



دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل  
جلد بیستم و دوم، شماره سوم، ۱۳۹۴  
<http://jwfst.gau.ac.ir>

## تأثیر استفاده از تتراستیل اتیلن دی‌آمین (TAED) در مرحله انتهایی رنگ‌بری پراکسید هیدروژن قلیایی بر ویژگی‌های خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی پهن‌برگان

\* محمد رضا دهقانی فیروزآبادی<sup>۱</sup> و فرهاد زینلی گلابی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۲۵

### چکیده

سابقه و هدف: یکی از متداول‌ترین فرآیندهای رنگ‌بری برای خمیر کاغذهای پر بازده، فرآیند پراکسید قلیایی است. از مشکلات رنگ‌بری خمیر کاغذهای پر بازده می‌توان به برگشت رنگ خمیر کاغذ در انتهای رنگ‌بری و عدم مصرف کامل پراکسید هیدروژن اشاره نمود. در این پژوهش تاثیر استفاده از تتراستیل اتیلن دی‌آمین (TAED) در فاز انتهایی رنگ‌بری، بر ویژگی‌های فرآیندی و خصوصیات خمیر کاغذ بررسی شده است.

مواد و روش‌ها: خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی پهن‌برگان (بازده ۸۵ درصد)، با استفاده از فرآیند پراکسید قلیایی، در یک مرحله رنگ‌بری گردید. تیمارها شامل سه سطح متفاوت استفاده از پراکسید هیدروژن (۱/۵، ۲ و ۳ درصد) و قلیا (۱/۱۲، ۱/۵ و ۲/۲۵ درصد)، با و بدون استفاده از TAED در فاز انتهایی رنگ‌بری (۱۰ دقیقه آخر) بودند. میزان پراکسید باقی‌مانده در خمیر، بار اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) در پساب، بازده رنگ‌بری، درجه روشنی خمیر و گزینندگی اندازه‌گیری و محاسبه شد. به‌منظور تجزیه و تحلیل ویژگی‌های اندازه‌گیری شده، از آزمون تجزیه واریانس استفاده گردید. گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با کمک آزمون دانکن صورت پذیرفت.

\*مسئول مکاتبه: [m\\_r\\_dehghani@mail.ru](mailto:m_r_dehghani@mail.ru)

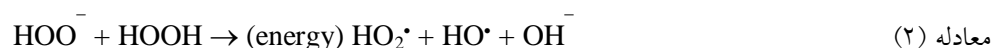
**یافته‌ها:** با افزایش میزان مصرف مواد رنگ‌بر، روشنی خمیر کاغذ و گزینندگی فرآیند افزایش یافت، اما مقدار این افزایش در هر مرحله کاهش داشت. افزایش میزان مصرف مواد رنگ‌بر سبب افزایش پراکسید باقیمانده و بار COD پساب گردید. استفاده از TAED ضمن کاهش واکنش‌های تیره شدن قلیایی، سبب بهبود روشنی، گزینندگی فرآیند، کاهش بار COD شد. همچنین در تیمارهای حاوی TAED میزان پراکسید باقیمانده کاهش زیادی داشت.

**نتیجه‌گیری:** استفاده از تیمار انتهایی TAED در فرآیند رنگ‌بری پراکسید قلیایی می‌تواند به‌طور کارآمدی در بهبود روشنی خمیر کاغذ و جلوگیری از تیره‌شدن قلیایی آن مؤثر باشد و نیز تا حدودی سبب کاهش بار COD پساب حاصل از رنگ‌بری گردد.

**واژه‌های کلیدی:** تیره شدن قلیایی، درجه روشنی، رنگ‌بری، خمیر کاغذ پربازده، پراکسید قلیایی

#### مقدمه

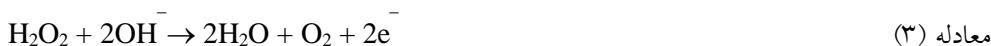
یکی از متداول‌ترین فرآیندهای رنگ‌بری برای خمیرکاغذهای پربازده، فرآیند پراکسید قلیایی می‌باشد. در این فرآیند، پراکسید هیدروژن در محیطی قلیایی استفاده می‌شود، که دلیل آن ایجاد یون هیدروپراکسید ( $\text{HOO}^-$ ) است که در واقع عامل اصلی رنگ‌زدا در فرآیند پراکسید قلیایی می‌باشد (معادله ۱). غلظت این یون 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. باتوجه 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 ۱-۲ درصد است که افزایش روشنی در حدود ۱۰-۱۵ واحد به دست می دهد (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 می کند 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 می دهد و سبب تولید گروه‌های رنگ‌ساز جدید می شود (سینگ، ۱۹۹۱).



