

## ارزیابی فرایند پراکسید قلیایی و پراکسید فعال شده در رنگ‌بری خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی حاصل از چوب پهن‌برگان

فرهاد زینلی\*<sup>۱</sup> و محمدرضا دهقانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد گرگان، باشگاه پژوهشگران جوان، گرگان

<sup>۲</sup> دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

### چکیده

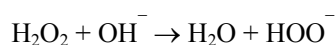
خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی (CMP) رنگ‌بری نشده، دارای بازده خمیرسازی ۸۵٪ و تولید شده از گونه‌های ممرز، راش و صنوبر به- ترتیب با نسبت ۳، ۱ و ۱، برای رنگ‌بری با پراکسید مورد استفاده قرار گرفت. برای رنگ‌بری خمیر کاغذ از دو سامانه پراکسید قلیایی (رنگ‌بری متداول) و پراکسید فعال شده توسط ماده فعال‌ساز TAED، استفاده شد. تیمارهای مورد استفاده برای رنگ‌بری شامل درصدهای مختلف پراکسید هیدروژن و سود سوزآور بود. ویژگی‌های مورد ارزیابی در این تحقیق، میزان کاربری پراکسید هیدروژن، بازده رنگ‌بری، گزینندگی فرایند، روشنی خمیر کاغذ رنگ‌بری شده و میزان بار آلودگی (COD) پس‌آب تولید شده از رنگ‌بری بود. نتایج به دست آمده نشان داد که در هر دو سامانه رنگ‌بری، با افزایش کاربری مواد شیمیایی رنگ‌زدا، میزان روشنی افزایش می‌یابد، اما روند این افزایش دارای سیر کاهشی بود. با افزایش کاربری مواد شیمیایی رنگ‌زدا، بازده رنگ‌بری کاهش یافته اما میزان پراکسید باقی‌مانده افزایش می‌یابد. مقایسه فرایند پراکسید فعال شده با فرایند متداول نشان داد که، کارایی رنگ‌بری پراکسید فعال شده کمتر بود و میزان بهبود روشنی خمیر کاغذ نسبت به فرایند رنگ‌بری پراکسید قلیایی افت پیدا کرد. اما میزان بازده و همچنین بار آلودگی پس‌آب در سامانه رنگ‌بری پراکسید فعال شده کمتر بود.

**واژه‌های کلیدی:** پراکسید قلیایی، پراکسید فعال شده، روشنی، بار آلودگی پس‌آب، TAED

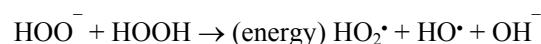
## مقدمه

از متداول ترین فرایندهای رنگبری مورد استفاده برای خمیرکاغذهای پربازده، رنگبری با استفاده از پراکسید هیدروژن می باشد. در این روش رنگبری به طور معمول از پراکسید هیدروژن در محیط قلیایی استفاده می شود، که دلیل آن ایجاد یون هیدروپراکسید ( $\text{HOO}^-$ ) بوده که در واقع عامل اصلی رنگزدا در فرایند پراکسید قلیایی می باشد (معادله ۱). غلظت این یون با افزایش دما و به-ویژه با افزایش قلیابیت زیاد می شود، اما اگر محیط واکنش بیش از حد قلیایی باشد، به ویژه در دماهای بالا، غلظت این یون در محیط واکنش به شدت افزایش می یابد و در نتیجه یون هیدروپراکسید علاوه بر اکسید کردن گروه های رنگ ساز لیگنین، باعث تخریب پراکسید هیدروژن شده و در نتیجه مقداری از پراکسید هیدروژن را مصرف کرده و سبب کمبود این ماده در محیط واکنش می شود (معادله ۲). بنابراین در فرایند رنگبری پراکسید قلیایی باید قلیابیت و گرمای محیط واکنش کنترل شده باشد.

معادله ۱:



معادله ۲:

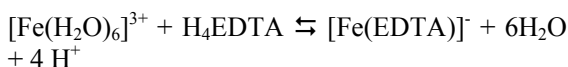


به منظور تنظیم میزان قلیابیت محیط واکنش، میزان کاربری ماده قلیایی (به طور معمول سود سوزآور) نسبت به میزان کاربری پراکسید هیدروژن، در یک حد بهینه ثابت نگاه داشته می شود. نسبت بهینه قلیا به پراکسید در رنگبری پراکسید قلیایی، بسته به نوع خمیرکاغذ از لحاظ ماده اولیه یا روش تولید، متفاوت است. برای خمیرکاغذ شیمیایی مکانیکی (CMP) تولیدی از مخلوط چوب پهن برگان که برای تیمار شیمیایی خمیرسازی از بی سولفیت سدیم ( $\text{NaHSO}_3$ ) استفاده شده، میزان بهینه این نسبت در حدود ۰/۷۵ می باشد [۱۳].

در رنگبری پراکسید قلیایی یکی از اعمالی که باید در آغاز صورت گیرد، کلیت سازی محیط واکنش با استفاده از

مواد کلیت سازی مانند  $\text{EDTA}^1$ ،  $\text{DTPA}^2$  و یا  $\text{DTMPA}^3$  در محیط اسیدی (pH=3-7) است. این مواد با تشکیل ترکیبات پیچیده (کمپلکس) با کاتیون های فلزهای سنگین، تشکیل ترکیباتی پایدار در محیط را داده که اثر تخریبی بر روی پراکسید هیدروژن ندارند. معادله ۳ واکنش EDTA با کاتیون آهن موجود در محیط آبکی و تشکیل ترکیب پیچیده آهن-EDTA را نشان می دهد. شکل ۱ نیز چگونگی ترکیب پیچیده EDTA با یون فلزی سنگین، و در واقع کلیت سازی این یون را نشان می دهد.

