مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد نوزدهم، شماره دوم، ۱۳۹۱
http://jwsc.gau.ac.ir

مطالعه سینتیکی فرایند خمیر کاغذسازی سودای ساقه کنف

*سمیه نامداریان[۱]، محمدرضا دهقانی‌فیروزآبادی[۲] و حسین رسالتی[۳]
[۱]کارشناسی‌ارشد دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،
[۲]دانشیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،
[۳]استاد دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
تاریخ دریافت: ۸۹/۸/٤ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۰/۸/۹

چکیده

در این مطالعه سینتیک خمیر کاغذسازی سودا از پوست، مغز و تمام ساقه کنف رقم ۷٦۱۵ بررسی گردید. مقدار لیگنین کلاسون و لیگنین محلول در اسید مغز کنف به‌ترتیب ۱۷/۲ و ۳ درصد و از پوست آن ۸/۵ و ۳/۸۵ درصد براساس وزن خشک ماده اولیه تعیین شد. خمیر کاغذسازی به روش سودا تحت شرایط مقدار قلیایی؛ ٤۰ گرم بر لیتر (بر حسب هیدروکسید سدیم و براساس وزن خشک ماده اولیه)، نسبت مایع پخت به ماده اولیه؛ ۲۰ به ۱، دماهای بیشینه پخت ۱۷۰–۱٤۰ درجه سانتی‌گراد (بسته به ماده اولیه) و زمان پخت ۱۵۰۰–۰ دقیقه (بسته به دمای بیشینه و ماده اولیه) برای پوست (Bast)، مغز (core) و مخلوط پوست و مغز انجام گرفت. نتایج نشان داد که لیگنین‌زدایی در پوست و مغز کنف طی سه فاز صورت می‌گیرد و انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای لیگنین‌زدایی در فاز نهایی برای مغز و پوست به‌ترتیب ۹٤/۵۳ و ۸۵/۸۹ کیلو ژول بر مول می‌باشد. ثابت سرعت لیگنین‌زدایی فاز نهایی برای مغز در دماهای ۱۵۵، ۱٦۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ۳۹×۱۰^{-٤}، ۷۰×۱۰^{-٤} و ۹۳×۱۰^{-٤} یک بر دقیقه و برای پوست در دماهای ۱٤۰، ۱٤۵، ۱۵۰ و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ۳۰×۱۰^{-٤}، ٤۱×۱۰^{-٤}، ۵۳×۱۰^{-٤} و ۷۳×۱۰^{-٤} یک بر دقیقه و برای مخلوط پوست و مغز کنف در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد، ۵۰×۱۰^{-٤} یک بر دقیقه به‌دست آمد. برای خمیر کاغذسازی از مخلوط پوست و مغز کنف، دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد توصیه می‌گردد زیرا در این دما فازهای ۲ و ۳ در پوست و مغز قابل مشاهده‌اند.

واژه‌های کلیدی: کنف، خمیرسازی سودا، لیگنین‌زدایی، ثابت سرعت، انرژی فعال‌سازی

*مسئول مکاتبه: namdariyan86@yahoo.com

Archive of SID
www.SID.ir

مقدمه

با افزایش جمعیت و توسعه صنعتی، فرهنگی و اقتصادی در مقیاس جهانی، کاغذ و فرآورده‌های آن به‌عنوان یک کالای استراتژیک اهمیت روزافزونی یافته‌اند. در این راستا، کشورهایی که از جنگل‌های تجاری وسیع و مواد اولیه چوبی مناسب و فراوان برخوردار نیستند، علاوه‌بر توسعه بازیافت کاغذهای باطله، تلاش خود را در جهت استفاده از منابع غیرچوبی متمرکز کرده‌اند. کیفیت خمیر کاغذ به‌دست آمده از گیاهان غیرچوبی به ابعاد الیاف آن‌ها و فرایند خمیر کاغذسازی مورد استفاده بستگی دارد (توزینسکی، ۱۹۹۳). گیاه یک‌ساله و تند رشد کنف، *Hibiscus cannabinus*، جزء گیاهان لیفی است که در نواحی گرم و مرطوب برای استحصال الیاف از پوست آن کشت می‌گردد. ولی این گیاه قابلیت کشت در بیتر نقاط ایران را نیز دارد (دنیویان، ۱۹۹۵). سرعت رشد کنف بالاست و در مدت ٤ ماه به ارتفاعی بیش از ۳ متر می‌رسد. به‌طوری‌که در بعضی نقاط، برداشت ۲۰ تن کنف در هر هکتار در سال گزارش شده است (ویلار و همکاران، ۲۰۰۸). بنابراین از نظر اقتصادی، تولید کنف برای کاغذسازی ماده اولیه بسیار با صرفه‌ای است. خمیر کاغذسازی از کنف به‌دلیل ساده‌تر و سریع‌تر بودن، کوتاه بودن سیکل پخت، مصرف کم‌تر مواد شیمیایی در مرحله خمیر کاغذسازی و رنگ‌بری، کم بودن مراحل رنگ‌بری، نیاز به پالایش کم‌تر، پایین بودن انرژی در مرحله خمیر کاغذسازی و در نهایت کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی، بسیار مناسب است و به همین دلیل مورد توجه خاص قرار دارد (راول و همکاران، ۱۹۹۷). بنابراین لازم است که ویژگی‌های خمیر کاغذسازی این گیاه به‌صورت دقیق‌تری مورد مطالعه قرار گیرد.

به‌دلیل تفاوت در ساختمان لیگنین و ویژگی‌های متفاوت الیاف پوست و مغز کنف، سینتیک لیگنین‌زدایی در خمیر کاغذسازی از کنف علاوه‌بر حالت مخلوط به‌طور جداگانه نیز مورد مطالعه قرار گرفته و این نتیجه به‌دست آمده است که به‌منظور بهره‌گیری بهتر از کنف بهتر است که از پوست و مغز آن به‌طور جداگانه خمیر کاغذ تهیه شود و سپس با یکدیگر مخلوط گردند (پاندی و روی، ۱۹۹٦). در این پژوهش نیز ویژگی‌های خمیر کاغذسازی از پوست و مغز کنف به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته و مقادیر آن برای مخلوط آن دو برآورد گردیده است.

