

تولید خمیر حل شونده از صنوبر دلتوئیدس با استفاده از پیش‌استخراج قلیایی و فرآیند سودا-آنتراکینون

مصطفی نیکخواه دافچاهی^{۱*}

احمد رضا سرائیان^۲

حسین رسالتی^۳

علی قاسمیان^۴

علیرضا شاکری^۵

^۱ فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۳ استاد گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

^۴ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۵ دانشیار پردیس علوم دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

Nikkhah.Mostafa@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۰۷

چکیده

خمیر حل شونده به‌عنوان ماده اولیه در تولید مشتقات سلولزی فراوانی نظیر کربوکسی متیل سلولز، نیتروسلولز، ویسکوز و ... استفاده می‌شود. در این تحقیق، قابلیت تولید خمیر حل شونده از صنوبر دلتوئیدس با استفاده از پیش‌استخراج قلیایی و فرآیند سودا-آنتراکینون مورد بررسی قرار گرفت. با کنترل پارامترهای فرآیندی امکان دست-یابی به افت بازده حدود ۱۵٪ در پیش‌استخراج و کاهش ۴۰ درصدی عدد کاپا توسط لیگنین‌زدایی با اکسیژن فراهم شد. نتایج نشان داد که پیش‌استخراج قلیایی سبب بهبود نرخ لیگنین‌زدایی الیاف می‌شود. با استفاده از کاتالیزور قلیایی در مایع پیش-استخراج، مقدار آلفا-سلولز خمیر حل شونده افزایش و درجه روشنی آن کاهش یافت. افزایش فاکتور کاپای مصرفی در رنگ‌بری با توالی رنگ‌بری D_0ED_1 سبب ارتقای سطح آلفا-سلولز و درجه روشنی خمیر حل شونده حاصل شد. لذا در این تحقیق، خمیر حل شونده‌ای حاصل از به‌کارگیری فاکتور کاپای ۰/۴۵ در مرحله D_0 به علت آلفا-سلولز، درجه روشنی و خلوص بالاتر دارای مطلوبیت بیشتری بوده است.

واژگان کلیدی: خمیر حل شونده، پیش‌استخراج شده با کاتالیزور قلیایی، خمیر سودا-آنتراکینون، صنوبر، لیگنین‌زدایی با اکسیژن.

مقدمه

صنوبر کاری به دلیل وجود شرایط اکولوژیکی مناسب در شمال کشور با استقبال زیادی روبرو شده است. تولید سالانه صنوبر در حدود دو میلیون مترمکعب است که این

مقدار معادل ۴۰ درصد کل چوب مصرفی در کشور است [۱]. علاوه بر این، سالانه بیش از یک میلیون مترمکعب واردات چوب در کشور صورت می‌پذیرد؛ بنابراین با توسعه کشت صنوبر در کشور، نه تنها می‌توان کشور را از واردات

به‌منظور حفاظت از سلولز بایستی از انجام پیش‌استخراج در شرایط بسیار شدید پرهیز نمود [۸، ۹]. از متداول‌ترین روش‌های تجاری پیش‌استخراج می‌توان به مواردی همچون پیش‌استخراج با آب داغ، پیش‌استخراج با مایع رقیق اسیدی و پیش‌استخراج با مایع رقیق قلیایی اشاره کرد [۱۰، ۱۱].

Resalati و همکاران (۲۰۱۱) در تحقیقی کاربرد کاتالیزور اسیدی در پیش‌استخراج با آب داغ بر تولید خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون از ساقه کنف را بررسی نمودند. خرده‌های کنف با هدف رسیدن به افت وزن‌های از پیش تعیین‌شده به‌وسیله آب داغ و آب داغ کاتالیز شده با اسید (اسیدسولفوریک) تحت پیش‌استخراج قرار گرفتند و سپس با استفاده از فرآیند سودا-آنتراکینون به خمیر کاغذ تبدیل شدند. نتایج حاکی از آن بود که افزودن اسید به مایع پیش‌استخراج سبب کاهش زمان موردنیاز در دست‌یابی به یک افت وزن معین می‌شود. در مرحله پخت مشاهده شد که با افزایش مقدار افت وزن کنف در مرحله پیش‌استخراج، مقادیر بازده و عددکاپای خمیر کاغذ حاصل کاهش یافته است. بین میانگین عدد کاپای خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش‌استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با اسید اختلاف اندکی مشاهده شد [۱۱].

Zhang و همکاران (۲۰۱۱) اثر پیش‌استخراج کاغذ گندم با آب داغ بر پخت قلیایی را موردبررسی قرار دادند. مقادیر بازده، عدد کاپا و ویسکوزیته‌یالیاف حاصل تا اندازه‌ی زیادی تحت تأثیر فرایند پیش‌استخراج قرار گرفت. با انجام پیش‌استخراج میزان مصرف مواد شیمیایی و زمان پخت در حین فرایند خمیرسازی کاهش یافت. علاوه بر این، با عمل پیش‌استخراج قبل از خمیرسازی قلیایی، مقدار بار آلاینده‌ی پساب نیز کمتر شده بود [۱۲].

Li و همکاران (۲۰۱۵) اثر پیش‌استخراج با کاتالیزور اسیدی و پیش‌استخراج با آب خالص را بر تولید خمیر حل‌شونده از بامبو موردبررسی قرار دادند. پیش‌استخراج با کاتالیزور اسیدی در مقایسه با پیش‌استخراج با آب خالص دارای نرخ تخریب همی‌سلولز بیشتری بوده است و همچنین سبب بهبود انتشار مایع پخت در الیاف شده است. خمیر حل‌شونده حاصل شامل ۳۷٪ بازده نهایی،

چوب بی‌نیاز کرد بلکه حتی می‌توان به صادرات چوب آن نیز پرداخت.