معادله ۳:



کاربری مواد کلیت ساز سبب افزایش کارایی رنگبری پراکسید قلیایی شده و کاربری پراکسید هیدروژن را در فرایند کاهش می دهد. همچنین میزان پراکسید باقی مانده با استفاده از این مواد افزایش می یابد که در این صورت امکان بازیابی پراکسید هیدروژن از مایع رنگبری مصرف شده وجود خواهد داشت [۱]. در این اواخر یکی از راه های افزایش کارایی فرایند رنگبری پراکسید قلیایی استفاده از فعال سازهایی هستند که در محیط واکنش سبب تولید ترکیباتی با قابلیت اکسیدکنندگی بیشتر شده، که این ترکیبات رنگبری خمیرکاغذ را در زمان ماند و دمای کمتر بهبود می دهند [۸]. از مواد فعال ساز پراکسید هیدروژن که در فرایند پراکسید قلیایی به کار می روند، می توان به مولیبدات آمونیم، سدیم نان-آنایلوکسی بنزن سولفونات<sup>۴</sup> (NOBS)، پلی پیریدین ها<sup>۵</sup>، پراسیدها<sup>۶</sup> و تتراستیل اتیلن دی آمین<sup>۷</sup> (TAED) اشاره کرد. در اصل این مواد سبب بهبود کارایی پراکسید هیدروژن شده و نسبت به فعال سازی پراکسید در محیط قلیایی، قابلیت رنگزدایی پراکسید را افزایش می دهند [۸].

<sup>1</sup> Ethylene Diamine Tetraacetic Acid

<sup>2</sup> Diethylene Triamine Pentaacetic Acid

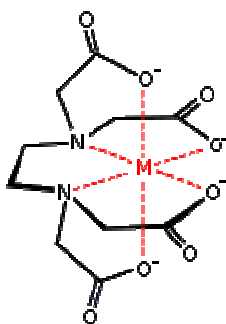
<sup>3</sup> Diethylene Triamine Methylene Phosphonic Acid

<sup>4</sup> Sodium Nonanoyloxy Benzene Sulfonate

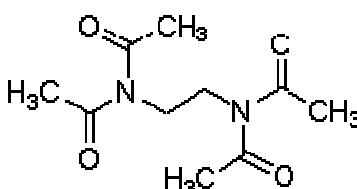
<sup>5</sup> Polypyridines

<sup>6</sup> Peracids

<sup>7</sup> Tetra Acetyl Ethylen Diamine



شکل ۱- کلیت‌سازی یون فلزی توسط مولکول EDTA



شکل ۲- فرمول شیمیایی تترااستیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TAED)

در محیط واکنش شده، و در نهایت pH محیط را کاهش می‌دهد. قلیابیت بهینه در رنگ‌بری پراکسید قلیایی همراه با این فعال‌ساز کمتر از قلیابیت مورد استفاده در رنگ‌بری متداول است. همچنین TAED در محیط خنثی یا حتی اسیدی، که پراکسید به تنهایی ماده بی‌اثر در رنگ‌بری است، با پراکسید واکنش داده و باعث تبدیل پراکسید به یک ماده رنگ‌زدا می‌شود. استفاده از TAED در توالی‌های رنگ‌بری ECF و TCF برای انواع متفاوتی از خمیر کاغذ قابل اجرا است [۳، ۴ و ۱۲].

معادله ۴:



معادله ۵:



معادله ۶:



معادله ۷:



از میان این مواد تترااستیل‌اتیلن‌دی‌آمین (شکل ۲) ماده فعال‌سازی است که امروزه بیشتر مورد توجه قرار گرفته و دلیل آن کارایی بالاتر برای کاربرد بهینه پراکسید هیدروژن و ایجاد قابلیت رنگ‌زدایی پراکسید هیدروژن در محیط به نسبت خنثی (pH حدود ۸) می‌باشد. این ماده از راه واکنش با پراکسید هیدروژن، یا در واقع واکنش با یون هیدروپراکسید تولید شده از پراکسید هیدروژن در محیط قلیایی، (معادله ۴ و ۵) سبب تولید پراستیک اسید<sup>۱</sup> ( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ) یا آنیون پراستات<sup>۲</sup> ( $\text{CH}_3\text{COOO}^-$ ) شده که اکسیدکنندگی بیشتری نسبت به پراکسید هیدروژن (یون هیدروپراکسید) دارد و در نتیجه رنگ‌زدایی خمیر کاغذ را بهبود می‌دهد. همچنین TAED با یون هیدروکسیل موجود در محیط قلیایی رنگ‌بری، واکنش داده (معادله ۶ و ۷) و سبب تولید اسید استیک می‌شود، که این اسید نیز قابلیت اکسیدکنندگی بالایی دارد و به رنگ‌زدایی خمیر کاغذ کمک می‌کند. باید یادآور شد که، واکنش TAED با پراکسید هیدروژن در محیط قلیایی سبب تولید اسید و آزاد شدن پروتون ( $\text{H}^+$ )

<sup>۱</sup> Peracetic acid

<sup>۲</sup> Peracetate anion

درصد رطوبت، خمیر کاغذ هوا خشک شده در درون کیسه‌های پلی اتیلنی بسته بندی شد.

### رنگ‌بری

رنگ‌بری خمیر شامل دو مرحله بود:

#### مرحله کلیت‌سازی

در این مرحله ۳۰ گرم خمیر کاغذ با درصد خشکی ۳ درصد، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و pH ۳ تا ۴، برای مدت ۳۰ دقیقه به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین با ۰/۳ درصد DTPA (بر پایه وزن خشک خمیر) کلیت‌سازی شد.

