

**Partie II Catégorie de source (c):
La production de pâte utilisant le chlore élémentaire
ou des substances chimiques générant du chlore
élémentaire**

Table des matières

V. C. Fabrication de pâte à l'aide de chlore élémentaire ou de produits chimiques générant du chlore élémentaire.....	4
1. Introduction.....	4
1.1 Matières premières.....	5
1.2 Technologie et produit final	6
2. Description des procédés.....	6
2.1 Méthodes utilisées pour la fabrication de pâte.....	6
2.2 Le blanchiment.....	10
3. Meilleures techniques disponibles pour la fabrication de pâte utilisant du chlore élémentaire.....	14
3.1 Mesures primaires.....	13
3.2 Mesures secondaires.....	14
4. Alternatives.....	14
4.1 Blanchiment totalement sans chlore pour la pâte Kraft	14
4.2 Blanchiment totalement sans chlore (TCF) pour la pâte non-bois.....	16
5. Niveaux de performance atteignables, associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales	16
5.1 Présentation des résultats de performance	16
5.2 Normes de performance.....	17
Références	18
Autres sources.....	18

Tableaux

Tableau 1. Traitements chimiques couramment utilisés pour le blanchiment	10
Tableau 2. Résumé des normes de performances applicables aux usines de fabrication de pâte	17

Figures

Figure 1. Elimination du 2,3,7,8-TCDF avec une substitution croissante du chlore par le dioxyde de chlore	5
Figure 2. Schéma typique de déroulement pour le procédé Kraft avec blanchiment ECF	7
Figure 3. Schéma typique de déroulement pour la fabrication de pâte à partir de paille utilisant le système Pandia à digestion en continu	7
Figure 4. Effet du multiple de chlore actif et du niveau de substitution de dioxyde de chlore sur la formation de 2,3,7,8-TCDD	12
Figure 5. Tendances dans la production de pâte chimique: Monde, à l'exclusion de la Chine, et l'Inde.....	15

V. C. La production de pâte à papier utilisant le chlore élémentaire, ou des substances chimiques générant du chlore élémentaire

Résumé

Les principaux étapes dans la fabrication des produits à base de pâte et de papier sont la manipulation et la préparation des matières premières, le stockage (et la conservation pour les produits autres que le bois, appelés « non-bois »), la séparation de l'écorce, la mise en copeaux, l'enlèvement de résidus agricoles et des nœuds, la préparation et traitement de la pâte, le blanchiment si nécessaire, et finalement la fabrication du papier et du carton.

Dans la liste des substances inscrites à l'Annexe C de la Convention de Stockholm, seul les PCDD et les PCDF ont été identifiés comme étant produits pendant la fabrication de pâte utilisant le chlore élémentaire. Parmi les 17 PCDD/PCDF congénères ayant du chlore dans les positions 2,3,7 et 8 positions, seuls deux congénères – en l'occurrence le 2,3,7,8-TCDD et le 2,3,7,8-TCDF – ont été identifiés comme pouvant être produits pendant le blanchiment chimique utilisant le chlore. La plupart de la formation du 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF a lieu dans l'étape-C du blanchiment par la réaction entre le chlore et les précurseurs de TCDD et TCDF. Le HCB et PCB ne sont pas formés pendant le blanchiment de la pâte.

En résumé, on peut considérer que les mesures suivantes peuvent être prises pour réduire ou empêcher la formation de 2,3,7,8-TCDD et de 2,3,7,8-TCDF dans les procédés de blanchiment de bois et de non-bois ; ne pas l'utiliser le chlore élémentaire, en le remplaçant par le dioxyde de chlore (blanchiment sans chlore élémentaire), ou dans certains cas avec des procédés complètement sans chlore ; réduire l'utilisation du chlore élémentaire en diminuant le multiple de chlore ou en augmentant la substitution du chlore moléculaire par le dioxyde de chlore; minimiser les précurseurs tels que le dibenzo-*p*-dioxine et le dibenzofurane entrant dans l'unité de blanchiment en n'utilisant que des additifs exempts de précurseurs et en lavant soigneusement; optimiser l'élimination des nœuds ; et éliminer l'utilisation de matières premières contaminées aux phénols polychlorés.

1. Introduction

Les lignes directrices provisoires suivantes fournissent des conseils sur les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales pour le blanchiment chimique de pâte utilisant le chlore élémentaire ou des produits chimiques générant le chlore. A l'intérieur d'une usine de blanchiment de pâte, les PCDD/PCDF peuvent provenir de plusieurs différentes étapes du procédé : dans les effluents rejetés vers l'eau et la terre ; des émissions vers l'air venant des chaudières de récupération (référence à la section VI.E.), et des résidus envoyés en décharge (référence à la section III.C. (ii) du présent document d'orientation).

Les substances chimiques inscrites à l'Annexe C de la Convention de Stockholm comprennent les dibenzo-*p*-dioxines polychlorés (PCDD), les dibenzofuranes polychlorés (PCDF), l'hexachlorobenzène (HCB) et les polychlorobiphényles (PCB). De ceux-ci, ni le HCB ni les PCB n'ont été produits de manière intentionnelle pendant le blanchiment chimique de la pâte. En plus, de tous les 17 congénères PCDD/PCDF avec du chlore dans les positions 2,3,7 et 8, et qu'on estime capables de présenter une toxicité apparentée à celle des dioxines, seuls deux, le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxine (2,3,7,8-TCDD) et le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofurane (2,3,7,8-TCDF), ont été identifiés comme étant produits pendant le blanchiment chimique de la pâte. Donc les meilleures technique disponibles et les meilleures pratiques environnementales dans le contexte du blanchiment chimique de la pâte utilisant le chlore élémentaire, ou des produits chimiques générant du chlore élémentaire, devront être orientées vers la réduction et l'élimination du 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF. Les composées organiques halogénés adsorbables (AOX) ne sont pas en rapport avec

les dioxines et furanes et ne sont donc pas considérés ici.

Dans le milieu des années '80, la découverte des dioxines et furanes dans les effluents des usines de pâte à papier utilisant du chlore et de l'hypochlorite dans leurs étapes de blanchiment a provoqué de nombreuses études sur la manière de les réduire ou d'éviter leur formation. Les nombreuses études internationales ont montré que le mécanisme principale de la formation du 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF est la chloration des composés précurseurs, le dibenzodioxine (DBD) et le dibenzofurane (DBF) présents dans la pâte non-blanchie par une substitution électrophile aromatique. La formation du 2,3,7,8-TCDF sera réduite en augmentant la substitution du dioxyde de chlore, comme il est indiqué à la Figure 1. On a largement remplacé l'utilisation du chlore moléculaire dans le blanchiment par le dioxyde de chlore (ECF, « *elemental chlorine-free* », sans chlore élémentaire) et par d'autres produits chimiques à base d'oxygène tels que l'oxygène moléculaire, le peroxyde, l'ozone moléculaire (TCF, « *totally chlorine-free* », totalement sans chlore).

