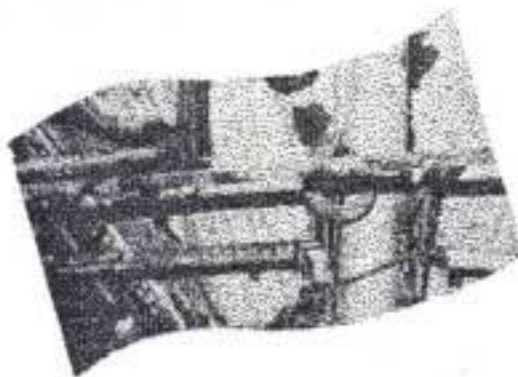


**Étude des produits soufrés  
émis lors de la fabrication  
de la pâte chimique de papier**



**ÉTUDES ET  
RECHERCHES**

Nicole Goyer  
Louis Gendreau

Janvier 1988

RR-020

**RAPPORT**



**IRSST**  
Institut de recherche  
en santé et en sécurité  
du travail du Québec

## La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et finance, par subvention ou contrats, des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications.

Il est possible de se procurer le catalogue des publications de l'Institut et de s'abonner à *Prévention au travail* en écrivant à l'adresse au bas de cette page.

### ATTENTION

Cette version numérique vous est offerte à titre d'information seulement. Bien que tout ait été mis en œuvre pour préserver la qualité des documents lors du transfert numérique, il se peut que certains caractères aient été omis, altérés ou effacés. Les données contenues dans les tableaux et graphiques doivent être vérifiées à l'aide de la version papier avant utilisation.

Dépôt légal  
Bibliothèque nationale du Québec

IRSST - Direction des communications  
505, boul. de Maisonneuve Ouest  
Montréal (Québec)  
H3A 3C2  
Téléphone : (514) 288-1 551  
Télécopieur: (514) 288-7636  
Site internet : [www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)  
© Institut de recherche en santé  
et en sécurité du travail du Québec,

**Étude des produits soufrés  
émis lors de la fabrication  
de la pâte chimique de papier**

**Nicole Goyer et Louis Gendreau  
Programme soutien analytique, IRSST**

**ÉTUDES ET  
RECHERCHES**

**RAPPORT**

## REMERCIEMENTS

Cette étude n'aurait pu être réalisée sans la collaboration efficace de plusieurs intervenants.

Tout d'abord, nous tenons à remercier les directions et les coordonnateurs en santé et sécurité des sept usines qui nous ont ouvert leurs portes et nous ont permis de réaliser notre étude. Puis Messieurs Alain Saulnier, Guy et Robert Laferrière et André Chartrand des DSC de Trois-Rivières et de Hull qui nous ont permis d'établir les contacts avec les usines participantes et qui nous ont secondé lors de nos interventions.

À l'IRSST, mentionnons la participation active de Madame Brigitte Roberge, technicienne au secteur Soutien analytique, pour la mise au point et l'analyse des échantillons en laboratoire et sur le terrain.

Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Madame Christine Lecours pour le travail de dactylographie de ce texte.

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
Remerciements.....	i
Sommaire.....	1
1.- Introduction.....	3
2.- Généralités.....	4
2.1 Description des procédés de fabrication de pâte chimique de papier.....	4
2.2 Résumé de la toxicité des produits soufrés.....	15
3.- Résultats et discussion.....	17
3.1 Méthodes d'échantillonnage et d'analyse de produits soufrés.....	17
3.2 Évaluation des composés soufrés émis par le procédé au sulfate.....	26
3.2.1 Fabrication continue de pâte au sulfate.....	26
3.2.2 Fabrication discontinue de pâte au sulfate.....	31
3.2.3 Lavage et traitement de la pâte au sulfate.....	35
3.2.4 Récupération de la liqueur noire.....	37
3.2.5 Prédominance des différents composés soufrés.....	39
3.3 Évaluation du bioxyde de soufre émis par le procédé au sulfite.....	40
3.3.1 Préparation de la solution de sulfites.....	41
3.3.2 Cuisson et soufflage de la pâte.....	43
4.- Conclusions et recommandations.....	50
4.1 Procédé au sulfate.....	50
4.2 Procédé au sulfite.....	52
4.3 Méthodes d'échantillonnage et d'analyse.....	54
5.- Références.....	56
6.- Publications reliées à la recherche.....	58

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
Remerciements.....	i
Sommaire.....	1
1.- Introduction.....	3
2.- Généralités.....	4
2.1 Description des procédés de fabrication de pâte chimique de papier.....	4
2.2 Résumé de la toxicité des produits soufrés.....	15
3.- Résultats et discussion.....	17
3.1 Méthodes d'échantillonnage et d'analyse de produits soufrés.....	17
3.2 Évaluation des composés soufrés émis par le procédé au sulfate.....	26
3.2.1 Fabrication continue de pâte au sulfate.....	26
3.2.2 Fabrication discontinue de pâte au sulfate.....	31
3.2.3 Lavage et traitement de la pâte au sulfate.....	35
3.2.4 Récupération de la liqueur noire.....	37
3.2.5 Prédominance des différents composés soufrés.....	39
3.3 Évaluation du bioxyde de soufre émis par le procédé au sulfite.....	40
3.3.1 Préparation de la solution de sulfites.....	41
3.3.2 Cuisson et soufflage de la pâte.....	43
4.- Conclusions et recommandations.....	50
4.1 Procédé au sulfate.....	50
4.2 Procédé au sulfite.....	52
4.3 Méthodes d'échantillonnage et d'analyse.....	54
5.- Références.....	56

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1 : Procédés de fabrication de pâte chimique de papier....	5
Figure 2 : Procédé au sulfate : cycle de la liqueur de cuisson...	7
Figure 3 : Lessiveur fonctionnant en continu.....	11
Figure 4 : Lessiveur fonctionnant en discontinu.....	13
Figure 5 : Lavage de la pâte de papier.....	14
Figure 6 : Réponse de l'analyseur H <sub>2</sub> S aux autres composés soufrés	21
Figure 7 : Procédé continu au sulfate - Localisation des sources d'émission.....	30
Figure 8 : Procédé discontinu au sulfate - Localisation des sources d'émission.....	34
Figure 9 : Procédé au sulfite - Émissions à la préparation des sulfites.....	47
Figure 10: Procédé au sulfite - Émissions à la fabrication de pâte	48
Figure 11: Procédé au sulfite - Mesures de SO <sub>2</sub> au soufflage de la pâte.....	49

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Résumé des symptômes d'intoxication aux produits soufrés	16
Tableau 2 : Tubes colorimétriques utilisés pour les produits soufrés	19
Tableau 3 : Procédé continu au sulfate - Émissions à la fabrication de pâte.....	29
Tableau 4 : Procédé discontinu au sulfate - Émissions à la fabrica- tion de pâte.....	33
Tableau 5 : Procédé au sulfate - Émissions au lavage de la pâte..	36
Tableau 6 : Procédé au sulfate - Émissions à la récupération de liqueur.....	38
Tableau 7 : Procédé au sulfite - Émissions de SO <sub>2</sub> .....	46

## SOMMAIRE

Le secteur des Pâtes et Papiers représente au Québec une activité industrielle importante qui regroupe plus de 60 usines et 31 000 travailleurs. La transformation du bois en pâte de papier peut être faite par procédé chimique, sous l'action de la chaleur et de la pression. Cette cuisson a lieu à l'intérieur de lessiveur fonctionnant de façon continue ou par cycles. Deux procédés chimiques, distincts par leurs réactifs de cuisson, sont utilisés : le procédé alcalin au sulfate et le procédé acide au sulfite. Les deux libèrent dans l'air ambiant des composés soufrés dont la toxicité se manifeste surtout au niveau du système respiratoire. La présente étude a pour but d'identifier et de quantifier ces contaminants aux sources d'émission et dans l'environnement de travail et de proposer des correctifs. Dans un premier temps, il a donc fallu adapter et valider des méthodes de mesure et en définir les limites d'utilisation. Sept usines ont été évaluées.

Pour le procédé au sulfate fonctionnant en continu, les sources principales d'émission sont le convoyeur à bois, les alimenteurs, les valves et les raccords de tuyaux où circulent la pâte et les liqueurs de cuisson. Le contaminant majeur émis lors de la fabrication de la pâte est le sulfure de diméthyle, de 1 à 200 ppm, suivi du méthylmercaptan de 1 à 20 ppm. Les concentrations résultantes en ambiance générale ont atteint jusqu'à 5 ppm en sulfure de diméthyle et 0,5 ppm en méthylmercaptan. Les aides-préposés à la cuisson qui doivent vérifier les différentes étapes du procédé ont à circuler dans l'usine d'où une exposition potentielle aux produits soufrés.

Lorsque le procédé fonctionne par cycles, l'ouverture du lessiveur et le remplissage sont les deux étapes qui libèrent des concentrations importantes de produits soufrés pouvant atteindre 150 ppm en sulfure de diméthyle et 100 ppm en méthylmercaptan. Selon que ces opérations sont automatiques ou manuelles, l'exposition de l'aide-cuiseur en charge de l'alimentation du lessiveur sera plus ou moins importante. Des fuites ont également été notées aux joints d'étanchéité des couvercles.

Les produits soufrés sont également émis au lavage de la pâte et à la récupération de liqueur noire. L'hydrogène sulfuré et le méthylmercaptopan y sont les contaminants prédominants.

Dans le procédé au sulfite, le  $\text{SO}_2$  est le seul contaminant soufré émis. Lors de la préparation de la solution de sulfites, le brûleur à soufre et le refroidisseur de gaz libèrent du  $\text{SO}_2$  dont l'importance en concentration est variable, de 1 à 40 ppm. Le long de la tour d'absorption, les concentrations fluctuent de 1 à 10 ppm. À la fabrication de la pâte, l'ouverture des lessiveurs discontinus est la source majeure d'émission, atteignant plus de 40 ppm. Le long des lessiveurs, les concentrations ambiantes sont de l'ordre de 0,5 ppm.

Suite à l'évaluation des méthodes de mesure, les instruments à lecture directe se sont avérés utiles pour localiser les sources d'émission et en comparer l'importance relative. Ils ne sont cependant pas spécifiques. La seule technique permettant la caractérisation et la quantification des produits soufrés exige un échantillonnage par sac, difficilement applicable à des évaluations en zone respiratoire. Pour contourner cette difficulté, la stratégie basée sur la mesure des concentrations ambiantes aux différents postes et l'évaluation du temps consacré par les travailleurs à chacun de ces postes s'avère la plus pratique.

Parmi les correctifs proposés, nous soulignons la pertinence d'une vérification et d'un entretien périodiques des systèmes incluant les valves, les raccordements, les joints d'étanchéité et les tuyaux, l'installation de ventilation d'extraction localisée au-dessus ou en-dessous de certains équipements, l'encloisonnement des égouts où des émissions sont décelées. Il est recommandé l'installation aux endroits stratégiques de moniteurs  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{SO}_2$  munis d'alarmes sonore et visuelle, accompagnée de procédures strictes et claires quant à l'accès limité des lieux et aux moyens de protection à utiliser en cas de déclenchement de cette alarme. Pour que ces correctifs soient efficaces, la formation et l'information continues des travailleurs s'avèrent essentielles.

## 1.- INTRODUCTION

Le secteur des Pâtes et Papiers représente au Québec une activité industrielle importante qui regroupe 60 usines et près de 31 000 travailleurs (Association des industries forestières du Québec, 1987). Différents procédés chimiques, mécaniques et thermiques sont utilisés pour obtenir un papier aux caractéristiques voulues. Lors de la fabrication de la pâte de papier par des procédés chimiques, les produits soufrés sont les principaux contaminants susceptibles d'être émis dans l'air du milieu de travail. Cependant, l'importance de l'exposition des travailleurs à ces composés est peu documentée (Kangas, 1984; Leach, 1982; Gautam, 1979).

Les travaux menés dans le cadre de cette étude doivent donc permettre :

- d'identifier les principaux contaminants soufrés émis lors de la fabrication, du lavage et du tamisage de la pâte chimique de papier et d'en évaluer l'importance relative en concentrations;
- de localiser les sources d'émission;
- d'évaluer différentes méthodes d'échantillonnage et d'analyse afin de procurer des outils efficaces de mesure et de contrôle aux intervenants en santé et sécurité du travail.
- de proposer des correctifs suite aux observations faites tout au long de l'évaluation.

L'étude s'est concentrée sur les deux procédés chimiques de fabrication de la pâte utilisés au Québec : le procédé au sulfate ou procédé Kraft et le procédé au sulfite.

Tout au long du projet, des observations étaient faites sur les méthodes de contrôle des émissions et les techniques de travail.

## 2.- GÉNÉRALITÉS

### 2.1 Description des procédés de fabrication de pâte chimique de papier

Dans les procédés étudiés, le bois est la matière première utilisée pour fabriquer la pâte de papier (Garceau, 1985).

Le bois se compose de 70 à 80% d'hydrates de carbone, c'est-à-dire de cellulose et d'hémicellulose et de 20 à 30% de lignine. La cellulose est un polysaccharide à longues chaînes organisées en fibres; l'hémicellulose est un polymère à chaînes plus courtes; et la lignine est un haut polymère à caractère aromatique qui cimente les diverses fibres du bois.

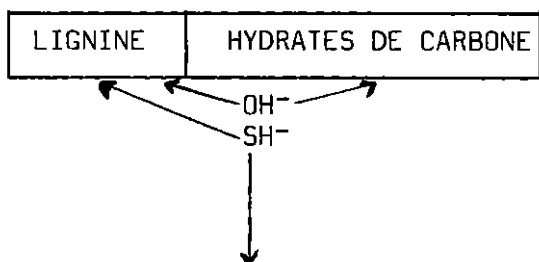
La pâte peut être produite par des procédés chimiques, mécaniques, thermiques ou une combinaison des trois. Deux procédés chimiques sont utilisés : le procédé au sulfate Kraft qui est un procédé alcalin et le procédé au sulfite qui est un procédé acide.

Dans les procédés chimiques, la pâte de bois servant à la fabrication du papier est formée par la récupération de la cellulose, donc par l'élimination de la lignine suite à la conversion de cette macromolécule en produits de dégradation solubles dans l'eau. Le contact entre les réactifs de cuisson et le bois entraîne une délignification des fibres mais peut aussi entraîner la dissolution de la cellulose et de l'hémicellulose.

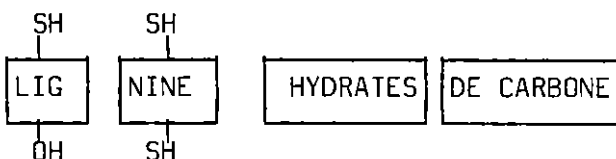
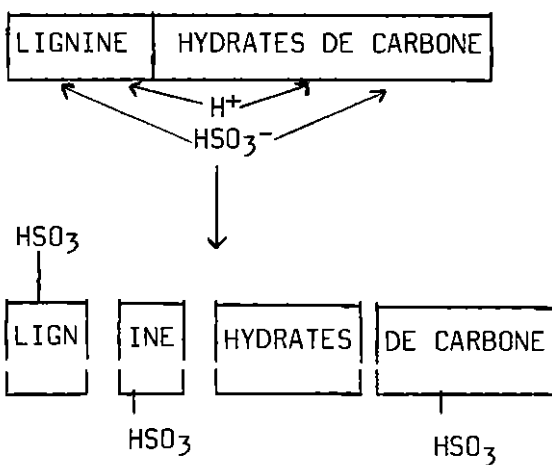
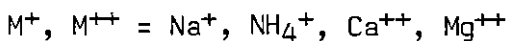
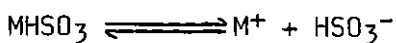
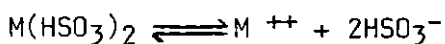
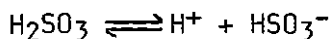
Dans le procédé Kraft, la lignine est solubilisée sous forme d'alcali-lignine ou thiolignine, alors que dans le procédé au sulfite on obtient des acides lignosulfoniques.