سوزاندن همی‌سلولزها همراه با سایر ترکیبات آلی حل‌شده در کوره بازبایی^۱ دارای توجیه اقتصادی چندانی نیست؛ زیرا ارزش حرارتی آن‌ها (۱۳/۶ MJ/Kg) فقط نصف ارزش حرارتی لیگنین (۲۷MJ/Kg) است [۲]. پالایشگاه زیستی^۲ شامل طیف گسترده‌ای از فن‌آوری‌های پایداری می‌گردد که قادر به جدا کردن منابع زیست‌توده^۳ به اجزای ساختمانی سازنده آن‌ها به شکلی باشد که قابل‌تبدیل به محصولات با ارزش‌افزوده قابل‌فروش مانند سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی زیستی باشند [۳]. از این‌رو پالایشگاه زیستی با فراهم‌سازی امکان تولید مواد شیمیایی با ارزش و سوخت‌های زیستی تجدیدپذیر، توسعه فن‌آوری‌های جدید و نفوذ به بازارهای جدید فرصتی را برای احیاء و توسعه پایدار صنعت کاغذسازی فراهم می‌سازد. با تولید مایع پیش‌استخراج غنی از ترکیبات قندی قابل‌تبدیل به مواد شیمیایی مختلف نظیر فورفورال، اتانول و ... می‌توان در کنار تولید کاغذ به ارزش‌افزوده بیشتری از مواد اولیه لیگنوسلولزی دست یافت [۴].

فرآیند کرافت با یک مرحله پیش‌هیدرولیز و فرآیند سولفیت اسیدی رایج‌ترین فرآیندهای مورد استفاده در مقیاس جهانی برای تولید خمیر حل‌شونده می‌باشند. خمیر حل‌شونده خمیری است که دارای مقدار قابل‌توجهی آلفا-سلولز (بیش از ۹۰٪)، مقدار از کمی همی‌سلولزها (کمتر از ۴٪) و همچنین محتوی مقادیر بسیار کمی لیگنین، مواد استخراجی و مواد معدنی باشد [۵]. از این نوع خمیر به‌عنوان ماده اولیه در تولید مشتقات سلولزی مختلف نظیر استرها و اترهای سلولزی استفاده می‌شود [۶، ۷]. در هنگام تولید خمیر حل‌شونده، تمامی ترکیبات شیمیایی تشکیل‌دهنده چوب به‌استثنای سلولز به‌عنوان ناخالصی محسوب شده و با استفاده از تکنیک‌های مختلف از ساختار ماده اولیه چوبی حذف می‌شوند. اگرچه همی‌سلولزها را می‌توان به دلیل ساختار شاخه‌ای و درجه پلیمریزاسیون کمترشان نسبت به سلولز به مقدار زیادی با انجام عمل پیش‌استخراج از ساختار چوب حذف نمود اما

^۱ - Recovery furnace

^۲ - Biorefinery

^۳ - Biomass

مقایسه با خمیر کاغذ بوده و در تولید مشتقات سلولزی متعددی به کار می‌رود. در حال حاضر تولید خمیر حل-شونده در کشور عمدتاً بر مبنای لینتر پنبه وارداتی صورت می‌پذیرد؛ بنابراین در صورت امکان تولید خمیر حل‌شونده با کیفیت از منابع چوبی سریع‌الرشد غیر جنگلی نظیر صنوبر و فروش مایع پیش‌استخراج غنی از ترکیبات قندی آن می‌توان ضمن جلوگیری از خروج ارز از کشور به ارزش افزوده بیشتری از ماده خام لیگنوسولوزی در صنعت کاغذسازی دست یافت؛ بنابراین، در این تحقیق، قابلیت تولید خمیر حل‌شونده از چوب صنوبر که یک‌گونه سریع-الرشد غیر جنگلی است با استفاده از پیش‌استخراج قلیایی، فرآیند سودا-آنتراکینون (یک فرآیند عاری از ترکیبات سولفوری)، لیگنین‌زدایی با اکسیژن و رنگ‌بری با توالی D_0ED_1 مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

خرده چوب‌های صنوبر *دلتوئیدس* به روش کاملاً تصادفی از یارد کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شدند و مقدار رطوبت آن‌ها طبق روش T258 om-11 استاندارد تاپی تعیین شد.

پیش‌استخراج قلیایی

برای انجام پیش‌استخراج قلیایی صنوبر از دایجستر الکتریکی ساخت کشور اتریش، دارای شش محفظه $2/5$ لیتری و با سرعت چرخش ۱۰ دور در دقیقه موجود در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان استفاده شد. پیش‌استخراج با مایع قلیایی محتوی $0/12$ گرم هیدروکسید سدیم (به ازای هر ۱۰۰ گرم خرده چوب)، نسبت مایع به چوب ۱:۶ و به مدت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه در دمای بیشینه ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. pH اولیه و نهایی مایع پیش‌استخراج به ترتیب برابر با ۱۲ و $3/82$ بوده است.

$93/17\%$ آلفا-سلولز، $90/23\%$ درجه روشنی، $5/23\%$ زایلین و $0/17\%$ خاکستر بوده است [۱۳].

