

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران  
دوره ۶۹، شماره ۱، بهار ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۱۱

ص ۲۱۵-۲۲۴

## بررسی سینتیک واکنش لیگنین زدایی فرایند خمیر کاغذسازی سودا-اکسیژن الیاف کارتن کنگره‌ای کهنه

- ❖ محمدحسین کربلایی اسمعیل؛ کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، ایران
- ❖ احمد جهان لتیباری\*؛ استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، ایران
- ❖ سید محمدجواد سپیده‌دم؛ استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، ایران
- ❖ مهران روح‌نیا؛ استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، ایران

### چکیده

در این تحقیق سینتیک واکنش لیگنین زدایی خمیر کاغذسازی سودا-اکسیژن الیاف کارتن کنگره‌ای کهنه با استفاده از ۱۶ و ۱۸ درصد هیدروکسید سدیم (مبنای وزن خشک الیاف)، حرارت در سه سطح ۱۴۵، ۱۶۵، ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد و زمان در توالی زمانی ۱۵ دقیقه‌ای بین صفر تا ۱۵۰ دقیقه بررسی شده است. خشکی خمیر کاغذ ۱۰ درصد و فشار اکسیژن ۶ بار ثابت انتخاب شد. در حین پخت و در توالی‌های زمانی مورد بررسی، روند کاهش عدد کاپا برای محاسبه سرعت واکنش لیگنین زدایی و ضرایب سینتیک تعیین شد. منحنی کاهش لیگنین دارای دو شیب مجزا بود که نشان‌دهنده دو فاز لیگنین زدایی است. فاز اول، لیگنین زدایی توده‌ای است که شیب نزولی تندی دارد و فاز دوم که با شیبی ملایم‌تر اتفاق می‌افتد، فاز لیگنین زدایی باقی‌مانده است. شیب منحنی هر فاز، به صورت معادله خطی محاسبه شد و پس از حل دو معادله مربوطه، نقطه تلاقی آنها که نشان‌دهنده تغییر فاز است مشخص شد. اثر لیگنین زدایی با اکسیژن، در ابتدای واکنش شدید بود و با افزایش زمان رو به کاهش گذاشت. نتایج این بررسی نشان داد که در ۴۵ دقیقه ابتدایی فرایند، تأثیر سه عامل مورد بررسی بر عدد کاپای خمیر کاغذ در زیادترین حد بود و حداکثر لیگنین زدایی در این محدوده اتفاق افتاد.

واژگان کلیدی: سودا-اکسیژن، سینتیک، عدد کاپا، فاز باقی‌مانده، فاز توده‌ای، لیگنین زدایی.

## مقدمه

الیاف خمیر کاغذهای OCC اروپایی را تشکیل می‌دهند؛ او همچنین عدد کاپا را حدود ۷۰ اعلام کرد [۲]. بیزنر و همکاران (۱۹۹۳) در تحقیقی بر روی نمونه‌های OCC آمریکای شمالی، میزان الیاف سوزنی‌برگ را حدود ۶۰ تا ۸۰ درصد و مقدار الیاف پهن‌برگ را ۲۰ تا ۴۰ درصد گزارش کرده و مقدار عدد کاپای OCC آمریکای شمالی را ۸۰ تا ۱۰۰ اعلام کردند [۳]. بررسی‌ها در زمینه تولید خمیر کاغذ با ارزش افزوده زیاده‌تر، اغلب درباره لیگنین‌زدایی بوده است.

تحقیقاتی درباره سینتیک لیگنین‌زدایی فرایندهای تولید خمیر کاغذ با هدف شناخت بهتر عملکرد پخت و تأثیر آنها بر واکنش لیگنین‌زدایی انجام گرفته است [۴-۶]. در این زمینه علم سینتیک با بررسی تأثیر عوامل مختلف مؤثر بر ساخت خمیر کاغذ و نوع فراوری‌ها و کیفیت کاغذهای ناشی از آن، شرایط بهینه خمیر کاغذسازی را به دست خواهد داد [۴].