Plus de 80% de toute la pâte chimique provient du procédé kraft (Gullichsen and Fogelholm 2000). Cependant, plus de 10% de la production mondiale de pâte est basée sur l'utilisation de fibres autres que celles du bois : le « non-bois », et dans certains pays, par exemple la Chine et l'Inde, ces fibres dominent dans la production totale. En Chine, plus de 24 % de la pâte utilisée dans l'industrie du papier est produite de paille de blé, de roseaux, de bambou et d'autres sources de non-bois, tandis que dans les pays occidentaux l'utilisation de non-bois est peu répandue. Le nombre d'usines utilisant des non-bois comme matières premières représente environ le cinquième du total du monde. En 1998, 107 usines nordiques de papier et de carton ont fabriqué 25 million de tonnes de produits, tandis qu'environ 6'000 usines chinoises fabriquaient 28 million de tonnes (Edelmann *et al.* 2000). En 2005 environ 3600 usines chinoises ont produit 56 million de tonnes de papier et de carton (Chinese Association of Paper Industry : 2005 Annual report of the Chinese paper industry).

Figure 1. Elimination du 2,3,7,8-TCDF avec une substitution croissante du chlore par le dioxyde de chlore

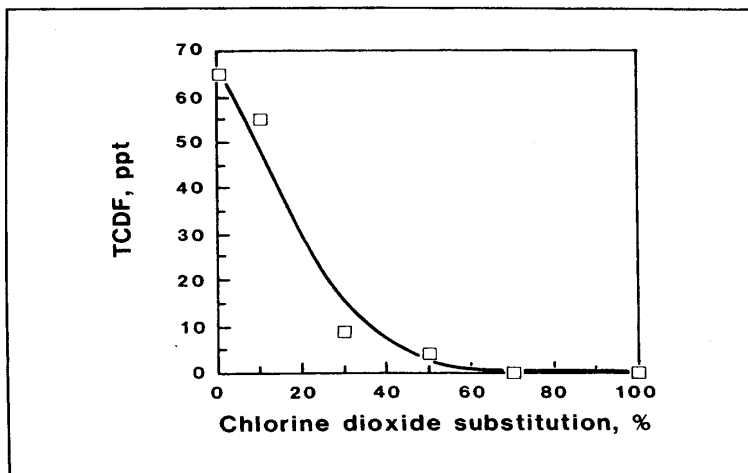


Diagram title: "Substitution par le dioxyde de chlore,%"

Translators note: "TCDF, ppt": is ambiguous; parts per trillion is 10^{-18} in UK, 10^{-12} in USA; they probably mean parts per thousand million (one step up from parts per million, ppm). If in doubt, leave as ppt).

1.1 Matières premières

La pâte et le papier sont fabriqués à partir de matériaux à base de bois et de plusieurs matériaux non bois comme la paille, la bagasse, le bambou, les roseaux, et le chanvre. A présent le bois représente

plus de 90% des besoins mondiaux pour les fibres vierges tandis que les sources non-bois fournissent le reste. In 2005, la production de pâtes chimiques à base de bois était environ 126 millions de tonnes, et la production à partir de sources non-bois atteignait environ 15–20 millions de tonnes (statistiques du FAOSTAT). Les pâtes à base de non-bois sont surtout fabriquées dans les pays en développement, mais pour différentes raisons les pâtes de non-bois se montrent à nouveau intéressantes en Europe de l'Est et de l'Ouest, et aussi en Amérique du Nord (Paavilainen 1998).

Le bois et la plupart des non-bois utilisés dans la fabrication du papier représentent un mélange complexe des mêmes substances – cellulose (40–45%), hémicelluloses (25–35%), lignine (20–30%) et matières extractibles (2–15%). La plupart des matériaux ligno-cellulosiques et cellulosiques avec une structure fibreuse peut être traitée pour donner différents grades de papiers et de cartons. Les fibres provenant de matières premières différentes sont cependant dissemblables. Elles diffèrent considérablement dans leurs caractéristiques morphologiques et chimiques, ce qui les rend adaptées à la production de différents grades de produits finaux (Paavilainen 1998). La paille de blé ou de riz est la fibre non-bois la plus utilisée comme matière première. La paille donne une pâte à fibres courtes, ce qui est similaire à la pâte de bois durs. Une teneur élevée en silice est caractéristique des matériaux non-bois Myrén 2000).

1.2 Technologie et produit final

Il est nécessaire de choisir la technologie de fabrication et de blanchiment de la pâte en fonction des qualités et des caractéristiques des grades de pâtes et de papiers à préparer. Il n'existe pas un seul procédé pour les pâtes qui puisse satisfaire à tous les besoins. La pâte pour journaux par exemple est un produit à grand volume avec une résistance mécanique, une opacité et une facilité d'impression assez moyennes ; elle accuse en plus une durée de vie assez courte. Il est donc possible de fabriquer une pâte à haut rendement au prix de la résistance mécanique maximale atteignable et d'une blancheur plus faibles, à partir de ces matières premières ; il y a un besoin plus faible en blanchiment à cause de la blancheur naturelle des pâtes. D'un autre côté, les papiers d'emballage doivent être résistants s'ils doivent être utilisés; il est donc nécessaire ici d'accepter un rendement plus faible en adoptant un chemin de production différent afin d'arriver à des plus grandes résistances ; mais ici encore, les exigences de blanchiment pourraient être faibles. Il faut que les niveaux de délignification et du blanchiment utilisés soient élevés dans le cas des papiers à écriture et des papiers pour l'impression, et aussi dans le cas des cartons pour emballage externe ----leurs blancheurs et durabilité doivent durer des années sans jaunissement. L'effort demandé au niveau du blanchiment peut donc être très variable.

2. Description des procédés

2.1 Méthodes utilisées pour la fabrication de pâte

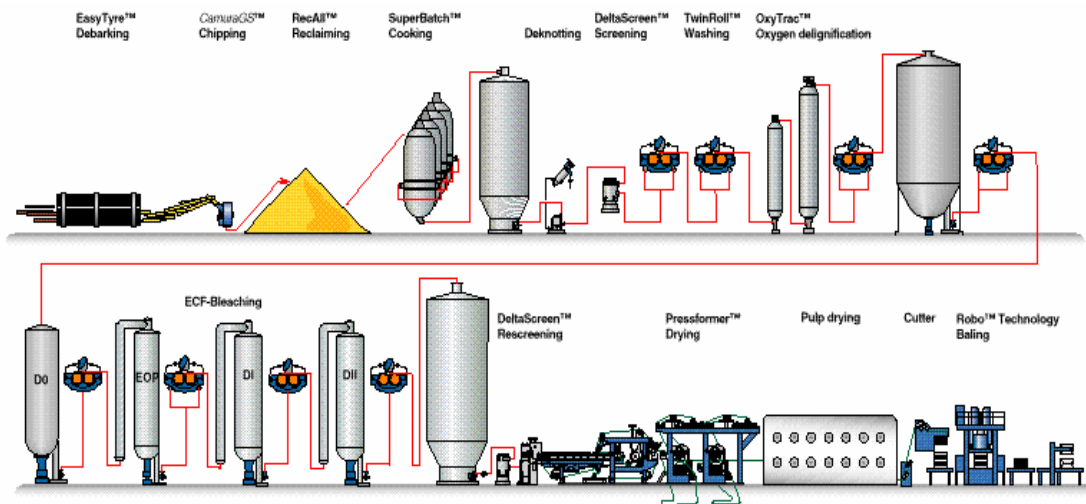
Les procédés principaux utilisés pour la fabrication de pâte et de papier comprennent la manipulation et la préparation des matières premières, le stockage (et la conservation pour les produits non-bois), la séparation de l'écorce, la mise en copeaux, le nettoyage de matières agricoles résiduelles, la séparation des nœuds, la fabrication de la pâte, le traitement de la pâte et le blanchiment si nécessaire, et finalement la fabrication de papier ou de carton.