Hoseinkhani و همکاران (۲۰۱۲) اثر پیش‌استخراج قلیایی و استفاده مجدد مایع حاصل از آن را بر تولید خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون کاه گندم مورد بررسی قرار دادند. مرحله پیش‌استخراج قلیایی با $0/15$ گرم هیدروکسید سدیم (به ازای هر ۱۰۰ گرم ماده خشک) و نسبت مایع به چوب ۶:۱ به مدت ۹۰ دقیقه در دمای 140 درجه سانتی‌گراد انجام شد. در این تحقیق، pH اولیه مایع پیش‌استخراج قلیایی برابر با ۱۲ بوده است. خمیر کاغذهای سودا-آنتراکینون تحت پیش‌استخراج قرار گرفته در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد (پیش‌استخراج نشده) دارای عکس‌العمل ضعیف‌تری نسبت به پالایش بوده‌اند. گرچه با پیش‌استخراج شاخص‌های مقاومت به کشش و ترکیدن افت نمود اما بازگردانی مایع پیش‌استخراج تأثیر چندانی بر این مقاومت‌ها نداشت [۱۴].

Garmaroody و همکاران (۲۰۱۵) شرایط پخت لینتر پنبه چهار کشور مختلف را برای تولید خمیر حل‌شونده مورد بررسی قرار دادند. لینترها به صورت دومرحله‌ای با زمان ثابت ۴ ساعت در هر مرحله تحت پخت قرار گرفتند. پخت در دماهای 130 ، 150 و 160 درجه سانتی‌گراد با مقدار غلظت قلیای مختلف در مراحل اول و دوم صورت پذیرفت. نتایج حاکی از آن بود که شرایط بهینه پخت برای هر ۴ لینتر پنبه برابر با 130 درجه سانتی‌گراد بوده است اما مقدار غلظت قلیای مورد نیاز مراحل پخت برای لینترهای پنبه کشورهای ترکیه، ازبکستان، ترکمنستان و ایران به ترتیب برابر با غلظت قلیای $0/8-0/8$ ، $0/12-0/4$ ، $0/12-0/4$ و $0/14-0/2$ بوده است. لینترهای پنبه مورد بررسی به لحاظ شرایط پخت به سه درجه ۱ (لینتر ترکیه)، درجه ۲ (لینترهای ترکمنستان و ازبکستان) و درجه ۳ (لینتر ایران) طبقه‌بندی شدند [۱۵].

سازمان جنگل‌ها، مراتع و آبخیزداری مقدار مجاز برداشت چوب در واحد سطح جنگل را به کمتر از 500 هزار مترمکعب در سال کاهش داده است. این اقدام در کنار مصوبه مجلس شورای اسلامی در قالب برنامه ششم توسعه و محدودیت‌های واردات چوب سبب ایجاد مشکلات جدی در راستای تأمین چوب صنایع سلولزی کشور شده است. خمیر حل‌شونده دارای ارزش اقتصادی بیشتری در

پخت سودا-آنتراکینون

برای پخت خرده چوب‌های پیش‌استخراج شده از فرآیند سودا-آنتراکینون در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به چوب ۱:۶، ۰/۱٪ آنتراکینون، ۲۰٪ هیدروکسید سدیم (بر مبنای وزن کاملاً خشک) و زمان-های پخت ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه استفاده شد. این مرحله در همان دایجستر مورد استفاده در بخش پیش‌استخراج صورت پذیرفت. از دستگاه سومرویل^۱ برای جداسازی الیاف به هم‌چسبیده از الیاف پذیرفته‌شده و از روش ۹۹-TY236om استاندارد تاپی برای تعیین عدد کاپای الیاف استفاده شد.

لیگنین‌زدایی با اکسیژن

به منظور کاهش مقدار لیگنین، نمونه‌های خمیر پیش-استخراج شده تحت تأثیر لیگنین‌زدایی یک مرحله‌ای با اکسیژن قرار گرفتند. شرایط مورد استفاده در این مرحله عبارت بود از: زمان واکنش ۴۵ دقیقه، دمای واکنش ۱۰۰°C، فشار اکسیژن ۴ بار، مقدار قلیایی ۰/۷۵٪ و مقدار سولفات منیزیم ۰/۰۶٪. در پایان مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن، الیاف با آب کاملاً شستشو داده شدند و عدد کاپای آن‌ها طبق استاندارد تاپی (۹۹-TY236om) اندازه‌گیری شد.

رنگ‌بری

از توالی رنگ‌بری D₀ED₁ در تهیه خمیرهای حل-شونده کاملاً رنگ‌بری شده صنوبر استفاده شد. دی‌اکسید کلر (D) بر اساس استاندارد TMIV-A13 موسسه تحقیقات خمیر و کاغذ مرکزی هند (CPPRI) تهیه شد. مرحله D₀ با استفاده از سه فاکتور کاپای مختلف ۰/۳۰، ۰/۴۰ و ۰/۴۵ انجام شد. این مرحله در درصد خشکی ۱۰٪، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و دمای واکنش ۷۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مرحله D₁ نیز در درصد خشکی ۱۰٪ و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه صورت پذیرفت. مقدار دی‌اکسید کلر مصرفی در مرحله D₁ برابر با ۵۰٪ مصرف آن در مرحله D₀ بود. الیاف رنگ‌بری شده با توالی D₀ED₁ با هدف خروج اجزای کلرینه‌شده

لیگنین و همی سلولزهای تخریب‌شده در معرض استخراج-های قلیایی گرم و سرد قرار گرفتند. از دمای ۱۰۰°C و مقدار قلیای ۸٪ برای استخراج قلیایی گرم و دمای ۳۰°C و مقدار قلیای ۱۰٪ برای استخراج قلیایی سرد استفاده شد.