وایولت (۲۰۰۳) در بررسی سینتیک لیگنین‌زدایی اکسیژن روی خمیر کاغذ کرافت سوزنی‌برگ شمال شرق آمریکا نشان داد که درجه حرارت، زمان، میزان قلیایی بودن و پیش‌فراوری مؤثرند. انتخاب‌گری<sup>۲</sup> اکسیژن در محیط قلیایی افزایش یافت، ولی با افزایش دما از ۹۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تغییرات در انتخاب‌گری اکسیژن معنی‌دار نبود. تخریب و کوتاه شدن زنجیره سلولز یا حضور اکسیژن رابطه مستقیم ولی منفی با آن دارد [۵].

میرحسینی و همکاران (۲۰۰۸) در بررسی سینتیک لیگنین‌زدایی فرایند کرافت بر روی سه گونه چوبی (ممرز، انجیلی، صنوبر) نشان دادند که افزایش ضخامت خرده‌چوب به افزایش لیگنین باقی‌مانده می‌انجامد.

افزایش روزافزون جمعیت و زیاد شدن مصرف مواد سلولزی به‌ویژه کاغذ، ایجاب می‌کند که از منابع موجود به طریقی استفاده شود که کمترین آسیب به منابع طبیعی و زیستی وارد آید. با این حال، سالانه حجم زیادی از منابع چوبی (جنگلی و غیرجنگلی) به انواع کاغذ و مقوا با کاربردهای گوناگون تبدیل می‌شود. این کاغذها پس از مصرف به‌صورت کاغذ باطله درمی‌آید و به‌دلیل ماهیت ویژه الیاف سلولزی قابل بازیافت و تبدیل به کاغذ اولیه یا کاغذ ارتقایافته است. یکی از این انواع کاغذ باطله، کارتن کنگره‌ای کهنه و مقوهای بسته‌بندی باطله است که در اصطلاح به آن OCC<sup>۱</sup> گفته می‌شود که مدیریت استفاده و تبدیل این منبع بزرگ به محصولات با ارزش افزوده بیشتر ضروری است. روش مرسوم و متداول بازیافت کارتن کنگره‌ای کهنه، تبدیل آن به کاغذهای بسته‌بندی قهوه‌ای بدون هیچ‌گونه فراوری شیمیایی است. البته در این فرایند بازیافت برای فراوری شیمیایی ملایم به‌منظور ارتقای کیفیت الیاف نیز تلاش شده است. به‌علاوه تحقیقاتی نیز در زمینه فراوری شیمیایی شدیدتر و پخت سودا یا کرافت تولید خمیر کاغذ قابل رنگ‌بری از کارتن کنگره‌ای کهنه انجام گرفته است [۱-۳].

آزادفر و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه استفاده از الیاف دست دوم و ارتقای ویژگی‌های کیفی خمیر کاغذهای بازیافتی OCC از فرایند سودا - آنتراکینون (سازگار با محیط زیست) استفاده کردند [۱]. دی‌رو و همکاران (۱۹۸۶) در بررسی خمیر کاغذهای OCC اروپایی عنوان کرد که سوزنی‌برگان ۵۵ درصد و پهن‌برگان ۴۵ درصد

ون هینسنگن و ویولت (۲۰۰۳) لیگنین‌زدایی اکسیژن بر روی خمیر کاغذ کرافت سوزنی‌برگان مرکز کانادا را در چند حالت کلی نشان دادند. در این تحقیق یک مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن به مراحل قبلی لیگنین‌زدایی افزوده شد و پس از خمیر کاغذسازی نیز یک مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن اعمال شد. پس از آن یک توالی رنگبری انجام گرفت. عدد کاپای خمیر کاغذ از مقدار اولیه ۴۰ به ۲۵ رسید و در اثر افزودن اکسیژن، به ۱۲/۵ کاهش یافت و پس از مرحله رنگبری (DEoED) به صفر رسید [۹]. دوگان (۲۰۰۴)، تجزیه و تحلیل لیگنین‌زدایی با اکسیژن خمیر کاغذ کرافت چوب‌های جنگلی جنوب ترکیه را بررسی کرد [۱۰].