دگروت و همکاران (۱۹۹٤) سینتیک لیگنین‌زدایی پخت قلیایی کنف را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها تراشه‌های کنف را در دماهای مختلف با هیدروکسیدسدیم ۱ مولار لیگنین‌زدایی کردند و عنوان کردند که مرحله لیگنین‌زدایی اولیه قبل از رسیدن به دمای بیشینه پخت پایان می‌پذیرد. آن‌ها انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای لیگنین‌زدایی در فاز توده‌ای و انتهایی را به‌ترتیب ۵/۲±۱٤۳/٦ و ۳۷/۲±۱۷۲/۸ کیلوژول بر مول گزارش نمودند.

www.SID.ir

پاندی و روی (۱۹۹۶) پس از بررسی سینتیک لیگنین‌زدایی خمیرکاغذسازی سودا از کنف در سه دمای ۱۴۰، ۱۵۵ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد گزارش نمودند که انرژی فعال‌سازی پوست، مغز و کل ساقه کنف به‌ترتیب ۶۱، ۹۱ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد است.

کوریا (۱۹۹۹) ترکیب شیمیایی کنف صنعتی کانادایی (*Cannabis sativa L.*) و خمیر کاغذسازی آن را مطالعه کرده است. نام‌برده انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای خروج لیگنین در فاز نهایی برای پوست، مغز و کل ساقه کنف را به‌ترتیب ۴۱، ۷۶ و ۷۶ کیلوژول بر مول گزارش نمود.

روشناسان (۲۰۰۸) سینتیک خمیر کاغذسازی کرافت از باگاس را مورد مطالعه قرار داد. نتایج پژوهش او نشان داد که سرعت لیگنین‌زدایی با توجه به بازده لیگنین براساس وزن خشک ماده اولیه از یک واکنش مرتبه ۱ پیروی می‌کند و می‌توان لیگنین‌دایی در باگاس را به سه فاز تقسیم نمود. او انرژی فعال‌سازی لیگنین‌زدایی در فاز نهایی را حدود ۴/۲۷ کیلوژول بر مول محاسبه نمود. هدف از انجام این پژوهش تعیین سرعت لیگنین‌زدایی و انرژی فعال‌سازی لیگنین‌زدایی فاز انتهایی در خمیر کاغذسازی‌های جداگانه پوست و مغز کنف و برآورد مقدار آن برای مخلوط پوست و مغز کنف از طریق انجام پخت در دمای مشترک ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد (شکل ۶). هدف دیگر از این مطالعه، تعیین مقدار لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ در نقطه انتقال از فاز دوم به سوم در خمیر کاغذسازی‌های جداگانه از پوست و مغز کنف است. این نقطه در فرایندهای خمیر کاغذسازی از اهمیت زیادی برخوردار است. زیرا به‌منظور حفظ مقاومت‌های خمیر کاغذ معمولاً باید فرایند پخت قبل از رسیدن به‌این نقطه خاتمه یابد.

مواد و روش‌ها

کنف رقم ۷۶۱۵ از مؤسسه تحقیقات پنبه ورامین تهیه گردید. سپس پوست از مغز کنف جدا شد و نمونه‌های پوست و مغز هوا خشک شده و خرد شدند. نمونه‌های خرد شده با دستگاه الک لرزان غربال گردیدند. از خرده‌های بین ۱۰ و ۴۰ مش برای آزمایش‌های مربوط به خمیر کاغذسازی و خرده‌های بین ۶۰ و ۸۰ مش طبق استاندارد تاپی[1] شماره T۲۶۴ om-۸۸ برای انجام آزمایشات مربوط به تجزیه شیمیایی استفاده شد. برای به حداقل رساندن زمان انتقال مایع پخت به درون بافت ماده اولیه، از خرده‌چوب بین ۱۰ و ۴۰ مش مغز، پوست و مخلوط این دو به‌طور مجزا خمیر کاغذ تهیه گردید.

1- TAPPI

www.SID.ir

مقدار لیگنین نامحلول در اسید (کلازون) از نمونه‌های عاری از مواد استخراجی طبق استاندارد تاپی T۲۲۲om-۹۸ و لیگنین محلول در اسید طبق استاندارد تاپی UM-۲۵۰، به‌وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر[1] در محدوده جذب اشعه UV و در طول موج ۲۰۵ نانومتر اندازه‌گیری شدند. مایع پخت سودا با قلیائیت ٤٠ گرم هیدروکسیدسدیم در لیتر بر مبنای NaOH و نسبت L به W ۲۰ به ۱ تهیه گردید. دمای بیشینه پخت: ۱٤۰، ۱۵۰، ۱۵۵، ۱٦۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد برای مغز، ۱٤۰، ۱٤۵، ۱۵۰، ۱۵۵ و ۱٦۰ درجه سانتی‌گراد برای پوست و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد برای مخلوط پوست و مغز در نظر گرفته شد. زمان پخت در دمای بیشینه بسته به دمای خمیر کاغذسازی برای مغز: ۱۵۰۰-۳۵ دقیقه و برای پوست: ٤۸-۰ دقیقه انتخاب گردید. پس از پخت بلافاصله بمب (محفظه پخت) را از درون آون خارج کرده و جریان آب سرد بر روی آن برقرار گردید سپس خمیر کاغذ درون بمب‌ها (محفظه‌های پخت) روی الک ۳۰۰ مش تخلیه و شسته شدند و روی فویل آلومینیومی پهن گردیدند تا هوا خشک شوند و در مرحله بعد درصد رطوبت آن تعیین گردید.

