# لیگنین‌زدایي خمیرهاي شیمیایي سوزني‌برگان با بهره‌گیری از دي‌اکسیدکلر در راکتور آزمایشگاهي جابجایي مایع سفید کننده

یحیي همزه*[۱] و سهیلا ایزدیار[۲]
[۱] استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعي، دانشگاه تهران، ایران
[۲] مربي گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعي، دانشگاه تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۸۶/۱/۱۹، تاریخ تصویب: ۸۶/۸/۲۸)

## چکیده

در این پژوهش کارایي دي‌اکسید کلر در لیگنین‌زدایي خمیر شیمیایي سوزني‌برگان در راکتور آزمایشگاهي جابجایي محلول رنگبر با روش ناپیوسته مقایسه شده است. مقایسه کارایي موثر دي‌اکسید کلر، به عبارتي مقایسه کارایي بر پایه دي‌اکسید کلر به‌کاربرده شده با مواد آلي نشان مي‌دهد که واکنش‌هاي لیگنین‌زدایي در راکتور جابجایي در مقایسه با راکتور ناپیوسته، به دلیل کاهش قابل توجه واکنش‌هاي ثانویه گزینشي‌تر است و منجر به افزایش کارایي دي اکسید کلر مي‌شود. از سوی دیگر کارایي کل راکتور جابجایي از کاریي کل راکتورهاي ناپیوسته رایج کمتر است. تبدیل بخش مهمي از دي‌اکسید کلر به‌کاربرده به کلرات بویژه در دماهاي بالا، باعث کاهش کارایي کلي این نوع راکتور در مقایسه با راکتورهاي ناپیوسته مي‌شود که در آنها تشکیل کلرات کمتر است. بنابراین، با وجود کاهش واکنش‌هاي ثانویه، کارایي کلي این نوع راکتور کمتر است و بهره‌گیری از آن در مقیاس صنعتي مقرون به صرفه نخواهد بود.

واژه هاي کلیدي: رنگبري، خمیر شیمیایي، دي‌اکسید کلر، راکتور بستر ثابت، کارایي موثر، گزینندگي واکنش‌ها، اسید موکونیک

* نویسنده مسئول: تلفن: ۰۲۶۱-۲۲۲۳۰۴۴ فاکس: ۰۲۶۱-۲۲۴۹۳۱۱ Email: hamzeh@ut.ac.ir

## مقدمه

براي تهیه کاغذ چاپ و تحریر از خمیرهاي شیمیایي، رنگبري خمیر ضروري است. فرآیند رنگبري خمیرهاي شیمیایي بر پایه کلر به‌طورمعمول پرهزینه و آلاینده محیط زیست است. تلاش‌هاي زیادي محققان در دهه هشتاد میلادي براي کاهش آلودگیهاي زیست محیطي ناشي از فرایند رنگبري خمیر شیمیایي بر پایه کلر به‌عمل آورده‌اند که حاصل آنها ابداع روش‌هاي نوین تهیه خمیر کرافت مانند فرآیندهاي پخت اصلاح شده، بهره‌گیری از اکسیژن درمرحله های اولیه لیگنین‌زدایي و گسترش روش‌هاي رنگبري ECF[1] و TCF[2] بود. بکارگیري این روش‌ها موجب کاهش بیش از ۸۰ درصد آلودگي‌هاي زیست محیطي ناشي از رنگبري شده است و هم اکنون میزان آلودگیهاي پساب فرایندهاي جدید رنگبري در محدوده مجاز تعیین شده توسط مراجع زیست محیطي است. با برطرف شدن بخش بیشتری ازدشواری های زیست‌محیطي ناشي از رنگبري خمیرهاي شیمیایي، امروزه تلاش دانشمندان بر این است که با بهینه کردن فرآیندهاي جدید سفیدسازي، هزینه‌هاي مربوط به تولید خمیر سفید شیمیایي را هر چه بیشتر کاهش دهند [۳، ۷].

امروزه بیش از ۷۰% خمیرهاي شیمیایي سفید شده در جهان با بهره‌گیری از فرایندهاي ECF رنگبري مي‌شوند [۲]. در این فرایندها ماده شیمیایي اصلي رنگبري و سفیدسازي خمیر دي‌اکسید کلر است. در مرحله اول فرآیند رنگبري که لیگنین‌زدایي نامیده مي‌شود، لیگنین باقي‌مانده در خمیر در اثر واکنش با دي‌اکسید کلر اکسید مي‌شود. واکنش اکسیداسیون سبب شکسته شدن ساختار درشت ملکولي لیگنین و تشکیل گروه‌هاي آبدوست در این ساختارها مي‌شود که منجر به انحلال و استخراج آن از خمیر مي‌شود. درمرحله های بعدي رنگبري که سفیدسازي نامیده مي‌شود، گروه‌هاي رنگساز[3] باقي مانده درخمیر با دي‌اکسید کلر تخریب شده و روشني خمیر به مقدار قابل ملاحظه‌اي افزایش مي‌یابد.