#### مرحله رنگ‌بری

در این مرحله دو نوع سامانه رنگ‌بری بر روی نمونه‌های خمیر کاغذ اعمال گردید؛ الف- رنگ‌بری پراکسید قلیایی (رنگ‌بری متداول)؛ ب- رنگ‌بری پراکسید فعال شده. فرایند رنگ‌بری در درون کیسه‌های پلی اتیلنی آب‌بندی شده که هر کدام دارای ۱۵ گرم خمیر کاغذ با درصد خشکی ۱۰٪ بود، انجام شد. برای رنگ‌بری در این سامانه، مقادیر ۳ درصد سیلیکات سدیم، ۰/۵ درصد سولفیت منیزیم، ۰/۲ درصد DTPA به خمیر اضافه شد، و خمیر کاغذ در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، برای مدت ۶۰ دقیقه با یا بدون ماده فعال‌ساز TAED (میزان کاربری ماده فعال‌ساز برابر با ۰/۳ نسبت مولی TAED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بود)، با مقادیر متفاوتی از پراکسید هیدروژن در چهار سطح ۲، ۳، ۴ و ۵ درصد و هیدروکسید سدیم نیز در چهار سطح ۱/۵، ۲/۲۵، ۳ و ۳/۷۵ درصد (بر پایه وزن خشک خمیر کاغذ) رنگ‌بری شد. باید یادآور شد که در همه تیمارها نسبت NaOH به H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ثابت و برابر با ۰/۷۵ بود (جدول ۱).

در این تحقیق از تتراستیل اتیلن‌دی‌آمین به عنوان فعال‌ساز پراکسید هیدروژن برای رنگ‌بری خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی تولیدی از چوب پهن‌برگان استفاده شد. مقایسه فرایندهای متفاوت در رنگ‌بری با استفاده از پراکسید و بررسی شرایط بهینه رنگ‌بری و اینکه آیا فرایند پراکسید فعال شده برای رنگ‌بری این خمیر کاغذ کارآمد است، از جنبه‌های مورد بررسی در این پژوهش بود. از آنجایی که استفاده از ماده فعال‌ساز در فرایند رنگ‌بری با پراکسید، سبب تغییر در ماهیت عامل‌های اصلی اکسایش و همچنین کاهش قلیابیت محیط می‌گردد، تاثیراتی بر روی بازده خمیر کاغذ رنگ‌بری شده خواهد داشت. تغییر و نوسان بازده فرایند رنگ‌بری به شدت بر روی میزان آلودگی پساب رنگ‌بری تاثیر دارد. بنابراین یکی دیگر از جنبه‌های مورد بررسی در این پژوهش، میزان تغییرات بار آلودگی پساب تحت تاثیر فرایندهای متفاوت بود.

## مواد و روش‌ها

### مواد

خمیر کاغذ مورد استفاده در این پژوهش با فرایند شیمیایی- مکانیکی (CMP)، که شامل پیش‌تیمار شیمیایی با بی‌سولفیت سدیم (NaHSO<sub>3</sub>) تا بازده ۸۵٪ و سپس جداسازی الیاف (دفیبره کردن) بود، از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. برای تولید این خمیر کاغذ از سه گونه ممرز، راش و صنوبر به ترتیب با نسبت درصدهای ۶۰، ۲۰ و ۲۰، استفاده شد. میزان روشنی خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده برابر ۴۰٪ ایزو بود. برای رنگ‌بری خمیر کاغذ و انجام آزمون‌های مربوط به پراکسید باقی‌مانده و COD پساب از مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا (مواد شیمیایی آزمایشگاهی) استفاده شد.

### روش‌ها

خمیر کاغذ تهیه شده به مدت یک هفته هوا خشک و درصد رطوبت آن محاسبه شد. برای جلوگیری از تغییر

جدول ۱- عامل های متغیر در تیمارهای رنگبری مختلف

سامانه رنگبری	کد تیمار	میزان شارژ پراکسید (%)	میزان شارژ قلیا (%)	میزان شارژ TAED (%)*
پراکسید قلیایی	P <sub>0</sub>	۲	۱/۵	۰
	P <sub>1</sub>	۳	۲/۲۵	۰
	P <sub>2</sub>	۴	۳	۰
	P <sub>3</sub>	۵	۳/۷۵	۰
پراکسید فعال شده	Pa <sub>0</sub>	۲	۱/۵	۵/۰۲
	Pa <sub>1</sub>	۳	۲/۲۵	۷/۵۳
	Pa <sub>2</sub>	۴	۳	۱۰/۰۴
	Pa <sub>3</sub>	۵	۳/۷۵	۱۲/۵۵

\* درصد های بیان شده بر پایه وزن خشک خمیر کاغذ می باشد.

خمیر کاغذ، هر ۱۵ دقیقه یکبار انجام گرفت. مقادیر pH رنگبری نیز در آغاز واکنش (۵ دقیقه آغاز رنگبری) و انتهای رنگبری اندازه گیری شد. در پایان زمان رنگبری با استفاده از اسید سولفوریک رقیق pH خمیر کاغذ به حدود ۳-۴ کاهش داده شد. خمیر کاغذ با افزودن حدود ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شد. مایع شستشوی جدا شده در زیر غربال به منظور اندازه گیری میزان COD پساب، گردآوری شد. برای جداسازی نرمه های موجود در پس آب جمع آوری شده، مایع پساب توسط قیف بوختر و کاغذ صافی با اعمال خلاء، صاف شد و حجم مایع صاف شده برای یکسان سازی میزان پساب در همه تیمارها با افزودن آب مقطر به ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده شد، آنگاه میزان ۱۲۰ میلی لیتر از این مایع در درون شیشه های پلاستیکی تیره ریخته و در یخچال تا هنگام اندازه گیری COD نگهداری شد (کمتر از ۲۸ روز).

میزان کاربری ماده فعال ساز (برابر با ۰/۳ نسبت مولی TAED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)، در تیمارهای متفاوت بصورت زیر محاسبه شد:

$$MR = \frac{m_{TAED}}{M_{TAED}} \div \frac{m_{Peroxide}}{M_{Peroxide}} \quad \text{معادله ۸:}$$

که در این رابطه:

MR = نسبت مولی،

m<sub>TAED</sub> = جرم ماده فعال ساز،

M<sub>TAED</sub> = جرم مولی ماده فعال ساز،

m<sub>Peroxide</sub> = جرم پراکسید و

M<sub>Peroxide</sub> = جرم مولی پراکسید، می باشند.