Les réactions chimiques mises en jeu lors de l'attaque du bois par les réactifs sont schématisées à la figure 1.

Figure 1 : Procédés de fabrication de pâte chimique de papier

**PROCÉDÉ SULFATE KRAFT**

- Procédé alcalin
- Solubilisation de la lignine par formation d'alcali-lignine et thiolignine
- Récupération des carbohydrates
- Réutilisation de la liqueur de cuisson
- Émission de mercaptans et autres produits soufrés

**PROCÉDÉ SULFITE**

- Procédé neutre ou acide
- Solubilisation de la lignine par formation d'acide lignosulfonique
- Récupération des carbohydrates
- Émission de  $\text{SO}_2$

## A) Procédé Kraft

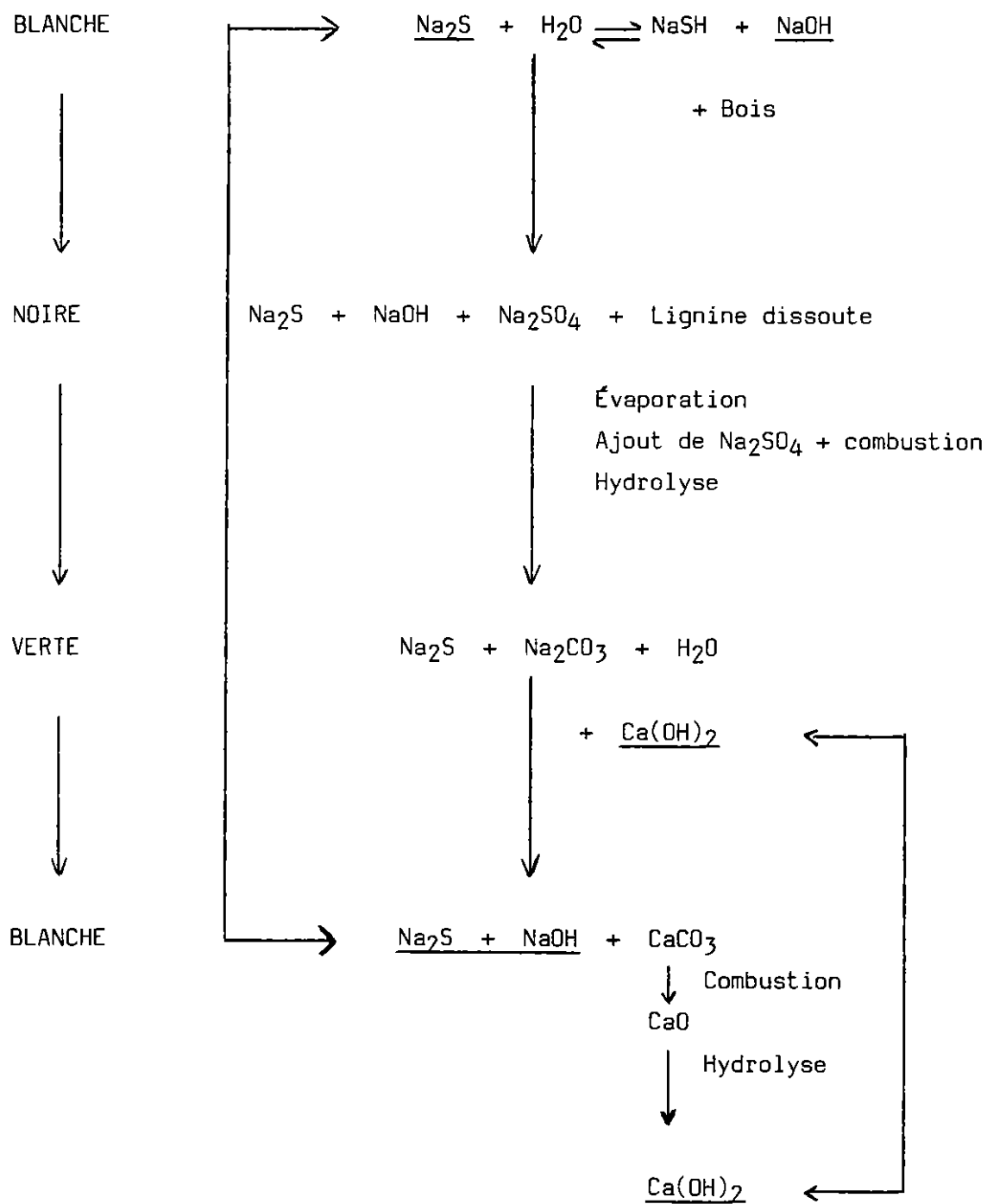
Le procédé Kraft utilise l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) et le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) comme principaux produits chimiques de cuisson. Ce mélange est appelé liqueur blanche. Les ions  $\text{OH}^-$  réagissent avec la lignine, les hydrates de carbone (cellulose), les acides et les résines du bois. Les ions  $\text{SH}^-$  réduisent la dégradation de la cellulose par le  $\text{NaOH}$  en agissant comme tampon et empêchent la recondensation des produits de dégradation de la lignine par la formation des thiolignines; ces réactions entraînent la formation des mercaptans et autres composés soufrés, d'odeur très désagréable.

La cuisson se fait dans des lessiveurs à une température de  $170^\circ\text{C}$  pour une durée de 2 à 4 heures. Ce procédé se caractérise par un rendement de 45 à 60% et par la réutilisation de la liqueur de cuisson.

Lorsque la réaction entre le bois et les réactifs de cuisson est terminée, la charge est envoyée dans le réservoir de soufflage et les gaz vont au condenseur. L'éjection à haute pression permet la séparation des copeaux en fibres individuelles. La liqueur résiduaire de cuisson est drainée et la pâte est lavée, tamisée et blanchie avant d'être séchée et pressée dans les machines à papier ou à carton.

Les composants chimiques de la liqueur résiduaire de cuisson, appelée liqueur noire, sont récupérés et transformés en produits de départ suite à une série de réactions chimiques décrites à la figure 2. Il y a d'abord concentration dans les évaporateurs multiples et directs. Du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) est ajouté pour remplacer le sodium perdu et le mélange est envoyé dans les fournaies de récupération; l'eau y est alors enlevée, le résidu organique brûlé et les sels minéraux récupérés. Ces sels sont dissous dans l'eau donnant la liqueur verte. De la chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) est ajoutée pour transformer le carbonate de sodium en hydroxyde de sodium; cette réaction est appelée la caustification. Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) formé est transformé en oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) dans le four à chaux et, par hydrolyse, forme de nouveau de l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) utilisé pour la caustification.

Figure 2 : Procédé au sulfate : cycle de la liqueur de cuisson



## B) Procédé au sulfite

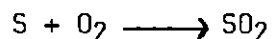
Ce procédé utilise une liqueur de cuisson contenant essentiellement des sulfites et des bases de calcium, de sodium, de magnésium ou d'ammonium. On y retrouve donc des cations ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ), des ions sulfites, bisulfites et hydroxyles en plus du  $SO_2$  libre. Les ions  $H^+$  brisent les molécules de lignine en plus petites molécules mais attaquent également les hydrates de carbone, c'est-à-dire la cellulose et l'hémicellulose. Les ions  $HSO_3^-$  se lient aux molécules de lignine, les solubilisant sous forme d'acides lignosulfoniques. Une base est ajoutée pour empêcher la polymérisation de ces acides et pour éviter qu'ils n'attaquent la cellulose et l'hémicellulose. Les bases plus solubles telles celles de sodium et d'ammonium, présentent plusieurs avantages dont la réduction du temps de cuisson, l'utilisation d'autres espèces de bois et l'augmentation de rendement.

La cuisson au sulfite peut être classifiée selon la valeur du pH de la lessive :

TYPE DE CUISSON	AGENT PRÉDOMINANT	pH	CATION
Sulfite acide	$H_2SO_3 + MHSO_3 + SO_2$ en excès	1 - 2	$Ca^{++}$ , $Mg^{++}$ , $Na^+$ , $NH_4^+$
Sulfite	$MHSO_3$	2 - 6	$Na^+$ , $NH_4^+$
Sulfite neutre	$MSO_3 + MCO_3$	6 - 9	$Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{++}$

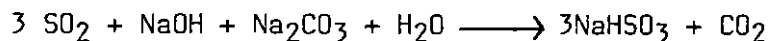
La première étape du procédé consiste à préparer la liqueur de cuisson, qui se subdivise en trois étapes majeures :

- Préparation du  $\text{SO}_2$  : Du soufre solide est fondu, vaporisé et brûlé dans un four rotatif à une température de 900 à 1000°C. À la sortie de la chambre de combustion, le  $\text{SO}_2$  formé est refroidi brusquement à 30°C afin d'éviter la formation de gaz sulfurique  $\text{SO}_3$ , favorisée à une température entre 600 et 850°C.

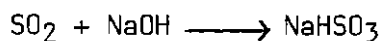


- Formation des sulfites : Le  $\text{SO}_2$  est introduit à la base d'une tour d'absorption. La génération de sulfites dépend du pH de la lessive voulue.

Pour le procédé au sulfite neutre, le  $\text{SO}_2$  est mélangé à une solution de soude caustique et la tour contient des pierres de carbonates de sodium, calcium ou autre. Le pH est alors près de 6:



Pour le procédé au sulfite et sulfite acide, le  $\text{SO}_2$  est en contact avec l'hydroxyde de sodium dilué dans l'eau. Le pH varie alors entre 1 et 5 :



- Enrichissement de la liqueur : Le barbotage des gaz dégagés durant la cuisson enrichit la teneur en  $\text{SO}_2$  total jusqu'à 40 à 60 g/L de lessive.

La deuxième étape est la fabrication de la pâte. Les copeaux de bois et la liqueur de cuisson sont introduits dans le lessiveur. La cuisson se fait à température et pression contrôlées. Les temps de cuisson varient de 1 à 20 heures selon le pH. La pâte est ensuite soufflée dans le réservoir de décharge où la lessive usagée appelée liqueur rouge est drainée.

La pâte est lavée, tamisée et blanchie avant d'être séchée et pressée dans les machines à papier.

### C) Types de lessiveurs

Deux types de lessiveurs sont utilisés : le lessiveur continu avec alimentation et vidange continues et le lessiveur discontinu avec arrêt pour l'alimentation et la décharge. Les deux types de lessiveurs ont été rencontrés dans le procédé au sulfate alors que dans le procédé au sulfite, seuls les lessiveurs discontinus étaient utilisés.

#### . Lessiveur continu

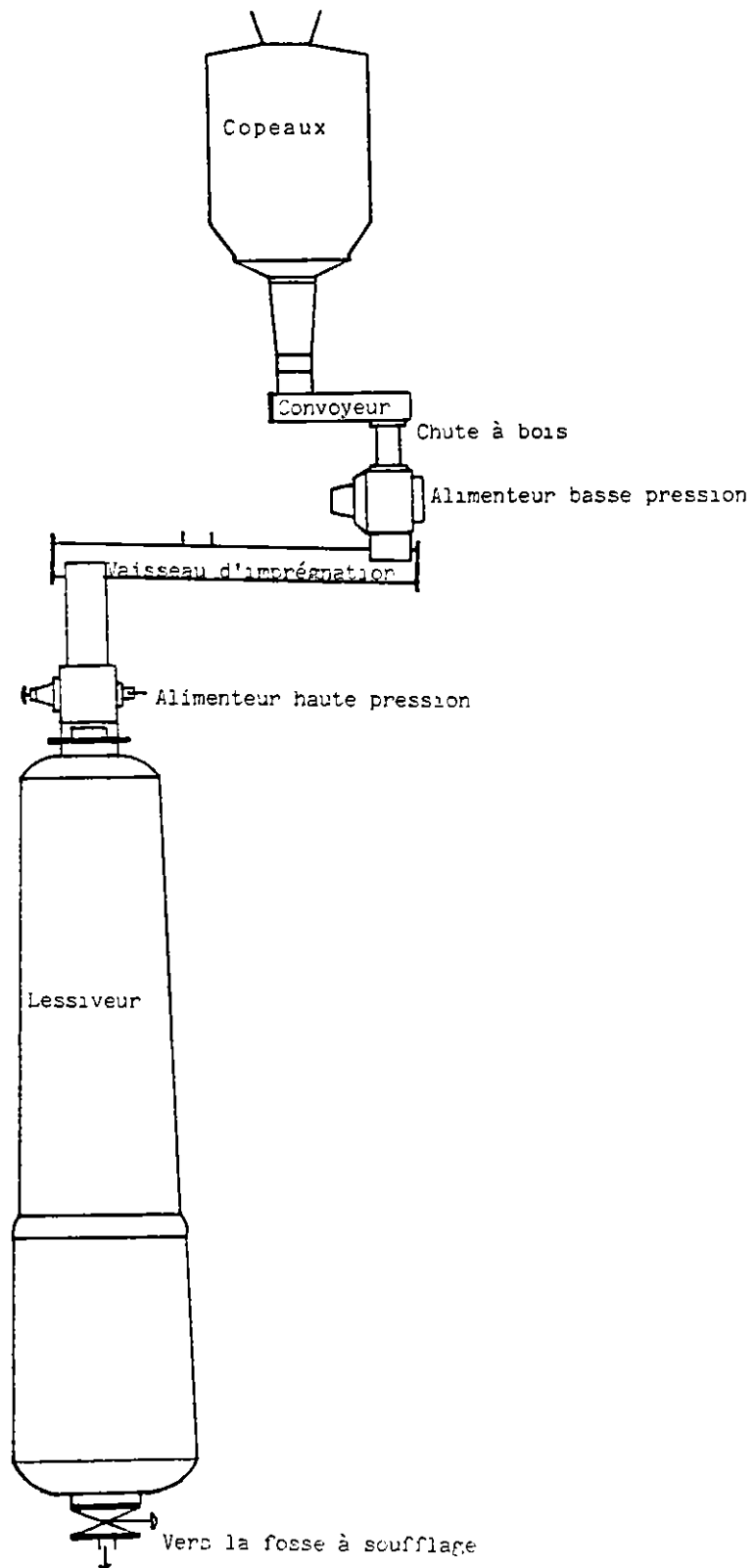
Dans le procédé en continu, rencontré dans le procédé Kraft et représenté à la figure 3, l'alimentation en bois se fait au travers d'une valve à basse pression dans le vaisseau d'imprégnation.

Le bois entre ensuite dans le lessiveur via l'alimenteur haute pression. Les ajouts de liqueur et de vapeur se font soit au vaisseau d'imprégnation, soit à la valve haute pression ou soit au sommet du lessiveur.

Le lessiveur peut se diviser en quatre sections de haut en bas : la zone d'imprégnation, la zone de chauffage, la zone de cuisson et la zone de lavage. Les copeaux et la liqueur descendent à travers la zone d'imprégnation dans la zone de chauffage puis dans la zone de cuisson où ils demeurent pour un temps déterminé. Ils continuent à descendre dans la zone de lavage. La liqueur de lavage, obtenue d'un réservoir de filtrat ou d'un réservoir d'eau chaude, est pompée au bas du lessiveur et circule vers le haut à contre-courant des copeaux. Elle est récupérée à la partie supérieure de la zone de lavage. La pâte refroidie et pré-lavée est soufflée à taux constant dans le réservoir de soufflage.

Pour le procédé Kraft, les gaz et vapeurs évacués en cours de procédé afin de contrôler les paramètres de cuisson (température, pression, débit de vapeur), ceux libérés du vaisseau d'imprégnation et ceux provenant des évaporateurs sont récupérés pour la production de térébenthine.

Figure 3 : Lessiveur fonctionnant en continu



### **. Lessiveur discontinu**

Dans le procédé en discontinu, représenté à la figure 4, les alimentations en bois et en liqueur ou en solution de sulfites se font au sommet du lessiveur. L'alimentation simultanée des copeaux, du réactif de cuisson et de la vapeur produit un paquetage des copeaux, augmentant la production du lessiveur. Le remplissage dure quelques minutes; le lessiveur est ensuite fermé soit par une valve à bille soit par un couvercle à boulons selon que le procédé est automatisé ou manuel.