با وجود مطالعات انجام گرفته درباره سینتیک واکنش لیگنین‌زدایی، هیچ‌گونه بررسی در زمینه سینتیک لیگنین‌زدایی الیاف کارتن کنگره‌ای کهنه انجام نگرفته است. از این رو هدف این تحقیق به دست آوردن مدلی برای مشخص کردن چگونگی تأثیر عوامل مؤثر بر واکنش پخت بر لیگنین‌زدایی و رسیدن به حداکثر لیگنین‌زدایی توسط فرایند سودا - اکسیژن از الیاف کارتن کنگره‌ای کهنه است. عوامل پخت از جمله زمان، درجه حرارت، قلیایی و تغییرات عدد کاپا یا لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ به عنوان عوامل مؤثر در تعقیب واکنش بررسی شده‌اند. پس از آن یک مدل و معادله سینتیکی برای این پخت‌ها محاسبه شده است.

## مواد و روش‌ها

### نمونه‌برداری و آماده‌سازی OCC

در این بررسی به منظور جلوگیری از ورود آلاینده‌ها، از آخال و ضایعات چاپ‌نشده کارخانه‌های

درصد لیگنین باقی‌مانده در نقطه انتقال از لیگنین‌زدایی توده‌ای به لیگنین‌زدایی باقی‌مانده چوب ممرز در کمترین مقدار آن اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان داده است که لیگنین‌زدایی چوب ممرز به مراتب آسان‌تر از چوب صنوبر و انجیلی بوده است [۶].

نامداریان و دهقانی فیروزآبادی (۲۰۱۰) در بررسی سینتیکی لیگنین‌زدایی فرایند سودا بر روی پوست کف نشان دادند که سرعت لیگنین‌زدایی با در نظر گرفتن بازده لیگنین از یک واکنش مرتبه یک تبعیت می‌کند و با افزایش درجه حرارت افزایش می‌یابد. در نقاط تلاقی، درصد لیگنین خمیر کاغذ، با افزایش درجه حرارت پخت، کاهش خواهد یافت. انرژی فعال‌سازی لیگنین‌زدایی برای فاز نهایی در حدود ۷۸/۰۹ کیلوژول بر مول محاسبه شد [۴].

جی (۲۰۰۷) در بررسی سینتیکی لیگنین‌زدایی فرایند سودا - اکسیژن بر روی چوب کاج جنوبی نشان داده است که با افزایش فشار اکسیژن، عدد کاپا کاهش می‌یابد. کاهش عدد کاپا در پنج دقیقه اول واکنش با اکسیژن با سرعت زیادی صورت گرفت و سپس به صورت ملایم ادامه یافت. او نشان داد که در دیگ پخت ثابت با افزایش زمان پخت از ۰ تا ۱۸۰ دقیقه، عدد کاپا و ویسکوزیته ذاتی و بازده خمیر کاغذ لیگنین‌زدایی شده کاهش یافت [۷].

ون ترن (۲۰۰۱) در بررسی سینتیکی لیگنین‌زدایی با فرایند کرافت - اکسیژن بر روی خمیر کاغذ مخلوط پهن‌برگ نشان داد که در حرارت ۹۵ درجه سلسیوس و فشار اکسیژن ۵۰۰ کیلوپاسکال، در مرحله اول لیگنین‌زدایی توسط اکسیژن، پس از ۵۵ دقیقه زمان پخت، درجه بالاتری از لیگنین‌زدایی صورت گرفت [۸].