Pour la fabrication de la pâte on utilise des méthodes mécaniques, thermomécaniques, chimico-mécaniques et chimiques. Les procédés mécaniques utilisent un broyage dans le cas des bûches et des affineurs à disque dans le cas de copeaux. Dans ces procédés, des forces de cisaillement mécaniques sont utilisées pour séparer les fibres, et la majorité de la lignine reste avec les fibres, bien qu'il y ait quand même une dissolution significative de substances organiques. La première étape est suivie d'un affinage secondaire à disque avec envoi direct vers la machine de fabrication du papier. Il est possible d'utiliser les pâtes mécaniques sans blanchiment mais lorsqu'on applique un traitement pour donner un éclat, celui-ci est fait à l'aide de composés tels que la diathionite ou des peroxydes (Gullichsen and

Fogelholm 2000).

La lignine sert de liant dans la structure du bois. Dans la fabrication chimique de pâte, la libération de fibres est facilitée par des produits chimiques qui dissolvent la lignine. La lignine et beaucoup d'autres substances organiques passent donc en solution. Ceci se passe dans des réacteurs sous pression, appelés digesteurs, qui sont des cuves verticales chauffées et pressurisées pour les matières premières à base de bois. Des digesteurs rotatifs ou des digesteurs cylindriques à rouleaux sont utilisés dans les systèmes de fabrication de pâte en discontinu par des procédés chimiques divers, pour les non-bois. Dans les Figures 2 et 3, on montre des schémas typiques de déroulement des procédés à matières premières bois, et non-bois. La lignine résiduelle dans les fibres est éliminée à l'aide de réactifs chimiques. Des recherches sont en cours sur des enzymes qui pourraient renforcer l'action des produits chimiques. Des limites à l'utilisation d'enzymes viennent d'une baisse du rendement, des effets sur les propriétés des fibres et des coûts plus élevés.

Figure 2. Schéma typique de déroulement pour le procédé Kraft avec blanchiment ECF



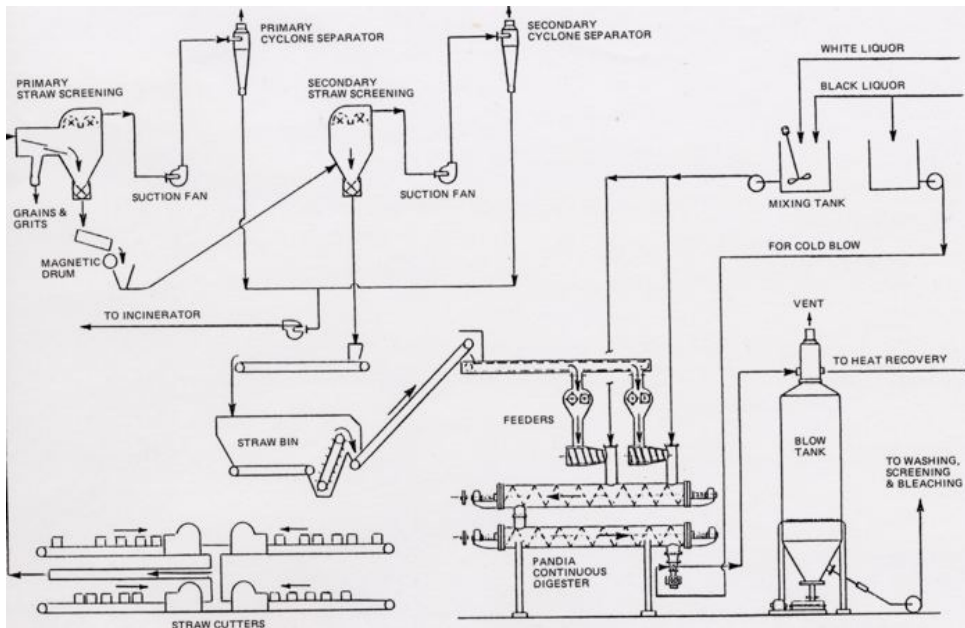
Source: Metso Automation Inc.

Translators note : the trade names have not been included :

Elimination de l'écorce; mise en copeaux ; récupération ; cuisson ; élimination des nœuds ; criblage ; lavage ; délignification à l'oxygène ; blanchiment ECF ; re-criblage ; séchage ; séchage de pâte ; coupeur ; mise en balle.

Figure 3. Schéma typique de déroulement pour la fabrication de pâte à partir de paille utilisant le système Pandia à digestion en continu

Source: Kocurek 1983.



	séparateur à cyclone primaire	<i>idem</i> secondaire	liqueur blanche
criblage primaire de paille		<i>idem</i> secondaire	liqueur noire
grains et gravier	ventilateur d'aspiration		cuve de mélange
	tambour magnétique		pour refroidissement
vers l'incinérateur		conteneur pour paille	évent vers récupération de chaleur
			vers lavage, criblage et blanchiment
		système d'alimentation	cuve soufflage
coupeur de paille		digesteur en continu Panda -	

Les principales techniques de fabrication de pâte chimiques, mi-chimiques et chimico-mécaniques sont les suivantes:

- Le procédé au sulfate (Kraft) utilise un mélange de soude caustique et de sulfure de sodium dans un milieu alcalin pour dissoudre la lignine se trouvant dans les fibres du bois, et de la plupart des non-bois (méthode chimique);
- Au sulfite : méthodes avec bisulfite acide, bisulfite, alcalis, et bisulfite neutre (Ca, Mg, NH₄, Na); diverses bases, y compris l'antraquinone, dans une gamme de pH, pour dissoudre les

lignines ; la plupart des fibres de bois (méthodes chimiques et mi-chimiques);

- A la chaux, chaux-soude: en particulier, les fibres non-bois ;
- A la soude froide : utilise un traitement à la soude à température ambiante, seule ou avec du carbonate de sodium: en particulier, fibres de bois durs et de non-bois (mi-chimique);
- Soude anthraquinone (AQ): soude seule, ou avec du carbonate de sodium et un catalyseur (l'anthraquinone); fibres de bois durs et non-bois (chimique, similaire au Kraft mais sans soufre), odeur plus faible;
- Méthodes Organosolv : applications pour le bois et le non-bois ; tests effectués à l'échelle d'une usine pâte à papier, mais un seul procédé est disponible dans le commerce.

Le procédé Kraft, ou sulfate, est le plus important des procédés pour la fabrication de pâte dans le monde, représentant 84% de la production mondiale de pâte chimique, et 63% de la production totale de pâte chimique et mécanique.

