

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی



## تأثیر استفاده از تترا استیل اتیلن دی آمین (TAED) در مرحله انتهایی رنگ‌بری پراکسید هیدروژن قلیایی بر ویژگی‌های خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی پهن‌برگان

فرهاد زینلی<sup>۱</sup>، حسین محمدی<sup>۲</sup>، علی کاظمی تبریزی<sup>۱</sup> و مصطفی سفیدروح<sup>۲</sup>

(۱) دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، باشگاه پژوهشگران و نخبگان جوان، کرج، ایران.

(۲) گروه چندان‌سازهای چوبی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

\* رایانامه نویسنده مسئول: [mohamadi.hoseine@gmail.com](mailto:mohamadi.hoseine@gmail.com)

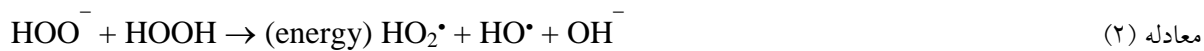
### چکیده

از مشکلات رنگ‌بری خمیر کاغذهای پربازده می‌توان به برگشت رنگ خمیر کاغذ در مرحله انتهایی رنگ‌بری و عدم مصرف کامل پراکسید هیدروژن اشاره نمود. در این پژوهش تأثیر استفاده از تترا استیل اتیلن دی آمین (TAED) در فاز انتهایی رنگ‌بری جهت خنثی‌سازی قلیا و فعال‌سازی پراکسید باقیمانده، بر ویژگی‌های فرایندی و خصوصیات خمیر کاغذ بررسی شده است. خمیر کاغذ شیمیایی-مکانیکی پهن‌برگان (میانگین بازده ۸۵٪)، با استفاده از فرایند پراکسید قلیایی، در یک مرحله رنگ‌بری گردید. تیمارها شامل سه سطح متفاوت استفاده از پراکسید هیدروژن (۱/۵، ۲ و ۳٪) و قلیا (۱/۱۲، ۱/۵ و ۲/۲۵٪)، با و بدون استفاده از TAED در فاز انتهایی رنگ‌بری (۱۰ دقیقه آخر) بودند. با افزایش میزان مصرف مواد رنگ-بر، روشنی خمیر کاغذ و گزینندگی فرایند افزایش یافت، اما مقدار این افزایش در هر مرحله کاهش یافت. افزایش میزان مصرف مواد رنگ‌بر سبب افزایش پراکسید باقیمانده و بار اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) در پساب گردید. استفاده از TAED ضمن کاهش واکنش‌های تیره شدن قلیایی، سبب بهبود روشنی، گزینندگی فرایند، کاهش بار COD شد. همچنین در تیمارهای حاوی TAED میزان پراکسید باقیمانده اندک بود (در حدود ۲/۵ درصد).

**کلمات کلیدی:** تیره شدن قلیایی، یون هیدروپراکسید، روشنی، بار آلودگی پساب، رنگ‌بری

### مقدمه

یکی از متداول‌ترین فرایندهای رنگ‌بری برای خمیر کاغذهای پربازده، فرایند پراکسید قلیایی می‌باشد. در این فرایند، پراکسید هیدروژن در محیطی قلیایی استفاده می‌شود، که دلیل آن ایجاد یون هیدروپراکسید ( $\text{HOO}^-$ ) است که در واقع عامل اصلی رنگ‌زدا در فرایند پراکسید قلیایی می‌باشد (معادله ۱). غلظت این یون با افزایش دما و به‌ویژه با افزایش قلیابیت زیاد می‌گردد. اگر محیط واکنش بیش از حد قلیایی باشد، به‌ویژه در درجه حرارت‌های زیاد، غلظت این یون در محیط واکنش به‌شدت افزایش می‌یابد و یون هیدروپراکسید علاوه بر اکسید کردن گروه‌های رنگ‌ساز لیگنین، باعث تخریب پراکسید هیدروژن می‌شود و در نتیجه مقداری از پراکسید هیدروژن را مصرف می‌کند و سبب کمبود این ماده در محیط واکنش می‌گردد (معادله ۲) (زینلی و همکاران، ۲۰۰۹a).



ایجاد یک تعادل بهینه بین پراکسید و قلیای آزاد ( $\text{OH}^-$ ) در بهبود عملکرد رنگبری اهمیت فراوان خواهد داشت. گرچه روشنی خمیرکاغذ رنگبری شده با افزایش مصرف پراکسید زیاد می‌گردد، اما این روند افزایشی تا نقطه‌ای مشخص ادامه دارد که در این هنگام، دیگر افزایش مصرف پراکسید توجیهی نخواهد داشت. با توجه به قیمت زیاد پراکسید هیدروژن، ملاحظات اقتصادی نیز در مصرف این ماده جهت رنگبری خمیرکاغذ، یک عامل بازدارنده است. به طوری که، محدوده مصرف پراکسید بیش تر واحدهای تجاری رنگبری بین ۲-۱ درصد است که افزایش روشنی در حدود ۱۵-۱۰ واحد به دست می‌دهد (سینگ، ۱۹۹۱).

مایع رنگبری باید به میزان کافی قلیایی باشد تا غلظت مناسبی از یون هیدروپراکسید تأمین گردد، اما نه به اندازه‌ای که سبب تجزیه بیش از اندازه پراکسید شود. از یک طرف اگر میزان قلیائیت کم باشد، pH محیط افت می‌کند و ممکن است به نقطه‌ای برسد که واکنش رنگبری متوقف گردد. از طرف دیگر، اگر غلظت قلیا خیلی زیاد باشد، امکان رهاسازی اکسیژن از طریق تجزیه پراکسید وجود دارد (معادله ۳)، که در محیط قلیایی با لیگنین واکنش می‌دهد و سبب تولید گروه‌های رنگ‌ساز جدید می‌شود (سینگ، ۱۹۹۱).



