การฟอกเยื่อกระดาษด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จิระศักดิ์ ชัยสนิท

ในปัจจุบันความต้องการในการลดปัญหาด้านมลภาวะของน้ำทิ้ง ที่ถูกปล่อยออกจากโรงงานในส่วนผลิตของภาคอุตสาหกรรมต่างๆ มีมากขึ้น ความตระหนักต่อผลเสียที่เกิดขึ้นกับแม่น้ำลำคลองได้เป็นปัจจัยผลักดันให้หน่วยราชการและเอกชนร่วมมือกันเพื่อขจัดสาเหตุที่เป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ในส่วนของอุตสาหกรรมการผลิตเยื่อกระดาษ จึงได้มีความพยายามในการปรับเปลี่ยนกระบวนการฟอกเยื่อ (bleaching process) เพื่อให้มีศักยภาพในการลดสารเคมีที่เป็นพิษ ซึ่งเกิดขึ้นและปะปนอยู่ในน้ำทิ้งของโรงงาน อันเนื่องมาจากการที่ใช้สารคลอรีนฟอกเยื่อในปริมาณสูงโดยนำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) เข้ามาใช้ในขั้นตอนต่างๆ ของกระบวนการฟอกเยื่อ ในอุตสาหกรรมการผลิตเยื่อกระดาษ ซึ่งก่อให้เกิดผลดีดังนี้คือ

1. ช่วยลดปริมาณการใช้สารคลอรีนในกระบวนการฟอกเยื่อ ซึ่งเป็นการลดปริมาณสารพิษที่เกิดขึ้น

2. ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและลดการกลับสี (brightness reversion) ของเยื่อกระดาษได้ เมื่อนำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปใช้ในขั้นตอนต่างๆ ในกระบวนการฟอกเยื่อ เช่น

2.1 ใช้ในขั้นออกซิเจน (oxygen stage, O) ซึ่งในประเทศไทยได้มีการใช้ออกซิเจนเป็นขั้นตอนแรกของกระบวนการฟอกเยื่อกระดาษโดยมีจุดประสงค์หลักเพื่อลดปริมาณสารลิกนิน การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ช่วยเสริมในขั้นนี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ ในการลดปริมาณลิกนินในเยื่อได้ดีกว่าการใช้ออกซิเจนแต่เพียงอย่างเดียว ลักษณะการใช้ จะเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 0.2-0.5 ต่อน้ำหนักเยื่อแห้ง ขั้นตอนนี้ซึ่งมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ช่วยเสริมประสิทธิภาพการฟอก ใช้สัญลักษณ์เป็น Op

2.2 ใช้ในขั้นการสกัดด้วยด่าง (extraction stage, E) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 0.3-0.8 ต่อน้ำหนักเยื่อแห้งจะส่งผลทำให้เยื่อที่ได้จากขั้นนี้มีความขาวสว่างเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้โซเดียมเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ยังมีผลต่อการเพิ่มความคงทนในการกลับสีของกระดาษ และยังช่วยลดปริมาณลิกนินที่เหลือในเยื่อได้อย่างดีด้วย ขั้นตอนการสกัดด้วยด่าง ซึ่งใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ช่วยเสริมประสิทธิภาพการฟอก ใช้สัญลักษณ์เป็น Ep

2.3 ขั้นเปอร์ออกไซด์ (peroxide stage, P) การฟอกเยื่อในขั้นนี้นิยมใช้เป็นขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการฟอกเยื่อกระดาษ โดยมีปริมาณการใช้ประมาณร้อยละ 0.5-3.0 ต่อน้ำหนักเยื่อแห้ง ขึ้นอยู่กับความต้องการสมบัติทางด้านแสงของกระดาษ คือ ความขาวสว่าง (brightness) ข้อดีของการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในขั้นนี้คือ เยื่อที่ได้มีค่าการกลับสีต่ำกว่าการใช้สารประกอบคลอรีน เช่น โซเดียมไฮโปคลอไรด์เป็นสารฟอก แต่เมื่อเทียบประสิทธิภาพในการเพิ่มค่าความขาวสว่าง การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะได้เยื่อที่มีค่าความขาวสว่างต่ำกว่าที่ระดับปริมาณการใช้เท่ากัน