À la fin de la cuisson, la pâte est soufflée dans le réservoir. On injecte parfois de la vapeur ou de la liqueur noire dans le cas du procédé au sulfate, pour faciliter le soufflage.

### **. Chauffage des lessiveurs**

Le chauffage des lessiveurs, continus et discontinus, peut être direct par injection de vapeur vive ou indirect par recirculation de la liqueur noire à travers des échangeurs de chaleur et sa réintroduction à différentes hauteurs du lessiveur.

## **D) Lavage de la pâte**

Après le soufflage, la pâte de papier est lavée, tamisée, blanchie et traitée afin d'obtenir la qualité et les caractéristiques voulues de papier.

Au procédé au sulfate, la pâte est lavée dans des piles laveuses. Ce sont des rouleaux en série sur lesquels la pâte circule dans un sens et l'eau de lavage circule à contre-courant. Dans certaines usines, on retrouve aussi des piles sous pression. Le schéma du lavage de la pâte se trouve à la figure 5.

Dans le procédé au sulfite, la pâte est soufflée dans la fosse de décharge à la fin de la cuisson. Elle y subit des lavages et des drainages successifs.

Figure 4 : Lessiveur fonctionnant en discontinu

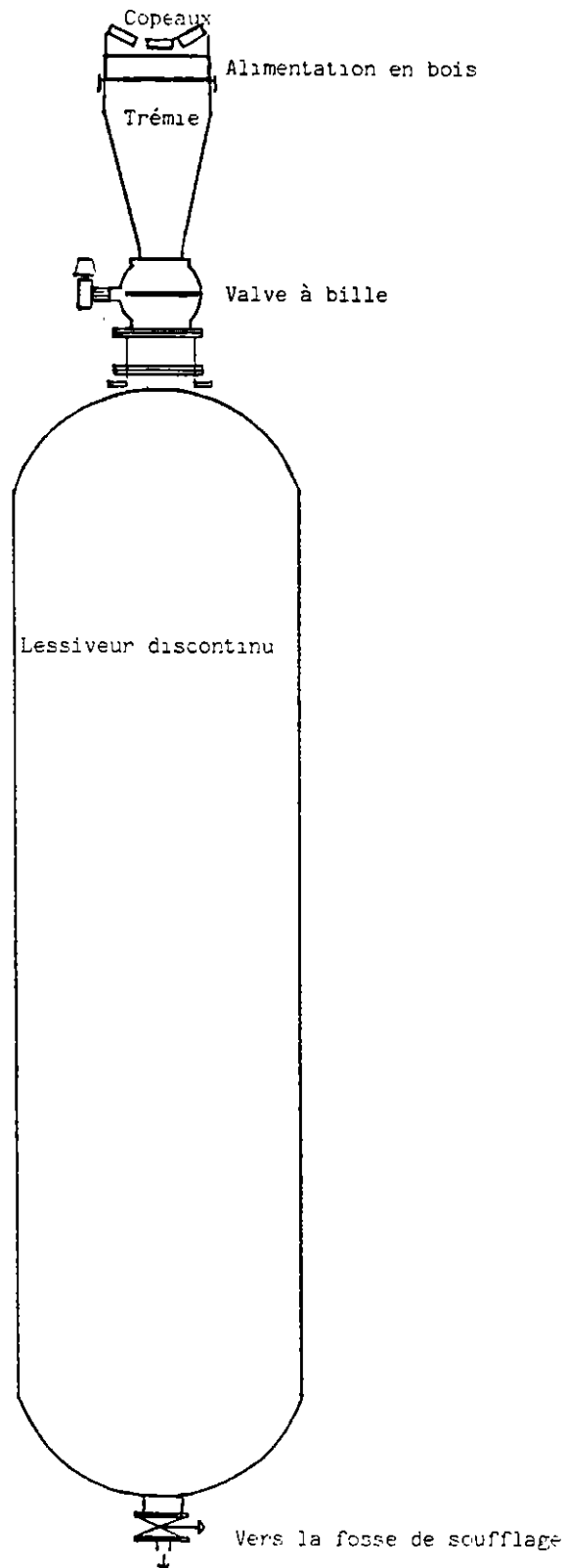
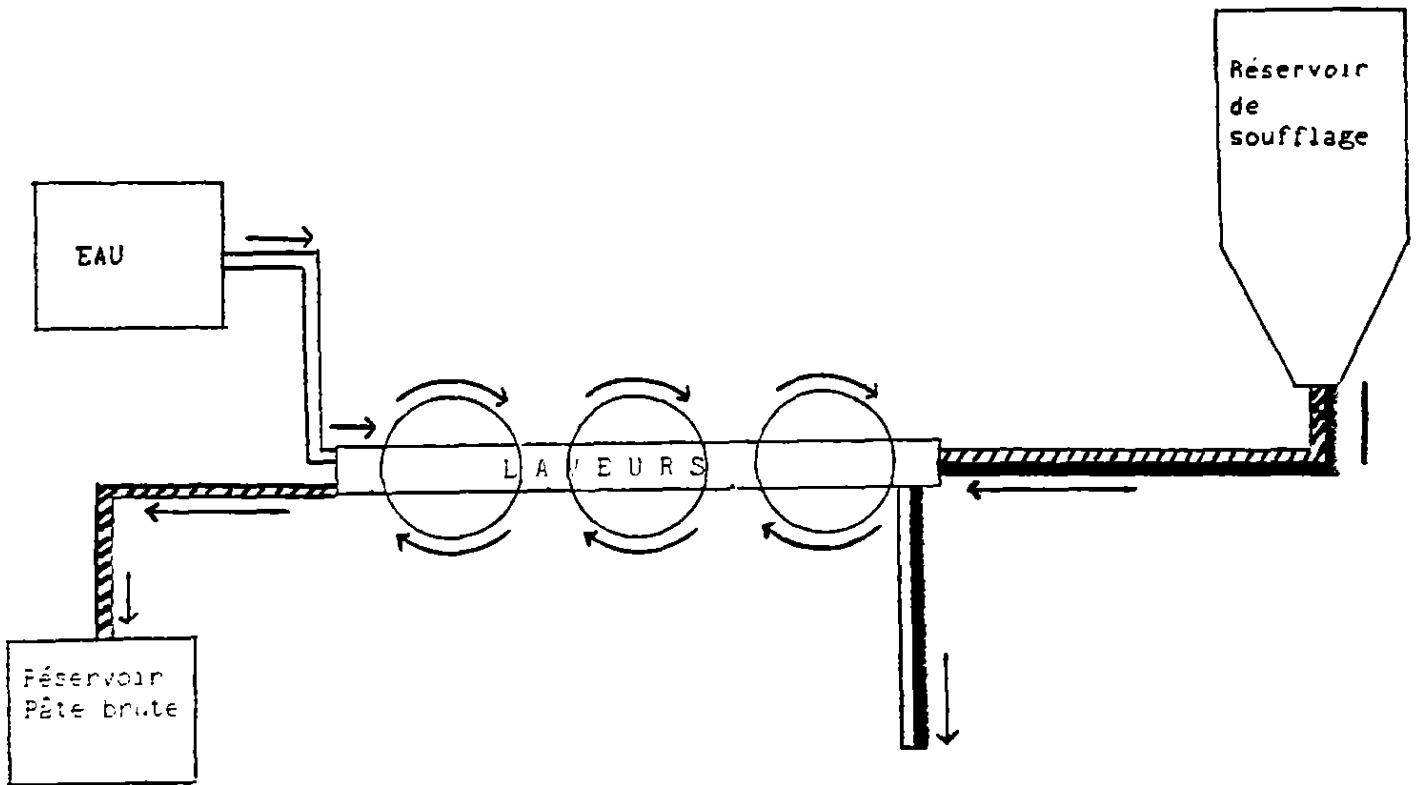


Figure 5 : Lavage de la pâte de papier



Récupération

Légende :



Pâte de papier



Liquueur noire



Eau

## 2.2 Résumé de la toxicité des produits soufrés

L'hydrogène sulfuré,  $H_2S$ , est un irritant secondaire (Lauwerys, 1982,; Patty's, 1981). Son action toxique résulte d'une inflammation des tissus avec lesquels il vient en contact. En plus de son action irritante localisée au niveau des muqueuses (conjonctives et voies respiratoires), il exerce une action générale sur le système respiratoire. L'anion  $SH^-$  a l'habileté de s'unir au fer ferrique de l'hème inhibant ainsi le système cytochrome-oxydase, essentiel à la respiration cellulaire.

Le méthylmercaptan,  $CH_3SH$  a une toxicité similaire à celle du  $H_2S$ . Il provoque une inhibition du centre respiratoire.

Très peu d'informations toxicologiques ont été recueillies concernant le sulfure de diméthyle et le disulfure de diméthyle. Tout comme le  $H_2S$  et le  $CH_3SH$ , ils auraient une action localisée au niveau du système respiratoire causant surtout de l'irritation.

L'anhydride sulfureux,  $SO_2$ , est un irritant primaire dont l'action se localise principalement au niveau des voies respiratoires supérieures et des bronches. Son action provient de la formation d'acide sulfurique,  $H_2SO_4$ , lorsqu'il est en contact avec des membranes humides. Il provoque une peroxydation lipidique des poumons.

Les symptômes d'une intoxication aiguë ou chronique à ces composés soufrés sont résumés au tableau 1. Les normes applicables au Québec en milieu de travail, y sont également indiquées.

Tableau 1 : Résumé des symptômes d'intoxication aux produits soufrés

CONTAMINANT	INTOXICATION AIGUË	INTOXICATION SUBAIGUË ET CHRONIQUE	NORME (1)
Hydrogène Sulfuré  H <sub>2</sub> S	Symptômes respiratoires: toux, expectorations, oedème pulmonaire  Symptômes nerveux: céphalées, perte de conscience, nausées, vomissements	-Atteinte oculaire: kérato-conjonctivite -Irritation des voies respiratoires -Troubles digestifs -Troubles neuro-psychiques	15 mg/m <sup>3</sup> (8 hrs) 10 ppm (8 hrs)  22 mg/m <sup>3</sup> (15 min) 15 ppm (15 min)
Anhydride Sulfureux  SO <sub>2</sub>	Symptômes respiratoires: rhinite, laryngite, bronchite, conjonctivite, oedème pulmonaire	-Irritation yeux, nez, gorge voies respiratoires -Troubles de l'odorat -Lésions de l'émail dentaire -Brunissement de la peau	13 mg/m <sup>3</sup> (8 hrs) 5 ppm (8 hrs)
Méthyl-mercaptan  CH <sub>3</sub> SH	Symptômes similaires à ceux du H <sub>2</sub> S: -symptômes respiratoires -anémie hémolytique	-Irritation voies respiratoires, yeux, peau -Troubles digestifs	1 mg/m <sup>3</sup> (8 hrs) 0,5 ppm (8 hrs)
Sulfure de diméthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	Troubles respiratoires	Effets irritants	---
Disulfure de diméthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Troubles respiratoires	Effets irritants	---

(1) Règlement sur la qualité du milieu de travail. S-2.1, r.15. Québec, 21 septembre 1982

### **3.- RÉSULTATS ET DISCUSSION**

#### **3.1 Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des produits soufrés**

Les principales méthodes d'analyse décrites dans la littérature ont été développées dans une optique d'évaluation environnementale des produits soufrés. Elles servent entre autres à la mesure du soufre réduit total émis par les cheminées des fabriques de pâtes et papiers (Lavergne, 1980; Fahrbach, 1978; Mall, 1977; Caron, 1973; Rodes, 1969).

Certaines de ces méthodes environnementales ont été adoptées pour des mesures en hygiène industrielle; elles sont cependant limitées au niveau de leur spécificité par rapport aux différents produits soufrés présents.

Le choix des méthodes d'échantillonnage et d'analyse a été effectué en fonction des buts poursuivis : localiser les sources d'émission, identifier et quantifier les contaminants retrouvés au niveau de ces sources et évaluer leur apport à l'air ambiant. Des techniques d'échantillonnage permettant des prélèvements en zone respiratoire des travailleurs ont également été essayées.

##### **a) Localisation des sources d'émission**

Pour la localisation des sources d'émission et des fuites, l'utilisation d'instruments permettant d'obtenir des résultats immédiats et instantanés est nécessaire. Trois dispositifs donnant une lecture directe des concentrations ont été évalués : des tubes colorimétriques, un analyseur à photoionisation et un analyseur à pile électrochimique.

Les tubes colorimétriques fonctionnent sur le principe de la formation d'un produit coloré suite à la réaction chimique entre le contaminant à doser et le réactif imprégné sur un support solide contenu dans un petit tube en verre (Dräger, 1985; Gastec). La longueur de la

coloration obtenue permet de lire directement la concentration du contaminant. Des dispositifs de marque Gastec ou Dräger ont été utilisés pour le bioxyde de soufre, l'hydrogène sulfuré, le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan et le t-butylmercaptan. Cependant, ces tubes sont non spécifiques et des produits ayant des propriétés chimiques semblables vont également réagir et causer des interférences positives. Le tableau 2 montre les réactions chimiques mises en jeu dans ces tubes et les interférences des autres produits soufrés. Pour le  $\text{SO}_2$ , émis par le procédé au sulfite, l'interférence majeure mentionnée par le fabricant est l'oxyde d'azote, mais ce composé n'a pas été décelé dans ce procédé. Dans le procédé au sulfate, tous les composés soufrés émis sont des interférences réciproques dans le cas des mercaptans et des sulfures de diméthyle d'où la difficulté d'interprétation des lectures obtenues. Seul, le tube pour le  $\text{H}_2\text{S}$  est spécifique. De plus, il faut noter que la précision de ces tubes est de l'ordre de 35%.

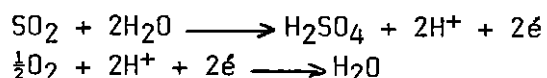
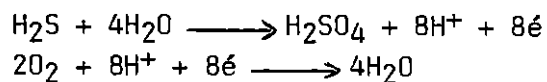
L'analyseur à photoionisation employé, de marque HNU, était muni d'une lampe d'une énergie de 11,7 eV. Toutes les molécules dont le potentiel d'ionisation est inférieur à 11,7 eV sont donc ionisées et le courant créé est mesuré par une électrode collectrice. Cet analyseur détecte donc tous les produits soufrés et la térébenthine, sous-produit du procédé. Il est également sensible à l'humidité. Pour cet appareil, l'échantillon pénètre directement au détecteur sans qu'il y ait séparation préalable des composés; l'analyse prend alors la forme d'une mesure totale sans spécificité pour les différents contaminants en présence. L'échelle de lecture de l'instrument peut être étalonnée pour un contaminant donné et les résultats donnent alors la concentration totale des produits présents exprimés sous la forme du contaminant étalon. Cette technique ne permet pas d'identifier ni de quantifier chacun des produits soufrés émis. Elle permet de localiser les sources et les fuites et de les évaluer comparativement.

