

بررسی تأثیر استفاده از فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن بر روی ویژگی‌های خمیر کاغذ کرافت پوست کنف

فرهاد زینلی^{۱*}، علی کاظمی تبریزی^۲، یاشار عین‌اللهی^۳ و فراز اسدی ملک جهان^۴

*۱- نویسنده مسئول، دانش‌آموخته دکترای صنایع چوب و کاغذ، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران

پست الکترونیک: farhad.zeinaly@yahoo.com

۲- دانشجوی دکترای صنایع چوب و کاغذ، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران

۳- دانشجوی دکترای صنایع چوب و کاغذ، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

۴- دانشجوی دکترای صنایع چوب و کاغذ، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۷

چکیده

حذف عمده لیگنین خمیر کاغذ گامی مهم در بهبود فرایند رنگ‌بری است. در حقیقت اجرای مرحله لیگنین زدایی با اکسیژن قبل از فرایند رنگ‌بری، مرحله‌ای اساسی در بهینه‌سازی و کاهش آلودگی فرایند رنگ‌بری است. در این پژوهش، تأثیر اجرای فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن در شرایط فرایندی متفاوت بر روی ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و نوری خمیر کاغذ کرافت پوست کنف بررسی گردید. خمیر کاغذ کرافت پوست کنف با عددکاپای ۲۲، گرانروی ۱۱۵۴ میلی‌لیتر بر گرم و درجه روشنی ۳۸ درصد ایزو تهیه شد. تیمارهای لیگنین زدایی با اکسیژن در سه درجه حرارت ۹۰، ۱۰۰ و ۱۱۰، با مقادیر ۵ و ۷ بار فشار اکسیژن، با و بدون مصرف سولفات منیزیم انجام شد. نتایج نشان داد اجرای فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن به میزان قابل توجهی عددکاپای خمیر کاغذ را کاهش داد؛ درحالی‌که گرانروی خمیر کاغذ کاهش چشمگیری نیافت. اندازه‌گیری گرانروی خمیر کاغذها پس از فرایند لیگنین زدایی، نشان داد که مصرف سولفات منیزیم سبب جلوگیری از کاهش گرانروی خمیر کاغذها گردید. افزایش دمای واکنش در بهبود فرایند تأثیر بسزایی داشته، درحالی‌که افزایش فشار اکسیژن بر روی فرایند تأثیر چندانی نداشت. میزان روشنی خمیر کاغذها نیز در حدود ۷ واحد افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: لیگنین زدایی با اکسیژن، خمیر کاغذ کرافت پوست کنف، عددکاپا، ویسکوزیته، پساب.

مقدمه

(Shakhes *et al.*, 2011). ساقه کنف از دو بخش پوست و مغز به ترتیب با نسبت وزنی تقریبی ۱ به ۲ تشکیل شده است. پوست کنف با الیاف بلند (۲-۶ میلی‌متر) و با ضریب لاغری زیاد، برای کاغذسازی بسیار مناسب می‌باشد. الیاف مغز با طولی (۰/۶-۰/۸ میلی‌متر) به مراتب کمتر از الیاف پوست، قسمت بیشتر ساقه را تشکیل می‌دهد (Ververis *et al.*, 2003; Shakhes *et al.*, 2012; Zeinaly & Kazemi, 2015).

فرایند رنگ‌بری با توجه به نوع خمیر کاغذ به دو گروه

بررسی‌های زیادی بر روی فرایندهای خمیر کاغذسازی و رنگ‌بری در مورد سوزنی‌برگان و پهن‌برگان انجام شده است که هدف آنها بهبود فرایند تولید و کیفیت کاغذها بوده است. کمبود منابع چوبی محققان را بر آن داشته است تا الیاف سلولزی حاصل از گیاهان غیرچوبی را برای ساخت کاغذ مورد بررسی قرار دهند. گیاه کنف (*Hibiscus cannabinus*) گیاهی یکساله می‌باشد که می‌تواند جایگزینی مناسبی برای چوب جهت تولید خمیر و کاغذ باشد

به کارگیری آن اجتناب از مصرف هر نوع ماده شیمیایی کلردار و به کارگیری رنگ‌بری در سیستم بدون کلر (TCF) را میسر می‌سازد. در واقع اجرای مرحله لیگنین زدایی با اکسیژن قبل از فرایند رنگ‌بری، براساس تئوری بهترین تکنولوژی‌های موجود (BAT)^۳ به عنوان مرحله‌ای محوری ثابت شده است (World Bank, 1998; European Commission, 2001).

استفاده از اکسیژن سبب کاهش میزان مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری و کاهش زمان ماند در بخش رنگ‌بری می‌گردد. اهمیت دیگر مرحله لیگنین زدایی با اکسیژن امکان فرستادن پساب رنگ‌بری به کوره بازیابی برای تولید بخار می‌باشد؛ در این صورت بخار ایجاد شده برای تولید الکتریسیته استفاده می‌شود؛ در نتیجه مقدار تخلیه آلودگی‌ها کاهش می‌یابد (Singh, 1991; World Bank, 1998; Sixta, 2006).

