



تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۱۱

ص ۵۳۵-۵۴۹

پیش استخراج کاه جو با آب داغ و تاثیر آن بر روی ویژگی‌های خمیر کاغذهای سودا و مونواتانول آمین

- ❖ **نسبیه محمدی ینقاق؛** دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **سحاب حجازی*؛** دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **علی عبدالخانی؛** دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **یحیی همزه؛** استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

چکیده

در این تحقیق پیش استخراج کاه جو با آب داغ و سپس خمیر کاغذ سازی سودا و مونواتانول آمین مورد مطالعه قرار گرفت. پیش استخراج با میزان همی سلولزهای استخراج شده ۲۸ درصد و بازده پیش استخراج ۷۲/۷ درصد به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید. نتایج خمیر کاغذسازی نشان می دهند که در میان خمیر کاغذهای حاصل از کاه جو شاهد و پیش استخراج شده، خمیر کاغذ مونواتانول آمین بیشترین بازده را داراست. افت بازده چشمگیری در خمیر کاغذهای حاصل از کاه جو پیش استخراج شده با آب مشاهده می گردد. عدد کاپای خمیر کاغذ حاصل از کاه جو پیش استخراج شده در مقایسه با کاه جو شاهد تحت شرایط مشابه پخت با فرآیند خمیر کاغذسازی سودا بیشتر کاهش می یابد اما این تاثیر با فرآیند خمیر کاغذسازی مونواتانول آمین مشاهده نمی شود. پیش استخراج کاه جو و سپس خمیر کاغذسازی سودا منجر به خمیر کاغذهایی با شاخص های کشش، ترکیدن و پارگی بیشتری در مقایسه با نمونه شاهد می شود. در مورد خمیر کاغذ مونواتانول آمین به استثنای شاخص کشش روند مشابه ای می تواند مشاهده شود. درجه روشنی خمیر کاغذهای حاصل از کاه جو پیش استخراج شده کاهش می یابد در حالی که پیش استخراج تأثیر چندانی بر میزان ماتی خمیر کاغذها ندارد.

واژگان کلیدی: پیش استخراج آب داغ، کاه جو، خمیر کاغذ سودا، خمیر کاغذ مونواتانول آمین، ویژگی های مکانیکی، ویژگی های نوری.

مقدمه

اقتصاد کنونی جهان به طور عمده به منابع گوناگون انرژی فسیلی از قبیل نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی وابسته است که برای مصارف مختلفی مانند تولید سوخت، الکتریسیته و مواد استفاده می‌شوند. مصرف زیاد منابع فسیلی به ویژه در شهرهای بزرگ منجر به تولید سطوح بالای آلودگی طی چند دهه گذشته شده است و سطح گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر زمین به صورت شدیدی افزایش یافته است که عواقب آن گرم شدن کره زمین و بروز تغییرات شدید اقلیمی می‌باشد. از سوی دیگر منابع انرژی فسیلی جهان رو به پایان می‌باشند. در این حالت، جهان به دنبال یافتن راهبردهایی به جهت برون رفت از این معضلات می‌باشد. منابع تجدیدپذیر مانند باد، آب، خورشید و زمین گرمایی می‌توانند در آینده به عنوان منابع تولیدکننده انرژی‌های نو، امنیت انرژی جهان را تامین نمایند. اما این منابع به طور حتم قادر به تامین جریان پایدار مواد و سوخت در جهان بعد از نفت نیستند. در این میان استفاده از زیست‌توده می‌تواند به عنوان راه‌کار جهت تأمین سوخت، مواد شیمیایی و مواد زیستی در جهان آینده و در مکانی تحت عنوان پالایشگاه زیستی باشد [۱].

کارخانه‌های تولید خمیر کاغذ شیمیایی در واقع نمونه‌هایی از پالایشگاه‌های زیستی شیمیایی/ترمو شیمیایی می‌باشند که فناوری توسعه یافته‌ای را در قرن اخیر برای جداسازی شیمیایی و تبدیل زیست‌توده به فرآورده‌های شامل خمیر کاغذ، مشتقات سلولزی، مواد استخراجی، لیگنین و همی سلولزها دارا هستند [۲]. در میان ترکیبات لیگنوسلولزی، سلولز جهت استفاده در فرایندهای زیست‌پالایشی ارجحیت کمتری دارد. سلولز طی فرآیند

خمیر کاغذسازی، کمتر تخریب می‌شود، در حالی که اکثر همی سلولزها و لیگنین در مایع پخت خمیر کاغذسازی حل می‌شوند و با مایع پخت مصرف‌شده در فرآیند بازیابی مواد شیمیایی برای تولید انرژی سوزانده می‌شوند. از طرف دیگر سلولز در حال حاضر با تبدیل شدن به فرآورده‌های خمیر کاغذ و کاغذ ارزش تجاری بالاتری نسبت به محصولات حاصل از فرایندهای زیست‌پالایشی دارا می‌باشد. اما در مقایسه با سلولز، همی سلولزها تخریب گسترده‌تری داشته و به علت ارزش گرمایی پایین‌تر (حدود ۱۸/۶ مگا ژول / کیلوگرم) نسبت به لیگنین (۲۵ مگا ژول / کیلوگرم)، سوزاندن آن‌ها ارزش چندانی ندارد. لذا توجه به همی سلولزها جهت بهره‌گیری در فرایندهای زیست‌پالایشی امری منطقی به نظر می‌رسد. بسیاری از میکروارگانیسم‌ها قادر به تخمیر قندهای همی سلولزی به فرآورده‌هایی مثل اتانول زیستی، بوتانول زیستی یا اسیدلاکتیک هستند که می‌توانند درآمدهای اقتصادی بالاتری از فرآیند سوختن کنونی بدست بیاورند [۳].

با ورود یک مرحله پیش تیمار پیش از برج پخت می‌توان بخشی از همی سلولزها را استخراج نمود. پیش استخراج با آب داغ قبل از فرآیند خمیر کاغذسازی، یک فرآیند دوستدار محیط‌زیست است زیرا از هیچگونه حلالی جز آب استفاده نمی‌شود. همچنین در مقایسه با دیگر فرایندهای پیش استخراج مثل پیش هیدرولیز کاتالیز شده با اسید یا قلیا، پیش استخراج با آب هزینه کمتری داشته و لذا فرآیندی مطلوب محسوب می‌شود. پیش استخراج با آب داغ یک فرآیند خودهیدرولیز است. طی این فرآیند حل اجزای اسیدی در آب باعث می‌شود تا pH مایع هیدرولیز کننده کاهش یابد و به طور مؤثری پروتون‌های اسیدی را برای کاتالیز استخراج

خمیر کاغذ با افزایش دمای استخراج و در طی ۹۰ دقیقه اول افزایش یافت. بعد از ۹۰ دقیقه استخراج، گرانروی خمیر کاغذ با افزایش مدت زمان استخراج کاهش یافت. نسبت آب به چوب تاثیر اندکی بر روی کل فرآیند داشت. با توجه به زیست تبدیلی همی سلولزهای استخراج شده به سوخت و مواد شیمیایی و خصوصیات خمیر کاغذهای حاصله، استخراج آب داغ در ۱۶۵ درجه سانتی گراد به مدت ۹۰ دقیقه با نسبت آب به چوب ۱: ۵ برای خرده چوب های صنوبر، بهینه می باشد [۴].

