

## تولید یون پراکسید به روش الکتروشیمیایی در محلول شستشوی کالای سلولزی

مریم شرزه<sup>۱\*</sup> - جواد صراف<sup>۲</sup>  
امیر رضا چوپانی<sup>۳</sup> - سعیده جوادپور<sup>۴</sup>

۱. مربی و عضو هیات علمی دانشکده نساجی، دانشگاه یزد
۲. استادیار و عضو هیات علمی دانشکده نساجی، دانشگاه یزد
۳. کارشناس مهندسی نساجی، فارغ التحصیل از دانشکده نساجی دانشگاه یزد
۴. کارشناس مهندسی نساجی، فارغ التحصیل از دانشکده نساجی دانشگاه یزد

### چکیده:

در این تحقیق تولید یون پراکسید در محلول قلیایی شستشو چهت انجام عملیات پخت و سفید گری کالای پنبه ای بطور همزمان مدنظر می باشد. تولید هیدروژن پراکسید به روش الکترولیز با طراحی سل مربوطه انجام گرفت، اساس این روش احیاء کاتدی اکسیژن در محیط سه فازی گاز، الکترود و محلول الکترولیت می باشد. در میزان تولید آب اکسیژنه، پارامتر هایی نظیر ولتاژ، غلظت الکترولیت، نوع دیافراگم و زمان عبور محلول موثر می باشند که در این مقوله به بررسی آنها پرداخته شده است.

### واژگان کلیدی: آب اکسیژنه، یون پراکسید، الکتروشیمیایی، سفید گری، محلول شستشو، پارچه پنبه ای

### مقدمه:

در حال حاضر در میان عوامل سفید گری، یون پراکسید هیدروژن جهت سفید گری کالای نساجی و خمیر چوب بیشترین استفاده را دارد، با مصرف مقدار کمی هیدروژن پراکسید در سفید گری پارچه، ضمن انجام تکمیل بهتر می توان به پایداری عمل بالاتری نیز دست یافت. پراکسید هیدروژن در سفید گری معمولاً به فرم محلول قلیایی پایدار با غلظت پایین حدود ۵-۲ درصد وزنی کالا بکار می رود و سفید گری آن بر پایه تخریب و بی رنگ کردن رنگ آنها طبیعی با عمل اکسیداسیون می باشد. بدین علت یون پراکسید (- HOO) عامل سفید گری محسوب می گردد.

از نظر تجاری پراکسید هیدروژن قابل دسترسی گران قیمت می باشد، با توجه به اینکه تنها این ماده را چند شرکت صنعتی بزرگ تولید می کنند برای انبارداری در غلظت های بالا تهیه شده و قبل از تخریب و تجزیه به مقصد منتقل می شود. امروزه نیاز است که تولید غلظتهاهای بالای پراکسید هیدروژن آمده در بازار با روشهای جدید جایگزین شوند که مستقیماً محلولهای رقیق پراکسید تولید و هزینه سفید گری کاهش یابد. در بین روشهای تولید آب اکسیژنه، احیای کاتدی اکسیژن چهت تهیه پراکسید هیدروژن در قرن نوزدهم شناخته شده بود که مطابق فرآیند مقابله انجام می گرفت.



---

\* مسؤول مکاتبات، پیام نگار: [sharzehee@yahoo.com](mailto:sharzehee@yahoo.com)

تاکنون تعداد زیادی مقاله برای طراحی فرآیند ساخت سل، طراحی الکترود و روشهای تولید ارائه گردیده است. بطور کلی زمینه اختراع این سل به واکنش الکتروشیمیایی یک مایع با یک گاز در محیط سل بر می گردد که سل حداقل دارای دو الکترود جدا شده با یک دیافراگم

تراوری مایع می باشد. در دهه گذشته طرح تولید هیدروژن پراکسید توسط شرکت شمیایی Dow بعنوان پیشگام در تولید محلول قلیابی هیدروژن پراکسید شامل هیدروکسید سدیم، جهت سفید گری خمیر چوب و کاغذ مورد بهره برداری قرار گرفت و با تولید معادل ۵/۰ تن در روز در ایالت آلبتا در کانادا و ۳/۵ تن در روز در ایالت اکلواها در امریکا به ثبت رسیده است.[1]