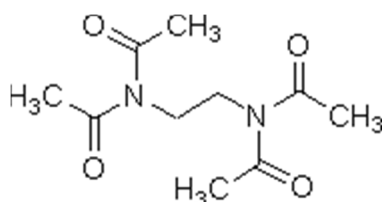
یکی از روش‌های مقرون به صرفه برای افزایش کارایی رنگبری پراکسید قلیایی، اجرای یک توالی انتهایی با هیدروسولفیت است. در این سامانه، تخریب پراکسید باقیمانده توسط واکنش کاهش دهنده پراکسید گوگرد، اجتناب‌ناپذیر می باشد (معادله ۴). تأثیرات رنگبری در این روش، با استفاده از این دو ماده، گستردگی فراوانی دارد، اما استفاده از هیدروسولفیت معمولاً میزان شارژ پراکسید را کاهش می دهد و از این لحاظ صرفه اقتصادی دارد. همچنین باید عنوان نمود که حالت معکوس توالی‌ها، یعنی استفاده از هیدروسولفیت در ابتدای فرآیند، بی تأثیر می باشد (سینگ، ۱۹۹۱؛ سواس، ۲۰۱۰).



روش دیگر برای افزایش روشنی خمیرکاغذ، به کارگیری فرآیند پراکسید-پراستیک اسید می باشد. در این روش پس از یک دوره کوتاه رنگبری با پراکسید، انیدریک استیک به خمیرکاغذ اضافه می گردد، که در نتیجه واکنش با پراکسید باقیمانده، اسید پراستیک تولید می نماید. نتایج حاصل نشان‌دهنده افزایش روشنی به میزان دو درجه (G.E. Brightness, %) با استفاده از این روش است (سینگ، ۱۹۹۱).

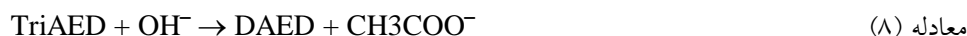
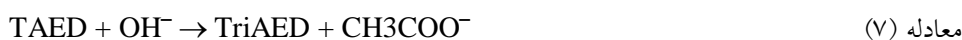
۱- استاندارد GE مقیاسی است که توسط شرکت جنرال الکتریک (General Electric) برای روشنی و رنگ کاغذ ارائه شده است.

اخیراً در برخی تحقیقات، ماده‌ای تحت عنوان تترااستیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TAED) جهت فعال‌سازی پراکسید هیدروژن در محیط‌های رنگ‌بری، معرفی شده است (شکل ۱). این ماده سنتزی درم 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 خنثی و اسیدی کاهش می‌دهند (کوچاری و همکاران، ۲۰۰۲). به دلیل قدرت اکسیدکنندگی زیاد این عوامل در دماهای کم واکنش (۶۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد)، از این ماده بیشتر در رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی و به‌منظور ملایم نمودن عملیات 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 تترااستیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TAED).

Figure 1. Chemical formula of Tetra Acrylene Diamine (TAED).



در این تحقیق باتوجه به اثر خنثی‌کنندگی محیط قلیایی توسط TAED، از این ماده برای اجرای تیمار انتهایی و سفیدسازی نهایی خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی پهن برگ‌انرنگ‌بری شده تحت فرآیند پراکسید قلیایی استفاده گردید. به این ترتیب که ماده فعال‌ساز (TAED) از طریق مصرف پراکسید باقیمانده، در انتهای فرآیند 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 فرآیندهای 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 جنبه‌های مورد مطالعه در این پژوهش بودند.

### مواد و روش‌ها

**مواد:** خمیرکاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) مورد استفاده در این پژوهش، از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید. خرده‌چوب‌های سه گونه ممرز، راش و صنوبر به ترتیب با نسبت درصدهای ۶۰، ۲۰ و ۲۰ توسط مایع پخت بی‌سولفیت سدیم ( $\text{NaHSO}_3$ ) تا بازده ۸۵ درصد تیمار شده و سپس توسط دفیبراتورهای کارخانه به خمیرکاغذ تبدیل شده بود. درجه روشنی خمیرکاغذ اولیه برابر ۴۰ درصد ایزو بود. خمیرکاغذ تهیه شده به مدت یک هفته هواخشک و درصد رطوبت آن محاسبه شد. برای جلوگیری از تغییر درصد رطوبت، خمیرکاغذ هوا خشک شده در داخل کیسه‌های پلی‌اتیلنی بسته‌بندی شد. برای اجرای تیمارهای رنگبری و انجام آزمون‌های مربوط به پراکسید باقی‌مانده و COD پساب از مواد شیمیایی آزمایشگاهی تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده گردید.

### رنگبری

رنگبری خمیرکاغذ شامل دو مرحله بود:

**مرحله کی‌لیت‌سازی:** خمیرکاغذ با خشکی ۳ درصد، در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و pH کنترل شده ۳ تا ۴، برای مدت ۳۰ دقیقه به‌منظور حذف یون‌های فلزی سنگین توسط ۰/۳ درصد DTPA (بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ) تیمار گردید.