لی و همکاران (۲۰۱۰) اثر استخراج آب داغ روی خمیر کاغذسازی قلیایی باگاس را مورد مطالعه قرار دادند. استخراج در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد که ۱۳/۲٪ از جرم باگاس در مایع استخراج حل شد. باگاس تیمار نشده و باگاس استخراج شده با فرآیندهای سودا و سودا آنتراکینون در ۱۷٪ و ۱۵/۵٪ (با ۰/۱٪ انتراکینون) تزریق قلیا پخت شدند. دماهای پخت به ترتیب ۱۶۰ درجه سانتی گراد و ۱۵۵ درجه سانتی گراد بودند. خمیر کاغذ باگاس استخراج شده کاپای پایین تر و گرانروی بالاتری در مقایسه با خمیر کاغذ باگاس تیمار نشده داشت. استخراج آب داغ کاهش معنی داری را در مصرف مواد شیمیایی رنگبری و تشکیل مواد آلی کلر دار نشان داد. ویژگی های مقاومتی خمیر مانند شاخص کشش و ترکیبگی مقدار کمتری را نشان دادند اما شاخص پارگی، حجیمی، ماتی و درجه روانی خمیر کاغذ مقدار بالاتری را زمانی که استخراج با آب داغ انجام شد، نشان دادند [۵].

ژانگ و همکاران (۲۰۱۱) ویژگی های خمیر کاغذ سازی قلیایی کاه گندم که همی سلولزهای آن با آب داغ پیش استخراج شده اند مورد بررسی قرار دادند. فرآیند استخراج با آب داغ در دماهای مختلف، زمان واکنش و

تولید کند. در نتیجه می توان مقدار بیشتری از همی سلولزها و بخشی از لیگنین را حل نمود. همچنین سلولز کریستالی می تواند کاهش یابد؛ و باعث افزایش در تخلخل سلولز باقیمانده گردد. این اثرات ممکن است به تسهیل فرآیند خمیر کاغذسازی بعدی منجر شود [۴].

لو و همکاران (۲۰۱۰) در تحقیقی استخراج با آب داغ و اثرات آن بر روی خمیر کاغذ سازی سودای خرده چوبهای صنوبر را مورد مطالعه قرار دادند. نسبت آب به چوب از چهار تا شش تغییر کرده و استخراج از ۱۵ تا ۲۱۰ دقیقه به طول انجامیده است. میزان کاهش وزنی خرده چوبها ۴/۷۴٪ در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه با نسبت آب به چوب ۴ به ۱ بود و این افت جرم با افزایش زمان استخراج و دما افزایش یافت. میزان کاهش جرم به ۲۱/۳۸٪ در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۱۰ دقیقه رسید. کمتر از ۶٪ لیگنین خرده چوبهای بکر در مایع پخت استخراج حل شدند. غلظتهای زایلوز، استیک اسید، فرمیک اسید و فورفورال در مایع استخراجی توسط $^1\text{H NMR}$ اندازه گیری شدند که این ترکیبات با افزایش زمان و دمای استخراج در مایعات هیدرولیزی یافت می شوند. میزان فورفورال بعد از ۱۵۰ دقیقه پس از استخراج در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به شدت افزایش می یابد. خرده چوب های باقیمانده در معرض خمیر کاغذ سازی سودا در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت با قلیائیت مؤثر ۲۰٪ و نسبت مایع پخت به چوب ۴/۵: ۱ قرار گرفتند. در مقایسه با نمونه شاهد، بازده کل خمیر کاغذ برای خرده چوب های استخراج شده اندکی کاهش یافت در حالی که وزده ها به شدت کاهش یافتند. عدد کاپای خمیر کاغذها متناسب با افزایش زمان و دمای مرحله استخراج کاهش می یابد. گرانروی

با توجه به اهمیت کاه جو به عنوان یک پسماند لیگنوسلولزی در جهان و ایران و نظر به اینکه تاکنون مطالعه ای پیرامون استخراج همی سلولزهای کاه جو با آب داغ و سپس ساخت خمیر کاغذ از آن انجام نگرفته است، این تحقیق به بررسی تاثیر پیش استخراج با آب داغ کاه جو بر روی ویژگی های خمیر کاغذسازی سودا و مونواتانول آمین می پردازد.

روش پژوهش

مواد

نمونه‌های ساقه جو مورد آزمایش از مزارع کرج استان البرز جمع‌آوری و جهت انجام آزمایش‌های پیش استخراج و انجام عملیات پخت به قطعاتی به طول پنج تا هفت سانتیمتر توسط دستگاه برش تبدیل و برای رسیدن به رطوبت تعادل در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از رسیدن به رطوبت تعادل جهت جلوگیری از تبادل رطوبتی و تغییر میزان رطوبت داخل کیسه‌های پلی اتیلنی بسته بندی شدند.

تجزیه و تحلیل ترکیبات شیمیایی

تهیه آرد کاه جو طبق استاندارد ۸۵ om ۲۶۷ T، اندازه‌گیری مقدار خاکستر براساس دستورالعمل شماره ۹۳ om ۲۱۱ T، تعیین مواد استخراجی محلول در حلال آلی طبق دستورالعمل ۹۳ om ۲۰۷ T، تهیه آرد عاری از مواد استخراجی طبق دستورالعمل شماره ۹۷ om ۲۶۴ T و اندازه‌گیری مقدار لیگنین مطابق دستورالعمل شماره ۹۷ om ۲۲۲ T آیین نامه تاپی^۱ انجام شدند. همچنین اندازه‌گیری سلولز طبق روش اسید نیتریک صورت گرفت.

دیگر شرایط انجام گردید. کاه های پیش استخراج شده و شاهد با هیدروکسید سدیم - آنتراکینون در شرایط مشابه به خمیر کاغذ تبدیل شدند. نتایج نشان داد که بازده، عدد کاپا و گرانیوی خمیر کاغذ به طور معنی داری تحت تاثیر فرآیند پیش استخراج همی سلولزها قرار گرفتند. میزان مصرف مواد شیمیایی کاه استخراج شده در فرآیند خمیر کاغذسازی پایتتر و زمان پخت آن کوتاهتر می باشد. همچنین حداکثر دمای خمیر کاغذ سازی کاهش می یابد. این نتایج نشان می دهند که پیش استخراج با آب داغ قبل از خمیر کاغذ سازی قلیایی قادر به کاهش تخلیه پساب و نیاز به مواد شیمیایی برای فرآیند خمیر کاغذ سازی می باشد که این امر می تواند منجر به صرفه جویی در مصرف انرژی و هزینه کارخانه شود. در این تحقیق، شرایط بهینه پیش استخراج با آب داغ دمای بیشینه ۱۴۰ درجه سانتی گراد، زمان رسیدن به دمای بیشینه ۳۰ دقیقه، زمان در دمای بیشینه ۶۰ دقیقه و نسبت آب به کاه ۱:۱۰ بودند. شرایط بهینه خمیر کاغذ سازی میزان قلیای ۱/۱۲، دمای بیشینه پخت ۱۵۵ درجه سانتی گراد، زمان رسیدن به درجه حرارت پخت ۹۰ دقیقه و زمان ماند در دمای بیشینه ۶۰ دقیقه بودند [۶].