یکی از روش‌های مقرون به صرفه برای افزایش کارایی رنگبری پراکسید قلیایی، اجرای یک توالی انتهایی با هیدروسولفیت است. در این سامانه، تخریب پراکسید باقیمانده توسط واکنش کاهشی با دی‌اکسید گوگرد، اجتناب ناپذیر می‌باشد (معادله ۴). تأثیرات رنگ-بری در این روش، با استفاده از این دو ماده، گستردگی فراوانی دارد، اما استفاده از هیدروسولفیت معمولاً میزان شارژ پراکسید را کاهش می‌دهد و از این لحاظ صرفه اقتصادی دارد. همچنین باید عنوان نمود که حالت معکوس توالی‌ها، یعنی استفاده از هیدروسولفیت در ابتدای فرایند، بی‌تأثیر می‌باشد (سینگ، ۱۹۹۱؛ سواس، ۲۰۱۰).

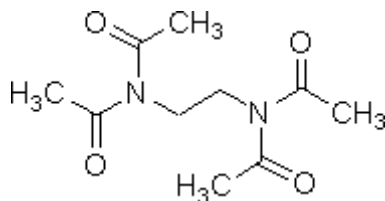


روش دیگر برای افزایش روشنی خمیرکاغذ، به کارگیری فرایند پراکسید-پراستیک اسید می‌باشد. در این روش پس از یک دوره کوتاه رنگبری با پراکسید، انیدریک استیک به خمیرکاغذ اضافه می‌گردد، که در نتیجه واکنش با پراکسید باقیمانده، اسید پراستیک تولید می‌نماید. نتایج حاصل نشان‌دهنده افزایش روشنی به میزان دو درجه ( $\text{G.E. Brightness, \%}$ )<sup>۱</sup> با استفاده از این روش است (سینگ، ۱۹۹۱).

<sup>۱</sup> استاندارد GE مقیاسی است که توسط شرکت جنرال الکتریک (General Electric) برای روشنی و رنگ کاغذ ارائه شده است



اخیراً در برخی تحقیقات، ماده‌ای تحت عنوان تتراستیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TAED) جهت فعال‌سازی پراکسید هیدروژن در محیط‌های رنگ‌بری، معرفی شده است (شکل ۱). این ماده سنتزی در محیط رنگ‌بری با یون هیدروپراکسید و یون هیدروکسید ( $\text{HO}^-$ ) واکنش می‌دهد و منجر به تولید پراستیک اسید ( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ) و استیک اسید ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) می‌شود (معادله ۵ تا ۸). این محصولات واکنش علاوه بر خاصیت اکسندگی قوی سبب تولید پروتون ( $\text{H}^+$ ) در محیط واکنش می‌شوند و pH محیط را به سمت خشی و اسیدی کاهش می‌دهند (کوچاری و همکاران، ۲۰۰۲). به دلیل قدرت اکسیدکنندگی زیاد این عوامل در دماهای کم واکنش ( $-70^\circ\text{C}$ )، از این ماده بیش‌تر در رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی و به‌منظور ملایم نمودن شرایط رنگ‌بری استفاده می‌گردد (خریستوا و همکاران، ۲۰۰۲؛ سواس، ۲۰۱۰). قلیابیت بهینه در رنگ‌بری پراکسید فعال‌شده کم‌تر از قلیابیت مورد استفاده در رنگ‌بری متداول است. استفاده از TAED در توالی‌های رنگ‌بری ECF و TCF برای انواع متفاوتی از خمیرکاغذ قابل اجرا است (کرود و متیوس، ۱۹۹۶؛ تورنر و متیوس، ۱۹۹۸؛ باجپای، ۲۰۰۵).



شکل ۱- فرمول شیمیایی تتراستیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TAED)



در این تحقیق با توجه به اثر خشی‌کنندگی محیط قلیایی توسط TAED، از این ماده برای اجرای تیمار انتهایی و سفیدسازی نهایی خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی پهن‌برگان رنگ‌بری شده تحت فرایند پراکسید قلیایی استفاده گردید. بدین ترتیب که ماده فعال‌ساز (TAED) از طریق مصرف پراکسید باقیمانده، در انتهای فرایند رنگ‌بری پراکسید قلیایی، سبب تولید اسید پراستیک شده که این ماده علاوه بر خاصیت سفیدسازی سبب کاهش pH محیط می‌گردد که یک عامل بازدارنده در تشکیل مجدد گروه‌های رنگ‌ساز در خمیرکاغذ می‌باشد. همچنین ماده فعال‌ساز از طریق واکنش با یون‌های هیدروکسیل محیط قلیایی، تولید اسید استیک می‌نماید که این ماده نیز اثر مشابه خواهد داشت. مقایسه فرایند های متفاوت رنگ‌بری با استفاده از پراکسید و بررسی شرایط بهینه رنگ‌بری و اینکه آیا تیمار انتهایی TAED برای رنگ‌بری این خمیرکاغذ کارآمد است، نیز از اهداف این تحقیق می‌باشند.



خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) مورد استفاده در این پژوهش، از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید. خرده چوب های سه گونه ممرز، راش و صنوبر به ترتیب با نسبت درصدهای ۶۰، ۲۰ و ۲۰ توسط مایع پخت بی سولفیت سدیم ( $\text{NaHSO}_3$ ) تا بازده ۸۵٪ خمیر تیمار شده و سپس توسط دفیبراتورهای کارخانه به خمیر کاغذ تبدیل شد. درجه روشنی خمیر کاغذ رنگبری نشده برابر ۴۰٪ ایزو اندازه-گیری شد. خمیر کاغذ تهیه شده به مدت یک هفته هوا خشک و درصد رطوبت آن محاسبه شد. برای جلوگیری از تغییر درصد رطوبت، خمیر کاغذ هوا خشک شده در داخل کیسه های پلی اتیلنی بسته بندی شد. برای اجرای تیمارهای رنگبری و انجام آزمون های مربوط به پراکسید باقیمانده و COD پساب از مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا (درجه آزمایشگاهی) استفاده گردید.