Tableau 2 : Tubes colorimétriques utilisés pour les produits soufrés

TUBES	RÉACTION CHIMIQUE	INTERFÉRENCES (1)	
		OUI	NON
Gastec # 71 pour CH <sub>3</sub> SH	$\text{CH}_3\text{SH} + \text{PdSO}_4 \longrightarrow (\text{CH}_3\text{S})_2 \text{Pd} + \text{H}_2\text{SO}_4$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH	H <sub>2</sub> S (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S Térébenthine
Gastec # 72 pour C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{PdSO}_4 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Pd} + \text{H}_2\text{SO}_4$	CH <sub>3</sub> SH (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH	H <sub>2</sub> S (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S Térébenthine
Gastec # 75 pour (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH} + \text{HgCl}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{CS} \cdot \text{HgCl} + \text{HCl}$	CH <sub>3</sub> SH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH H <sub>2</sub> S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Térébenthine
Dräger # 2/a pour mercaptans	$\text{R-SH} + \text{Cu(II)} \longrightarrow \text{Cu(S-R)}_2 + \text{S} \longrightarrow \text{couleur}$	H <sub>2</sub> S (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Gastec # 4 LL pour H <sub>2</sub> S	$\text{H}_2\text{S} + \text{Pb} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \longrightarrow \text{PbS} + \text{CH}_3\text{COOH}$		CH <sub>3</sub> SH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Térébenthine
Gastec # 5 La pour SO <sub>2</sub>	$\text{SO}_2 + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaSO}_3 + 2 \text{HCl}$		H <sub>2</sub> S

(1) Les possibilités d'interférences dues aux sulfures de diméthyle et à la térébenthine ont été déterminées au laboratoire de l'IRSST; celles dues aux mercaptans et à l'hydrogène sulfuré sont celles spécifiées par le fabricant.

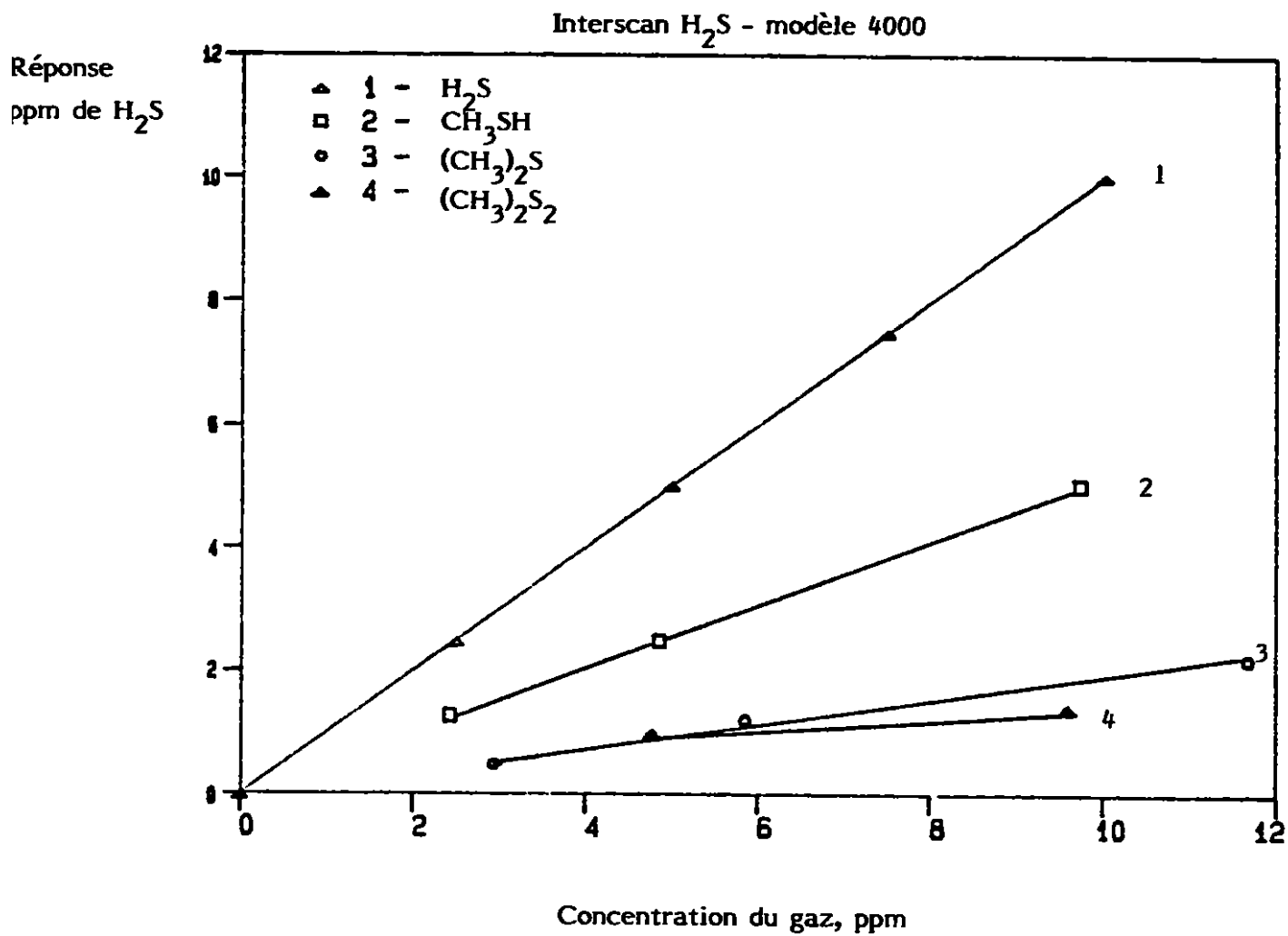
Des analyseurs fonctionnant par pile électrochimique sont disponibles pour le dosage du bioxyde de soufre et de l'hydrogène sulfuré. Ils mesurent la différence de potentiel créée par des réactions d'oxydo-réduction.



Ces instruments de marque Interscan-série 4000 ont un temps de réponse de l'ordre de 60 secondes. Leur désavantage majeur provient des possibilités d'interférences des autres produits soufrés. Dans le cas du procédé au sulfite, où le  $\text{SO}_2$  est le seul contaminant soufré émis, la possibilité d'interférences est négligeable et cet instrument s'est avéré un outil utile et efficace pour localiser et quantifier les sources d'émission de  $\text{SO}_2$ . Cependant, dans le procédé au sulfate, les contaminants majeurs sont le sulfure de diméthyle et le méthylmercaptopan qui tous deux donnent une lecture sur l'instrument pour le  $\text{H}_2\text{S}$ . Ce sont donc des interférences positives du  $\text{H}_2\text{S}$ . Les résultats obtenus avec cette méthode représentent la mesure de l'ensemble des produits soufrés exprimés en terme de  $\text{H}_2\text{S}$ . Cependant, il faut noter que la réponse obtenue n'est pas la somme des concentrations des différents produits soufrés puisque le facteur de réponse est différent pour chacun d'eux. En laboratoire, la réponse de l'instrument aux différentes concentrations des produits soufrés a été déterminée et les relations obtenues sont représentées à la figure 6.

En usine, l'instrument était étalonné avec des mélanges de 4 et 8 ppm en hydrogène sulfuré dans l'azote.

Différents filtres devant éliminer les interférences ont été essayés. Cependant, ces essais ont été peu concluants à cause de la saturation rapide de ces filtres.

Figure 6 : Réponse de l'analyseur H<sub>2</sub>S aux autres composés soufrés

Tout comme pour l'analyseur à photoionisation, l'analyseur à pile électrochimique peut être utilisé avantageusement pour localiser les émissions et en évaluer l'importance relative sans permettre d'identifier ou de quantifier chacun des produits soufrés émis au procédé au sulfate, car le ratio des contaminants aux sources d'émission et dans l'air ambiant n'est pas constant.

La seule méthode disponible pour la caractérisation des émissions dans le procédé au sulfate exige une analyse subséquente en laboratoire. Elle consiste à prélever des échantillons d'air et à les analyser par chromatographie en phase gazeuse.

Dans cette étude, les échantillons ont été prélevés dans des sacs en polyfluorure de vinylidène de marque Tedlar et analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'instrument utilisé était le Photovac 10A10 travaillant à température ambiante. Les gaz ont été introduits dans l'analyseur à l'aide d'une boucle d'injection de 0,2 mL, séparés par une colonne de 1,2 m X 2 mm DI contenant 5% de SE-30 sur chromosorb G et détectés par photoionisation à l'aide d'une lampe ultra-violette à potentiel constant de 11,0 eV. Cette technique permet de déceler l'hydrogène sulfuré, le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, le t-butylmercaptan, le sulfure de diméthyle, le disulfure de diméthyle, le sulfure de carbonyle et la térébenthine. Une courbe d'étalonnage a été établie en laboratoire pour chacun des contaminants.

La chromatographie durait 9 minutes, soit le temps de rétention du disulfure de diméthyle, le dernier produit élué. La limite de détection pour tous les contaminants était inférieure à 0,2 ppm. Elle était de 0,05 ppm pour le méthylmercaptan.

Le chromatographe a été transporté en usine et les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une pompe Gilian à débit ajustable de 2 à 6 L/min.

Sur le terrain, des étalons de 9 ppm en hydrogène sulfuré, 10 ppm en méthylmercaptan et 9 ppm en sulfure de diméthyle dans l'azote ont été utilisés pour vérifier et étalonner le système de détection. Les facteurs de réponse ont été utilisés pour quantifier les produits.

Les analyses ont été effectuées dans un délai inférieur à 45 minutes. Plusieurs échantillons ont été conservés et réanalysés à différentes périodes ultérieures pour vérifier la stabilité des constituants dans le temps. Des essais de stabilité ont également été faits en laboratoire utilisant l'azote comme matrice.

Pour tous les contaminants, les concentrations diminuent de moins de 1% après quatre heures d'entreposage. Après ce délai, il y a sous-estimation des concentrations et cette perte de gaz est plus accentuée pour le disulfure de diméthyle où une baisse de 8% est observée après 5,5 heures et 10% après 24 heures. Il faut également noter qu'en milieu de travail, les échantillons prélevés aux sources sont chauds d'où la possibilité de réaction entre eux, notamment la conversion du méthylmercaptan en sulfure de diméthyle. Ce point est considéré à la section 3.2.5.

#### **b) Évaluation des concentrations dans l'air ambiant**

Dans le cas de la mesure du  $\text{SO}_2$ , deux techniques permettent de suivre les concentrations ambiantes. La première est l'utilisation de l'analyseur à pile électrochimique déjà décrit, relié à un enregistreur. La seconde exige un prélèvement par sac de type Tedlar à l'aide de pompe et l'analyse par fluorescence des rayons ultra-violet. Le débit de la pompe est ajusté en fonction du temps de prélèvement désiré.

Pour le procédé au sulfate, la technique de prélèvement par sac et analyse par chromatographie en phase gazeuse est la seule qui permet de quantifier spécifiquement les contaminants présents.

### c) Évaluation des doses d'exposition des travailleurs

Une seule technique fiable permet l'évaluation qualitative et quantitative de l'exposition des travailleurs et c'est celle utilisant des prélèvements par sac et analyse subséquente en laboratoire. Cependant, l'installation de sac en zone respiratoire des travailleurs peut leur poser des problèmes de nuisance dans l'exécution de leurs mouvements ou d'encombrement s'ils ont à travailler dans des endroits de dimensions restreintes. Le débit de la pompe est ajusté en fonction du temps d'échantillonnage et du volume du sac.

Des tubes colorimétriques de longue durée sont également disponibles permettant ainsi des lectures dans le temps. Pour ces tubes, la lecture peut être faite à tout moment.

Ces tubes sont disponibles pour le dosage du bioxyde de soufre et de l'hydrogène sulfuré.

Pour la mesure du  $SO_2$ , deux tubes longue durée ont été testés, de marques Gastec et Dräger. Les deux fonctionnent sur le principe d'une réaction colorimétrique avec un composé du plomb; la différence entre ces deux tubes réside au niveau de la prise d'échantillons. Le tube Gastec s'utilise sans pompe puisque le  $SO_2$  est trappé par diffusion, c'est-à-dire par déplacement d'une région plus concentrée à une région moins concentrée. La mesure est donnée en ppm-heure. Le tube Dräger utilise une pompe à très faible débit, de l'ordre de 15 cc/min pour capter le  $SO_2$ . La lecture se fait en uL et la concentration est obtenue en divisant par le volume échantillonné.

Les tubes fonctionnant par diffusion donnent des résultats comparables à ceux obtenus avec l'instrument à pile électrochimique lorsque la concentration de  $\text{SO}_2$  dans l'air est constante. De fait, ces tubes ne perçoivent pas les émissions massives de courte durée. Ceci est dû au phénomène de diffusion qui est un phénomène passif, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de circulation d'air à travers le tube mais uniquement le déplacement des molécules gazeuses d'une région plus concentrée à une région moins concentrée. Donc, lorsqu'il y a émission de fortes concentrations pour un temps très court, il y a dilution du contaminant dans l'air avant qu'il n'y ait contact avec le réactif à l'intérieur du tube. La concentration obtenue reflète alors la concentration ambiante résultante.

Les tubes Dräger, à travers desquels un volume connu d'air est pompé, ont des temps de réponse plus longs que les tubes Gastec; ce délai s'explique par la réaction préliminaire dans la première section du tube. Ces tubes permettent de percevoir les fortes émissions; il y a risque cependant de saturation.

Pour la mesure de l'hydrogène sulfuré, les tubes longue durée de marque Dräger ont été essayés. Cependant, aucune concentration n'y a été lue, les concentrations en  $\text{H}_2\text{S}$  étant trop basses.

Suite aux résultats obtenus, la stratégie la plus facilement applicable pour évaluer la dose d'exposition du travailleur consiste à évaluer les concentrations ambiantes de contaminants aux différents postes de travail par chromatographie en phase gazeuse et évaluer le temps consacré par le travailleur à chacun de ces postes. L'utilisation en parallèle d'un instrument à lecture directe permet de mieux connaître les durées de chacune des plages de concentrations.

### **3.2 Évaluation des composés soufrés émis par le procédé au sulfate**

Quatre usines utilisant ce procédé ont fait l'objet d'évaluation pour les composés soufrés. Les deux types de production y ont été rencontrés, c'est-à-dire celle fonctionnant de façon continue et celle fonctionnant par interruptions cycliques.

Les résultats de l'étude des sources d'émission sont présentés en tableau pour chaque section de procédé : fabrication de la pâte de façon continue, fabrication de la pâte de façon interrompue, lavage de la pâte et récupération de la liqueur noire. Les données inscrites dans la colonne "Produits soufrés totaux" sont celles obtenues par l'instrument à lecture directe utilisant une pile électrochimique. Les autres résultats sont ceux obtenus suite à l'échantillonnage en sac et analyse subséquente par chromatographie en phase gazeuse. Les prélèvements par sac étaient faits lorsque l'instrument à lecture directe donnait une concentration supérieure à 1 ppm. Au total, 80 échantillons ont été prélevés. Tous les résultats sont exprimés en ppm.

Une cinquième partie discute des variations observées dans la proportion relative des composés soufrés émis, en fonction des étapes du procédé.

#### **3.2.1 Fabrication continue de la pâte au sulfate**

Les lessiveurs continus évalués sont tous de marque Kamyr, mais de volumes différents. Pour un seul de ces lessiveurs, l'alimentation en liqueurs blanche et noire se fait dans le vaisseau d'imprégnation. Pour les autres, l'ajout de liqueur blanche se fait au sommet du lessiveur et celle de liqueur noire par la valve de l'alimenteur à haute pression d'où elle entraîne les copeaux dans le lessiveur.

Trois des quatre usines de pâte Kraft ont des lessiveurs fonctionnant de façon continue; elles sont représentées par les lettres A, B et C. Pour ces lessiveurs, trois contaminants soufrés ont été identifiés et quantifiés aux sources d'émission. Ce sont par ordre d'importance en concentrations : le sulfure de diméthyle  $(CH_3)_2S$ , le méthylmercaptan  $CH_3SH$  et l'hydrogène sulfuré  $H_2S$ . Les résultats sont rapportés au tableau 3 et les sources d'émission à la figure 7.

Pour ces trois usines, l'alimenteur à basse pression s'est avérée une source d'émission; elle est importante en concentrations pour deux d'entre elles avec des valeurs de l'ordre de 20 ppm en sulfure de diméthyle; pour la troisième, elle atteint 5 ppm. Ces émanations de gaz et de vapeurs remontent du lessiveur et du vaisseau d'imprégnation et sont libérées à chaque mouvement des alimenteurs.