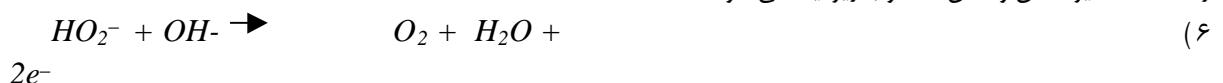
تولید آب اکسیژنه بیانگر احیاء کاتودیک اکسیژن در حضور محلول الکتروولیت قلیابی است، که این واکنش‌ها تنها در محیط سه فازی تماس بین گاز، محلول الکتروولیت و هدایت کننده الکتریکی امکان پذیر است. در تحقیقات انجام شده کنترل فشار هیدرولیک و ایجاد تعادل در عبور محلول الکتروولیت از بخش کاتد و آند، تعذیه اکسیژن لازم جهت واکنش بطور مداوم بسیار حائز اهمیت است. در قسمت کاتد، با انتخاب بستر مناسب با تخلخل کافی، عبور پیوسته گاز و محلول الکتروولیت از این بخش فراهم می‌شود. حضور اکسیژن در قسمت کاتدی نه تنها بر میزان راندمان تولید تاثیر گذار است بلکه از انفجارات احتمالی نیز جلوگیری بعمل می‌آورد. در حضور محلول قلیابی هیدروکسید فلزی، اکسیژن با آب واکنش داده و یون پر هیدروکسیل یا یون پر هیدروکسیل (آئیون هیدروژن پراکسید بوده و اسید بسیار ضعیف می‌باشد) تولید می‌شود. یونهای هیدروکسیل که در همان زمان تولید می‌شوند به آنولیت که در آنجا به اکسیژن اکسیده شده مهاجرت می‌نمایند. واکنش‌های انجام شده را می‌توان بصورت زیر خلاصه نمود.



در غیاب اکسیژن در کاتد نیمی از واکنش‌های صورت گرفته در سل به صورت زیر است:



دو مورد ذکر شده (۴) و (۵) را می‌توان به پرشدن کامل سل از محلول الکتروولیت و یا توقف جریان گاز از منبع تولیدی ارتباط داد. در غیاب حضور اکسیژن در کاتد، گاز هیدروژن شکل می‌گیرد، که خود می‌تواند با اکسیژن منبع تولیدی و با اکسیژن بخش تخلیه، مخلوط قابل اشتعال ایجاد کند.[3], [2]. در قسمت آند نیز امکان واکنش نامطلوب زیردیده می‌شود.