**مرحله رنگبری:** دو نوع رنگبری بر روی نمونه‌های خمیرکاغذ اعمال گردید: الف- رنگبری متداول یا رنگبری بدون تیمار انتهایی TAED ب- رنگبری همراه با تیمار انتهایی TAED.

تیمارهای رنگبری در داخل کیسه‌های پلی‌اتیلنی آب‌بندی شده که هرکدام حاوی ۱۵ گرم خمیرکاغذ با درصد خشکی ۱۰ درصد بود، انجام شد. برای اجرای فرآیند رنگبری، مقادیر ۳ درصد

سیلیکات سدیم، ۰/۵ درصد سولفات منیزیم ( $MgSO_4$ ) و ۰/۲ درصد DTPA به خمیر کاغذ اضافه شد (برمبنای وزن خشک خمیر کاغذ). خمیر کاغذ در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، 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 (برمبنای وزن خشک خمیر کاغذ) رنگ‌بری گردید. میزان مصرف TAED برابر با ۰/۳ نسبت مولی TAED به پراکسید باقی‌مانده ( $TAED/Res.H_2O_2$ )<sup>۱</sup> بود. باید متذکر شد که در تمامی تیمارها نسبت NaOH به  $H_2O_2$  ثابت و برابر با ۰/۷۵ بود (جدول ۱).

جدول ۱- عوامل متغیر در تیمارهای رنگ‌بری مختلف.

Table 1. Variables in different bleaching treatments.

سیستم رنگ‌بری Bleaching system	کد تیمار Treatment code	میزان پراکسید (درصد) Peroxide value (%)	میزان قلیا (درصد) Alkali value (%)	میزان TAED (درصد) TAED value (%)
بدون تیمار انتهایی	P <sub>1</sub>	۱/۵	۱/۱۲	۰
TAED Without TAED final treatment	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
With TAED final treatment	PA <sub>2</sub>	۲	۱/۵	۰/۸۱
	PA <sub>3</sub>	۳	۲/۲۵	۱/۴۹

\* درصد‌های بیان شده برمبنای وزن خشک خمیر کاغذ می‌باشد.

برای اجرای فرآیند رنگ‌بری همراه با تیمار انتهایی TAED، پس از گذشت زمان رنگ‌بری به میزان ۵۰ دقیقه، در ۱۰ دقیقه انتهایی فرآیند، محلول غلیظ TAED در آب به خمیر کاغذ 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

۱- Residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: از میزان پراکسید باقیمانده که درصدی از میزان شارژ پراکسید اولیه است، محاسبه می‌گردد.

TAED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مطرح شده است و نسبت مولی معمول آن از ۰/۵-۰/۱ 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 موردنظر رنگبری (۷۰ درجه سانتی‌گراد) رسانده شد و سپس مایع رنگبری به آن اضافه گردید. مایع رنگبری به‌طور یکنواخت در کیسه‌های حاوی خمیرکاغذ، پخش گردید و سپس کیسه‌ها در داخل حمام آب گرم با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. عمل هم‌زدن محتویات داخل کیسه‌ها، به‌منظور 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 به‌حدود 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 به‌منظور اندازه‌گیری مقدار COD پساب، جمع‌آوری گردید.

همچنین برای اندازه‌گیری پراکسید باقی‌مانده در زمان ۵۰ دقیقه فرآیند رنگبری، تیمارهای مورد نظر به‌طور 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. ۱۶P، انجام گردید. میزان COD پس‌آب رنگبری براساس استاندارد ایزو ۶۰۶۰

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 تاپی ۹۸-۴۵۲ om تعیین شد. میزان گزینندگی نیز براساس نسبت افزایش روشنی به کاهش بازده در فرآیند رنگ‌بری محاسبه گردید (معادله ۱۰) (زینلی و همکاران، ۲۰۱۱). تمام اندازه‌گیری‌ها 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 (درصد) می‌باشند.

به‌منظور تجزیه و تحلیل ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در این پژوهش، از آزمون تجزیه واریانس استفاده شده و سپس گروه‌بندی میانگین‌ها با کمک آزمون دانکن صورت پذیرفت.