Les pâtes à base de matériaux non-bois sont presque exclusivement fabriquées avec les procédés chimiques et mi-chimiques. Parmi les procédés appliqués aux matériaux non-bois, le procédé à la soude est le plus important, suivi du procédé Kraft et le procédé au sulfite neutre. Les usines de pâte à papier utilisant les procédés traditionnels basés sur la chaux et le chaux-soude fonctionnent toujours (Edelman *et al.* 2000; *Proceedings* 1992). On étudie actuellement plusieurs nouveaux procédés pour la fabrication de pâte à partir de matières premières non-bois.

2.1.1 Le procédé Kraft (au sulfate) pour la fabrication de pâte

Le procédé Kraft utilise une solution alcaline à base de sodium contenant du sulfure de sodium (Na_2S) et la soude (NaOH). Les fibres sont libérées dans le réacteur de cuisson en dissolvant la lignine et une partie de l'hémicellulose dans la liqueur chimique de cuisson (liqueur blanche). On récupère la liqueur de cuisson (liqueur noire) pour générer de la liqueur blanche pour la première étape de l'élaboration de la pâte. Dans les usines où l'on pratique la récupération chimique, la plupart des substances provenant du bois sont brûlées, et les effluents aqueux contiennent surtout les matériaux organiques dans le condensât ainsi que les substances qui auraient été dissoutes pendant le blanchiment et les résidus des produits chimiques de blanchiment, dans le cas des unités utilisant le blanchiment. De nombreuses installations de petite taille ne récupèrent pas la liqueur.

Il est plus difficile de traiter les liqueurs de fibres non-bois à cause de la teneur élevée en matériaux fibreux et l'augmentation rapide de la viscosité de la liqueur pendant l'évaporation; il y a également des problèmes pour atteindre des teneurs élevées en matières solides dans la liqueur concentrée qui est envoyée dans le système de récupération. Cependant ce secteur de la technologie de récupération est l'objet de nombreuses études, avec quelques indications que cette approche est viable.

2.1.2 Procédés à la chaux et à la soude

Ce sont des procédés qui utilisent des liqueurs de cuisson simples, alcalines, dans un procédé qui ressemble à la méthode Kraft, mais sans utiliser de composés au soufre. Dans des usines où il n'y a pas de récupération chimique, toutes les substances dissoutes venant du bois, ainsi que les produits chimiques utilisés pour l'élaboration et le blanchiment de la pâte, restent dans les effluents aqueux, à part les volatiles qui peuvent être libérés et qui passent dans l'atmosphère. La capacité de délignification n'est pas adaptée pour donner des pâtes bois à faible rendement et avec une blancheur élevée. L'application de ce procédé pour des pâtes non-bois est très courante, et il est aussi utilisé, avec de l'oxygène, pour faire de la pâte à partir de paille. Dans le procédé à la soude, la chimie est simplifiée car il n'y a pas d'additions de soufre qui pourraient mener à des sous-produits indésirables,

et l'hydroxyde peut être récupéré par un traitement à la chaux du carbonate de sodium fondu. Après cuisson, les pâtes qui ne sont pas destinées à être blanchies sont affinées pour séparer les fibres.

2.1.3 Procédés au sulfite pour la fabrication de pâtes

Le procédé de fabrication de pâtes au sulfite est basé sur l'utilisation du dioxyde de soufre aqueux avec une base – calcium, sodium, magnésium ou ammonium. Cette méthode perd en importance et seulement 10% de la pâte dans le monde est produite par cette technologie. Les usines de pâte utilisant du sulfite alcalin pour les fibres non-bois fonctionnent souvent en mode discontinu, et on ne procède pas généralement à une récupération chimique dans de telles installations à cause de leur petite taille et de la complexité du système de récupération, en partant de ce qui est normalement un procédé à la soude. Par comparaison aux pâtes Kraft, les pâtes au sulfite sont relativement claires et sont aussi relativement faciles à blanchir à l'aide de composés à base d'oxygène, tels que les peroxydes.

2.1.4 Procédés à base de solvants

Les procédés à base de solvants peuvent être utilisés pour les deux types de matières premières : bois et non-bois. Ces procédés, appelés Organosolv, fabriquent la pâte à l'aide des solvants suivants, entre autres : acide formique, acide peroxyformique, acide acétique, éthanol, méthanol et acétone (Rousu and Antila 2002; Laxén and Halttunen 1992; Stern 2003; Edelman *et al.* 2000). La plupart des méthodes de cuisson à l'alcool et l'acide sont des procédés sans soufre, et mènent à des pâtes faciles à blanchir. Certaines des méthodes de cuisson basées sur des solvants sont mieux adaptées pour les bois durs (par ex., Alcell) et quelques matières premières à base de bois durs et bois tendres (par ex., NAEM, Organocell, Acetocell, Formacell et ASAM). Aucune de ces techniques proposées cependant n'a pu être validée commercialement, et les lignes pilotes de production ont été arrêtées. La validité de systèmes à base de solvant pour des matériaux non-bois a été étudiée (par ex., Alcell, Milox, Chempolis). Des essais au laboratoire pour comparer le procédé Kraft traditionnel appliqué aux matières premières non-bois, ont montré que le rendement pour des pâtes Organosolv non-bois est plus élevé en utilisant les procédés à l'éthanol-soude, l'ASAM et l'Organocell (Shatalov and Pereira 2005). Les procédés à l'échelle pilote de Milox, Formacell, et l'ASAM produisent des pâtes qui sont mieux du point de vue du blanchiment (Gullichsen and Fogelholm 2000).

2.2. Le blanchiment

Le blanchiment, effectué après la fabrication de la pâte, est un procédé chimique appliqué aux pâtes dans le but d'augmenter leur blancheur. Pour atteindre le niveau de blancheur requis, le blanchiment devrait être fait en éliminant la lignine résiduelle dans les pâtes chimiques (délignification, ou blanchiment pour enlever la lignine). Il n'est pas possible d'enlever suffisamment toute la lignine sélectivement dans une seule étape de blanchiment ; la pâte est normalement blanchie en trois à six étapes. Dans les deux premières étapes on libère et on extrait surtout la lignine ; dans les étapes suivantes, on enlève les résidus de lignine et on termine le produit. Ces séquences de blanchiment sont appliquées pour optimiser les effets de blanchiment de chaque composant. On utilise de l'eau pour effectuer les lavages intermédiaires et enlever les déchets extraits de la pâte (Gullichsen and Fogelholm 2000; Stenius 2000). Les traitements chimiques couramment utilisés pour le blanchiment, avec leurs désignations abrégées, sont donnés au Tableau 1.