طبق استاندارد تاپی شماره T۲۲٦ os-۷٦ با روش تعیین عدد کاپا، مقدار لیگنین موجود در خمیر کاغذ مشخص گردید. با ضرب کردن عددکاپا در ۰/۱۵٤ (ضریب زاویه رگرسیون خطی رابطه بین عدد کاپا و لیگنین موجود در خمیر کاغذ برای پهن‌برگان و گیاهان غیرچوبی) مقدار لیگنین موجود در خمیر کاغذ براساس وزن خشک خمیر کاغذ و با ضرب کردن این عدد در بازده خمیر کاغذ مقدار لیگنین موجود در خمیر کاغذ براساس وزن خشک ماده اولیه محاسبه گردید. سپس لگاریتم طبیعی درصد لیگنین خمیر کاغذ براساس وزن خشک ماده اولیه محاسبه گردید.

ثابت سرعت هر یک از فازهای لیگنین‌زدایی واکنش‌های مرتبه یک از رابطه (۱) محاسبه گردید.

$$kt = \ln\left(\frac{L_o}{L}\right) \qquad (۱)$$

که در آن، L_0= مقدار لیگنین در ابتدای هر فاز لیگنین‌زدایی (براساس وزن خشک ماده اولیه)، L= مقدار لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ (براساس وزن خشک ماده اولیه)، k= ثابت‌سرعت لیگنین‌زدایی و t= زمان بر حسب دقیقه می‌باشد.

1- Spectruphotometer

www.SID.ir

هنگامی‌که لگاریتم طبیعی ثابت‌های سرعت در مقابل عکس دمای پخت بر حسب کلوین در یک نمودار ترسیم شود (نمودار آرنیوس)، شیب رگرسیون خطی برازش‌کننده به نقاط برابر است با:

$$\text{شیب خط} = \frac{Ea}{R} \qquad (۲)$$

که در آن، E_a= انرژی فعال‌سازی و R= ثابت گازها می‌باشد. بنابراین، با محاسبه شیب یا ضریب زاویه این خط و همچنین با توجه به مشخص بودن مقدار ثابت گازها ($R = ۱/۹۸۷۲\ cal°K^{-۱}mol^{-۱}$ یا $R = ۸/۳۱٤۱\ cal°K^{-۱}mol^{-۱}$) انرژی فعال‌سازی از این رابطه محاسبه می‌گردد. برای رسم رگرسیون‌ها نیز از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

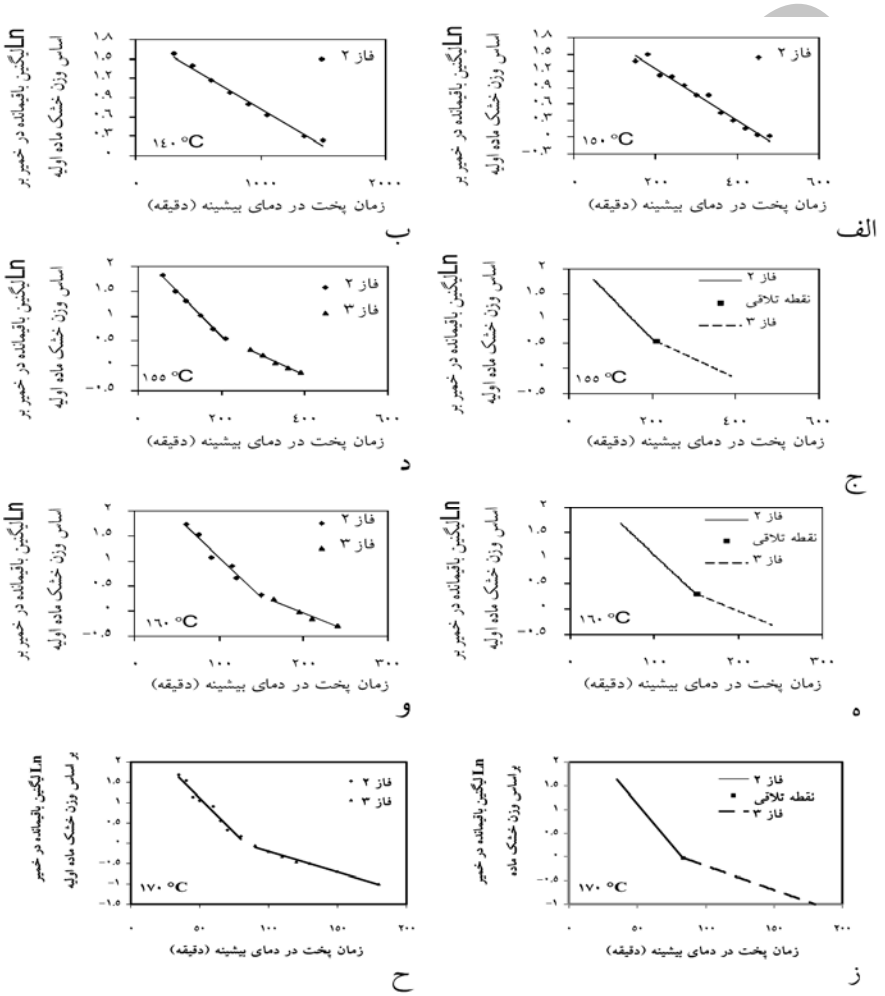
نتایج و بحث

مقدار لیگنین نامحلول و محلول در اسید برای پوست به‌ترتیب ۸/۵ و ۳/۸۵ و برای مغز به‌ترتیب ۱۷/۲ و ۳ درصد اندازه‌گیری شده است.

با توجه به نتایج خمیر کاغذسازی در دماهای مختلف، زمانی‌که لگاریتم طبیعی درصد لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ براساس وزن خشک ماده اولیه در مقابل زمان پخت در یک نمودار رسم می‌شود، می‌توان فاز یا فازهای لیگنین‌زدایی و نقاط انتقالی بین آن‌ها را مشاهده نمود. نمودار مربوط به مغز کنف در دماهای ۱٤۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تنها یک خط با شیب ثابت به‌دست‌آمده است (شکل ۱). یعنی یک فاز لیگنین‌زدایی قابل مشاهده است. به‌دلیل این‌که برازش خط رگرسیون‌های مربوط به دماهای ۱٤۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد از سمت چپ، نمودار yها را در نقطه ۳/۰۰۵ (مقدار لگاریتم طبیعی ۲۰/۲ که همان درصد لیگنین اولیه مغز کنف مورد استفاده می‌باشد) قطع نمی‌کند (موارد الف و ب در شکل ۱)، می‌توان نتیجه گرفت که فاز لیگنین‌زدایی مشاهده شده در این دو دما قطعاً فاز اول نیست و به‌دلیل این‌که دماهای ۱٤۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به سایر دماهای بررسی شده دماهای پایین‌تری هستند فاز مشاهده شده احتمالاً فاز دوم لیگنین‌زدایی است و فاز سوم نیست. در دماهای ۱۵۵، ۱٦۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد دو خط با دو شیب متفاوت به‌دست آمده است که نشان می‌دهد در این سه دما دو فاز لیگنین‌زدایی قابل مشاهده است. اگر خط اول مشاهده شده از سمت چپ ادامه یابد، نقطه ۳/۰۰۵ قطع نمی‌گردد. بنابراین مشخص می‌شود که این خط فاز دوم لیگنین‌زدایی است. به این ترتیب خط بعدی فاز سوم لیگنین‌زدایی خواهد بود. با توجه به‌این استدلال کاملاً مشخص می‌شود که در خمیر کاغذسازی سودا از مغز کنف حداقل سه فاز لیگنین‌زدایی وجود دارد که اولین فاز لیگنین‌زدایی قبل از رسیدن به دمای بیشینه پخت سپری شده است. با توجه به‌این‌که برای هر یک از سه دمای پخت ۱۵۵، ۱٦۰ و ۱۷۰

www.SID.ir

درجه سانتی‌گراد دو فاز با دو معادله متفاوت به‌دست آمده است، مختصات نقاط تلاقی این دو فاز محاسبه گردیده و اعداد آن در جدول ۱ آمده است. برای دماهای ۱۴۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تنها یک معادله و بنابراین یک فاز مشاهده می‌شود. با توجه به‌این جدول مقدار لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ (براساس وزن خشک ماده اولیه) در نقاط تلاقی فازهای ۲ و ۳ در دماهای ۱۵۵، ۱۶۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ۱/۷۷۹، ۱/۲۵۵ و ۰/۹۷۳ درصد می‌باشد.



شکل ۱- رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقی‌مانده در خمیر در هر یک از دماهای خمیرسازی مغز کنف («الف»: در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، «ب»: در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، «ج» و «د»: در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد، «ه» و «و»: در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، «ز» و «ح»: در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد).

www.SID.ir

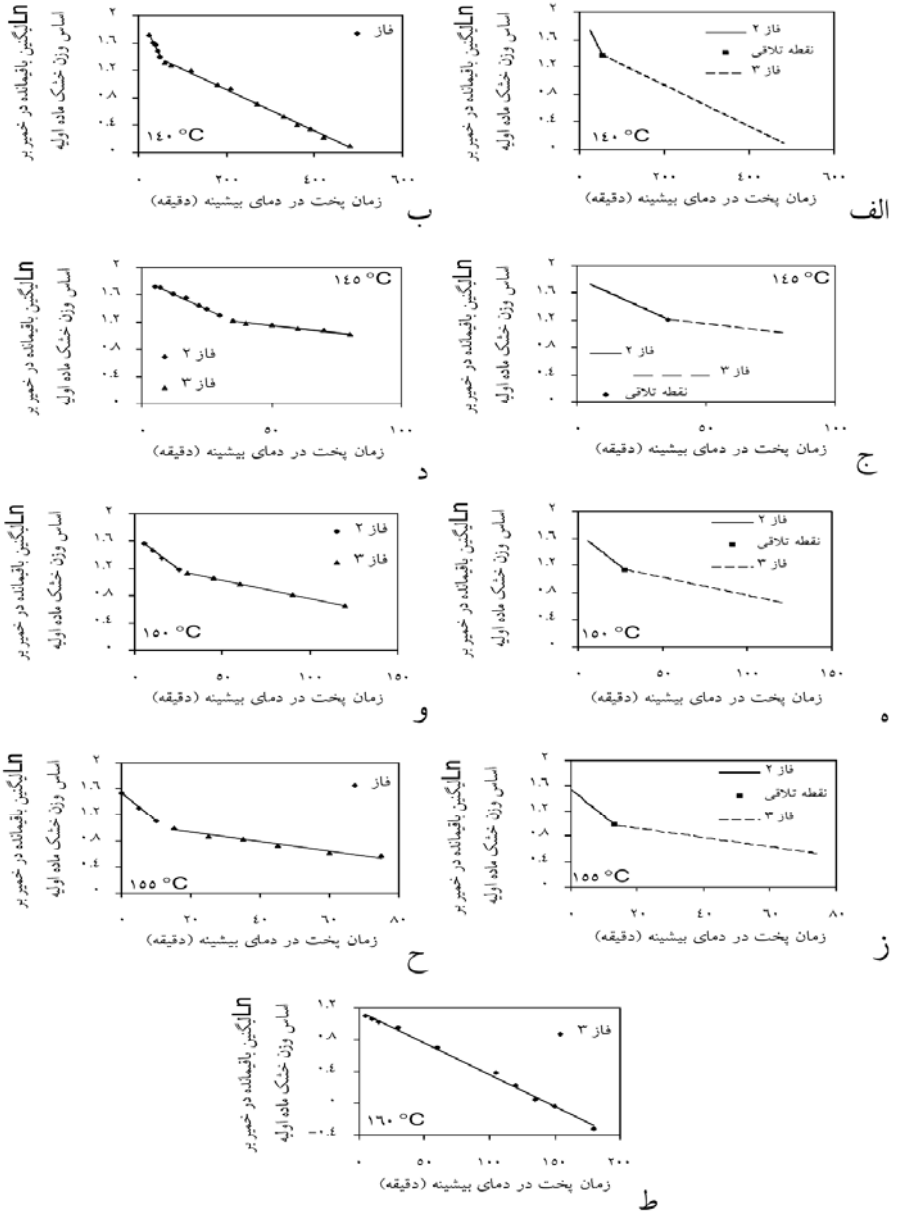
با توجه به مطالب بالا مشاهده می‌گردد که در یک سیستم مشخص، درصد لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی، تابع درجه حرارت پخت می‌باشد؛ به این ترتیب که با افزایش درجه حرارت پخت، مقدار لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی کاهش می‌یابد (روشناسان، ۲۰۰۸). این نکته در نتایج پژوهش روشناسان (۲۰۰۸) نیز مشاهده شده است. وی درصد لیگنین باقی‌مانده درخمیر در نقاط تلاقی فازهای لیگنین‌زدایی توده‌ای به انتهایی پخت کرافت باگاس را در دماهای ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ٤/٦٦، ۵/۲۱ و ٦/۱۷ درصد گزارش نموده است.

جدول ۱- معادلات فازهای لیگنین‌زدایی و مختصات نقاط تلاقی در هر یک از دماهای خمیرسازی مغز کنف.

دما (درجه سانتی‌گراد)	انواع فاز	معادله	R^2	مختصات نقطه تلاقی
۱٤۰	فاز ۲	y= −۰/۰۰۱۱x + ۱/۸۷۹۱	۰/۹۸	–
۱۵۰	فاز ۲	y= −۰/۰۰٤۷x + ۲/۱۸۷۹	۰/۹۷	–
۱۵۵	فاز ۲	y= −۰/۰۰۸۵x + ۲/۲۹۸٦	۰/۹۹	(۲۰۲/٦۱ ،۰/۵۷٦)
	فاز ۳	y= −۰/۰۰۳۹x + ۱/۳٦٦٦	۰/۹۸	
۱٦۰	فاز ۲	y= −۰/۰۱۵۷x + ۲/٦۳۳۸	۰/۹٦	(۱٦۰/۳۸ ،۰/۲۲۷)
	فاز ۳	y= −۰/۰۰۷x + ۱/۳۵	۰/۹۷	
۱۷۰	فاز ۲	y= −۰/۰۳٤۱x + ۲/۸۲۳۱	۰/۹٦	(۸۳/۸۳ ،−۰/۰۳۵)
	فاز ۳	y= −۰/۰۱۰۱x + ۰/۸۱۱۲	۰/۹۹	

به‌همین صورت برای پوست نیز رگرسیون‌های مربوطه ترسیم گردید که در دماهای ۱٤۰، ۱٤۵، ۱۵۰ و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد دو خط با شیب متفاوت به‌دست آمد یعنی در این دماها دو فاز لیگنین‌زدایی قابل مشاهده است. به‌دلیل این‌که امتداد خط اول از سمت چپ، نمودار yها را در نقطه ۲/۵۱۳ (مقدار لگاریتم طبیعی ۱۲/۳۵ که همان درصد لیگنین اولیه پوست کنف مورد استفاده می‌باشد) قطع نمی‌کند، مشخص می‌گردد که این خط فاز اول نیست و فاز دوم می‌باشد و در این صورت خط بعدی فاز سوم لیگنین‌زدایی خواهد بود. در رگرسیون مربوط به دمای ۱٦۰ درجه یک خط با شیب ثابت مشاهده می‌شود. یعنی در این دما فقط یک فاز لیگنین‌زدایی قابل مشاهده است. به‌نظر می‌رسد فاز مشاهده شده در دمای ۱٦۰ درجه سانتی‌گراد فاز سوم لیگنین‌زدایی باشد و دو فاز اول و دوم لیگنین‌زدایی قبل از رسیدن به دمای ۱٦۰ درجه سانتی‌گراد سپری شده‌اند. در جدول ۲، معادلات فازهای به‌دست آمده در دماهای مختلف خمیرسازی پوست کنف مندرج است.

www.SID.ir



شکل ۲- رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقی‌مانده در خمیر در هر یک از دماهای خمیرسازی پوست کنف («الف» و «ب»: در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، «ج» و «د»: در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد، «ه» و «و»: در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، «ز» و «ح»: در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد، «ط»: در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد).

www.SID.ir

با توجه به جدول ۲ مقدار لیگنین باقی‌مانده در خمیر (براساس وزن خشک ماده اولیه) در نقاط تلاقی فازهای ۲ و ۳ در دماهای ۱۴۰، ۱۴۵، ۱۵۰ و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ۳/۹۲۶، ۳/۳۴۳، ۳/۱۳۹ و ۲/۶۴۵ درصد می‌باشد. یعنی مقدار لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی، در مورد پوست نیز مانند مغز، تابع درجه حرارت پخت می‌باشد و با افزایش دمای خمیرسازی کاهش می‌یابد.

جدول ۲- معادلات فازهای لیگنین‌زدایی و مختصات نقاط تلاقی در هر یک از دماهای خمیرسازی پوست کنف.

دما (درجه سانتی‌گراد)	انواع فاز	معادله	R^2	مختصات نقطه تلاقی
۱۴۰	فاز ۲	y= -۰/۰۱۱۸x + ۲/۰۱۷۵	۰/۹۷	(۵۳/۷۹ ،۱/۳۷)
	فاز ۳	y= -۰/۰۰۳۱x + ۱/۵۴۲۵	۰/۹۹	
۱۴۵	فاز ۲	y= -۰/۰۱۷۱x + ۱/۸۱۹۴	۰/۹۹	(۳۵/۷۶۷ ،۱/۲۰۷)
	فاز ۳	y= -۰/۰۰۴۲x + ۱/۳۵۸	۰/۹۷	
۱۵۰	فاز ۲	y= -۰/۰۱۹۲x + ۱/۶۶	۰/۹۹	(۲۶/۸۳۴ ،۱/۱۴۴)
	فاز ۳	y= -۰/۰۰۵۳x + ۱/۲۸۷	۰/۹۹	
۱۵۵	فاز ۲	y= -۰/۰۴۳۲x + ۱/۵۳۱۳	۰/۹۹	(۱۲/۹۰۵ ،۰/۹۷۳)
	فاز ۳	y= -۰/۰۰۷۳x + ۱/۰۶۸	۰/۹۶	
۱۶۰	فاز ۳	y= -۰/۰۰۸x + ۱/۱۶۱۳	۰/۹۹	-

برای محاسبه ثابت سرعت هر فاز، دانستن مقدار لیگنین در ابتدای آن فاز ضروری است. در این پژوهش برای مغز کنف مقدار لگاریتم طبیعی لیگنین در ابتدای فاز نهایی در سه درجه حرارت ۱۵۵، ۱۶۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد دقیقاً به‌ترتیب برابر با: ۰/۵۷۶، ۰/۲۲۷ و ۰/۰۳۵- مشخص گردیده است. رگرسیون‌های خطی رابطه بین $Ln\left(\frac{L_o}{L}\right)$ و زمان پخت در دمای بیشینه برای فاز نهایی سه دمای پخت ۱۵۵، ۱۶۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد برای مغز کنف ترسیم گردید. شیب رگرسیون‌های خطی به‌دست آمده، ثابت‌های سرعت فاز نهایی خمیرسازی در سه دمای یاد شده می‌باشد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳- معادلات و ثابت‌های سرعت فاز سوم لیگنین‌زدایی در ۳ دمای خمیرسازی مغز کنف.

دما (درجه سانتی‌گراد)	معادله	R^2	ثابت سرعت (یک بر دقیقه)
۱۵۵	y= ۰/۰۰۳۹x -۰/۷۹۲۱	۰/۹۸	۳۹×۱۰^{-۴}
۱۶۰	y= ۰/۰۰۷x -۱/۱۲۲۵	۰/۹۷	۷۰×۱۰^{-۴}
۱۷۰	y= ۰/۰۰۹۳x -۰/۷۰۸۵	۰/۸۶	۹۳×۱۰^{-۴}

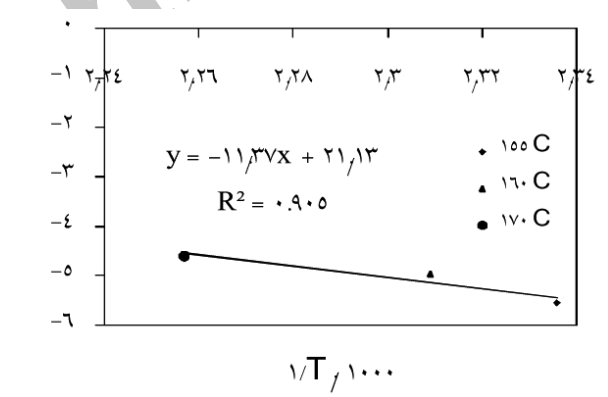
www.SID.ir

در جدول ٤ ثابت‌های سرعت فاز نهایی لیگنین‌زدایی در دماهای خمیرسازی مختلف برای پوست آمده است.

جدول ٤- معادلات و ثابت‌های سرعت فاز سوم لیگنین‌زدایی در ٤ دمای مختلف خمیرسازی پوست کنف.

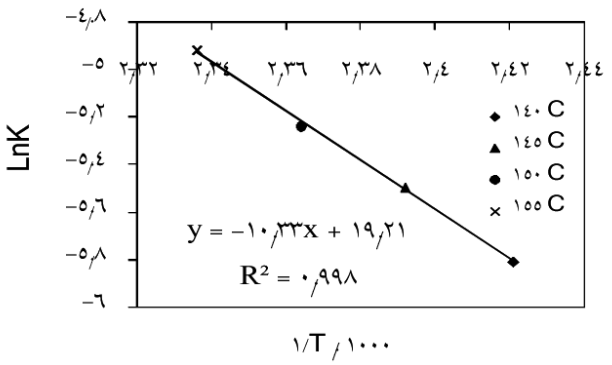
دما (درجه سانتی‌گراد)	معادله	R^2	ثابت سرعت (یک بر دقیقه)
۱٤۰	y= ۰/۰۰۳۱x –۰/۱٦۱	۰/۹۹	۳۰×۱۰^{-٤}
۱٤٥	y= ۰/۰۰٤۱x –۰/۱٥۰۹	۰/۹۸	٤۱×۱۰^{-٤}
۱٥۰	y= ۰/۰۰٥۳x –۰/۱٤۳٤	۰/۹۹	٥۳×۱۰^{-٤}
۱٥٥	y= ۰/۰۰۷۳x –۰/۰۹٦۲	۰/۹٦	۷۳×۱۰^{-٤}

نمودار آرنیوس برای محاسبه انرژی فعال‌سازی برای مرحله لیگنین‌زدایی انتهایی مغز کنف ترسیم گردید (شکل ۳). براساس رابطه ۲، با توجه به شیب رگرسیون خطی مربوطه، انرژی فعال‌سازی این فاز محاسبه گردید که برابر با ۹٤/٥۳ کیلوژول بر مول است، یعنی برای انحلال هر مولکول گرم لیگنین در مرحله لیگنین‌زدایی انتهایی مغز کنف ۹٤/٥۳ کیلوژول انرژی موردنیاز است. برای پوست نیز نمودار آرنیوس ترسیم گردید (شکل ٤) که با توجه به آن مقدار انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای پوست ۸٥/۸۹ کیلوژول بر مول به‌دست آمد.



شکل ۳- نمودار آرنیوس برای مرحله لیگنین‌زدایی انتهایی مغز کنف.

www.SID.ir



شکل ٤- نمودار آرنیوس برای مرحله لیگنین‌زدایی انتهایی پوست کنف.

در این پژوهش انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در فاز نهایی لیگنین‌زدایی برای پوست و مغز به‌ترتیب ۸٥/۸۹ و ۹٤/٥۳ کیلوژول بر مول برآورد گردید که با مقایسه این اعداد با ۳۷/۲±۱۷۲/۸ کیلوژول بر مول که مربوط به پژوهش دگروت می‌باشد می‌توان نتیجه گرفت که علت تفاوت در مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه شده می‌تواند متفاوت بودن رقم کنف مورد استفاده و حالت ماده اولیه خمیرسازی باشد. زیرا در پژوهش دگروت و همکاران از تراشه‌های کنف و در این پژوهش از پودر پوست و مغز کنف استفاده شده است.

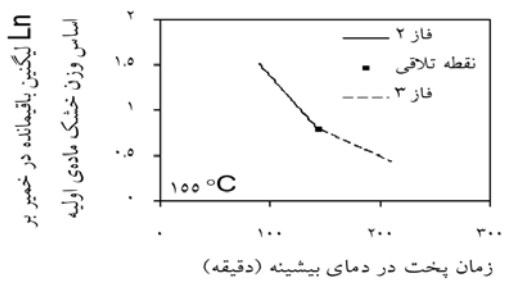
مقادیر انرژی فعال‌سازی گزارش شده برای پوست، مغز و تمام ساقه کنف در این پژوهش و در پژوهشی که توسط پاندی و روی (۱۹۹٦) انجام شد، به‌طور معنی‌داری کم‌تر از مقادیر گزارش شده برای سوزنی‌برگان می‌باشد که علت این امر حضور واحدهای گوایاسیل به‌همراه برخی واحدهای پاراهیدروکسی‌فنیل در سوزنی‌برگان، معرفی شده است. به‌علاوه آن سوزنی‌برگان دارای پیوندهای کربن- کربن هستند که به آسانی شکسته نمی‌شوند. در مقابل لیگنین کنف، غنی از واحدهای سیرینجیل است و این دلیل دیگری برای آسان‌تر بودن خمیرسازی قلیایی کنف نسبت به سوزنی‌برگان می‌باشد (پاندی و روی، ۱۹۹٦).

در پژوهش انجام شده توسط روشناسان مقدار انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در فاز نهایی پخت کرافت باگاس ٤/۲۷ کیلوژول بر مول اعلام شده است. در حالی‌که در این پژوهش مقدار انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در فاز نهایی برای پوست و مغز کنف بسیار بیش‌تر از این مقدار است که علت آن علاوه‌بر شرایط خمیرسازی متفاوت در این دو پژوهش، بیش‌تر به ساختار متفاوت لیگنین

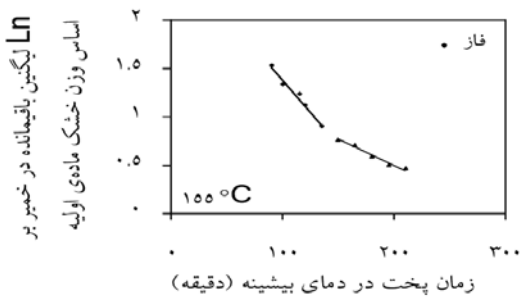
www.SID.ir

باگاس نسبت به پوست و مغز کنف مربوط است که منجر به سهولت شکست پیوندها و کم‌تر شدن انرژی فعال‌سازی موردنیاز برای لیگنین‌زدایی از باگاس می‌شود.

در شکل ۵ رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقی‌مانده در خمیر در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد برای خمیرسازی از مخلوط پوست و مغز کنف آورده شده است. در این شکل دو فاز لیگنین‌زدایی مشاهده می‌شود و به‌دلیل این‌که امتداد خط اول از سمت چپ عدد ۲/۸۸ (لگاریتم طبیعی میزان لیگنین باقی‌مانده در ماده اولیه با احتساب لیگنین موجود در پوست و مغز کنف و نسبت وزنی آن‌ها در ساقه) را قطع نمی‌کند مشخص می‌گردد که فاز اول برای پخت مخلوط پوست و مغز مانند پخت‌های جداگانه پوست و مغز قبل از رسیدن به دمای بیشینه پخت سپری شده است. بنابراین خط اول مشاهده شده در شکل ۵ فاز دوم لیگنین‌زدایی و خط بعدی فاز سوم لیگنین‌زدایی است. در جدول ۵ معادلات فازهای لیگنین‌زدایی و مختصات نقطه تلاقی در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد از خمیرسازی مخلوط پوست و مغز کنف آورده شده است.



الف



ب

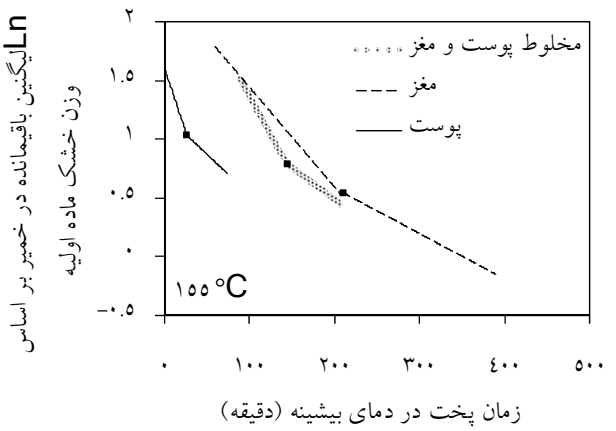
شکل ۵- الف و ب رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقی‌مانده در خمیر در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد خمیرسازی مخلوط پوست و مغز کنف.

www.SID.ir

جدول ۵- معادلات فازهای لیگنین‌زدایی و مختصات نقطه تلاقی در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد خمیرسازی مخلوط پوست و مغز کنف.

دما (درجه سانتی‌گراد)	انواع فاز	معادله	R^2	مختصات نقطه تلاقی
۱۵۵	فاز ۲	y= −۰/۰۱۳۳x + ۲/۷۱۰٤	۰/۹۷	(۱٤۳/۹ ،۰/۷۹۷)
	فاز ۳	y= −۰/۰۰۵۳x + ۱/۵۵۹۲	۰/۹۷	

در شکل ٦ رگرسیون‌های رابطه بین Ln لیگنین باقی‌مانده در خمیر براساس وزن خشک ماده اولیه و زمان پخت در دمای بیشینه خمیرسازی ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد برای پوست، مغز و مخلوط پوست و مغز کنف به‌منظور مقایسه در یک شکل آورده شده‌اند. در این شکل با توجه به این‌که اولاً، در پوست مقدار لیگنین موجود در خمیر در نقطه انتقال فاز ۲ به ۳ بیش‌تر از مغز است و این نقطه برای مخلوط پوست و مغز بین پوست و مغز قرار گرفته است و ثانیاً، انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای لیگنین‌زدایی پوست، کم‌تر از مغز است می‌توان نتیجه گرفت که از نظر سهولت لیگنین‌زدایی نیز مخلوط پوست و مغز کنف بین پوست و مغز قرار خواهد گرفت. یعنی انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای لیگنین‌زدایی در فاز سوم خمیرسازی مخلوط پوست و مغز کنف از انرژی فعال‌سازی پوست کنف بیش‌تر و از مغز آن کم‌تر خواهد بود.



شکل ٦- مقایسه نقطه تلاقی فازهای ۲ و ۳ در پوست، مغز و مخلوط پوست و مغز کنف در دمای خمیرسازی ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد.

www.SID.ir

منابع

1.Correia, F. 1999. Fibre Characteristics and Chemical Pulping of Canadian Industrial Hemp (Cannabis Sativa). Ph.D. Thesis. Forestry Faculty of Forestry University of Toronto, 61p.

2.Degroot, B., Vanderzwan, R.P., Vandam, J.E.G. and Vantriet, K. 1994. Simplified Kinetic Modelling of Alkaline Delignification of Hemp Woody Core. Abstract. J. Holzforschung. 48: 3. 207-214.

3.Doniavian, H.R. 1995. Kenaf, research and novel advises. Reporting Journal of the Cotton and Summer Crops of Varamin. (In Persian)

4.Pande, H. and Roy, D.N. 1996. Delignification Kinetics of Soda Pulping of Kenaf. J. Wood Chem. and Technol. 16: 3. 311-325. (Translated in Persian)

5.Rowell, R.M., Rowell, J.K. and Young, R.A. 1997. Paper and Composites from Agro-Based Resources. CRC Lewis Publishers, Boca Raton. F.L. 446p.

6.Ruoshenasan, J. 2008. Kinetic study of kraft pulping from bagasse. M.Sc. Thesis. Gorgan University of Agricultural Sciences and Naturul Resources, 90p (In Persian)

7.Touzinsky, G.F. 1993. Kenaf, In: Secondary fibers and non-wood pulping. 3rd ed. (Translated in Persian)

8.Villar, J.C., Revilla, E., Gomez, N., Carbajo, J.M. and Simon, J.L. 2008. Improving the Use of Kenaf for Kraft Pulping by Using Mixtures of Bast and Core Fibers. J. Industrial Crops and Products. 7p. (Translated in Persian)

Archive of SID

www.SID.ir

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 19 (2), 2012
http://jwsc.gau.ac.ir

Kinetic Study of Soda Pulping from Kenaf Stalk

***S. Namdarian[1], M.R. Dehghani Firouzabadi[2] and H. Resalati[3]**
[1]M.Sc., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, [2]Associate Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, [3]Professor, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
Received: 2010/10/26; Accepted: 2011/10/31

Abstract

In this study, the kinetic of Soda pulping from bast, core and whole stem of kenaf (cultivar 7615) was evaluated. The Klason and acid soluble lignin content based on oven dry weight (O.D.) were found to be 17.2% and 3% for the core fibers, and 8.5% and 3.85% for bast fibers, respectively. For Soda pulping from bast, core and whole stem Cooking conditions was alkaline charge 40 g/L (as NaOH based on O.D. fiber), liquor to wood ratio 20/1, cooking maximum temperature from 140 to 170 °C (based on raw material) and the cooking time from 0 to 1500 min. (based on maximum temperature and raw material). The results indicated that delignification in kenaf bast and core fibers were completed during three phases and activation energy required for delignification in final phase were 85.89 kJ/mol and 94.53 kJ/mol for the bast and core, respectively. Rate constant of delignification in final phase for core in temperatures of 155, 160, and 170°C were 39×10^{-4}, 70×10^{-4} and 93×10^{-4} (min^{-1}), and for the bast in temperatures of 140, 145, 150, and 155 °C, were 30×10^{-4}, 41×10^{-4}, 53×10^{-4}, and 73×10^{-4} (min^{-1}), respectively. Temperature of 155°C was chosen for pulping for whole stem because in this temperature, second and third phases are observable in both of the bast and core.

Keywords: Kenaf, Soda pulping, Rate constant, Delignification, Activation energy

* Corresponding Author; Email: namdariyan86@yahoo.com

www.SID.ir
Archive of SID