## نتایج و بحث

**میزان pH اولیه و نهایی:** از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در رنگ‌بری پراکسید قلیایی، میزان pH ابتدایی و انتهای فرآیند می‌باشد، چون جهت فعال‌سازی پراکسید هیدروژن و ایجاد عوامل اکسیداسیون، که همان یون هیدروپراکسید است، نیاز به محیطی قلیایی می‌باشد (معادله ۱) (زینلی و همکاران، ۲۰۰۹a). بسته به شرایط فرآیندی، نوع خمیرکاغذ و نوع منبع قلیا، میزان مصرف قلیا باید به‌گونه‌ای تنظیم گردد که فرآیند رنگ‌بری بهترین عملکرد را داشته باشد. بدین‌منظور، مصرف قلیا باید به‌میزانی باشد که علاوه بر تأمین میزان pH در حد بهینه، pH ابتدایی و انتهای واکنش نیز اختلاف کمی داشته باشد. در بیش‌تر پژوهش‌ها اعلام شده است که هرچند، قلیابیت در ابتدای فرآیند باید به‌قدری 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 زمان‌های انتهای فرآیند، سبب متوقف شدن واکنش می‌شود و ادامه رنگ‌بری بی‌اثر می‌باشد (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 می‌دهد؛ 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 می‌شود و این یون در غلظت‌های زیاد علاوه بر اکسیداسیون گروه‌های رنگ‌ساز موجود در خمیر کاغذ، سبب تخریب پراکسید هیدروژن نیز می‌گردد (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 گروه‌های رنگ‌ساز جدید تولید کند (معادله ۳) (سینگ، ۱۹۹۱). مقادیر pH ابتدایی و انتهایی هر یک از تیمارهای رنگ‌بری در جدول ۲ نشان داده شده است.

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

Table 2. Initial and final pH values in different bleaching treatments.

pH نهایی	pH ۵۰ دقیقه	pH اولیه	کد تیمار	سیستم رنگ‌بری
final pH	pH in 50 min.	initial pH	Treatment code	Bleaching system
۹/۵	-	۱۱/۰	P <sub>1</sub>	بدون تیمار انتهایی TAED Without TAED final treatment
۹/۹	-	۱۱/۱	P <sub>2</sub>	
۱۰/۰	-	۱۱/۲	P <sub>3</sub>	
۶/۷	۱۰/۰	۱۱/۱	PA <sub>1</sub>	با تیمار انتهایی TAED With TAED final treatment
۶/۵	۱۰/۱	۱۱/۱	PA <sub>2</sub>	
۶/۲	۱۰/۲	۱۱/۲	PA <sub>3</sub>	

همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، با استفاده از TAED میزان pH محیط در انتهای فرآیند رنگ‌بری به زیر منطقه خنثی افت پیدا کرده است. با توجه به اینکه در این روش پس از خنثی‌سازی قلیای محیط، واکنش رنگ‌بری متوقف نشده بلکه فقط سامانه رنگ‌بری از حالت قلیایی به حالت تقریباً خنثی (کمی اسیدی) تبدیل می‌شود و عوامل رنگ‌بر حاصل از پراکسید به شکل پراکسی اسید به کار خود ادامه می‌دهند (معادلات ۴، ۵، ۶ و ۷) (کوچاری و همکاران، ۲۰۰۲؛ باجپای، ۲۰۰۵)، بنابراین در بخش کوتاه انتهایی این فرآیند (۱۰ دقیقه انتهایی)، عمل رنگ‌بری خمیر کاغذ ادامه می‌یابد و پراکسید باقی‌مانده موجود در محیط، طی این فاز انتهایی، به طور کل مصرف می‌گردد (جدول ۳). اما در سامانه رنگ‌بری متداول، میزان pH محیط واکنش در پایان رنگ‌بری در محدوده قلیایی باقی می‌ماند 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، واکنش‌های زرد شدن قلیایی<sup>۱</sup> در خمیرکاغذ 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 خمیرکاغذ حداقل باشد و میزان قلیابیت محیط تقریباً یکنواخت باقی بماند (زینلی و همکاران، ۲۰۰۹b).

**میزان پراکسید باقی‌مانده:** اگر میزان پراکسید باقی‌مانده کمتر از ۱۰ درصد پراکسید ابتدایی باشد، واکنش‌های زرد شدن (تیره شدن قلیایی) بر واکنش‌های رنگ‌بری چیره می‌شود. براساس منابع، حضور ۲۰ درصد پراکسید باقی‌مانده برمبنای شارژ اولیه پراکسید، نشان‌دهنده تنظیم مناسب زمان و دما در فرآیند رنگ‌بری می‌باشد (سینگ، ۱۹۹۱؛ باجپای، ۲۰۰۵).

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، میزان پراکسید باقی‌مانده با افزایش مصرف مواد رنگ‌بر افزایش یافت. علت را می‌توان به نرخ مصرف پراکسید هیدروژن توسط گروه‌های رنگ‌ساز موجود در خمیرکاغذ مرتبط دانست، بدین صورت که با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن به‌ازای مقدار مشخص و ثابت گروه‌های رنگ‌ساز موجود در خمیرکاغذ، میزان پراکسید باقی‌مانده افزایش می‌یابد. اگرچه در میزان بالاتر پراکسید میزان رنگ‌بری خمیرکاغذ و اکسیداسیون گروه‌های رنگ‌ساز لیگنین افزایش یافته و در نتیجه پراکسید هیدروژن بیش‌تری مصرف می‌شود، اما مصرف نسبی پراکسید (نسبت به مقدار افزوده شده) توسط خمیرکاغذ کاهش یافته و میزان پراکسید باقی‌مانده افزایش می‌یابد.