Tableau 1. Traitements chimiques couramment utilisés pour le blanchiment

Traitement	Abréviation	Description
Chloration	C	Réaction avec chlore élémentaire en milieu acide
Extraction alcaline	E	Dissolution des produits de réactions avec du NaOH

Traitement	Abréviation	Description
Hypochlorite	H	Réaction avec de l'hypochlorite en milieu alcalin
Dioxyde de chlore	D	Réaction avec du dioxyde de chlore (ClO ₂)
Chlore et dioxyde de chlore	CD	Dioxyde de chlore ajouté au stade du chlore
Oxygène	O	Réaction avec de l'oxygène moléculaire à haute pression en milieu alcalin
Extraction à l'oxygène	EO	Extraction alcaline avec de l'oxygène
Peroxyde	P	Réaction avec du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) en milieu alcalin
Chélatant	Q	Réaction agent chélatant, EDTA ou DTPA, en milieu acide pour extraction des métaux
Ozone	Z	Ozone utilisant de l'ozone gazeux (O ₃)

Si le chlore moléculaire et l'hypochlorite sont exclus, le terme utilisé pour l'étape de blanchiment est « blanchiment au dioxyde de chlore » ou « blanchiment sans chlore élémentaire » (ECF). Si l'étape n'utilise que des composés à base d'oxygène, tels que l'oxygène, l'ozone, et le peroxyde alcalin ou acide, on peut utiliser les termes « blanchiment chimique à l'oxygène » ou « blanchiment complètement sans chlore » (TCF).

Pour les pâtes Kraft à bois tendre, on utilise couramment un certain nombre de séquences de blanchiment, de quatre à six, afin d'obtenir des niveaux de blancheur « blanchiment total » (niveau 89–91%). Les séquences de blanchiment (blancheur totale) comme CEHDED et CEDED étaient en opération dans les années '60 et '70. Les séquences plus typiques des usines de pâtes modernes sont OD(EOP)D, OD(EOP)DP, Q(PO)DD, Q(PO)(DQ)(PO) et (Z(EO))DD (blancheur totale).

Avec une étape de délignification à l'oxygène, ou d'extraction renforcée, les séquences de blanchiment pourraient être : O(D+C)(EO)D; O(CD)EDED; et O(D)(EO)DED.

Il est plus facile de blanchir les bois durs par des méthodes sans chlore à cause de leur teneur en lignine plus faible. De plus, un effort de blanchiment moins important suffit pour les pâtes au sulfite à cause de leur blancheur plus forte avant le blanchiment.

Pour les deux types de matières premières, non-bois et bois, le procédé de fabrication de pâte enlève une partie de la lignine. Ensuite, on peut utiliser une gamme de produits chimiques et de catalyseurs pour éliminer la lignine. Traditionnellement, ces produits ont inclus le chlore et dioxyde de chlore gazeux. Pour les pâtes non-bois, on utilise encore beaucoup soit le blanchiment hypochlorite à une étape, soit le blanchiment conventionnel à 4 étapes (CEHH, CEHD), selon les besoins finaux en brillance (Zheng *et al.* 1997). Plus récemment on a utilisé de l'oxygène pressurisé, de l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Stern 2003).

2.2.1. Blanchiment au chlore élémentaire et à l'acide hypochlorite

Le chlore élémentaire et l'acide hypochlorite sont des agents chimiques de blanchiment électrophiles qui réagissent avec toutes les structures insaturées, à savoir les structures lignines; les produits de dégradation des polysaccharides, tels que l'acide hexenuronique ; et les structures extractives qui contiennent des doubles liaisons carbone-carbone. Ces agents de blanchiments électrophiles peuvent réagir avec différents atomes de carbone aromatiques insaturés dans la lignine pour:

- Chlorer (quand l'atome de carbone n'est pas lié à un atome d'oxygène); ou
- Chlorer et dépolymériser (par le déplacement d'un groupe α -hydroxyle); ou
- Simplement dépolymériser sans chlorer (*via* une hydroxylation).

Ces réactions de chloration ou de dépolymérisation rendent la lignine soluble dans l'alcali; elle peut ensuite être séparée de la pâte pendant l'étape de blanchiment alcaline de la séquence de blanchiment

2.2.2 Formation de 2,3,7,8 – TCDD/TCDF

La plupart de la formation de 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxine (2,3,7,8-TCDD) et 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofurane (2,3,7,8-TCDF) a lieu dans l'étape C par la réaction du chlore avec le précurseur du TCDD, à savoir le di-benzo-*p*-dioxine (DBD), et avec le précurseur du TCDF, qui est le dibenzofurane non chloré. Lorsque ces précurseurs sont chlorés, la réaction primordiale est la substitution aromatique électrophile. La vitesse de cette réaction dépendra à la fois sur la concentration du précurseur et sur celle du chlore. Les concentrations de 2,3,7,8-TCDD et de 2,3,7,8-TCDF ne sont pas déterminées par la teneur en lignine de la pâte (Berry *et al.* 1989).

La chloration de structures non aromatiques, telles que l'acide hexnuronique, ne mène pas à la formation de produits de dégradation aromatiques polychlorés.

Les précurseurs des dioxines non chlorés se trouvent dans certaines huiles minérales, qui peuvent faire partie de formulations de désémulsifiants utilisés dans l'industrie de la pâte et papier, et sont la source principale de précurseurs. Le bois lui-même peut agir en tant que précurseur pour les dioxines. Les agglomérés de bois en particulier ont des concentrations plus élevées de précurseurs par rapport au bois normal. L'agglomération du bois peut mener aussi à des concentrations plus élevées de lignines du type coumaryl, qui peuvent être une source de précurseurs du type DBD ou DBF.

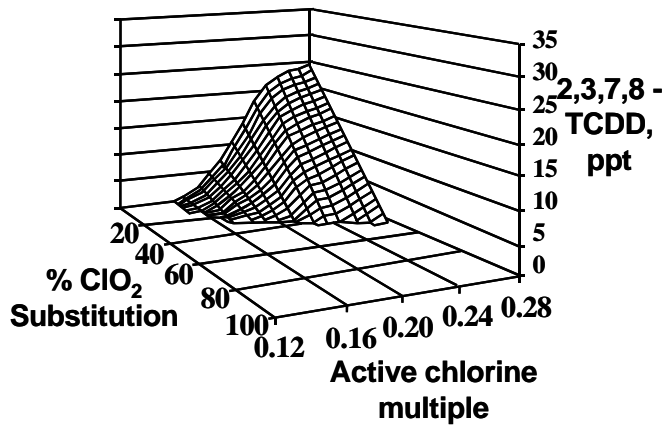
2.2.3. Mécanismes d'élimination des 2,3,7,8 – TCDD/TCDF

On peut éviter la formation des 2,3,7,8-TCDD et 2,3,7,8-TCDF lors du blanchiment en utilisant surtout un blanchiment complètement sans chlore, et une élimination virtuellement totale peut être obtenue en réduisant la quantité de chlore utilisée dans la première phase de blanchiment. Cela peut être réalisé en réduisant le multiple d'atomes de chlore, en améliorant le lavage avant chloration, en effectuant une étape d'extraction renforcée par l'oxygène et le peroxyde, en augmentant la substitution par le ClO₂ (Rappe *et al.* 1989, Tana and Lehtinen, 1996). La formation des 2,3,7,8 – TCDF et 2,3,7,8-TCDD sera réduite en augmentant la substitution par ClO₂ tel que l'on voit sur les Figures 1 et 4. Quand le niveau de substitution est supérieure à 85%, le 2,3,7,8 – TCDF et le 2,3,7,8-TCDD peuvent être virtuellement éliminés.

