

STORAGE OF HYDROGEN PEROXIDE BLEACHED MECHANICAL PULP; REDUCTION IN REFLECTANCE OVER THE VISIBLE SPECTRUM

Sofia Enberg

FSCN – Fibre Science and Communication Network, Department of Natural Sciences, Engineering and Mathematics, Mid Sweden University, SE-851 70 Sundsvall, Sweden. ISSN 1652-893X, Mid Sweden University Doctoral Thesis 207; ISBN 978-91-87557-91-0

ABSTRACT

The objective of this thesis is to determine possible causes of the darkening of hydrogen peroxide bleached mechanical pulp over the visible spectrum and their relative contributions. It focuses on both process conditions and the composition of the pulp and the dilution water, including additions or losses of material along the process line from the bleach tower to the paper machine.

A mapping of the optical properties of the pulp along the process showed that the fine fraction of the pulp darkened more than the long fibre fraction. Simulation of retention times of different fractions showed that the main part of the fine material is retained in the paper within a few hours, a small part might circulate for considerably longer time and may therefore be strongly coloured.

Storage trials were mainly performed using a hydrogen peroxide bleached mechanical pulp intended for SC paper made of Norway spruce (*Picea abies*), sampled on one occasion and stored in a freezer. Unwashed or well-washed pulp was stored in distilled water or in different process waters. Some complementary trials were included, e.g. unbleached pulp.

Time and temperature were the process variables that gave the strongest darkening of the pulp, as expected, both in a clean and a more process-like system, whereas pH only had an effect in the presence of process waters; the highest brightness stability was seen at a pH around 5.5–6.0.

The darkening was due to an increase in the light absorption coefficient (k) beginning at short wavelengths, but after longer storage times the increase in k_{λ} also became noticeable at longer wavelengths. The colour (CIE L^* , a^* , b^*) of the pulp changed towards red and yellow, initially more towards red and then more towards yellow. These changes were clearly visible.

Washing of the bleached pulp made it less sensitive to storage; possibly due to the removal of extractives, lignin-like substances, metals and pulp fines. This washing had little effect before storage and the amount of material removed was small.

The pulp darkened more when stored in process waters compared to distilled water. Apart from fibres, most of the colour was associated with pulp fines or filler but some colour was also found in the dissolved and colloidal fractions. At an increased pulp consistency, the increase in k_{460} was smaller.

Storage in white water from the paper machine gave extensive discolouration with a shoulder in the absorption spectrum around 550–650 nm, which increased with time. The addition of ferric ions increased the light absorption coefficient during storage, but could not explain the increased absorption at 550–650 nm nor could it be the only cause of the darkening in the mill system. A cationic basic violet dye gave a shoulder in the absorption spectrum similar to that of the mill system, but the absorption of the dye did not increase during storage. Model calculations indicate, but do not prove, that ferric ions together with violet and red dyes could have played a major, but not exclusive role in the colour observed in the mill system after storage. The darkening not accounted for, at longer wavelengths and around 550–650 nm, is suggested to be related to fines and fillers including dissolved and colloidal substances associated with these particles.

A method to produce representative sheets for determination of optical properties of mechanical pulps was developed. The new method makes it possible to follow changes in light absorption and light scattering coefficients over the visible range of wavelengths. It is approximately six times faster than standard methods, reduces the risk of additional darkening of the sample and can be used with small pulp quantities.

The deviation from the expected linear behaviour of the light scattering coefficient, s , at wavelengths corresponding to strong light absorption has been studied using the Kubelka-Munk model and the angular resolved *DORT2002* radiative transfer solution method. The decrease in s could not be explained by errors introduced in the Kubelka-Munk modelling by anisotropic scattering.

Keywords: Colour, Dye, Iron, Kubelka-Munk, Light absorption coefficient, Light scattering coefficient, Mechanical pulp, Metal ions, Mill mapping, Optical modelling, Optical properties, Process conditions, Process waters, Pulp fractions, Pulp storage, Radiative transfer solution method, Sheet forming procedure, Simulation, Spectral data.