پس از پایان هر پخت محتویات مخزن بر روی غربال با اندازه سوراخ‌های ۲۰۰ مش تخلیه شد و سپس توسط آب جوش (برای جلوگیری از کندانس شدن لیگنین) شست و شو داده شد و آبگیری از خمیر کاغذ انجام گرفت. خمیر کاغذ به صورت مرطوب در کیسه‌های پلاستیکی بسته‌بندی شد و برای جلوگیری از تخریب در یخچال نگهداری شد تا در مراحل بعدی، آزمایش‌ها بر روی آنها صورت گیرد.

### اندازه‌گیری ویژگی‌های خمیر کاغذ

پس از شست و شو و آبگیری از خمیر کاغذ، بازده محاسبه شده و عدد کاپای آن با استفاده از دستورالعمل شماره ۲۳۶۰m-۰۶ آیین‌نامه اندازه‌گیری TAPPI شده است [۱۱].

### محاسبه ثابت‌های سرعت لیگنین‌زدایی

برای محاسبه ثابت‌های سرعت لیگنین‌زدایی از معادله آرنوس (معادله ۱) استفاده شد:

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (1)$$

در این معادله:

$k$  = ثابت سرعت لیگنین‌زدایی؛  $A$  = ضریب ثابت؛  $E_a$  = انرژی فعال‌سازی؛  $R$  = ثابت عمومی گازها ( $JK^{-1}$ ) و  $8.3144 \text{ J mol}^{-1}$ ؛ و

$T$  = دمای مطلق ( $^{\circ}K$ ) است.

واکنش لیگنین‌زدایی توده‌ای، یک واکنش مرتبه یک تلقی می‌شود؛ بنابراین می‌توان ثابت سرعت واکنش را با معادله ۲ محاسبه کرد:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{L_0}{L} \quad (2)$$

که در معادله ۲:

$$\ln[L] = kt + c \quad (3)$$

کارتن‌سازی استفاده شده است. وجود نشاسته که در ساخت مقوای کنگره‌ای استفاده می‌شود اجتناب‌ناپذیر بوده است. عمل پراکنده کردن کارتن‌ها (OCC) در آب توسط همزن آزمایشگاهی و با خشکی ۵ درصد انجام گرفت. سپس محتویات ظرف همزن بر روی غربال با اندازه سوراخ‌های ۲۰۰ مش تخلیه شد و پس از آبگیری اولیه، ماده باقی‌مانده بر روی غربال با آب شست‌شو داده شد؛ بدین طریق سعی شد تا حد امکان آلاینده‌ها جدا شوند.

### تهیه خمیر کاغذ

در هر پخت از ۱۰۰ گرم OCC (بر مبنای وزن خشک اولیه) استفاده شده است که بعد از شست و شو و آبگیری به دیگ پخت افزوده شده و سپس محلول پخت با قلیابیت ۱۸ درصد به آن اضافه شد. پخت تحت فشار از فولاد ضد زنگ است و درجه حرارت توسط دماسنج و ترموستات کنترل می‌شود. محفظه حرکت دورانی دارد و بدین طریق محتویات آن پیوسته هم‌زده می‌شود. به‌منظور تزریق اکسیژن به داخل دیگ پخت از یک کپسول اکسیژن تحت فشار استفاده شد که با اتصال آن به شیر خروجی دیگ پخت، عمل تزریق اکسیژن صورت می‌گیرد. فشار خروجی کپسول اکسیژن ۶ بار در نظر گرفته شد. برای تهیه مایع پخت از هیدروکسید سدیم با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. نسبت مایع پخت به ماده اولیه (L/W) ۱۰/۱ و قلیابیت کل (NaOH) برمبنای وزن خشک OCC معادل ۱۶ و ۱۸ درصد انتخاب شد. درجه حرارت پخت در ۱۴۵، ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های پخت در ده سطح ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۳۵ و ۱۵۰، تنظیم شد.