L'effet global du multiple de chlore actif¹ et le niveau de substitution de ClO₂ se voit sur la Figure 4. On s'attendra à ce que le niveau de formation de dioxine dans ces conditions varie, en fonction de la teneur DBD de la pâte écrue.

Fig.4 Effet du multiple de chlore actif et du niveau de substitution de dioxyde de chlore sur la formation de 2,3,7,8-TCDD

¹ Le terme « multiple de chlore actif » veut dire la quantité de chlore actif, ou son équivalent exprimée en tant que pourcentage de la pâte non blanchie séchée au four, divisé par l'indice kappa de la pâte non blanchie.



(Active chlorine multiple = multiple de chlore actif)

Le chlore élémentaire peut être complètement remplacé par le ClO_2 (blanchiment sans chlore élémentaire). Dans ce procédé, le ClO_2 est généralement le principal agent de blanchiment. Le chlore élémentaire peut être remplacé par le ClO_2 au cours de la première phase de blanchiment, parce que le ClO_2 (par atome de chlore) possède un pouvoir d'oxydation cinq fois plus important par rapport au chlore, et à pratiquement les mêmes propriétés pour éliminer la lignine de manière sélective. Le renforcement des étapes d'extraction alcaline lors du blanchiment par oxygénation et/ou par l'eau oxygénée apporte une blancheur très améliorée, ce qui réduit la teneur résiduelle de la lignine contenue dans la pâte, avant les étapes finales de blanchiment par ClO_2 . En augmentant le degré de substitution ClO_2 , on diminue la formation de substances organiques chlorées et on évite la formation de dioxines et de furanes. L'augmentation de la substitution du chlore par le ClO_2 exige généralement des modifications du procédé de blanchiment, mais aussi un agrandissement des installations de l'unité de dioxyde de chlore sur le site.

Le procédé de blanchiment sans chlore élémentaire est différent pour le bois tendre et le bois dur, et dans les usines papetières, les possibilités de cette approche sont liées au procédé déjà utilisé pour le blanchiment. En général, pour atteindre un certain degré d'éclat, le bois dur demande moins de produits chimiques que le bois tendre, ce qui signifie que le nombre d'opérations de blanchiment peut être plus faible. Pendant ces dernières années les teneurs en dioxyde de chlore ont été réduites d'un tiers dans le blanchiment des bois durs au fur et à mesure qu'il a été remplacé par de produits chimiques à base d'oxygène. Des exemples de séquences de blanchiment sans chlore élémentaire sont (DZ) (EOP)D, (DQ)(PO), et D(EOP)D(PO). Celles-ci peuvent être employées pour le bois dur et pour le bois tendre, selon le niveau de blancheur (European Commission 2000).²

De petites quantités de chlore sont formées comme sous-produits dans les systèmes générant du dioxyde de chlore. Une partie de cette impureté de chlore moléculaire sera présente quand on utilise le dioxyde de chlore comme agent de blanchiment. Il existe plusieurs procédés de préparation du dioxyde de chlore produisant des quantités différentes de chlore élémentaire en tant que sous-produit. Donc avec un choix judicieux de la méthode de préparation du dioxyde de chlore on pourra réduire la formation d'impureté à base de chlore moléculaire, et la formation non-intentionnelle de dioxines.

La pâte sans chlore élémentaire (pâte Kraft) blanchie avec le ClO_2 détient une position prédominante dans cette industrie, soit environ les trois-quarts de la pâte blanchie produite dans le monde.

² Voir le Tableau 1 pour les designations.

3. Meilleures techniques disponibles pour la fabrication de pâte utilisant du chlore élémentaire

3.1. Mesures primaires

Les principales meilleures techniques disponibles pour réduire ou empêcher la formation des 2,3,7,8 – TCDD/TCDF dans les procédés de blanchiment du bois ou d'autres produits, sont les suivantes:

- Réduction de l'usage de chlore élémentaire en réduisant le multiple ou en augmentant la substitution du chlore moléculaire par le ClO_2 ;
- Elimination du chlore élémentaire en le remplaçant par du ClO_2 (blanchiment sans chlore élémentaire), ou par des substances chimiques sans chlore ;
- Utilisation de désémulsifiants, sans DBD ni DBF ;
- Ne pas utiliser des matières premières non-bois (roseaux) qui sont contaminées ou potentiellement contaminées par des PCDD/PCDF présents comme impuretés dans le pentachlorophénolate (Zheng 1997) ;
- Faire un lavage de la pâte écrue pour permettre la réduction du multiple de chlore ;
- Enlever autant que possible les nœuds et les saletés pour permettre une réduction du facteur du multiple de chlore ;
- Eviter de fabriquer de la pâte à partir de matières premières contaminées par des phénols polychlorés.

3.2. Mesures secondaires

Les mesures générales suivantes sont suggérées :

- Substitution : L'identification et la substitution de substances potentiellement nocives par des alternatives moins nuisibles. Emploi d'un inventaire détaillé des matières premières utilisées, composition, quantité, leur sort, et l'impact environnemental ;
- Cycles de planning/investissements : coordination des améliorations de procédé pour réduire les retards dus à des goulets d'étranglement dans l'introduction de meilleures techniques ;
- Formation, éducation et motivation des personnels : une équipe bien formée peut être un moyen efficace et économique pour réduire les rejets de substances nocives ;
- Gestion et optimisation des contrôles des procédés : pour être capable de réduire des polluants différents simultanément, et pour maintenir de faibles rejets, des procédés améliorés de contrôle sont nécessaires, comprenant des spécifications pour les matières premières, et le suivi de celles-ci pour détecter la présence éventuelle de matériaux précurseurs ;
- Entretien adéquat : un entretien suffisant doit être assuré pour maintenir à un haut niveau l'efficacité du procédé et des techniques associées de réduction des polluants ;
- Système de gestion environnemental : un système qui définit clairement les responsabilités pour les aspects environnementaux dans la papeterie. Cela permettra de renforcer l'aspect de sensibilisation et inclut des objectifs et évaluations, des instructions pour le procédé et le travail, des listes de points à vérifier et autres documentations, et l'intégration des problèmes environnementaux concernant des contrôles lors de changements de procédés ;
- Développement de protocoles de contrôles environnementaux et de protocoles standard de suivi, incluant aussi le suivi des rejets dans le cas de nouvelles unités

4. Alternatives

4.1 Blanchiment totalement sans chlore pour la pâte Kraft

Le procédé de blanchiment totalement sans chlore (TCF) s'est développé rapidement dans les années '90 mais a petit à petit perdu de son attrait à cause des propriétés moins attractives des fibres obtenues, un rendement plus faible en pâte et une consommation plus élevée d'énergie. Le procédé sans chlore élémentaire (ECF) est devenu la première méthode de blanchiment. Certains procédés TCF ont perdu leur part de marché et des usines à pâte TCF se convertissent à la production ECF. Les

coûts opératoires du TCF sont généralement plus élevés que ceux des procédés ECF à cause des coûts des produits chimiques plus élevés pour atteindre de même niveau de blancheur de pâte.