یکي از دشواری‌های‌پایه‌ای موجود در مرحله لیگنین‌زدایي خمیر در فرآیندهاي ECF کاربرد بیش از اندازه دي‌اکسید کلر است که با توجه به قیمت بالاي آن، موجب افزایش قیمت تمام شده خمیر سفید شده مي‌شود. همان‌طوري که در شکل ۱ نشان داده شده است، چگونگی اصلي واکنش دي‌اکسید کلر با واحدهاي آروماتیک لیگنین، اکسیداسیون واحدهاي فنلي و تشکیل گروه‌هاي اسید موکونیک با جذب ۴ اکي‌والان الکترون به ازاي هر مول از حلقه‌هاي آروماتیک لیگنین است [۶، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲]. تشکیل گروه‌هاي اسید موکونیک موجب افزایش آبدوستي لیگنین و انحلال و استخراج آن از خمیر مي‌شود. تجربه های عملي و صنعتي نشان مي‌دهد که میزان کاربرد دي‌اکسید کلر بیش از دو برابر میزان محاسبه شده براي تبدیل واحدهاي آروماتیک لیگنین به گروه‌هاي اسید موکونیک است. به عبارت دیگر، مقدار دي‌اکسید کلر به‌کاربرده شده در مرحله لیگنین‌زدایي صنعتي خمیرهاي شیمیایي معادل ۱۱ اکي‌والان الکترون به ازاي هر مول از واحدهاي آروماتیک لیگنین است. به عنوان مثال، براي لیگنین‌زدایي از یک خمیر با عدد کاپاي ۲۵، مقدار دي‌اکسید کلر لازم براي تبدیل حلقه‌هاي آروماتیک لیگنین به ترکیب‌های اسید موکونیک و استخراج آنها حدود ۱ % وزن خشک خمیر است. در صورتي‌که در صنعت مقدار دي‌اکسیدکلر به کاربرده شده درمرحله لیگنین‌زدایي بیش از ۲% وزن خمیر خشک است [۹].

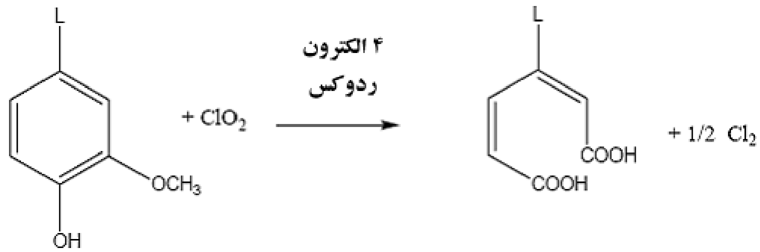
یکي از علل افزایش کاربرد دي‌اکسید کلر، چگونگی رنگبري خمیرهاي شیمیایي در راکتورهاي ترکیبي ناپیوسته رایج بالارو/پائین‌رو[4] است که در آنها ابتدا دي‌اکسید کلر با خمیر مخلوط مي‌شود و براي سپري شدن زمان‌ماندگاري مورد نیاز دردماي معین، مخلوط‌بدست‌آمده درداخل راکتور با شتاب تنظیم شده‌اي به سمت خروجي حرکت مي‌کند. در این حالت، بخشي از دي‌اکسید کلر مخلوط شده با خمیر، در واکنش‌هاي ثانویه و غیر ضروري با ترکیبات اولیه بدست‌آمده از واکنش دي‌اکسید کلر با لیگنین مصرف مي‌شود.

۱- Elemental Chlorine Free

۲- Totally Chlorine Free

۳- Chromophore

۱- Up Flow/Down Flow Batch Reactor




شکل ۱- چگونگی واکنش اصلی دي‌اکسيد کلر با حلقه‌هاي آروماتيک ليگنين



در اين واکنش‌ها ترکيب های اسيد موکونيک به عنوان فرآورده های اوليه واکنش دي‌اکسيد کلر با حلقه‌هاي آروماتيک ليگنين (شکل ۱)، با کاربرد دي‌اکسيد کلر به اسيدهاي آلي کوچکتر مانند اسيد مالئيک و اسيد اگزاليک تبديل مي‌شوند. وجود اين گونه ترکيب ها درپساب بدست آمده از فرايندهاي رنگبري خمير به روش ECF به اثبات رسيده است [۴، ۵، ۱۲، ۱۴].

يکي از راه هاي ممکن براي کاهش واکنش‌هاي ثانويه و غير ضروري و در نتيجه کاهش کاربرد دي‌اکسيد کلر، ليگنين‌زدايي خمير شيميايي به روش جابجايي مايع رنگبري است. در اين روش، مانند راکتورهاي عبور جريان[1] محلول داراي دي‌اکسيد کلر به تدريج از يک طرف وارد راکتور مي‌شود و ضمن واکنش دي‌اکسيد کلر موجود در محلول با ليگنين، بخشي از ترکيب های اوليه حل شده در محيط با جريان سيال از محيط واکنش خارج مي‌شوند و بدين ترتيب دسترسي دي‌اکسيد کلر به ترکيب های اوليه واکنش کاهش مي‌يابد. نتيجه اين فرآيند کاهش واکنش‌هاي ثانويه و افزايش کارايي دي‌اکسيد کلر به‌کاربرده شده است.

دراين بررسی، ليگنين‌زدايي خمير شيميايي سوزني برگان با بهره‌گيری از دي‌اکسيد کلر در راکتور جابجايي مايع با هدف بررسي کارايي و گزيننده بودن واکنش دي‌اکسيد کلر با ليگنين باقي‌مانده در خمير مورد ارزيابي قرار گرفته است. همچنين کارايي اين روش ليگنين‌زدايي با روش ليگنين‌زدايي ناپيوسته و رايج موجود در صنعت مورد مقايسه قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

در اين پژوهش از خمير سوزني برگان با عدد کاپاي ۲۵، دارای مقدار ناچيز اسيد هگزوروئونيک بهره گيری شده است. اين خمير در يکي از کارخانه‌های خمير کاغذ کرافت سوئد به عنوان خمير استاندارد توليد شده است. دي‌اکسيد کلر خالص و بدون کلر ملکولي، با بهره‌گيری از واکنش محلول اسيد سولفوريک ۴ نرمال با محلول اشباع کلريت سديم تهيه شده است.