خمیر کاغذ داخل کیسه پلی اتیلنی (با درصد خشکی ۱۲٪) در حمام آب گرم تا دمای مورد نظر رنگبری (۷۰ درجه سلسیوس) گرم شده و آنگاه مایع رنگبری به آن اضافه شد. پس از بستن در کیسه ها، با ورز دادن خمیر کاغذ، مایع رنگبری به همه قسمت های آن منتقل شد و سپس کیسه ها در درون حمام آب گرم با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند. عمل ورز دادن کیسه ها، به منظور همگن سازی مایع رنگبری در همه قسمت های



شکل ۳- رنگ‌بری خمیر کاغذ

از رنگ‌بری می‌باشد، به طوری که در آغاز واکنش برای ایجاد عامل های اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن که همان یون هیدروپراکسیل است، محیط واکنش باید قلیایی باشد (معادله ۱). افت pH در حین واکنش نیز نباید به گونه‌ای باشد که در میانه رنگ‌بری ایجاد عوامل اکسیدکننده متوقف گردد و ادامه رنگ‌بری بی‌اثر باشد. همچنین باید یادآور شد که قلیاییت شدید (pH بالا) چه در آغاز و چه در پایان رنگ‌بری زیانبار بوده و کیفیت و کارایی رنگ‌بری را کاهش می‌دهد؛ به طوری که، pH به- شدت بالا در آغاز و در حین رنگ‌زدایی خمیر کاغذ، به‌ویژه در دماهای بالای واکنش، سبب افزایش شدید غلظت یون هیدروپراکسیل شده و این یون در غلظت‌های بالا علاوه بر اکسیداسیون گروه‌های رنگ‌ساز موجود در خمیر کاغذ، سبب تخریب پراکسید هیدروژن نیز می‌شود (معادله ۲) [۱۳]. میزان pH بالا در حین و به‌ویژه در پایان رنگ‌بری نیز سبب به‌وجود آمدن تیرگی قلیایی در خمیر کاغذ گشته که زردی را افزایش و روشنی را کاهش می‌دهد. بنابراین باید pH محیط به‌دقت در آغاز و پایان مراحل رنگ‌بری کنترل شد تا بیشترین کارایی از مراحل رنگ‌بری به دست آید. pH آغازین و پایانی فرایند رنگ‌بری اندازه‌گیری و مقادیر آن در جدول ۲ وارد شد.

نتایج نشان داد که در رنگ‌بری پراکسید قلیایی، pH محیط واکنش هم در آغاز و هم در پایان آن مرحله، در همه موارد بالاتر از ۹ است. همچنین نسبت ثابت قلیا به پراکسید (۰/۷۵) سبب شد که نوسان pH با تغییر شارژ

### اندازه‌گیری ویژگی‌ها

پس از پایان رنگ‌بری، مقداری از مایع مصرف‌شده رنگ-بری، برای اندازه‌گیری پراکسید باقی‌مانده، از صافی عبور داده شد و سپس با استفاده از روش تتراسیون و برابر استاندارد CPPA J. 16P، میزان پراکسید باقی‌مانده اندازه‌گیری شد. میزان COD پس‌آب رنگ‌بری نمونه‌ها برابر استاندارد ISO 6060 اندازه‌گیری شد. خمیر کاغذ آب‌گیری شده هوا خشک گردید و پس از اندازه‌گیری درصد رطوبت، بازده رنگ‌بری محاسبه شد. میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگ‌بری شده نیز برابر استاندارد تاپی T452 om-98 تعیین شد. میزان گزینندگی نیز بر پایه نسبت افزایش روشنی به کاهش بازده در فرایند رنگ‌بری محاسبه شد (معادله ۹).

$$S = \frac{B_f - B_i}{100 - Y} \quad \text{معادله ۹}$$

که در معادله بالا:

S: گزینندگی،

$B_f$ : روشنی نهایی،

$B_i$ : روشنی نهایی و

Y: بازده رنگ‌بری (%). می‌باشند.

### نتایج

#### میزان pH اولیه و نهایی

یکی از عامل های موثر در رنگ‌بری خمیر کاغذ با استفاده از پراکسید هیدروژن میزان pH آغازین و پایانی هر مرحله

محیط کاهش می‌یابد. در نتیجه در شارژهای بالاتر پراکسید باید میزان کاربرد قلیا نیز افزایش یابد، بدین منظور نسبت ثابت قلیا به پراکسید، با توجه به شرایط دیگر رنگ‌بری از نوع خمیر کاغذ گرفته تا دما و زمان رنگ‌بری، باید در نظر گرفته شود [۱۳].

مواد شیمیایی رنگ‌زدا، در طول فعالیت سفیدسازی خمیر کاغذ کمترین باشد و میزان قلیاییت محیط نزدیک به یکنواخت باقی بماند. در واقع با افزایش شارژ پراکسید هیدروژن، میزان کاربرد یون هیدروکسیل در محیط واکنش، افزایش (معادله ۱) و بدین دلیل قلیاییت

جدول ۲- میزان pH آغازین و پایانی در هر یک از تیمارهای رنگ‌بری

سامانه رنگ‌بری	کد تیمار	pH اولیه	pH نهایی
پراکسید قلیایی	P <sub>0</sub>	۱۱/۰	۹/۵
	P <sub>1</sub>	۱۱/۱	۹/۹
	P <sub>2</sub>	۱۱/۲	۱۰/۴
	P <sub>3</sub>	۱۱/۲	۱۰/۳
پراکسید فعال شده	Pa <sub>0</sub>	۵/۶	۵/۲
	Pa <sub>1</sub>	۵/۵	۴/۹
	Pa <sub>2</sub>	۵/۵	۴/۹
	Pa <sub>3</sub>	۵/۴	۴/۸