Le blanchiment TCF est un procédé de blanchiment effectué sans aucun produit chimique contenant du chlore. Dans ce procédé, le peroxyde d'hydrogène avec de l'ozone ou de l'acide peracétique sont les produits utilisés les plus couramment. L'ozone est devenu le complément le plus courant au peroxyde, lors des étapes de blanchiment sans chlore. Le principal but en utilisant de l'ozone est de faciliter la délignification. A condition que la pulpe ait un indice kappa suffisamment bas après cuisson et délignification prolongées, et que les métaux de transition (par ex. Mn^{2+}) aient été extraits lors des étapes nécessaires de chélation (étapes-Q), il est possible d'atteindre une blancheur commerciale avec le peroxyde comme seul agent chimique de blanchiment.

Des exemples de séquences différentes totalement sans chlore sont listés ci-dessous :

Bois tendre	Bois dur
Q (EP) (EP)(EP)	QPZP
Q(OP)(ZQ)(PO)	Q(OP)(ZQ)(PO)
Q(EOP)Q(PO)	Q(EOP)Q(PO)
Q(OP)ZQ(PO)	Q(OP)ZQ(PO)

Notes:

Q = étape acide où l'agent de chélation EDTA ou DTPA a été utilisé pour retirer les métaux

EP = étape d'extraction utilisant le NaOH avec addition ultérieure de solution H_2O_2 comme agent de renforcement

EO= étape d'extraction avec NaOH, avec addition ultérieure d'oxygène gazeux comme agent de renforcement

EOP= étape de blanchiment par extraction alcaline utilisant du sodium hydroxyde avec addition ultérieure d'oxygène et de solution d'eau oxygénée comme agent de renforcement

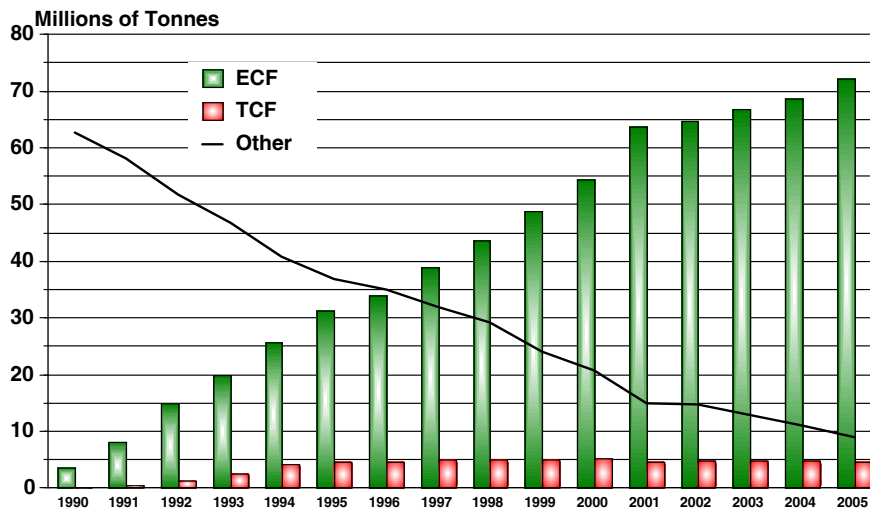
P= phase alcaline avec le H_2O_2 comme liquide

Z= blanchiment à l'ozone utilisant le O_3 gazeux

PO= blanchiment par peroxyde sous pression

Les tendances dans la production totale de pâte chimique dans le monde sont exposées en Figure 5. Les pâtes Kraft et sulfite représentent moins de 5% de la production et sont localisées surtout en Europe du Nord et Centrale.

Figure 5. Tendances dans la production de pâte chimique: Monde, à l'exclusion de la Chine. et l'Inde



Note: "Other" se réfère à de la pâte blanchie avec un peu de chlore moléculaire.

4.2 Blanchiment totalement sans chlore (TCF) pour les pâtes non-bois

En raison de leur faible capacité à être blanchi, les pâtes qui n'ont pas comme origine le bois, ne peuvent être blanchies de manière satisfaisante sans substances chlorées si le procédé traditionnel alcalin pour les non-bois est utilisé. Les matériaux non-bois contiennent des quantités notables d'ions métalliques, comme le potassium, le calcium, le manganèse, le cuivre et le fer. Quand la pâte est blanchie sans produits chlorés, les éléments de transition forment des radicaux qui réagissent de manière non sélective avec la pâte, ce qui provoque une perte dans leurs caractéristiques mécaniques. On ajoute souvent des chélates pendant les premières étapes du blanchiment pour réduire les quantités de métaux dans les fibres. En plus, le blanchiment s'accompagne de la formation d'acide oxalique. Le calcium réagit avec l'acide oxalique pour donner de l'oxalate de calcium qui est facilement déposé. Pour cette raison, le blanchiment totalement sans chlore n'est pas viable dans les procédés traditionnels alcalins pour les matériaux non-bois. Des recherches se poursuivent sur le blanchiment TCF pour les procédés à base de solvants.

5. Niveaux de performances atteignables, associés aux meilleures techniques disponibles et aux meilleures pratiques environnementales

Quand le niveau de substitution du ClO₂ est supérieur à 85% dans le blanchiment traditionnelle, ou si un blanchiment ECF ou TCF est utilisé, les émissions de 2,3,7,8-TCDF et de 2,3,7,8-TCDD vers l'eau sont plus faibles que la limite de quantification utilisant la Méthode EPA 1613 (se référer au tableau 2).

5.1 Présentation des résultats de performance

Il est recommandé de présenter les performances comme il est décrit à la section III.C (vi) du présent document d'orientation.

Lorsqu'il n'est pas possible d'effectuer des tests sur les émissions, (par exemple, si des ressources analytiques ne sont pas facilement disponibles), il est proposé d'utiliser les facteurs de rejet pour les PCDD/PCDF qui sont associés à une usine similaire fonctionnant de la même manière ; cette approche pourrait permettre de fournir un rapport de performance intermédiaire en attendant que l'on puisse disposer de résultats sur les mesures des émissions ainsi que des résultats analytiques. Des facteurs d'émission des PCDD/PCDF pour des usines papetières sont présentés dans la section 6.7.1 du rapport PNUE : *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases* (UNEP 2003).

5.2 Normes des performances

Le Tableau 2 résume les normes existantes de performances applicables aux usines de fabrication de pâte.