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

Table 3. Residual peroxide amount and filtrate COD load in different bleaching treatments

COD (mg/l)	پراکسید باقیمانده (درصد) Residual peroxide (%)	پراکسید باقیمانده در زمان ۵۰ دقیقه (درصد) Residual peroxide after 50 min. (%)	کد تیمار Treatment code	سیستم رنگ‌بری Bleaching system
۴۴۲ <sup>d</sup>	۹/۸۷ <sup>c</sup>	-	P <sub>1</sub>	بدون تیمار انتهایی
۴۷۸ <sup>b</sup>	۱۲/۲۰ <sup>b</sup>	-	P <sub>2</sub>	TAED
۴۹۰ <sup>a</sup>	۱۶/۰۷ <sup>a</sup>	-	P <sub>3</sub>	Without TAED final treatment
۴۲۵ <sup>e</sup>	-	۱۸/۰۲ <sup>c</sup>	PA <sub>1</sub>	با تیمار انتهایی TAED
۴۶۱ <sup>c</sup>	۲/۵۴ <sup>d</sup>	۲۰/۱۵ <sup>b</sup>	PA <sub>2</sub>	With TAED final treatment
۴۷۷ <sup>b</sup>	۲/۶۱ <sup>d</sup>	۲۴/۶۹ <sup>a</sup>	PA <sub>3</sub>	

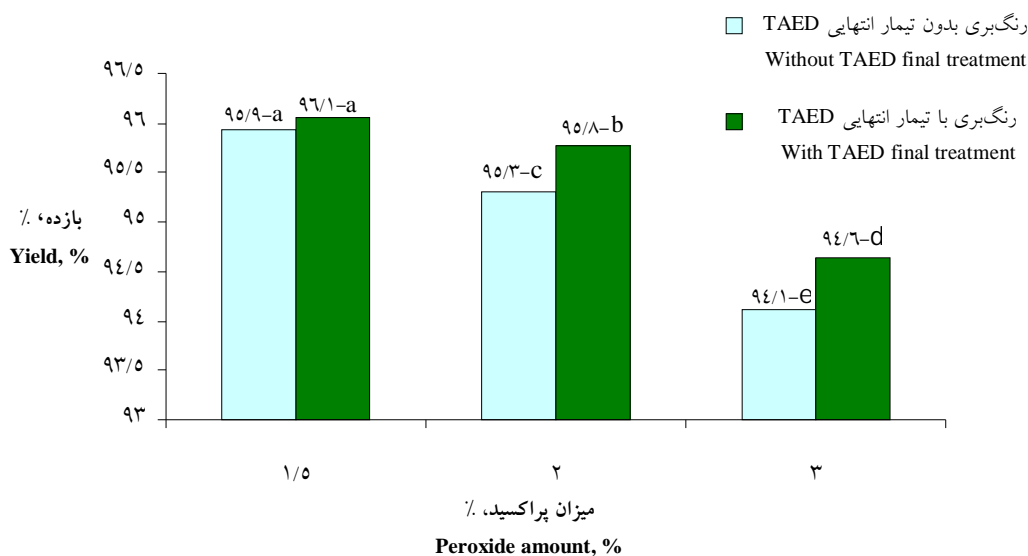
#### 1- Alkaline yellowing

اثر تیمار انتهایی TAED بر روی میزان پراکسید باقی مانده معنی دار بود و با اجرای این تیمار تمام پراکسید موجود در خمیرکاغذ تحت تأثیر TAED، به عوامل رنگ زدای 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 ختنی سازی قلیا توسط پروتون آزاد شده از اسیدهای حاصله، کاهش pH محیط از طریق واکنش TAED با یون  $\text{OH}^-$  (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  $\{\text{CO}(\text{CHCH})_2\text{CO}\}$  ترکیب بلوری زردی است با بوی سوزش آور، 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 شود 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 خمیرکاغذ شاخصی است از مقدار مواد آلی حل شده در پساب و این میزان با افت بازده خمیرکاغذ 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 فرآیند شده و در نتیجه، انحلال مواد آلی حاصل از خمیرکاغذ بیش تر می گردد.