Pour l'usine A, les mesures prises au silo et au convoyeur à bois montrent une émission massive jusqu'à près de 200 ppm en sulfure de diméthyle, 10 ppm en méthylmercaptan et 5 ppm en hydrogène sulfuré. Dans cet échantillon, des traces de disulfure de diméthyle ont aussi été décelées. Pour ce lessiveur, les liqueurs blanche et noire sont ajoutées directement dans le vaisseau d'imprégnation. Leurs vapeurs remontent donc vers le convoyeur. Cette différence expliquerait également l'émission produite à l'alimenteur haute pression, car le bois qui y passe est déjà imprégné de liqueur donc libère des vapeurs. Les concentrations très élevées au niveau de ces sources se diluent rapidement dans l'air ambiant où les concentrations maximales mesurées sont 8 ppm en sulfure de diméthyle et 0,5 ppm en méthylmercaptan.

À l'usine B, des fuites ont été localisées aux différentes valves alimentant le vaisseau d'imprégnation bien que la liqueur de cuisson n'y soit pas ajoutée. Ceci s'explique par le fait que le vaisseau sert de réservoir tampon lors d'un excès de pression dans le lessiveur et reçoit alors une certaine quantité de liqueur de cuisson.

À l'usine C, tout le long du lessiveur, les composés soufrés se retrouvent en concentrations constantes, de l'ordre de 17 ppm en sulfure de diméthyle, de 14 ppm en méthylmercaptan et 1 ppm en hydrogène sulfuré. Ces gaz sont libérés au niveau des valves et des raccords de tuyaux où circulent le bois, la liqueur noire et la liqueur blanche.

En ambiance générale, dans le secteur des lessiveurs, les concentrations en produits soufrés totaux sont inférieures à 1 ppm. Dans les salles de contrôle, les concentrations sont inférieures à 0,5 ppm.

Au niveau de la valve d'évacuation de la pâte, des concentrations faibles ont été mesurées dans une seule des usines.

Des mesures prises au-dessus du réseau d'égouts montrent qu'ils libèrent également des produits soufrés.

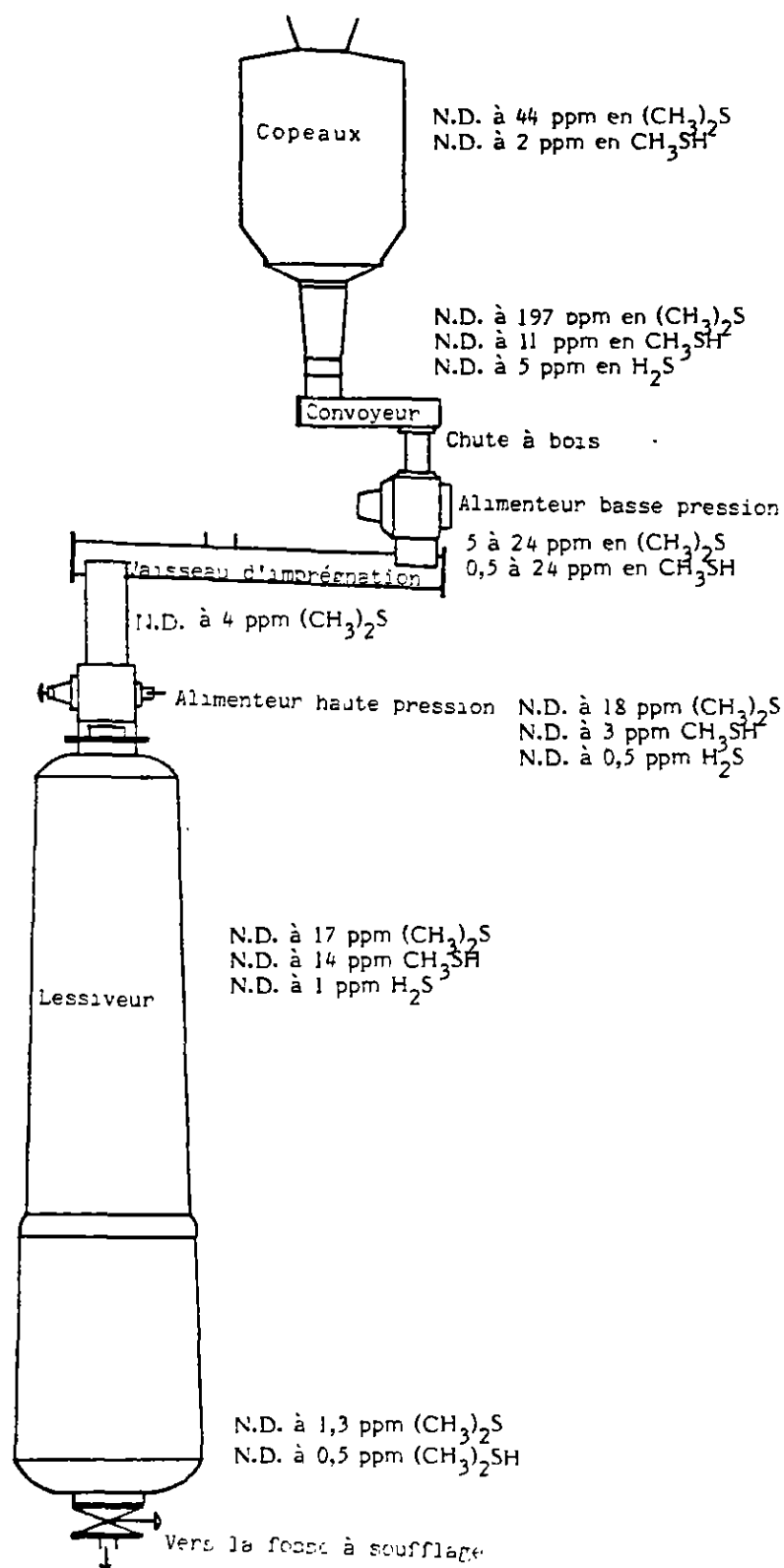
Le contrôle du procédé est assuré par les préposés à la cuisson continue et leurs aides. Les préposés ont comme tâche principale la surveillance des panneaux de contrôle. Leur poste de travail est donc situé à l'intérieur de la salle de contrôle d'où une exposition faible aux produits soufrés. Les aide-préposés assistent les préposés à la surveillance, prennent des échantillons de pâte et de liqueur, ajustent les alimenteurs, inspectent les équipements et apportent les changements et les ajustements appropriés. Pour l'exécution de leurs tâches, ils doivent circuler dans l'usine, d'où la possibilité d'une exposition non négligeable, surtout dans le secteur des alimenteurs et du vaisseau d'imprégnation. Pour certains aide-préposés, les tâches consistent à surveiller et à nettoyer les convoyeurs et les silos à bois et suite aux résultats obtenus à l'usine A, ce travail peut entraîner une exposition à des concentrations élevées en produits soufrés.

Tableau 3 : Procédé continu au sulfate - Émissions à la fabrication de la pâte

SITES D'ÉCHANTILLONNAGE	Produits soufrés totaux en ppm			Sulfure de diméthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S en ppm			Méthylmercaptan CH <sub>3</sub> SH en ppm			Hydrogène sulfuré H <sub>2</sub> S en ppm		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
. Sources												
- silo à bois	12	--	N.D.	44	--	--	2	--	--	N.D.	--	--
- convoyeur à bois	25	--	--	197	--	--	11	--	--	5	--	--
- alimentateur basse pression	15	35	3	24	23	5	0,5	24	3	N.D.	1,5	0,7
- vaisseau d'imprégnation	0,3	5	1	--	4	--	--	3,5	--	--	0,2	--
- alimentateur haute pression	25	N.D.	1	18	--	--	2,5	--	--	0,5	--	--
- lessiveur : .entrée	N.D.	1	14	--	0,3	17	--	0,1	14	--	N.D.	1
.valves de recirculation	N.D.	0,4	10	--	0,7	--	--	0,4	--	--	N.D.	--
- valve d'évacuation	N.D.	2,5	N.D.	--	1,3	--	--	0,7	--	--	0,2	--
- réservoir d'évacuation	N.D.	0,5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
- prise d'échantillons	0,7	--	--	2	--	--	1	--	--	N.D.	--	--
- au-dessus des égouts	4	0,5	3	8	--	2	3	--	1	N.D.	--	0,4
. Ambiance générale												
- silo	2,5	--	N.D.	8	--	--	0,5	--	--	N.D.	--	--
- convoyeur	15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
- alimentateur basse pression	1	N.D.	1	1	--	--	0,5	--	--	N.D.	--	--
- vaisseau d'imprégnation	0,3	--	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--
- alimentateur haute pression	0,5	--	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--
- salle de contrôle	0,4	0,3	N.D.	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Les lettres A, B et C correspondent aux usines visitées  
 N.D. : non décelé  
 -- : non mesuré

Figure 7 : Procédé continu au sulfate - Localisation des sources d'émission



### 3.2.2 Fabrication discontinue de pâte au sulfate

Deux des usines évaluées produisent la pâte au sulfate dans des lessiveurs discontinus, soit les usines A et D. Cependant, leur alimentation en bois et en liqueur est différente. Dans l'une, elle se fait de façon automatisée alors que dans la seconde, elle se fait de façon manuelle. Les résultats sont donnés au tableau 4 et à la figure 8.

Lorsque l'opération est automatisée, le trémie contenant le bois est amené par convoyeur au dessus du lessiveur à remplir et s'y fixe. La valve à bille, qui contrôle l'entrée du lessiveur, s'ouvre pour le remplissage de copeaux et de liqueur. À la fin du remplissage, la valve se referme et la cuisson commence.

Pendant le chargement d'un lessiveur, des concentrations à peu près égales en sulfure de diméthyle et en méthylmercaptan ont été mesurées, soit 14 et 12 ppm respectivement. Des faibles concentrations en hydrogène sulfuré de 0,1 ppm et en disulfure de diméthyle de 0,6 ppm ont été décelées. Dans l'air ambiant, le sulfure de diméthyle a atteint 4 ppm et le méthylmercaptan 2 ppm.

Pendant la cuisson, une fuite a été observée à l'une des valves à bille. Des concentrations supérieures à 25 ppm en sulfure de diméthyle et 15 ppm en méthylmercaptan ont été mesurées. Cette fuite est due à la non-étanchéité du joint.

Tout le contrôle du procédé est sous la responsabilité des cuiseurs. Leur tâche principale est la surveillance des panneaux de contrôle situés à l'intérieur de la salle de contrôle. La salle de contrôle est ventilée et aucun produit soufré n'a été décelé. Ils voient également à l'inspection de l'équipement d'où une courte période d'exposition à l'extérieur de la salle de contrôle.

Les aides-cuiseurs assistent les cuiseurs, prennent des échantillons de pâte, voient au nettoyage des convoyeurs et effectuent les ajustements nécessaires. Leurs tâches exigent qu'ils soient sur le plancher des lessiveurs la majorité du temps, d'où une exposition de plus longue durée.

Dans le cas de l'alimentation manuelle, le couvercle du lessiveur est déboulonné par l'aide-cuiseur et enlevé complètement. Dès le soulèvement du couvercle, il y a une émission massive de gaz d'une durée d'environ 20 secondes. Pour les lessiveurs de plus grande capacité, les émissions sont plus importantes allant jusqu'à 150 ppm en sulfure de diméthyle, 100 ppm en méthylmercaptan, 35 ppm en hydrogène sulfuré et 3 ppm en disulfure de diméthyle.

Après l'ouverture du lessiveur, la chute à copeaux est amenée au-dessus du lessiveur et installée. Pendant le déversement des copeaux, de la vapeur d'eau se dégage en même temps que les produits soufrés. Cette opération dure de cinq à dix minutes. Ensuite, il y a ajout simultané de nouveau bois sous forme de noeuds et de liqueur blanche pendant environ 5 minutes. Tout au long du remplissage, les concentrations émises diminuent. Après la fermeture du lessiveur, les concentrations ambiantes diminuent également de 4 à 0,5 ppm en sulfure de diméthyle et de 0,6 à 0,3 ppm en méthylmercaptan. Pendant la cuisson, une fuite s'est produite au couvercle d'un lessiveur libérant des concentrations supérieures à 40 ppm en sulfure de diméthyle, 30 ppm en méthylmercaptan et 5 ppm en hydrogène sulfuré.

Dans la salle de contrôle des lessiveurs, des concentrations inférieures à 0,1 ppm ont été mesurées.

Les cuiseurs sont peu exposés puisqu'ils surveillent les opérations de la salle de contrôle. Cependant, les aides-cuiseurs, en charge de l'alimentation des lessiveurs, sont exposés à des concentrations très élevées de produits soufrés pour environ quinze minutes à chaque remplissage; la fréquence de remplissage varie de 45 minutes à 1 heure.

Aux valves d'évacuation de la pâte, les concentrations sont faibles, inférieures à 0,5 ppm en produits soufrés totaux.

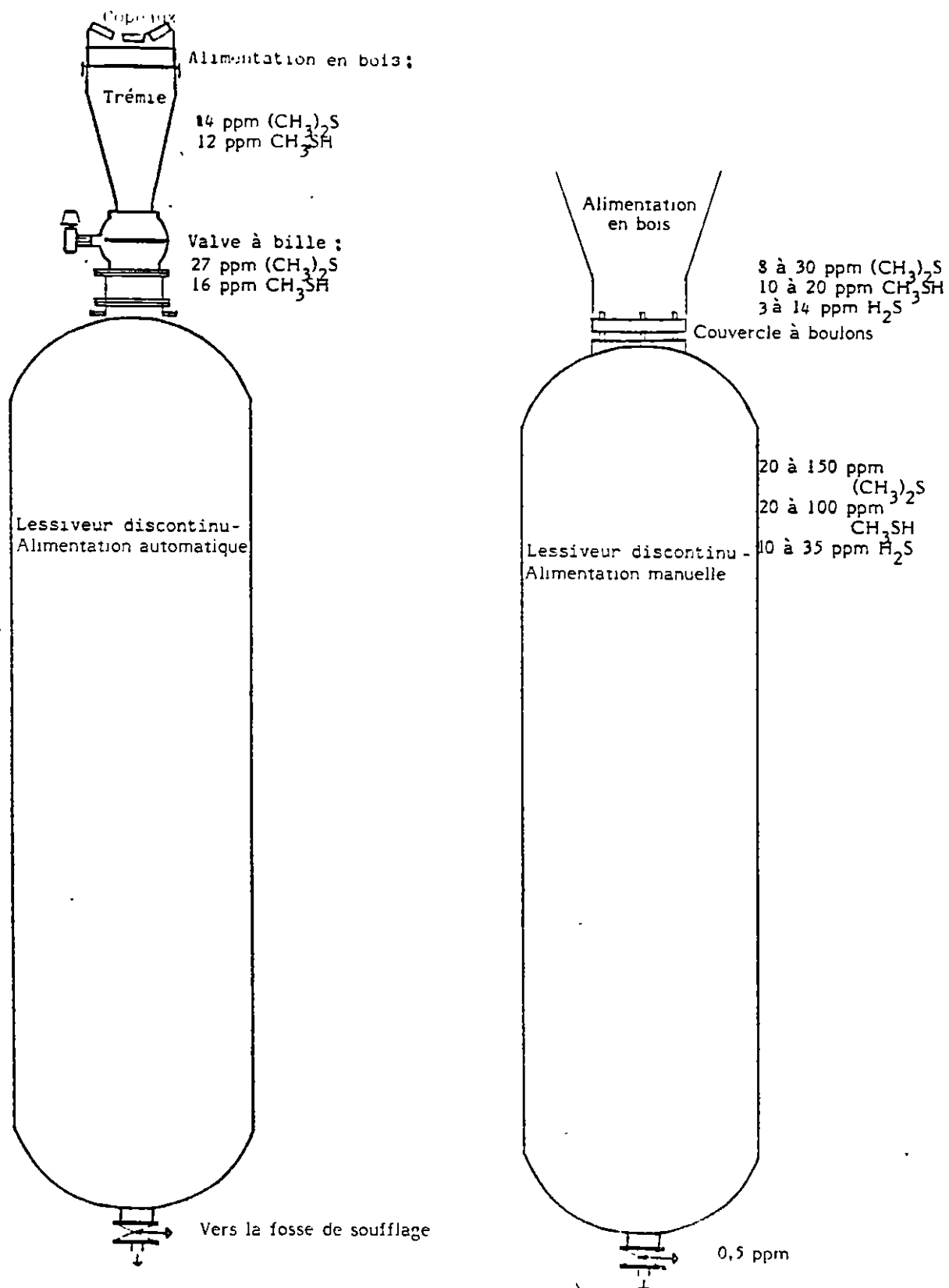
Tableau 4 : Procédé discontinu au sulfate - Émissions à la fabrication de pâte

SITES D'ÉCHANTILLONNAGE	Produits soufrés totaux en ppm	Sulfure de diméthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S (ppm)	Méthylmercaptan CH <sub>3</sub> SH en ppm	Hydrogène sulfuré H <sub>2</sub> S en ppm	Disulfure de diméthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (ppm)
<u>Alimentation automatique</u>					
- Usine A -					
Sources :					
• Remplissage du lessiveur	8	14	12	0,1	0,6
• Valve à bille - fuite	25	27	16	0,1	0,5
• Réservoir d'évacuation	3	3	1	N.D.	N.D.
Air ambiant :					
• Remplissage	3	4	2	N.D.	N.D.
<u>Alimentation manuelle-</u>					
- Usine D -					
Sources :					
• Soulèvement du couvercle	> 40	20 à 150	20 à 100	10 à 35	N.D. à 3
• Ajout de copeaux	20 à >40	8 à 30	10 à 20	3 à 14	N.D. à 3
• Ajout de noeuds + liqueur blanche	3	2 à 16	0,5 à 1,5	N.D. à 0,5	N.D.
• Couvercle de lessiveur	20 à 25	44	29	5	N.D.
- fuite					
• Valves d'évacuation	0,5				
Air Ambiant :					
• Remplissage		0,5 à 4	0,3 à 0,6	N.D.	N.D.