ارزیابی خمیرهای حل شونده

از استاندارد تاپی برای ارزیابی خمیرهای حل‌شونده از قبیل درجه روشنی: ۰۲-om-۴۵۲.T، آلفا-سلولز: ۹۹-cm-۲۲۰۳.T، ویسکوزیته: ۰۴-om-۲۳۰.T، مواد استخراجی: ۹۷-۰۲-cm-۲۰۴.T، R₁₀ و R₁₈: ۰۰-cm-۲۲۳۵.T و خاکستر: ۰۲-om-۲۲۱۱.T استفاده شد. برای بررسی آماری نتایج حاصل از این تحقیق از شیوه نمونه‌برداری تصادفی و آزمون تجزیه واریانس استفاده شد.

نتایج و بحث

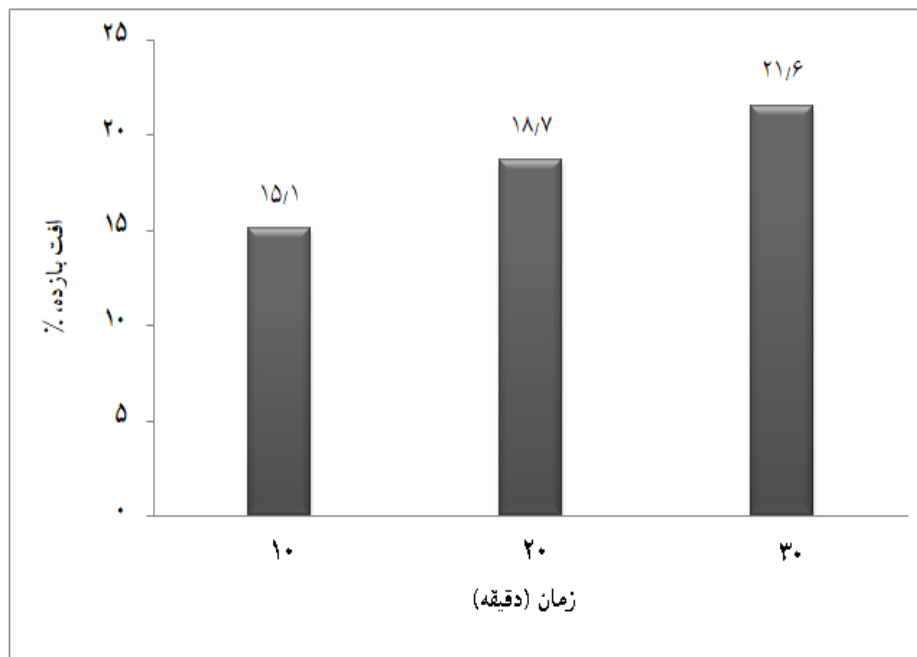
پیش‌استخراج قلیایی

به منظور مشاهده چگونگی روند افت وزنی صنوبر، خرده چوب‌ها در زمان‌های مختلف تحت تأثیر پیش-استخراج قلیایی قرار گرفتند (شکل ۱). نتایج پیش-استخراج خرده چوب‌های صنوبر تحت شرایط قلیایی حاکی از آن بوده است که با افزایش زمان پیش‌استخراج افت بازده افزایش یافته است. ارزیابی نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج حاصل از تحقیق پیشین ما در رابطه با پیش‌استخراج اسیدی صنوبر نشان می‌دهد که پیش-استخراج قلیایی دارای نرخ حذف همی سلولز بیشتری در مقایسه با پیش‌استخراج اسیدی بوده است [۱۶] و نیازمند زمان بسیار کمتری برای دستیابی به یک مقدار افت بازده ثابت بوده است؛ زیرا استفاده از کاتالیزور قلیایی در مایع پیش‌استخراج سبب واکنش‌دهی خرده چوب‌ها و دسترسی بیشتر مایع پیش‌استخراج به ساختار درونی آن‌ها می‌شود که نتیجه آن تخریب و سهولت استخراج همی سلولزها و سایر ترکیبات چوبی با درجه پلیمریزاسیون پایین از خرده چوب‌های صنوبر بوده است. به طوری که در این تحقیق تنها با انجام ۱۰ دقیقه پیش‌استخراج با کاتالیزور قلیایی مقدار افت بازده (۱۵٪) حاصل شد. هیدرولیز تحت شرایط قلیایی موجب شکست پیوندهای گلیکوزیدی همی سلولزها

1 - Somerville

تحقیق مذکور بیان شده است که پیش‌استخراج با کاتالیزور قلیایی در مقایسه با پیش‌استخراج با آب خالص دارای پتانسیل بیشتری در استخراج ترکیبات با درجه پلیمریزاسیون نسبتاً کم‌نظیر همی‌سلولزها از ساختار چوب ممرز بوده است. مهم‌ترین واکنش‌های رخ داده در این مرحله عبارت‌اند از کاهش درجه پلیمریزاسیون همی‌سلولزها [۱۹، ۲۰]، رخ دادن تخریب بیشتر قندها و تبدیل‌شدن آن‌ها به مونوساکاریدها و سایر ترکیبات تخریبی قندی [۲۱] و تولید اسید استیک به علت جدا شدن گروه‌های استیل از پلی‌ساکاریدهای چوب [۲۰].