تاثیری بر روی ویژگی های نوری نداشته و حتی میزان روشنی را کاهش داده است (شکل ۵). احتمال دارد این امر به دلیل اختلال عملکرد دو عامل اکسیدکننده قلیایی و اسیدی بوده به طوری که یون هیدروپراکسیل، که عامل اصلی رنگ‌بری در فرایند پراکسید قلیایی است، در محیط قلیایی عمل کرده، حال آنکه استفاده از ماده فعال‌ساز TAED همراه با شارژ مواد رنگ‌زدا، pH محیط را به شدت کاهش داده و سبب نداشتن کارایی یون هیدروپراکسیل می‌شود. از سوی دیگر خنثی‌سازی عامل های اکسیدکننده اسیدی تولید شده توسط یون هیدروپراکسیل و همچنین کاهش شدید pH محیط در اثر افزودن فعال‌ساز باعث کاهش عملکرد عامل های اسیدی رنگ‌زدا شده و در واقع کارایی رنگ‌بری کاهش می‌یابد، که نتیجه آن عدم بهبود نیافتن روشنی خمیر کاغذ نسبت به رنگ‌بری متداول می‌باشد (جدول ۲ و شکل ۵). به طور همانند، هر دو عامل رنگ‌بری کوینون-ها<sup>۱</sup> (کینون‌ها) را تولید می‌کنند. کوینون {CO(CHCH)<sub>2</sub>CO} ترکیب بلوری زردی است با حلقه

اما در رنگ‌بری پراکسید فعال شده، میزان pH آغازین و پایانی محیط واکنش کاهش یافته و رنگ‌بری نزدیک به pH خنثی و کمی اسیدی (۴/۸۳-۷/۸۷) انجام شد (جدول ۲). دلیل این افت pH، واکنش ماده فعال‌ساز TAED با پراکسید هیدروژن بوده که بسته به pH محیط واکنش، تولید پراستیک اسید یا پراستات آنیون می‌کند؛ همچنین از راه واکنش TAED با یون هیدروکسیل موجود در محیط قلیایی اسید استیک تولید شده که این نیز سبب کاهش pH می‌شود (معادله های ۴، ۵، ۶ و ۷) [۲ و ۳].

در حقیقت ماده فعال‌ساز باعث می‌شود که پراکسید هیدروژن عامل های اکسیدکننده قوی تری نسبت به یون هیدروپراکسید (که در محیط قلیایی تولید می‌شود) تولید کند [۷]. اما از آنجایی که عامل های اکسید کننده تولید شده (معادله های ۴، ۵، ۶ و ۷) ماهیت اسیدی دارند، pH محیط واکنش را کاهش داده و عملیات رنگ‌زدایی را در محیطی با pH نزدیک به خنثی یا کمی اسیدی انجام می‌دهند. همچنین باید یادآور شد که کاربرد فرایند رنگ‌بری پراکسید فعال شده (Pa)

<sup>1</sup> Quinones

خمیر کاغذ کاهش یافته و میزان پراکسید باقی مانده افزایش می یابد.

میزان پراکسید باقی مانده در تیمارهای رنگبری پراکسید فعال شده نسبت به فرایند متداول افزایش یافت. دلیل این افزایش را می توان به کاهش انجام واکنش پراکسید هیدروژن با یون هیدروکسیل در محیط قلیایی، که منجر به تولید یون هیدروپراکسیل می شود، مربوط دانست. همچنین پراکسید هیدروژن در محیط خنثی و اسیدی پایداری بیشتری داشته و بنابراین در تیمارهای Pa که محیط واکنش کمی اسیدی است، تخریب و تجزیه پراکسید هیدروژن کمتر روی داده و میزان پراکسید باقی مانده افزایش می یابد. البته ماده فعال ساز توسط واکنش با پراکسید سبب تولید عامل های اکسیدکننده اسیدی شده اما میزان کاربری پراکسید کمتر از حالت قلیایی بوده و تخریب خودبه خودی پراکسید نیز روی نمی دهد (جدول ۳).

برانگیخته<sup>۱</sup>، دمای ذوب ۱۱۶ درجه سلسیوس و قابل حل در الکل، قلیاها و اتر. از این ترکیب در ساخت رنگها<sup>۲</sup> و هیدروکوینون<sup>۳</sup> استفاده می شود [۹]. از متوکسی- هیدروکوینون<sup>۴</sup> و وانیلین<sup>۵</sup> ترکیباتی مانند اسید وانیلیک<sup>۶</sup> و اسید همووانیلیک<sup>۷</sup> مشتق می شود. اسید پراستیک مقادیر خیلی بیشتری از اسید وانیلیک نسبت به متوکسی هیدروکوینون تولید می کند و برای پراکسید برعکس این موضوع صادق است [۵]. این تفاوت از این جهت اهمیت داشته که، متوکسی هیدروکوینون می تواند دستخوش یک واکنش ثانویه قرار گرفته و گروه های رنگ ساز لیگنینی تولید کند [۱۰]. بنابراین، از آنجایی که پراکسید در مقایسه با اسید پراستیک، مقادیر بیشتری از متوکسی هیدروکوینون تولید می کند، انتظار می رود میزان برگشت رنگ در رنگبری متداول بیشتر باشد.