اصولاً پسماندهای لیگنوسلولزی کشاورزی مثل کاه برنج، کاه گندم، ساقه ذرت و باگاس مواد اولیه مطلوبی برای استفاده در پالایشگاه های زیستی بدلیل دسترس پذیری شان در کل سال هستند. همچنین فرصت خوبی برای استفاده از کاه جو به عنوان ماده اولیه برای تولید اتانول زیستی در برخی کشورها وجود دارد [۱]. بزرگترین کشورهای تولیدکننده جو روسیه، فرانسه و آلمان هستند. ایران نیز در مقام چهاردهم جهان قرار دارد [۷].

پیش استخراج آب داغ

آزمایش های پیش استخراج در سیلندرهای دیگ پخت (دایجستر) انجام شد. نسبت آب به کاه جو در سه سطح ۶:۱، ۸:۱ و ۱۰:۱، زمان در سه سطح ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه به عنوان عوامل متغیر و دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به عنوان عامل ثابت در نظر گرفته شد. آزمایش ها در سه تکرار صورت گرفت.

بعد از تیمار، مایع پیش استخراجی حاوی همی سلولز، جمع آوری شده و کاه جو باقیمانده با ۶۰۰ میلی لیتر آب داغ (۶۰ درجه سانتی گراد) شستشو داده شده و برای خروج هرچه بیشتر مایع شستشو، کاه جو را با دست فشرده سپس با آب شسته و هوا خشک شدند. بعد از رسیدن دمای مایع به دمای محیط، برای رسیدن به pH حدود ۲ و رسوب لیگنین موجود در آن از اسید سولفوریک استفاده و مخلوط به مدت یک شب در یخچال نگهداری گردید. سپس مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از روی مایع مزبور برداشته و به نسبت دو به یک اتانول ۹۶٪ به آن اضافه و به منظور رسوب همی سلولز به مدت یک شب در یخچال نگهداری شد. همی سلولز رسوب کرده توسط سانتریفیوژ (۳ دقیقه، ۷۰۰۰ دور در هر دقیقه) جمع آوری، با اتانول شسته و دوباره سانتریفیوژ شد. همی سلولز حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد درون آون خشک و توزین گردید. بازده همی سلولز بازیابی توسط روابط زیر تعیین می شود:

$$\text{وزن خشک همی سلولز رسوب کرده} \times 100 = \frac{\text{وزن خشک کاه جو}}{\text{\% همی سلولز رسوب داده شده}}$$

$$\text{\% همی سلولز رسوب کرده} \times 100 = \frac{\text{\% همی سلولز بازیابی شده}}{\text{\% همی سلولز کاه جو}}$$

بعد از انجام همه تیمارها، تیمار با شرایط بهینه جهت انجام فرآیندهای پخت انتخاب گردید.

فرآیند خمیر کاغذسازی

پخت های مقدماتی جهت تعیین شرایط بهینه پخت بر روی نمونه های شاهد و نمونه های پیش استخراج شده با آب داغ با استفاده از فرآیند سودا و مونواتانول آمین انجام شدند و با توجه به نتایج حاصله، شرایط پخت های بهینه انتخاب گردیدند.

شرایط منتخب خمیر کاغذسازی بر روی نمونه های شاهد و پیش استخراج شده بکار برده شد. بدین ترتیب که دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد و نسبت مایع پخت به کاه ۴ به ۱ برای همه پخته های خمیر کاغذ ثابت در نظر گرفته شد. فرآیند مونواتانول آمین با شرایط تزریق ۱۰۰ درصد مونواتانول آمین، زمان ۹۰ دقیقه و فرآیند سودا با قلیای ۱۸ درصد و زمان ۹۰ دقیقه و قلیای ۲۰ درصد و زمان ۴۵ دقیقه بر روی نمونه های شاهد و پیش استخراج شده انجام شدند.

پالایش خمیر کاغذها و ساخت کاغذهای دست ساز

عمل پالایش بر روی تیمارهای منتخب به منظور دستیابی به درجه روانی (ml,CSF) 25 ± 300 انجام شد. از خمیر کاغذهای پالایش شده کاغذهای دست ساز ۶۰ گرمی تهیه و خواص مکانیکی و نوری آنها اندازه گیری شد. کاغذهای دست ساز بر اساس دستورالعمل شماره ۰۶ sp ۲۲۰ T آیین نامه تاپی ساخته و سپس در دمای ۲۳°C و رطوبت نسبی ۵۰٪ به مدت ۲۴ ساعت بر اساس دستورالعمل شماره ۹۵ sp ۲۲۵ T آیین نامه تاپی کلیماتیزه شدند.

اندازه گیری ویژگی های مکانیکی و نوری ورقه های

دست ساز

اندازه گیری ویژگی های مقاومتی شامل شاخص های کشش، ترکیبگی و پارگی کاغذهای دست ساز به

متعارف منابع لیگنوسلولزی غیر چوبی بوده و قابل مقایسه با صنوبر و باگاس می باشد. میزان مواد استخراجی محلول در استون کاه جو در حد کاه گندم و باگاس و بیشتر از سایر منابع لیگنوسلولزی غیر چوبی و چوبی می باشد. همان گونه که جدول ۱ نشان می دهد میزان خاکستر کاه جو برابر با ساقه کلزا و نسبت به منابع چوبی و سایر منابع لیگنوسلولزی غیر چوبی بیشتر می باشد. خاکستر یکی از عوامل مشکل ساز در فرآیندهای خمیر کاغذ سازی قلیائی از پسماندهای لیگنوسلولزی کشاورزی می باشد که معضلات فراوانی را در بازیابی مایع پس از پخت به ویژه در تبخیر کننده ها، بویار بازیابی و سیستم سودسازی ایجاد می نماید و کارائی و مولفه های اقتصادی کارخانه خمیر کاغذسازی را به شدت تحت تاثیر قرار می دهد.

مرحله پیش استخراج با آب داغ

جدول ۲ نتایج پیش استخراج با آب داغ از کاه جو را نشان می دهد.

ترتیب بر اساس استانداردهای ۲-ISO ۱۹۲۴، ۰۲-om، T۴۰۳ و T۴۱۴ om-۹۸ آیین نامه TAPPI و ویژگی های نوری شامل روشنی و ماتی طبق استانداردهای ISO ۲۴۷۰ و T ۴۲۵om-۹۶ انجام گردید. داده های گزارش شده برای هر ویژگی میانگین اندازه گیری بر روی ۳ نمونه می باشد.