Les lettres A et D correspondent aux usines visitées

N.D. : non décelé

Figure 8 : Procédé discontinu au sulfate - Localisation des sources d'émission



### 3.2.3 Lavage et traitement de la pâte

Lorsque la cuisson est terminée, le contenu du lessiveur est soufflé dans des réservoirs. La pâte est alors acheminée aux piles laveuses. Ce sont des cylindres, habituellement au nombre de trois, sur lesquels la pâte déroule. En sens inverse circule un courant d'eau qui se mélange ainsi avec la liqueur noire. Un indicateur de la densité de liqueur noire permet de contrôler l'efficacité de l'eau de lavage. Une pile sous pression a été rencontrée dans une des usines. Les résultats sont inscrits au tableau 5.

Pour une seule des usines, l'usine A, des concentrations élevées ont été mesurées directement entre deux cylindres de lavage, soit plus de 50 ppm en sulfure de diméthyle et 14 ppm en méthylmercaptan. De même, au trieur de noeuds, une seule usine soit la D, montre des émissions surtout en hydrogène sulfuré et en méthylmercaptan de l'ordre de 5 ppm. De plus, pour les deux usines où l'indicateur de la densité de liqueur noire a été échantillonné, les concentrations sont importantes jusqu'à 25 ppm en méthylmercaptan et 27 ppm en hydrogène sulfuré. Comme au trieur de noeuds, l'hydrogène sulfuré et le méthylmercaptan sont les contaminants majeurs.

Aucun produit soufré n'a été décelé dans les salles de contrôle.

Le procédé est sous la supervision de l'opérateur et de l'aide-opérateur. La majorité de leurs tâches s'exécute à l'extérieur de la salle de contrôle donc, selon les usines, les travailleurs seront exposés à des concentrations plus ou moins importantes.

Tableau 5 : Procédé au sulfate - Émissions au lavage de la pâte

SITES D'ÉCHANTILLONNAGE	Produits soufrés totaux en ppm				Sulfure de diméthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S en ppm				MéthyImercaptan CH <sub>3</sub> SH en ppm				Hydrogène sulfuré H <sub>2</sub> S en ppm				
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	
Sources : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Piles laveuses</li> <li>• Pile sous pression</li> <li>• Trieur de noeuds</li> <li>• Mesure de densité de liqueur</li> </ul>	2,5	0,5	1	1	54	0,4	3	--	14	0,1	N.D.	--	N.D.	N.D.	N.D.	--	
	--	--	--	2	--	--	--	0,4	--	--	--	--	0,7	--	--	0,8	--
	--	0,3	--	15-20	--	--	--	2	--	--	--	--	4	--	--	5	--
	--	15-20	--	>40	--	3	--	2	--	--	25	--	8	--	2	--	27
Ambiance générale : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Piles laveuses</li> <li>• Salle de contrôle</li> </ul>	0,8	0,5	1	0,6	5	2	--	0,1	0,7	N.D.	--	0,3	N.D.	N.D.	--	0,3	--
	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Les lettres A, B, C et D correspondent aux usines visitées

N.D. : non décelé

-- : non mesuré

### 3.2.4 Récupération de la liqueur noire

Un des avantages du procédé au sulfate est la réutilisation des produits chimiques de la liqueur de cuisson suite à un recyclage par différentes réactions chimiques. Après le soufflage, la liqueur noire est acheminée vers les évaporateurs pour être concentrée à environ 50%. Puis, dans les concentrateurs, elle atteint plus de 60%. Ce résidu est ensuite brûlé; le salin en fusion auquel s'ajoute de la liqueur blanche faible forme la liqueur verte. La liqueur verte est caustifiée et la chaux est régénérée par combustion et hydrolyse. Les résultats sont présentés au tableau 6.

À l'usine A, tout le procédé de récupération est en circuit fermé et aucune fuite ou concentration de produits soufrés n'a été décelée.

Pour les autres usines, de faibles concentrations ont été mesurées aux évaporateurs et aux fournaies de récupération mais aucune à la caustification. Dans l'une des usines, les différents réservoirs de liqueur noire fuyaient et, au niveau de la fuite, des concentrations supérieures à 175 ppm en hydrogène sulfuré y ont été mesurées avec des concentrations correspondantes de 40 ppm en méthylmercaptan et 8 ppm en sulfure de diméthyle.

Les trois principaux produits soufrés sont aussi émis par les égouts.

Les travailleurs affectés au contrôle de ces opérations sont à l'intérieur de salle de contrôle mais en sortent périodiquement pour effectuer diverses tâches. De plus, dans cette partie de l'usine, nous avons observé la présence de différents autres travailleurs : mécaniciens, électriciens, manoeuvres, préposés à l'entretien, donc des travailleurs pouvant être exposés de façon importante.

Tableau 6 : Procédé au sulfate - Émissions à la récupération de liqueur

SITES D'ÉCHANTILLONNAGE	Produits soufrés totaux en ppm			Sulfure de diméthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S en ppm			Méthylmercaptan CH <sub>3</sub> SH en ppm			Hydrogène sulfuré H <sub>2</sub> S en ppm		
	B	C	D	B	C	D	B	C	D	B	C	D
Sources :												
• Évaporateurs	N.D.	--	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--
• Fournaise de récupération	0,3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
• Salle de caustification	N.D.	--	N.D.	--	--	--	--	--	--	--	--	--
• Réservoirs de liqueur	N.D.	> 100	N.D.	--	9	--	--	43	--	--	175	--
• Égouts	--	18	10	--	0,5	18	--	0,8	22	--	6	10
Ambiance générale :												
• Évaporateurs	N.D.	--	0,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
• Fournaise de récupération	0,3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
• Réservoirs	N.D.	6	N.D.	--	2	--	--	10	--	--	16	--
• Salle de contrôle	N.D.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Les lettres B, C et D correspondent aux usines visitées

N.D. : non décelé

-- : non mesuré

### 3.2.5 Prédominance des différents composés soufrés

Lors de la fabrication de la pâte, les deux composés soufrés prédominants sont le sulfure de diméthyle et le méthylmercaptan. Pour trois des quatre usines utilisant le procédé au sulfate, le rapport sulfure de diméthyle : méthylmercaptan est de 1 : 1 à 2 : 1. Pour la quatrième usine, soit l'usine A, ce rapport augmente à environ 20 : 1. Ce rapport est observé dans le cas où l'alimentation en liqueurs se fait directement dans le vaisseau d'imprégnation.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces observations. La première serait que le méthylmercaptan provient de la cuisson de la pâte alors que le sulfure de diméthyle serait émis par la liqueur de cuisson. La deuxième, complémentaire à la première serait la conversion du méthylmercaptan en sulfure de diméthyle sous l'effet de la chaleur.

Ainsi, dans le cas de l'usine A, les gaz et vapeurs mesurés aux niveaux du silo, du convoyeur et de la valve à basse pression proviennent du vaisseau d'imprégnation où la liqueur est ajoutée mais où la cuisson n'est pas débutée. Donc il y a production majoritaire de sulfure de diméthyle.

Dans les autres usines, les gaz et vapeurs proviennent du lessiveur où la liqueur est ajoutée mais où également la cuisson se produit, libérant ainsi, à la fois du sulfure de diméthyle et du méthylmercaptan.

De même, pendant la cuisson, les fuites décelées aux niveaux des valves et des joints d'étanchéité montrent des concentrations plus élevées en sulfure de diméthyle, en accord avec l'hypothèse de la conversion du méthylmercaptan généré par la cuisson en sulfure de diméthyle.

Ces hypothèses se vérifient également aux piles laveuses où le rapport sulfure de diméthyle : méthylmercaptan est de 4 : 1.

Lors de la récupération de la liqueur noire, un troisième composé soufré apparaît en concentration importante soit l'hydrogène sulfuré. Il est prédominant aux réservoirs de liqueur noire et dans les émissions provenant des égouts.

### **3.3 Évaluation du bioxyde de soufre émis par le procédé au sulfite**

Trois usines, utilisant ce procédé, ont fait l'objet d'échantillonnage de l'air. Ces usines sont représentées par les lettres E, F et G. Les trois fabriquent de la pâte de papier journal à l'aide d'un réactif de cuisson à base de sulfite de sodium, dans des lessiveurs discontinus à chauffage direct. Une utilise le procédé au sulfite neutre à un pH de 5,5; les deux autres travaillent à un pH variant de 4,5 à 4,8. Le nombre de lessiveurs par usine se situe entre 3 et 7 et leur capacité est de 500 à 1000 tonnes métriques par jour. Elles ont toutes été construites avant 1930.

Le seul contaminant soufré émis par le procédé au sulfite est le bioxyde de soufre ou  $SO_2$ .

Pour l'étude des sources d'émission, le procédé au sulfite a été subdivisé en deux étapes, soit celle de la préparation de la solution de sulfites et celle de la cuisson, du soufflage et du traitement subséquent de cette pâte. Les résultats sont résumés au tableau 7 et rapportés aux figure 9 et 10.

### 3.3.1 Préparation de la solution de sulfites

Lors de la préparation de la liqueur de cuisson, le brûleur à soufre, où celui-ci est oxydé en  $\text{SO}_2$ , s'est avéré une source d'émission majeure dans les trois usines. L'importance de ces émissions en concentrations est cependant très variable; elles sont inférieures à 5 ppm dans deux des usines mais atteignent 40 ppm dans la troisième. Une autre source, de moindre importance mais commune aux trois usines, est le refroidisseur de gaz, c'est-à-dire où le  $\text{SO}_2$  nouvellement formé est refroidi brusquement. Les concentrations mesurées varient de 0,5 à 5 ppm.

La tour d'absorption s'est avérée très étanche dans un des cas. Dans les deux autres usines, les concentrations mesurées le long de la tour fluctuent entre 1 et 10 ppm.

Des échantillonnages ont également été faits aux réservoirs de soufre et à ceux de sulfites, lorsqu'ils étaient situés dans cette même section de l'usine. Aux réservoirs de soufre, les concentrations mesurées sont inférieures à 2 ppm. Celles mesurées près des réservoirs de sulfites atteignent 10 ppm à l'usine G.

Dans aucune des usines, le  $\text{SO}_2$  n'a été décelé dans les salles de contrôle de la fabrique d'acide.

Toutes ces sources sont continues et entraînent une concentration résiduelle ambiante de 1 à 2 ppm.

En plus de ces sources d'émission constantes, le  $\text{SO}_2$  provient de différentes sources ponctuelles. Elles peuvent être connues, c'est-à-dire dues à des actions de courte durée se produisant à une étape de procédé, ou imprévisibles suite à une fuite ou à un incident de production.

Dans le premier cas, on peut donner en exemple la prise d'échantillons d'acide et l'analyse en laboratoire de celle-ci, à différents moments de la fabrication. Cette émission, faible en débit, contribue peu à la concentration ambiante de  $SO_2$ ; cependant, il devient nécessaire de la considérer lorsqu'on évalue l'exposition personnelle des travailleurs. Jusqu'à 6 ppm de  $SO_2$  y ont été mesurés.

Deux fuites accidentelles se sont produites lors des visites d'échantillonnage. Ainsi, une fuite est survenue au niveau de la pompe de recirculation de liqueur laissant échapper une concentration de 10 à 12 ppm.

La seconde a été l'arrêt des brûleurs de soufre provoquant une émission massive de  $SO_2$ . À cause de la dispersion rapide du  $SO_2$  dans toute la section de l'usine et des fortes concentrations retrouvées (supérieures à 25 ppm, limite supérieure de lecture de l'instrument utilisé), les points d'émission n'ont pu être localisés.

Les travailleurs attirés à cette section de l'usine sont les acideurs dont les tâches principales sont le contrôle de l'opération complète de fabrication de liqueur, l'inspection des équipements, l'échantillonnage et l'analyse des solutions acides. Pour la majorité de ses tâches, l'acideur est à l'intérieur de la salle de contrôle, d'où l'on peut supposer une exposition pondérée sur son quart de travail inférieure à la norme québécoise; cependant, il est essentiel de considérer les expositions de courte durée lors de la prise d'échantillons et lors de l'inspection des installations où des concentrations atteignant 10 ppm ont été mesurées.

### 3.3.2 Cuisson et soufflage de la pâte

Dans les trois usines visitées, les lessiveurs fonctionnent en discontinu; la séquence d'un cycle d'une cuisson comporte l'ouverture du lessiveur, l'installation du trémie, le remplissage de bois, l'ajout de liqueur, la fermeture, la cuisson et la vidange par la valve d'évacuation.

Dans une seule des trois usines, soit l'usine G, l'ouverture des lessiveurs a entraîné une émission massive de SO<sub>2</sub>. Ainsi, des concentrations allant jusqu'à 40 ppm de SO<sub>2</sub> ont été mesurées dans un rayon de 10 pieds autour de l'entrée du lessiveur. Cette émission est de courte durée, c'est-à-dire moins de 5 minutes. À l'installation du sac servant de trémie et pendant le remplissage, la concentration résiduelle dans l'air ambiant est de 5 ppm. Elle diminue ensuite à 1 ppm. Dans la salle de contrôle, la concentration est inférieure à 0,5 ppm pour les trois usines.

Ces opérations sont sous la responsabilité des cuiseurs et des aides-cuiseurs. Les cuiseurs contrôlent et surveillent toute l'opération de remplissage et de cuisson, échantillonnent la liqueur de cuisson et inspectent les équipements. Leurs tâches s'exécutent à 90% dans la salle de contrôle. Lors des tests d'acides, des concentrations de 5 à 6 ppm ont été mesurées. Les aide-cuiseurs assistent le cuiseur, remplissent les lessiveurs, pompent l'acide et nettoient après chaque remplissage. À partir des résultats obtenus à l'usine G et de la description des tâches de l'aide-cuiseur, nous pouvons estimer une exposition potentielle de ces travailleurs, de la façon suivante:

Soit une ouverture et un remplissage de lessiveurs à toutes les heures, alors les travailleurs sont exposés à :

- 5 minutes à 40 ppm pendant l'ouverture, la vérification et l'installation du sac;
- 5 minutes à 5 ppm pendant le remplissage;
- 15 minutes à 1 ppm pendant le nettoyage et l'inspection;
- 35 minutes à 0,5 ppm dans la salle de contrôle.

d'où, pour une journée de travail de 8 heures, une dose d'exposition de 4,3 ppm, ce qui requiert une surveillance environnementale. La concentration moyenne admissible au Québec est de 5 ppm pour 8 heures. Cependant, une concentration pic de 40 ppm, même pour une courte période d'exposition devrait être corrigée.