### پراکسید باقی مانده

بر پایه منابع میزان پراکسید باقی مانده برای رنگبری موثر در زمان رنگبری تعیین شده، باید در حدود ۲۰٪ باشد [۱۱]. همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، میزان پراکسید باقی مانده با افزایش شارژ مواد افزایش یافت. علت را می توان به میزان درصد کاربری پراکسید هیدروژن توسط گروه های رنگ ساز موجود در خمیر کاغذ ربط داد، بدین صورت که با افزایش میزان شارژ پراکسید هیدروژن در ازای میزان مشخص و ثابت گروه های رنگ ساز موجود در خمیر کاغذ، میزان پراکسید باقی مانده افزایش می یابد. اگرچه در شارژ بالاتر پراکسید میزان رنگ زدایی خمیر کاغذ و اکسیداسیون گروه های رنگ ساز لیگنینی افزایش یافته و در نتیجه پراکسید هیدروژن بیشتری مصرف می شود، اما کاربری نسبی پراکسید (نسبت به میزان افزوده شده) توسط

<sup>1</sup> Irritating aroma

<sup>2</sup> Dyes

<sup>3</sup> Hydroquinone

<sup>4</sup> Methoxyhydroquinone

<sup>5</sup> Vanillin

<sup>6</sup> Vanillic acid

<sup>7</sup> Homovanillic acid



جدول ۳- میزان پراکسید باقی مانده و COD پس آب در هر یک از تیمارهای رنگبری

COD (mg/l)	پراکسید باقیمانده (%)	کد تیمار	سیستم رنگبری
۴۷۸	۱۲/۲۰	P <sub>0</sub>	پراکسید قلیایی
۴۹۰	۱۶/۰۷	P <sub>1</sub>	
۵۱۵	۲۲/۸۷	P <sub>2</sub>	
۵۳۶	۲۵/۰۰	P <sub>3</sub>	
۴۲۱	۱۷/۳۵	Pa <sub>0</sub>	پراکسید فعال شده
۴۵۷	۱۹/۲۲	Pa <sub>1</sub>	
۴۸۰	۲۳/۶۱	Pa <sub>2</sub>	
۵۱۲	۲۶/۸۶	Pa <sub>3</sub>	

به حالت خنثی در می آید؛ در این شرایط تخریب کربوهیدراتها و واکنشهای لایه‌ای شدن پلی‌ساکاریدها که تحت تاثیر یون هیدروکسیل رخ می دهد، متوقف شده و در نتیجه افت بازده خمیر کاغذ کاهش می یابد. به علاوه در چنین محیطی با pH نزدیک به اسیدی، تشکیل یون هیدروپراکسیل متوقف شده و کارایی رنگبری با این یون کاهش می یابد و رنگ زدایی خمیر کاغذ بیشتر با فعالیت پراکسی اسیدها صورت گرفته که کمتر سبب افت بازده خمیر کاغذ می شوند [۷].

#### میزان روشنی خمیر کاغذ رنگبری شده

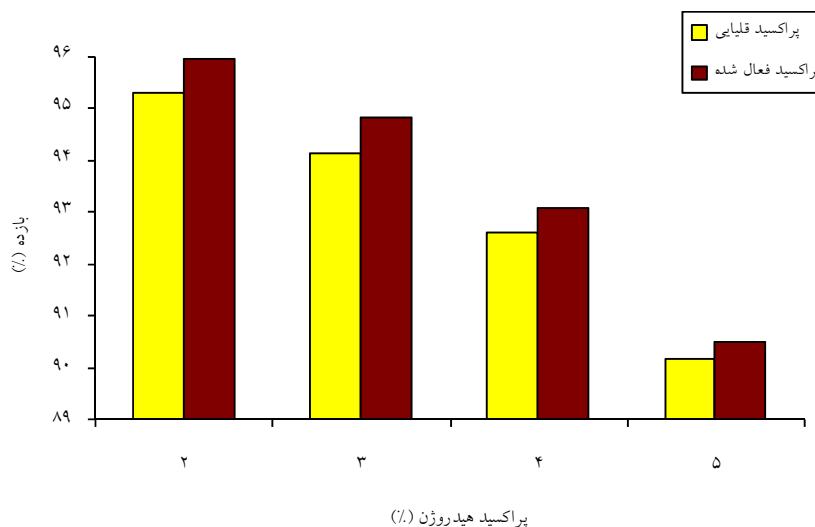
برابر روش و استاندارد قید شده در بخش مواد و روشها، میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگبری شده اندازه گیری شد، که میانگین میزان های اندازه گیری شده در شکل ۵ مندرج است.

#### میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) پساب تولیدی از رنگبری

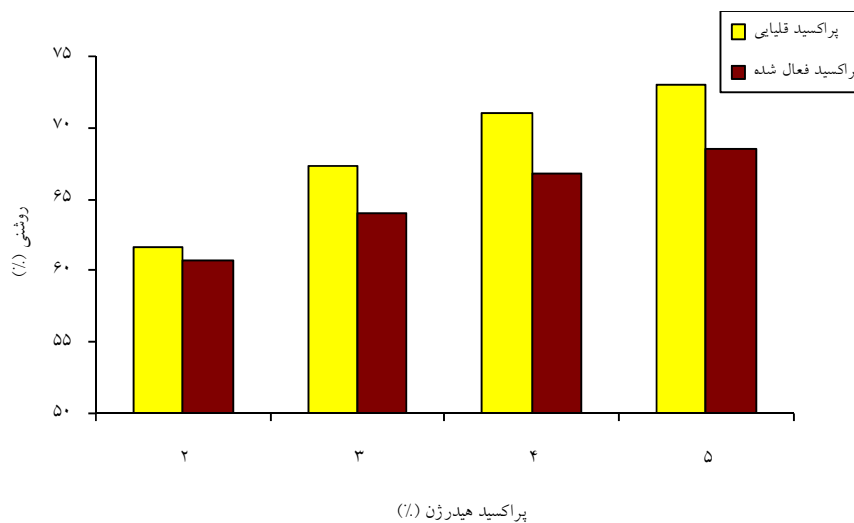
میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) پساب تولیدی از رنگبری خمیر کاغذ شاخصی است از میزان مواد آلی حل شده در پساب و این میزان با افت بازده خمیر کاغذ نسبت مستقیم دارد. جدول ۳ میزان COD پساب حاصل از رنگبری نشان می دهد، که این میزان با افزایش شارژ مواد رنگزدا افزایش می یابد. اثر کاربرد ماده فعال ساز سبب کاهش بار آلودگی پساب شده و دلیل آن خنثی نمودن محیط قلیایی فرایند رنگبری بوده که نتیجه آن کاهش انحلال و تخریب مواد آلی در مایع رنگبری و در نتیجه کاهش میزان COD پساب بود (جدول ۳).