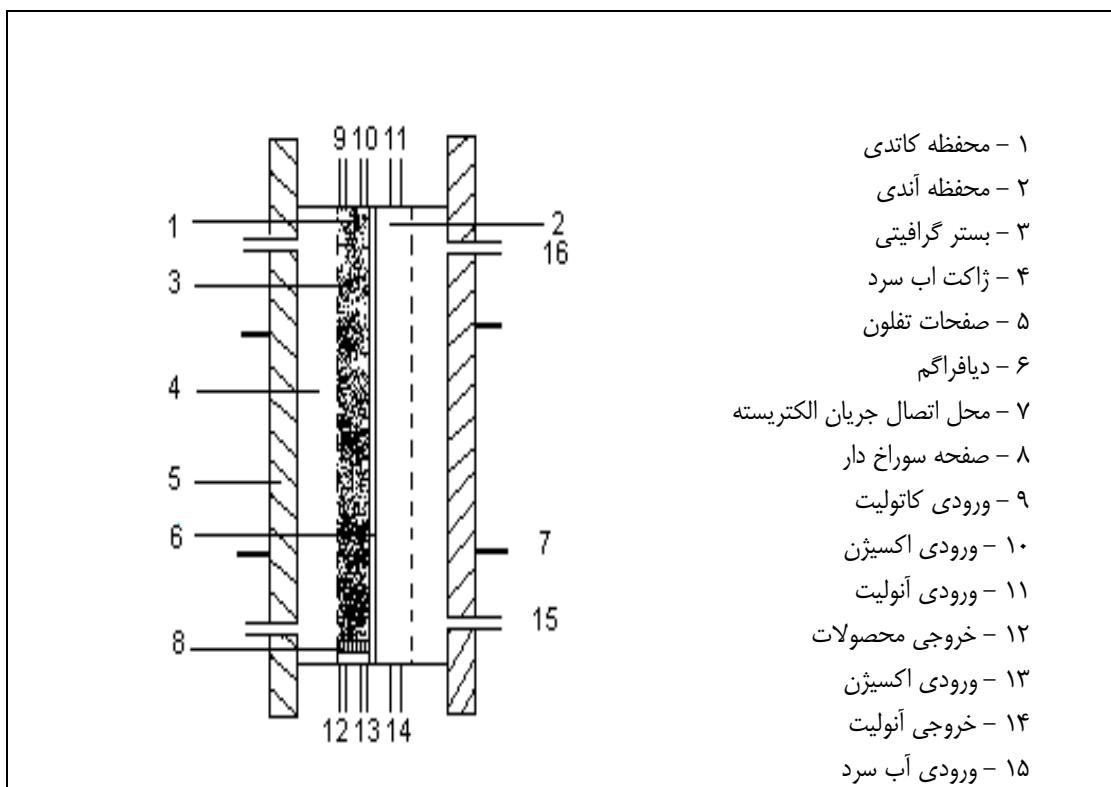
نزدیک به صد سال است که دانش دستیابی به آب اکسیژنه از طریق احیاء اکسیژن مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است هر چند که تولید تجاری این محصول به چندین پارامتر مرتبط می‌شود که پیچیدگی فرآیند احیاء الکتروشیمیایی اکسیژن را بیان می‌کند. از آن جمله می‌توان به نفوذ پذیری مواد الکترودی و عوامل موثر در طراحی سل اشاره نمود که همگی بر راندمان تولید تاثیر گذارند. تحقیقات انجام شده توسط برل بر انجام واکنش احیاء الکتروشیمیایی بر روی صفحه خلل و فرج دار آماده شده از کربن فعال انجام شده است. اکسیژن از یک طرف به صفحه وارد می‌شود و الکتروولیت از طرف دیگر، و واکنش روی سطح اتفاق می‌افتد. محلول قوی هیدروکسید پتانسیم به عنوان الکتروولیت و دیافراگم متخلف نیز جهت جداسازی محافظه کاتد و آند بکار گرفته شده بود. برل با کاتولیتی شامل محلول ۲۰٪ هیدروکسید پتانسیم و چگالی جریان سطحی برابر با  $0.35 \text{ Amp/Cm}^2$  توانست محلول های ۱۵٪ و ۱۲٪ پراکسید هیدروژن را تولید کند. به هر حال زمانی که از هیدروکسید سدیم به عنوان الکتروولیت استفاده شد نتایج حاصله ضعیف بود ضمن اینکه الکترودهای تهیه شده نیز به مرور تجزیه و تخریب می‌شدند.[5], [3], [2]

فعالیت‌های جدیدتر توسط گرانکارد[4] صورت پذیرفت، او از یک صفحه کربن متخلف به عنوان الکترود استفاده نمود و گاز اکسیژن از طرف پشت بر روی صفحه وارد می‌شد. این الکترود متخلف پخش کننده گاز نیاز به موازنۀ دقیقی از فشار اکسیژن و الکتروولیت داشت تا