Le long des lessiveurs, les concentrations ambiantes sont de l'ordre de 0,5 à 2 ppm; elles ont atteint de 5 à 15 ppm à l'usine F suite à la fuite résultant de l'arrêt des brûleurs à soufre.

Lors de l'évacuation de la pâte, les concentrations mesurées au niveau de la valve varient de 0,5 à 5 ppm.

Les fosses de soufflage sont situées dans des zones à accès limité. À l'intérieur de ces zones, d'autres zones de sécurité sont délimitées et interdites pendant le soufflage. Dans ces fosses, la pâte est lavée par submersion d'eau et drainage successifs.

Dans deux des usines, le soufflage ne génère pas de SO<sub>2</sub> en ambiance générale. À la troisième usine, soit l'usine E, des mesures prises à proximité des portes d'une des fosses de soufflage montrent une émission massive et de courte durée lors de la vidange, telle que démontrée à la figure 11. Dès que le soufflage est terminé, la concentration diminue

et se stabilise après environ 10 minutes à 1 à 2 ppm. Une concentration supérieure à 25 ppm a été mesurée à l'intérieur de la fosse à la fin du soufflage. Bien qu'aucun travailleur ne soit autorisé dans cette zone lors du soufflage et que l'effet de cheminée entraîne le SO<sub>2</sub> vers l'extérieur, cette émission contribue à la concentration résiduelle de SO<sub>2</sub> mesurée dans cette partie de l'usine. Ces mesures ont été répétées aux portes d'une deuxième fosse; les concentrations mesurées ont été beaucoup plus faibles atteignant un maximum de 4 ppm. Ceci peut s'expliquer par une meilleure étanchéité de la fosse.

L'opérateur de la fosse à soufflage prépare les fosses, surveille les séquences de lavage et de soufflage et inspecte les équipements. En opération normale, il est exposé aux concentrations mesurées en ambiance générale, habituellement inférieures à 2 ppm.

Avant d'être acheminée aux rouleaux à papier, la pâte subit différents traitements : lavage, égouttage, épaisissage, tamisage et raffinage.

À aucune de ces étapes, le SO<sub>2</sub> n'a été décelé.

Tableau 7 : Procédé au sulfite - Émissions de SO<sub>2</sub>

SITE D'ÉCHANTILLONNAGE	CONCENTRATIONS DE SO <sub>2</sub> (ppm)		
	Usine E	Usine F	Usine G
<b>A- Préparation de solution de sulfites : fabrique d'acide</b>			
. Réservoir de soufre	1 à 2	< 1	< 1
. Four à soufre	0,5 à 3	4 à 5 (>25 lors de l'arrêt)	25 à >40
. Refroidisseur de gaz	0,5 à 3	1 à 5	1 à 5
. Tour d'absorption	N.D.	4 à 9	1 à 5
. Réservoir de sulfites	N.D.	--	5 (11 près valve)
. Salle de contrôle	N.D.	--	--
. Tests d'acide	0,5 à 6	--	--
<b>B- Cuisson de la pâte : lessiveur</b>			
. Ouverture du lessiveur	N.D.	N.D.	> 40
. Chargement du lessiveur	N.D.	N.D.	5
. Valve d'évacuation	0,5	4 à 5	2 à 5
. Ambiance générale - le long du lessiveur	0,5	0,5 à 2 (15 lors de l'arrêt)	1 à 5
. Salle de contrôle	N.D.	--	0,5
. Tests d'acide	1 à 6	--	--
<b>Soufflage de la pâte : fosse</b>			
- Intérieur de zone de sécurité			
. devant les portes	1 à >25 (figure 11)	3	N.D.
. air ambiant	1 à 2	1	N.D.
- Extérieur zone			
	1 à 2	N.D.	N.D.
<b>C- Traitement de la pâte</b>			
Lavage et raffinage	N.D.	N.D.	N.D.

Figure 9 : Procédé au sulfite - Émissions à la préparation des sulfites

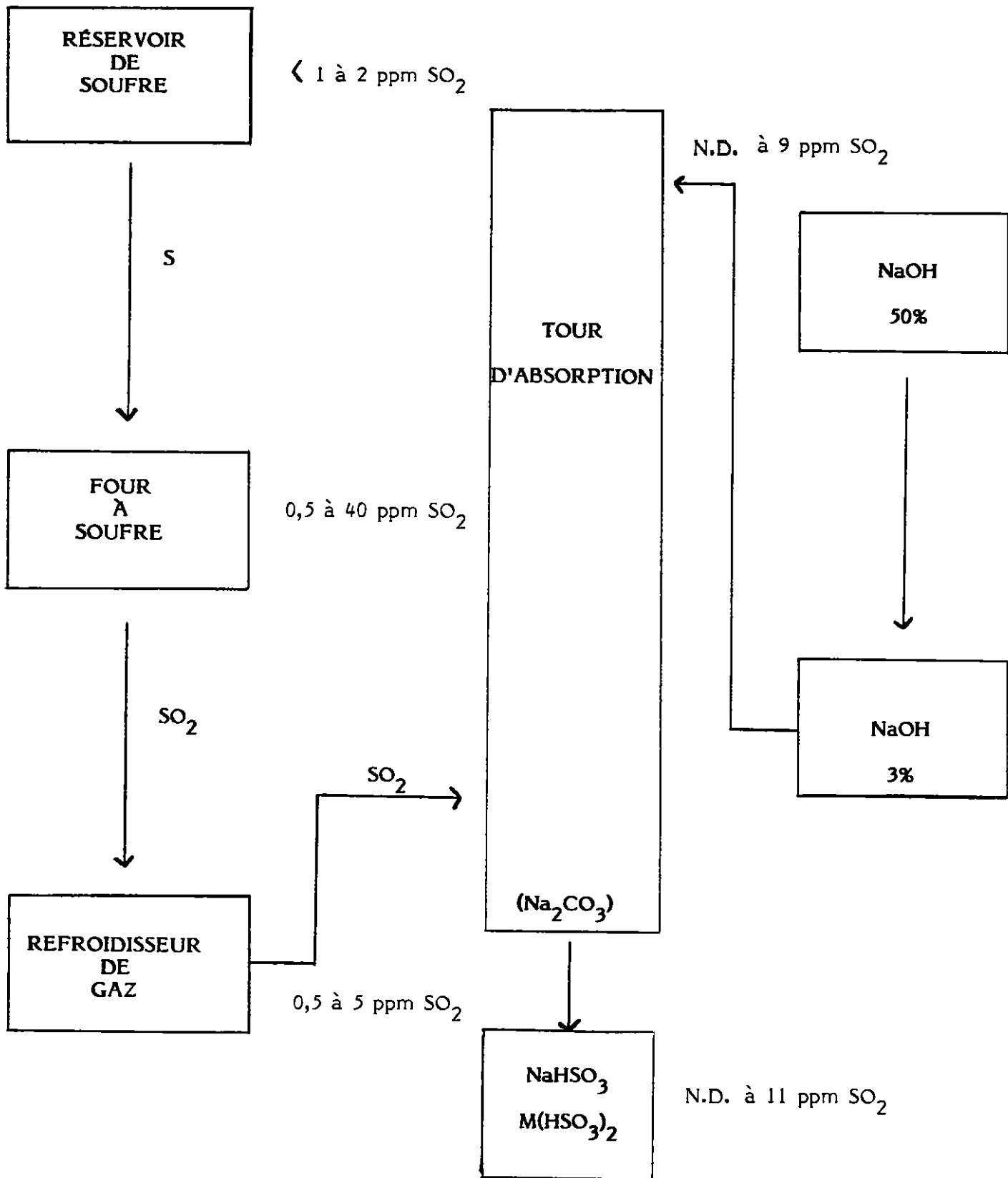


Figure 10 : Procédé au sulfite - Émissions à la fabrication de la pâte

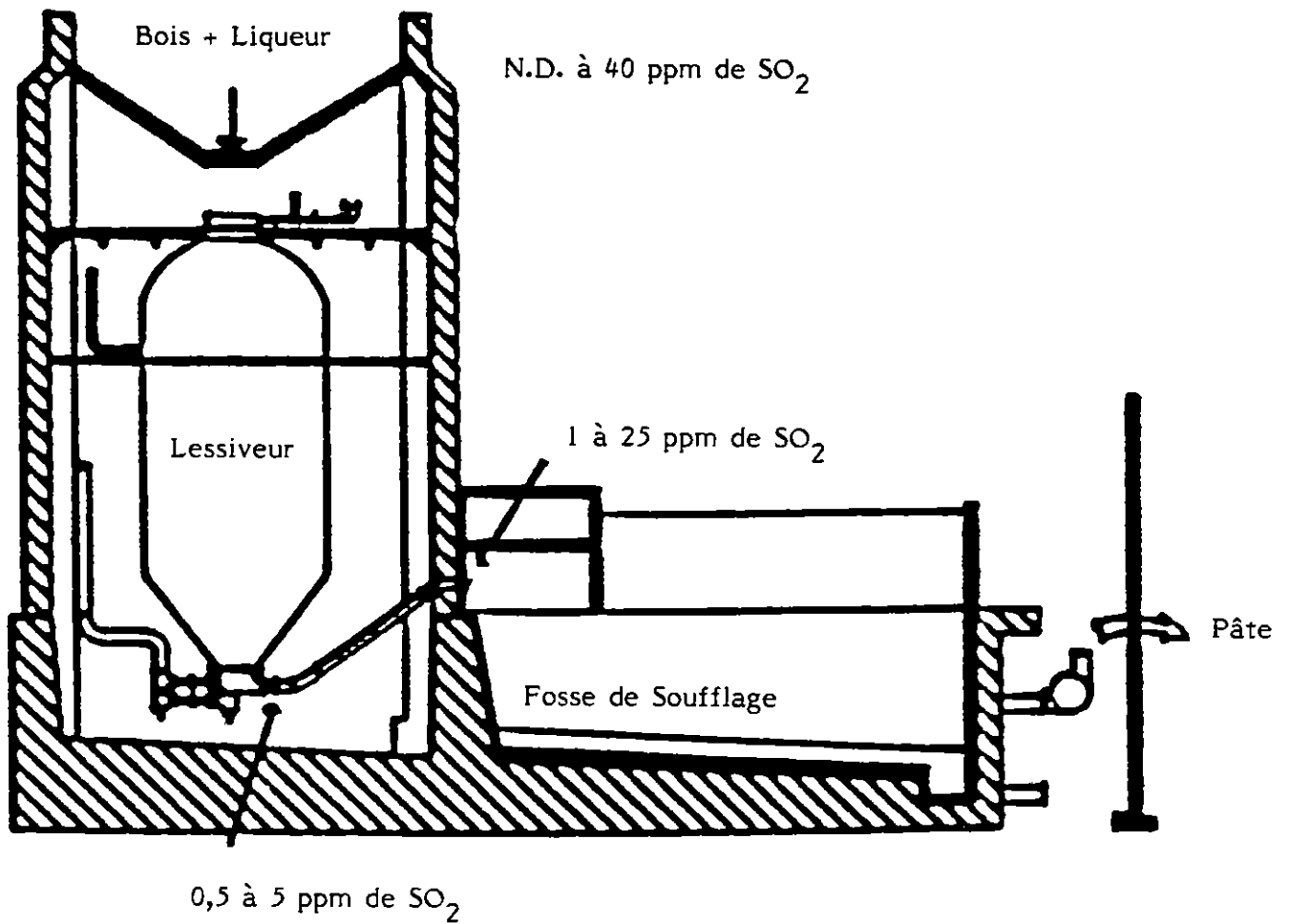
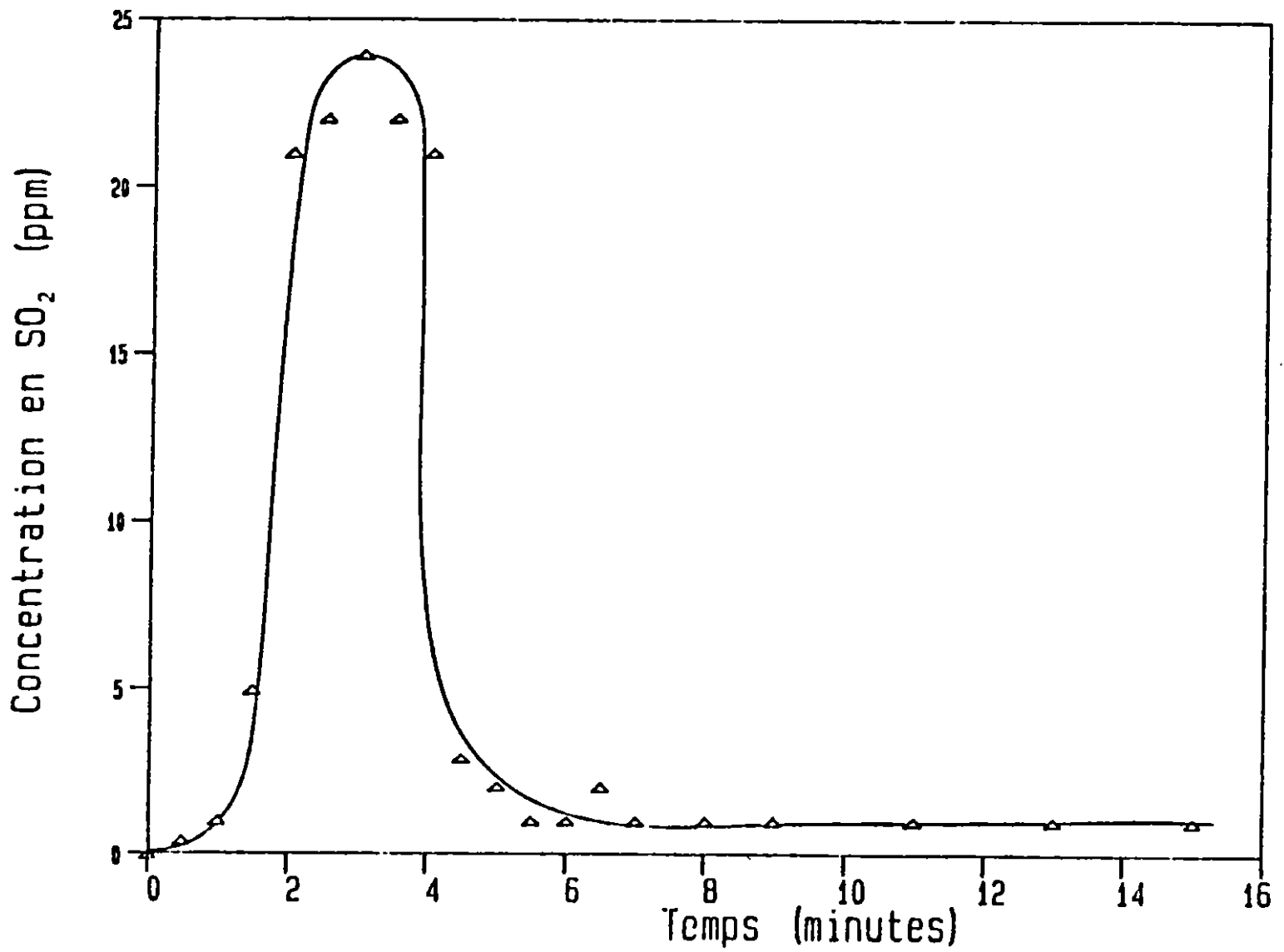


Figure 11 : Procédé au sulfite : mesures de  $\text{SO}_2$  au soufflage de la pâte

## 4.- CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

### 4.1 Procédé au sulfate

Pour les lessiveurs fonctionnant de façon continue, la valve de l'alimenteur basse pression s'est avérée une source constante d'émission de produits soufrés. Ceux-ci proviennent du lessiveur et du vaisseau d'imprégnation et sont libérés à chaque mouvement de l'alimenteur. L'ajout de liqueurs directement dans le vaisseau d'imprégnation augmente de façon marquée l'émission de contaminants.