### رنگبری

رنگبری خمیر کاغذ شامل دو مرحله بود:

**مرحله کیلیت سازی اولیه:** خمیر کاغذ با خشکی ۳ درصد، در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و pH کنترل شده ۳ تا ۴، برای مدت ۳۰ دقیقه به منظور حذف یون های فلزی سنگین توسط ۰/۳ درصد عامل کیلیت ساز<sup>۱</sup> DTPA (بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ) تیمار گردید.

**مرحله رنگبری:** دو نوع رنگبری بر روی نمونه های خمیر کاغذ اعمال گردید: الف-رنگبری متداول یا رنگبری بدون تیمار انتهایی TAED ب-رنگبری همراه با تیمار انتهایی TAED.

تیمارهای رنگبری در داخل کیسه های پلی اتیلنی آب بندی شده که هر کدام حاوی ۱۵ گرم خمیر کاغذ با درصد خشکی ۱۰٪ بود، انجام شد. برای اجرای فرایند رنگبری، مقادیر ۳ درصد سیلیکات سدیم، ۰/۵ درصد سولفات منیزیم ( $\text{MgSO}_4$ ) و ۰/۲ درصد DTPA به خمیر کاغذ اضافه شد (بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ). خمیر کاغذ در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، برای مدت ۶۰ دقیقه با یا بدون تیمار انتهایی TAED توسط مقادیر متفاوتی از پراکسید هیدروژن در سه سطح ۱/۵، ۲ و ۳ درصد و هیدروکسید سدیم نیز در سه سطح ۱/۱۲، ۱/۵ و ۲/۲۵ درصد (بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ) رنگبری گردید. میزان مصرف TAED برابر با ۰/۳ نسبت مولی TAED به پراکسید باقی مانده ( $\text{TAED/Res.H}_2\text{O}_2$ )<sup>۲</sup> بود. باید متذکر شد که در تمامی تیمارها نسبت  $\text{NaOH}$  به  $\text{H}_2\text{O}_2$  ثابت و برابر با ۰/۷۵ بود (جدول ۱).

جدول ۱- عوامل متغیر در تیمارهای رنگبری مختلف

سیستم رنگبری	کد تیمار	میزان پراکسید (%)	میزان قلیا (%)	میزان TAED (%) <sup>*</sup>
بدون تیمار انتهایی TAED	P <sub>1</sub>	۱/۵	۱/۱۲	۰
	P <sub>2</sub>	۲	۱/۵	۰
	P <sub>3</sub>	۳	۲/۲۵	۰
با تیمار انتهایی TAED	PA <sub>1</sub>	۱/۵	۱/۱۲	۰/۵۴
	PA <sub>2</sub>	۲	۱/۵	۰/۸۱
	PA <sub>3</sub>	۳	۲/۲۵	۱/۴۹

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

<sup>۱</sup>Diethylene Triamine Pentaacetic Acid

<sup>۲</sup>Residual  $\text{H}_2\text{O}_2$ : از میزان پراکسید باقیمانده که درصدی از میزان شارژ پراکسید اولیه است، محاسبه می گردد



برای اجرای فرایند رنگ‌بری همراه با تیمار انتهایی TAED، پس از گذشت زمان رنگ‌بری به میزان ۵۰ دقیقه، در ۱۰ دقیقه انتهایی فرایند، محلول غلیظ TAED در آب به خمیرکاغذ داخل کیسه اضافه گردید. حجم محلول اضافه شده در تمام تیمارها ۵ میلی‌لیتر بود، اما میزان غلظت محلول با توجه به میزان پراکسید باقی‌مانده در هر تیمار، متفاوت بود.

با توجه به منابع، میزان مصرف TAED براساس میزان پراکسید باقی‌مانده در دقیقه ۵۰ پس از شروع رنگ‌بری، تعیین گردید. به طوری که در منابع میزان مصرف این ماده به صورت نسبت مولی TAED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مطرح شده است و نسبت مولی معمول آن از ۰/۱-۰/۵ می‌باشد (خریستوا و همکاران، ۲۰۰۲؛ ژائو و همکاران، ۲۰۱۰). براین اساس نسبت مولی ۰/۳ برای تیمار انتهایی TAED اعمال گردید. میزان مصرف ماده فعال‌ساز (برابر با ۰/۳ نسبت مولی TAED/Res.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)، در تیمارهای متفاوت به صورت زیر محاسبه گردید:

$$MR = \frac{m_T / M_T}{m_P / M_P} \quad \text{معادله (۹)}$$

MR: نسبت مولی

m<sub>T</sub>: جرم TAED

M<sub>T</sub>: جرم مولی TAED

m<sub>P</sub>: جرم پراکسید

M<sub>P</sub>: جرم مولی پراکسید می‌باشند.

دمای خمیرکاغذ ابتدا به دمای مورد نظر رنگ‌بری (۷۰ درجه سانتی‌گراد) رسانده شد و سپس مایع رنگ‌بری به آن اضافه گردید. مایع رنگ‌بری بطور یکنواخت در کیسه‌های حاوی خمیرکاغذ، پخش گردید و سپس کیسه‌ها در داخل حمام آب گرم با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. عمل ورز دادن کیسه‌ها، به منظور همگن‌سازی مایع رنگ‌بری در تمام قسمت‌های خمیرکاغذ، هر ۱۵ دقیقه یکبار انجام گرفت. مقادیر pH رنگ‌بری نیز در ابتدا و انتهای رنگ‌بری اندازه‌گیری گردید. در پایان زمان رنگ‌بری با استفاده از اسید سولفوریک رقیق (۱ نرمال) pH خمیرکاغذ به حدود ۴ رسانده شد (در تیمارهای بدون استفاده از TAED). پس از نمونه‌برداری از مایع رنگ‌بری جهت اندازه‌گیری پراکسید باقی‌مانده، خمیرکاغذ توسط ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد. مایع شستشوی جدا شده در زیر غربال به منظور اندازه‌گیری مقدار COD پساب (با استفاده از دی‌کرومات پتاسیم)، جمع‌آوری گردید.