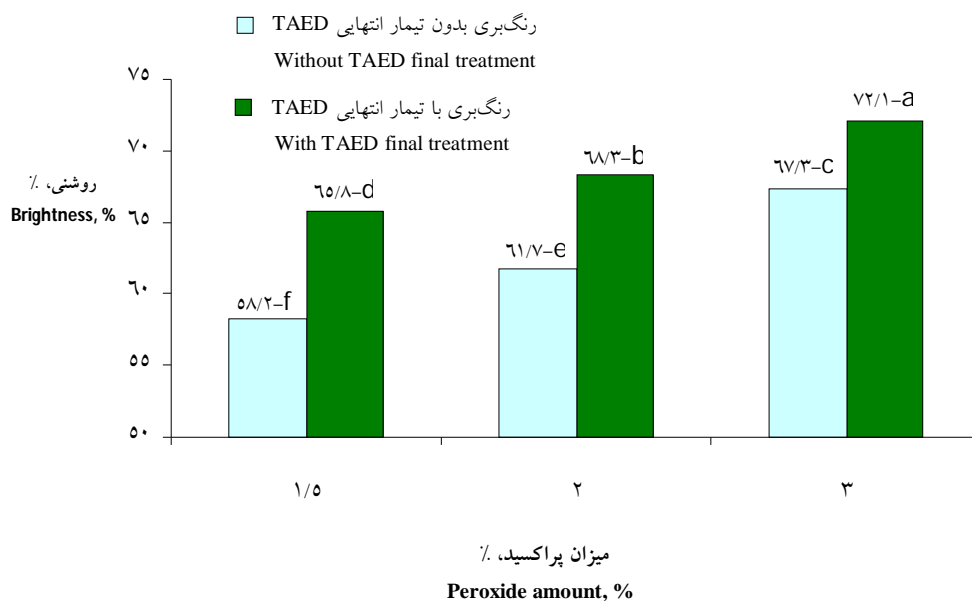
اجرای تیمار انتهایی با استفاده از TAED بار COD پساب را اندکی کاهش داد (جدول ۳). علت این کاهش در بار آلودگی را می‌توان به دو عامل مربوط دانست: اول کاهش pH محیط رنگ‌بری، که در نتیجه آن انحلال مواد آلی در مایع رنگ‌بری کاهش می‌یابد و دوم اجرای فاز انتهایی رنگ‌بری تحت شرایط تقریباً خنثی (جدول ۲)، که در این شرایط تخریب و انحلال مواد آلی کم‌تر صورت می‌گیرد. میزان بازده خمیر کاغذ در فرآیند رنگ‌بری: شکل ۲ مقادیر بازده فرآیند رنگ‌بری را در تیمارهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده‌است، با افزایش مصرف مواد شیمیایی، میزان بازده فرآیند کاهش می‌یابد. علت افزایش تخریب مواد آلی در شرایط سخت‌تر رنگ‌بری (میزان مصرف زیاد مواد رنگ‌بر) می‌باشد. همچنین در فرآیندهای رنگ‌بری همراه با تیمار انتهایی با استفاده از TAED میزان بازده کمی افزایش یافت. علت کاهش pH محیط و تخریب و انحلال کم‌تر مواد آلی موجود در خمیر کاغذ، در حین اجرای فرآیند رنگ‌بری می‌باشد.



شکل ۲- تأثیر استفاده از TAED در مرحله نهایی رنگ‌بری بر بازده خمیر در مقادیر مختلف پراکسید مصرفی.

Figure 4. The effect of TAED at the end phase of bleaching on pulp yield in different amounts of used peroxide

میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگ‌بری شده: شکل ۳ میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگ‌بری شده در هریک از تیمارها را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌گردد، روشنی خمیر کاغذ با افزایش مصرف مواد شیمیایی افزایش یافته است. به طوری که با افزایش ۰/۵ درصد پراکسید هیدروژن (همراه با افزایش قلیا)، روشنی خمیر کاغذ به میزان ۳/۵ واحد افزایش یافت. همین‌طور با افزایش ۱ درصد پراکسید، میزان ۵/۶ واحد افزایش روشنی حاصل شد. با توجه به میزان پراکسید باقی‌مانده در تیمارهای بدون تیمار انتهایی TAED (جدول ۳)، می‌توان دریافت که افزایش پراکسید علاوه بر رنگ‌بری بیش‌تر خمیر کاغذ سبب جلوگیری از واکنش‌های زرد شدن قلیایی در انتهای فرآیند شده است. چون واکنش‌های زرد شدن قلیایی در انتهای فرآیند و به‌ویژه هنگامی که غلظت پراکسید محیط کاهش یابد، روی داده و سبب کاهش روشنی خمیر کاغذ می‌گردد (باجپای، ۲۰۰۵).