منطقه واکنش دهی همچنان روی سطح صفحه متخلخل حفظ شود. سل طراحی شده قادر به تولید آب اکسیژن با غلظت ۰/۵٪ بود. کاتد گرانگارد ترکیبی از نوعی کربن فعال بود که تهیه آن بسیار گران بوده و در طول زمان فاسد و تخریب می شد. نوعی دیگر از سل گرانگارد که شامل یک محفظه آند و یک محفظه کاتد بود که بواسیله دیافراگم از هم جدا می شدند. این سل احتیاج به یک جریان الکتروولیت از آند به کاتد تحت یک هد هیدروستاتیک کوچک داشت تا از انجام واکنش پراکسید در آند جلوگیری به عمل آید و تعذیه دو طرفه الکتروولیت بر این اساس صورت گیرد. اشکالاتی نیز روی عملکرد سل مربوطه دیده شد که مورد تایید قرار نگرفت. [۵] در سل طراحی شده بواسیله آلومون بستر کاتدی از ذرات گرافیت تهیه شده و آند نیز به صورت ورقه نصب گردیده است. در واقع سیستم شامل عبور یک محلول الکتروولیت قلیایی و اکسیژن به طور همزمان می باشد، کاتد و آند نیز با یک دیواره حائل از هم جدا شده اند. جهت الکتروولیت قلیایی می توان از انواعی نظیر هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم و غیره استفاده نمود، به هر حال به علت ارزان و دسترس بودن، هیدروکسید سدیم ترجیح داده می شود. به عنوان مثال استفاده از هیدروکسید سدیم با غلظتی در محدوده ۶ - ۰/۰۱ مولار توصیه می شود. ترجیح‌آمی با استفاده از هیدروکسید سدیم در فشار بالای اتمسفری اکسیژن، به عنوان مثال در ۳۰ - ۰/۰۲ اتمسفر عمل کند، در این فشار بالا به همراه جریان متلاطم گاز و الکتروولیت از میان بستر کاتدی، امکان استفاده از چگالی های جریان بالا فراهم می شود، اکسیژن مورد نیاز می تواند از اکسیژن خالص تجاری (۹۹/۵٪ خلوص) و یا سایر گازهای شامل اکسیژن نظیر هوا تامین شود، استفاده از اکسیژن خالص بیشتر توصیه شده است. درجه حرارت عملیات در محدوده ۸۰ - ۰/۰۰۵ سانتیمتر در حدود ۰/۰۰۵ سانتیمتر تهیه شده است. دو عایق الکتریکی حرارتی از جنس تفلون به ضخامت ۱۵ میلیمتر دیواره ژاکت آب سرد را جهت سل فراهم می سازند. [۶]

### تجربیات:

در ابتدا سل مربوطه با استفاده از مدل طراحی شده بواسیله آلومون تهیه گردید. نمایی از سل طراحی شده در شکل ۱ آورده شده است. برای تهیه سل از ورقه استنلس استیل با ضخامت ۱/۵ با ابعاد  $450 \times 50$  میلیمتر استفاده شده است که بعنوان ورقه های کاتد و آند در سل قرار دارند. این دو محفظه با دیواره جدا کننده منسوج بی بافت از جنس پلی پروپیلن به ضخامت ۵ میلیمتر تحت عنوان دیافراگم از یکدیگر جدا شده اند. در قسمت کاتد، بستری از گرانول گرافیت با قطری در حدود ۰/۵ - ۰/۰۰۵ سانتیمتر تهیه شده است. دو عایق الکتریکی حرارتی از جنس تفلون به ضخامت ۱۵ میلیمتر دیواره ژاکت آب سرد را جهت سل فراهم می سازند.



شکل ۱ - نمایی از سل طراحی شده

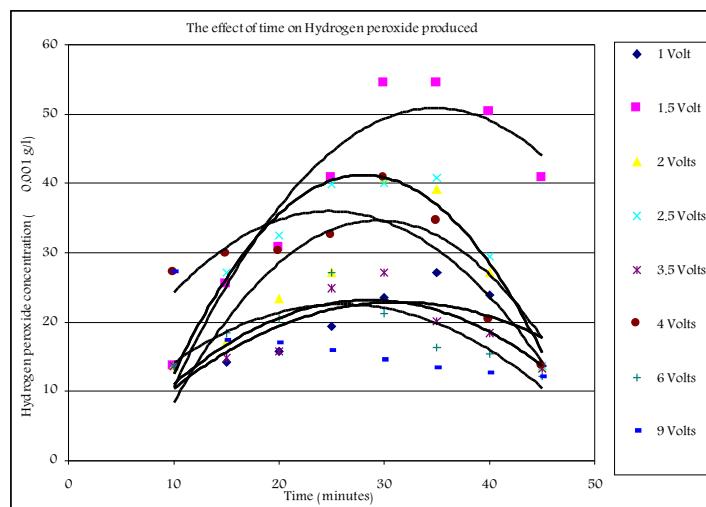
لوله های استنلس استیل جهت ورودی ها و خروجی های اکسیژن و مواد الکتروولیت و محصولات واکنش مورد استفاده قرار گرفته اند، اضافه می شود که هزینه طراحی و ساخت دستگاه مورد استفاده بالغ بر ۲۵۰۰۰۰ ریال می باشد.