همچنین برای اندازه‌گیری پراکسید باقی‌مانده در زمان ۵۰ دقیقه فرایند رنگ‌بری، تیمارهای مورد نظر به طور آزمایشی اجرا گردید و نمونه‌برداری از مایع رنگ‌بری در زمان ۵۰ دقیقه صورت پذیرفت.

### اندازه‌گیری ویژگی‌ها

اندازه‌گیری پراکسید باقی‌مانده توسط روش عیارسنجی<sup>۱</sup>، براساس استاندارد CPPA J. 16P، انجام گردید. میزان COD پس‌آب رنگ‌بری با استفاده از ماده اکسیدکننده دی‌کرومات پتاسیم براساس استاندارد ISO 6060 اندازه‌گیری شد. خمیرکاغذ رنگ‌بری شده، هوا خشک گردید و پس از اندازه‌گیری درصد رطوبت، بازده رنگ‌بری محاسبه شد. میزان روشنی خمیرکاغذهای رنگ‌بری شده نیز براساس استاندارد

<sup>۱</sup>Titration



تاپی ۹۸-om-۴۵۲ T تعیین شد. میزان گزینندگی نیز براساس نسبت افزایش روشنی به کاهش بازده در فرایند رنگبری محاسبه گردید (معادله ۱۰) (زینلی و همکاران، ۲۰۱۱). تمام اندازه گیری ها حداقل در سه تکرار صورت گرفت.

$$S = \frac{B_f - B_i}{100 - Y} \quad \text{معادله (۱۰)}$$

S: گزینندگی

B<sub>f</sub>: روشنی نهایی

B<sub>i</sub>: روشنی اولیه؛

Y: بازده رنگبری (%) می باشند.

به منظور تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده در این پژوهش، از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه<sup>۱</sup> استفاده شده و سپس گروه بندی میانگین ها برای تأیید اختلاف معنی دار بین میانگین ها با کمک آزمون چند دامنه ای دانکن (DMRT)<sup>۲</sup> صورت پذیرفت.

## نتایج و بحث

### میزان pH اولیه و نهایی

از مهم ترین عوامل تأثیرگذار در رنگبری پراکسید قلیایی، میزان pH ابتدایی و انتهایی فرایند می باشد، چون جهت یونیزه شدن ملکولهای پراکسید هیدروژن و ایجاد عوامل اکسیداسیون، که همان یون هیدروپراکسید است، نیاز به محیطی قلیایی می باشد (معادله ۱) (زینلی و همکاران، ۲۰۰۹a). بسته به شرایط فرایندی، نوع خمیرکاغذ و نوع منبع قلیا، میزان مصرف قلیا باید به گونه ای تنظیم گردد که فرایند رنگ-بری بهترین عملکرد را داشته باشد. بدین منظور، مصرف قلیا باید به میزانی باشد که علاوه بر تأمین میزان pH در حد بهینه، pH ابتدایی و انتهایی واکنش نیز اختلاف کمی داشته باشد. در بیش تر پژوهش ها اعلام شده است که هر چند، قلیابیت در ابتدای فرایند باید به قدری باشد تا pH حدود ۱۱/۰-۱۰/۵ را در خمیرکاغذ تأمین کند، اما pH محیط در پایان زمان رنگبری باید تا میزان ۹/۵-۹/۰ افت پیدا کند. افت pH در حین واکنش و در زمان های انتهایی فرایند، سبب متوقف شدن واکنش می شود و ادامه رنگبری بی اثر می باشد (سینگ، ۱۹۹۱؛ باجپای، ۲۰۰۵). همچنین باید متذکر شد که قلیابیت بیش از حد چه در ابتدا و چه در انتهای رنگبری مضر است و کارایی رنگبری را کاهش می دهد؛ به طوری که، pH به شدت زیاد در ابتدا و در حین رنگبری، به ویژه در دماهای زیاد واکنش، سبب افزایش شدید غلظت یون هیدروپراکسید می شود و این یون در غلظت های زیاد علاوه بر اکسیداسیون گروه های رنگ ساز موجود در خمیرکاغذ، سبب تخریب پراکسید هیدروژن نیز می گردد (معادله ۲) (زینلی و همکاران، ۲۰۰۹a). اگر غلظت قلیا بیش از اندازه بالا باشد، ممکن است به دلیل تجزیه پراکسید توسط قلیا، در محیط واکنش اکسیژن آزاد گردد، و این اکسیژن با لیگنین واکنش داده و گروه های رنگ ساز جدید تولید کند (معادله ۳) (سینگ، ۱۹۹۱). مقادیر pH ابتدایی و انتهایی هر یک از تیمارهای رنگبری در جدول ۲ نشان داده شده است.

<sup>۱</sup>One-way ANOVA

<sup>۲</sup>Duncan Multiple Range Test



جدول ۲- میزان pH ابتدایی و انتهایی در هر یک از تیمارهای رنگبری

سیستم رنگبری	کد تیمار	pH اولیه	pH ۵۰ دقیقه	pH نهایی
بدون تیمار انتهایی TAED	P <sub>1</sub>	۱۱/۰	-	۹/۵
	P <sub>2</sub>	۱۱/۱	-	۹/۹
	P <sub>3</sub>	۱۱/۲	-	۱۰/۰
با تیمار انتهایی TAED	PA <sub>1</sub>	۱۱/۱	۱۰/۰	۶/۷
	PA <sub>2</sub>	۱۱/۱	۱۰/۱	۶/۵
	PA <sub>3</sub>	۱۱/۲	۱۰/۲	۶/۲

همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، با استفاده از TAED میزان pH محیط در انتهای فرایند رنگبری به زیر منطقه خنثی افت پیدا کرده است. با توجه به اینکه در این روش پس از خنثی سازی قلیای محیط، واکنش رنگبری متوقف نشده بلکه فقط سامانه رنگبری از حالت قلیایی به حالت تقریباً خنثی (کمی اسیدی) تبدیل می شود و عوامل رنگبر حاصل از پراکسید به شکل پراکسی اسید به کار خود ادامه می دهند (معادلات ۴، ۵، ۶ و ۷) (کوچاری و همکاران، ۲۰۰۲؛ باجپای، ۲۰۰۵)، بنابراین در بخش کوتاه انتهایی این فرایند (۱۰ دقیقه انتهایی)، عمل رنگبری خمیر کاغذ ادامه می یابد و پراکسید باقی مانده موجود در محیط، طی این فاز انتهایی، به طور کل مصرف می گردد (جدول ۳). اما در سامانه رنگبری متداول، میزان pH محیط واکنش در پایان رنگبری در محدوده قلیایی باقی می ماند و فقط در حدود ۱ تا ۱/۵ واحد افت پیدا کرده است. در این حالت با توجه به افت غلظت پراکسید در محیط رنگبری، واکنش های زرد شدن قلیایی<sup>۱</sup> در خمیر کاغذ در حال انجام است (باجپای، ۲۰۰۵). همچنین نسبت ثابت قلیا به پراکسید (۰/۷۵) سبب گردید که نوسانات pH با تغییر مقدار مواد شیمیایی رنگبر، در طول فعالیت رنگبری خمیر کاغذ حداقل باشد و میزان قلیابیت محیط تقریباً یکنواخت باقی بماند (زینلی و همکاران، ۲۰۰۹b).

### میزان پراکسید باقی مانده

اگر میزان پراکسید باقی مانده کمتر از ۱۰٪ پراکسید ابتدایی باشد، واکنش های زرد شدن (تیره شدن قلیایی) بر واکنش های رنگبری چیره می شود. بر اساس منابع، حضور ۲۰٪ پراکسید باقی مانده بر مبنای شارژ اولیه پراکسید مصرف شده، نشان دهنده تنظیم مناسب زمان و دما در فرایند رنگبری می باشد (سینگ، ۱۹۹۱؛ باجپای، ۲۰۰۵).

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، میزان پراکسید باقی مانده با افزایش مصرف مواد رنگبر افزایش یافت. علت را می توان به نرخ مصرف پراکسید هیدروژن توسط گروه های رنگ ساز موجود در خمیر کاغذ مرتبط دانست، بدین صورت که با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن به ازای مقدار مشخص و ثابت گروه های رنگ ساز موجود در خمیر کاغذ، میزان پراکسید باقی مانده افزایش می یابد. اگرچه در میزان بالاتر پراکسید میزان رنگبری خمیر کاغذ و اکسیداسیون گروه های رنگ ساز لیگنین افزایش یافته و در نتیجه پراکسید هیدروژن بیش تری مصرف می شود، اما مصرف نسبی پراکسید (نسبت به مقدار افزوده شده) توسط خمیر کاغذ کاهش یافته و میزان پراکسید باقی مانده افزایش می یابد.

<sup>۱</sup>Alkaline yellowing





جدول ۳- میزان پراکسید باقیمانده و COD پساب در هر یک از تیمارهای رنگبری

COD (mg/l)	پراکسید باقیمانده (%)	پراکسید باقیمانده در زمان ۵۰ دقیقه (%)	کد تیمار	سیستم رنگبری
۴۴۲ <sup>d</sup>	۹/۸۷ <sup>c</sup>	-	P <sub>1</sub>	بدون تیمار انتهایی TAED
۴۷۸ <sup>b</sup>	۱۲/۲۰ <sup>b</sup>	-	P <sub>2</sub>	
۴۹۰ <sup>a</sup>	۱۶/۰۷ <sup>a</sup>	-	P <sub>3</sub>	
۴۲۵ <sup>e</sup>	-	۱۸/۰۲ <sup>c</sup>	PA <sub>1</sub>	
۴۶۱ <sup>c</sup>	۲/۵۴ <sup>d</sup>	۲۰/۱۵ <sup>b</sup>	PA <sub>2</sub>	با تیمار انتهایی TAED
۴۷۷ <sup>b</sup>	۲/۶۱ <sup>d</sup>	۲۴/۶۹ <sup>a</sup>	PA <sub>3</sub>	

\* حروف مشابه در هر ستون نشان دهنده عدم اختلاف معنی دار بر مبنای آزمون دانکن در سطح ۱ درصد است.

اثر تیمار انتهایی TAED بر روی میزان پراکسید باقی مانده معنی دار بود و با اجرای این تیمار تمام پراکسید موجود در خمیر کاغذ تحت تأثیر TAED به عوامل رنگزدای اسیدی (اسید استیک و اسید پراستیک) تبدیل شده است (معادلات ۴ و ۵). بنابراین همان طور که در جدول ۳ مشخص است، میزان پراکسید باقی مانده در این تیمارها شدیداً کاهش داشت و در حدود ۲/۵ درصد بود. اما در این تیمارها به دلیل تغییر فاز واکنش از قلیایی به اسیدی، دیگر واکنش های زرد شدن قلیایی با توجه به کاهش pH محیط، روی نمی دهد. جدا از خنثی سازی قلیا توسط پروتون آزاد شده از اسیدهای حاصله، کاهش pH محیط از طریق واکنش TAED با یون OH<sup>-</sup> (معادلات ۶ و ۷) نیز روی می دهد.