ข้อมูลพื้นฐานของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

สารละลายของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะมีสภาพความเป็นกรดอ่อน (pH 2.0) ซึ่งในสภาพนี้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะมีเสถียรภาพอยู่ได้ ค่าคงที่ในการแตกตัวเท่ากับ $2x10^{-12}$ ที่อุณหภูมิห้อง และเท่ากับ $2x10^{-11}$ ที่อุณหภูมิ 80 °ซ (อุณภูมิห้องถึงอุณหภูมิที่ 80 °ซ เป็นช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการฟอกเยื่อกระดาษด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการฟอกเยื่อกระดาษ) ค่า redox potential เท่ากับ -0.2 โวลต์ ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 10-11

สูตรโครงสร้างของไฮโดรเจนเปอร์-ออกไซด์คือ H_2O_2 สารละลายของไฮโดรเจน-เปอร์ออกไซด์ที่มีวางจำหน่ายในท้องตลาดมีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 50 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายวัตถุประสงค์เช่น ใช้ผสมเป็นน้ำยาล้างแผล ใช้ในขั้นตอนการลอกแป้งและฟอกขาวในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นต้น

การเปรียบเทียบค่าแสดงความสามารถเป็นตัวออกซิไดส์ในรูปของแอกทีฟคลอรีน (active chlorine) และแอกทีฟออกซิเจน (active oxygen) ระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับสารอื่นๆ ที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ ดังแสดงในตาราง

Oxidant, 1 kg	Active Chlorine, kg	Active Oxygen, kg
$NaClO$	0.93	0.21
$NaClO_2$	1.57	0.35
ClO_2	2.63	0.59
Na_2O_2	0.91	0.20
H_2O_2	2.09	0.47
$KMnO_4$	1.11	0.25

ที่มา : Sven A. Rydholm "Preparation of Bleached Plup"

จากข้อมูลดังกล่าวพบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีความสามารถเป็นตัวออกซิไดส์ในรูปของแอกทีฟคลอรีนและแอกทีฟออกซิเจนสูงกว่าสารประกอบอื่นๆ หลายชนิด ยกเว้นคลอรีนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการฟอกเยื่อกระดาษโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารฟอก (bleaching agent) เยื่อกระดาษทำในสภาพด่าง (alkalinity) มีค่าความเป็นกรด-ด่างในช่วง 10.5-11 โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์ และเป็นสารฟอกในเวลาเดียวกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เติมลงในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะทำให้เกิดเปอร์ไฮดรอกซิลไอออน (perhydroxylion, OOH^-) ซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันมาก สมดุลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์ไฮดรอกซิลไอออนในสภาวะที่เป็นด่าง (alkali condition) แสดงในสมการที่ 1

$$H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons OOH^- + H_2O \qquad (1)$$

ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 10.5 จะมีเปอร์ไฮดรอกซิลไอออนอยู่มากกว่าร้อยละ 90 และเมื่อเพิ่มความเป็นกรด-ด่างสูงขึ้นมากกว่านี้ จะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาไปทางด้านขวาเพิ่มมากขึ้น (OOH^- มากขึ้น) แต่เมื่อเพิ่มความเป็นกรด-ด่างสูงมากเกินไป (มากกว่า 11.5) จะทำให้เกิดการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กลายเป็นน้ำและออกซิเจน ดังสมการที่ 2

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,O_2 \qquad (2)$$

ในการสลายตัวจะเกิดเป็นตัวกลาง radical ซึ่งจะว่องไว ต่อปฏิกิริยามากตามสมการที่ (3) และ (4)

$$H_2O_2 + OOH^- \longrightarrow HO + O_2^- + H_2O \qquad (3)$$

$$H_2O_2 + OOH^- \longrightarrow HO^- + O_2 + H_2O \qquad (4)$$

ปฏิกิริยาในการฟอกเยื่อกระดาษเกิดขึ้นโดยเปอร์ไฮดรอกซิลไอออนทำปฏิกิริยากับลิกนินที่มีอยู่ในเส้นใย ซึ่งจะทำให้บางส่วนของหน่วยฟีนิลโพรเพน (phenyl propane unit) แตกออก ปฏิกิริยานี้เป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของลิกนินทำให้ค่าการสะท้อนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (visible light) เพิ่มมากขึ้น