کپسول اکسیژن قابل تنظیم از فشار صفر تا ۱۶ بار با خلوص ۹۹/۵٪، همراه با منع تعذیه برق ۴۰ ولت جریان DC جهت اتصال به پیل الکتروشیمیابی، از دیگر تجهیزات مورد استفاده اند.

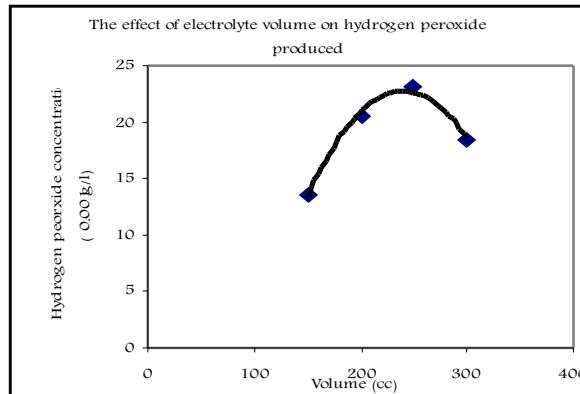
مواد مورد استفاده در انجام آزمایش عبارتند از: هیدروکسید سدیم جامد برای تهیه محلول الکتروولیت، پایدار کننده سیلیکات، اسید سولفوریک جهت انجام واکنش تیتراسیون، هیدروکسید پتاسیم، پرمونگنات پتاسیم برای تهیه محلول تیتراسیون.

ارزیابی میزان آب اکسیژنه تولیدی با استفاده از محلول پرمونگنات پتاسیم با غلظت ۰/۱ و ۰/۰۱ نرمال انجام شد. برای انجام این عمل ۲۵ سی سی از محلول را با ۵ سی سی اسید سولفوریک ۲۰٪ مخلوط کرده و عمل تیتراسیون تا نقطه صورتی شدن محلول انجام می گیرد.

در آزمایشات انجام گرفته بررسی پارامتر های موثر بر تولید آب اکسیژنه مد نظر بوده است. بررسی اثر ولتاژ با تغییر آن در محدوده ۱ - ۹ ولت انجام گرفته است که بدین ترتیب ولتاژ بهینه انتخاب شد، در ادامه همزمان با سنجش اثر ولتاژ هر دقیقه یکبار محلول سل را برای ارزیابی میزان آب اکسیژنه تولیدی بررسی نموده و زمان بهینه ۳۰ دقیقه جهت انجام عملیات بصورت بچ مورد تایید قرار گرفت. (شکل ۲)



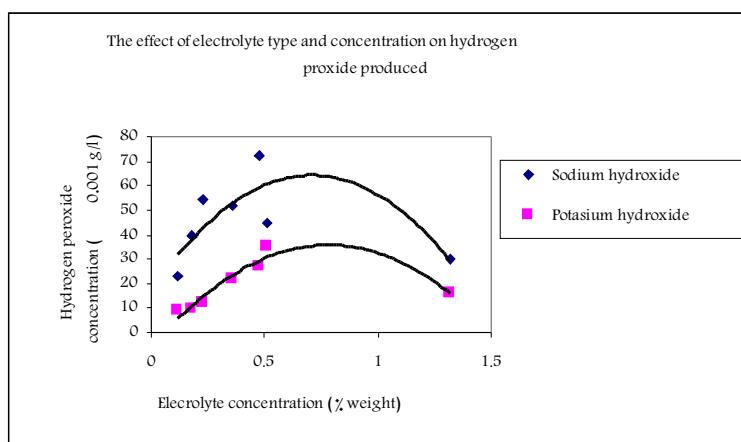
حجم محلول الکتروولیت در میزان آب اکسیژنه تاثیر بسزایی دارد بطوریکه افزایش بیش از حد آن موجب کاهش گاز موجود در محیط الکترود و کاهش تولید آب اکسیژنه می شود و کاهش بیش از حد آن موجب کمبود الکتروولیت موجود در محیط و انجام واکنشها به صورت ناقص خواهد شد. در این آزمایش در ولتاژ بهینه بدست آمده حجم های مختلف محلول الکتروولیت و میزان آب اکسیژنه تولیدی مورد بررسی قرار گرفت. (شکل ۳)



