

پتانسیل فرایند سودا-آنتراکینون پیش استخراج اسیدی شده در تولید آلفا- سلولز بسیار خالص

مصطفی نیکخواه دافچاهی^{۱*} و حسین رسالتی^۲

۱- نویسنده مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

پست الکترونیک: Nikkhah.Mostafa@Yahoo.Com

۲- استاد، گروه چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳

چکیده

این تحقیق با هدف ارزیابی پتانسیل فرایند سودا-آنتراکینون پیش استخراج اسیدی شده در راستای تولید آلفا- سلولز خالص از گونه صنوبر دلتوئیدس انجام شده است. برای نیل به این هدف از یک مایع پیش استخراج محتوای کاتالیزور اسیدی (۰/۰۶٪ اسید سولفوریک)، فرایند خمیرسازی سودا-آنتراکینون و یک سیستم رنگ‌بری عاری از کلر عنصری دارای توالی D₀ED₁ استفاده شد. نتایج این تحقیق حکایت از آن داشت که برای دستیابی به یک خمیر حل شونده بسیار خالص با مقدار آلفا- سلولز بیشتر از ۹۸٪ و درجه روشنی بالاتر از ۸۶٪، استفاده از حداقل مقدار فاکتور کاپای ۰/۴ ضروریست. علاوه بر این، با استفاده از روش مدرن لیگنین‌زدایی با اکسیژن، امکان دستیابی به یک کاهش ۴۰/۳ درصدی عدد کاپا در پیش از مرحله رنگ‌بری نهایی حاصل شد و عدد کاپا از ۱۴/۱ به ۸/۴ رسید. نتایج نشان داد که حصول یک خمیر حل شونده با خصوصیات نظیر آلفا- سلولز خالص، سطح درجه روشنی بالا و ویسکوزیته قابل قبول از طریق استفاده از فرایند سودا-آنتراکینون پیش استخراج اسیدی شده، لیگنین‌زدایی با اکسیژن و توالی رنگ‌بری D₀ED₁ از گونه صنوبر کاملاً میسر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: خمیر حل شونده، لیگنین‌زدایی با اکسیژن، صنوبر دلتوئیدس، رنگ‌بری، درجه روشنی.

مقدمه

سلولز ناخالصی محسوب شده و باید از چوب حذف گردند. امروزه علاوه بر فرایندهای رایجی همانند کرافت پیش استخراج شده و سولفیت اسیدی، روش‌های ابتکاری جدیدتری نیز از قبیل روش اتانول-آب، سولفیت قلیایی پیش استخراج شده، سودا اتیلن-دی آمین و فرمیک اسید برای تولید خمیر حل شونده در نشریات مختلف معرفی شده‌اند (Kordsachia et al. 2004; Sarwar Jahan et al. 2008). همی سلولزها را می‌توان به علت ساختار شاخه‌ای و درجه پلیمریزاسیون کمترشان در مقایسه با سلولز تا اندازه

خمیر حل شونده، خمیری است که دارای ویژگی‌هایی نظیر درجه خلوص بالا، مقدار آلفا- سلولز زیاد (۹۹٪-۹۰) و مقادیر کمی از همی سلولز (۴٪-۲)، لیگنین، مواد استخراجی و مواد معدنی می‌باشد (Köpcke et al. 2010). به طور معمول، این نوع خمیر به‌عنوان ماده اولیه در تولید مشتقات سلولزی مختلفی نظیر استات، سلوفان، اتیل سلولز و رایون استفاده می‌شود (Sixta et al. 2013). هنگام تهیه آلفا-سلولز، تمامی مواد تشکیل‌دهنده چوب به استثنای

زیادی با استفاده از یک مرحله پیش استخراج، پیش از مرحله خمیرسازی اصلی از چوب حذف نمود (Schild and Sixta 2011; Resalati et al. 2011). تخریب جزئی و حل شدن اندک لیگنین در طی مرحله پیش استخراج سبب دسترسی بیشتر الیاف سلولزی به مواد شیمیایی شده و در نتیجه استخراج لیگنین در مرحله خمیرسازی بعدی بهبود خواهد یافت. مقدار pH مورد نیاز برای جداسازی و استخراج همی سلولزها طی مرحله پیش استخراج توسط اسید استیک‌های شکل گرفته حاصل از جدا شدن گروه‌های استیل در دماهای زیاد تأمین می‌شود (Sarwar Jahan et al. 2008). از آن جایی که مایع نهایی پیش استخراج شده معمولاً محتوی موارد مختلفی همانند همی سلولز، لیگنین، اسید استیک و سایر ترکیبات قندی می‌باشد، این مایع همواره به‌عنوان منبعی ارزشمند برای تولید محصولات شیمیایی جانبی از چوب نظیر اتانول، فورفورال و غیره مد نظر قرار می‌گیرد (Asadollahzade et Saeed et al. 2012).

آنتراکینون یک اکسید کننده بوده که عموماً در خمیرسازی شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از این ماده باعث ثبات بیشتر کربوهیدرات‌ها در هنگام لیگنین‌زدایی شده و منجر به دستیابی به بازده بیشتر می‌شود (Borrega et al. 2012). در تولید بعضی از مشتقات سلولزی نظیر ویسکوز و کربوکسی متیل سلولز، کیفیت خمیر حل شونده بسیار حائز اهمیت می‌باشد. نوع چوب مورد استفاده، نوع فرایند و مواد افزودنی کاربردی مهمترین فاکتورهای مؤثر بر کیفیت خمیر می‌باشند. به‌عنوان مثال، خمیرهای حاصل شده از چوب‌های مختلف دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت دارای کیفیت متفاوتی می‌باشند (Fakhrian, 2014). در ارزیابی کیفیت این خمیر، واکنش‌پذیری مهمترین فاکتور مورد بررسی می‌باشد. در حقیقت، واکنش‌پذیری خمیر حل شونده معیاری برای سنجش فرایندپذیری آن می‌باشد (Sixta 2006). در این تحقیق پتانسیل دی اکسید کلر تحت عنوان ماده رنگ‌بر برای دستیابی سطوح بالاتر درجه روشنی و مقادیر کمتر افت ویسکوزیته ارزیابی شد. دی اکسید کلر به علت دارا بودن