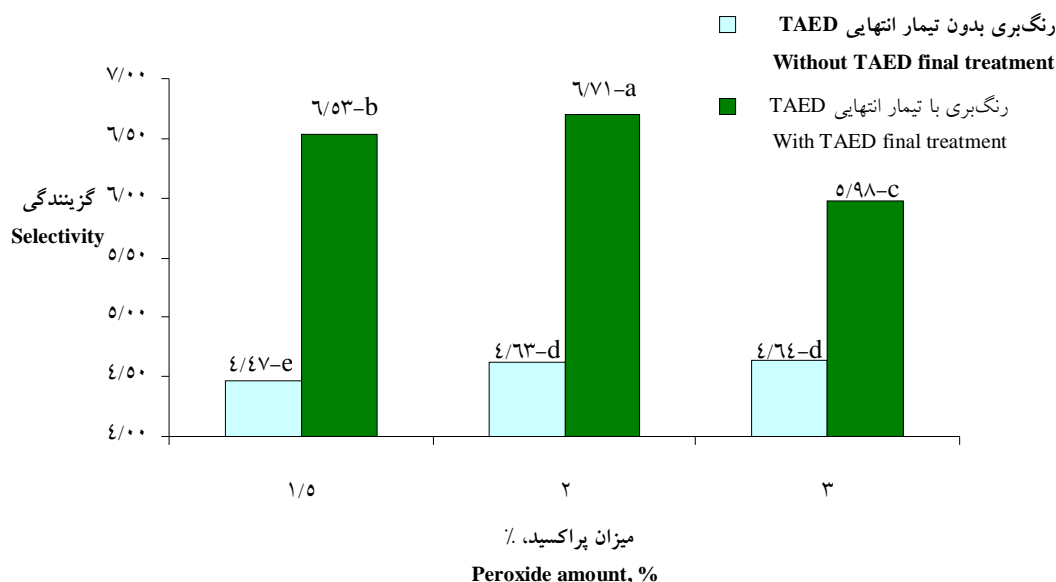
شکل ۳- تأثیر استفاده از TAED در مرحله نهایی رنگ‌بری بر درجه روشنی خمیر در مقادیر مختلف پراکسید مصرفی.  
 Figure 3. The effect of TAED at the end phase of bleaching on pulp brightness in different amounts of used peroxide

اثر اعمال تیمار انتهایی بر روی روشنی خمیرکاغذ 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 کم‌تر مواد شیمیایی بیش‌تر بود (شکل ۳). به‌نظر می‌رسد علت بهبود روشنی را بتوان چنین بیان نمود که تیمار انتهایی TAED از یک طرف از واکنش‌های زرد شدن قلیایی که در انتهای زمان رنگ‌بری شدیدتر است، جلوگیری می‌کند و از طرف دیگر باعث مصرف بهینه پراکسید و تبدیل آن به عوامل اسیدی رنگ‌بر (پراکسی اسیدها) می‌شود. بنابراین، در بخش انتهایی رنگ‌بری که واکنش‌های سفیدسازی کم‌تر می‌باشند و واکنش‌های زرد شدن قلیایی در حال چیره شدن هستند، افزودن TAED توسط تغییر فاز قلیایی به اسیدی سبب تولید عوامل رنگ‌بر جدید می‌گردد که سفیدسازی خمیرکاغذ را با قدرت بیش‌تری انجام می‌دهند.

علت استفاده از این ماده در انتهای رنگ‌بری این بود که در پژوهشی دیگر مشخص گردید استفاده از TAED در ابتدای رنگ‌بری و به‌عنوان ماده فعال‌ساز پراکسید هیدروژن، کارایی فرآیند رنگ‌بری را کمتر می‌نماید و نسبت به فرآیند متداول افزایش روشنی کم‌تری حاصل شد (زینلی و همکاران، ۲۰۱۲). علت کارایی پایین‌تر رنگ‌بری فعال شده این است که توان رنگ‌بری خمیرکاغذ توسط پراستات در pH های کم، کمتر از فرآیند پراکسید قلیایی بوده و در نتیجه قادر نخواهد بود تا به‌میزان روشنی مربوط به رنگ‌بری پراکسید قلیایی، دست یابد. در واقع، تغییر در میزان pH، اندکی از تولید اسید پراستیک توسط TAED جلوگیری می‌کند که نتیجه آن میزان غلظت کم‌تر در pH ۸ نسبت به pH ۱۰ می‌باشد (هسیه و همکاران، ۲۰۰۶). بنابراین، در این بررسی، استفاده از TAED در فاز انتهایی رنگ‌بری و در زمانی صورت‌گرفت که pH محیط، کم و رنگ‌بری توسط یون هیدروپراکسید ضعیف بود؛ نتیجه حاصل نیز از هر جهت رضایت‌بخش بود.

**گزینندگی<sup>۱</sup> فرآیند رنگ‌بری:** عامل گزینندگی در فرآیندهای تولید و فرآوری خمیرکاغذ از جمله فرآیند پخت یا خمیر کاغذسازی و فرآیند رنگ‌بری برای محاسبه کارایی فرآیند و همچنین تعیین بازده نسبی تولید محاسبه می‌گردد. در فرآیند پخت شیمیایی عامل گزینندگی براساس میزان کاهش نسبی عدد کاپا در مقابل مقدار کاهش بازده اندازه‌گیری می‌شود. این عامل در فرآیند رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی بر مبنای میزان کاهش نسبی عدد کاپا در مقابل مقدار افت ویسکوزیته خمیرکاغذ محاسبه