گرفت. از دقیقه ۶۰ تا ۱۵۰ سرعت کاهش بازده خمیر کاغذ، شیب کمتری داشت. با افزایش درجه حرارت و زمان تخریب لیگنین زدایی ادامه یافت و پس از ۱۵۰ دقیقه به حداکثر خود رسید که در این زمان کمترین بازده خمیر کاغذ دیده شد. نقطه انتقالی در حدود زمان ۴۵ دقیقه اتفاق افتاد.

نتایج لیگنین زدایی با اعمال شرایط مختلف درجه حرارت، زمان و قلیابیت در شکل‌های ۳ و ۴ خلاصه شده است. نتایج نشان می‌دهد که در اثر شدت یافتن شرایط لیگنین زدایی، عدد کاپا کاهش یافته است که بدیهی است. همان‌طور که از شکل‌های ۳ و ۴ مشخص است، لیگنین زدایی OCC در دو مرحله اتفاق می‌افتد. ابتدا لیگنین زدایی سرعت زیادی دارد که لیگنین زدایی در فاز توده‌ای را نشان می‌دهد. همچنین با در نظر گرفتن زمان رسیدن به درجه حرارت پخت (مرحله آغشته‌سازی) می‌توان عنوان کرد که فاز لیگنین زدایی توده‌ای اغلب در زمان آغشته‌سازی اتفاق می‌افتد و پس از آن کاهش لیگنین با سرعت کمتری صورت می‌گیرد که مربوط به فاز لیگنین زدایی باقی مانده است.

درجه حرارت بیشتر، تأثیر مخرب‌تری بر ترکیب‌های شیمیایی OCC دارد و آنها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در درجه حرارت ۱۴۵ درجه سلسیوس تخریب لیگنین اتفاق افتاد و عدد کاپا تا ۱۲/۶۲ کاهش یافت که نشان‌دهنده حذف لیگنین است. در اثر افزایش درجه حرارت، سرعت واکنش‌های شیمیایی و در نتیجه، لیگنین زدایی افزایش می‌یابد. کاهش زیادتر عدد کاپا در مرحله ابتدایی لیگنین زدایی، در اثر واکنش مستقیم اکسیژن و فرایند لیگنین زدایی با اکسیژن است.

$L_0$  = درصد لیگنین اولیه (براساس وزن خشک خمیر کاغذ)؛  $L$  = درصد لیگنین باقی مانده در خمیر کاغذ (براساس وزن خشک خمیر کاغذ)؛  $K$  = ثابت سرعت لیگنین زدایی؛ و  $t$  = زمان (دقیقه) است برای محاسبه ضریب‌های معادله‌های لیگنین زدایی از نرم‌افزار اکسل ۲۰۱۰ که یک نرم‌افزار اختصاصی برای تعیین مدل و معادله است استفاده شد. برای تعیین رابطه بین زمان لیگنین زدایی با مقدار لیگنین از معادله ۳ استفاده شد و داده‌ها پردازش شدند [۱۲].