به طور مشابه، هر دو عامل رنگبری (هیدروپراکسید و پراکسی اسیدها) کینون ها (ساختارهای کینونی) را تولید می کنند. کینون {CO(CHCH)<sub>2</sub>CO} ترکیب بلوری زردی است با بوی سوزش آور<sup>۱</sup>، دمای ذوب ۱۱۶ درجه سانتی گراد و قابل حل در الکل، قلیاها و اتر (مک-گرا-هیل، ۲۰۰۳). از متوکسی هیدروکینون و وانیلین ترکیباتی نظیر اسید وانیلیک و اسید همووانیلیک مشتق می گردد. اسید پراستیک مقادیر خیلی بیش تری از اسید وانیلیک نسبت به متوکسی هیدروکینون تولید می کند و برای پراکسید برعکس این موضوع صادق است (هسیه و همکاران، ۲۰۰۶). این تفاوت از این جهت اهمیت دارد که، متوکسی هیدروکینون می تواند دستخوش یک واکنش ثانویه قرار گیرد و گروه های رنگ ساز لیگنینی تولید کند (پن و همکاران، ۲۰۰۰). بنابراین، از آنجایی که پراکسید در مقایسه با اسید پراستیک، مقادیر بیش تری از متوکسی هیدروکینون تولید می کند، انتظار می رود میزان برگشت رنگ در رنگبری بدون تیمار انتهایی TAED بیش تر باشد.

### میزان COD پساب حاصل از رنگبری

میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) پس آب حاصل از رنگبری خمیر کاغذ شاخصی است از مقدار مواد آلی حل شده در پساب و این میزان با افت بازده خمیر کاغذ نسبت مستقیم دارد (زینلی و همکاران، ۲۰۰۹a). چنانچه در جدول ۳ نشان داده شده است، مقدار COD پساب حاصل از رنگبری با افزایش مصرف مواد رنگزدا افزایش می یابد. در واقع افزایش مصرف مواد شیمیایی رنگزدا سبب شدیدتر شدن فرایند شده و در نتیجه، انحلال مواد آلی حاصل از خمیر کاغذ بیش تر می گردد.

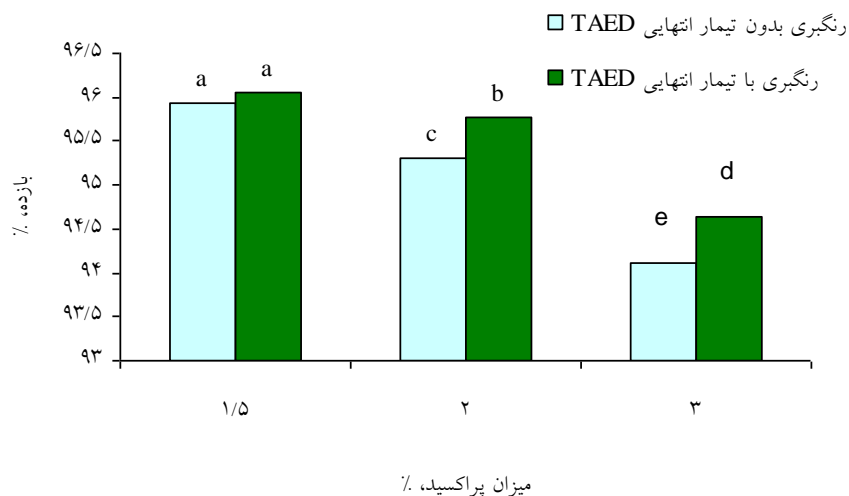
<sup>1</sup>Irritating aroma



اجرای تیمار انتهایی با استفاده TAED بار COD پساب را اندکی کاهش داد (جدول ۳). علت این کاهش در بار آلودگی را می توان به دو عامل مربوط دانست: اول کاهش pH محیط رنگبری، که در نتیجه آن انحلال مواد آلی در مایع رنگبری کاهش می یابد و دوم اجرای فاز انتهایی رنگبری تحت شرایط تقریباً خنثی (جدول ۲)، که در این شرایط تخریب و انحلال مواد آلی کم تر صورت می گیرد.

### میزان بازده خمیر کاغذ در فرایند رنگبری

شکل ۲ مقادیر بازده فرایند رنگبری را در تیمارهای مختلف نشان می دهد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، با افزایش مصرف مواد شیمیایی، میزان بازده فرایند کاهش می یابد. علت افزایش تخریب مواد آلی در شرایط سخت تر رنگبری (میزان مصرف زیاد مواد رنگ بر) می باشد. همچنین در فرایندهای رنگبری همراه با تیمار انتهایی با استفاده TAED میزان بازده کمی افزایش یافت. علت کاهش pH محیط و تخریب و انحلال کم تر مواد آلی موجود در خمیر کاغذ، در حین اجرای فرایند رنگبری می باشد.



شکل ۲- میزان بازده خمیر کاغذهای رنگبری شده

### میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگبری شده

شکل ۳ میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگبری شده در هر یک از تیمارها را نشان می دهد. چنانچه مشاهده می گردد، روشنی خمیر کاغذ با افزایش مصرف مواد شیمیایی افزایش یافته است. بطوری که با افزایش ۰/۵ درصد پراکسید هیدروژن (همراه با افزایش قلیا)، روشنی خمیر کاغذ به میزان ۳/۵ واحد افزایش یافت. همین طور با افزایش ۱ درصد پراکسید، میزان ۵/۶ واحد افزایش روشنی حاصل شد. با توجه به میزان پراکسید باقی مانده در تیمارهای بدون تیمار انتهایی TAED (جدول ۳)، می توان دریافت که افزایش پراکسید علاوه بر رنگبری بیش تر خمیر کاغذ سبب جلوگیری از واکنش های زرد شدن قلیایی در انتهای فرایند شده است. چون واکنش های زرد شدن قلیایی در انتهای فرایند و به ویژه هنگامی که غلظت پراکسید محیط کاهش یابد، روی داده و سبب کاهش روشنی خمیر کاغذ می گردد (باجبای، ۲۰۰۵).