SAMMANDRAG

Detta arbete söker möjliga orsaker till mörkfärgning av väteperoxidblekt mekanisk massa i det synliga våglängdsområdet, och vilka som har störst inverkan. Både processbetingelser och massans och spädvattnets sammansättning har undersökts, inklusive material som tillförs eller tas bort längst processlinjen från blektorn till pappersmaskin.

En kartläggning av massans optiska egenskaper längs processlinjen visade att finmaterialet mörknar mer än långfiberfraktionen. Simulering av uppehållstider för olika fiberfraktioner visade att största delen av finmaterialet retenderas i pappret inom ett par timmar men en liten del kan tänkas cirkulera i systemet betydligt längre tid och därför vara kraftigt mörkfärgat.

Lagringsförsök har främst gjorts på en massa uttagen vid ett tillfälle och frysgrad, en väteperoxidblekt mekanisk massa avsedd för SC-papper, tillverkad av gran (*Picea abies*). Otvättad eller vältvättad massa har lagrats i destillerat vatten och olika processvatten. Några kompletterande försök har även gjorts med andra massor, t.ex. oblekt mekanisk massa.

Tid och temperatur var som väntat de processvariabler som påverkade mörkfärgningen mest, både i ett rent system och i ett mer processlikt system. pH hade effekt bara i processvatten, då jämförelsevis stor, den högsta ljusstabiliteten erhöles vid pH 5.5-6.0.

Mörkfärgningen orsakades av en ökning i ljusabsorptionskoefficient (k). Ökningen började vid korta våglängder men efter längre lagringstid så ökade k även vid längre våglängder. Lagringen kan också beskrivas som en färgförändring (CIE, L^* , a^* och b^*) av massan, i riktning mot rött och gult, först mer mot rött och sedan mer mot gult. Förändringen i färg var tydligt synlig.

Tvätt av blekt massa gjorde den betydligt mindre känslig för lagring, troligtvis på grund av att tvätten reducerar innehållet av extraktivämnen, ligninlikaämnen, järn och finmaterial. Tvätten hade bara liten effekt före lagring och mängden material som tvättades ut var liten.

Massan mörkfärgades mer när den lagrades i processvatten jämfört med i destillerat vatten. Bortsett från fibrer så var den största delen av färgen kopplad till fines och fyllmedel men viss färg fanns även i de lösta och kolloidala fraktionerna. En ökad massakoncentration gjorde att mörkfärgningen blev mindre.

Lagring i bakvatten från pappersmaskinen gav en tydlig mörkfärgning med en platå i absorptionsspektrum vid ca. 550-650 nm som blev starkare med tiden. Tillsatts av järnjoner, Fe (III), gjorde att ljusabsorptionskoefficienten ökade vid lagring, men gav ingen platå vid 550-650 nm. Fe(III) räcker heller inte för att vara den enda förklaringen till mörkfärgningen i fabrikkssystem. En katjonisk violett nyanseringsfärg gav en platå i absorptionsspektra liknande den som sågs i

fabrikssystemet, men dess absorption i det här området ökade inte med lagring. Modellberäkningar indikerar att järnjoner tillsammans med röd och violett nyanseringsfärg kan vara tillräckliga för att beskriva en stor del, dock inte allt, av den mörkfärgning som erhålls i fabrikssystem. Mörkfärgningen vid långa våglängder och i området 550-650 nm som inte täcks av modellen, föreslås kunna vara relaterad till finmaterial och/eller fyllmedel eller kolloidala substanser som är associerade med de här partiklarna.

En metod för att producera representativa ark för bestämning av optiska egenskaper har utvecklats. Den nya metoden gör det möjligt att följa ändringar i ljusabsorption och ljusspridning över det synliga våglängdsområdet. Metoden är ca. sex gånger snabbare än standardmetoder, den minskar risken för ytterligare mörkfärgning av provet och kan användas med små mängder av massa.

Det kända faktumet att ljusspridningskoefficienten, s , avviker från förväntad linjäritet vid våglängder där ljusabsorption är stark har undersökts genom Kubelka-Munk modellering och den vinkelupplösta *DORT2002* "radiative transfer" modellen. Nedgången i s kunde inte förklaras av fel i Kubelka-Munk modellen på grund av anisotrop ljusspridning.