#### میزان بازده خمیر کاغذ در فرایند رنگبری

شکل ۴ میزان بازده فرایند رنگبری را در تیمارهای مختلف نشان می دهد. همان طور که این جدول نشان داده شده، با افزایش شارژ مواد شیمیایی، میزان بازده فرایند کاهش می یابد. همچنین میزان بازده در فرایند رنگبری پراکسی فعال شده در مقایسه با فرایند پراکسید قلیایی بیشتر بود. علت تخریب نشدن کربوهیدراتها و شکست زنجیرهای پلی ساکاریدی در شرایط رنگبری در pH نزدیک به خنثی بود، بدین صورت که با افزودن ماده فعال ساز، تحت اثر پراکسی اسیدهای تولید شده، pH محیط با شتاب کاهش یافته و قلیابیت محیط نزدیک به



شکل ۴- میزان بازده خمیر کاغذ رنگ‌بری شده



شکل ۵- میزان روشنی خمیر کاغذ رنگ‌بری شده

در نتیجه یون هیدروپراکسید که عامل رنگ‌بری در محیط قلیایی است به میزان کمی تشکیل می‌شود و از سوی دیگر پراسیدهای تولید شده در سامانه رنگ‌بری پراکسید فعال شده به علت خنثی شدن توسط قلیای موجود در محیط، کارایی کمی داشته، بنابراین عملکرد رنگ‌بری در این سامانه حتی با افزایش شارژ مواد اندک بوده و ماده فعال‌ساز بر روی رنگ‌بری خمیر کاغذ تأثیر منفی داشت

نتایج نشان داد که با افزایش میزان کاربری پراکسید هیدروژن روشنی خمیر کاغذ افزایش می‌یابد، اما روند این افزایش دارای سیر کاهشی است. میزان افزایش روشنی در رنگ‌بری پراکسید فعال شده نسبت به فرایند متداول کمتر بود. علت را می‌توان این‌گونه بیان نمود که در این سامانه رنگ‌بری (Pa) قلیائیت محیط توسط عامل‌های اسیدی حاصل از واکنش TAED با  $H_2O_2$  خنثی شده و

خمیرکاغذ را تشکیل می‌دهد میزان لیگنین موجود در خمیرکاغذ نیز شاخص مناسبی برای محاسبه عامل گزینندگی نیست. با توجه به این موارد، اندازه‌گیری عامل گزینندگی در فرایند رنگ‌بری خمیرکاغذهای بازده بالا بر پایه میزان تغییر و نوسان روشنی خمیرکاغذ در فرایند رنگ‌بری نسبت به کاهش بازده خمیرکاغذ صورت می‌گیرد [۱۴].

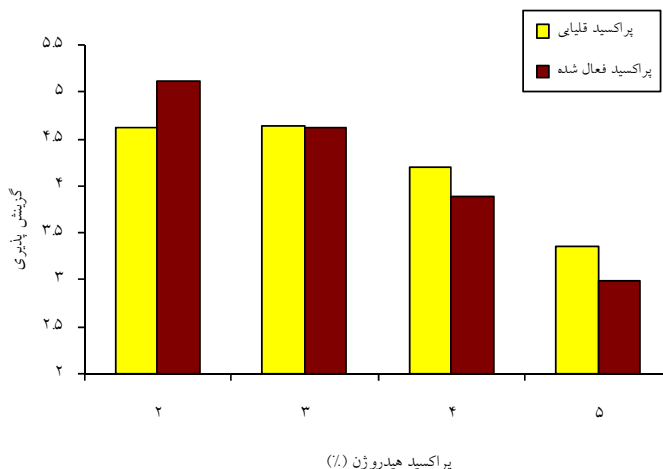
همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، میزان گزینندگی فرایند رنگ‌بری پراکسید قلیایی (P) نسبت به پراکسید فعال شده (Pa) کمی بیشتر بوده (به جز در تیمار ۲٪ پراکسید) و علت آن افزایش بیشتر روشنی نسبت به کاهش بازده در فرایندهای پراکسید قلیایی می‌باشد. همچنین میزان گزینندگی با افزایش شارژ مواد رنگ‌بر کاهش می‌یابد.

(شکل ۵). در پژوهشی پیرامون تاثیرگذاری های این ماده (TAED) بر عملکرد رنگبری پراکسید هیدروژن، علت کارایی پایین‌تر رنگبری فعال شده بدین صورت بیان شد که، رنگبری پراستات در pH های کم، قادر نیست تا به میزان روشنی مربوط به رنگبری پراکسید تنها در pH های قلیایی، دست‌یابد. اگرچه پژوهش‌های بیشتری باید برای بررسی این رفتار انجام گیرد، اما می‌توان نتیجه گرفت که تغییر در میزان pH، اندکی از تولید اسید پراستیک توسط TAED جلوگیری کرده که نتیجه آن میزان غلظت پایین‌تر در pH ۸ نسبت به pH ۱۰ می‌باشد [۵]. در واقع می‌توان بیان نمود که در رابطه با تاثیر این ماده و رفتار شیمیایی آن در محیط رنگبری و همچنین تاثیر چشمگیر pH محیط در کارایی این دسته از فرایندها، شاید کنترل pH در فرایند پراکسید فعال شده سبب بهبود اثرگذاری آن و افزایش روشنی خمیرکاغذ می‌گردید، بنابراین کاربری قلیا، در میزان (دز)های مختلف را می‌توان تحت عنوان یک پیشنهاد برای انجام تحقیقات بعدی ارائه نمود.