راکتورمورد بهره‌گيری در اين پژوهش يک راکتور شيشه‌اي دو جداره با قابليت کنترل دما به طول ۲۰ سانتيمتر است. بخش مرکزي راکتور شامل محفظه ستوني به قطر ۶ و ارتفاع ۲۰ سانتيمتر بوده و حجم کلي آن ۵۶۵ سانتيمتر مکعب است. استوانه داخلي با يک صفحه مشبک ثابت زيرين (صافي چيني با تخلخل درجه ۲) و يک صفحه مشبک بالايي مشابه و قابل جابجايي محدود شده است. تشک يکنواخت الياف به روش فيلتراسيون خمير رقيق (با غلظت ۰/۵ درصد) بر روي سطح متخلخل ثابت موجود در بخش پائيني راکتور تشکيل مي‌شود و پس از رسيدن ارتفاع تشک به ۲۰ سانتيمتر، صفحه مشبک متحرک بالايي روي آن قرار مي‌گيرد و سامانه با گيره‌هايي ثابت مي‌شود تا تشک يکنواخت ساخته شده در اثر عبور جريان از آن تغيير نکند. غلظت خمير (درصد خشکي خمير) در تشک الياف

۲- Plug Flow Through Reactor

تشکیل شده ۱۰% است. تشک الیاف تشکیل شده با بهره گیری از سامانه گردش آب مجهز به سامانه کنترل دما در دیواره بیرونی راکتور به دماي مورد نظر می‌رسد.

پس از رسیدن سامانه به دماي ثابت مورد نظر، محلول دي‌اکسید کلر با غلظت و حجم معین از بخش پائیني راکتور با یک پمپ با دبي ثابت وارد راکتور مي‌شود و پس از واکنش با لیگنین، ترکیب‌های کلردار معدني بدست‌آمده از واکنش دي‌اکسید کلر شامل کلرات، کلریت، اسید هیپوکلرو و دي‌اکسیدکلر باقي مانده با روش یدومتري اصلاح شده اندازه‌گیري مي‌شوند تا میزان افت توان اکسیدکنندگي دي‌اکسید کلر به‌کاربرده شده در اثر تبدیل به مواد یادشده مشخص شود و با توجه به آن میزان واقعي توان اکسیدکنندگي دي‌اکسید کلر که با مواد آلي به‌کاربرده شده است، تعیین شود [۱۳، ۱۶]. بعد از تزریق کامل محلول دي‌اکسید کلر، حدود ۱/۵ برابر حجم راکتور، آب مقطر به سامانه تزریق مي‌شود تا کل دي‌اکسید کلر تزریق شده به سامانه به سمت خمیر قهوه‌اي واکنش نداده حرکت کند و به کاربرد برسد و یا بدون کاربرد از بالاي راکتور خارج شود. در پایان‌کار خمیر لیگنین‌زدایي شده از راکتور خارج شده و پس از مرحله استخراج قلیایي (کاربرد سود به میزان ۱% وزن خمیر خشک، دماي ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه) عدد کاپاي خمیرها اندازه‌گیري مي‌شود.

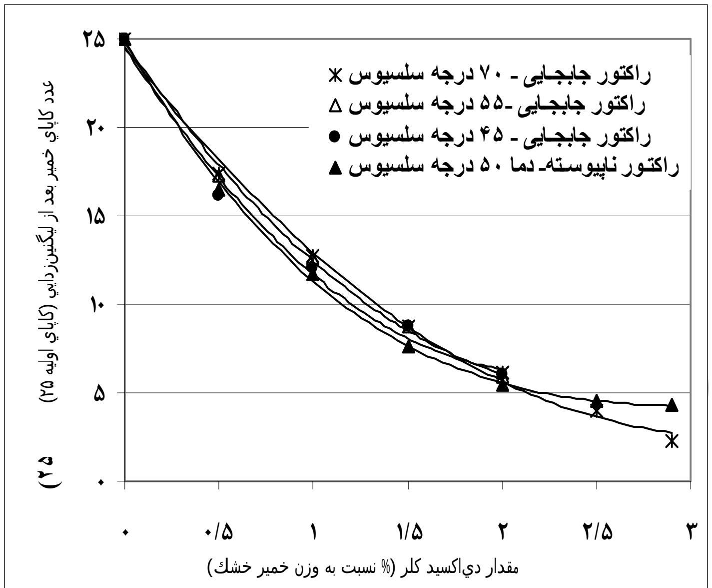
لیگنین‌زدایي خمیر به روش ناپیوسته با مخلوط کردن مقدار مورد نظر دي‌اکسید کلر با خمیر در یک کیسه پلاستیکي و گرم کردن مجموعه در یک حمام آب گرم با دماي کنترل شده انجام شد.

## نتایج

نتایج بدست‌آمده از لیگنین‌زدایي خمیر شیمیایي به روش ناپیوسته در شرایط متعارف (۶۰°C، غلظت خمیر ۱۰% و به مدت ۴۵ دقیقه) و همچنین لیگنین‌زدایي در راکتور جابجایي در سه دماي مختلف (۴۵، ۵۵ و ۷۰ درجه سلسیوس) به صورت تابعي از مقدار دي‌اکسید کلر کاربردي در شکل ۲ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۲، نتایج لیگنین‌زدایي خمیر به روش ناپیوسته نشان مي‌دهد که رابطه بین میزان کاهش عدد کاپا و مقدار به‌کاربرده‌شده دي‌اکسید کلر به صورت خطي نبوده و با افزایش مقدار دي‌اکسید کلر کارایي آن به تدریج کمتر مي‌شود و به جایي مي‌رسد که با افزایش مقدار اضافي دي‌اکسید کلر، عدد کاپا به میزان ناچیزي کاهش مي‌یابد. این موضوع به این دلیل است که با افزایش دي‌اکسید کلر مقدار بیشتري از واحدهاي فنلي لیگنین به ترکیب‌ های اولیه واکنش تبدیل مي‌شوند و همزمان با کاهش واحدهاي فنلي، غلظت ترکیب‌ های اولیه واکنش زیادتر مي‌شود. این دو موضوع به طور مکمل باعث افزایش سرعت واکنش‌هاي ثانوي و کاهش کارایي دي‌اکسید کلر مي‌شود.