شکل ۳ - بررسی اثر حجم الکتروولیت مصرفی بر میزان هیدروژن پراکسید تولیدی

غلظت الکتروولیت و آنولیت در میزان آب اکسیژنه تولیدی بسیار حائز اهمیت است. غلظت بالای الکتروولیت موجب تجزیه پراکسید موجود شده و کارایی آن را پایین می آورد. در این راستا با چند برابر کردن غلظت کاتولیت و آنولیت آزمایشات مربوطه را انجام داده و غلظت مطلوب ارزیابی گردید. با تعویض نوع قلیابی مصرفی، و استفاده از هیدروکسید پتاسیم میزان آب اکسیژنه تولیدی تحت شرایط بهینه آزمایش مورد مقایسه قرار گرفت.

در مطالعات صورت گرفته، نوع دیافراگم بکار رفته نیز به نوبه خود بر میزان محصول تولیدی موثر می باشد لذا با باز کردن سل و تعویض دیافراگم پلی پروپیلن با لایه های بی بافت پلی استر با همان ضخامت (۵ میلیمتر)، میزان آب اکسیژنه تولیدی بررسی گردید. اطلاعات حاصله در جدول ۱ آورده شده است.



به منظور مشهود شدن بیشتر نتایج، عملیات سفید گری را نیز با شرایط بهینه غلظتهای حاصله بر روی پارچه پنبه ای آهار زدایی شده انجام داده،  $R/L$  حمام با نسبت ۱:۵۰ در نظر گرفته شد. این عملیات به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش انجام گرفت و درجه سفیدی نمونه ها با استفاده از دستگاه کالریمتر با استفاده از معادله CIE 82 تعیین و با نمونه استاندارد مقایسه گردید. بهترین درجه سفیدی در غلظت ۸۵/۴۸ میلی گرم آب اکسیژنه، به میزان ۳۳/۰۲ مشاهده شد.

جدول ۱ - بررسی جنس دیافراگم در میزان تولید آب اکسیژنه

| دیافراگم پلی پروپیلن |         |            | دیافراگم پلی پروپیلن |         |        |  |
|----------------------|---------|------------|----------------------|---------|--------|--|
| آنولیت               | کاتولیت | متوسط غلظت | آب mgr/l             | اکسیژنه | تولیدی |  |
| ۰/۸                  | ۰/۶     | ۰/۴        | ۰/۸                  | ۰/۶     | ۰/۴    |  |
| ۰/۱۶                 | ۰/۱۲    | ۰/۸        | ۰/۱۶                 | ۰/۱۲    | ۰/۰۸   |  |
| ۰/۴۸                 | ۰/۳۶    | ۰/۲۴       | ۰/۴۸                 | ۰/۳۶    | ۰/۲۴   |  |
| ۹۲/۴۸                | ۷۶/۱۶   | ۶۵/۲۸      | ۷۲/۰۸                | ۵۸/۶۸   | ۵۴/۴   |  |

### بحث و نتیجه گیری

از اطلاعات حاصله چنین اقتباس می گردد که میزان آب اکسیژنه تولیدی در یک زمان مشخص بالاترین مقدار را نشان می دهد. در بررسی صورت گرفته زمان بعد از ۲۵ تا ۳۰ دقیقه مناسب می باشد. می توان چنین نتیجه گیری نمود که در زمانهای کوتاه عمل الکتروولیز

محلول قلیایی کامل نشده است و لذا غلظت محصول تولیدی پایین است، ولی با گذشت زمان به حداکثر میزان خودر رسیده و چنانچه مدت زمان اقامت محلول پراکسید هیدروژن در سل افزایش یابد، در حضور قلیایی به تدریج تجزیه شده و غلظت آن کاهش می یابد. ولتاژ بھینه نیز ۱/۵ ولت انتخاب گردید، زیرا در ولتاژهای بالا میزان آب اکسیژنه تولیدی کاهش یافته است. در واقع یونهای  $HO_2^-$  تحت واکنش احیاء قرار گرفته و گاز اکسیژن مستقیماً به  $OH^-$  احیاء می شود.

میزان حجم الکتروولیت مصرفی نیز با طی روند صعودی در ادامه سیر نزولی داشته است، لذا حجم مناسب ۲۵۰ سی سی انتخاب گردید. حجم کم آن در سل با کاهش تماس اکسیژن با محلول الکتروولیت همراه است و راندمان تولید پایین خواهد بود، در مقابل با افزایش حجم الکتروولیت، حلالیت گاز اکسیژن در سل افزایش یافته و حضور آن در واکنشها را کاهش داده در نتیجه یون پراکسید کمتر تولید شده است. انتظار می رود که غلظت بالایی از هیدروکسید سدیم با افزایش قابلیت هدایت الکتروولیت، غلظت بالاتری از  $H_2O_2$  را تولید کند، لیکن با افزایش بیش از حد غلظت محلول قلیایی، پراکسید تولید شده تحت قلیایی بالا، در معرض تجزیه و از بین رفتن در آند می باشد و واکنش زیر اتفاق می افتد.



در تعویض نوع قلیایی مصرفی چنین دیده شده است که هیدروکسید پتاسیم احتمالاً مزیتی بر سود نداشته و با توجه به دسترسی آسان و قیمت ارزان و کاربرد آن در عملیات پخت کالای پنبه ای، استفاده از آن بهتر می باشد.

به نظر می رسد که نوع دیافراگم تاثیر قابل ملاحظه ای بر میزان تولید محصول دارد. دیافراگم پلی استر به دلیل چند لایه بودن، در روند الکتروولیز تاثیر مثبت داشته، بعبارت دیگر کنترل بیشتر بر عبور محلول الکتروولیت و یونها صورت گرفته است. ( دیافراگم پلی استر از کنار هم قرار دادن لایه های بی بافت با خصامت ۱ میلیمتر تهیه گردیده است.) آنچه که می باشد مورد توجه قرار گیرد، مقاوم بودن دیافراگم در حضور محلول الکتروولیت آن هم به مدت طولانی می باشد، پلی استر در حضور قلیایی امکان هیدرولیز و تجزیه شدن دارد لذا لایه پلی پروپیلن ترجیح داده می شود.

با توجه به بررسی های صورت گرفته و نتایج حاصله می توان بھینه ترین شرایط سل مربوطه با دیافراگم پلی پروپیلن را در ولتاژ ۲ - ۱/۵ ولت، متوسط غلظت ۰/۴۸ درصد وزنی محلول هیدروکسید سدیم در حضور پایدار کننده، به مدت ۳۰ دقیقه تحت فشار نیم بار انتخاب نمود. محصول بدست آمده گرچه غلظت پایینی از یون پراکسید هیدروژن را دارا است اما حضور قلیایی در آن می تواند محصول را به عنوان محلول شستشوی همزمان با سفید گری اولیه در صنایع تکمیل کالای نساجی قابل استفاده سازد، می توان درجه سفیدی مورد نیاز را مشاهده نمود. در واقع با کاهش مصرف هزینه خرید، حمل و نقل و اینبارداری آب اکسیژنه می توان با محصول تولیدی از سل الکترو شیمیایی عملیات پخت و سفید گری را بطور همزمان بر روی کالای پنبه ای انجام داد.

#### مراجع:

- 1 - Vetrovee, U.S.Pat.No. 6,004,449 (1999)
- 2 - Chiang, U.S. Pat.No. 4,693,794 (1987)
- 3 - C.L. Chong, P.M.Cha,"Bleaching Cotton Based on Electrolytic Production of Hydrogen Peroxide", American Dyestuff Reporter, April 1998
- 4 - Grangaard, U.S.Pat. No. 3,459,662 (1976)
- 5 - Grangaard, U.S.Pat. No. 3,592,749 (1976)
- 6 - Oloman et al. U.S.Pat.No. 3,969,201 (1976)