Les gaz soufrés ont aussi été décelés au niveau des valves et des raccords de tuyaux où circulent le bois, la liqueur blanche et la liqueur noire. Donc, un entretien adéquat et une cédule de vérification périodique de la tuyauterie diminueraient de façon importante les émissions. Lorsque la source d'émission ne peut être éliminée, comme dans le cas des valves des alimenteurs, une ventilation d'extraction localisée est recommandée.

Lorsque les concentrations ambiantes dépassent 0,5 ppm en méthylmercaptan, tout travailleur devrait porter un protecteur respiratoire. Il n'existe pas présentement de cartouches chimiques approuvées pour le méthylmercaptan. Les cartouches contenant du charbon actif peuvent être utilisées, cependant leur temps de service en fonction des concentrations ambiantes n'est pas déterminé.

Pour les lessiveurs fonctionnant par cycles, l'ouverture du lessiveur pour le remplissage est la source majeure d'émission, que l'alimentation soit automatique ou manuelle. Cependant, dans le cas où l'opération est manuelle, les aides-cuiseurs sont exposés à de très fortes concentrations pour des périodes de 10 à 15 minutes par remplissage. Il est donc recommandé qu'ils soient protégés adéquatement par

une ventilation d'extraction localisée au-dessus de l'entrée du lessiveur en plus de la ventilation générale, par une protection respiratoire efficace et par un temps d'attente immédiatement après l'ouverture du lessiveur. L'automatisation du procédé diminuerait les risques d'exposition. Dans ce cas, une ventilation d'extraction au-dessus des ouvertures de lessiveurs est recommandée ainsi qu'un programme périodique de remplacement des joints d'étanchéité afin de minimiser les risques de fuite.

Lors de l'ouverture et du remplissage des lessiveurs, une alarme visuelle et sonore devrait limiter l'accès à la salle des lessiveurs aux seuls travailleurs concernés, adéquatement protégés.

Toute concentration supérieure à 0,5 ppm en méthylmercaptan devrait entraîner le port d'équipement de protection respiratoire.

Au lavage de la pâte, des systèmes de ventilation par extraction installés au-dessus des piles laveuses se sont avérés efficaces dans les usines visitées qui en étaient équipées. L'enclouement du procédé, donc en circuit fermé, tel qu'observé dans une des usines, élimine les émissions de produits soufrés.

Au niveau de la récupération et du traitement de la liqueur noire, les produits soufrés proviennent de fuites au niveau des réservoirs, des valves, des tuyaux, etc., donc il est possible de minimiser ces sources par un entretien adéquat et périodique.

Les canalisations d'égouts devraient être en circuit fermé puisqu'elles constituent des sources non négligeables d'émission de produits soufrés.

Des moniteurs de H<sub>2</sub>S équipés d'alarme devraient être installés aux endroits les plus exposés. Le niveau d'alarme des moniteurs devrait être déterminé en fonction du facteur de réponse des produits soufrés majeurs émis par le procédé, c'est-à-dire le sulfure de diméthyle et le méthylmercaptan à la fabrication de la pâte et l'hydrogène sulfuré à la récupération de la liqueur noire. Cette action doit s'accompagner de procédures strictes et claires quant à l'accessibilité des lieux aux travailleurs autorisés et aux moyens de protection à utiliser.

Pour ce procédé, très peu de données toxicologiques sont disponibles concernant le contaminant majeur émis, le sulfure de diméthyle. En l'absence de ces informations, il est recommandé de le considérer de toxicité semblable aux autres produits soufrés.

Pour que ces correctifs soient efficaces, la formation et l'information continues des travailleurs s'avèrent essentielles.

#### **4.2 Procédé au sulfite**

Lors de la fabrication de la liqueur de cuisson, les sources principales d'émission continue de SO<sub>2</sub> sont les brûleurs à soufre et les refroidisseurs de gaz; les tours d'absorption et les réservoirs de produits chimiques peuvent également en libérer. Les sources ponctuelles peuvent être régulières (exemple : test d'acide) ou accidentelles (exemple : fuites). Le SO<sub>2</sub> n'a pas été décelé dans les salles de contrôle.

Au niveau des réservoirs et des tours d'absorption, il est possible d'obtenir une bonne étanchéité de ces enceintes d'où la nécessité d'une vérification et un entretien périodiques des valves, joints, tuyaux, raccordement, etc.

Dans le cas des brûleurs à soufre et des refroidisseurs où l'émission de  $SO_2$  ne semble pas pouvoir être enrayée complètement, on recommande une ventilation d'extraction localisée au-dessus ou en-dessous des équipements, en plus de la ventilation générale.

Il est recommandé d'installer aux endroits stratégiques (exemples : salle des brûleurs, salle des tours d'absorption), des moniteurs de  $SO_2$  munis d'alarmes sonore et visuelle pour aviser les travailleurs de toute concentration élevée de  $SO_2$  résultant d'un bris, d'une fuite ou d'un arrêt de fonctionnement. Ici également, cette action doit s'accompagner de procédures strictes et claires quant à l'accès limité des lieux et aux moyens de protection à utiliser.

Pour les acideurs, le port d'équipement de protection respiratoire lors de sa tournée d'inspection et lors des prises d'échantillons est recommandé lorsque les concentrations ambiantes sont supérieures à 2 ppm (norme de 8 heures émise par l'ACGIH). Il en est de même pour tout travailleur devant y oeuvrer : manoeuvres, mécaniciens, etc.

À la fabrication de la pâte, l'ouverture et le remplissage des lessiveurs fonctionnant en discontinu, exposent, dans certaines usines, les aides-cuiseurs à des concentrations massives de  $SO_2$  pour de courtes périodes. Une étude technique du procédé pourrait expliquer pourquoi cette émission se produit dans certains cas et proposer des correctifs. Entre-temps, il est nécessaire de protéger les travailleurs soit en les faisant porter des équipements de protection respiratoire et en les faisant s'éloigner de l'entrée du lessiveur immédiatement après l'ouverture et pour une période d'au moins cinq minutes. L'automatisation de l'ouverture et du remplissage des lessiveurs peut réduire les risques d'exposition.

Dans la salle de contrôle, les tests d'acide doivent se faire dans une hotte.

L'étanchéité des fosses à soufflage et de toute la tuyauterie dans laquelle circulent la pâte et les liqueurs tout au long du procédé exigent un entretien périodique et préventif.

Ici aussi, l'efficacité des correctifs est conditionnelle à la formation et l'information continues des travailleurs.

#### **4.3 Méthodes d'échantillonnage et d'analyse**

Parmi les instruments considérés pour évaluer les contaminants émis par le procédé au sulfate, les instruments à lecture directe incluant l'analyseur à pile électrochimique et l'analyseur à photoionisation se sont avérés utiles pour localiser les sources d'émission et pour comparer leur importance relative. Cependant, les limitations de ces instruments doivent être considérées lors de l'interprétation des résultats notamment le fait que les facteurs de réponse de la pile électrochimique sont différents pour chacun des produits soufrés et que la proportion relative de ces produits dans l'air du milieu de travail est très variable d'où la difficulté de conclure à la prédominance d'un contaminant par rapport aux autres. Dans le cas de l'analyseur à photoionisation, l'humidité et la térébenthine influencent de façon marquée la lecture obtenue.

Pour la caractérisation et la quantification des produits, une seule technique est disponible, soit celle de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse suivant un échantillonnage par sac. Les désavantages reliés à cette méthode sont le court délai de 4 heures entre l'analyse et l'échantillonnage et la technique même de prélèvement; en effet, les sacs peuvent s'avérer encombrants lorsque des mesures dans la zone respiratoire du travailleur sont demandées. Pour contourner cette difficulté, l'évaluation de la dose d'exposition du travailleur peut être faite à partir de concentrations ambiantes des contaminants aux différents postes de travail et de l'évaluation du temps consacré par le travailleur à chacun de ces postes.

Pour le procédé au sulfite, l'instrument à lecture directe de  $\text{SO}_2$  utilisant la pile électrochimique a l'avantage de ne pas être influencé par les autres contaminants présents. Il permet donc de localiser les sources et de les quantifier. Pour l'évaluation de l'exposition des travailleurs, la même stratégie basée sur la mesure des concentrations de  $\text{SO}_2$  aux différents postes de travail et du temps passé par les travailleurs peut être utilisée. Dans le cas où les concentrations de  $\text{SO}_2$  sont constantes et que les travailleurs y sont exposés de façon continue, les tubes colorimétriques de longue durée s'utilisent avantageusement.

## 5.- RÉFÉRENCES

American Conference of Governmental Industrial Hygienists. TLVS and Biological Exposure Indices for 1986-1987.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Documentation of TLVS. 1984.

Association des industries forestières du Québec. Coup d'oeil 85 sur l'industrie des pâtes et papiers du Québec. Québec, 1987.

Bhatia, S.P. Improved Air Monitoring at Pulp Mills for Occupational Health Protection. Paprican projet n° 293. 1985

Burgess, W.A. Recognition of Health Hazards in Industry. A Review of Materials and Processes. Wiley - Interscience Publication. p. 221 - 223. 1981.

Caron, A.L., Franklin, M.E., Blosser, R.O. et Wilson, C. Measurement, Control and Significance of Miscellaneous Sulphur Odour Emissions from the Kraft Pulping Process. Pulp and Paper Canada, vol. 14, n° 10, p. 91-96. 1973

Coleman, S.R. A Tube Diffusion Dosimeter for Sulfur Dioxide. Am. Ind. Hyg. Ass. J. vol. 44, p. 631-637. 1983

Commission de la santé et sécurité du travail du Québec. Monographie sectorielle : Pâtes et papier au Québec. 370 pages. 1985

De Souza, T.L.C. Sulphur Gas Analysis in the Pulp and Paper Industry. Comptes rendus du 13<sup>e</sup> congrès annuel APCA, p. 46-60, Montréal, Mai 1985.

De Souza, T.L.C. Development of Calibration Systems for Measuring Total Reduced Sulfur and Sulfur Dioxide in Ambient Concentrations in the Parts per Billion Range. Analytical Chemistry, vol. 48, n° 14, p. 2234-2240. 1976.

Dräger. Detector Tube Handbook, 6<sup>e</sup> edition. 1985

Fahrbach, J.C. Control of SO<sub>2</sub> Emissions in a Sulphite Operation. Pulp and Paper Canada, vol. 79, n° 1, p. 47-50. 1978

Garceau, J.J. Notions théoriques sur les cuissons au sulfite. Pour l'Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers, 5 pages, 1985

Garceau, J.J. Les pâtes au sulfate. Notes de cours - systèmes et procédés industriels II, U.Q.T.R., 56 pages.

Gastec. Blue Book on Gastec Precision Gas Detector System.

Gautam, S.S., Venkatanarayanan, A.V. et Parthasarathy, B. Occupational Environment of Paper Mill Workers in South India. Ann. of Occ. Hyg., vol. 22, n° 4, p. 371-382. 1979

Gouvernement du Québec. Règlement sur la qualité du milieu de travail. S-2.1,r.15, Québec, 21 septembre 1982

Hamilton, A. et Hardy, H.L. Industrial Toxicology, 3<sup>e</sup> ed, Publishing Science Group Inc. 1974

Institut National de Recherche Scientifique. Hydrogène sulfuré, H<sub>2</sub>S. Fiche toxicologique n° 33. 4 pages, France. 1982

Institut National de Recherche Scientifique. Anhydride sulfureux, SO<sub>2</sub>. Fiche toxicologique n° 41. 4 pages, France. 1982

Kangas, J., Jäppinen P. et Savolainen, H. Exposure to Hydrogen Sulfide, Mercaptans and Sulfur Dioxide in Pulp Industry. Am. Ind. Hyg. Ass. J., vol. 45, p. 787-790. 1984

Lauwerys, R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 2<sup>e</sup> édition, Masson, Paris, 1982.

Lavergne, J. Sulfur Dioxide Emissions from Sulfite Pulp Mills. Pulp and Paper Canada, vol. 8, n° 11, p. 102-103. 1980

Leach, J.M., et Chung, L.T.K. Gas Concentrations and Occupational Health in Kraft Mills, Tappi Journal, p. 95-98. Novembre 1982

Mall, I.D., et Prahash, C.B. Air Pollution from Kraft Pulp Industry. Indian Pulp and Paper, p. 3-8. Janvier 1977

McKee, E., et McConnaughey, P.W. Laboratory Validation of a Passive Length-of-Stain Dosimeter for Hydrogen Sulfide. Am. Ind. Hyg. Ass. J. Vol. 47, p. 475-481. 1986

National Safety Council. Continuous Digesters. Data Sheet n° 284, 6 pages. 1974

NCASI, National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Report on Paper Industry Occupational Health Methodology Development Study Project - Chemicals and Related Materials. Technical Bulletin, n° 369, p. 226-247. 1982

NCASI. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Field Investigation of Several Sulfur Gas Measurement Methods for Use in the Kraft Pulp Mill Chemical Recovery Area Workplace Environment. Technical Bulletin, n° 383, 38 pages. 1982

NCASI. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Field Investigation of Several Sulfur Gas Measurement Methods for Use in the Kraft Pulp Manufacturing Workplace Environment. Technical Bulletin, n° 361, 52 pages. 1981

NCASI. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Continued Laboratory Examination of the Use of Commercial Detector Tubes for the Measurement of Methylmercaptan in Kraft Pulp Mill Workplace Atmosphere. Special Report n° 81-02, 8 pages. 1981

NCASI. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. A Laboratory Examination of the Use of Commercial Detector Tubes for the Measurement of Hydrogen Sulfide in Kraft Pulp Mill Workplace Atmosphere. Special Report n° 80-16, 12 pages. 1980

Oehr, K., Duncan, D. Gas Chromatographic Monitoring of Sulfur Gases in Ambient Air. Pulp and Paper Canada, Vol. 79, n° 12, p. 95-101. 1978

Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 3<sup>e</sup> edition. Vol. II 2a, chapitre 30. 1981

Rodes, C.E., Palmer, H.F., Elfers, L.A. et Norris, C.H. Performance Characteristics of Instrumental Methods for Monitoring Sulfur Dioxide. I. Laboratory Evaluation. Air Poll. Control Ass. J., vol. 19, n° 8, p. 575-584. 1969

Schoultz, K., Matthews, K. Yee, J., Haner, H. et coll. Control Technology Assessment in the Pulp and Paper Industry. NIOSH - Publication. Avril 1983.

Thoen, G.N., Dehaas, G.G. et Baumgartel, F.A. Continuous Sulfur Dioxide Analyser and its Application to Sulfite Recovery Emissions. Tappi, vol. 52, n° 12, p. 2304-2305. 1969

## 6.- PUBLICATIONS RELIÉES À LA RECHERCHE

- Goyer, N., Gendreau, L., Étude des produits soufrés émis lors de la fabrication de la pâte chimique de papier. Rapport de recherche, Montréal, IRSST, 1987.
- Gendreau, L., Goyer, N., Problems associated with the evaluation of sulfur-containing gases in kraft-mills. Présenté à l'American Industrial Hygiene Conference, Montreal, 1987.
- Goyer, N., Gendreau, L., Evaluation of gas concentrations in the Quebec pulp and paper industry. Présenté à l'American Industrial Hygiene Conference, Dallas, 1986.
- Goyer, N., Gendreau, L., Les contaminants chimiques dans les pâtes et papiers. Présenté au congrès annuel de l'Association pour l'hygiène industrielle au Québec. Québec, 1986.