نتایج و بحث

اندازه گیری ترکیبات شیمیایی کاه جو

میزان لیگنین کاه جو ۱۹/۸٪، سلولز ۴۵/۶٪ و میزان همی سلولزهای آن ۲۵/۱٪ می باشند. همچنین میزان مواد استخراجی محلول در حلال آلی، آب داغ و مقدار خاکستر به ترتیب ۷/۵۳٪، ۹٪ و ۸/۴٪ می باشند. میزان همی سلولز های کاه جو بیشتر از صنوبر اما کمتر از سایر منابع لیگنوسلولزی ذکر شده در جدول شماره ۱ می باشد. میزان سلولز کاه جو فقط بیشتر از مقدار سلولز ساقه سویا و کلزا است. میزان لیگنین کاه جو در حد

جدول ۱. ترکیبات شیمیایی سایر منابع چوبی و لیگنوسلولزی غیر چوبی متداول در کاغذسازی

| ترکیبات | ساقه سویا | کلزا ^[۸] | کاه گندم ^[۹] | کلش برنج ^[۱۰] | باگاس ^[۱۱] | صنوبر ^[۱۲] | نوئل ^[۱۳] |
|-------------------------------------|-----------|---------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| سلولز (درصد) | ۴۱ | ۴۴ | ۴۷/۵ | ۵۱/۴۵ | ۴۹/۴ | ۵۲ | ۴۶/۹ |
| همی سلولزها (درصد) | ۳۲/۰۹ | ۲۶ | ۲۷ | ۳۱/۳۹ | ۲۷/۶ | ۲۳ | ۲۵/۳ |
| لیگنین (درصد) | ۱۹ | ۱۷/۳ | ۱۵/۳ | ۱۹ | ۱۷/۸ | ۱۸/۱ | ۲۷/۱ |
| خاکستر (درصد) | ۳/۰۵ | ۸/۲ | ۶ | ۱۷/۳ | ۱/۸ | ۰/۵۴ | ۰/۳۶ |
| مواد استخراجی محلول در استون (درصد) | ۴/۸۶ | ۲/۵ | ۷/۸ | ۴/۲ | ۸ | ۲/۵ | ۲/۱ |

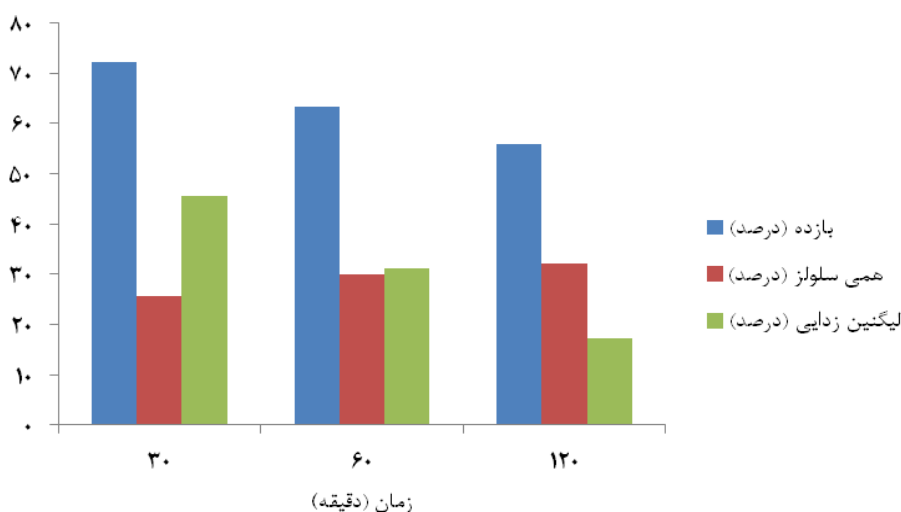
جدول ۲. ترکیب عوامل متغیر و نتایج مرحله پیش استخراج با آب داغ از کاه جو

| تیمار | زمان (دقیقه) | نسبت آب به کاه جو | میزان همی سلولزهای خارج شده (درصد) | بازده پیش استخراج (درصد) | لیگنین زدایی (درصد) |
|-------|--------------|-------------------|------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| ۱ | ۳۰ | ۶:۱ | ۲۵/۷ | ۷۱/۵۶ | ۳۷/۶۷ |
| ۲ | ۳۰ | ۸:۱ | ۲۳/۶۳ | ۷۲/۲ | ۴۱/۴۶ |
| ۳ | ۳۰ | ۱۰:۱ | ۲۷/۷۵ | ۷۲/۶۹ | ۵۷/۴۷ |
| ۴ | ۶۰ | ۶:۱ | ۲۷/۶ | ۶۱/۱۳ | ۲۷/۱۲ |
| ۵ | ۶۰ | ۸:۱ | ۳۰/۰۹ | ۶۳/۸۶ | ۳۰/۲۰ |
| ۶ | ۶۰ | ۱۰:۱ | ۳۱/۹۸ | ۶۵/۱۹ | ۳۶/۳۱ |
| ۷ | ۱۲۰ | ۶:۱ | ۳۰/۰۶ | ۵۵/۶۶ | ۱۶/۱۶ |
| ۸ | ۱۲۰ | ۸:۱ | ۳۳/۵۵ | ۵۵/۶۸ | ۱۹/۳۴ |
| ۹ | ۱۲۰ | ۱۰:۱ | ۳۲/۷۷ | ۵۶/۳۳ | ۱۶/۱۶ |

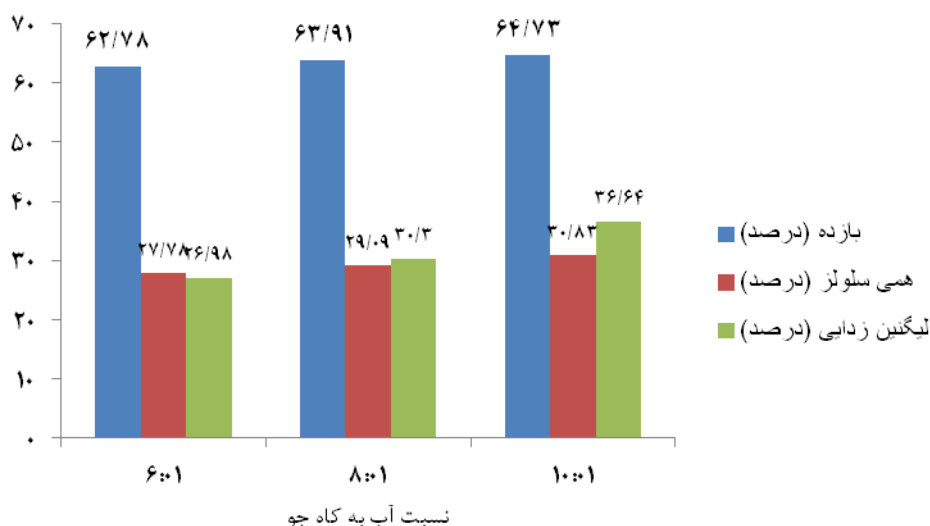
شکل ۲ اثر نسبت آب به کاه جو بر روی بازده، خروج همی سلولزها و لیگنین زدائی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت آب به کاه جو میزان بازده و همی سلولزهای خارج شده تغییر چندانی محسوس نمی‌نمایند به طوری که با افزایش نسبت آب به کاه جو از ۶ به ۱ به ۱۰ به ۱ میزان بازده حدود ۲ درصد افزایش می‌یابد. به طور همزمان میزان خروج همی سلولزها ۳ درصد افزایش می‌یابد. به علت وجود محیط آبی بیشتر و انحلال بیشتر میزان لیگنین زدائی با افزایش نسبت آب به کاه جو افزایش نشان می‌دهد.

