Water Renovation", *T.A.P.P.I.*, vol. 51, n° 10, pp. 37–39 (oct. 1968).
218. Smith, S.E. et R.F. Christman, "Coagulation of Pulping Wastes for the Removal of Color", *Journal W.P.C.F.*, vol. 41, n° 2, partie I, pp. 222–232 (fév. 1969).
219. Soundararajan, T.N. et M. Wayman, "The Determination of the Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Dehydrogenase Polymers of Coniferyl Alcohol and Lignins", *J. Polymer Science*, partie C, n° 30, pp. 521–531 (1970).
220. South, W.D., "Relating Kraft Waste Stream Properties to BOD", *T.A.P.P.I.*, vol. 54, n° 11, pp. 1833–1837 (nov. 1971).
221. Spruill, E.L., "Paper Mill Waste : Treatment for Color Removal", *Water and Sewage Works, Industrial Wastes Supplement*, vol. 118, n° 5, pp. 15, 21, 23, 25 (1971).
222. Spruill, E.L., "Color Removal and Sludge Recovery from Total Mill Effluent", *T.A.P.P.I.*, vol. 56, n° 4, pp. 98–100 (avril 1973).
223. Spruill, E.L., Continental Can Company, Hodge, Louisiane, document personnel (juil. 1974a).
224. Spruill, E.L., *Long Term Experience with Continental Can's Color Removal System*, T.A.P.P.I. Environmental Conference (1974b).
225. Strickland, J.D.E., "Solar Radiation Penetrating the Ocean", *Journ. of Fish, Res. Bd. Can.*, vol. 15, n° 3, pp. 453–493 (1958).
226. Swanson, J.W., H.S. Jugal, M.A. Buchanan et E.E. Dickey, *Kraft Effluent Color Characterization Before and After Stoichiometric Lime Treatments*, Environmental Protection Technology Series, EPA–R2–73–141 (fév. 1973).
227. Tejera, N.E. et M.W. Davis, Jr., "Removal of Color and Organic Matter from Kraft Mill Caustic Extraction Waste by Coagulation", *T.A.P.P.I.*, vol. 53, n° 10, pp. 1931–1934 (oct. 1970).
228. Thompson, C.G., J.E. Singley et A.P. Black, "Magnesium Carbonate – A Recycled Coagulant", *J. A.W.W.A.*, Partie I, pp. 11–19 (janv. 1972). Partie II, pp. 93–99 (fév. 1972).
229. Timpe, W.G., E. Lang et R.L. Miller, *Kraft Pulping Effluent Treatment and Reuse – State-of-the-Art*, Environmental Protection Technology Series, EPA–R2–73–164 (fév. 1973).
230. Twitchell, J.P. et L.L. Edwards, *Kraft Mill Material Balance Calculations for Brown Stock Washing, Screening and Oxygen Bleaching*, Environmental Conference, *T.A.P.P.I.* (1974). Également *T.A.P.P.I.*, vol. 57, n° 9, pp. 98–102 (sept. 1974).
231. Tyler, M.A. et A.D. Fitzgerald, *A Review of Colour Reduction Technology in Pulp and Paper Mill Effluents*, présenté à la 58^e assemblée annuelle, Section technique C.P.P.A. (1972).

232. Vincent, D.L., *Literature Survey of Colour Removal from Pulp and Paper Mill Effluents*, C.P.A.R. Project No. 210, rapport préliminaire (mai 1973).
233. Vincent, D.L., *Colour Removal from Biologically Treated Pulp and Paper Mill Effluents*, C.P.A.R. Project No. 210, rapport final (avril 1974).
234. Vogt, C., U.S. Environmental Protection Agency, document personnel (août 1974).
235. Waldichuk, M., "Foams in Kraft Pulp and Newsprint Effluents, Part I", *Canadian Pulp and Paper Industry*, vol. 17, n° 7, pp. 40–45 (1964).
236. Wallace, A.T., D. Luoma et M. Olson, *Studies of the Feasibility of a Rapid-Infiltration System for Disposal of Kraft Mill Effluents*, présenté à la 41^e Assemblée annuelle, Pacific Northwest Pollution Control Association, Richmond, Wash. (nov. 1974).
237. Wang, M.H., M.L. Granstrom, T.E. Wilson et L.K. Wang, "Removal of Lignin from Water by Precipitate Flotation", *Jour. Env. Div. A.S.C.E.*, pp. 629–640 (juin 1974).
238. Warner, H.L. et B.C. Miller, "Water Pollution Control by In-Plant Measures", *T.A.P.P.I.*, vol. 46, n° 4, pp. 260–266 (avril 1963).
239. Wei, N.S. et G.W. Heinke, "Sewage Electrolysis", *Water and Pollution Control*, pp. 31–36 (mai 1974).
240. Whitney, R.P., N.S. Thompson, G.A. Nicholls et S.T. Han, "Holo-Pulping – Get More Pulp with Less Chemicals at Expense of Electricity", *Pulp and Paper*, vol. 43, n° 8, pp. 68–70 (juil. 1969).
241. Wilson, T.E. et M.C. Wang, *Removal of Lignin by Foam Separation Processes*", 25th Industrial Waste Conference, Purdue, pp. 731–737 (1970).
242. Wiley, A.J., G.A. Dubey et I.K. Bansol, *Reverse Osmosis Concentration of Dilute Pulp and Paper Effluents*, for Office of Research and Monitoring, Environmental Protection Agency, Projet n° 12040EEL (fév. 1972).
243. Willard, H.K. et R.H. Scott, "Coagulation of Pulp and Paper Aerated Lagoon Effluents for Color and Solids Removal", *A.I.Ch.E. Symposium Series – Water*, vol. 69, n° 129, pp. 173–183 (1972).
244. Wong, A., "Pulp and Paper Research Institute of Canada, document personnel (juil. 1974).
245. Wong, A., C. Heitner et S. Prahacs, *The Amine Treatment Process for the Decolorization of Pulp Mill Effluents. II. Mill-Site Studies*, Pulp and Paper Reports, PPR/93 (janv. 1974).
246. Wood, A., "Colour Removal from Kraft Mill Effluents by a Coagulation – Flotation Process", MASC Thesis, Dept. of Chem. Eng., Université de C.-B. (1974).
247. Worster, H.E., M.F. Pudek et R.E. Harrison, "Two-Stage Soda-Oxygen Pulping of Western Hemlock", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 72, n° 12, pp. 69–73 (déc. 1971).
248. Worster, H.E. et M.F. Pudek, "The Effects of Oxygen Pulping on Toxicity and Colour of Effluent", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 74, n° 3, pp. 95–98 (mars 1973).
249. Yankowski, A.A., "Reducing the Water Consumption in a Kraft Bleachery", *T.A.P.P.I.*, vol. 55, n° 6, pp. 937–940 (juin 1972).