و همچنین تخریب پیوندهای استری بین لیگنین و همی‌سلولز می‌گردد [۱۹] که این موضوع علت اصلی کاهش وزن نسبتاً سریع خرده چوب‌های صنوبر در مرحله پیش‌استخراج قلیایی بوده است. این نتیجه با نتایج Asadpour و Attoeii (۲۰۱۶) مطابقت داشت [۱۸]. به‌گونه‌ای که در تحقیق مذکور نیز علت افت وزن نسبتاً سریع گونه ممرز در مرحله پیش‌استخراج به واکنش‌دهی ایجادشده در اثر وجود کاتالیزور قلیایی (هیدروکسید سدیم)، سهولت نفوذ مایع به درون خرده چوب‌ها و تخریب همی‌سلولزها نسبت داده شده است. همچنین، در



شکل ۱- روند افت وزن صنوبر در مرحله پیش‌استخراج قلیایی

قندی به ترتیب توسط واکنش تخریب تدریجی از انتهای زنجیره‌های سلولزی حذف می‌شوند [۲۲]. حذف هر مونوساکارید با ایجاد یک گروه احیاء شونده همراه است؛ اما درنهایت، گروه پایانی احیاء شده با رخ دادن واکنشی به نام واکنش متوقف‌کننده به اسید کربوکسیلیک تغییر شکل می‌دهد و گروه انتهایی اخیر دیگر دستخوش واکنش تخریب تدریجی نخواهد شد. تحقیقات نشان می‌دهد که پیش‌استخراج بر مرحله پخت بعدی اثرگذار بوده و سبب بهبود نرخ لیگنین‌زدایی در مرحله پخت می‌گردد. به‌گونه‌ای که در تحقیق حاضر، استفاده از پیش‌استخراج

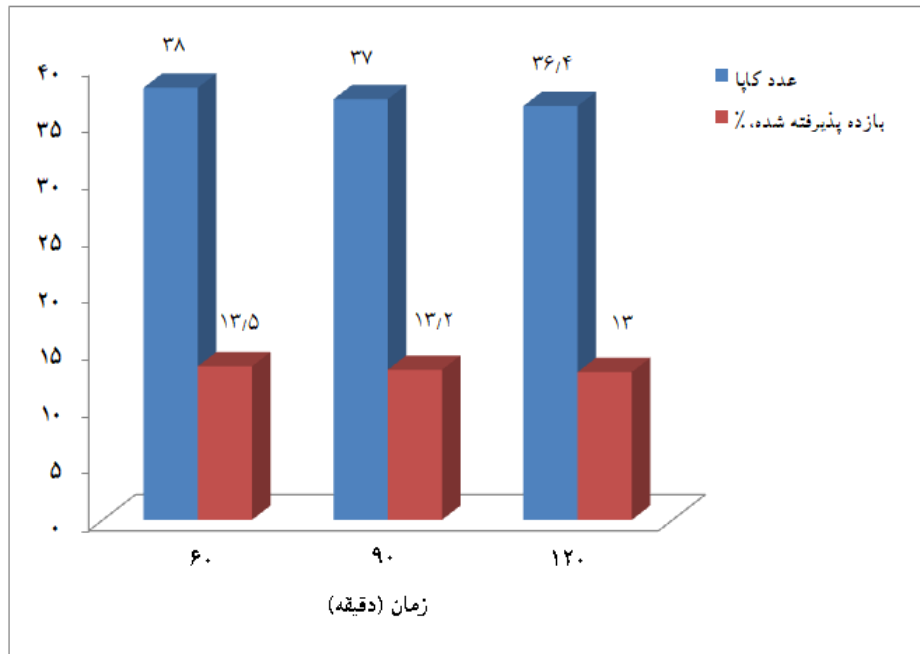
پخت سودا-آنتراکینون

خرده چوب‌های پیش‌استخراج شده با استفاده از فرآیند سودا-آنتراکینون تحت پخت قرار گرفتند (شکل ۲). نتایج نشان داد که با افزایش زمان پخت از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه، مقدار کاهش عدد کاپای حاصل (از ۱۳/۵ به ۱۳) در مقابل مقدار افت بازده حاصل (از ۳۸ به ۳۶/۴٪) بسیار اندک بوده است که این موضوع حاکی از مقاومت لیگنین باقیمانده در الیاف به تخریب و انحلال در مرحله پخت بوده است (شکل ۱)؛ بنابراین با توجه به بازده پخت بیشتر و عدد کاپای نسبتاً مشابه، خمیر حاصل از زمان پخت ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان پخت بهینه در این تحقیق انتخاب شد. در فرآیند سودا-آنتراکینون (فرآیند قلیایی)، گروه‌های

1 - Peeling reaction

علت پتانسیل حذف همی‌سلولز بیشتر آن در مقایسه با پیش‌استخراج اسیدی سبب افزایش دسترس‌پذیری مواد شیمیایی مرحله پخت به الیاف خرده چوب‌های پیش-استخراج قلیایی شده می‌گردد.

قلیایی منجر به تولید خمیر سودا-آنتراکینونی با مقدار عدد کاپای کمتری در مقایسه با خمیر سودا-آنتراکینون حاصل از استعمال پیش‌استخراج اسیدی در تحقیق قبلی ما شده است [۱۶]؛ زیرا استفاده از پیش‌استخراج قلیایی به



شکل ۲- مقایسه بازده و عدد کاپای خمیرهای سودا-آنتراکینون پیش‌استخراج شده با کاتالیزور قلیایی

سلولی الیاف بر مقدار گزینش‌پذیری فرآیند لیگنین‌زدایی با اکسیژن کاسته می‌شود [۲۵].