لی و همکاران (۲۰۱۰) بیان می‌دارند که استخراج باگاس با آب داغ در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه منجر به خروج ۱۳/۲٪ از جرم باگاس می‌شود [۵]. نتایج مطالعه جهان و همکاران در سال ۲۰۰۹ نشان داد که پیش‌هیدرولیز در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت موجب تولید ۱۶۰ کیلوگرم همی سلولز بر تن باگاس و یا به عبارت دیگر خروج ۱۶ درصد از همی سلولزهای باگاس می‌شود [۱۴].

بازده بعد از پیش استخراج یکی از عوامل مهمی است که در انتخاب پیش تیمار منتخب موثر می‌باشد، چراکه کاه پیش استخراج شده در ادامه به مرحله پخت وارد شده و لذا باید ضمن حصول حداکثر میزان همی سلولز خروجی از افت بازده زیاد در مرحله پیش استخراج اجتناب شود. همچنین میزان همی سلولزهای استخراج شده از خمیرکاغذ نیز می‌تواند در مقاومتهای کاغذ تولیدی از آن مؤثر باشد. شکل ۱ اثر زمان بر روی بازده، خروج همی سلولزها و لیگنین زدائی را نشان می‌دهد. با افزایش زمان از میزان بازده کاسته می‌شود به صورتی که با افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه بازده از ۷۲/۱ درصد به ۵۵/۹ درصد یعنی معادل ۱۶/۲ درصد افت می‌نماید و به طور همزمان میزان همی سلولزهای خارج شده تقریباً ۶/۵ درصد افزایش می‌یابد که با توجه به افت بازده زیاد افزایش زمان دستاورد چشم‌گیری را در اختیار قرار نمی‌دهد. همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش زمان میزان لیگنین زدایی کاهش یافته است که این امر می‌تواند مربوط به رسوب مجدد لیگنین روی کاه جو باشد.



شکل ۱. اثر زمان بر میزان بازده، همی سلولزها و لیگنین زدایی در مرحله پیش استخراج با آب داغ



شکل ۲. اثر نسبت آب به کاه چو بر میزان بازده، همی سلولزها و لیگنین زدایی در مرحله پیش استخراج با آب داغ

سازی سودای خرده چوبهای صنوبر تحقیق نمودند و نشان دادند که در مقایسه با نمونه شاهد، بازده کل خمیرکاغذ برای خرده چوب های استخراج شده اندکی کاهش یافت در حالی که وزده ها به شدت کاهش یافتند [۴]. همچنین در مطالعه جهان و همکاران (۲۰۰۹) روی اثر پیش هیدرولیز به روش خودهیدرولیزی بر میزان استخراج همی سلولزهای باگاس و خمیرسازی-سودا آنتراکینون مواد جامد باقیمانده نشان داده شد که بازده خمیرکاغذ پیش استخراج شده با فرآیند سودا آنتراکینون ۴/۳٪ کمتر از خمیر باگاس استخراج نشده است [۱۴].

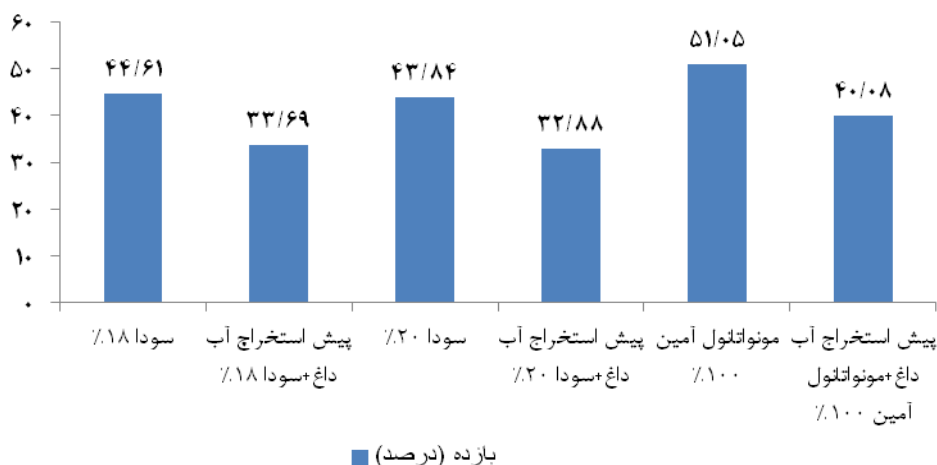
مهندس و همکاران (۲۰۰۹) در یک بررسی به تعیین ارزش همی سلولزها در چوب اکالیپتوس (*Eucalyptus globulus*) قبل از فرآیند خمیر کاغذ سازی کرافت با استفاده از اصول زیست پالایشگاه تلفیقی پرداختند. این محققین کاهش کلی در بازده خمیرکاغذ پس از تیمار خرده چوب های اکالیپتوس با آب داغ را ۱۰ درصد گزارش کردند [۱۶].

خمیرکاغذ سازی

بازده

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود بازده خمیر کاغذ مونواتانول آمین بیشتر از خمیر کاغذ سودا می باشد این امر به علت گزینش پذیری بهتر مونواتانول آمین نسبت به هیدروکسید سدیم و حفظ بهتر همی سلولزها در حین پخت می باشد. حجازی و همکاران (۲۰۰۹) نیز نتایج مشابهی را در مورد کاه گندم گزارش نمودند. آن‌ها مقدار بازده خمیر کاغذ مونواتانول آمین ۱۰۰٪ برای کاه گندم را ۵۴/۳٪ و میزان بازده خمیر کاغذ سودا را ۴۲/۶٪ گزارش کرده‌اند [۱۵].

همچنین در شکل ۳ به وضوح مشخص است که بازده خمیرکاغذهای حاصله از کاه چو پیش استخراج شده کمتر از خمیرکاغذهای تهیه شده از کاه چو شاهد است که این کاهش بازده تقریباً بین ۱۰ تا ۱۱ درصد می باشد. در پژوهشی مشابه، لو و همکاران (۲۰۱۰) روی استخراج آب داغ و اثرات آن بر روی خمیرکاغذ



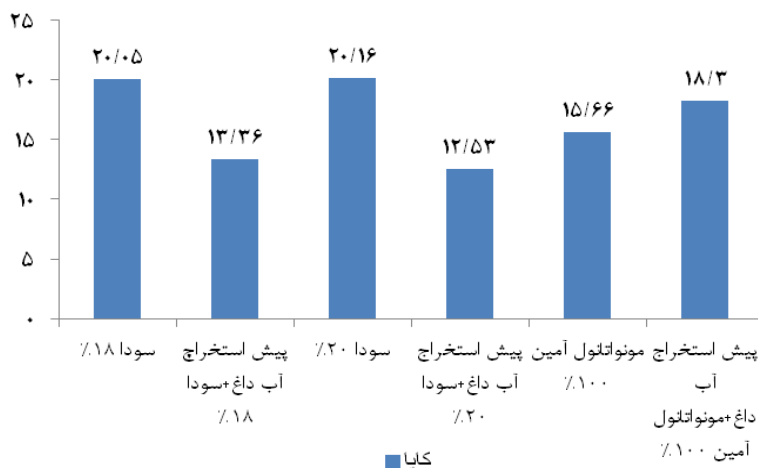
شکل ۳. بازده خمیر کاغذهای تولیدی از کاه جو پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده

خمیر کاغذ آسان تر شده و هزینه مواد شیمیائی مرحله رنگبری کاهش می یابد.