### گزینندگی<sup>۱</sup> فرایند رنگ‌بری

عامل گزینندگی در فرایندهای تولید و فرآوری خمیرکاغذ از جمله فرایند پخت یا خمیرسازی و فرایند رنگ‌بری برای محاسبه کارایی فرایند و همچنین تعیین بازده نسبی تولید محاسبه می‌شود. در فرایند پخت شیمیایی عامل گزینندگی بر پایه میزان کاهش نسبی عدد کاپا در برابر میزان کاهش بازده اندازه‌گیری می‌گردد. این فاکتور در فرایند رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی بر پایه میزان کاهش نسبی عدد کاپا در برابر میزان افت ویسکوزیته خمیرکاغذ محاسبه می‌شود. اما از آنجایی که میزان لیگنین در خمیرکاغذهای مکانیکی یا بازده بالا زیاد بوده و در واقع هم فرایند خمیرسازی و هم رنگ‌بری با حفظ لیگنین در خمیرکاغذ صورت می‌گیرند، میزان عدد کاپا در این خمیرکاغذها مفهومی نداشته و قابل اندازه‌گیری نیز نمی‌باشد. همچنین به دلیل اینکه لیگنین بخشی از

<sup>1</sup> Selectivity



شکل ۶- میزان گزینندگی فرایندهای رنگ‌بری

## منابع

- ۱- زینلی، ف.، دهقانی، م. و میرمهدی، م. ۱۳۸۸. رنگ‌بری خمیرکاغذ سودای پوست کنف با استفاده از پراکسید قلیایی، مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۱۶(۱): ۱۰۵-۱۱۳.
- 2- Bajpai, P. 2005. Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching. In: Developments in environmental management, 1st edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 277 p.
- 3- Coucharriere, C., Mortha, G., Lachenal, D., Briois, L. and Larnicol, P. 2002. Rationalization of the use of TAED during activated peroxide delignification and bleaching. Part I: Kinetic Model. Journal of Pulp and Paper Science, 28(10): pp. 332-340.
- 4- Croud, V. and Mathews, J., 1996. TAED a new activator for the peroxide bleaching of pulp. In: Non Chlorine Bleaching Conference Orlando, p. 3.
- 5- Hsieh, J.S., Agrawal, C., Maurer, R.W. and Mathews J., 2006. The effectiveness of TAED on the peroxide bleaching of mechanical, chemical, and recycled pulp. Tappi Journal, 5(9): pp. 27-32.
- 6- Jaschinski, T. and Patt, R., 1998. Effects of polypyridines as peroxide activators in TCF bleaching of kraft pulps. In: Tappi Pulp Bleaching Conference Proceedings, p. 417.
- 7- Khristova, P., Tomkinson, J. and Lloyd Jones, G., 2003. Multistage peroxide bleaching of French hemp. Industrial crops and products 18: pp. 101-110.
- 8- Khristova, P., Tomkinson, J., Valchev, I., Dimitrov, I. and Lloyd Jones, G., 2002. Totally chlorine free bleaching of flax pulp. Bioresource Technology 85: pp. 79-85.
- 9- McGraw-Hill. Dictionary of chemistry. Second edition, USA, 431 p.
- 10- Pan, G.X., Spencer, L. and Leary, G.J., 2000. A comparative study on reactions of hydrogen peroxide and peracetic acid with lignin chromophores. Part 1. The reaction of coniferaldehyde model compounds. Holzforschung, 54(2): pp. 144-152.
- 11- Singh, R.P. 1991. The bleaching of pulp. TAPPI Press, Atlanta, U.S.A., 694 p.
- 12- Turner, N.A. and Mathews, A.J., 1998. Enhanced delignification and bleaching using TAED activated peroxide. Tappi Pulping Conference Proceedings, 1269 p.
- 13- Zeinaly, F., Shakhes, J., Dehghani, M. and Shakeri, A., 2009. Hydrogen peroxide bleaching of CMP pulp using magnesium hydroxide. Bioresources 4(4): pp. 1409-1416.
- 14- Zeinaly, F., Shakhes, J., Shakeri, A. and Zeinaly, N. 2011. Improving the bleaching process in CMP pulp from Mazandaran Wood & Paper Company. International Mechanical Pulping Conference 2011 (IMPC'11).

## **A Comparison Between Alkali Peroxide and Activated Peroxide Processes in Bleaching Hardwoods Chemi-mechanical Pulp**

**F. Zeinaly\*<sup>1</sup> and M. R. Dehghani<sup>2</sup>**

### **Abstract**

Unbleached chemi-mechanical pulp of 85% pulp yield and produced from hornbeam, beech and populus woods respectively by 3:1:1 ratio, was used for peroxide bleaching. Two bleaching systems, alkali peroxide (conventional bleaching) and activated peroxide by TAED activator, were used for pulp bleaching. Bleaching treatments included different percentages of hydrogen peroxide and caustic soda consumption. In this research, the hydrogen peroxide consumption rate, pulp yield, process selectivity, bleached pulp brightness and bleaching effluent pollution load (COD) were investigated. Results showed that, brightness values were increased by bleach chemicals charge rising, in both bleaching systems, but the increasing trend was downward. Also, pulp yield was decreased by increase of chemical charges, but residual peroxide was raised. The activated peroxide process compare to conventional process had lower efficiency and brightness improvement values of pulp were less than those of alkali peroxide process. But pulp yield and effluent pollution load was less by activated peroxide bleaching.

**Keywords:** Alkali peroxide, Activated peroxide, Brightness, Effluent pollution load, TAED

---

\*Corresponding author: Email: farhad.zeinaly@yahoo.com