สภาวะที่ใช้ในการฟอกเยื่อกระดาษ

การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารฟอกในขั้นเปอร์ออกไซด์ ต้องใช้โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) แมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4$) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ รวมอยู่ด้วยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการฟอกโดยสารแต่ละตัวมีหน้าที่ดังนี้

โซเดียมซิลิเกตทำหน้าที่เป็นตัวทำให้เกิดความเสถียร (stabilizing agent) ช่วยให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ตัวไม่สลายตัวง่าย และช่วยป้องกันผลของตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะซึ่งมีปริมาณเล็กน้อยในไม้ และผลิตภัณฑ์จากพืชเส้นใย และในน้ำ รวมทั้งโลหะจากเครื่องมือต่างๆ ที่ใช้ในการฟอกเช่น เหล็ก ทองแดง นิกเกิล และแมงกานีส นอกจากนี้โซเดียมซิลิเกตยังมีสมบัติเป็นตัวควบคุมความเป็นกรด-ด่างด้วย โดยจะให้โซเดียมไฮดรอกไซด์ออกมา

แมกนีเซียมซัลเฟต ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อยู่ในรูปอินแอกทีฟ (inactive form) ไม่เกิดปฏิกิริยากับโลหะต่างๆ และแมกนีเซียมไอออนยังเข้ารวมตัวกับโซเดียมซิลิเกต อยู่ในรูปของสารแขวนลอยของแมกนีเซียม-ซิลิเกต ซึ่งจะดูดซึมไอออนโลหะทรานซิชัน ดังนั้นจึงส่งผลต่อความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้ลดลง ถ้าน้ำที่ใช้ในโรงงานมีความกระด้างน้อยเกินไปอาจต้องเติมแมกนีเซียมซัลเฟตลงไปด้วย แต่ถ้าน้ำที่ใช้ในโรงงานมีความกระด้างมากเพียงพอ ก็ไม่จำเป็นต้องเติมแมกนีเซียมซัลเฟต

โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำหน้าที่ควบคุมความเป็นกรด-ด่าง และทำให้มีปริมาณเพียงพอเหมาะสมในระบบการฟอก

โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซิลิเกตที่ใช้ในกระบวนการฟอกเยื่อกระดาษจะแสดงอยู่ในสภาพด่างรวม (total alkalinity) และปริมาณที่ใช้จำเป็นต้องถูกกำหนดขึ้นอย่างชัดเจน เช่น

- โซเดียมซิลิเกต ร้อยละ 1.5-3 ต่อน้ำหนักเยื่อแห้ง
- แมกนีเซียมซัลเฟต ร้อยละ 0.05-0.5 ต่อน้ำหนักเยื่อแห้ง
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ ใช้ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง ของน้ำเยื่อ

เมื่อการฟอกสิ้นสุดลง ควรมีปริมาณด่างเหลืออยู่ในระบบการฟอกประมาณร้อยละ 10 เมื่อเทียบกับปริมาณด่างรวมที่ใส่ลงไปก่อนฟอก เพื่อให้ส่วนผสมของปริมาณด่างรวมและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระบบการฟอกสมดุลกัน ถ้าปริมาณด่างรวมถูกใช้หมดไปในขณะทำการฟอกเยื่อ จะทำให้ปริมาณของไฮดรอกซิลไอออน (hydroxyl ion, OH^-) มีไม่เพียงพอต่อการฟอก และถ้าปริมาณของ

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีน้อยเกินไปในขณะที่ปริมาณด่างรวมยังเหลืออยู่มากจะทำให้ความขาวสว่างของเยื่อลดลงได้

การควบคุมการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเกิดจากโลหะหนัก

มีโลหะหลายชนิดเช่น เหล็ก แมงกานีส ทองแดง และตะกั่ว ที่แม้ว่าจะมีปริมาณเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัว กลายเป็นน้ำและออกซิเจน ดังนั้นถ้ามีโลหะเหล่านี้อยู่ในระบบการฟอก จะทำให้สิ้นเปลืองไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่าที่ควรจะเป็น ปฏิกิริยาที่โลหะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวอยู่ในรูปของ free radical ดังสมการที่ (5)-(8)

$$H_2O_2 + M \longrightarrow HO^{\cdot} + OH^{-} + M^{+} \quad (5)$$

$$H_2O_2 + HO^{\cdot} \longrightarrow HOO^{\cdot} + H_2O \quad (6)$$

$$HOO^{\cdot} + M^{+} \longrightarrow O_2 + H^{+} + M \quad (7)$$

$$HOO^{\cdot} + H_2O \longrightarrow O_2^{-} + H_3O^{+} \quad (8)$$

โลหะหนักทำหน้าที่เป็นตัวเร่งให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็ว สามารถเรียงลำดับความแรงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $Mn^{2+} >> Cu^{2+} > Fe^{2+}$ เมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 10.8

การควบคุมไม่ให้โลหะหนักเหล่านี้เกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำได้โดยการใช้สารที่สามารถรวมตัวกับโลหะหนักได้ ซึ่งเป็นสารคีเลติง (chelating agent) ประเภท polydendate ligands เช่น เกลือ เพนตะโซเดียมไดเอทิลีนไตรแอมีนเพนตะอะซิติกแอซิด (pentasodium salt of diethylenetriamine penta acetic acid, DTPA) ที่จำหน่ายในท้องตลาดเป็นแบบร้อยละ 40 ของเกลือที่ละลายในน้ำ ปฏิกิริยาระหว่างโลหะหนัก (M) ที่มีประจุ +n กับสารคีเลติง (Q) ที่มีประจุ -r เขียนได้เป็น

$$M^{+n} + Q^{-r} \longrightarrow MQ^{n-r}$$

การใช้ DTPA ประมาณร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักเยื่อแห้ง สามารถกระทำได้โดยตรง 2 วิธี

วิธีที่ 1 ผสมกับเยื่อก่อนการฟอกด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

วิธีที่ 2 เติมลงในเยื่อระหว่างการล้างเยื่อผ่านตะแกรง (screening-cleaning)

จากที่กล่าวมาข้างต้นสรุปได้ว่า การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ฟอกเยื่อกระดาษก่อให้เกิดผลดี ทั้งในเรื่องการลดปริมาณสารพิษที่เกิดจากการใช้คลอรีน การเพิ่มประสิทธิภาพการฟอก และลดการกลับสีของเยื่อกระดาษ ปัจจุบันกรมวิทยาศาสตร์บริการมีผลงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ฟอกเยื่อกระดาษอยู่หลายเรื่อง ผู้สนใจติดต่อขอรายละเอียดเพิ่มเติมได้ที่ กลุ่มวิจัยและพัฒนา 3 กองการวิจัย กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารอ้างอิง

Casey, James P. Pulp and paper : chemistry and chemical technology. vol. I. 2nd rev. and enl. ed., New York : Interscience Publishers, 1960. p. 535-545.

Colodette, J.L., Rothenberg, S. and Dence, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part II : Hydrogen peroxide stability in the presence of sodium silicate. Journal of Pulp and Papar Science. January, 1989, vol. 15, p. 3-10.

———. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part III : Hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combinations of stabilizers. Journal of Pulp and Paper Science. March, 1989, vol. 15, p.. 45-50.

Colodette, J.L and Dence C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part IV : The Effect of Transition metals in Norway spruce TMP on hydrogen peroxide stability. Journal of Pulp and Paper Science. May, 1989, vol. 15, p. 79-83.

Patrick, Ken L. Bleaching technology for chemical and mechanical pulps. San Francisco : Miller Freeman, 1991, p. 83-91.