نتایج لیگنین‌زدایي در راکتور جابجایي نیز نشان مي‌دهد که کارائي دي‌اکسید کلر مانند الگوي راکتورهاي ناپیوسته است. به طور کلي، کارایي کلي دي‌اکسید کلر در راکتور جابجایي کمتر از راکتورهاي ناپیوسته است زیرا عدد کاپاي خمیرهاي لیگنین‌زدایي شده در این سامانه تحت شرایط مختلف بیشتر از خمیر لیگنین‌زدایي شده در سامانه ناپیوسته است. در صورتي‌که انتظار بر این بود که در اثر شستشوي بخشي از فرآورده‌ های اولیه واکنش در سامانه جابجایي، کارایي لیگنین‌زدایي دي‌اکسید کلر افزایش یابد. به‌علاوه مشخص شد که در یک مقدار معین دي‌اکسید کلر، کارایي لیگنین‌زدایي دي‌اکسید کلر با افزایش دما در راکتور جابجایي کاهش مي‌یابد.




شكل ۲- نتايج به‌دست‌آمده از ليگنين‌زدايي خمير سوزني‌برگان درسامانه ناپيوسته و راكتور جابجايي در سه دماي ۴۵، ۵۵ و ۷۰ درجه سلسيوس

علاوه بر واكنش دي‌اكسيد كلر با فرآورده هاي اوليه، تشكيل كلرات هم از ديگر عامل هاي مهم كاهش كارايي دي‌اكسيد كلر است. سازوكارعمومي پذيرفته شده براي واكنش دي‌اكسيد كلر در جريان ليگنين‌زدايي از خمير در زير ارائه شده است. دو مول دي‌اكسيد كلر با يک مول از تركيب هاي فنلي واكنش مي‌دهند كه حاصل آن تشكيل يک مول تركيب هاي اكسيد شده (اسيد موكونيک)، يک مول كلريت و يک مول اسيد هيپوكلرو است (واكنش ۱). واكنش بين يون كلريت و اسيد هيپوكلرو در شرايط اسيدي ليگنين‌زدايي منجر به توليد مجدد دي‌اكسيد كلر و كاربرد دوباره آن در فرآيند مي‌شود (واكنش ۲). اسيد هيپوكلرو با توجه به pH اسيدي محيط (۱/۵ تا ۵) با ملكول كلر در تعادل است و واكنش آنها با تركيب‌هاي آلي منجر به توليد تركيب‌هاي آلي كلردار ميشود [۸، ۱۵، ۱۶، ۱۷].

(۱)

$$Ar\text{-}OH + 2\ ClO_2 \rightarrow R\text{-}COOH + H^+ + ClO_2^- + HClO$$

(۲)

$$\tfrac{1}{2}\ HClO + ClO_2^- + \tfrac{1}{2}\ H^+ \rightarrow ClO_2 + \tfrac{1}{2}\ Cl^- + \tfrac{1}{2}\ H_2O$$

(۳)

$$\tfrac{1}{2}\ HClO + \tfrac{1}{2}\ H^+ + \tfrac{1}{2}\ Cl^- \leftrightarrow \tfrac{1}{2}\ Cl_2 + \tfrac{1}{2}H_2O$$

واكنش‌هاي يادشده نشان مي‌دهند كه تركيب‌هاي معدني كلردار مختلفي در جريان رنگبري خمير با دي‌اكسيد كلر توليد مي‌شوند. در جدول ۱ فرمول شيميايي و عدد اكسيداسيون اين تركيب‌ها ارائه شده است.

كلرات ($ClO_3^-$) يكي از مواد به دست آمده از واكنش دي‌اكسيد كلر در جريان رنگبري خمير است. اين ماده در شرايط رنگبري خمير يک ماده غير فعال و زائد بشمار مي‌آيد و تشكيل آن به معني هدر رفت دي‌اكسيد كلر بكاربرده شده است. با توجه به توان اكسيدكنندگي كلرات (۶ اكي‌والان بر مول) در مقايسه با توان اكسيدكنندگي دي‌اكسيد كلر (۵ اكي‌والان بر مول)، تشكيل يک مول كلرات منجر به هدر رفتن ۱/۲ مول دي‌اكسيد كلر بكاربرده مي‌شود. بنابر اين سعي مي‌شود كه با تنظيم شرايط ليگنين‌زدايي و سفيد سازي با دي‌اكسيد كلر، بويژه تنظيم pH محيط واكنش، مقدار تشكيل كلرات را به كمترين ميزان برسانند.

جدول ۱- ترکیب‌های معدني کلردار موجود در سامانه لیگنین‌زدايي با دي‌اکسید کلر همراه با درجه اکسیداسیون اتم کلر و توان اکسیدکنندگي ملکول براي رسیدن به $Cl^-$

| ترکیب شیمیایي | یون کلر ($Cl^-$) | کلر ملکولي ($Cl_2$) | اسید هیپوکلرو (HClO) | یون کلریت ($ClO_2^-$) | دي‌اکسید کلر ($ClO_2$) | یون کلرات ($ClO_3^-$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| درجه اکسیداسیون کلر | ۱- | ۰ | ۱+ | ۳+ | ۴+ | ۵+ |
| قدرت اکسیداسیون | ۰ | (۲*)۱ | ۲ | ۴ | ۵ | ۶ |

سازوکارهاي مختلفي براي تشکیل کلرات بیان شده است ولي سازوکار دقیق آن هنوز شناخته نشده است. اکسیداسیون دي اکسید کلر با اسید هیپوکلرو و یا رادیکال $ClO^o$، واکنش اسید هیپوکلرو با کلریت و تولید کلرات از راه ماده میانی $Cl_2O_2$ (واکنش ۴ تا ۶) از جمله پیشنهادهاي ارائه شده براي تشکیل کلرات مي‌باشند [۸، ۱۳]. به طور کلي مشخص شده است که کاهش مقدار لیگنین موجود در خمیر، افزایش غلظت دي‌اکسید کلر در سامانه لیگنین‌زدايي، افزایش دماي فرآیند لیگنین‌زدايي و کاهش pH محیط واکنش به زیر ۲ از عامل‌ های موثر و افزاینده تشکیل کلرات است [۱۷].

$$HClO + ClO^-_2 + H^+ \rightarrow Cl_2O_2 + H_2O \quad (۴)$$

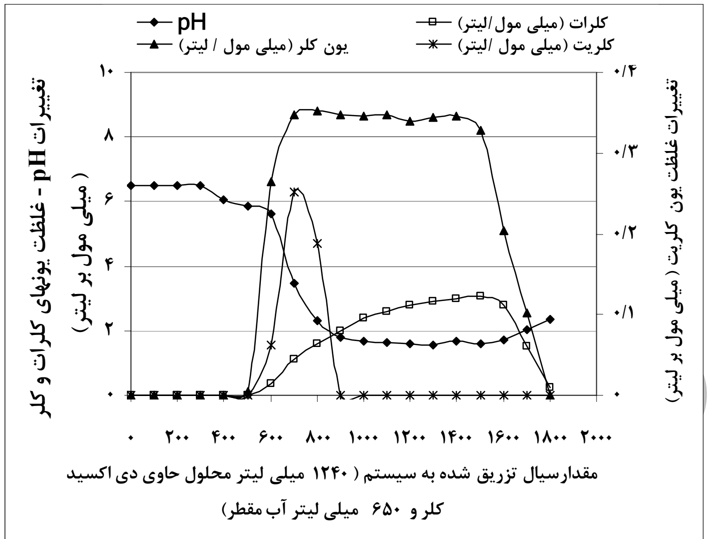
$$Cl_2O_2 + ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- \quad (۵)$$

$$Cl_2O_2 + H_2O \rightarrow ClO^-_3 + Cl^- + 2H^+ \quad (۶)$$

در آزمایشهاي انجام شده براي لیگنین‌زدايي خمیر در سامانه ناپیوسته، غلظت نهایي ترکیب‌های مندرج در جدول ۱ در پایان زمان لیگنین‌زدايي و در راکتور جابجايي، غلظت آنها در هر ۱۰۰ میلي‌لیتر محلول خروجي از راکتور، با بهره گیری از روش تیتراسیون یدومتري اصلاح شده تعیین شد. روند تغییرهاي غلظت ترکیب‌ های معدني کلرداربدست‌آمده از واکنش دي‌اکسید کلر با لیگنین در محلول خروجي از راکتور در شکل ۳ نشان داده شده است. این تیمار در شرایط غلظت خمیر ۱۰%، مقدار دي اکسید کلر کاربردي ۲ درصد بر مبناي وزن خشک خمیر، وزن خشک خمیر ۵۵/۸ گرم، دما ۵۵°C، حجم محلول دي‌اکسید کلر ۱۲۴۰ میلي‌لیتر و سپس ۶۵۰ میلي لیتر آب مقطر، شتاب تزریق ۲۲ میلي‌لیتر در دقیقه که معادل عدد رینولدز جریان سیال کمتر از ۰/۰۱ خواهد بود انجام گرفته است.

قبل از خروج حدود ۶۰۰ میلي‌لیتر محلول از راکتور، هیچ تغییري در پساب خروجي از سامانه دیده نمي‌شود این حجم معادل حجم فضاي خالي در راکتور است که باآب همراه خمیر پر شده است. جریان سیال دارای ترکیب‌ های معدني و آلي واکنش، با حرکت به سمت بالا، آب همراه خمیر را به سمت بالا و خروجي راکتور هدایت مي‌کند. بدین ترتیب مواد بدست‌آمده از واکنش پس از خروج آب همراه خمیر از راکتور خارج مي‌شوند. با شروع واکنش‌هاي لیگنین‌زدايي pH محلول خروجي به حدود ۲ کاهش مي‌یابد و سپس با اتمام محلول دي‌اکسید کلر و تزریق آب مقطر pH کمي افزایش مي‌یابد.

غلظت یون کلریت ابتدا افزایش مي‌یابد ولي با کاهش pH فرایندهاي تبدیل کننده کلریت به دي‌اکسید کلر (واکنش ۲ یا ۴- ۵) و کلرات (واکنش ۴و ۶) تسریع شده و کلریت تولید شده در واکنش۱ به سرعت بکاربرده مي‌شود و غلظت آن در خروجي راکتور به صفر مي‌رسد. یون کلر نیز به عنوان فرآورده نهایي واکنش دي‌اکسید کلر با لیگنین تولید مي‌شود و تغییرنکردن غلظت آن درواکنش بیانگر یکنواختي تشک الیاف تشکیل شده و پایداری سامانه از نظر هیدرودینامیکي است.




شكل ۳- تغييرهای **pH** و غلظت تركيب‌های كلردار معدني بدست‌آمده از واكنش دي‌اكسيد كلر با ليگنين خمير شيميايي در جريان ليگنين‌زدايي خمير شيميايي در راكتور جابجايي

ملاحظه مي‌شود كه با انتقال محيط واكنش از پائين ترين بخش راكتور به سمت بالا و در نتيجه افزايش طول مسير طي شده با دي‌اكسيد كلر تا رسيدن به نقطه واكنش، غلظت كلرات به طورپيوسته افزايش مي‌يابد. تشكيل كلرات در اين نوع راكتور به دليل گذر محلول داراى دي‌اكسيد كلر از ناحيه خمير سفيد شده موجود در پايين راكتور است. در اين ناحيه مقدار ليگنين خمير به مقدار زيادي كاهش يافته و غلظت دي‌اكسيد كلر و دماى محيط زياد است. در چنين شرايطي تشكيل كلرات بويژه به دليل تخريب ملكول دي‌اكسيد كلر و تبديل آن به كلرات افزايش مي‌يابد. به دليل مشابه مقدار توليد كلرات در مرحله سفيدسازي با بهره‌گيرى ازدي‌اكسيدكلرافزايش مي‌يابد كه توسط محققان چندى نشان داده شده است [۸، ۱۷].

با بهره‌گيرى از رابطه‌ي (۱) مقدار اكي‌والان اكسيد كننده بكاربرده شده توسط مواد آلي در هر يک از آزمايشها محاسبه شد. با تقسيم مقدار اكي‌والان اكسيد كننده بكاربرده شده توسط مواد آلي به عدد ۵ (توان اكسيد كنندگي ملكول دي‌اكسيد كلر) مقدار دي‌اكسيد كلر به صورت مقدار موثر بيان مي‌شود.

(۱) N خروجي - N ورودي = N موثر

N موثر: اكي‌والان مول اكسيدكننده كه با مواد آلي (ليگنين موجود درخمير) بكاربرده شده است و با تقسيم آن به ۵، مقدار دي‌اكسيد كلر به صورت مقدار موثر بيان مي‌شود.

N ورودي: تعداد اكي‌والان مول اكسيدكننده كه به صورت دي‌اكسيد كلر وارد راكتور جابجايي شده و مقدار آن عبارت است از تعداد مول دي‌اكسيد كلر وارد شده ضرب در عدد ۵

N خروجي: تعداد اكي‌والان مول اكسيدكننده كه از راكتور جابجايي به صورت كلرات، كلريت و يا دي‌اكسيد كلر بكاربرده نشده خارج شده است و به‌صورت زير قابل محاسبه است.

N خروجي: (تعداد مول كلرات در خروجي راكتور × ۶) + (تعداد مول كلريت در خروجي راكتور × ۴) + (تعداد مول دي‌اكسيد كلر كاربرد نشده در خروجي راكتور × ۵)

بدين ترتيب با انتگرال‌گيري سطح زير منحني غلظت كلرات، كلريت و دي‌اكسيد كلر باقي‌مانده، ميزان افت قدرت اكسيد كنندگي دي‌اكسيد كلر بكاربرده شده مشخص شد. در مثالي كه نتايج اندازه‌گيري غلظت تركيب های كلردار معدني خروجي از راكتورآن در شكل ۳ آمده است، نتايج

انتگرال‌گیري به شرح زیر است.

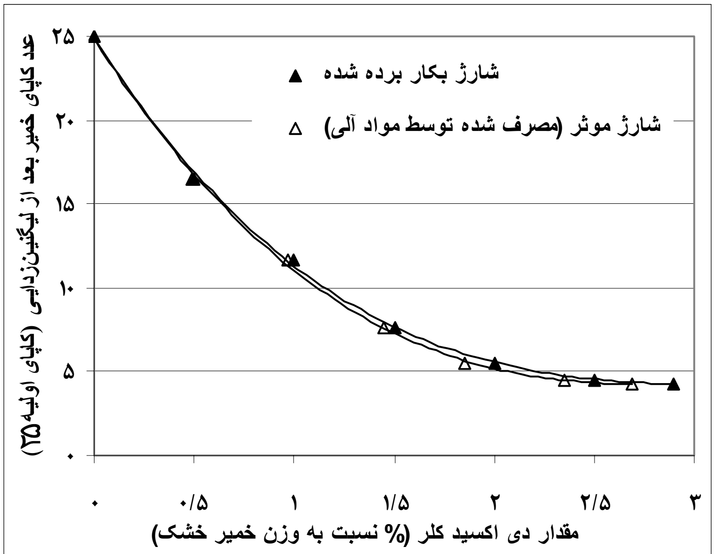
به طور کلي ۱۶/۵۴ میلي مول دي‌اکسید کلر وارد سامانه شده است که همه آن بکاربرده شده است. بنابر این ۸۲/۷ میلي مول اکي‌والان اکسید کننده وارد سامانه شده است. ۲/۸۴ میلي مول کلرات و ۰/۰۶ میلي مول کلریت از راکتور خارج شده است. بنابر این ۱۷/۳ میلي مول اکي‌والان اکسید کننده به صورت کلرات و ۰/۲۴ میلي مول اکي‌والان اکسید کننده به صورت کلریت از راکتور خارج شده و با مواد آلي بکاربرده نشده است. بنابر این در این مثال مقدار اکي‌والان اکسید کننده بکاربرده نشده با مواد آلي حدود ۲۱% محاسبه شد.

به روش مشابه براي تمام آزمایشهاي انجام شده مقدارافت توان اکسید کنندگي دي‌اکسید کلر بکار برده شده محاسبه شد تا مقدار موثر دي‌اکسید کلر که با مواد آلي بکاربرده شده تعیین شود و با بهره‌گیری از آن مقدار گزینشي بودن واکنش‌هاي دي‌اکسید کلر با لیگنین و یا با فرآورده های اولیه واکنش در سامانه ناپیوسته و سامانه جابجایي مشخص شده و قابل مقایسه شدند. مقایسه کارایي کل و کارایي موثر لیگنین‌زدایي خمیر شیمیایي به روش جابجایي در دماي $55\ ^{o}C$ در شکل ۴ نشان داده شده است.

ملاحظه مي‌شود که با افزایش مقدار دي‌اکسید کلر، اختلاف بین کارایي کل و کارایي موثر دي‌اکسید کلر افزایش مي‌یابد. این موضوع نشان مي‌دهد که با افزایش مقدار دي‌اکسید کلر، مقدار بیشتري از دي‌اکسید کلر به کلرات تبدیل مي‌شود و در مقادیر بالا بیش از ۳۰ درصد از دي‌اکسید کلر بکار برده شده به کلرات تبدیل مي‌شود که منجر به کاهش شدید کارایي دي‌اکسید کلر مي‌شود.

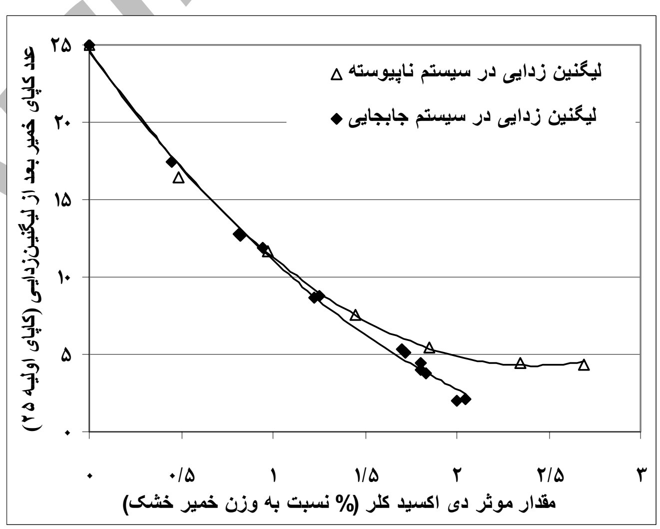
در مورد آزمایشهاي انجام شده در حالت ناپیوسته نیز مقدار ترکیب های معدني بدست‌آمده از واکنش دي‌اکسید کلر به روش فوق تعیین شد و بر پایه آن، کارایي کل و کارایي موثر این سامانه مقایسه شد (شکل ۵). همان‌طور که دیده مي‌شود، در مقادیر کم دي‌اکسید کلر (زیر ۱/۵ درصد بر پایه وزن خشک خمیر) مقدار افت توان اکسید کنندگي ناشي از تشکیل کلرات زیاد نیست ولي در مقادیر بالاتر مقدار تشکیل کلرات افزایش مي‌یابد و بیشینه ۷% مقدار قدرت اکسیداسیون دي‌اکسید کلر بکاربرده شده به کلرات تبدیل مي‌شود. مقایسه شکل‌هاي ۴ و ۵ نشان مي‌دهد که مقدار کلرات تشکیل شده در سامانه ناپیوسته بسیار کمتر از سامانه راکتور جابجایي است.


شکل ۴- مقایسه کارایي کل و کارایي موثر دي‌اکسید کلر در لیگنین زدایي خمیر شیمیایي در راکتور جابجایي در دماي ۵۵°C




شکل ۵ - مقايسه كارايي كل و كارايي موثر دي‌اكسيد كلر در ليگنين‌زدايي خمير شيميايي در سامانه ناپيوسته در دماي $55°C$

بنابر اين، با توجه به تشكيل مقدار زيادي كلرات در راكتور جابجايي در مقايسه با سامانه ناپيوسته، بررسي اثر جابجايي محلول داراى دي‌اكسيد كلر بر روي افزايش گزينندگي واكنش دي‌اكسيد كلر با ليگنين باقي‌مانده نشده و كاهش واكنش‌هاي ثانويه از راه مقايسه كارايي كل اين دو سامانه روش درستي نيست. بلكه اين دو سامانه بايد از نظر مقدار دي‌اكسيد كلر بكاربرده شده با مواد آلي مقايسه شوند تا مشخص شود به ازاي كاهش مقدار معيني ليگنين، چه مقدار دي‌اكسيد كلر با مواد آلي بكاربرده شده است. بدين منظور مقايسه كارايي موثر دو سامانه ناپيوسته و سامانه جابجايي در شكل ۶ نشان داده شده است.




شكل ۶ – مقايسه كارايي موثر سامانه ليگنين‌زدايي ناپيوسته و سامانه ليگنين‌زدايي جابجايي

در این شکل، ملاحظه مي‌شود که کارایي موثر سامانه جابجایي بیشتر از سامانه ناپیوسته است. بدین معني که در یک مقدار موثر معین دي‌اکسید کلر، عدد کاپاي خمیر بدست آمده کمتر است که علت آن کاهش واکنش‌هاي ثانویه دي‌اکسید کلر با فرآورده‌های اولیه واکنش است. البته در مقادیر پایین این اختلاف مشهود نیست زیرا در مقادیر پایین به دلیل سرعت زیاد واکنش دي‌اکسید کلر با لیگنین فنلي، بخش عمده دي‌اکسید کلر بکاربرده شده در واکنش‌هاي اولیه به کاربرد مي‌رسد و مقدار واکنش‌هاي ثانویه بسیار کم هستند.

