

تعیین معادله سرعت واکنش لیگنین زدایی صنوبر دلتوئیدس

محمد مهدی برازنده^{۱*}، سعید مهدوی^۲ و عباس فخریان^۳

*۱- نویسنده مسئول، استادیار، بخش تحقیقات علوم چوب و فراورده های آن، مؤسسه تحقیقات جنگل ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران، پست الکترونیک: mbaraz@rifr-ac.ir

۲- دانشیار، بخش تحقیقات علوم چوب و فراورده های آن، مؤسسه تحقیقات جنگل ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

۳- عضو هیئت علمی، بخش تحقیقات علوم چوب و فراورده های آن، مؤسسه تحقیقات جنگل ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۵

چکیده

با توجه به اهمیت و کاربرد فراوان چوب گونه‌های مختلف صنوبر در تولید خمیر کاغذ، واکنش لیگنین زدایی در فرایند تولید خمیر کاغذ از چوب صنوبر دلتوئیدس، بررسی شد تا رابطه میان غلظت لیگنین باقی مانده در خمیر کاغذ با زمان پخت، به دست آید. بدین منظور نمونه‌های سه اصله درخت ۱۰ ساله صنوبر دلتوئیدس از ایستگاه تحقیقات چمستان واقع در شهرستان نور استان مازندران جمع آوری شدند. خمیرهای کاغذ به روش کرافت با سولفیدیت ۲۵ درصد، قلیائیت ۱۴ درصد، نسبت مایع پخت به ماده اولیه ۱:۵ و سه درجه بیشینه پخت ۱۵۵، ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سانتی گراد تهیه گردیدند. عدد کاپا و بازده خمیرها، تعیین و لیگنین باقیمانده در خمیر کاغذ بر مبنای وزن خشک ماده اولیه برای هر نمونه محاسبه شد. با استفاده از مدل‌های ارائه شده برای معادله سرعت، به روش حدس و خطا و به کمک نرم افزار اکسل، درجه و ثابت سرعت واکنش لیگنین زدایی، برای هر درجه حرارت پخت، به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که معادله‌های سرعت واکنش لیگنین زدایی صنوبر دلتوئیدس در درجه حرارت‌های ۱۵۵، ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سانتی گراد، به ترتیب دارای درجه‌های ۵/۵، ۲/۵، ۱ و ثابت‌های سرعت $10^{-7} \times 1/8$ بر حسب (دقیقه)^{-۱} × (غلظت)^{-۴/۵} و $10^{-4} \times 7/7$ بر حسب (دقیقه)^{-۱} × (غلظت)^{-۱/۵} و $10^{-2} \times 3/5$ بر حسب (دقیقه)^{-۱} می‌باشند. با استفاده از این معادله‌ها، امکان کنترل فرایند خمیرسازی، فراهم شده و می‌توان زمان مناسب برای رسیدن به غلظت مشخصی از لیگنین باقی مانده را در خمیر پیش‌بینی کرد.

واژه‌های کلیدی: صنوبر دلتوئیدس، خمیر کاغذ، لیگنین زدایی، سرعت واکنش.

مقدمه

یک فاز موجود هست، مسئله پیچیده‌تر می‌شود. در این گونه سیستم‌ها مواد باید در طول واکنش، از فازی به فاز دیگر منتقل شوند، بنابراین سرعت انتقال جرم می‌تواند مهم باشد. البته هر چه واکنش سریع‌تر باشد، مسائل انتقال جرم و

متغیرهای زیادی سرعت واکنش را تغییر می‌دهند. در سیستم‌های همگون، دما، فشار و غلظت، متغیرهای واضحی هستند اما در سیستم‌های غیرهمگون، به دلیل آنکه بیش از

محاسبه میزان لیگنین در چوب و خمیرها، دانستنی‌هایی را برای برآورد و به‌کارگیری فرایندها فراهم می‌کند. سختی، قابلیت رنگ‌بری و خواص دیگر خمیر مانند رنگ نیز، ارتباط تنگاتنگ با میزان لیگنین موجود در آن دارند (TAPPI, 1998).

هرچند در کشور ما پژوهش‌هایی در زمینه سینتیک واکنش لیگنین زدایی در فرایند تولید خمیرکاغذ از چوب درخت صنوبر دلتوئیدس انجام نشده، اما در سایر کشورها بررسی‌هایی در رابطه با سینتیک شیمیایی و معادله سرعت واکنش لیگنین زدایی برای گونه‌های دیگر انجام شده که در این رابطه به موارد زیر اشاره می‌گردد:

خمیرسازی از نیشکر (*Saccharum spontaneum*) به روش‌های سودا و مخلوط سودا-آنتراکینون با متغیرهای مختلف مانند قلیائیت فعال، درجه حرارت پخت، زمان و نسبت مایع پخت به الیاف مورد مطالعه قرار گرفته است. لیگنین زدایی مطلوب این گونه، با ۱۴ درصد هیدروکسید سدیم بر مبنای ماده اولیه خشک شده در اجاق و در زمان یک ساعت به دست آمد. با بررسی سینتیک واکنش لیگنین-زدایی و با فرض معادله سرعت واکنش به شکل

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^n$$

برحسب لگاریتم C_A

رسم شده و با محاسبه شیب و عرض از مبدأ خط حاصل، به ترتیب درجه و ثابت سرعت معادله سرعت واکنش لیگنین زدایی به دست آمده است. سرعت واکنش با یک معادله درجه بالا برحسب غلظت لیگنین باقی مانده در خمیر، مشخص گردید. همچنین نشان داده شد که هیچ ارتباط معنی‌داری میان درجه حرارت پخت خمیر و ثابت سرعت واکنش لیگنین زدایی وجود ندارد (Sarwar et al., 2000).

بررسی سینتیک واکنش لیگنین زدایی گاه گندم نشان داده که ۹۰ درصد از لیگنین خمیر در مرحله اولیه خارج شده و

حرارت مهم‌تر بوده و در فعل‌وانفعال‌های بسیار تند، حتی ممکن است عوامل محدودکننده واکنش بشمار آیند. بنابراین در واکنش‌های غیرهمگون، انتقال حرارت و جرم، عوامل مهمی در مشخص کردن سرعت واکنش می‌باشند. در تمام موارد، در صورتی که واکنش، شامل تعدادی از مراحل پشت سرهم باشد، کندترین این مراحل، مهمترین اثر را داشته و می‌توان گفت که عامل کنترل‌کننده فعل‌وانفعال هست. مسئله مهم، مشخص کردن تأثیر متغیرها بر روی هر یک از مرحله‌ها و شدت این تأثیر است. تنها با دانستن کمیت هر یک از این عوامل است که می‌توان تصویر روشنی از تأثیر آنها بر روی سرعت واکنش به دست آورد. به علاوه فقط دانستن این دانستنی‌ها است که امکان استفاده از نتایج آزمایشگاهی را در تخمین و طرح دستگاه‌های بزرگ صنعتی میسر می‌سازد (Levenspiel, 1998).

به منظور کنترل مؤثر پخت، بررسی سینتیک خمیرسازی هم لازم است. به طور کلی سینتیک لیگنین زدایی در فرایند قلیایی، به سه مرحله تقسیم می‌شود: لیگنین زدایی ابتدایی، لیگنین زدایی کلی و لیگنین زدایی باقی مانده. در مرحله ابتدایی، لیگنین زدایی به طور آهسته و انحلال کربوهیدرات‌ها با سرعت زیاد انجام می‌شود و مصرف ماده قلیایی در این مرحله زیاد است. در مرحله کلی، بخش عمده لیگنین، حذف می‌شود. انحلال کربوهیدرات‌ها و مصرف ماده قلیایی در این مرحله، کم است. در مرحله باقی مانده، حذف لیگنین، کم و گزینش‌پذیری ضعیف می‌باشد. کاهش بازده و تخریب کربوهیدرات‌ها در مرحله باقی مانده، از زیانهای استفاده از فرایند قلیایی برای خمیرسازی می‌باشند (Lindgren & Lindstrom, 1998).

در صنعت کاغذ و خمیرکاغذ، کنترل دقیق فرایند لیگنین زدایی به منظور تولید خمیرهایی که دارای بالاترین کیفیت بوده و از کم‌هزینه‌ترین و سریع‌ترین روش به دست آیند، از اهمیت بسزایی برخوردار است. این کار به‌ویژه در دایجسترهای بزرگ که بهبود فرایند حتی به مقادیر کم می‌تواند منجر به کسب منافع مالی بسیار زیادی گردد، اهمیت دارد.

سینتیک لیگنین زدایی و تخریب سلولز طی فرایند پخت چوب صنوبر سیاه، به روش‌های کرافت، کرافت-آنتراکینون (AQ)، پلی سولفید (PS) و کرافت-پلی سولفید-آنتراکینون (PSAQ) برحسب عدد کاپا و گرانروی خمیر به‌عنوان تابعی از درجه حرارت و زمان پخت مطالعه شده است. آزمایش‌ها در ۴ درجه حرارت مختلف در محدوده دمایی ۱۸۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. زمان‌های پخت به‌منظور رسیدن به محدوده‌های قابل توجه از اعداد کاپا و گرانروی تغییر کردند (Li et al., 2002).

Fakhryan و همکاران (۲۰۰۲) سه اصله درخت ۴، ۶ و ۱۲ ساله صنوبر دلتوییدس (کلن ۷۷/۵۱) را از ایستگاه صفرا بسته واقع در استان گیلان جمع‌آوری کرده و خمیرکاغذ آنها را به روش سولفات (کرافت) در درجه حرارت ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد، سه زمان پخت ۱، ۲ و ۳ ساعت، سه قلیائیت مؤثر ۱۴، ۱۷ و ۲۰ درصد (بر مبنای اکسیدسدیم)، سولفیدیت ۲۵ درصد و نسبت مایع پخت به چوب ۱:۵ تهیه کردند. سپس ویژگی‌های خمیرکاغذ، کاغذسازی و مقاومت کاغذهای ساخته‌شده را مورد بررسی قرار دادند (Fakhryan et al., 2002).

فرایند ساخت خمیرکاغذ باگاس با استفاده از مایع پخت سودا در پنج دمای بیشینه پخت ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. به‌منظور تعیین معادله‌های سرعت واکنش لیگنین زدایی در هر یک از این دماها، فرایند پخت در شرایط یکسان از نظر قلیائیت و نسبت مایع پخت به باگاس و زمان‌های مختلف انجام و نتایج به‌دست‌آمده به شکل معادله‌های سرعت برحسب غلظت لیگنین باقی‌مانده در خمیر ارائه گردیدند. به کمک نتایج به‌دست‌آمده، درجه‌های واکنش لیگنین زدایی در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر $۴/۶$ ، $۴/۶$ ، $۵/۵$ و $۲۲/۷$ و $۲۲/۸$ به‌دست آمدند. ثابت‌های سرعت واکنش در این دماها به ترتیب برابر $۱۰^{-۵} \times ۱/۳$ (برحسب $۳/۶$ -غلظت $۱ \times$ دقیقه)، $۱۰^{-۴} \times ۱/۱$ (برحسب $۳/۶$ -غلظت $۱ \times$ دقیقه)، $۱۰^{-۴} \times ۷/۲$ (برحسب $۴/۵$ -غلظت $۱ \times$ دقیقه)، $۱۰^{-۱۰} \times ۶/۲$ (برحسب $۲۱/۸$ -غلظت $۱ \times$ دقیقه) و $۱۰^{-۱۱} \times ۴/۰$ (برحسب $۲۱/۷$ -غلظت $۱ \times$ دقیقه) محاسبه شدند (Barazandeh & Fakhryan, 2011).

ادامه پخت در فاز نهایی تنها منجر به خارج‌شدن ۱-۲ درصد از لیگنین می‌گردد (Epelde et al., 1998).

فرایند ساخت خمیرکاغذ از کاه گندم و سینتیک آن با استفاده از مخلوط محلول‌های آبی آمونیاک و هیدروکسید پتاسیم، مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته و مشخص شده که سرعت لیگنین زدایی نسبت به لیگنین باقی‌مانده در خمیرکاغذ، از درجه ۱ و نسبت به یون هیدروکسید از درجه ۰/۳۴ برخوردار است. انرژی فعالیت واکنش لیگنین زدایی ۲۹/۷۵ کیلوژول بر مول محاسبه شده و معادله سرعت واکنش لیگنین زدایی نیز به‌دست آمده است (Guolin et al., 2006).

فرایند لیگنین زدایی سوزنی‌برگ‌ها با استفاده از اکسیژن و در یک رآکتور مخزنی پیوسته مجهز به همزن، مورد مطالعه قرار گرفت. سینتیک لیگنین زدایی و سرعت واکنش لیگنین زدایی به ازای مقادیر مختلف درجه حرارت، فشار اکسیژن و غلظت ماده قلیایی، مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که معادله سرعت واکنش لیگنین زدایی نسبت به لیگنین باقی‌مانده در خمیرکاغذ، از درجه یک برخوردار است (Ji et al., 2009).

با بررسی سینتیک و فازهای لیگنین زدایی در فرایند خمیرسازی باگاس به روش سودا در سه درجه حرارت ۱۳۵، ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و سه قلیائیت متفاوت، مشخص شده که لیگنین زدایی باگاس تنها در دو فاز توده‌ای و باقی‌مانده انجام شده و خروج لیگنین از خمیر در همان مراحل اولیه و به‌سرعت آغاز می‌شود. سرعت واکنش لیگنین زدایی باگاس به روش سودا نیز به‌صورت یک معادله نمایی برحسب غلظت لیگنین باقی‌مانده در خمیر ارائه شده است (Sabatier & Peniche, 1993).

در یک کار تحقیقاتی دیگر تأثیر پدیده‌های انتقال و سینتیک‌های شیمیایی بر سینتیک کلی خمیرسازی مورد بررسی قرار گرفته است. در این کار پژوهشی، سه هدف دنبال شده: الف- تحقیق درباره سینتیک چوب بهاره و چوب تابستانه. ب- تعیین پروفیل غلظت لیگنین در چپیس و پ- مدل‌سازی پدیده‌های انتقال و سینتیک‌های واکنش داخل چپیس (Martin et al., 2000).

نمونه‌های خمیرکاغذ بر مبنای وزن خشک نمونه اولیه محاسبه گردید:

$$\text{لیگنین باقیمانده} = \frac{(\text{عدد کاپا} \times 0.153 \times \text{بازده کل})}{100}$$

لازم به ذکر است که برای هر آزمایش پخت، رطوبت نمونه‌ها قبل از پخت اندازه‌گیری شد.

تعیین معادله‌های سرعت واکنش

مدل‌های مختلفی برای معادله سرعت واکنش‌های شیمیایی ارائه شده که بستگی به سازوکار واکنش دارد. با این حال وقتی سازوکار واکنشی روشن نباشد، اغلب سعی می‌شود که نتایج تجربی را به وسیله معادله سرعتی از درجه n به شکل زیر بیان کنند:

$$(1) \quad -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^n$$

که در این رابطه:

$$-r_A \quad \text{سرعت تغییر غلظت ترکیب شونده A}$$

$$dC_A \quad \text{تغییر غلظت ترکیب شونده A در فاصله زمانی dt}$$

$$K \quad \text{ثابت سرعت واکنش و}$$

$$n \quad \text{درجه واکنش می‌باشد.}$$

پس از انتگرال‌گیری و مرتب کردن جمله‌ها خواهیم داشت:

در حالتی که $n \neq 1$

$$(2) \quad \frac{C_A^{(1-n)} - C_{A0}^{(1-n)}}{n-1} = Kt$$

$$(3) \quad \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = Kt \quad n=1 \quad \text{و در حالتی که } n=1$$

هدف از این مطالعه آن بوده که به دلیل کاربرد فراوان چوب گونه‌های مختلف صنوبر در تولید خمیرکاغذ، واکنش لیگنین زدایی در فرایند تولید خمیرکاغذ از چوب صنوبر دلتوئیدس، مورد بررسی قرار گیرد تا رابطه میان غلظت لیگنین باقی مانده در خمیرکاغذ با زمان پخت، به دست آید. این رابطه، امکان کنترل فرایند خمیرسازی را فراهم کرده و به کمک آن می‌توان زمان مناسب برای رسیدن به غلظت مشخصی از لیگنین باقی مانده را در خمیرکاغذ پیش‌بینی کرد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های سه اصله درخت ۱۰ ساله صنوبر دلتوئیدس از ایستگاه تحقیقات چمستان واقع در شهرستان نور جمع‌آوری شدند. به منظور تعیین ترکیب شیمیایی، میزان خاکستر با استفاده از استاندارد ASTM E 1755-95، مواد استخراجی محلول در استون با استفاده از استاندارد TAPPI T 280 pm-99 لیگنین با استفاده از استاندارد TAPPI T 222 om-98 و آلفا سلولز و همی سلولزها با استفاده از استاندارد ASTM D 1104-56 اندازه‌گیری شدند. کلیه آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شدند. سپس به منظور ساخت خمیرکاغذ، چپس‌های نمونه‌ها به مقدار کافی تهیه و با استفاده از شرایط زیر، اقدام به تولید خمیرکاغذ گردید:

نمونه مورد استفاده: مخلوط مساوی از چپس‌های سه اصله درخت

نوع فرایند: کرافت

قلیائیت مؤثر (بر مبنای اکسید سدیم): ۱۴ درصد

سولفیدته: ۲۵ درصد

نسبت مایع پخت به نمونه (بر مبنای وزن خشک): ۵

درجه حرارت بیشینه پخت: ۱۵۵، ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد

خمیرهای به دست آمده تا زمان رسیدن به درجه حرارت و رطوبت تعادلی، در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند. سپس بازده و عدد کاپا (با استفاده از استاندارد TAPPI UM 246) تعیین و به کمک رابطه زیر، لیگنین باقی مانده در

سمت چپ با زمان می‌باشند؛ بنابراین ابتدا مقداری برای n حدس می‌زنیم. سپس تابع سمت چپ را برحسب زمان رسم می‌کنیم. مقداری از n که بیشترین r_{sq} را ایجاد کند، درجه واکنش خواهد بود. با مشخص شدن مقدار n و با استفاده از معادله‌های (۲) و (۳)، مقدار ثابت سرعت واکنش (K) نیز به دست خواهد آمد.

نتایج

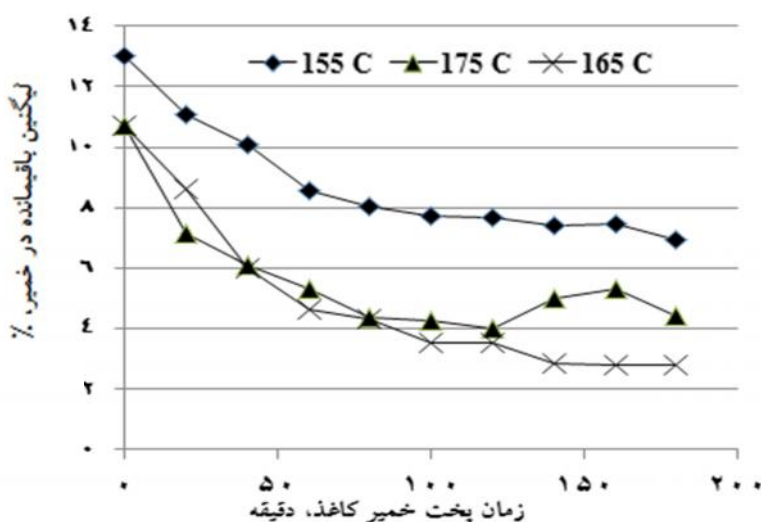
نتایج آزمایش‌های شیمیایی انجام شده بر روی آرد چوب صنوبر دلتوئیدس نشان دادند که این‌گونه چوبی دارای ۰/۶۸٪ خاکستر، ۱/۱۷٪ مواد استخراجی محلول در استون، ۲۲/۹٪ لیگنین نامحلول در اسید (لیگنین کلاسون)، ۳۹/۱٪ آلفاسلولز و ۳۳/۸٪ همی سلولز می‌باشد.

کمترین بازده لیگنین زدایی خمیر کاغذ صنوبر دلتوئیدس ۴۳/۰٪ است که در درجه حرارت ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان صفر دقیقه به دست می‌آید و بیشترین مقدار آن ۸۷/۸٪ است که در درجه حرارت ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۸۰ دقیقه می‌توان به آن رسید.

نمودار تغییرات لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ برحسب زمان پخت، در شکل ۱ نشان داده شده است.

در واکنش لیگنین زدایی، ماده ترکیب شونده، لیگنین است که از فاز جامد (ماده لیگنوسلولزی) خارج و به فاز مایع (لیکور) وارد می‌گردد. هرچند واکنش لیگنین زدایی یک واکنش ناهمگون بوده که در دو فاز انجام می‌شود و در این نوع واکنش‌ها باید پدیده‌های انتقال جرم و حرارت نیز مورد توجه قرار گیرند، ولی با توجه به آنکه در اینجا لیگنین زدایی در مرحله باقی‌مانده بررسی می‌شود و بنا بر آنچه در منابع ذکر شده، سرعت لیگنین زدایی در این مرحله کند می‌باشد، بنابراین از ترم‌های مربوط به انتقال جرم و انتقال حرارت صرف نظر کرده و فقط سینتیک واکنش را به عنوان عامل کنترل کننده سرعت واکنش لیگنین زدایی فرض کرده و سرعت واکنش را تابعی از متغیرهای غلظت و درجه حرارت در نظر می‌گیریم (Lindgren & Lindstrom, 1998).

درجه واکنش (n) را نمی‌توان به سادگی از معادله‌های (۲) و (۳) به دست آورد، بنابراین باید به طریق حدس و خطا متوسل شد. این روش زیاد مشکل نیست و به این ترتیب عمل می‌شود که مقداری برای n انتخاب کرده و K را محاسبه می‌نماییم. مقداری از n که تغییرات K را به حداقل تقلیل دهد، عدد مطلوب می‌باشد (Levenspiel, 1998). معادله‌های (۲) و (۳) نشان‌دهنده یک رابطه خطی میان تابع



شکل ۱- تغییرات لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ صنوبر دلتوئیدس برحسب زمان پخت

بالاترین سرعت واکنش لیگنین زدایی صنوبر دلتوییدس، مقدار آن در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۸۰ دقیقه در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد و زمان صفر و کمترین می‌باشد (جدول ۱).

جدول ۱- تغییر سرعت واکنش لیگنین زدایی صنوبر دلتوییدس با زمان پخت در سه درجه حرارت مختلف

سرعت واکنش لیگنین زدایی (min./ لیگنین %)			زمان (min.)
۱۷۵°C	۱۶۵°C	۱۵۵°C	
۰/۰۳۸	۰/۲۸۷	۰/۲۴۷	۰
۰/۰۲۵	۰/۱۶۶	۰/۱۰	۲۰
۰/۰۲۱	۰/۰۶۸	۰/۰۶۰	۴۰
۰/۰۱۹	۰/۰۳۵	۰/۰۲۴	۶۰
۰/۰۱۵	۰/۰۲۹	۰/۰۱۷	۸۰
۰/۰۱۵	۰/۰۱۷	۰/۰۱۴	۱۰۰
۰/۰۱۴	۰/۰۱۷	۰/۰۱۳	۱۲۰
۰/۰۱۷	۰/۰۱۰	۰/۰۱۱	۱۴۰
۰/۰۱۹	۰/۰۱۰	۰/۰۱۱	۱۶۰
۰/۰۱۶	۰/۰۱۰	۰/۰۰۷	۱۸۰

معادله سرعت واکنش لیگنین زدایی صنوبر دلتوییدس در درجه حرارت ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد، دارای درجه ۵/۵، در درجه حرارت ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد دارای درجه ۲/۵ و در درجه حرارت ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد دارای درجه ۱ نسبت به درصد لیگنین باقی مانده در خمیر کاغذ است (جدول ۲).

جدول ۲- درجه و ثابت سرعت واکنش لیگنین زدایی صنوبر دلتوییدس در سه درجه حرارت مختلف پخت

درجه حرارت (°C)	درجه واکنش (n)	ثابت سرعت واکنش (K)
۱۵۵	۵/۵	$10^{-7} \times 1/8$ بر حسب (دقیقه) \times (غلظت) $^{-4/5}$
۱۶۵	۲/۵	$10^{-4} \times 7/7$ بر حسب (دقیقه) \times (غلظت) $^{-1/5}$
۱۷۵	۱	$10^{-2} \times 3/5$ بر حسب (دقیقه) $^{-1}$

بحث

به بعد، میزان لیگنین خمیر تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند، بنابراین فرایند خمیرسازی باید در این زمان متوقف گردد. سرعت واکنش لیگنین زدایی در دو درجه حرارت ۱۵۵ و ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های ابتدایی (تا ۲۰ دقیقه) به مراتب از سرعت واکنش در درجه حرارت ۱۷۵ درجه

مقایسه نتایج به دست آمده از پخت خمیر کاغذ صنوبر دلتوییدس در سه درجه حرارت مختلف نشان می‌دهد که بیشترین بازده لیگنین زدایی در درجه حرارت ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۴۰ دقیقه به دست می‌آید و از این زمان

خمیر، وجود ندارد که با نتایج به دست آمده از پخت خمیر کاغذ نیشکر و باگاس مطابقت دارد.

منابع مورد استفاده

- Barazandeh, M.M and A. Fakhryan, 2011. Evaluating the Rate Equations of Delignification Reaction of Bagasse in Soda Pulping. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research. Vol. 26, No. 1 (34); PP. 72-82.
- Epelde, G., Lindgren, I.C.T. and Lindstrom, M.E., 1998. Kinetics of Wheat Straw Delignification in Soda and Kraft Pulping. Journal of Wood Chemistry and Technology, 18(1), 69-82.
- Fakhryan, A.; Hosseinzadeh, A.; Golbabaee, F. and H. Hosseinkhani, 2002. Investigation of delignification and paper making characteristics of *Populus deltoids* (col.77/51) grown under three rotations. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research. Vol. 16.; PP. 1-28.
- Guolin, H.; Chengfang, Z. and C. Zhongsheng, 2006. Pulping of Wheat Straw with Caustic Potash-Ammonia Aqueous Solutions and Its Kinetics. Chinese J. Chem. Eng., 14(6) 729-733.
- Http://WWW.radiometer-analytical.com/news/en., 2006. Kappa Number Determination of Paper Pulp. Ji, Y.; Vanska, E. and A. Van Heningen, 2009. Rate Determination Step and Kinetics of Oxygen Delignification. Pulp and Paper CANADA.
- Levenspiel, O., 1998. *Chemical Reaction Engineering* (2nd Edition).
- Li, Z.; Li, J., Kubes, G.J., 2002. Kinetics of Delignification and Cellulose Degradation during Kraft Pulping with Polysulphide and Anthraquinone, Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 28(7).
- Lindgren, C.T. and Lindstrom, M.E., 1998. Journal Wood Chemistry and Technology, 18(1): 69-82.
- Martin P. Kwasniewski, Hans Theliander and Maryam Mahmoudkhani, 2000. Introductory Study of the Combined Effect of Transport Phenomena and Chemical Kinetics on the delignification rate in wood chips, Forests Products Division Papers at the AICHE 2000 Annual Meeting.
- Sabatier, J., Peniche, C.F., 1993. Soda Pulping of Bagasse Delignification Phases and Kinetics. HOLZFORSCHUNG, (47) 313-317.
- Sarwar Jahan, M. Khalidul Islam, M. AJM Mounl Hasan, Nasima Chowdhury, D.A., 2000. Investigation on Soda and Soda-Anthraquinone (AQ) Pulping of Saccharum spontaneum.
- TAPPI T 222 om-98, 1998. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.

سانتی گراد بیشتر می باشد. از زمان ۴۰ دقیقه تا ۱۰۰ دقیقه سرعت واکنش در سه درجه حرارت، به یکدیگر نزدیک شده و از زمان ۱۰۰ دقیقه به بعد، تقریباً با یکدیگر برابر می شوند (جدول ۱).

لیگنین زدایی در درجه حرارت ۱۷۵ درجه سانتی گراد، از لیگنین زدایی در دماهای ۱۵۵ و ۱۶۵ درجه سانتی گراد، دشوارتر می باشد و حتی از زمان ۱۲۰ دقیقه به بعد، لیگنین باقیمانده در خمیر، به جای آنکه کاهش پیدا کند، رو به افزایش می گذارد و از این مطلب می توان نتیجه گرفت که لیگنین در درجه حرارت های بالا، سخت تر شده و مقاومت بیشتری در برابر خروج از خمیر از خود نشان می دهد (شکل ۱).

مقایسه نتایج این تحقیق با نتایج به دست آمده از فرایند لیگنین زدایی باگاس نشان می دهد که درجه واکنش لیگنین زدایی باگاس، با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد، یعنی وابستگی آن به غلظت لیگنین باقی مانده در خمیر کاغذ، بیشتر می شود، در حالی که درجه واکنش لیگنین زدایی صنوبر، با افزایش درجه حرارت کاهش یافته، به این معنی که وابستگی آن به غلظت لیگنین باقی مانده در خمیر کاغذ، کمتر می شود که دلیل آن می تواند تفاوت ماده اولیه (چوبی و غیر چوبی) و نوع فرایند پخت (سودا و کرافت) باشد.

مقایسه نتایج این تحقیق با نتایج به دست آمده از فرایند لیگنین زدایی کاه گندم، نشان می دهد که سرعت واکنش لیگنین زدایی کاه گندم، علاوه بر غلظت لیگنین باقی مانده به غلظت یون هیدروکسید نیز بستگی دارد که دلیل آن تفاوت مایعات پخت می باشد، به این معنی که در فرایند پخت کاه گندم، به دلیل استفاده از محلول آبی آمونیاک، یون هیدروکسید، به مایع پخت وارد شده و بر سرعت واکنش لیگنین زدایی تأثیر می گذارد.

مقایسه ثابت های سرعت واکنش لیگنین زدایی صنوبر دلتوئیدس نشان می دهد که ارتباط معنی داری میان ثابت سرعت واکنش لیگنین زدایی و درجه حرارت پخت

Evaluating the rate equation of delignification reaction of *Populus deltoids* wood

M.M. Barazandeh^{*1}, S. Mahdavi² and A. Fakhryan³

1*-Corresponding author, Assistant Prof., Wood and forest products division, Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran, E-mail: mbaraz@rifr-ac.ir

2- Associate Prof., Wood and forest products division, Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran

3- M.Sc., Wood and forest products division, Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran

Received: Aug., 2016

Accepted: Nov., 2016

Abstract

The delignification reaction in pulping process of *P. deltoides* wood was investigated to obtain the relation between residual lignin in the pulp and cooking time. The samples were 10 years old *Populus deltoids* wood which were collected from Chamestan Research Station located in Noor Mazandaran province. Kraft pulping with the pulping conditions; 25% sulfidity, 14% alkali, 5:1 liquor to wood ratio, maximum cooking temperature as 155, 165, 175 degree centigrade. Kappa number and the yield of pulps were measured and residual lignin was calculated for each sample. Using the models predicted for rate equation and trial and error method in excel software, the order and rate constant of delignification reaction were evaluated for each cooking temperature. The results show that the rate equations of delignification reaction of *Populus deltoids* wood in temperatures of 155°C, 165°C and 175°C have the orders of 5.5, 2.5, 1 and the rate constants of $1.8 \times 10^{-7} \text{ min.}^{-1} \text{ conc.}^{-4.5}$, $7.7 \times 10^{-4} \text{ min.}^{-1} \text{ conc.}^{-1.5}$ and $3.5 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$, respectively. Using these equations, it will be possible to control the pulping process and predict the time required to obtain a desired lignin content in the pulp.

Keywords: *Populus deltoides*, pulp, delignification, reaction rate.