Tableau 2. Résumé des normes de performances applicables aux usines de fabrication de pâte

Nouvelle usine	2,3,7,8-TCDD/TCDF pg/l vers l'eau	2,3,7,8-TCDD/TCDF ng/kg vers les boues	Désémulsifiants DBD et DBF mg/kg
Canada – Federal ^a	Plus faible que le niveau de quantification dans l'effluent final traité		DBD < 10 DBF < 40
USA Kraft et soude ^b	2,3,7,8-TCDD < 10 2,3,7,8-TCDF ≤ 31,9 dans les effluents d'unités de blanchiment	10/100	
USA, à base d'ammoniac et spécialité sulfite ^b	2,3,7,8-TCDD < 10 2,3,7,8-TCDF < 10 dans les effluents d'unités de blanchiment		
Australie ^c	2,3,7,8-TCDD < 15 dans l'effluent final traité		
Tasmanie, Australie ^d	2,3,7,8-TCDD < 10 dans l'effluent final traité		
Japon ^e	< 10 pg TEQ/L		

Sources:

- Government of Canada. 1992. *Canadian Pulp and Paper Mill Defoamer and Wood Chip Regulations*. SOR/92-268. Canadian Department of Justice. www.ec.gc.ca/NOPP/DIVISION/EN/detail.cfm?par_docID=99.
- United States Congress, Office of Technology Assessment. 1989. *Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp*. OTA-BP-O-54. United States Government Printing Office, Washington, D.C. govinfo.library.unt.edu/ota/Ota_2/DATA/1989/8931.PDF.
- Government of Australia. 1990. *Bleaching and the Environment*. Industry Commission, Pulp and Paper: Report No. 1. Australian Government Publishing Service, Canberra. www.pc.gov.au/ic/inquiry/01pulp/finalreport/01pulp.pdf.
- Resource Planning and Development Commission. 2004. *Development of New Environmental Emission Limit Guidelines for Any New Bleached Eucalypt Kraft Pulp Mill in Tasmania*. Government of Tasmania, Australia. <http://www.rpdc.tas.gov.au/BEKM/pages/bekm.htm>.
- Member of EGB. 2005. Ministry of the Environment of Japan.

Références

- Berry R.M., Flemming B.I. et al. 1989. "Toward Preventing the Formation of Dioxins during Chemical Pulp Bleaching." *Pulp and Paper Canada* 90:8.
- Edelman K., McKeough P., Sipilä K. et al. 2000. "Environment and Economics." *Paper and Timber* 82:3.
- European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.
- Gullichsen J. and Fogelholm C.-J. 2000. *Papermaking Science and Technology Book 6A: Chemical Pulping*. Fapet Oy.
- Kocurek M.J. 1983. *Pulp and Paper Manufacture Vol. 3: Secondary Fibres and Non-Wood Pulping*.
- Laxén T. and Halttunen J. 1992. "Organosolv Pulping." *Vesi – ja ympäristöhallinnon julkaisu –sarja A* 119 (in Finnish).
- Myrée B. 2000. *Straw's New Horizons*. <http://www.conox.com/literature/ppa-oct.pdf>.
- Paavilainen L. 1998. "European Prospects for Using Nonwood Fibre." *Pulp and Paper International* 40:6.
- Proceedings*. 1992. Second International Non-wood Fibre Pulping and Papermaking Conference, 6–9 April 1992, China.
- Rappe C., Svansson S., Glas B. et al. 1989. "On the Formation of PCDDs and PCDFs in the Bleaching of Pulp." *Pulp and Paper Canada*.
- Rousu P. and Antila J. 2002. "Sustainable Pulp Production from Agricultural Waste." *Resources, Conservation and Recycling* 32.
- Shatalov A.A. and Pereira H. 2005. "Arundo Donax L. Reed: New Perspectives for Pulping and Bleaching. Part 4. Peroxide Bleaching of Organosolv Pulps." *Biosource Technology* 96.
- Stenius P. 2000. *Papermaking Science and Technology Book 3: Forest Products Chemistry*. Fapet Oy.
- Stern, B. 2003. *Making Paper From Montana's Straw*. http://www.nativeforest.org/pdf/Straw_report.pdf.
- Tana J. and Lehtinen K.J. 1996. *The Aquatic Environmental Impact of Pulping and Bleaching Operations: An Overview*. Finnish Environment Agency (SYKE).
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.
- Zheng M.-H., Bao Z.-C., Wang K.-O. and Xu X.-B. 1997. "Levels of PCDDs and PCDFs in the Bleached Pulp from Chinese Pulp and Paper Industry." *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59.

Autres sources

- AET (Alliance for Environmental Technology). 2005. *Trends in World Bleached Chemical Pulp Production: 1990–2005*. AET, Washington, D.C.
- CBNS (Center for the Biology of Natural Systems). 1996. *Pulp and Paper Production, Zeroing Out the Dioxins in the Great Lakes: Within Our Reach*. CBNS, Queens College, New York. www.cbns.qc.edu/cbns_ch5.pdf.
- Chinese association of paper industry. 2005 annual report of China paper industry.

- Environment Agency for England and Wales. 2000. *Technical Guidance for the Pulp and Paper Sector*. SEPA and EHS.
www.environmentagency.gov.uk/business/444304/444635/107293/?version=1&lang=_e.
- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *Effluent Guidelines: Final Pulp and Paper Cluster Rule*. Federal Register: April 15, 1998, Vol. 63:72. EPA, Washington, D.C.
www.epa.gov/waterscience/pulppaper/cluster.html.
- FAOSTAT, <http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=381&lang=en>, 22.11.2006
- Göttsching L. and Pakarinen H. 2000. *Recycled Fiber and Deinking*. Fapet Oy.
- Government of Australia. 1990. *Bleaching and the Environment*. Industry Commission, Pulp and Paper: Report No. 1. Australian Government Publishing Service, Canberra.
www.pc.gov.au/ic/inquiry/01pulp/finalreport/01pulp.pdf.
- Government of Canada. 1992. *Canadian Pulp and Paper Mill Defoamer and Wood Chip Regulations*. SOR/92-268. Canadian Department of Justice.
www.ec.gc.ca/NOPP/DIVISION/EN/detail.cfm?par_docID=99.
- Gullichsen J. and Paulapuro H. 1999. *Papermaking Science and Technology* series, 19 volumes. Fapet Oy, Jyväskylä.
- Ministry of Environment in Finland. 1997. *Finnish Background Report for the EC Documentation of Best Available Techniques for Pulp and Paper Industry*. The Finnish Environment 96. Edita Ltd, Helsinki.
- Pryke D.C. and Barden M.T. 2005. "Environmental Performance of Maine's Bleached Kraft Pulp and Paper Mills." In *Proceedings*, International Pulp Bleaching Conference, June 2005.
- Resource Planning and Development Commission. 2004. *Development of New Environmental Emission Limit Guidelines for Any New Bleached Eucalypt Kraft Pulp Mill in Tasmania*. Government of Tasmania, Australia. <http://www.rpdc.tas.gov.au/BEKM/pages/bekm.htm>.
- United States Congress, Office of Technology Assessment. 1989. *Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp*. OTA-BP-O-54. United States Government Printing Office, Washington, D.C. govinfo.library.unt.edu/ota/Ota_2/DATA/1989/8931.PDF.
- VTT Biotechnology. 2003. *Marcus Wallenberg Prize*. www.mwp.org.
- Vu M.T.H., Alén R. and Pakkanen H. 2006. "ECF Bleaching of Bamboo Kraft Pulp." *Paper and Timber* 88:2.
- World Bank. 1998. *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production*. www.wds.worldbank.org/servlet/WDS_IBank_Servlet?pcont=details&eid=000094946_990409050522.