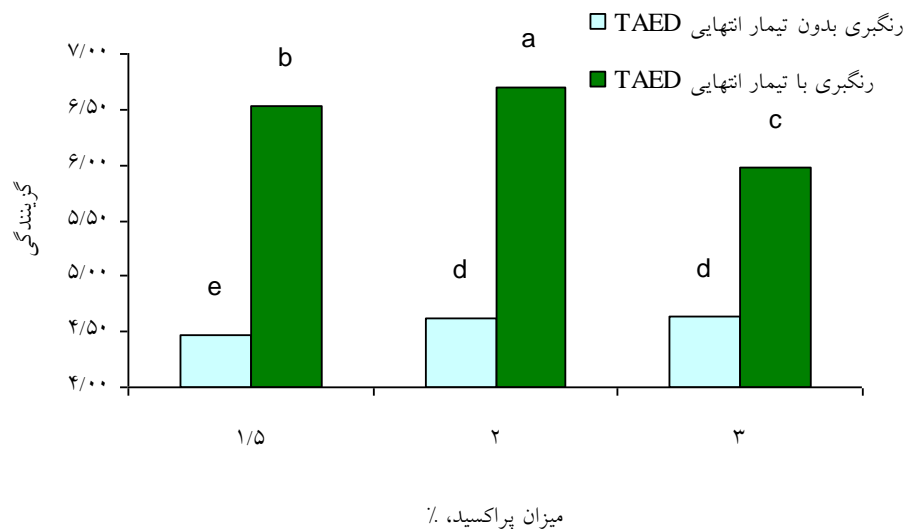
شکل ۳- میزان روشنی خمیرکاهای رنگبری شده

اثر اعمال تیمار انتهایی بر روی روشنی خمیرکاهای رنگبری شده مثبت بوده و در تمامی تیمارها روشنی نسبت به تیمار مشابه متداول افزایش یافته است. البته باید بیان نمود که میزان ارتقای روشنی با مصرف کم تر مواد شیمیایی بیش تر بود (شکل ۳). علت بهبود روشنی را می توان چنین بیان نمود که تیمار انتهایی TAED از یک طرف از واکنش های زرد شدن قلیایی که در انتهای زمان رنگبری شدیدتر است، جلوگیری می کند، و از طرف دیگر باعث مصرف بهینه پراکسید و تبدیل آن به عوامل اسیدی رنگ بر (پراکسی اسیدها) می شود. بنابراین، در بخش انتهایی رنگبری که واکنش های سفیدسازی کم تر می باشند و واکنش های زرد شدن قلیایی در حال چیره شدن هستند، افزودن TAED توسط تغییر فاز قلیایی به اسیدی سبب تولید عوامل رنگ بر جدید می گردد که سفیدسازی خمیرکاه را با قدرت بیش تری انجام می دهند.

علت استفاده از این ماده در انتهای رنگبری این بود که در پژوهشی دیگر مشخص گردید استفاده از TAED در ابتدای رنگبری و به- عنوان ماده فعال ساز پراکسید هیدروژن، کارایی فرایند رنگبری را کمتر می نماید و نسبت به فرایند متداول افزایش روشنی کم تری حاصل شد (زینلی و همکاران، ۲۰۱۲). علت کارایی پایین تر رنگبری فعال شده این است که توان رنگبری خمیرکاه توسط پراستات در pH های کم، کمتر از فرایند پراکسید قلیایی بوده و در نتیجه قادر نخواهد بود تا به میزان روشنی مربوط به رنگبری پراکسید قلیایی، دست- یابد. در واقع، تغییر در میزان pH، اندکی از تولید اسید پراستیک توسط TAED جلوگیری می کند که نتیجه آن میزان غلظت کم تر در pH ۸ نسبت به pH ۱۰ می باشد (هسیه و همکاران، ۲۰۰۶). بنابراین، در این بررسی، استفاده از TAED در فاز انتهایی رنگبری و در زمانی صورت گرفت که pH محیط، کم و رنگبری توسط یون هیدروپراکسید ضعیف بود؛ نتیجه حاصل نیز از هر جهت رضایت بخش بود.

گزینندگی<sup>۱</sup> فرایند رنگبری

عامل گزینندگی در فرایندهای تولید و فرآوری خمیر کاغذ از جمله فرایند پخت یا خمیر کاغذسازی و فرایند رنگبری برای محاسبه کارایی فرایند و همچنین تعیین بازده نسبی تولید محاسبه می‌گردد. در فرایند پخت شیمیایی عامل گزینندگی براساس میزان کاهش نسبی عدد کاپا در مقابل مقدار کاهش بازده اندازه‌گیری می‌شود. این عامل در فرایند رنگبری خمیر کاغذهای شیمیایی بر مبنای میزان کاهش نسبی عدد کاپا در مقابل مقدار افت ویسکوزیته خمیر کاغذ محاسبه می‌شود. اما از آنجایی که مقدار لیگنین در خمیر کاغذهای مکانیکی یا پربازده زیاد است و در واقع هم فرایند خمیرسازی و هم رنگبری با حفظ لیگنین در خمیر کاغذ صورت می‌گیرند، میزان عدد کاپا در این خمیر کاغذها مفهومی ندارد و قابل اندازه‌گیری نیز نمی‌باشد. همچنین به دلیل این که لیگنین بخشی از خمیر کاغذ را تشکیل می‌دهد، مقدار لیگنین موجود در خمیر کاغذ نیز شاخص مناسبی برای محاسبه فاکتور گزینندگی نیست. با توجه به این موارد، اندازه‌گیری فاکتور گزینندگی در فرایند رنگبری خمیر کاغذهای پربازده براساس میزان تغییرات روشنی خمیر کاغذ طی فرایند رنگبری نسبت به کاهش بازده خمیر کاغذ صورت می‌گیرد (زینلی و همکاران، ۲۰۱۱).