خصوصیت حمله‌گزینشی به گروه‌های فنولی لیگنین در هنگام عمل رنگ‌بری، می‌تواند کیفیت بهتری را در مقایسه با عوامل رنگ‌بر سنتی نظیر هیپوکلریت سدیم نتیجه دهد (Svenson et al. 2006). علاوه بر این، کاربرد کلر عنصری در سیستم‌های رنگ‌بری سنتی، منجر به تولید شدن ترکیبات سمی و خطرناک شامل AOX، دیوکسین‌ها و فوران‌ها در پساب کارخانه خمیر می‌شود. مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن یک فرایند دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشد. با انجام این مرحله می‌توان مقدار لیگنین خمیر را به مقدار ۵۵-۳۵٪ قبل از مرحله رنگ‌بری پایانی کاهش داد (Alén 2000). بنابراین، با انجام پیش تیمار اکسیژن قبل از مرحله رنگ‌بری نهایی و در نتیجه کاهش عدد کاپای خمیر، می‌توان مقدار مواد شیمیایی مصرفی و همچنین تولید شدن آلاینده‌های زیست محیطی نظیر COD, BOD, AOX و کلر را در پساب رنگ‌بری بعدی به مقدار زیادی کاهش داد. گرچه قابلیت‌گزینش‌پذیری اکسیژن در دماهای بالا به‌ویژه هنگامی که عدد کاپاهای کمتر مورد نظر باشد، کاهش می‌یابد (Alén 2000; Irabarne and Schroeder 1997)، اما این گزینش‌پذیری را می‌توان با افزودن سولفات منیزیم برای حذف فلزات تا سطح قابل قبولی افزایش داد (Sjogren and Hook 2000). مقادیر R₁₀ و R₁₈ معمولاً برای اندازه‌گیری مقاومت نسبی حل‌پذیری خمیر در هیدروکسید سدیم ۱۸٪ و ۱۰٪ استفاده می‌شوند (Sarwar Jahan et al. 2008).

Modaresi (1998) تولید خمیر حل شونده را از چوب راش و صنوبر با فرایند کرافت پیش استخراج شده برای تهیه ویسکوز رایون مورد بررسی قرار داد. مرحله پیش هیدرولیز با آب به مدت ۶۰ دقیقه انجام شده بود. خمیرسازی چوب راش با قلیائیت فعال ۲۲٪ و زمان ماند ۹۰ دقیقه و صنوبر دلتوئیدس با قلیائیت فعال ۲۲٪ و زمان ماند ۱۲۰ دقیقه انجام شده بود. رنگ‌بری خمیرهای تهیه شده از چوب با توالی‌های مختلفی انجام شد و نتایج نشان داد که با استفاده از توالی HEPX می‌توان به درجه پلیمریزاسیون بهتری نسبت به سایر موارد دست یافت. به طور میانگین خمیرهای

شده با ۲۰٪ قلیای فعال و ۲۵٪ سولفیدیتته و توالی رنگ‌بری HEHP و HEHP تحقیق کرده بودند و خمیری با مقدار آلفا-سلولز، ویسکوزیته و مقدار خاکستر به ترتیب: ۹۴/۷٪، $269 \text{ Cm}^3/\text{g}$ و ۱٪ بدست آمد.

Rabinovich و همکاران (1986) با استفاده از فرایند کرافت پیش هیدرولیز نسبت به تهیه خمیر حل شونده با درجه رایون از گونه‌های سریع‌الرشد کشور پرو اقدام نموده بودند. آنالیز خمیر حاصل شامل ۹۴/۵۴٪ آلفا سلولز، ۳/۹٪ پنتوزان، ۰/۱۵٪ مواد معدنی، ۰/۳۱٪ مواد استخراجی و بازدهی ۳۴/۳۷٪ بود.

Sarwar Jahan و همکاران (2008) روی تولید خمیر حل شونده از ژوت بررسی کرده بودند. در این تحقیق از لیاف ژوت به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه خمیر حل شونده به وسیله فرایند اسید فرمیک استفاده شده بود. خمیر رنگ‌بری شده دارای بازده زیاد (۵۹٪-۴۹٪)، ۹۳-۹۸٪ آلفا-سلولز و ۸۷-۸۱٪ درجه روشنی بود.

شکل‌گیری صنایع چوب و کاغذ جدید و همچنین توسعه صنایع موجود در کشور منجر به ایجاد کمبود و محدودیت‌هایی در تولید و تهیه چوب‌های جنگلی شده است. تاکنون راهکارهای گوناگونی به‌منظور جبران کمبود منابع چوبی در کشور ارائه شده است که عبارتند از: ۱- افزایش توان تشکیلات جنگل‌داری، ۲- به حداقل رساندن ضایعات و اتلاف سرمایه، ۳- پرورش درختان سریع‌الرشد و ۴- کاربرد گیاهان غیرچوبی و پسماند محصولات کشاورزی (Mahdavi and Habibi, 2014). از آن جایی که کشور ایران با محدودیت چوب‌های جنگلی قابل برداشت روبروست، در این تحقیق پتانسیل پیش استخراج اسیدی در تولید خمیر حل شونده از گونه صنوبر دلتوئیدس که یک گونه چوبی غیرجنگلی سریع‌الرشد می‌باشد، بررسی شد. هدف از این کار تحقیقاتی، تولید خمیر حل شونده با کیفیت توسط فرایندهای دوست‌دار محیط‌زیست از قبیل فرایند پیش استخراج کاتالیز شده با اسید سولفوریک، خمیرسازی سودا آنتراکینون، لیگنین‌زدایی با اکسیژن و سیستم رنگ‌بری عاری از کلر عنصری (ECF) بود.

صنوبر و راش به ترتیب دارای مقدار آلفا-سلولز: ۹۵٪ و ۹۴/۵٪، درجه روشنی: ۸۴/۹٪ و ۸۳/۲٪، درجه پلیمریزاسیون: ۶۹۲ و ۶۳۷، مواد استخراجی: ۰/۳۷٪ و ۰/۳۶٪، خاکستر: ۰/۱۴٪ و ۰/۱۴٪ بودند.

Kircl & Akgul (2002) بر روی تولید خمیر حل شونده از صنوبر با فرایند اتانل-آب تحقیق کرده بودند. نتایج آنان نشان داد که با افزودن ۰/۰۱٪ کاتالیزور اسیدی به مایع پخت خمیرسازی، بازده خمیر و ویسکوزیته به زیر سطح قابل قبول کاهش می‌یابد. بهترین نتایج خمیرسازی با ۴۰٪ اتانول، دمای 180°C ، زمان واکنش ۱۵۰ دقیقه و بدون اضافه کردن کاتالیزور اسیدی به مایع پخت حاصل شده بود. خمیر نهایی به‌دست آمده دارای ۳۰/۷٪ بازده، ۹۵/۸٪ آلفا-سلولز، $677 \text{ Cm}^3/\text{g}$ ویسکوزیته، ۸۳٪ درجه روشنی، ۱/۸٪ پنتوزانهای باقیمانده، ۰/۳۳٪ عدد مس و ۰/۱۴٪ خاکستر بود. درجه روشنی با توالی رنگ‌بری CEHDED تا ۸۸/۵٪ افزایش یافت.

Sarwar Jahan و همکاران (2008) در مورد تولید خمیر آلفا-سلولز از گونه ترما به وسیله فرایندهای کرافت پیش استخراج شده و سودا-اتیلن دیامید در دمای ۱۵۰ تا 170°C کار کرده بودند. گرچه افزودن ۰/۲۵٪ اسید سولفوریک در مایع پیش هیدرولیز سبب افزایش درجه خلوص خمیرها شده بود، ولی این افزایش با کاهش مقادیر بازده و ویسکوزیته همراه بود. با استفاده از فرایند سودا-اتیلن دی آمین مقادیر بازده خمیر، عدد کاپا، ویسکوزیته و آلفا-سلولز بهتری در مقایسه با فرایند کرافت پیش استخراج شده به‌دست آمد. خصوصیات خمیرهای حاصل از فرایندهای کرافت پیش استخراج شده و سودا-اتیلن دیامید گونه ترما^۱ به ترتیب عبارتند بودند از: آلفا-سلولز: ۹۲/۹ و ۹۳/۲٪، $R_{18}-R_{10}$: ۳۸ و ۱۹، درجه روشنی: ۸۴/۱ و ۷۹/۶٪.

Behin و همکاران (2008) در مورد تولید خمیر حل شونده از ساقه ذرت توسط فرایند کرافت پیش استخراج

مواد و روش‌ها

مواد چوبی

برای تهیه ماده چوبی جهت تولید خمیر حل شونده، پنج درخت ۳۰ ساله صنوبر دلتوئیدس به طور تصادفی انتخاب گردیدند و با دست پوست‌کنی شدند. تبدیل چوب‌ها به خرده چوب در یک خرده چوب ساز تمیز MWPI در واحد آماده سازی چوب کارخانه چوب و کاغذ مازندران واقع در شهر ساری انجام شد. خرده چوب‌ها به طور متوسط دارای ۳-۵ سانتی‌متر طول، ۲/۵-۳ سانتی‌متر پهنا و ۱-۰/۷ سانتی‌متر ضخامت بودند. خرده چوب‌های پذیرفته شده هواخشک شدند و مقدار رطوبت آنها طبق استاندارد T258 om-11 تاپی (TAPPI) محاسبه شد.

برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی چوب صنوبر دلتوئیدس از روش‌های موجود در استاندارد تاپی طبق موارد زیر استفاده شد: T264 cm-97 برای تهیه نمونه، T13 os-54 برای اندازه‌گیری مواد استخراجی و T15 os-58 برای اندازه‌گیری مقدار خاکستر چوب استفاده شد. همچنین، روش Kurschner-Hoffer به منظور تعیین مقدار سلولز به کار رفت (Browning 1967). در ادامه، مقدار همی سلولزهای چوب صنوبر با تعیین تفاضل بین مقادیر لیگنین و سلولز از چوب عاری از مواد استخراجی مشخص شد. کلیه اندازه‌گیریها با سه تکرار انجام شد.

پیش‌هیدرولیز اسیدی

مرحله پیش‌هیدرولیز اسیدی در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان با استفاده از یک دایجستر الکتریکی ساخت کشور اتریش، دارای شش محفظه ۲/۵ لیتری و با سرعت چرخش ۱۰ دور در دقیقه انجام شد. همچنین این مرحله با مایع پیش‌استخراج اسیدی محتوی ۰/۰۶٪ اسید سولفوریک و در شرایط دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد، نسبت مایع به چوب ۱:۶ و به مدت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه انجام گردید. در پایان این مرحله، همه خرده چوب‌های پیش‌هیدرولیز شده با آب داغ کاملاً شستشو داده شدند و مقدار افت وزنی هر یک به دقت تعیین شد.

خمیرسازی

انتخاب شرایط مناسب خمیرسازی خرده چوب‌های صنوبر بر مبنای مطالعات پیشین انجام گردید (Kordsachia et al. 2004; Sarwar Jahan et al. 2008). خمیرسازی نیز در همان دایجستر مورد استفاده در بخش پیش‌استخراج انجام شد. برای خمیرسازی خرده چوب‌های پیش‌استخراج شده از فرایند سودا-آنتراکینون استفاده شد. مرحله خمیرسازی در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد، نسبت مایع به چوب ۱:۶، ۱/۰٪ آنتراکینون، ۲۰٪ هیدروکسید سدیم (بر مبنای وزن کاملاً خشک) و در زمانهای پخت مختلف ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام شد. تمامی خمیرهای تهیه شده به منظور حذف پس زده‌ها ابتدا با آب تمیز شستشو و بعد با دستگاه Somerville غربال شدند. مقادیر خمیرهای پذیرفته شده به درصد تعیین و عدد کاپای هر کدام از آنها با استفاده از روش T236 om-99 استاندارد تاپی محاسبه شد.

لیگنین‌زدایی با اکسیژن

در این مرحله برای ادامه لیگنین‌زدایی، خمیرهای پیش‌هیدرولیز شده با اکسیژن پیش‌تیمار شدند. همچنین، به منظور بررسی پاسخ‌گویی خمیرهای پیش‌استخراج شده در برابر تیمار اکسیژن، این مرحله در شرایط مختلفی انجام شد. زمان‌های واکنش مورد استفاده در این مرحله عبارت بودند از ۹۰، ۶۰ و ۴۵ دقیقه که هر کدام به ترتیب در فشارهای اکسیژن ۶، ۵ و ۴ Kg/Cm² انجام شدند. علاوه بر این، مقدار قلیای مورد استفاده به ترتیب برابر ۲، ۱ و ۰/۷۵٪ درصد بود. دمای مورد استفاده و مقدار سولفات منیزیم مصرفی در کلیه شرایط مورد استفاده در این مرحله ثابت و به ترتیب برابر با ۱۰۰ درجه سانتیگراد و ۰/۰۶٪ بود. فرایند بهینه سازی لیگنین‌زدایی با اکسیژن بر مبنای سایر منابع منتشر شده انجام شد (Sjogren and Hook 2000). در پایان مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن، همه خمیرها با آب کاملاً شستشو داده شدند و عدد کاپای آنها طبق استاندارد تاپی تعیین شد (T236 om-99).

مرحله رنگ‌بری

یک سیستم رنگ‌بری عاری از کلر عنصری دارای توالی D_0ED_1 برای تکمیل لیگنین زدایی و خالص‌سازی خمیرهای تیمار شده با اکسیژن به‌کار گرفته شد. رنگ‌بری خمیرها در سه فاکتورهای کاپای مختلف ۰/۳۰، ۰/۴۰ و ۰/۴۵ در مرحله D_0 انجام شد. در تعریف "فاکتور کاپا" گفته می‌شود که فاکتور کاپا از تقسیم کردن کل درصد کلر مصرفی بر عدد کاپای خمیر رنگ‌بری نشده تعیین می‌شود. مرحله D_0 از توالی D_0ED_1 در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و زمان واکنش ۶۰ دقیقه انجام شد. استخراج قلیایی گرم و سرد در مرحله E از توالی مذکور انجام گردید. استخراج قلیایی گرم در دمای ۱۰۰°C و مقدار قلیای ۸٪ و استخراج قلیایی سرد در دمای ۳۰°C و مقدار قلیای ۱۰٪ انجام شد. مقدار دی‌اکسید کلر در مرحله D_1 ، ۵۰٪ مقدار دی‌اکسید

کلر مصرفی در مرحله D_0 بود.

تجزیه و تحلیل آماری

ارزیابی خمیرهای حل‌شونده طبق روش‌های موجود در استاندارد تاپی انجام شد. درجه روشنی: T 452 om-02، آلفا-سلولز: T 203 cm-99، ویسکوزیته: T 230 om-04، مواد استخراجی: R₁₀، R₁₈، T204 cm-97 و T235 cm-00 و خاکستر: T211 om-02. برای بررسی آماری نتایج آزمایش‌های انجام‌شده از آزمون تجزیه واریانس استفاده شد.

نتایج

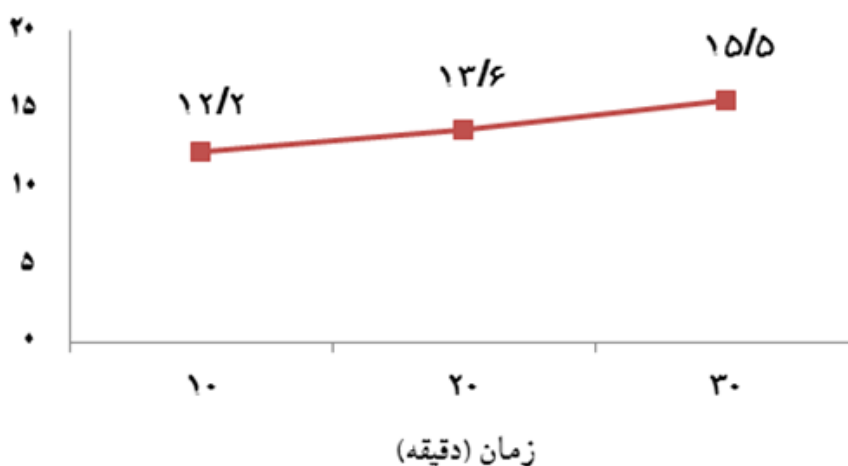
خصوصیات مواد اولیه

ترکیبات چوب صنوبر دلتوئیدس به صورت میانگین تعیین و در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- میانگین مقدار ترکیبات صنوبر دلتوئیدس

سلولز (%)	لیگنین (%)	همی سلولز (%)	مواد استخراجی (%)	خاکستر (%)
۵۱/۳۵	۲۰/۱۶	۲۴/۸۴	۲/۴۷	۱/۱۸

افت بازده (%)



شکل ۱- روند کاهش وزن چوب صنوبر دلتوئیدس در طی مرحله پیش‌استخراج اسیدی

پیش هیدرولیز اسیدی

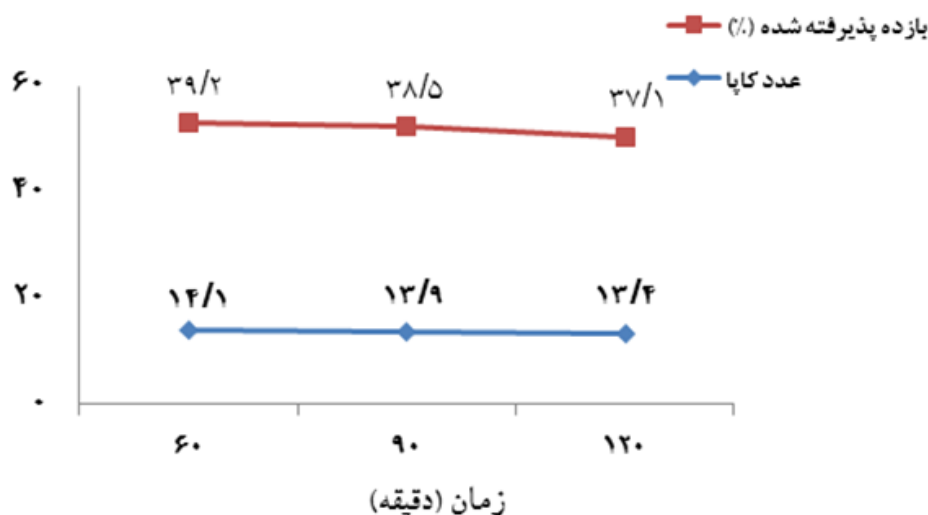
طبق مطالعات گذشته (Sarwar Jahan *et al.* 2008; Hinck *et al.* 1985 and Kordsachia *et al.* 2004) چوب های صنوبر برای دستیابی به مقدار افت وزنی از پیش تعیین شده به مدت ۱۰-۳۰ دقیقه پیش هیدرولیز اسیدی شدند (شکل ۱).

نتایج نشان دادند که با افزایش زمان پیش استخراج، مقدار افت بازده افزایش می یابد. به طوری که با افزایش

زمان پیش استخراج از ۱۰ به ۳۰ دقیقه مقدار افت بازده از ۱۲/۲٪ به ۱۵/۵٪ افزایش یافت.

مرحله خمیرسازی

از فرایند خمیرسازی سودا-آنتراکینون به منظور خمیرسازی خرده چوب های پیش استخراج اسیدی شده صنوبر دلتوئیدس در محدوده زمانی ۶۰-۱۲۰ دقیقه استفاده شد.



شکل ۲- مقایسه بازده و عدد کاپای خمیرهای سودا-آنتراکینون پیش استخراج اسیدی شده

لیگنین زدایی با اکسیژن

در این مرحله، پتانسیل اکسیژن در لیگنین زدایی و کاهش عدد کاپای خمیرهای سودا-آنتراکینون پیش هیدرولیز اسیدی شده صنوبر در شرایط مختلف به دقت بررسی شد.

نتایج نشان داد که با افزایش زمان پخت از ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه، مقدار بازده پذیرفته شده و عدد کاپا خمیر به ترتیب از ۳۹/۲٪ و ۱۴/۱ به ۳۷/۱٪ و ۱۳/۴ کاهش یافت.

جدول ۲- اثر شرایط لیگنین زدایی با اکسیژن بر کاهش عدد کاپا

مقدار افت کاپا (%)	اختلاف عدد کاپا	عدد کاپای نهایی	فشار اکسیژن (Kg/Cm ²)	مقدار قلیا (%)	زمان واکنش (دقیقه)
۷۳/۶	۱۰/۳	۳/۷۲	۶	۲	۹۰
۶۱/۲	۸/۷	۵/۴	۵	۱	۶۰
۴۰/۳	۵/۷	۸/۴	۴	۰/۷۵	۴۵

توسط رنگ بری خمیرهای حل شونده با فاکتور کاپای ۰/۳۰ در مرحله D₀ میسر نمی شود (جدول ۳). با افزایش فاکتور کاپای مورد استفاده در مرحله D از ۰/۳۰ به ۰/۴۵، بازده نهایی خمیرها از ۳۲/۷٪ به ۳۱/۷٪ (بر مبنای وزن کاملاً خشک خرده چوب) افت نمود. علاوه بر این، یافته ها نشان داد که در مقدار آلفا-سلولز نسبتاً یکسان با افزایش مقدار کاپا فاکتور از ۰/۳۰ به ۰/۴۵ در مرحله D₀، مقادیر ویسکوزیته و درجه روشنی بهبود یافته و به ترتیب به ۵/۹۸ mPa.s و ۸۸/۱٪ رسیدند (جدول ۳). از آن جایی که در مقایسه با خمیرهای رنگ بری شده با فاکتور کاپای ۰/۳۰ و فاکتور کاپای ۰/۴۰، خمیر رنگ بری شده با فاکتور کاپای ۰/۴۵ دارای مقادیر آلفا-سلولز (۹۷/۴۱٪)، درجه روشنی (۸۸/۱٪) و ویسکوزیته بهتری بود، شرایط رنگ بری با فاکتور کاپای ۰/۴۵ به عنوان شرایط بهینه رنگ بری خمیر حل شونده انتخاب شد (جدول ۳). مقدار لیگنین باقیمانده در خمیر رنگ بری شده نهایی، بسیار کم و غیر قابل اندازه گیری توسط آزمون عدد کاپا بود.

نتایج نشان داد که میزان لیگنین زدایی در فشار اکسیژن ۶Kg/Cm²، و زمان واکنش ۹۰ دقیقه برابر با ۷۳/۶٪ بود. نتایج حکایت از آن داشت که با کم کردن شدت شرایط مورد لیگنین زدایی و استفاده از فشار اکسیژن کمتر (۴Kg/Cm²)، مقدار افت کاپای حاصل از ۷۳/۶٪ به ۴۰/۳٪ می رسد (جدول ۲). به علت اینکه، اکسیژن در لیگنین زدایی های شدید اثر نامطلوبی بر روی گزینش پذیری لیگنین زدایی خمیر دارد و می تواند سبب صدمه جدی به زنجیره های سلولزی شود (Ulrich 1998). لیگنین زدایی با اکسیژن در شرایط ملایم تر، یعنی فشار اکسیژن ۴Kg/Cm² و زمان واکنش ۴۵ دقیقه به عنوان شرایط مطلوب برای لیگنین زدایی خمیر در این بخش انتخاب شد (جدول ۲).

رنگ بری

برای رنگ بری خمیرهای حل شونده از یک سیستم رنگ بری عاری از کلر عنصری دارای توالی D₀ED₁ استفاده شد. نتایج نشان داد که دستیابی به درجه روشنی بیشتر از ۸۵٪

جدول ۳- خصوصیات خمیرهای حل شونده رنگ بری شده با استفاده از توالی رنگ بری D₀ED₁

فاکتور کاپا	آلفا- سلولز (%)	ویسکوزیته (mPa.s)	بازده نهایی (%)	درجه روشنی (%)	مواد استخراجی (DCM) (%)	خاکستر (%)	R10 (%)	R18 (%)
۰/۳۰	۹۶/۳۸	۵/۱۰	۳۲/۷	۸۴/۶	۰/۱۰	۰/۰۳	۹۸/۲	۹۸/۸
۰/۴۰	۹۶/۷۰	۵/۲۹	۳۲	۸۷/۸	۰/۱۰	۰/۰۳	۹۷/۷	۹۸/۶
۰/۴۵	۹۷/۴۱	۵/۹۸	۳۱/۷	۸۸/۱	۰/۱۰	۰/۰۳	۹۷/۳	۹۸/۵

این گونه غیرجنگلی سریع الرشد می تواند به عنوان منبعی ارزشمند در تولید آلفا-سلولز مد نظر قرار گیرد (Kordsachia et al. 2004).

پیش هیدرولیز اسیدی

نتایج نشان داد که دستیابی به مقدار افت مطلوب و مورد نظر ۱۵/۵٪ با انجام پیش هیدرولیز اسیدی به مدت ۳۰ دقیقه قابل حصول می باشد (شکل ۱). مقدار کاهش وزن رخ

اعداد اندازه گیری شده برای مواد استخراجی غیر قابل حل در دی کلرو متان (DCM) و مواد معدنی در مورد خمیرهای حل شونده به دست آمده در سطوح مختلف فاکتور کاپا کاملاً یکسان و به ترتیب برابر با ۰/۱۰٪ و ۰/۰۳٪ بود.

بحث

خصوصیات مواد اولیه

مقدار سلولز تعیین شده در جدول ۱ نشان می دهد که

واحد‌های قندی به صورت تکی از انتهای زنجیر پلیمری در حال کاهش و تبدیل آن به کربوکسیلیک اسید می‌شود (Alén, 2000). گرچه حذف شدن هر مونوساکارید با ایجاد یک گروه پایانی احیاء کننده همراه می‌باشد اما در نهایت رخ دادن واکنش دیگری تحت عنوان واکنش متوقف کننده سبب تغییر گروه پایانی احیاء کننده به کربوکسیلیک اسید می‌شود که این گروه به نوبه خود دیگر نمی‌تواند دستخوش واکنش لایه‌برداری دیگری شود (Alén, 2000).

لیگنین‌زدایی با اکسیژن

با توجه به اثر نامطلوبی که اکسیژن در لیگنین‌زدایی‌های شدید روی گزینش‌پذیری لیگنین‌زدایی‌خیمیر دارد (Ulrich 1998) و به منظور حفاظت سلولز در برابر تخریب جدی و رسیدن به یک دامنه قابل قبول لیگنین‌زدایی (۴۰٪-۳۰)، از شدت شرایط این مرحله کاسته شد. به طوری که فشار اکسیژن و زمان واکنش از 4 Kg/Cm^2 و ۶ و ۹۰ دقیقه به 2 Kg/Cm^2 و ۴۵ دقیقه کاهش داده شد (جدول ۲). مشاهده شد که با استفاده از فشار 4 Kg/Cm^2 ، مقدار قلیای ۷۵٪، و زمان ۶۰ دقیقه می‌توان در مورد خمیر صنوبر به یک افت کاپای مطلوب ۳/۴۰٪ یعنی عدد کاپای ۸/۴ دست یافت (جدول ۲). بنابراین، این شرایط به عنوان شرایط بهینه برای لیگنین‌زدایی خمیر صنوبر با اکسیژن انتخاب شد.

رنگ‌بری

با افزایش کاپای مورد استفاده در مرحله D_0 از ۳۰/۰ به ۴۵/۰، بازده نهایی خمیرها از ۳۲/۷٪ به ۳۱/۷٪ (بر مبنای وزن کاملاً خشک خرده چوب) کاهش یافت (جدول ۳). اگرچه بازدهی نهایی خمیرهای حل شونده ۱٪ کاهش یافت اما مقدار آلفا-سلولز در خمیر از ۹۶/۳۸٪ به ۹۷/۴۱٪ افزایش یافت. قابل ذکر می‌باشد که هر دو مورد کاهش بازده و افزایش مقدار آلفا-سلولز به خالص‌سازی بیشتر خمیر حل شونده در نتیجه استفاده بیشتر از فاکتور کاپای مصرفی مربوط می‌باشند. این مقدار بازده صنوبر (۳۰/۷٪) در مقایسه با بازده خمیر حل

داده در مرحله پیش استخراج اسیدی به شکست و جداسازی ترکیبات چوبی (عمدتاً همی سلولزها و سایر ترکیبات آلی) قابل حل در مایع پیش استخراج اسیدی مربوط می‌شود. مهمترین واکنش‌ها در این مرحله عبارتند از: الف) کاهش درجه پلیمریزاسیون همی سلولزها به علت ساختار شاخه‌ای و درجه پلیمریزاسیون نسبتاً پایین آنها که نتیجه آن ایجاد قندها و الیگومرها است (Alfaro et al. 2009). ب) رخ دادن تخریب بیشتر قندها و تبدیل شدن آنها به مونوساکاریدها و سایر ترکیبات تخریبی قندی نظیر فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال (Garrote et al. 2001). پ) تولید اسید استیک به علت جدا شدن گروه‌های استیل از پلی ساکاریدهای چوب، و در نتیجه تشدید حذف همی سلولزها (Alfaro et al. 2009). میزان حذف همی سلولزها در مرحله پیش استخراج به گونه چوبی و شدت شرایط پیش استخراج بستگی دارد (Sixta 2006). با افزایش زمان پیش استخراج و در نتیجه افزایش مقدار اسید استیک‌های شکل گرفته، مقدار pH نهایی مایع پیش استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین، مقدار pH مورد نیاز برای هیدرولیز همی سلولز (۳-۴) فراهم می‌شود. pH نهایی لیکورهای پیش استخراج اسیدی حاصل از این تحقیق، پس از گذشت ۳۰ دقیقه برابر با ۳/۰۸ بود.

مرحله خمیرسازی

اطلاعات حاصل از خمیرسازی سودا-آنتراکینون نشان داد که با افزایش زمان خمیرسازی از ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه، عدد کاپای خمیر از ۱۴/۱ به ۱۳/۴ کاهش یافت اما این مقدار از کاهش عدد کاپا در مقایسه با مقدار افت بازده حاصل شده (از ۳۹/۲ به ۳۷/۱)، ناچیز بود (شکل ۲). بنابراین، زمان پخت ۶۰ دقیقه به منظور حفظ بازده خمیرسازی قابل قبول بیشتر برای تولید خمیر حل شونده انتخاب شد. افت بازده حاصل در طی فرایند خمیرسازی را می‌توان ناشی از رخ دادن واکنش‌های لایه‌برداری (peeling) و لیگنین‌زدایی دانست. معمولاً در هنگام خمیرسازی قلیایی، واکنش لایه‌برداری سبب جدا شدن

فاکتور کاپای ۰/۴۵ در سطح بسیار قابل قبولی یعنی ۹۷/۴۱٪ قرار داشت که در مقایسه با مقدار آلفا-سلولز حاصل از روش های کرافت پیش استخراج شده (۹۲/۹٪) و سودا-اتیلن دیامید (۹۲/۲٪) در سایر منابع تحقیقاتی (Sarwar Jahan et al., 2008)، بسیار بیشتر بود. علت را می توان به تفاوت گونه ای و فرایندهای مورد استفاده و نیز حل شدن بیشتر خمیر حاصل از این تحقیق در محلول های هیدروکسید سدیم ۱۰ و ۱۸٪ در نتیجه رخ دادن واکنش های شیمیایی بیشتر در مرحله D₀ ربط داد که سبب کاهش اندک در مقادیر R₁₀ و R₁₈ شدند.

نتیجه گیری

تیمار اکسیژن قادر به کاهش عدد کاپای خمیر صنوبر از ۱۴/۱ به ۸/۴ پیش از مرحله رنگ بری نهایی بود. این کاهش عدد کاپا باعث کاهش مقدار مواد شیمیایی مصرفی و مشکلات زیست محیطی در هنگام تولید شده و بسیار مطلوب می باشد. با افزایش مقدار فاکتور کاپا از ۰/۳۰ به ۰/۴۵ در مرحله D₀، مقادیر درجه روشنی، ویسکوزیته و آلفا-سلولز به ترتیب از ۸۴/۶٪، ۵/۱۰ mPa.s و ۹۶/۳۸٪ به ۸۸/۱٪، ۵/۹۸ mPa.s و ۹۷/۴۱٪ افزایش یافتند. این افزایش به استخراج بیشتر ناخالصی ها از خمیر حل شونده مربوط بود. مقادیر مواد استخراجی و مواد معدنی خمیرهای حل شونده حاصل از سطوح مختلف فاکتور کاپا به علت استفاده از آب مقطر در هنگام مراحل رنگ بری و حتی شستشوی خمیرهای رنگ بری شده کاملاً یکسان و به ترتیب برابر با ۰/۱۰٪ و ۰/۰۳٪ بود. در مجموع نتیجه گیری می شود، با استفاده از فرایند سودا-آنتراکینون پیش استخراج اسیدی شده و یک مرحله تیمار اکسیژن واقع در پیش از مرحله رنگ بری D₀ED₁ می توان از گونه صنوبر دلتوئیدس به خمیر حل شونده دارای مقدار آلفا-سلولز (۹۷٪) و درجه روشنی (۸۸٪) بسیار مناسب و قابل قبولی دست یافت.

شونده (۳۱/۷٪) در سایر منابع تحقیقاتی (Kirci & Akgul, 2002)، نه تنها به مقدار ۱٪ بیشتر بود بلکه مقدار آلفا-سلولز حاصل (۹۷/۴۱٪) نیز به مقدار ۱/۶۱٪ بیشتر بود. علاوه بر این، یافته ها نشان داد که در مقدار آلفا-سلولز نسبتاً یکسان با افزایش مقدار کاپا فاکتور از ۰/۳۰ به ۰/۴۵ در مرحله D₀ توالی D₀ED₁، مقادیر ویسکوزیته و درجه روشنی بهبود یافتند و به ترتیب به ۵/۹۸ mPa.s و ۸۸/۱٪ رسیدند (جدول ۳). این سطح از درجه روشنی (۸۸/۱٪) برای صنوبر در مقایسه با مقادیر درجه روشنی صنوبر به دست آمده از سایر منابع مطالعاتی (Modaresi, 1998) به مقدار ۳/۲٪ بیشتر بود. این بهبودها در نتیجه لیگنین زدایی و خالص سازی بیشتر خمیر بوده که در مقادیر بالاتر فاکتور کاپای استفاده شده رخ داد. مقدار لیگنین باقیمانده در خمیر رنگ بری شده نهایی، بسیار کم و غیر قابل اندازه گیری توسط آزمون عدد کاپا بود. اعداد اندازه گیری شده برای مواد استخراجی غیر قابل حل در دی کلرو متان (DCM) و مواد معدنی در مورد خمیرهای حل شونده به دست آمده از سطوح مختلف فاکتور کاپا کاملاً یکسان و به ترتیب برابر با ۰/۱۰٪ و ۰/۰۳٪ بود. مقدار مواد استخراجی خمیرهای حل شونده حاصل از این تحقیق (۰/۱۰٪) در مقایسه با مواد استخراجی سایر خمیرهای حل شونده صنوبر (۰/۳۷٪) و راش (۰/۳۶٪) حاصل از سایر منابع مورد مطالعه (Modaresi, 1998) بسیار کمتر و مطلوب تر بود. این موضوع به استفاده از آب مقطر در هنگام مراحل رنگ بری و حتی شستشوی خمیرهای رنگ بری شده برمی گردد (جدول ۳). مقدار مواد معدنی خمیرهای حل شونده حاصل در این مطالعه (۰/۰۳٪) نیز در مقایسه با مقدار مواد معدنی سایر خمیرهای حل شونده (۱٪) حاصل از سایر منابع مورد مطالعه (Behin et al., 2008) بسیار کمتر و مطلوب تر بود. علت این موضوع را می توان به متغیر بودن مواد اولیه، فرایند تولید و نیز استفاده از آب مقطر در مراحل رنگ بری و شستشوی خمیرهای رنگ بری شده مرتبط دانست. مقدار آلفا-سلولز خمیر حل شونده حاصل از

- Modaresi, M., 1998. Production and Evaluation of Dissolving Pulp from beech. A master degree thesis, University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran: 133.
- Mahdavi, S. and Habibi, M.R., 2014. Investigation the fiber dimensions, chemical composition and soda pulp production from sorghum straw. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research* Vol. 29 No. (1),34-43.
- Rabinovich, H.T.S. and J. Bueno. 1986. Obtaining soluble pulp of Eucalyptus globulus by sulphate process with prehydrolysis, *Revista Forestales del Peru*, 13(2), 27-35.
- Resalati, H., Asadollahzadeh, M.T. and Ghasemian, A., 2011. The Effect of Acid Catalysis in Hot Water Pre-extraction on Soda- AQ Pulping from Kenaf Stem. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, Vol. 18(3): 107-126.
- Sjogren, B. and Hook, J., 2000. Extended oxygen delignification-The effect of pretreatments and process conditions. *International Pulp Bleaching Conference*, 242.
- Sixta H., 2006. *Handbook of pulp*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1022-67.
- Svenson, D. R., Jameel, H., Chang, H., and Kadla, J. F., 2006. Inorganic reactions in chlorine dioxide bleaching of softwood kraft pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26: 210-213.
- Sarwar Jahan, M., Ahsan, L., Noori, A. and Quayyum, M. A., 2008. Process for the production of dissolving pulp from *Trema orientalis* (Nalita) by prehydrolysis kraft and soda-ethylenediamine (EDA) process. *BioResources*, 3(3): 816-826.
- Schild, G. and Sixta, H., 2011. Sulfur-free dissolving pulps and their application for Viscose and Lyocell. *Cellulose*, Springer 18: 1113-1128.
- Saeed, A., Jahan, M. S., Li, H., Liu, Z., Ni, Y. and van Heiningen, A., 2012. Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process from Canadian hardwoods. *Biomass Bioenergy*, 39:14-19.
- Sixta, H., Iakovlev, M., Testova, L., Roselli, A., Hummel, M., Borrega, M., Van Heiningen, A., Froschauer, C. and Schottenberger, H., 2013. Novel concepts of dissolving pulp production. *Cellulose*, Springer 20: 1547-1561.
- Ulrich, S. H., 1998. Chemical demand in ECF bleaching of eucalyptus pulp with extended prebleaching. *Papers 1st ABTCP pulping Technologies Conference*, Saopaulo.
- منابع مورد استفاده**
- Alén, R., 2000. Basic chemistry of wood delignification. In: Stenius, P. (Ed.), *Forest Products Chemistry, Papermaking Science and Technology Series*, Fapet Oy, Helsinki, 59-104.
- Alfaro, A., Rivera, A., Perez, A., Yanez, R., Garcia J. C. and Lopez, F., 2009. Integral vaporization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology*, 100(1): 440-5.
- Asadollahzade, M.T., Resalati, H. and Ghasemian, A., 2011. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research* Vol. 26 No. (3),437-453.
- Browning, B. L. 1967. *Methods of wood chemistry*. vol. II, Wiley Interscience, New York, 377-414.
- Behin, J., Mikaniki, F. and Fadaei, Z., 2008. Dissolving pulp (alpha-cellulose) from corn stalk by kraft process. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 5(3), IACHE.
- Borrega, M., Tolonen, L. K., Bardot, F., Testova, L. and Sixta H., 2012. Potential of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping. *Bioresource Technology*, 109: 77-85.
- Fakhrian, A., 2014. Investigation the properties of radiata pine (*pinus radiata*) wood kraft pulp and paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, Vol. 28 No. (4), 685-699.
- Garrote, G., Dominguez, H. and Parajo, J. C., 2001. Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*, 36:571-8.
- Hinck, J. F., Casebier, R. L. and Hamilton, J. K., 1985. *Pulp and Paper Manufacture*. TAPPI Press, Atlanta, Vol. 4, 213-243.
- Iribarne, J. and Schroeder, L., 1997. High pressure delignification of kraft pulps: kinetics. *Tappi Journal* 80(10): 241-249.
- Kircl, H. and Akgul, M., 2002. Production of dissolving grade pulp from poplar wood by ethanol-water process. *Turk Journal of Agriculture*, 26: 239-245.
- Kordsachia, O., Roßkopf, S. and Patt, R., 2004. Production of spruce dissolving pulp with the prehydrolysis-Alkaline sulfite process (PH-ASA). *Linzingen Berichte*, 83: 24-34.
- Köpcke, V., Ibarra, D., Larsson, P. T. and Ek, M., 2010. Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, Vol 25 no. 1, 31-38.

The potential of acid pre-hydrolyzed Soda-AQ process to manufacture highly purified α -cellulose

M. Nikkhah Dafchahi^{1*} and H. Resalati²

^{1*}-Corresponding author, Former M.Sc., of Pulp and Paper Industries, Gorgan, Iran Email: Nikkhah.Mostafa@Yahoo.Com.
²-Prof. Dept. of Pulp and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Received: Jan., 2015

Accepted: Mar., 2015

Abstract

This research was performed to evaluate the potential of acid pre-hydrolysis soda-AQ process for the production of dissolving pulp including high α -cellulose content from *Populus deltoides*. To achieve the aim, a pre-hydrolysis liquor containing 0.06% acid sulfuric, soda-AQ pulping, and OD0ED1 bleaching sequence were used. The results show that using at least 0.40 kappa factor at D0 stage was necessary to gain access a high quality dissolving pulp including characteristics like having brightness level and α -cellulose content higher than 86% and 98%, respectively. A kappa reduction of 40.3% was achieved by performing a single stage oxygen delignification after soda-AQ pulping to drop kappa number of pulp from 14.1 to 8.4 prior to entrancing the pulp into the final bleaching stage. The results illustrated that producing acid pre-hydrolyzed soda-AQ dissolving pulp including high α -cellulose content and brightness, and even viscosity is completely feasible through controlling and optimizing the acid pre-hydrolysis, pulping, oxygen delignification stages, and D0ED1 bleaching sequence.

Keywords: Dissolving pulp, oxygen delignification, populus deltoids, bleaching, brightness.