## نتایج و بحث

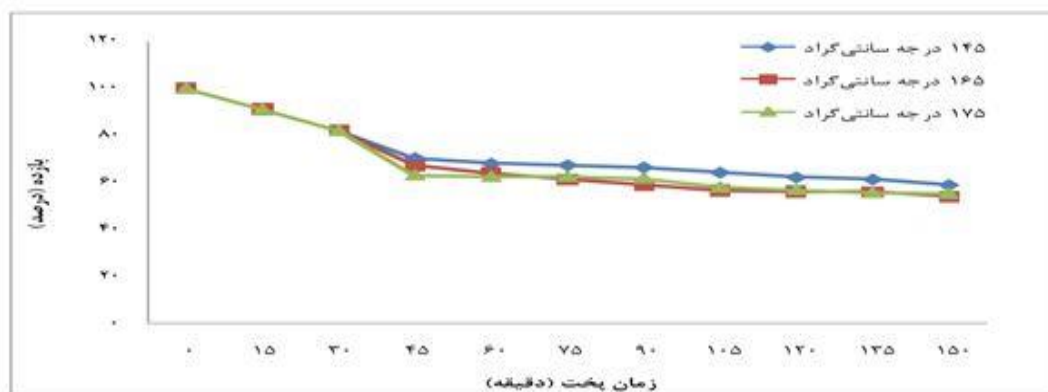
### لیگنین زدایی

در اثر شست‌وشو و آماده‌سازی OCC و حذف ناخالصی‌ها، ۱۶ درصد از وزن اولیه OCC کاسته می‌شود که این مقدار دورریز، به دلیل وجود نشاسته و بعضی از ناخالصی‌ها و حتی نرمه‌هایی که از غربال ۲۰۰ مش عبور می‌کنند، است. بازده خمیر کاغذ سودا اکسیژن از کارتن کنگره‌ای کهنه بین ۵۳/۹ تا ۵۸/۸۰ درصد (بر مبنای وزن خشک بعد از شست‌وشوی الیاف کارتن کنگره‌ای کهنه) متغیر بوده است. هر دو عامل زمان و قلیابیت بر بازده خمیر کاغذ تأثیر داشت و بیشترین میانگین بازده در قلیابیت فعال ۱۶ درصد مشاهده شد. نمودارهای ۱ و ۲ روند کاهش بازده خمیر کاغذ با افزایش زمان پخت و قلیابیت فعال را نشان می‌دهد.

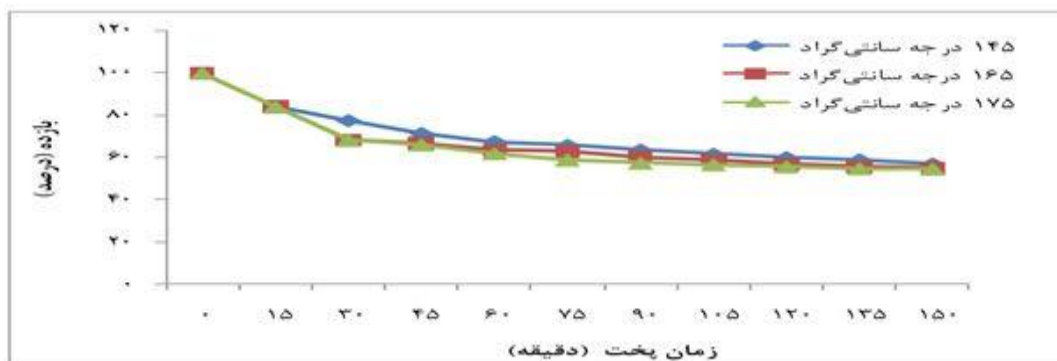
کاهش بازده در قسمت ابتدایی نمودارها با شیب بیشتری اتفاق افتاد و پس از حدود ۴۵ دقیقه تقریباً به حالت ثابت درآمد. از زمان صفر تا ۴۵ دقیقه به دلیل حضور قلیابی و اکسیژن، تخریب لیگنین و حتی کربوهیدرات‌ها با شدت و سرعت زیادتری صورت

همچنین در ۵ دقیقه اول، واکنش با اکسیژن زیاد بود و کاهش عدد کاپا با سرعت بیشتری صورت گرفت و سپس به صورت ملایم ادامه یافت [۷، ۹، ۱۰].