رنگ‌بری

نتایج حاصل از بخش رنگ‌بری نشان داده است که با استفاده از فاکتور کاپای ۰/۳۰ در مرحله D₀ از توالی رنگ-بری D₀ED₁ امکان دستیابی به سطح درجه روشنی قابل قبول (بیش از ۰/۸۵) وجود ندارد. از این رو به منظور افزایش سطح درجه روشنی خمیر حل‌شونده صنوبر، مقدار فاکتور کاپای مصرفی در مرحله D₀ از توالی رنگ‌بری D₀ED₁ از ۰/۳۰ تا ۰/۴۵ افزایش داده شد (جدول ۱). نتایج نشان داد که با افزایش فاکتور کاپا، بازده خمیر حل‌شونده حاصل اندکی افت نموده است اما درجه روشنی آن از ۰/۸۱/۱ به ۰/۸۶/۱ ارتقاء یافته است. زیرا با استفاده از مقدار فاکتور کاپای بیشتر در رنگ‌بری خمیر حل‌شونده صنوبر به علت رخ دادن لیگنین‌زدایی و خالص‌سازی بیشتر

لیگنین‌زدایی با اکسیژن

از آنجایی که سطح مناسب لیگنین‌زدایی با اکسیژن برای گونه‌های چوبی پهن‌برگ ۴۰-۵۰ درصد است [۲۴]، ۲۵، ۲۶]، با کنترل پارامترهای فرآیندی در مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن به گونه‌ای عمل شد تا مقدار افت عدد کاپای حدود ۴۰ درصد حاصل شود. علاوه بر این، با استفاده از فرآیند لیگنین‌زدایی با اکسیژن و دستیابی به مقدار لیگنین‌زدایی حدود ۴۰ درصدی پیش از مرحله رنگ‌بری پایانی به علت نیاز به مقدار مواد شیمیایی کمتر و انتشار آلاینده‌های کمتر در پساب حاصل، با مشکلات زیست‌محیطی کمتری در فرآیند تولید خمیر حل‌شونده روبرو خواهیم بود. لیگنین‌زدایی شدید (بیش از ۰/۵۰) با اکسیژن اثر نامطلوبی روی گزینش‌پذیری لیگنین‌زدایی به همراه دارد و سبب وارد شدن صدمه جدی به زنجیره‌های سلولزی می‌شود. به طوری که Azadfar و همکاران (۲۰۱۱) گزارش نمودند که با کاهش مقدار لیگنین در دیواره

استخراج قبل از فرایندهای کرافت و سودا-اتیلن دی آمین از یک‌گونه خاص (نالیتا)، خمیرهای حل‌شونده‌ای با سطوح آلفا-سلولز و درجه روشنی متفاوتی حاصل شده است [۲۷]. مقایسه مشاهدات حاصل از این تحقیق با نتایج تحقیق سابق ما در رابطه با استفاده از پیش‌استخراج با آب داغ در تولید آلفا-سلولز از صنوبر نشان می‌دهد که اگرچه پیش‌استخراج قلیایی در مقایسه با پیش‌استخراج با آب داغ دارای پتانسیل بیشتری در ارتقای سطح آلفا-سلولز خمیر حل‌شونده حاصل از صنوبر بوده است اما درجه روشنی خمیر حل‌شونده حاصل از آن در سطح پایین‌تری قرار داشته است [۲۸]. این موضوع ناشی از رخ دادن پدیده‌ی تیره‌شدگی قلیایی حاصل از به‌کارگیری مرحله پیش‌استخراج قلیایی (با pH اولیه ۱۲) در فرآیند تولید خمیر حل‌شونده بوده است. محدوده بازده نهایی خمیرهای حل‌شونده صنوبر در تحقیق حاضر حدود ۳۱-۳۰ درصد بوده است. به‌طورکلی، بازده تولید خمیر حل‌شونده از گونه‌های چوبی حدود ۳۵-۳۰ درصد است. Kircl و Akgul (۲۰۰۲) نیز با استفاده از فرآیندهای کرافت با یک مرحله پیش‌هیدرولیز و اتانول-آب^۲ از گونه صنوبر به خمیرهای حل‌شونده‌ای با مقدار بازده نسبتاً مشابه (۳۱/۵-۲۹/۵ درصد) دست یافتند [۲۹]. زیرا صنوبر به سبب دانسیته پایین و بافت نسبتاً متخلخل خود از قابلیت نفوذ مواد شیمیایی و نرخ انحلال ترکیبات چوبی بیشتری نسبت به گونه‌های دانسیته بالا در فرآیند تولید خمیر حل‌شونده برخوردار است.

از بازده آن کاسته و بر مقدار درجه روشنی آن افزوده می‌گردد. مقدار لیگنین باقیمانده در خمیر حل‌شونده نهایی صنوبر بسیار ناچیز و غیرقابل‌اندازه‌گیری به‌وسیله آزمون عدد کاپا بود. علاوه بر این نتایج نشان داده است که با افزایش فاکتور کاپا از ۰/۳۰ به ۰/۴۵ در مرحله D₀، مقدار آلفا-سلولز خمیر حل‌شونده حاصل در اثر خالص‌سازی بیشتر افزایش یافته است ولی در مقادیر مواد استخراجی غیرقابل‌حل در دی کلرو متان (DCM) و خاکستر آن تغییری ایجاد نشده است (جدول ۱). خمیر حل‌شونده صنوبر حاصل از تحقیق حاضر دارای مقدار مواد استخراجی و خاکستر بسیار کمتر و مطلوب‌تری در مقایسه با خمیر حل‌شونده ساقه ذرت در تحقیق Behin و همکاران (۲۰۰۸) بوده است [۱۹]. زیرا در تحقیق حاضر در تمامی توالی‌های مرحله رنگ‌بری از آب مقطر برای شستشوی خمیر حل‌شونده استفاده شده است که این موضوع در خروج مواد استخراجی، یون‌های فلزی و کاهش خاکستر خمیر حل‌شونده حاصل بسیار مؤثر است. طبق داده‌های حاصل، با افزایش مقدار فاکتور کاپای مصرفی از ۰/۳۰ به ۰/۴۵ به علت افزایش درجه خلوص خمیر حل‌شونده حاصل مقدار درجه پلیمریزاسیون آن از ۱۲۹۰ به ۱۶۸۰ افزایش یافته است. سطح آلفا-سلولز (۰/۹۸/۶) و درجه روشنی (۰/۸۶/۱) خمیر حل‌شونده حاصل از فرایند سودا-آنتراکینون در تحقیق حاضر در مقایسه با مقدار آلفا-سلولز و درجه روشنی خمیرهای حل‌شونده‌ی حاصل از روش کرافت پیش‌استخراج شده در تحقیق Bouiri و همکاران (۲۰۰۹) به مقدار قابل‌توجهی بیشتر بوده است و در سطحی مطلوب قرار داشت که علت آن را می‌توان به متفاوت بودن گونه چوبی و فرآیندهای مورد‌استفاده مرتبط دانست [۲۶]. زیرا مواد لیگنوسلولزی مختلف دارای الیافی با ساختار مرفولوژی، ترکیب شیمیایی و دانسیته متفاوت می‌باشند که این موضوع بر قابلیت نفوذ مواد شیمیایی و نرخ انحلال مواد شیمیایی آن‌ها اثرگذار است. از این‌رو، از مواد اولیه مختلف با استفاده از فرایندهای مختلف می‌توان به خمیرهای حل‌شونده‌ای با درجه خلوص و سطح آلفا-سلولز متفاوت دست یافت. به‌عنوان مثال، در تحقیق Sarwar Jahan و همکاران با استفاده از یک مرحله پیش-