حجازی و همکاران (۲۰۰۹) مقدار عدد کاپا خمیر کاغذ مونواتانول آمین ۱۰٪ برای کاه گندم را ۱۸۷ و میزان عدد کاپای خمیر کاغذ سودا را ۱۴/۶ گزارش کرده اند [۱۵]. سو و همکاران (۲۰۱۰) در تحقیقی روی استخراج آب داغ و اثرات آن بر روی خمیر کاغذ سازی سودای خرده چوبهای صنوبر اظهار داشتند که عدد کاپای خمیر کاغذها متناسب با افزایش زمان و دمای مرحله استخراج کاهش می یابد [۴].

عدد کاپا

آنچنان که در شکل ۴ دیده می شود فرآیند پیش استخراج اثر قابل توجهی بر روی اعداد کاپای خمیر کاغذهای حاصل از فرآیند سودا داشته و آن را به میزان ۳۳ تا ۳۷ درصد کاهش داده است ولی در مورد فرآیند مونواتانول آمین فرآیند پیش استخراج روی کاپا تأثیری نداشته است. اثر مثبت پیش استخراج با آب داغ بر روی عدد کاپای خمیر کاغذ حاصل از پخت سودا می تواند مثبت ارزیابی شود زیرا با کاهش عدد کاپا رنگبری



شکل ۴. عدد کاپای خمیر کاغذهای تهیه شده از کاه جو پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده

ویژگی های مکانیکی

شاخص مقاومت به کشش

مهمترین عوامل مؤثر بر شاخص مقاومت به کشش اتصالات بین الیاف و مقاومت تک تک آنها می باشد. خمیر کاغذ حاصل از کاه جو شاهد با فرآیند مونواتانول آمین به علت عدد کاپای پایین تر و لیگنین زدایی بیشتر مقدار مقاومت کشش بالاتری را در مقایسه با خمیر کاغذهای سودا به دلیل پیوندیابی بیشتر نشان می دهد. حجازی و همکاران (۲۰۰۹) میانگین شاخص مقاومت به کشش برای خمیر کاغذ حاصل از فرآیند مونواتانول آمین ۱۰۰٪ در مورد کاه گندم را ۶۲ نیوتون.متر بر گرم گزارش کرده اند [۱۵]. با توجه به نتایج این تحقیق مقادیر شاخص مقاومت به کشش بالاتری در مورد خمیر کاغذهای حاصل از کاه جو نسبت به کاه گندم با فرآیندهای خمیر کاغذسازی مشابه مشاهده می شود.

پیش استخراج آب داغ در خمیر کاغذ حاصل از فرآیند مونواتانول آمین اثر کاهنده در شاخص مقاومت به کشش داشته است اما در مورد خمیر کاغذهای حاصل از فرآیند سودا نه تنها اثر کاهنده نداشته حتی به مقادیر بیشتر از نمونه های شاهد رسیده است. پس از فرآیند پیش استخراج آب داغ، بیشتر همی سلولزهای کوتاه زنجیر، در مایع حاصل حل می شوند، هستند. بنابراین افزایش نسبت سلولز بلند زنجیر در خمیر کاغذ گرانروی خمیر کاغذ را افزایش خواهد داد. با افت همی سلولزها به میزان بیشتر گرانروی بالاتری انتظار می رود که برای شرایط استخراج ملایم مشاهده می شود. به هر حال شرایط شدیدتر ممکن است باعث تخریب سلولز و افزایش کربوهیدرات کوتاه زنجیر شود. با توجه به اینکه اگر گرانروی خمیر کاغذ خیلی پایین باشد مقاومت

خمیر کاغذ به طور چشمگیری افت می کند زمان بالاتر از ۹۰ دقیقه و دمای بالاتر ۱۸۰ درجه سانتی گراد استخراج برای پیش استخراج با آب داغ توصیه نمی شود [۴]. نتایج تحقیق جهان و همکاران (۲۰۰۹) در مورد اثر پیش هیدرولیز به روش خودهیدرولیزی بر میزان استخراج همی سلولزهای باگاس و خمیرسازی سودا آنتراکینون مواد جامد باقیمانده نیز نشان داد که خمیر کاغذ تولید شده از باگاس استخراج شده مقاومت کششی کمتری از خمیر کاغذ شاهد دارد [۱۴].

دورت و همکاران (۲۰۱۱) اثر پیش استخراج با آب داغ را بر روی ویژگی های الیاف بدست آمده از خمیر کاغذسازی کرافت خرده چوبهای افرای قندی را مورد بررسی قرار دادند. افت معنی داری در شاخص مقاومت های کشش و ترکیب کاغذهای دست ساز ساخته شده با خمیر کاغذهای پیش استخراج شده مشاهده شد که ممکن است به عنوان نتیجه ای از افزایش پیچ خوردگی و شاخص خمیدگی و کاهش توانایی پیوندیابی داخلی الیاف باشد [۱۷].

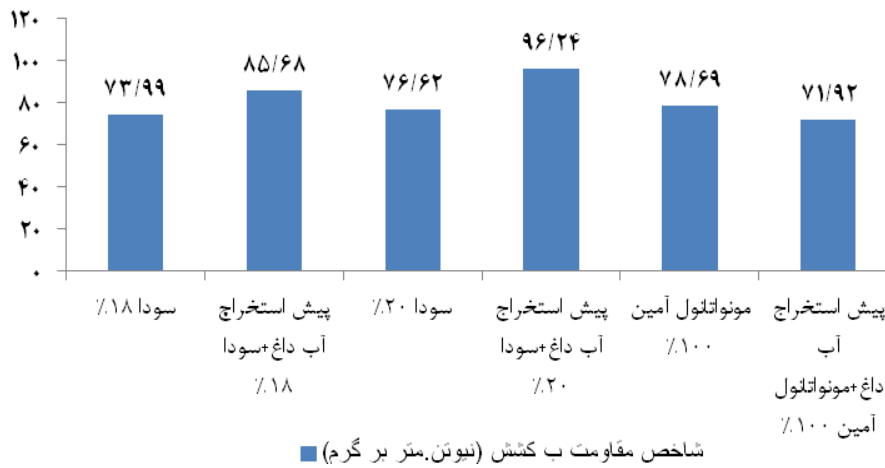
شاخص های مقاومت به ترکیدن و مقاومت

به پارگی

شکل ۶ شاخص های ترکیدگی و پارگی خمیر کاغذهای سودا و مونواتانول آمین حاصل از کاه جو شاهد و پیش استخراج شده را نشان می دهد. در مورد خمیر کاغذ های تولیدی از کاه جو پیش استخراج نشده شاخص ترکیدن تقریباً مشابه ای به دست آمده است اما از نظر شاخص پارگی بین خمیر کاغذهای شاهد تفاوت مشاهده می شود. پیش استخراج منجر به افزایش شاخص ترکیدن و پارگی شده است. به ویژه این افزایش در مورد شاخص پارگی بارز می باشد. شاخص پارگی