شکل ۴- میزان گزینندگی فرایندهای رنگبری

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، میزان گزینندگی فرایند رنگبری در تمام تیمارها (به جز تیمار PA3)، با افزایش مصرف مواد، افزایش می‌یابد. دلیل این امر نیز کاهش سریع بازده خمیر کاغذ در مراحل ابتدایی رنگبری است. به طوری که بازده در ابتدا سریعاً افت نموده و پس از آن کاهش بازده کم‌تر صورت می‌گیرد. بنابراین در این حالت، در ازای بالا بردن هر واحد درجه روشنی، انحلال مواد آلی و در نتیجه کاهش بازده، کم‌تر صورت می‌گیرد. همچنین در این شکل مشخص است که تیمار انتهایی TAED سبب افزایش گزینندگی فرایند شده‌است و علت آن افزایش بیش‌تر روشنی و همچنین کاهش افت بازده رنگبری می‌باشد.

<sup>۱</sup>Selectivity



## نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که افزایش میزان مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بر، سبب افزایش روشنی و بهبود گزینندگی فرایند می‌گردد، اما میزان افزایش گزینندگی فرایند در سطوح کم‌تر مصرف مواد رنگ‌بر، چشم‌گیرتر می‌باشد؛ به طوری که در تیمار ۳ درصد پراکسید همراه با تیمار انتهایی TAED، میزان گزینندگی کاهش یافت. همچنین افزایش مصرف مواد رنگ‌بر سبب افزایش مقدار پراکسید باقی‌مانده و بار آلودگی پساب گردید.

استفاده از تیمار انتهایی TAED باعث شد میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگ‌بری شده و گزینندگی فرایند به طور قابل توجهی افزایش یابد. همچنین اجرای این تیمار باعث کاهش افت بازده خمیر کاغذ در طول رنگ‌بری و نتیجتاً کاهش بار آلودگی پساب گردید. میزان پراکسید باقی‌مانده در فرایند رنگ‌بری همراه با تیمار انتهایی TAED، به شدت کاهش یافت.

در نهایت استفاده از تیمار انتهایی TAED در فرایند رنگ‌بری پراکسید قلیایی می‌تواند به طور کارآمدی در بهبود روشنی خمیر کاغذ و جلوگیری از تیره شدن قلیایی آن مؤثر باشد و نیز تا حدودی سبب کاهش بار COD پساب حاصل از رنگ‌بری گردد.

## مراجع

1. Bajpai, P. (2005). Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching. Developments in environmental management. 1st edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 277 p.
2. Couchariere, 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): 332-340.
3. Croud, V. and Mathews, J. (1996). TAED a new activator for the peroxide bleaching of pulp. Non Chlorine Bleaching Conference Orlando, p. 3.
4. 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): 27-32.
5. Khristova, P., Tomkinson, J. and Lloyd Jones, G. (2003). Multistage peroxide bleaching of French hemp. Industrial crops and products 18: 101-110.
6. Khristova, P., Tomkinson, J., Valchev, I., Dimitrov, I. and Lloyd Jones, G. (2002). Totally chlorine free bleaching of flax pulp. Bioresource Technology 85: 79-85.
7. McGraw-Hill. (2003). Dictionary of chemistry. Second edition, USA, 431 p.
8. 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): 144-152.
9. Singh, R.P. (1991). The bleaching of pulp. TAPPI Press, Atlanta, U.S.A., 694 p.
10. Suess, H.U. (2010). Pulp bleaching today. (1st ed.). Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/New York.
11. Turner, N.A. and Mathews, A.J. (1998). Enhanced delignification and bleaching using TAED activated peroxide. Tappi Pulping Conference Proceedings, 1269 p.
12. Zeinaly, F., Shakhesh, J., Dehghani, M. and Shakeri, A. (2009a). Hydrogen peroxide bleaching of CMP pulp using magnesium hydroxide. Bioresources, 4(4): 1409-1416.
13. Zeinaly, F., Dehghani, M. and Mirmehdi, M. (2009b). Bleaching of kenaf bast soda pulp with alkali peroxide. Journal of Wood & Forest Science and Technology, 16(1): 105-113 (In persian).



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).
15. Zhao, Q., Pu, J., Mao, S. and Qi, G. (2010). Process optimization of tetra acetyl ethylene diamine activated hydrogen peroxide bleaching of Populus Nigra CTMP. Bioresources, 5(1): 276-290.

### Effect of using Tetra Acetyl Ethylene Diamine (TAED) in final phase of alkali peroxide bleaching on hardwoods Chemi-Mechanical Pulp (CMP) properties

#### Abstract

The pulp color reversion, at the end phase of bleaching, and non-totally consumption of peroxide are two problems in high-yield pulp bleaching. In this study, the effect of TAED at the end phase of bleaching, for alkali neutralizing and residual peroxide activation, on process parameters and pulp properties was investigated. Hardwoods chemi-mechanical pulp (CMP) (85% yield), was bleached by single-stage alkali peroxide process. Treatments including three different charges of peroxide (1.5, 2 and 3%) and alkali (sodium hydroxide) (1.12, 1.5 and 2.25) with and without using TAED at the end phase of bleaching i.e. the last 10 minutes. The results indicated that the pulp brightness and bleaching selectivity improved by increasing the chemical charge, but with decreasing trend in each stage. The increase in chemical charge led to an increase in residual peroxide and filtrate COD load. TAED using caused to reduction of alkaline darkening reaction, improve the brightness and selectivity and reduce the COD load. Residual peroxide amounts of treatments, which have TAED treatment, were slight (2.5%).

**Keywords:** alkaline darkening, hydroperoxide ion, brightness, effluent pollution load, bleaching

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه

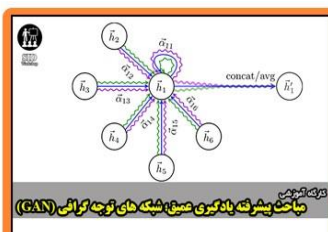


فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی