

اثر pH بر سینتیک واکنش ازن - لیگنین در مرحله رنگبری خمیر کاغذ با درصد خشکی بالا

جمشید بهین*

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کدپستی ۶۷۱۴۹

میشل دلماس

فرانسه، انستیتو ناسیونال پلی تکنیک تولوز، گروه کاتالیست، شیمی پودر و پلیمر

چکیده: در این مقاله اثر یون $[OH^-]$ و زمان ازن زنی بر عدد کاپا، ضریب رنگبری و میزان هولوسولوز خمیر کاغذ کرافت حاصل از چوب رزینی با درصد خشکی بالا مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از خمیر کاغذ پیش شستشو داده شده با اسید استیک و با درصد خشکی ۳۳ درصد، گاز ازن با غلظت ۲۰ گرم بر متر مکعب و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد در یک راکتور نیمه پیوسته به حجم ۰/۵ لیتر استفاده شده است. در محدوده pH پایین، بین ۲ الی ۳ و زمان‌های کوتاه ازن زنی حداکثر لیگنین زدایی و گزینش پذیری مشاهده گردید. با به کارگیری مدل سینتیک شیمیایی درجه اول ساده و تطبیق نتایج آزمایشگاهی با مدل به روش ریاضی حداقل مجذورها، تابعیت ثابت سرعت واکنش "ازن- لیگنین" و "ازن- هولوسولوز" در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و در محدوده pH اسیدی، بر حسب غلظت $[OH^-]$ ، به صورت زیر به دست آمد:

$$k_H = 7,943 \times 10^4 [OH^-]^{0,221}$$

$$k_L = 2,341 \times 10^3 [OH^-]^{-0,322}$$

واژه های کلیدی: خمیر کاغذ، رنگبری، ازن، سینتیک شیمیایی، راکتور گاز- جامد

KEY WORDS: Paper pulp, Bleaching, Ozone, Chemical kinetics, Gas-Solid reactor

مقدمه

علی‌رغم مطالعات انجام شده بر روی اثر pH و دیگر عوامل موثر بر رنگبری خمیر کاغذ با درصد خشکی پایین و متوسط، مطالعات معدودی روی اثر متغیرهای فرایندی گوناگون از جمله اثر pH بر خمیر کاغذ با درصد خشکی

لیگنین یکی از سه جزء شیمیایی اصلی چوب است که بخش عمده آن در مرحله پخت کاغذ جدا می‌شود. خمیر حاصل از مرحله پخت، هنوز حاوی مقدار غیرقابل اغماض از لیگنین، در حدود ۵ الی ۱۰ درصد می‌باشد. این مقدار ناچیز لیگنین به دلیل داشتن

بالا، انجام گرفته است. از مزایای به کارگیری خمیر کاغذ با درصد خشکی بالا، علاوه بر سهولت عملیاتی به لحاظ فناوری ساده تر راکتور گاز-جامد، کاهش مسیر طی شده (زمان سپری شده) توسط ازن برای رسیدن به محل واکنش است. به کارگیری خمیر با درصد خشکی بالا، با توجه به حلالیت و ضریب نفوذ کم ازن در آب، اثر قابل ملاحظه ای در افزایش فعالیت و بازده ازن زنی به همراه خواهد داشت.

* عهده‌دار مکاتبات

behin@razi.ac.ir

+ E-mail:

ازن علاوه بر واکنش اصلی با لیگنین در یک واکنش رقابتی ناخواسته با هولو سلولوز، مطابق واکنش های زیر شرکت می‌کند و خصوصیات مکانیکی کاغذ به دست آمده را کاهش می‌دهد:



لیگنین زدایی (محلول) + لیگنین کاهش درجه پلی‌مریزاسیون ازن (محلول) + هولو سلولوز فعالیت، بازده و گزینش پذیری ازن در فرایند رنگبری خمیر کاغذ، از جمله معیار های مهم برای مقایسه فنی و اقتصادی آن با دیگر اکسید کننده‌هاست. سه معیار ذکر شده، تابع عوامل زیر می‌باشند [۱]:

- طبیعت خمیر (چوب) مورد استفاده
- فرایند پخت خمیر
- درصد خشکی خمیر
- دمای عملیاتی
- فشار جزئی (غلظت) ازن در فاز گاز
- بار ازن (وزن ازن ورودی به راکتور به وزن خمیر خشک)
- pH خمیر، یا به عبارتی عملیات آماده سازی انجام شده روی خمیر قبل از مرحله ازن زنی.

تئوری و فرضیات

واکنش ازن - لیگنین در مرحله رنگبری خمیر کاغذ با درصد خشکی بالا یک واکنش ناهمگن بوده که در آن سه

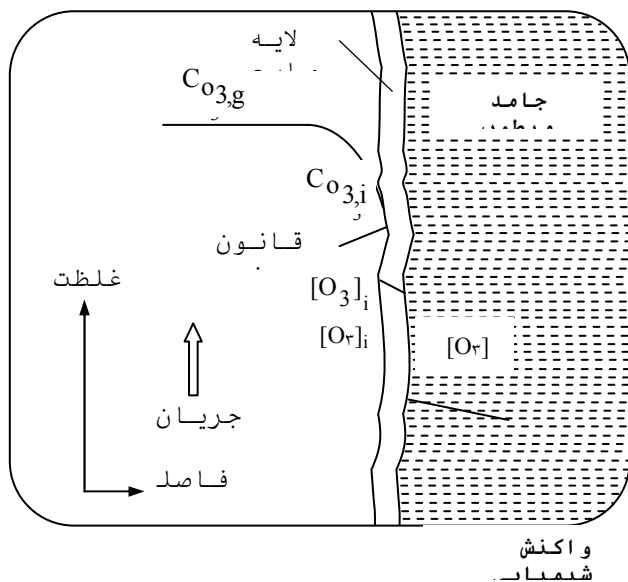
گروه‌های رنگ‌ساز باعث زردی کاغذ تولیدی شده و برای تولید کاغذ سفید مانند چاپ و تحریر، باید در مرحله تکمیلی لیگنین زدایی (مرحله رنگبری) تقریباً حذف شود. یکی از مشکلات اساسی در صنایع کاغذ، آلودگی محیط زیست طبیعی ناشی از پساب‌های کلره و سولفور ه مراحل پخت و رنگبری است. کلر و دی اکسید آن اگرچه عامل لیگنین زدایی بسیار مناسبی محسوب می‌شوند اما محدودیت‌های زیست محیطی، بکارگیری فرایندهای بدون کلر^(۱)، با استفاده از اکسید کننده های شیمیایی مانند اکسیژن، ازن و پراکسید هیدروژن را ضروری نموده است. ازن به دلیل خاصیت اکسید کنندگی بالا، جانشین مناسبی برای کلر و ترکیبات آن است. جانشینی کلر با ازن گرچه مزایایی مانند عدم تولید ترکیبات سمی و غیر قابل تجزیه، زمان واکنش کوتاه و قابلیت به کارگیری در دما و فشار معمولی را دارد، اما معایبی مانند احتمال صدمه به کربوهیدرات‌های خمیر و تجهیزات به نسبت گران تولید ازن را نیز به همراه دارد، از اینرو کاربرد فراگیر آن را به عنوان یک اکسیدکننده و رنگبر عالی محدود کرده است. اقتصادی کردن فرایند تولید ازن و بهینه سازی شرایط رنگبری خمیر کاغذ دو گام مهم در جایگزینی فراگیر ازن به جای کلر می‌باشند.

علمی پژوهشی

به کار برده و غلظت ازن محلول در مایع را در فصل مشترک گاز-مایع به صورت زیر تعیین کرد:

$$[O_3]_i = \frac{C_{O_3i}}{H} \quad (2)$$

که در آن H ثابت قانون هنری می باشد.



واکنش
شماره ۱

شکل ۱- مراحل نفوذ ازن به محل واکنش

(1) Totally Chlorine Free (TCF)

واکنش ازن محلول با لیگنین و هولوسولوز موجود در الیاف سلولزی از یک معادله سرعت درجه اول نسبت به هر یک از واکنشگرها پیروی می کند [۸-۴]:

$$(-r_L) = -\frac{dw_L}{dt} = k_L w_L [O_3] \quad (4)$$

$$(-r_H) = -\frac{dw_H}{dt} = k_H w_H [O_3] \quad (5)$$

که در آن:

$(-r_L)$: سرعت واکنش لیگنین زدایی (s^{-1})

$(-r_H)$: سرعت واکنش ازن- هولوسولوز (s^{-1})

$[O_3]$: غلظت ازن در فاز مایع ($mol\ cm^{-3}$)

w_L : جزء جرمی لیگنین در خمیر (g/g)

w_H : جزء جرمی هولوسولوز در خمیر (g/g)

فاز جامد (الیاف سلولزی)، لایه مایع (آب موجود در خمیر) و گاز (ازن) موجود می باشند (شکل ۱).

مطابق شکل ۱ سرعت کلی واکنش ازن- لیگنین را می توان برآیند پدیده های سری زیر در نظر گرفت [۲]:

۱- نفوذ ازن از توده فاز گاز به سطح تماس گاز-لایه مایع

با توجه به پایین بودن نسبت ضریب نفوذ مولکولی ازن در فاز مایع به فاز گاز، می توان از مقاومت فاز گاز در برابر نفوذ ازن از توده گاز به سطح مایع صرف نظر نمود، به عبارتی غلظت ازن در توده گاز (C_{O_3g}) را می توان معادل غلظت آن در فصل مشترک گاز- مایع (C_{O_3i}) در نظر گرفت:

$$C_{O_3g} = C_{O_3i} \quad (1)$$

۲- جذب ازن در لایه مایع اطراف الیاف (حلالیت ازن در آب)

به دلیل برقراری شرایط تعادل در فصل مشترک گاز- مایع و نیز غلظت کم ازن در فاز گاز می توان قانون هنری را

۳- نفوذ ازن محلول در لایه مایع اطراف الیاف

۵۰ در مطالعات قبلی انجام شده روی خمیر کاغذ با درصد خشکی پایین و متوسط، واکنش ازن- لیگنین به وسیله پدیده آهسته نفوذ ازن در فاز مایع کنترل شده است [۳۷]. در حالت خمیر با درصد خشکی بالا و با توجه به لایه بسیار نازک مایع اطراف الیاف، مسیر نفوذ ازن در داخل مایع حداقل شده و می توان از تغییرات غلظت ازن در فاز مایع صرف نظر نمود، به عبارتی:

$$[O_3] = [O_3]_i = \frac{C_{O_3i}}{H} = \frac{C_{O_3g}}{H} \quad (3)$$

۴- واکنش شیمیایی ناهمگن ازن محلول در مایع با اجزاء اساسی الیاف سلولزی

لیگنین" و "ازن- هولوسولوز" در دما، درصد خشکی و pH، معین و ثابت خمیر محاسبه می‌شود. با انجام آزمایش در pH متفاوت و تکرار محاسبات، تغییرات ثابت‌های سرعت واکنش با غلظت $[OH^-]$ مطابق رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$k = k_0 [OH]^{n} \quad (9)$$

بازده رنگبری ازن روی خمیر از پیش اسیدی شده بسیار بالا است [۵]، از اینرو تعیین تابعیت ثابت‌های مربوطه با pH در محدوده بین ۲ الی ۷ مورد نظر می‌باشد. به طور معمول از اسید استیک به جای اسید اگزالیک و اسید فرمیک برای پیش اسیدی کردن و کاهش pH خمیر کاغذ قبل از مرحله ازن زنی استفاده می‌شود. این عمل ضریب رنگبری خمیر را، با حداقل صدمه به سلولز و در نهایت خصوصیات مکانیکی آن، به طور قابل ملاحظه ای افزایش می‌دهد [۱۰۷۹].

روش کار

آزمایشات روی خمیر کرافت حاصل از چوب رزینی انجام شده است. برای جداسازی الیاف خمیر از یکدیگر آن را ابتدا با مقدار کافی آب مقطر مخلوط کرده و به مدت ۱۰ دقیقه در یک خمیرساز همزده و سپس به مدت دو ساعت در محلول اسید استیک با pH مورد نظر و با درصد خشکی ۷٪ قرار داده و پس از فشردگی مکانیکی در مجاورت جریان هوا به درصد خشکی ۳۳٪ خشک می‌شود. خمیر جامد پس از اندازه گیری دوباره pH، در راکتور

k_L : ثابت سرعت ظاهری واکنش لیگنین زدایی ($^3/mol.s$)
(cm
 k_H : ثابت سرعت ظاهری واکنش ازن-هولوسولوز ($^3/mol.s$)
(cm
t: زمان واکنش (s)

ثابت‌های سرعت واکنش، تابعی از عوامل گوناگون مانند pH مایع اطراف الیاف، دما، طبیعت و درجه خشکی خمیر می‌باشد. با انتگرال گیری از روابط (۴) و (۵) در یک راکتور نیمه پیوسته^(۱) جزء جرمی لیگنین و هولوسولوز در خمیر رنگبری شده پس از گذشت زمان t به ترتیب عبارت خواهند بود:

$$w_L = w_{L_0} \exp(-k_L [O_3] t) \quad (6)$$

$$w_H = w_{H_0} \exp(-k_H [O_3] t) \quad (7)$$

در این روابط w_{H_0} و w_{L_0} به ترتیب اجزاء جرمی اولیه لیگنین و هولوسولوز در خمیر می‌باشند. با توجه به فرضیات انجام شده غلظت ازن در فاز مایع $[O_3]$ در هر لحظه با اندازه گیری غلظت آن در توده فاز گاز (C_{O_3g}) قابل محاسبه است. جزء جرمی لیگنین باقی مانده در خمیر (w_L) نیز با نمونه گیری از خمیر در هر لحظه و تعیین عدد کاپای آن (IK) مطابق رابطه تجربی زیر محاسبه می‌شود [۹]:

$$w_L (\%) = 0,147IK \quad (8)$$

بنابراین با اندازه گیری اجزای جرمی اولیه و نهایی لیگنین و هولوسولوز و تطبیق نتایج آزمایشگاهی با معادلات (۶) و (۷) در مختصات لگاریتمی و با به کارگیری روش حداقل مجذورها، مقادیر ثابت‌های سرعت واکنش "ازن-

(۱) راکتور از لحاظ فاز جامد غیرپیوسته و از لحاظ فاز گاز پیوسته است.

صفر میل می‌کنند، در این محدوده (بیش از ۰.۴٪) مقدار لیگنین خمیر به حداقل خود رسیده و ازن به طور عمده با یون‌های سنگین تجزیه کننده آن واکنش می‌کند. مقدار کم فعالیت ازن در این محدوده نشان‌دهنده مقدار نسبی کم سرعت واکنش های تجزیه کننده ازن به سرعت واکنش ازن-لیگنین است.

شکل ۶، تغییرات عدد کاپا که بیانگر میزان لیگنین باقیمانده در خمیر کاغذ است را نشان می‌دهد.

منحنی های شکل ۶ اطلاعاتی در خصوص سینتیک واکنش ازن-لیگنین را نشان می‌دهند. کاهش عدد کاپای خمیر بر حسب زمان ازن زنی تابع pH است و برای pH های پایین شیب تغییرات زیادتر خواهد بود که دلیل آن افزایش ثابت سرعت واکنش ازن-لیگنین (k_L) با کاهش غلظت $[OH^-]$ می باشد (توان n در معادله ۹ عددی منفی است). در ضمن در pH پایین و ابتدای مرحله ازن زنی، علی‌رغم مصرف کم ازن، حداکثر سرعت واکنش ازن-لیگنین مشاهده می‌شود که ناشی از بالا بودن جزء وزنی لیگنین در ابتدای واکنش و نیز مقدار بالای ثابت سرعت واکنش ازن-لیگنین در pH پایین (مطابق معادله ۴) است.

در شکل ۷ تغییرات ضریب رنگبری خمیر بر حسب زمان در مرحله ازن زنی نشان داده شده است. هر چه عدد کاپای خمیر کمتر باشد ضریب رنگبری آن بیشتر است. همانند منحنی های ارایه شده در شکل ۶، در pH های خنثی تغییرات به طور خطی و در pH های پایین به صورت نمایی است. در pH اسیدی، با افزایش زمان ازن زنی به بیش ۱۵ دقیقه تغییر قابل ملاحظه ای در ضریب رنگبری مشاهده نمی‌شود. افزایش زمان ازن زنی به بیش از مقدار

۱۰ ۱۵ ۲۰
۰ ۵
ذکر شده علاوه بر صدمه به الیاف سلولزی خمیر، به دلیل مصرف

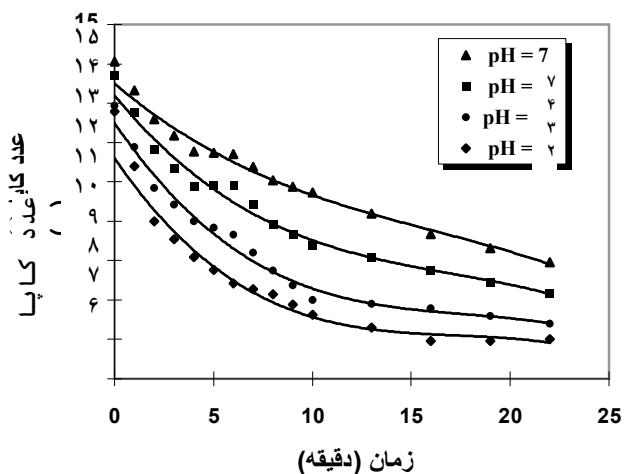
شکل ۳- نمودار جریان فرایندی و تجهیزات مربوطه

جدول ۱- مقادیر عددی بهینه متغیرهای موثر در آزمایش

متغیر	نماد	مقدار	واحد
شدت جریان گاز	Q(NTP)	۵۷۸/۸	cm ³ /min
دما	T	۲۰±۱	°C
غلظت ازن ورودی به راکتور	C _{O₃in}	۲۰	g/m ³
وزن خمیر مرطوب	m	۱۵	g
درصد خشکی خمیر	C	۳۳	%
اسیدیته خمیر	pH	۷-۲	-
زمان ازن زنی	t	۲۲-۰	min
بار ازن	ch.	۵-۰	%

لیگنین در معادله سرعت ازن-لیگنین و در نهایت کاهش سرعت واکنش، غلظت ازن خروجی به صورت خطی افزایش یافته و به غلظت ورودی آن نزدیک می‌شود. در pH بین ۲ الی ۳ و در تمام محدوده زمانی، غلظت ازن در جریان خروجی حداکثر است و موید این مطلب است که میزان ازن مصرفی در واکنش اصلی لیگنین زدایی (ازن-لیگنین) و واکنش های جانبی تجزیه کننده ازن (ازن-یون های فلزی سنگین) در pH پایین حداقل است.

در شکل ۵ فعالیت ازن برحسب بار ازن نشان داده شده است. فعالیت ازن تا بار ازن در حدود ۰.۱٪، بین ۷۰ تا ۱۰۰٪ تغییر می‌کند. بعد از بار حدود ۰.۱٪، فعالیت ازن به طور قابل ملاحظه ای کاهش می‌یابد. با افزایش بار ازن به بیش از ۰.۴٪، منحنی ها، صرف نظر از pH، همگرا شده و به سمت مقدار

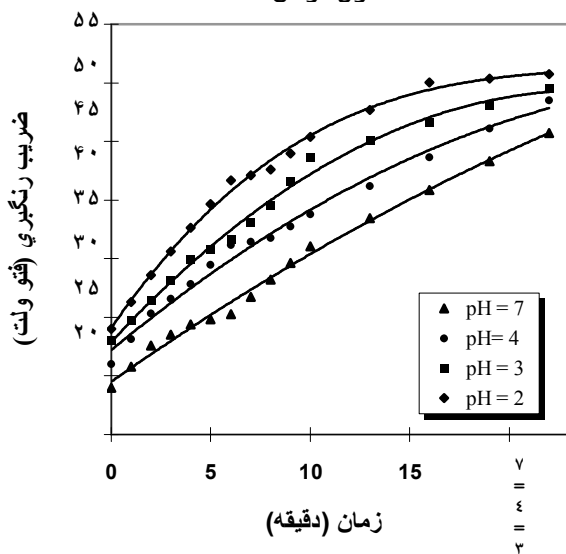


۷
۴
۳
۲

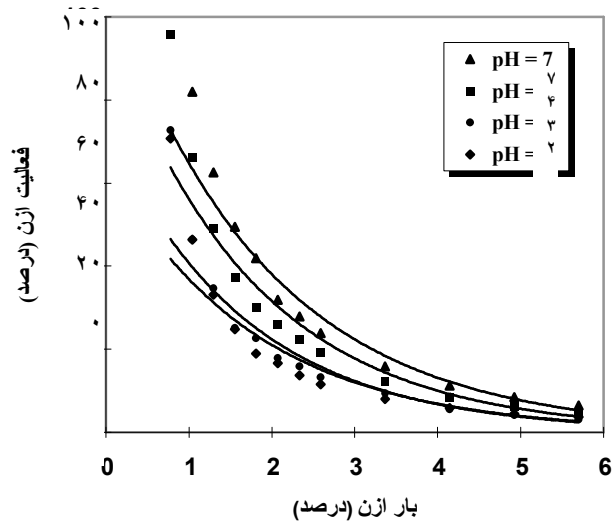
۲۵
۱۵
۱۰
۰

شکل ۴- اثر pH و زمان ازن زنی بر غلظت خروجی ازن

شکل ۶- تغییر عدد کاپای خمیر بر حسب زمان ازن زنی



۲۰
۱۵
۱۰
۰

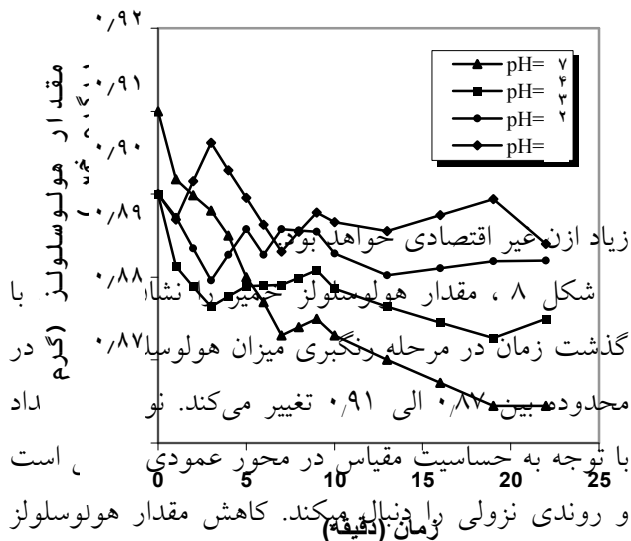


۴
۱
۵
۲
۶
۳

بار ازن

شکل ۵- اثر میزان ازن ورودی به راکتور بر فعالیت ازن

شکل ۷- ضریب رنگبری خمیر بر حسب زمان ازن زنی



زیاد ازن غیر اقتصادی خواهد بود. شکل ۸، مقدار هولوسولوز گذشت زمان در مرحله رنگبری میزان هولوسولوز محدود بین ۰٫۸۷ الی ۰٫۹۱ تغییر می کند. نو با توجه به حساسیت مقیاس در محور عمودی و روندی نزولی را دنبال می کند. کاهش مقدار هولوسولوز خمیر بیانگر این نکته است که ازن، علاوه بر واکنش با لیگنین، به صورتی موازی با هولوسولوز نیز واکنش می کند. در pH پایین کمترین تغییرات و در pH معادل ۷ بیشترین کاهش مقدار هولوسولوز مشاهده شد. از اینرو می توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت $[OH^-]$ ، ثابت سرعت واکنش ازن- هولوسولوز (K_H) افزایش می یابد (توان n در معادله ۹ عددی مثبت است). اگرچه سرعت واکنش ازن- هولوسولوز در مقایسه با سرعت واکنش ازن- لیگنین کم است ولی این مقدار کم (به خصوص در $pH=7$) قابل توجه بوده و می تواند خواص مکانیکی کاغذ را تا حدودی تحت تاثیر قرار دهد.

نتیجه گیری

اثر pH در محدوده بین ۲ الی ۷ در فرایند ازن زنی روی فعالیت ازن، عدد کاپا و دیگر خواص خمیر با درصد خشکی بالا مورد بررسی قرار گرفته شد. مقدار بهینه pH بین ۲ تا ۳ تعیین شده که در آن حداکثر لیگنین زدایی با

شکل ۸- اثر زمان ازن زنی بر روی هولوسولوز خمیر

حداقل صدمه به کربوهیدرات های خمیر (کاهش درجه پلی مریزاسیون یا گرانروی) مشاهده می شود، علت این امر را، همانطور که منگ، لیبرگوت و پین برای درصد خشکی پایین و متوسط به آن رسیدند، می توان به صورت زیر بیان نمود [۱۲۷/۱۰۷۱]:

- پتانسیل اکسیداسیون ازن در pH پایین حداکثر است.

- فعالیت کربوهیدرات ها با ازن بستگی به pH داشته و در pH پایین حداقل است.

- تجزیه ازن در pH پایین حداقل است زیرا:

الف- پیش شستشو با اسید، یون های سنگین تجزیه کننده ازن را از بین می برد

ب- اسیدی کردن باعث کاهش غلظت یون $[OH^-]$ می شود. یون هیدروکسید کاتالیزور تجزیه ازن در فاز آبی است.

با استفاده از مدل سینتیک شیمیایی درجه اول ساده (معادلات ۶ و ۷) و تطبیق آن با نتایج ارایه شده در شکل های ۶ و ۸ و روش ریاضی حداقل مجذورها، تابعیت ثابت های سرعت واکنش

"ازن-لیگنین" و "ازن- هولوسولوز" در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد بر حسب غلظت $[OH^-]$ به صورت زیر به دست آمد:

$$pH \leq 7 \quad (10) \quad k_L = 2.341 \times 10^{-3} [OH^-]^{-0.32}$$

k_L

Q	شدت جریان گاز	$= 7.943 \times 10^4 [\text{OH}^-]^{0.221}$	pH ≤ 7	(۱۱)
t	زمان ازن زنی یا واکنش		k_H	
T	دما			فهرست علائم
w_H	جزء جرمی هولوسلولز در خمیر	ch.		بار ازن
w_L	جزء جرمی لیگنین در خمیر	C		درصد خشکی خمیر
w_{H_0}	جزء جرمی اولیه هولوسلولز در خمیر	C_{O_3g}		غلظت ازن در توده گاز
w_{L_0}	جزء جرمی اولیه لیگنین در خمیر	C_{O_3i}		غلظت ازن گازی شکل در فصل مشترک گاز-مایع
$[\text{O}_3]$	غلظت ازن محلول در فصل مشترک مایع-جامد	C_{O_3in}		غلظت ازن در گاز ورودی به راکتور
$[\text{O}_3]_i$	غلظت ازن محلول در فصل مشترک گاز-مایع	H		ثابت قانون هنری
$[\text{OH}^-]$	غلظت یون هیدروکسید	IK		عدد کاپا
$(-r_H)$	سرعت واکنش ازن-هولوسلولز	k		ثابت سرعت واکنش
$(-r_L)$	سرعت واکنش لیگنین زدایی	k_0		ضریب غلظت در ثابت سرعت واکنش
		k_H		ثابت سرعت ظاهری واکنش ازن-هولوسلولز
		k_L		ثابت سرعت ظاهری واکنش لیگنین زدایی
		m		وزن خمیر مرطوب
		n		توان غلظت در ثابت سرعت واکنش
		pH		اسیدیته خمیر

تاریخ دریافت: ۱۰/۱۲/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۲/۳/۲۰

مراجع

- [1] Liebergott, N., Lierop, B. V. and Skothos, A., A Survey of The Use of Ozone in Bleaching Pulps, Part 1, *Tappi Journal*, **75**, 145(1992).
- [2] Axegard, P., Moldenius, S. and Olm, L., Basic Chemical Kinetic Equations are Useful for An Understanding of Pulping Process, *Sevensk Papperstiding*, **5**, 131(1979).
- [3] Lindholm, C. A., Effect of Pulp Consistency and pH in Ozone Bleaching, Part 3. Bleaching of Oxygen-Delignified Kraft Pulp, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **3**, 44(1988).
- [4] Abdul-Karim, L. A., Rab, A., Polyanszkey, E. and Rusznak, I., Kinetics of Delignification in Kraft Pulping of Wheat Straw and Hemp, *Tappi Journal*, **78**, 161(1995).
- [5] Mbachu, R. A. D. and Manley, R. St. J., Degradation of Lignin by Ozone. III. The Rate of Carbohydrate Matrix During The Degradation of Spruce Protolignin by Ozone, *Journal of polymer science, Polymer Chemistry Edition*, **19**, 2079(1981).
- [6] Godsay, M. P. and Pearce, E. M., Physicochemical Properties of Cellulose Oxidized by Ozone, *AIChE Symposium series*, **81**, 9(1985).

- [7] Fischer, K. and Schmidt, I., Kinetics of Cellulose and Lignin Degradation During The Acid Bisulfate Process and The Possibilities for Cooking Control, *Tappi Journal*, **74**, 181(1991).
- [8] Vanchinathan, S. and Krishnagopalan, G. A., Kraft Delignification Kinetics Based on Liquor Analysis, *Tappi Journal*, **78**, 127(1995).
- [9] Su, W. and Hsieh, J., Effect of Lignin Content on Ozone Bleaching at Medium Consistency, *Tappi Journal*, **78** 111(1995).
- [10] Meng, M. X. and Hsieh, J. S., Flow Up of The Acid Change in Ozone Bleaching: Process Optimization by Acid Control, *Advances in Pulp and Papermaking*, **91**, 60 (1995).
- [11] Byrd, Jr. M. V., Gratzl, J. S. and Singh, R. P., Delignification and Bleaching of Chemical Pulps with Ozone: A Literature Review, *Tappi Journal*, **75**, 207(1992).
- [12] Pan, G. Y., Chen, G. L., Chang, H. M. and Gratzl, J. S., Studies on Ozone Bleaching I. The Effect of pH, Temperature, Buffer Systems and Heavy Metal-Ions on Stability of Ozone in Aqueous Solution, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **4**, 367(1984).

۵۵