حجازی و همکاران (۲۰۰۹) میانگین شاخص مقاومت به ترکیدن را با فرآیند مونواتانول آمین ۱۰۰٪ برای کاه گندم $3/7 \text{ kpa m}^2/\text{g}$ و شاخص مقاومت به پارگی را $4/4 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ گزارش کرده اند [۱۵]. حیدری (۱۳۸۹) میانگین شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از فرآیند مونواتانول آمین ۱۰۰٪ برای کاه برنج را $3/4 \text{ kpa m}^2/\text{g}$ و با فرآیند سودا $4/4 \text{ kpa m}^2/\text{g}$ گزارش کرده است.

عاملی است که مقدار آن به طور مستقیم به طول الیاف بستگی دارد. پیش استخراج باعث تسهیل لیگنین زدائی در فرآیند پخت بعد از آن شده است و لیگنین زدائی بیشتر به معنای آزاد شدن الیاف سالم تر و با طول بیشتر می باشد. خمیر کاغذ سودای ۲۰ درصد تولید شده از کاه جو پیش استخراج شده بیشترین شاخص های ترکیدن و پارگی را نشان می دهد.



شکل ۵. شاخص مقاومت به کشش خمیر کاغذ های حاصل از کاه جو پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده



شکل ۶. شاخص مقاومت به ترکیدن و پارگی خمیر کاغذ های تولیدی از کاه جو پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده

بخشی از همی سلولزها انجام دادند. بر خلاف باقیمانده پس از هیدرولیز با آب داغ، باقیمانده پس از استخراج قلیائی در خمیرکاغذ سازی بعدی ویژگی های خمیر کاغذ سازی نتایج مطلوب تری را نشان می دهد [۱۹].

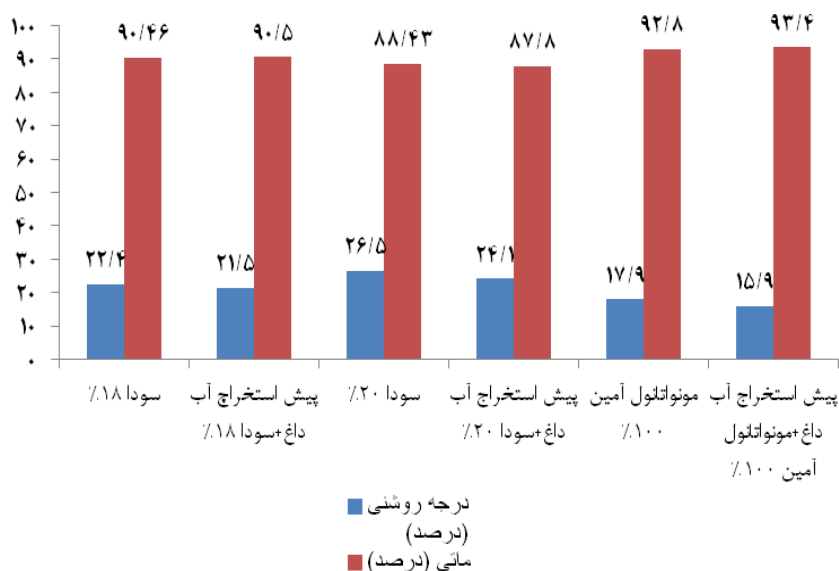
ویژگی های نوری

درجه روشنی و ماتی

شکل ۷ نشان می دهد که در میان خمیرکاغذ های شاهد کمترین میزان درجه روشنی مربوط به خمیرکاغذ مونواتانول آمین می باشد که این امر در مطابقت با تحقیق حجازی و همکاران می باشد که ضمن گزارش درجه روشنی خمیرکاغذ کاه گندم با فرآیند مونواتانول آمین ۱۰۰٪ معادل ۱۵/۵ درصد ایزو، این مقدار را کمتر از درجه روشنی خمیرکاغذهای سودای تولیدی از کاه گندم گزارش می نمایند [۱۵]. انجام پیش استخراج با آب داغ منجر به افت درجه روشنی خمیرکاغذ ها شده است. به نظر می رسد که پیش استخراج با آب داغ منجر به تشکیل گروه های رنگساز و ساختارهای لیگنین تخریب شده خارج نشده در خمیرکاغذها شده است.

با توجه به شکل تغییر چندانی در میزان ماتی خمیرکاغذ های حاصله از کاه جو پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده مشاهده نمی شود. البته در مورد خمیرکاغذهای شاهد تفاوت در میزان ماتی مشهود می باشد که بیشترین درجه ماتی به خمیرکاغذ مونواتانول آمین تعلق دارد و علت آن را می توان به وجود همی سلولزهای بیشتر در این خمیرکاغذ مربوط دانست.

با توجه به نتایج مشاهده می شود که مقادیر مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از کاه جو کمتر از کاه گندم و کاه برنج با فرآیندهای مشابه می باشد. نتایج بررسی لی و همکاران (۲۰۱۰) در مورد استخراج آب داغ روی خمیرسازی قلیایی باگاس مقادیر مقاومت ترکیدگی کمتری را نشان داد [۵]. دورت و همکاران (۲۰۱۱) اثر پیش استخراج با آب داغ را بر روی ویژگی های الیاف بدست آمده از خمیرکاغذسازی کرافت خرده چوبهای افرای قندی را مورد بررسی قرار دادند. افت معنی داری در مقاومت به ترکیدگی کاغذهای دست ساز ساخته شده با خمیر کاغذ های پیش استخراج شده مشاهده شد که ممکن است به عنوان نتیجه ای از افزایش پیچ خوردگی و شاخص خمیدگی و کاهش توانایی پیوندیابی داخلی الیاف باشد [۱۷]. جهان و همکاران (۲۰۰۹) در تحقیقی با بررسی اثر پیش هیدرولیز آب داغ را بر میزان استخراج همی سلولزهای باگاس و خمیرسازی سودا آنتراکینون مواد جامد باقیمانده نتایج نشان دادند که خمیر تولید شده از باگاس استخراج شده مقدار نرمه های کمتری دارد و مقاومت پارگی آن بیشتر خمیر شاهد بود [۱۴]. نتایج تحقیق چنگ و همکاران (۲۰۱۰) که به بررسی استخراج قلیایی همی سلولز از ذرت علوفه ای مغززدایی شده و اثرات آن روی خمیرکاغذ سازی سودا آنتراکینون را پرداختند، نشان داد که بهبود آشکاری در مقاومت به پارگی مشاهده می گردد [۱۸]. ال دجانی و همکاران (۲۰۱۰) در تحقیقی استخراج آب داغ و قلیایی را روی خرده چوب های صنعتی صنوبر برای استخراج