## بحث

در مرحله لیگنین‌زدایي خمیر شیمیایي در فرآیندهاي رنگبري ECF حدود ۵۰ درصد از توان اکسیدکنندگي دي‌اکسید کلر کاربردي در واکنش‌هاي شیمیایي غیرضروري و غیرمفید به هدر مي‌رود. به نظر مي‌رسد که بهره‌گیری از روش لیگنین‌زدایي در راکتور جابجایي باعث خروج بخشي از فرآورده های اولیه واکنش توسط جریان سیال از محیط واکنش شده و موجب افزایش کارایي دي‌اکسید کلر مي‌شود. نتایج نشان داد که با بهره‌گیری از راکتور جابجایي واکنش‌هاي لیگنین‌زدایي گزیننده تر مي‌شوند و واکنش دي‌اکسید کلر با فرآورده های اولیه واکنش کاهش مي‌یابد که نتیجه آن، افزایش کارایي موثر دي‌اکسید کلر و کاهش بکاربرده آن با مواد آلي است. متاسفانه در این نوع راکتور مقدار زیادي کلرات غیر فعال تشکیل مي‌شود که کارایي کلي دي‌اکسید کلر را کاهش مي‌دهد. بنابر این، چنین سامانه اي در مقیاس صنعتي مقرون به صرفه نبوده و براي کاهش کاربرد دي‌اکسید کلر باید در جستجوي روش‌هاي بهتري باشیم.

## منابع


1- Brage C., Eriksson T. & Gierer J., 1991. Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps, Part I, Holzforschung, 45(1): 23-30.

2- Dence C.W. & Reeve D.W., 1996. Pulp Bleaching, Principles and Practice, Tappi Press, Atlanta, 880 pp.

3- Dyer T. & Ragauskas A.J. 2002. Developments in Bleaching Technology Focus on Reduction Capital, Operating Costs, Pulp and Paper, 76(3): 49-53.

4- Gellerstedt G., Lindfors E.L., Pettersson M. & Robert D., 1995. Reactions of lignin in chlorine dioxide bleaching of kraft pulps, Res. Chem. Intermediate, 21(3-5): 441-456.

5- Germgaard .U, Teder.A, & Tormund.D, 1981. Chlorate formation during $ClO_2$ stages of pulp bleaching, Paperi ja Puu-Paper, 63(3): 127-133.

6- Gierer J., 1986. Chemistry of delignification, Part 2: Reaction of lignins during bleaching, Journal of Wood Science and Technology, 20(1): 1-33.

7- Hamm U., & Göttsching L., 2003. ECF and TCF Bleached Pulps: A Comparison of their Environmental Impact, Int. Papwirtsch, (2): 42-49.

8- Kolar J.J., B.O.Lindgren, & Pettersson.B, 1983. Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching, intermediately formed Hypochlorous acid, Journal of Wood Science and Technology, 17(2): 117-128.

9- Lachenal D., & Chirat C., 1999. Evaluation de l'efficacité des réactifs de blanchiment. Nouvelle approche, Revue ATIP, 53(4-5): 125-130.

10- McKague A.B., Kang G., & Reeve D.W., 1994. Reactions of lignin model dimers with chlorine dioxide, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 9(2): 84-87.

11- McKague A.B., Reeve D.W., & Grey A.A., 1998. Reactions of the hardwood lignin model compound 4-methylsyringol with chlorine dioxide, Appita Journal, 51(6): 448-450.

12- McKague A.B., & Reeve D.W, 2001. Reactions of pinosylvin and pinosylvin dimethyl ether with chlorine dioxide, Journal of Wood Chemistry and Technology, 2(3): 199-210.

13- Mortha G., D'Aveni A., & Renaud M., 1990. Étude du blanchiment par $ClO_2$ des pâtes cellulosiques dans un réacteur à alimentation progressive, Revue ATIP, 44(7): 51-262.

14- Seger G.E., Chang H., & Jameel H., 1991. Chlorine dioxide reactions with non phenolic lignin model compounds. Tappi Journal, 74(12): 195 -196

15- Svenson, D.R., Kadla J.F., Chang H., & Jameel H., 2002. Effect of pH on the inorganic species involved in a chlorine dioxide reaction system, Industrial & Engineering Chemistry Research. 41(24): 5927-5933.

16- Wartiovaara I., 1982. A theorical model for the reaction mechanism of chlorine dioxide bleaching, Paperi ja Puu-Paper, 64(11): 680-683.

17- Yoon B-H, Wang L-J., Yoon S-L., & Kim S-J., 2004. Mechanism of chlorate formation in chlorine dioxide delignification, Appita Journal., 57(6): 472-480.

# Delignification of softwood kraft pulp by chlorine dioxide in a laboratory bleaching liquor displacement reactor

**Y. Hamzeh[*1] and S. Izadyar[2]**
[1] Assistant Prof., Faculty of Natural Resources, University of Tehran. I. R. Iran
[2] Instructor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I. R. Iran
(Received 08 April 2007, Accepted 19 November 2007)

## Abstract

The chlorine dioxide delignification efficiency of softwood karft pulp in the laboratory liquor displacement reactor (fixed bed reactor) was investigated and compared with conventional batch reactor. The comparison of two reactors was made based on the effective efficiency and overall efficiency of chlorine dioxide. Effective efficiency corresponds to the oxidizing capacity of chlorine dioxide which consumed by organic materials. Comparison of two reactors based on the effective efficiency showed that the selectivity of delignification significantly enhanced in the displacement reactor in which the primary reaction products are eliminated from reaction zone by displacing flow. On the other hand, the formation of high amounts of chlorate in the reaction zone of displacement reactor reduces the overall efficiency of chlorine dioxide delignification stage. Thus, in spite of significant decrease in useless secondary reactions, this type of reactor would not be cost effective in the industrial scale.

**Keywords:** Bleaching, Chemical pulp, Chlorine dioxide, Fixed bed reactor, Displacement, Effective efficiency, Selectivity of reaction, Muconic acid



* Corresponding author: Tel: +98 261 2223044 , Fax: +98 261 2249311 , E-mail: hamzeh@ut.ac.ir