باتوجه به آثار زیان‌بار زیست‌محیطی ناشی از آلودگی پساب حاصل از رنگ‌بری خمیرکاغذ، مصرف بالای آب و مواد شیمیایی رنگ‌بر، زمان و تعداد بیشتر مراحل توالی رنگ‌بری و همچنین کیفیت پایین خمیرکاغذ رنگ‌بری شده در سیستم‌های سنتی رنگ‌بری، ارزیابی و استفاده از فرایند نوین لیگنین زدایی با اکسیژن در جهت کاهش عددکاپا و بهینه‌سازی خمیرکاغذ ورودی به بخش رنگ‌بری، امری ضروری و با اهمیت به‌شمار می‌آید. از این رو در این پژوهش به بررسی تأثیر فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن در شرایط مختلف فرایندی بر روی ویژگی‌های شیمیایی، مقاومتی و نوری خمیرکاغذ کرافت کف و ویژگی‌های پساب حاصل پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

خمیرکاغذ مورد استفاده در این پژوهش، خمیرکاغذ کرافت پوست کف بود که با استفاده از دایجستر آزمایشگاهی تولید شد. خمیرکاغذسازی از پوست کف با استفاده از قلیابیت فعال ۲۳٪ نسبت به وزن خشک کف، سولفیدپته

کلی رنگ‌بری با حفظ لیگنین برای خمیرکاغذهای مکانیکی (پر بازده) و رنگ‌بری با حذف لیگنین برای رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی تقسیم شده است. در رنگ‌بری با حفظ لیگنین از پراکسیدها و هیدروسولفیت‌ها برای سفیدسازی و تغییر ماهیت گروه‌های رنگ‌ساز موجود در خمیرکاغذ استفاده می‌گردد؛ به طوری که بازده خمیرکاغذ کاهش زیادی نداشته و لیگنین از خمیرکاغذ خارج نمی‌شود، اما روشی تا حد قابل قبول افزایش می‌یابد. درحالی‌که در فرایند رنگ‌بری با حذف لیگنین، هدف حذف لیگنین باقیمانده در خمیرکاغذهای شیمیایی می‌باشد (Smook, 1992; Zeinaly et al., 2009).

رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی، فرایندی با اهمیت، پیچیده و چند مرحله‌ای است که هزینه‌های فرایندی و عملیاتی بسیاری دارد. به عنوان مثال، یک واحد رنگ‌بری که دارای توالی پنج مرحله‌ای (DEDED)^۱ می‌باشد، باید به پمپ مخلوط‌کن، شوینده خمیرکاغذ و محفظه واکنش مجهز باشد. زمان ماندگاری خمیرکاغذ در این فرایند پنج مرحله‌ای در حدود ۱۰ ساعت است (Biermann, 1996; Marandi, 2009).

به دلیل اجرای قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی، پیشرفت‌های زیادی در تولید خمیرکاغذهای شیمیایی انجام شد. در نتیجه کاهش مقدار مواد آلی آلوده‌کننده آب و همچنین جلوگیری از انتشار ترکیبات سمی در آب، بیشتر ناشی از پساب واحد رنگ‌بری، امری ضروری بوده و سبب توسعه سریعی در فرایندهای جایگزین دوست‌دار محیط‌زیست گردید. این فرایندها شامل سیستم رنگ‌بری بدون کلر عنصری (ECF)^۲ و توالی‌های رنگ‌بری کاملاً بدون کلر (TCF) بودند (Bajpai, 2005; Sixta, 2006).

در کارخانه‌های پیشرفته، معمولاً از اکسیژن در مرحله‌ای پس از پایان پخت و قبل از مرحله رنگ‌بری، برای کاهش میزان لیگنین باقیمانده در خمیرکاغذ استفاده می‌گردد که

1- 5 stages sequence: Chlorine Dioxide-Extraction-Chlorine Dioxide-Extraction-Chlorine Dioxide

2- Elemental Chlorine Free

3- Best Available Technology

۲۵٪، دمای 165°C ، نسبت لیکور به کنف (L:B) ۸ به ۱ و زمان ماند ۶۰ دقیقه اجرا شده بود. پس از هوا خشک کردن و تعیین درصد رطوبت، برای جلوگیری از تغییرات رطوبتی، خمیرکاغذ به داخل کیسه‌های نایلونی ضخیم منتقل شد. بازده

خمیرسازی ۵۵ درصد و خمیرکاغذ حاصل دارای درجه روانی ۶۷۰ میلی‌لیتر بود. در جدول ۱ میزان گرانی و عددکاپای خمیرکاغذ حاصل با خمیرکاغذهای تولید شده در دیگر پژوهش‌ها مقایسه شده است.

جدول ۱- مقایسه مقادیر گرانی و عددکاپای خمیرکاغذهای لیگنین‌زدایی نشده

| منبع | نوع خمیرکاغذ | عددکاپا | گرانی (ml/g) |
|----------------------------|---|---------|--------------|
| Khristova و همکاران (۲۰۰۲) | خمیرکاغذ سودای پوست کنف | ۲۶/۸ | ۸۳۴ |
| Khristova و همکاران (۲۰۰۲) | خمیرکاغذ سودا-آنتراکینون پوست کنف | ۱۲/۵ | ۸۵۷ |
| Khristova و همکاران (۲۰۰۲) | خمیرکاغذ کرافت-آنتراکینون پوست کنف | ۱۹/۱ | ۱۲۱۸ |
| Mohta و همکاران (۱۹۹۸) | خمیرکاغذ سودای باگاس | ۲۱/۵ | ۹۰۰ |
| Hostachy (۲۰۰۹) | خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده باگاس | ۱۲/۵ | ۹۸۰ |
| Zeinaly و همکاران (۲۰۱۶) | خمیرکاغذ سودای باگاس | ۲۰/۲ | ۹۵۵ |
| Basta و همکاران (۱۹۹۸) | خمیرکاغذ کرافت کاج | ۲۸/۳ | ۹۹۶ |
| Tao و همکاران (۲۰۱۱) | خمیرکاغذ کرافت کاج زرد | ۲۵/۰ | ۱۱۷۰ |
| Johnson و همکاران (۲۰۰۸) | خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده اکالیپتوس | ۱۶/۵ | ۱۲۵۰ |
| Johnson و همکاران (۲۰۰۸) | خمیرکاغذ اکالیپتوس لیگنین‌زدایی شده با اکسیژن | ۱۰/۰ | ۱۱۵۰ |
| تحقیق حاضر | خمیرکاغذ کرافت پوست کنف | ۲۲/۰ | ۱۱۵۴ |

مشخصات دستگاه رنگ‌بری

دستگاه رنگ‌بری تحت فشار ساخت داخل دارای محفظه واکنش، با گنجایش ۱۷۰۰ میلی‌لیتر بوده که تماماً از فولاد ضدزنگ و مقاوم به اسید ساخته شده است. سطوح داخلی محفظه، به منظور عدم آزادسازی یون‌های فلزی به داخل خمیرکاغذ در زمان فرایند رنگ‌بری، با لایه نازکی از پلی‌تترافلورو اتیلن (PTFE) مقاوم به سایش، پوشش‌دهی

شده است. محفظه واکنش مجهز به همزن مکانیکی داخلی بوده که با دو دور متفاوت ۱۰۰ و ۵۰۰ دور در دقیقه، عملیات اختلاط مواد شیمیایی و گاز داخل محفظه را با خمیرکاغذ انجام می‌دهد. سیستم گرمایشی دستگاه الکتریکی بوده و شامل دو بالشتک پیرامونی در مجاورت دیواره خارجی محفظه می‌باشد (شکل ۱).



شکل ۱- محفظه واکنش و سیستم گرمایشی دستگاه ساخت داخل

شرایط تیمار لیگنین زدایی با اکسیژن

در دستگاه رنگ‌بری تحت فشار ۱۰۰ گرم خمیرکاغذ برمینای وزن خشک، تحت تیمار لیگنین زدایی با اکسیژن قرار گرفت. تیمارهای لیگنین زدایی با اکسیژن تحت فشارهای ۵ و ۷ بار اکسیژن خالص، درصد خشکی ۱۰

درصد، زمان ماند ۶۰ دقیقه در دمای بیشینه، با افزودن ۲/۵ درصد هیدروکسید سدیم، با و بدون استفاده از سولفات منیزیم (۰/۳ درصد)، در سه دمای واکنش ۹۰، ۱۰۰ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد اجرا شدند (جدول ۲).

جدول ۲- شرایط تیمار لیگنین زدایی با اکسیژن

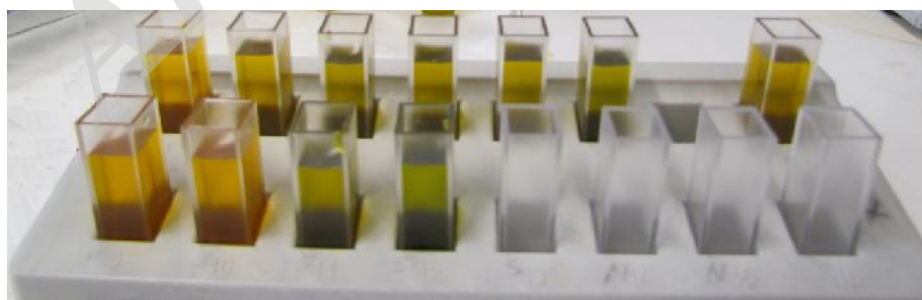
| کد تیمار | دمای واکنش (°C) | فشار اکسیژن (Bar) | سولفات منیزیم (%) |
|----------|-----------------|-------------------|-------------------|
| A | ۹۰ | ۵ | ۰/۳ |
| B | ۱۰۰ | ۵ | ۰/۳ |
| C | ۱۱۰ | ۵ | ۰/۳ |
| D | ۱۱۰ | ۵ | ۰/۰ |
| E | ۱۱۰ | ۷ | ۰/۳ |

پس از مرحله لیگنین زدایی با افزودن آب مقطر درصد خشکی خمیرکاغذ به ۴٪ کاهش یافته و بعد از آب‌گیری از خمیرکاغذ تا درصد خشکی ۲۰٪ توسط پمپ مکش انجام شد.

میلی‌گرم مولکول اکسیژن (O₂) مصرف شده در هر لیتر نمونه، تحت شرایط استاندارد می‌باشد. اکسیژن خواهی شیمیایی پساب براساس استاندارد USEPA (DOC316.53.01099) و روش واکنش هضم انجام شد (شکل ۲). رنگ پساب مطابق با روش استاندارد پلاتینیوم-کبالت^۱، براساس واحد رنگی Pt.Co (PCU) اندازه‌گیری گردید. در این روش میزان جذب نمونه‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج UV-Vis در طول موج ۴۶۵ nm تعیین گردید.

اندازه‌گیری ویژگی‌های پساب

اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) براساس میلی‌گرم در لیتر بیان می‌شود و هر میلی‌گرم در لیتر COD بیانگر



شکل ۲- تعیین میزان COD پساب

اندازه‌گیری ویژگی‌های خمیر کاغذ

تکرار برای هر یک از آزمون‌ها ۴ بار بود. به‌منظور تجزیه و تحلیل ویژگی‌های اندازه‌گیری شده از آزمون تجزیه واریانس استفاده شده و بعد گروه‌بندی میانگین‌ها با کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۹ درصد انجام شد.

نتایج

فرایند لیگنین‌زدایی با اکسیژن در دستگاه رنگ‌بری تحت فشار مجهز به همزن مکانیکی داخلی (شماره ثبت اختراع: ۸۰۴۸۶) اجرا گردید و تغییرات انجام شده بر روی خمیر کاغذ کرافت پوست کف در طی اجرای این فرایند در جدول ۳ آمده است.

عدد کاپای خمیر کاغذ مطابق با استاندارد SCAN-C 1:00 اندازه‌گیری شد. گرانروی خمیر کاغذها بر اساس استاندارد ISO/FDIS 5351:2009 اندازه‌گیری گردید. در این روش از محلول کوپر اتیلن دای‌آمین^۱ (CED) به‌عنوان حلال سلولز استفاده شد. تعیین درجه روانی خمیر کاغذ مطابق با استاندارد T227 om-99 آیین‌نامه TAPPI انجام شد. خمیر کاغذها برای رسیدن به درجه روانی ثابت حدود ۳۰۰ میلی‌لیتر مطابق استاندارد T248 sp-00 آیین‌نامه TAPPI پالایش شدند. پس از تهیه کاغذهای دست‌ساز مطابق با استاندارد T205 sp-95 آیین‌نامه TAPPI، میزان روشنی خمیر کاغذهای رنگ‌بری شده بر اساس استاندارد T452 om-98 آیین‌نامه TAPPI تعیین شد. حداقل تعداد

جدول ۳- ویژگی‌های خمیر کاغذ لیگنین‌زدایی شده با اکسیژن

| کد تیمار | عدد کاپا | بازده (%) | گرانروی (ml/g) | درجه روانی (ml) |
|----------|----------|-----------|----------------|-----------------|
| شاهد | ۲۲/۰a | - | ۱۱۵۴a | ۶۷۰a |
| A | ۱۴/۵b | ۹۷/۱a | ۱۱۱۲b | ۶۲۰b |
| B | ۱۲/۷c | ۹۵/۶b | ۱۱۱۵b | ۶۱۰c |
| C | ۱۱/۲d | ۹۴/۶c | ۱۱۰۲c | ۶۱۰c |
| D | ۱۱/۸d | ۹۴/۳c | ۱۰۵۵e | ۶۱۰c |
| E | ۱۱/۰d | ۹۴/۰d | ۱۰۸۲d | ۶۱۰c |

حروف مشابه در هر ستون نشان‌دهنده عدم اختلاف معنی‌دار بر مبنای آزمون دانکن در سطح خطای ۱ درصد است.

۶۰ میلی‌لیتر کاهش داشتند (جدول ۳).

همچنین استفاده از ماده محافظتی سولفات منیزیم در تیمار لیگنین‌زدایی با اکسیژن مفید بوده، به‌طوری‌که تأثیر آن در کاهش تخریب کربوهیدرات‌های ساختاری و در نتیجه جلوگیری از افت معنی‌دار گرانروی در داده‌های به‌دست آمده، مشهود است. همچنین، نتایج به‌دست آمده از اجرای تیمار در فشار بیشتر گاز اکسیژن (۷ بار) در جدول ۳ نشان داده شده است.

داده‌ها حکایت از کاهش چشمگیر عدد کاپا پس از فرایند لیگنین‌زدایی با اکسیژن دارد؛ در عین حال میزان گرانروی خمیر کاغذ افت شدیدی نداشت و تخریب زنجیرهای کربوهیدراتی ساختار دیواره الیاف زیاد انجام نشد. افزایش دما میزان لیگنین‌زدایی را افزایش داد اما تأثیر معنی‌داری بر روی گرانروی خمیر کاغذ نداشت (جدول ۳). از این رو بهترین دمای اجرای لیگنین‌زدایی برای این خمیر کاغذ، ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد بود. میزان درجه روانی خمیر کاغذ پس از اجرای فرایند لیگنین‌زدایی با اکسیژن کاهش یافت؛ به‌طوری‌که درجه روانی خمیر کاغذها در حدود

1-Cupri-Ethylene Diamine Solution

از تمامی تیمارها، کاغذ دست‌ساز ساخته شد و ویژگی‌های نوری، فیزیکی و مقاومتی آنها تعیین گردید (جدول‌های ۴، ۵ و ۶). تیمار لیگنین زدایی با اکسیژن سبب افزایش در روشنی خمیرکاغذها شد (در حدود ۷ واحد) و میزان زردی نیز کاهش معنی‌داری یافت (در حدود ۵ واحد) (جدول ۴). اجرای این فرایند سبب افزایش دانسیته و کاهش ماتی کاغذهای دست‌ساز نیز شد (جدول ۵).

جدول ۴- اثر لیگنین زدایی با اکسیژن بر روی ویژگی‌های نوری خمیرکاغذ

| کد تیمار | روشنی (%) | زردی (%) | ماتی (%) |
|----------|-----------|----------|----------|
| شاهد | ۳۷/۸۹c | ۴۱/۰۲a | ۹۷/۸a |
| A | ۴۴/۵b | ۳۶/۲۶b | ۹۴/۳b |
| B | ۴۴/۷b | ۳۶/۳۱b | ۹۳/۵c |
| C | ۴۵/۴a | ۳۶/۱۲c | ۹۳/۲d |
| D | ۴۵/۱a | ۳۵/۹۴c | ۹۳/۴d |
| E | ۴۵/۳a | ۳۵/۹۰c | ۹۳/۰e |

حروف مشابه در هر ستون نشان‌دهنده عدم اختلاف معنی‌دار بر مبنای آزمون دانکن در سطح خطای ۱ درصد است.

جدول ۵- ویژگی‌های فیزیکی خمیرکاغذ لیگنین زدایی شده با اکسیژن

| کد تیمار | ضخامت (μm) | دانسیته (g/cm^3) |
|----------|-------------------------|-----------------------------|
| شاهد | ۱۳۵/۲a | ۰/۴۵e |
| A | ۱۲۱/۷b | ۰/۴۹d |
| B | ۱۱۶/۵c | ۰/۵۲c |
| C | ۱۰۹/۴d | ۰/۵۵b |
| D | ۱۱۰/۷d | ۰/۵۴b |
| E | ۱۰۵/۴e | ۰/۵۷a |

حروف مشابه در هر ستون نشان‌دهنده عدم اختلاف معنی‌دار بر مبنای آزمون دانکن در سطح خطای ۱ درصد است.

جدول ۶- ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ لیگنین زدایی شده با اکسیژن

| کد تیمار | شاخص کشش (Nm/g) | شاخص ترکیدن ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$) | شاخص پارگی ($\text{mN.m}^2/\text{g}$) |
|----------|----------------------------|---|---|
| شاهد | ۷۹/۰d | ۶/۹۳c | ۶/۳۱d |
| A | ۸۲/۷c | ۷/۲۳b | ۶/۵۰c |
| B | ۸۴/۲b | ۷/۴۵a | ۶/۶۵b |
| C | ۸۷/۰a | ۷/۶۰a | ۶/۹۲a |
| D | ۸۶/۹a | ۷/۵۸a | ۶/۸۵a |
| E | ۸۷/۱a | ۷/۶۱a | ۶/۸۸a |

حروف مشابه در هر ستون نشان‌دهنده عدم اختلاف معنی‌دار بر مبنای آزمون دانکن در سطح خطای ۱ درصد است.

لیگنین زدایی با اکسیژن نشان داد که میزان COD و رنگ پساب این مرحله خیلی بالا بود؛ که با توجه به حذف گسترده لیگنین و کاهش قابل توجه بازده در مرحله لیگنین-زدایی با اکسیژن، این امر بدیهی است. به علاوه، افزایش دمای واکنش سبب افزایش میزان COD و رنگ پساب گردید (جدول ۷).

جدول ۶ ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای دست‌ساز تولیدی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشهود است، مقادیر مقاومتی با اجرای تیمار لیگنین‌زدایی با اکسیژن افزایش یافته‌اند؛ همچنین افزایش دمای واکنش سبب افزایش مقاومت‌ها شده است. داده‌های به دست آمده از آزمون‌های پساب مرحله

جدول ۷- ویژگی‌های پساب مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن

| رنگ (PCU) | COD (g/kg-odp) | کد تیمار |
|-----------|----------------|----------|
| ۲۲۵/۱d | ۴۴/۵d | A |
| ۲۴۲/۵c | ۵۰/۳c | B |
| ۲۵۶/۸b | ۵۷/۹b | C |
| ۲۵۵/۴b | ۵۸/۷b | D |
| ۲۶۷/۳a | ۶۰/۲a | E |

حروف مشابه در هر ستون نشان‌دهنده عدم اختلاف معنی‌دار بر مبنای آزمون دانکن در سطح خطای ۱ درصد است.

بحث

زمان تیمار، توسط همزن مکانیکی دستگاه که نیروی برشی اعمال می‌کند، می‌تواند در کاهش درجه روانی خمیرکاغذها مؤثر باشد (Lucia & Jameel, 2006).

اکسیژن در محیط قلیایی از طریق واکنش‌های رادیکالی زنجیروار گروهی^۱ با لیگنین و کربوهیدرات‌ها وارد واکنش می‌شود. گاز اکسیژن طی واکنش با مواد آلی، در تشکیل مولکول آب شرکت کرده و کاهش می‌یابد؛ درحالی‌که مواد آلی اکسید می‌شود (Walker, 2006; Tao *et al.*, 2011).

اجرای فرایند لیگنین‌زدایی با اکسیژن، تأثیر قابل‌توجهی در حذف لیگنین داشت؛ به طوری‌که میزان کاهش عددکاپای خمیرکاغذ برای دماهای ۹۰، ۱۰۰ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب ۳۴، ۴۲ و ۴۹ درصد بود. این در حالی است که میزان گرانروی خمیرکاغذ کاهش زیادی نداشت؛ در نتیجه گزینش‌پذیری فرایند در هر سه دمای واکنش بالا بوده و سبب افت شدید درجه بسپارش کربوهیدرات‌های ساختار دیواره الیاف نگردیده است. همچنین، بین سه دمای واکنش

خمیرکاغذ کرافت پوست کنف مورد استفاده از لحاظ میزان عددکاپا و گرانروی برای قرارگیری تحت تیمار لیگنین‌زدایی با اکسیژن و رنگ‌بری مناسب می‌باشد. به علاوه، میزان گرانروی خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده کرافت پوست کنف با توجه به عددکاپای ۲۲ برابر با ۱۱۵۴ ml/g بوده و در مقایسه با دیگر پژوهش‌های انجام شده (جدول ۱)، دارای مقدار قابل‌قبولی است.

نتایج حاصل از اجرای تیمارهای لیگنین‌زدایی نشان داد که این فرایند سبب کاهش چشمگیر درجه روانی خمیرکاغذ گردید؛ به طوری‌که درجه روانی خمیرکاغذ به میزان حدوداً ۸۰ واحد کاهش یافت (جدول ۳). علت این کاهش را می‌توان به عواملی مانند کاهش شدید ترکیبات آب‌گریز لیگنین موجود در خمیرکاغذ، واکنشیدگی الیاف از طریق حذف پلیمر لیگنین از ساختار دیواره الیاف و همچنین افزایش گروه‌های عاملی در دسترس در ساختار دیواره الیاف مربوط دانست. همچنین، تأثیر هم‌زدن خمیرکاغذ در

1- Complex radical reactions

در آنها ایجاد شده که برای شروع واکنش با اکسیژن نیاز است. همچنین، خاصیت اسیدی ضعیف این گروه‌های هیدروکسیل فنولی، دلیل دیگر لزوم استفاده از شرایط قلیایی قوی برای دستیابی به مقادیر قابل قبولی از حذف لیگنین است (Mohta et al., 1998; Walker, 2006).

شرایط فرایندی لیگنین زدایی با اکسیژن باید در محدوده‌ای باشد که لیگنین به‌طور گزینشی حذف گردد و افت گرانی و کاهش بازده خمیرکاغذ در حداقل مقدار باشد (Suess, 2010). به‌طور معمول، فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن پس از فرایند پخت شیمیایی اجرا می‌شود و خمیرکاغذ ورودی دارای محدوده کاپایی قابل قبول برای رنگ بری می‌باشد. دمای واکنش بین ۸۵-۱۱۵ درجه سانتی‌گراد بوده و این فرایند می‌تواند در درصد خشکی‌های متوسط (حدود ۱۰٪) و یا بالا (۲۲-۳۰٪) اجرا گردد؛ محدوده لیگنین زدایی به‌طور معمول ۳۵-۵۰٪ می‌باشد (Bajpai, 2005; Walker, 2006). بنابراین، نتایج حاصل از اجرای فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن بر روی خمیرکاغذ کرافت پوست کف نشان می‌دهد که این فرایند سازگاری مناسبی با خمیرکاغذ داشته و شرایط فرایندی در محدوده‌ای قابل قبول می‌باشد؛ زیرا محدوده لیگنین زدایی در تمامی تیمارها بالا بوده و درعین حال افت گرانی و خمیرکاغذ زیاد نمی‌باشد. به‌طوری‌که در تیمار C، ۴۹٪ لیگنین خمیرکاغذ حذف شد، درحالی‌که گرانی و خمیرکاغذ کاهش زیادی نداشت (۴/۵٪) (جدول ۳).

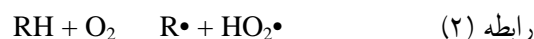
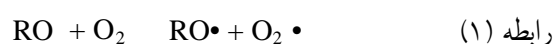
نتایج به‌دست‌آمده تأثیر مثبت افزودن ماده محافظتی سولفات منیزیم را نشان داد؛ به‌طوری‌که مصرف این ماده افزودنی سبب بهبود لیگنین زدایی شده و گزینش پذیری فرایند را افزایش داده است. درمقابل خمیرکاغذ لیگنین زدایی شده بدون افزودن سولفات منیزیم افت گرانی و بیشتری داشت (جدول ۳).

درواقع وجود فلزات انتقالی مانند منگنز، مس و آهن در خمیرکاغذ سبب ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل (OH•) در محیط واکنش شده و از آنجایی‌که گزینش این رادیکال‌ها در حذف لیگنین کم است به کربوهیدرات‌ها نیز حمله کرده و

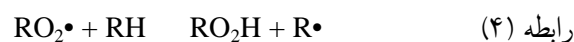
اعمال شده در فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن، تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان گرانی و خمیرکاغذهای حاصل وجود نداشت؛ اما کاهش چشمگیری در عددکاپای خمیرکاغذ با افزایش دما روی داد (جدول ۳). بنابراین، دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دماهای کمتر برای فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن مناسب‌تر و بهینه بود.

همان‌طورکه در معادلات ۱ تا ۵ نشان داده شده، سه مرحله واکنشی آغازین، انتشار و پایانی در این فرایند وجود دارد. افزایش قابلیت واکنش اکسیژن در الیاف لیگنوسولوزی از طریق ایجاد محیط قلیایی انجام می‌شود؛ در این محیط گروه‌های هیدروکسیل فنولی آزاد در ساختار لیگنین باقیمانده یونیزه می‌شوند. این شرایط سبب تشکیل یک آنیون سوپراکسید^۱ و رادیکال فنوکسی^۲ می‌شود (رابطه ۱). همچنین ممکن است که اتم هیدروژن از یک گروه فنولی غیر یونی جدا شده و به رادیکال آلی تبدیل گردد (رابطه ۲). واکنش به شکل زنجیروار توسط واکنش بین اکسیژن و رادیکال‌های آلی در تشکیل رادیکال‌های پراکسی که ممکن است باعث جدا شدن اتم هیدروژن و تشکیل یک رادیکال آلی جدید گردند، انتشار می‌یابد (معادلات ۳ و ۴). واکنش زنجیروار توسط جفت شدن پایان می‌پذیرد (رابطه ۵) (Walker, 2006; Tao et al., 2011).

مرحله آغازین:



مرحله انتشار:



مرحله پایانی:

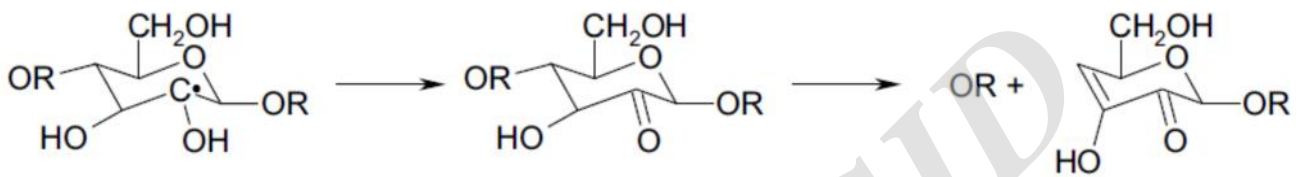


اغلب لیگنین از طریق گروه‌های هیدروکسیل فنولی آزاد وارد واکنش می‌شود، هنگامی که توسط افزودن قلیا یونیزه شدن در این گروه‌ها انجام می‌شود، دانسیته الکترونی زیادی

1- Superoxide

2- Phenoxy radical

حضور یون‌های فلزی در ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل و تخریب کاتالیزوری می‌گردد (Basta, 1991; Bajpai, 2005). در صورت ادامه بیش از حد فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن (معمولاً بیشتر از ۵۰٪)، کاهش گزینش پذیری شدت می‌یابد. گزینش پذیری همچنین به عوامل دیگری مانند گونه چوبی و شرایط خمیرسازی وابسته است (Bajpai, 2005; Suess, 2010).



شکل ۳- شکستن زنجیر سلولز از طریق حذف s از یک گروه کربونیل توسط رادیکال هیدروکسیل (Bajpai, 2005)

الیاف، اندود و ... وابسته است (Tappi Standard, 2007). البته عدم مصرف سولفات منیزیم تأثیر معنی‌داری بر روی ویژگی‌های نوری و فیزیکی خمیرکاغذ نداشت اما تیمار تحت فشار ۷ بار سبب کاهش اندکی در ماتی و افزایش دانسیته شد (جدول ۴ و ۵).

با اجرای فرایند لیگنین زدایی، ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ افزایش یافت و اثر افزایش دمای واکنش بر روی مقاومت‌ها مثبت بود (جدول ۶). این افزایش در نتیجه توسعه پیوندهای بین فیبری از طریق افزایش گروه‌های هیدروکسیل در دسترس و همچنین افزایش انعطاف پذیری الیاف می‌باشد. از آنجایی که این فرایند در شرایطی اجرا گردید که میزان گزینش پذیری بالا بود و تخریب گسترده‌ای در کربوهیدرات‌ها انجام نشد؛ در نتیجه مقاومت ذاتی الیاف افت نکرد و این افزایش در میزان شاخص پارگی در نتیجه توسعه پیوندهای بین فیبری بود. در واقع بهبود شاخص پارگی، نتیجه بهبود اتصال بین الیاف و عدم افت در مقاومت ذاتی الیاف می‌باشد (Smook, 1992; Saraeian & Khalili, 2013; Berggren, 2003). نتایج مشابهی توسط Hart و همکاران (۲۰۰۶)

سبب تخریب، انحلال و کاهش درجه بسپارش آنها می‌شود (شکل ۳) (Singh, 1991; Bajpai, 2005; Walker, 2006). یکی از این مواد محافظت‌کننده، که از لحاظ اقتصادی نیز به صرفه می‌باشد، یون منیزیم است؛ سازوکار عمل بدین گونه است که در جریان رسوب منیزیم به صورت هیدروکسید، یون‌های فلزی دیگر جذب آن شده و یا کمپلکس‌هایی با آن تشکیل می‌دهند؛ که این عمل سبب عدم

همچنین نتایج نشان داد که استفاده از میزان فشار بیشتر گاز اکسیژن (۷ بار) در تیمار لیگنین زدایی خمیرکاغذ سبب کاهش اندکی در میزان کاپای خمیرکاغذ شد اما از سوی دیگر گرانی خمیرکاغذ حاصل کمتر شد؛ از این رو استفاده از فشار گاز اکسیژن بیشتر از ۵ بار، در فرایند توجیهی نداشته و غیر ضروریست (جدول ۳).

لیگنین زدایی با اکسیژن مقدار روشنی خمیرکاغذ را در حدود ۷ واحد افزایش داد که دلیل آن حذف بخش عمده‌ای از لیگنین باقیمانده در خمیرکاغذ بود. همچنین این فرایند، از طریق حذف لیگنین، افزایش انعطاف پذیری الیاف، ایجاد واکنشیدگی در دیواره سلولی و افزایش آب دوستی الیاف، سبب افزایش پیوندهای بین فیبری، در هم رفتگی الیاف، تطابق و اتصال بیشتر آنها و از سوی دیگر خاصیت شکل پذیری برگشتناپذیر^۱ الیاف می‌گردد، که دلیل افزایش دانسیته کاغذهای دست‌ساز است (Singh, 1991; Seth, 2006). از سوی دیگر کاهش ضخامت کاغذ سبب کاهش ماتی کاغذهای دست‌ساز گردید. در واقع ماتی کاغذ به ضخامت، تخلخل، مقدار و نوع پرکننده، درجه رنگ‌بری

1- Plastic deformation

منابع مورد استفاده

- Bajpai, P., 2005. Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching, In: Developments in environmental management. Elsevier, Netherlands, 277p.
- Basta, J., Holtinger, L. and Hook, J., 1991. Controlling the Profile of Metals in the Pulp before Hydrogen Peroxide Treatment. In Proceedings of 6th ISWPC, April 30-May 4: 237-244.
- Basta, J., Wane, G., Herstad-Svard, S., Lundgren, P., Johansson, N., Edwards, L. and Gu, Y., 1998. Partial closure in modern bleaching sequences. Tappi Journal, 81(4): 136-140.
- Berggren, R., 2003. Cellulose degradation in pulp fibers studied as changes in molar mass distributions. Ph.D. thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Biermann, C.J., 1996. Handbook of pulping and papermaking. Elsevier, London, 778p.
- EUROPEAN COMMISSION, 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, 475p.
- Hart, P.W., Mancosky, D. and Armstead, D., 2006. Medium consistency oxygen delignification performed with a controlled cavitation reactor. Tappi Journal, 5(2): 13-19.
- Hostachy, J.C., 2009. Bagasse pulp bleaching with ozone "It's Time to Implement Green Bleaching Practices", 9p.
- Johnson, B., 2008. Literature Review of Colour Reduction Technologies for Kraft Pulp Mill Effluent. By Beca AMEC Limited, 38p.
- Johnson, A.P., Johnson, B.I., Gleadow, P., Araneda, H., Silva, F.A., Aquilar, R.M. and Hsiang, C.J., 2008. 21st Century Fibrelines. International Bleaching Conference, Quebec City, 2-5 June, 15-28.
- Khristova, P., Kordsachia, O., Patt, R., Khider, T. and Karrar, I., 2002. Alkaline pulping with additives of kenaf from Sudan. Industrial Crops and Products, 15, 229-235.
- Lucia, L.A. and Jameel, H., 2006. High Selectivity Oxygen Delignification. Institute of Paper Science and Technology, Georgia Institute of Technology, Atlanta.
- Marandi, M.A.B., 2009. The Effects of Xylanase in Prebleaching of Bagasse Kraft Pulp. M.Sc. thesis, Department of Wood Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan.
- Mohta, D., Kapoor, S.K. and Ray, A.K., 1998. Environmentally Friendly Pulping and Bleaching of Bagasse. University of Roorkee, Saharanpur-247

در رابطه با بهبود مقاومت‌ها توسط اجرای تیمارهای لیگنین زدایی با اکسیژن ارائه شده است.

نتایج حاصل از آنالیز پساب مرحله لیگنین زدایی با اکسیژن نشان داد که میزان COD و رنگ پساب در این مرحله به شدت زیاد بود و افزایش دمای واکنش سبب افزایش میزان COD و رنگ پساب گردید. در حقیقت، میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) پساب شاخصی از مقدار مواد آلی حل شده در پساب است و این میزان با افت بازده خمیرکاغذ نسبت مستقیم دارد (Bajpai, 2005; Suess, 2010). بدیهی است، با توجه به حذف گسترده لیگنین و کاهش قابل توجه بازده در مرحله لیگنین زدایی با اکسیژن، پساب این مرحله میزان بار آلودگی بالایی خواهد داشت. همچنین افزایش دمای واکنش سبب افزایش میزان COD گردید (جدول ۷).

نتیجه گیری

نتایج نشان داد که اجرای فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن به میزان قابل توجهی عددکاپای خمیرکاغذ را کاهش داد و میزان کاهش با افزایش دمای واکنش بیشتر شد، حال آنکه گرانروی خمیرکاغذ افت چشمگیری نداشت. همچنین، مصرف سولفات منیزیم سبب جلوگیری از کاهش گرانروی خمیرکاغذها شد. درحالی که افزایش فشار اکسیژن بر روی فرایند تأثیر چندانی نداشت.

میزان روشنی خمیرکاغذهای تیمار شده نیز در حدود ۷ واحد افزایش یافت و میزان ماتی آنها اندکی کاهش یافت. البته تأثیر افزایش دما، استفاده از سولفات منیزیم و افزایش فشار اکسیژن، بر روی ویژگی‌های نوری، فیزیکی و مقاومتی خمیرکاغذ اندک بود. به علاوه میزان COD و رنگ پساب، با افزایش دما و فشار اکسیژن افزایش یافت. در نهایت با توجه به حذف گزینشی لیگنین از خمیرکاغذ، تیمار لیگنین زدایی با اکسیژن در دمای ۱۱۰ و فشار ۵ بار همراه با افزودن ماده محافظتی سولفات منیزیم به عنوان تیمار بهینه تعیین شد.

- southern softwood kraft pulps with high lignin content. *Tappi Journal*, 83(1): 29-39.
- TAPPI, 2006-2007. TAPPI Test Methods, TAPPI. Norcross, GA 30092 USA.
- Ververis, C., Georghios, K., Christodoulakis, N. and Santos, R., 2003. Fiber, dimension, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Athens G.R.*, 1(1): 57-84.
- Walker, J.C.F., 2006. Primary wood processing: Principles and practice. Springer, Dordrecht, 606p.
- World Bank, 1998. Pollution prevention and abatement Handbook: Pulp and Paper mills. Draft technical background document. Environment Department, Washington, D.C., 395-400.
- Zeinaly, F. and Kazemi Tabrizi, A., 2015. Investigating the effect of kenaf bast and whole stalk pulp use in combination with recycled packaging pulp on produced paper properties. *Renewable Natural Resources research*, 5(4): 77-92.
- Zeinaly, F., Saraeian, A.R., Aryaie Monfared M.H. and KazemiTabrizi, A., 2016. Investigating the effect of using oxygen delignification process on bagasse soda pulp properties. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(2): 261-279.
- Zeinaly, F., Shakhesh, J., Dehghani, M. and Shakeri, A., 2009. Hydrogen peroxide bleaching of CMP pulp using magnesium hydroxide. *Bioresources*, 4(4): 1409-1416.
- 001, U.P., India.
- Mohta. D., Upadhaya, J.S., Kapoor, S.K., Roy, A.K. and Roy, D.N., 1998. Oxygen Delignification of Soda and Soda-AQ Bagasse Pulps. *Tappi* 81(6): 184-187.
- Saraeian, A.R. and Khalili, A., 2013. Technology of pulp production by kraft process. Ayij, Tehran, 306p.
- Seth, R.S., 2006. The importance of fibre straightness for pulp strength. *Journal of Pulp & Paper Canada*, 107(1): 34-42.
- Shakhesh, J., Zeinaly, F., Marandi, M.A.B. and Saghafi, T., 2010. The effects of processing variables on the soda and soda-aq pulping of kenaf bast fiber. *Bioresources*, 6(4): 4626-4639.
- Shakhesh, J., Zeinaly, F., Marandi, M.A.B. and Saghafi, T., 2012. Effects of harvest time and cultivar on yield and physical properties fibers of kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*). *African Journal of Biochemistry Research*, 6(6): 69-74.
- Singh, R.P., 1991. The bleaching of pulp. TAPPI Press, Atlanta, 694p.
- Sixta, H., 2006. Handbook of pulp. Strauss GmbH, Morlenbach, 1352p.
- Smook, G.A., 1992. Handbook for Pulp & Paper Technologists. Vancouver, 419p.
- Suess, H.U., 2010. Pulp bleaching today. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/New York, 310p.
- Tao, L., Genco, J.M., Cole, B.J.W. and Fort, R.C., 2011. Selectivity of oxygen delignification for

Archive

Investigating the effect of oxygen delignification process on kenaf bast kraft pulp properties

F. Zeinaly^{1*}, A. Kazemi Tabrizi², Y. Einollahi³ and F. Asadi Malek Jahan⁴

1*-Corresponding author, Ph.D. in Wood and Paper Industries, Young Researchers and Elite Club, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran, Email: farhad.zeinaly@yahoo.com

2-Ph.D. Student of Wood and Paper Industries, Young Researchers and Elite Club, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran

3-Ph.D., Student of Wood and Paper Industries, Department of Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

4-Ph.D. Student of Wood and Paper Industries, Department of Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: May, 2018

Accepted: Sep., 2018

Abstract

Pulp bleaching process involves the final elimination of lignin. Actually, the application of oxygen delignification stage before bleaching process is the essential stage in improving bleaching process and reducing process emission. In this study, the effect of conducting oxygen-delignification process under different process condition, on chemical, physical, mechanical and optical properties of kenaf bast kraft pulp was investigated. The kenaf bast kraft pulp with the kappa number of 22, 1154 ml/g viscosity, and 38% ISO brightness respectively was prepared. Oxygen-delignification g treatments were carried out applying three different temperatures of 90, 100 and 110°C, and two oxygen pressures of 5 and 7 bars, with and without magnesium sulfate addition. Results indicated that oxygen delignification treatment led to intense decrease in pulp kappa number, while the pulp viscosity did not change significantly. Results of measuring delignified pulp viscosity showed that the magnesium sulfate addition prevented the pulp viscosity reduction. Lower temperature had a significant effect on the process improvement, but raising the oxygen pressure did not impart significant effect on the process. Also, the pulp brightness was increased about 7%.

Keywords: Oxygen delignification, kenaf bast kraft pulp, kappa number, viscosity, effluent.