شکل ۷. درجه روشنی و ماتی خمیر کاغذ های تهیه شده از کاه جو پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده

نتیجه گیری

انعکاس یابد. در این تحقیق با کاهش اندکی در بازده ، پیش استخراج منجر به بهبود لیگنین زدائی گردید که می تواند تاثیر مهمی در خط تولید خمیر کاغذ به ویژه رنگبری آن داشته باشد. در مورد خمیر کاغذ حاصل از فرآیند سودا شاخص مقاومت به کشش نه تنها کاهش بلکه به میزان بیشتر از نمونه های شاهد رسید. همچنین افزایش چشمگیر در مورد شاخص مقاومت به پارگی و بهبود اندکی در شاخص مقاومت به ترکیدن در مورد هر دو خمیر کاغذ سودا و مونواتانول آمین تولیدی از کاه جو پیش استخراج شده مشاهده گردید. درجه روشنی در خمیر کاغذ های تهیه شده از کاه جو پیش استخراج شده کاهش یافت. فرآیند پیش استخراج اثر قابل توجهی روی ماتی در هر دو فرآیند خمیر سازی نداشت. با توجه به نتایج به دست آمده می توان پیش استخراج با آب داغ را به عنوان یک گزینه مناسب به کارخانجات استفاده کننده از منابع لیگنوسلولزی غیر چوبی پیشنهاد نمود.

پیش استخراج با آب داغ به عنوان یک روش دوست دار محیط زیست در تطبیق آتی کارخانه های خمیر کاغذ با مفهوم پالایشگاه زیستی نقش مهمی را ایفا خواهد نمود. همچنین به علت کمبود منابع لیگنوسلولزی چوبی استفاده از پسماند های لیگنوسلولزی کشاورزی در آینده به شدت مطرح خواهد بود. در این تحقیق تلفیق این دو جنبه بسیار با اهمیت در صنعت خمیر کاغذ سازی در خصوص کاه جو مورد بررسی واقع شد. شرایط منتخب پیش استخراج با آب داغ با در نظر گرفتن بازده، نسبت آب به کاه جو ۱۰ به ۱ و زمان ۳۰ دقیقه انتخاب که منجر به بازده پس از استخراج ۷۲/۷ درصد گردید. در این شرایط میزان همی سلولز های استخراج شده ۲۸ درصد تعیین شد. پیش استخراج با آب داغ به دلیل تغییر ترکیب کاه جو و یا به عبارت دیگر با کاهش میزان همی سلولز ها اثرات مهمی بر روی خمیر کاغذ سازی دارد. این تغییر ترکیب می تواند در ویژگی های خمیر کاغذ تولیدی و ویژگی های مکانیکی و نوری آن

References

- [1]. Sarkar, N., Kumar Ghosh, S., Bannerjee, S., and Aikat K. (2012). Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, 37: 19-27.
- [2]. Huang, H.J., Ramaswamy, Sh., Al-Dajani, W.W., and Tschirner U.W. (2010). Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicelluloses pre-extraction for ethanol production: A comparative study. *Bioresource Technology*, 101: 624–631.
- [3]. Walton, S.L., Hutto, D., Genco, J.M., Walsum, G.P., and Heiningen, A.R.P. (2010). Pre-extraction of hemicelluloses from hardwood chips using an alkaline wood pulping solution followed by kraft pulping of the extracted wood chips. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49: 12638-12645.
- [4]. Lu, H., Hu R., Ward, A., Amidon, Th. E., Liang, B., and Liu, Sh. (2010). Hot water extraction and its effect on soda pulping of aspen wood chips. *Biomass and Bioenergy*, 1-9.
- [5]. Lei, Y., Liu, S., and Sun, R. (2010). Effect of hot water extraction on alkaline pulping on bagasse. *Biotechnology Advances*, 28(5): 609-612.
- [6]. Zhang, S.F., and Yang, H. (2011). Effect of hot water pre-extraction on alkaline pulping properties of wheat straw. *Advanced Material Research*, 236,238: 1174-1177.
- [7]. www.FAO.org (13/12/2013).
- [8]. Mazhari Mousavi, S.M., Hosseini, S.Z., Resalati, H., Mahdavi, S., and Rasooly Garmarody, E. (2013). Papermaking potential of rapeseed straw, a new agricultural-based fiber source. *Journal of Cleaner Production*, 52: 420-424.
- [9]. Deniz, I., Kirci, H., and Ates, S. (2004). Optimisation of wheat straw Triticum drums kraft pulping. *Industrial Crops and Products*, 19: 237–243.
- [10]. Fakhrian, A., Latibari, A., Hosein zadeh, A., Golbabaee, F., and Mahdavi, S. (1997). Potential of rice straw in paper industry. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 6(1).
- [11]. Sanjuan, R., Anzaldo, J., Vargas, J., Turrado, J., and Patt, R. (2001). Morphological and chemical composition of pith and fibers from Mexican sugarcane bagasse. *Holz als Rohund Werkstoff*, 59: 447-450.
- [12]. Patt, R., Kordsachia, O., and Fehr, J. (2006). European hardwoods versus Eucalyptus globulus as a raw material for pulping. *Wood Science Technology*, 40: 39–48.
- [13]. Law, K.N., Kokta, B.V., and Mao, C.B. (2001). Fibre morphology and soda-sulphite pulping of switchgrass. *Bioresource Technology*, 77: 1-7.
- [14]. Jahan, M.S., Saeed, A., Ni Y., and Zhibin, H. (2009). Pre-extraction and its impact on the alkaline pulping of bagasse. *Biobased Material and Bioenergy*, 3(4): 380-385.
- [15]. Hedjazi, S., Kordsachia, O., Patt, R., and Kreipl, A. (2010). MEA/water/AQ-pulping of wheat straw. *Holzforschung*, 63: 505-512.
- [16]. Mendes, C.V.T., Carvalho, M.G., Baptista, C.M., Rocha, J.M., Soares, B.G., and Sousa, G.A. (2009). Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept. *Food and Bioproducts Processing*, 87: 197–207.
- [17]. Duarte G.V., Ramarao B.V., Amidon T.E., and Ferreira, P.T. (2011). Effect of hot water extraction on hardwood kraft fibers (Acer saccharum, Sugar Maple). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 9949-9959.



- [18]. Cheng, H., Zhan, H., Fu, Sh., and Lucia, L.A. (2010). Alkali extraction of hemicelluloses from depithed corn stover and effects on soda-AQ pulping. *Bioresources*, 11(1): 196-206.
- [19]. Al-Dajani, WW., and Tschirner U.W. (2010). Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent ASA and ASAM pulping: Comparison of autohydrolysis and alkaline extraction. *Holzforschung*, 64(4): 411-416.