¹ - Nalita

² - Ethanol-Water Process

جدول ۱- خصوصیات خمیرهای حل‌شونده رنگ‌بری شده با استفاده از توالی رنگ‌بری D₀ED₁

R ₁₈ (%)	R ₁₀ (%)	خاکستر (%)	مواد استخراجی (%)	درجه روشنی (%)	بازده نهایی (%)	درجه پلیمریزاسیون	آلفا-سلولز (%)	فاکتور کاپا
۹۸/۹	۹۸/۳	۰/۰۳	۰/۱۰	۸۱/۱	۳۱/۱	۱۲۹۰	۹۸/۴	۰/۳۰
۹۸/۸	۹۸	۰/۰۳	۰/۱۰	۸۴	۳۰/۴	۱۵۸۰	۹۸/۵	۰/۴۰
۹۸/۷	۹۷/۷	۰/۰۳	۰/۱۰	۸۶/۱	۳۰	۱۶۸۰	۹۸/۶	۰/۴۵

استفاده فرآیند سودا-آنتراکینون پیش‌استخراج قلیایی شده، لیگنین‌زدایی با اکسیژن و رنگ‌بری با توالی D₀ED₁، می‌توان به خمیر حل‌شونده‌ای با درجه خلوص بالا از گونه صنوبر دست یافت. همچنین تیمار اکسیژن با فشار ۴ بار، مقدار قلیای ۰/۷۵٪ و زمان واکنش ۴۵ دقیقه دارای ظرفیت خوبی برای کاهش عدد کاپای الیاف تا سطح حدود ۰/۴۰٪ بوده است و می‌تواند نقش مهمی در کاهش مقدار مواد شیمیایی مصرفی در حین رنگ‌بری و نیز کاهش مشکلات زیست‌محیطی داشته باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که پیش‌استخراج قلیایی دارای قابلیت خوبی در راستای حذف همی‌سلولزها است. به طوری که تنها با انجام ۱۰ دقیقه پیش‌استخراج، امکان دسترسی به مقدار افت بازده ۰/۱۵٪ از چوب صنوبر وجود دارد. با افزایش مقدار فاکتور کاپای مصرفی از ۰/۳ به ۰/۴۵ در مرحله D₀ از توالی رنگ‌بری D₀ED₁، مقادیر درجه روشنی از ۸۱/۱٪ به ۸۶/۱٪، درجه پلیمریزاسیون از ۱۲۹۰ به ۱۶۸۰ و آلفا-سلولز از ۹۸/۴٪ به ۹۸/۶٪ افزایش یافت. از این‌رو، با

منابع

- [1] Mahdavi, S., Kermanian, H., Rameani, O. and Molavi, S., 2012. Kraft Pulping of Two Fast Growing *Populus euramericana* Clones. Journal of Forest and Wood Products. Iranian Journal of Natural Resources, 65(1): 107-118. (In Persian).
- [2] Al-Dajani, W.W. and Tschirner, U.W., 2008. Preextraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping, Part 1: alkaline extraction. TAPPI journal, 7(6): 3-8.
- [3] Kouhia, M., Holmberg, H. and Ahtilha, P., 2015. Microalgae-utilizing biorefinery concept for pulp and paper industry: Converting secondary streams into value-added products. Algal Research, 10: 41-47.
- [4] 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.
- [5] Ibarra, D., Kopcke, V. and Ek, M., 2010. Behavior of different monocomponent endoglucanases on the accessibility and reactivity of dissolving-grade pulps for viscose process. Enzyme and Microbial technology, 47: 355-362.
- [6] 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.
- [7] Mehdikhani, H., Jalali Torshizi, H., Jafari Petroudy, R. and Mirshokraei, A., 2016. Carboxymethyl cellulose (CMC) preparation from mixed office wastepaper deinked and bleached bagasse pulps: characterization and comparison. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 7(3): 311-321. (In Persian).
- [8] Feyzmand, M., Resalati, H., Kermanian, H., Jalali Torshizi, H. and Ramezani, O., 2012. Wheat Straw Pre-Extraction with Hot Water and the Recovered Pulping Liquor and Its Effects on Pulping and Paper Properties. Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering (IJCCCE), 31(3): 71-78. (In Persian).
- [9] Schild, G. and Sixta, H., 2011. Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell. Springer, Cellulose, 18: 1113-1128.

- [10] Hasanjanzadeh, H., Hedjazi, S. and Jamalirad, L., 2014. Investigation on the Influence of the Alkaline Preextraction of Hemicelluloses on the Properties of Rice Straw Soda-AQ Pulp. *Journal of Forest and wood product*, 66(4): 493-506. (In Persian).
- [11] 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. *Wood & Forest Science and Technology*, 18(3): 107-126. (In Persian).
- [12] Zhang, H. and Yung, R.A., 2011. Effect of hot water pre-extraction on alkaline pulping and properties of wheat straw. *Advance Material Research*, 236-238: 1174-1177.
- [13] Li, G., Fu, S., Zhou, A. and Zhan, H., 2015. Improved cellulose yield in the production of dissolving pulp from Bamboo using acetic acid in prehydrolysis. *BioResources*, 10(1): 877-886.
- [14] Hoseinkhani, S., Resalati, H., Saraeian, A.R. and Dehghani, M.R., 2012. Effect of pre- extraction liquid reuse on and soda-AQ pulp properties made up of wheat straw. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 4(1): 1-12. (In Persian).
- [15] Garmaroody, E., Foolladi, H., Jalili Torshizi, H. and Chaharmahali, A., 2015. Comparative study on pulping conditions of cotton linters produced in four different countries for alpha-cellulose pulp production. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30(4): 618-631. (In Persian).
- [16] Nikkhah, M. and Resalati, H., 2015. The potential of acid pre-hydrolyzed Soda-AQ process to manufacture highly purified α -cellulose. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30(1): 269-279. (In Persian).
- [17] Yuan, Z., Wen, Y., Sella Kapu, N., Beatson, R. and Martinez, D.M., 2017. A biorefinery scheme to fractionate bamboo into high-grade dissolving pulp and ethanol. *Biotechnol Biofuels*, 10:38. 1-17.
- [18] Asadpour Attoei, Gh., Alipour M., Zabihzadeh S.M. and Ghazvini, Z., 2016. Effects of hot water and alkali Pretreatment on yield and optical and resistance properties of Hornbeam CMP pulp. *Wood & Forest Science and Technology*, 23(3): 199-220. (In Persian).
- [19] Behin, J., Mikaniki, F. and Fadaei, Z., 2008. Dissolving pulp (alpha-cellulose) from corn stalk by kraft process. *Iranian Journal of Chemical Engineering, IACHE* 5(3): 14-28. (In Persian).
- [20] 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): 440-445.
- [21] Garrote, G., Dominguez, H. and Parajo, J.C., 2001. Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*, 36. 571-578.
- [22] Alén, R., Basic chemistry of wood delignification, In: Stenius, P. (Ed.). 2000. *Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology Series*, Fapet Oy, Helsinki, 59–104.
- [23] Samuelson, O., 1994. Optimized oxygen bleaching of kraft pulp threated with nitrogen dioxide. *Tappi Journal*, 77: 127-133.
- [24] Sjogren, B. and Hook, J., 2000. Extended oxygen delignification- The effect of pretreatments and process conditions, *International Pulp Bleaching Conference*, Halifax, Canada, p 89-96.
- [25] Azadfar, M.A., Behrooz, R. and Jahan-Latibari, A., 2011. The influence of alkalinity in oxygen delignification of Soda/AQ pulp from old corrugated container. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 26(2): 232-242. (In Persian).
- [26] Bouiri, B. and Amrani, M., 2009. Production of dissolving grade pulp from Alfa. *BioResources*, 5(1): 291-302.
- [27] 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.
- [28] Nikkhah Dafchahi, M. and Resalati, H., 2012. Evaluation of Pre-Hydrolyzed Soda-AQ Dissolving Pulp from *Populus Deltoides* Using av ODED Bleaching Sequence. *BioResources*, 7(3): 3283-3292.
- [29] 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.

Production of dissolving pulp from *populus deltoides* wood utilizing alkaline pre-extraction followed by soda-AQ pulping process

Abstract

Dissolving pulp is used as a raw material to produce numerous cellulosic derivatives like carboxymethyl cellulose, nitrocellulose, viscose, etc. The potential of dissolving pulp production from *populus deltoides* using alkaline pre-extraction followed by soda-AQ pulping process was investigated across this research. The yield loss of about 15% was achieved in pre-extraction stage through controlling the process parameters, and kappa number of the pulp has been reduced to about 40% with oxygen delignification. The results showed that the alkaline pre-hydrolysis has been affected on increasing the lignin removal rate of fibers. Using alkali catalyst in pre-hydrolysis liquor led to increasing α -cellulose and decreasing brightness level of the dissolving pulp. The α -cellulose and brightness level of dissolving pulp have been upgraded by utilizing higher levels of kappa factor in D_0ED_1 bleaching. Therefore, the produced dissolving pulp employing 0.45 kappa factor in D_0 stage due to its higher α -cellulose, brightness and purity has been more favorable in this research work.

Keywords: dissolving pulp, alkali-catalyzed pre-hydrolysis, soda-AQ pulp, Poplar, oxygen delignification.

M. Nikkhah Dafchahi^{1*}

A. R. Saraeyan²

H. Resalati³

A. Ghasemian⁴

A. R. Shakeri⁵

¹ M.Sc., Pulp and paper industries, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Golestan, Iran

² Associate Prof., Pulp and paper industries, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Golestan, Iran

³ Professor, Pulp and paper industries, Sari university of agricultural sciences and natural resources, Mazandran, Iran

⁴ Associate Prof., Pulp and paper industries, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Golestan, Iran

⁵ Associate Prof., Department of chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding author:

Nikkhah.Mostafa@yahoo.com

Received: 2017/10/07

Accepted: 2018/01/27