می‌شود. اما از آنجایی که مقدار لیگنین در خمیرکاغذهای مکانیکی یا پربازده زیاد است و در واقع هم فرآیند خمیرسازی و هم رنگبری با حفظ لیگنین در خمیرکاغذ صورت می‌گیرند، میزان عدد کاپا در این خمیرکاغذها مفهومی ندارد و قابل اندازه‌گیری نیز نمی‌باشد. همچنین به دلیل این‌که لیگنین بخشی از خمیرکاغذ را تشکیل می‌دهد، مقدار لیگنین موجود در خمیرکاغذ نیز شاخص مناسبی برای محاسبه فاکتور گزینندگی نیست. با توجه به این موارد، اندازه‌گیری فاکتور گزینندگی در فرآیند رنگبری خمیرکاغذهای پربازده براساس میزان تغییرات روشنی خمیرکاغذ طی فرآیند رنگبری نسبت به کاهش بازده خمیرکاغذ صورت می‌گیرد (زینلی و همکاران، ۲۰۱۱).



شکل ۴- تأثیر استفاده از TAED در مرحله نهایی رنگبری بر گزینندگی در مقادیر مختلف پراکسید مصرفی.

Figure 4. The effect of TAED at the end phase of bleaching on selectivity in different amounts of used peroxide

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده‌است، میزان گزینندگی فرآیند رنگبری در تمام تیمارها (به‌جز تیمار PA3)، با افزایش مصرف مواد، افزایش می‌یابد. دلیل این امر نیز کاهش سریع بازده خمیرکاغذ در مراحل ابتدایی رنگبری است. به‌طوری‌که 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 فرآیند شده‌است و علت آن افزایش بیش‌تر روشنی و همچنین کاهش افت بازده رنگ‌بری می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که افزایش میزان مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بر، سبب افزایش روشنی و بهبود گزینندگی فرآیند می‌گردد، اما میزان افزایش گزینندگی فرآیند 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 فرآیند به‌طور قابل‌توجهی افزایش یابد. همچنین اجرای این تیمار باعث کاهش افت بازده خمیر کاغذ در طول رنگ‌بری و در نتیجه کاهش بار آلودگی پساب گردید. میزان پراکسید باقی‌مانده در فرآیند رنگ‌بری همراه با تیمار انتهایی TAED، به‌شدت کاهش یافت.

در نهایت استفاده از تیمار انتهایی TAED در فرآیند رنگ‌بری پراکسید قلیایی می‌تواند به‌طور 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.

### منابع

1. Bajpai, P. 2005. Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching. Developments in environmental management, 1st edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 277p.
2. 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): 332-340.
3. Croud, V., and Mathews, J. 1996. TAED a new activator for the peroxide bleaching of pulp. Non Chlorine Bleaching Conference Orlando, 3p.



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, 431p.
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., 694p.
10. Suess, H.U. (2010). *Pulp bleaching today*. (1st ed.). Walter de Gruyter GmbH and 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*, 1269p.
12. Zeinaly, F., Shakhes, 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 and 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 and 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.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 22 (3), 2015*

<http://jwfst.gau.ac.ir>

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

**\*M. Dehghani Firouzabadi<sup>1</sup> and F. Zeinali Golabi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Associate Prof., Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, <sup>2</sup>Ph.D. Student of Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Received: 07/07/2014 ; Accepted: 06/15/2015

### **Abstract**

**Background and objective:** One of the most common bleaching processes for high yield pulps is alkaline peroxide process. The pulp color reversion, at the end of bleaching, and non-totally consumption of peroxide are two problems in high-yield pulp bleaching. In this study, the effect of TAED was investigated at the end phase of bleaching on process and pulp properties.

**Materials and methods:** Hardwoods chemi-mechanical pulp (CMP) (85% yield), was bleached using mono-stage alkaline peroxide process. Treatments comprised 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 amount of residual peroxide in pulp, filtrate COD load, bleaching yield, pulp brightness and selectivity were measured and calculated. ANOVA test was applied to the results and the Duncan test was used to categorizing acquired means from the results.

**Results:** The results indicated that the pulp brightness and bleaching selectivity increased by chemical charge rising, but with a decreasing slope. The increase in chemical charge led to an increase in residual peroxide and filtrate COD load. Using TAED in addition to reduction of alkali darkening reaction, caused improvement in the brightness and selectivity, and reduced the COD load. Moreover, residual peroxide amounts of treatments containing TAED were significantly decreased.

**Conclusion:** Application of TAED at the end phase of alkaline peroxide bleaching can highly increase the pulp brightness and restrain pulp alkali darkening. This application can also decrease filtrate COD load generated through bleaching to some extent.

**Keywords:** Alkaline Darkening, Brightness, Bleaching, High Yield Pulp, Alkaline Peroxide

---

\*Corresponding author: [m\\_r\\_dehghani@mail.ru](mailto:m_r_dehghani@mail.ru)