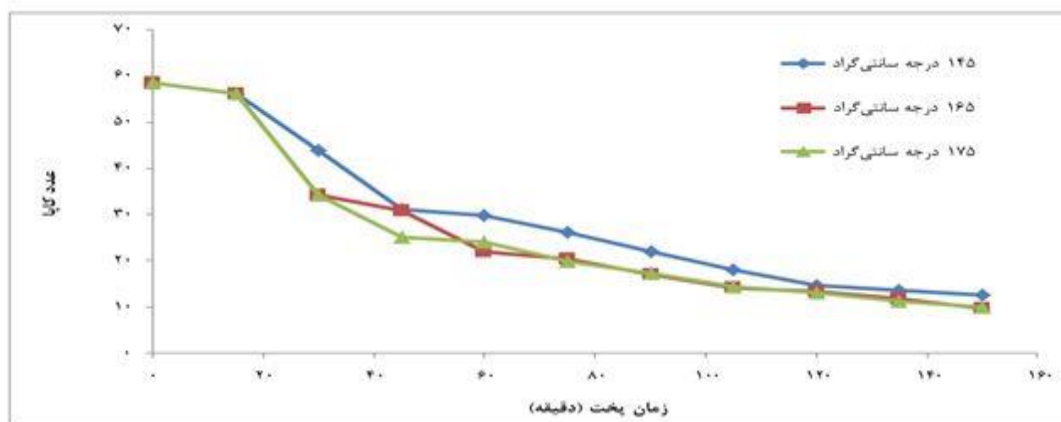
در بررسی سینتیکی لیگنین‌زدایی توسط فرایند سودا - اکسیژن بر روی چوب کاج جنوبی و فرایند کرافت چوب سوزنی‌برگان نشان داده شد که با افزایش فشار اکسیژن، عدد کاپا کاهش می‌یابد.



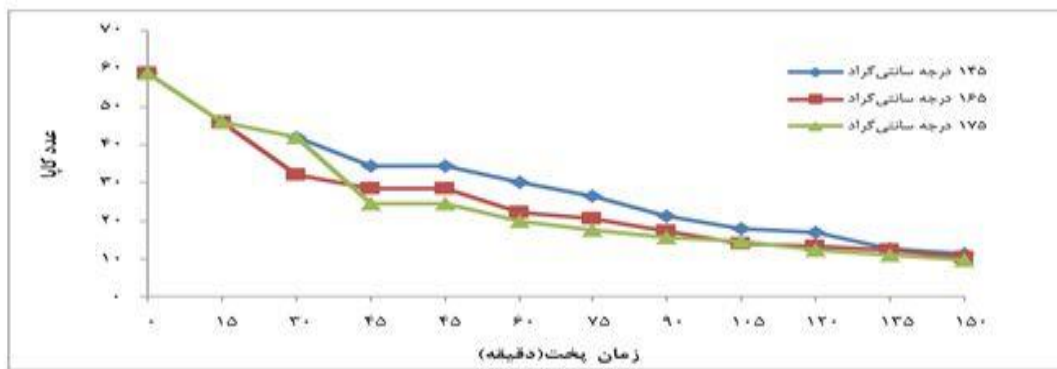
شکل ۱. تأثیر دو عامل زمان و درجه حرارت واکنش بر بازده خمیر کاغذ (قلیابیت ۱۶ درصد)



شکل ۲. تأثیر دو عامل زمان و درجه حرارت واکنش بر بازده خمیر کاغذ (قلیابیت ۱۸ درصد)



شکل ۳. تأثیر دو عامل زمان و درجه حرارت واکنش بر کاهش عدد کاپا (قلیابیت ۱۶ درصد)



شکل ۴. تأثیر دو عامل زمان و درجه حرارت واکنش بر کاهش عدد کاپا (قلیابیت ۱۸ درصد)

کاهش عدد کاپا با دو سرعت متفاوت اتفاق افتاد. در مرحله اول، (تا دقیقه ۴۵) لیگنین‌زدایی با سرعت بیشتری انجام گرفت که نمایانگر فاز توده‌ای است. اثر مستقیم اکسیژن و استفاده از قلیایی، به افت شدید عدد کاپا و کاهش لیگنین انجامید. از این نقطه به بعد، تغییر سرعت رخ می‌دهد و در اصطلاح فاز لیگنین‌زدایی تغییر می‌کند و به فاز لیگنین‌زدایی باقی‌مانده تبدیل می‌شود. در این فاز (از ۴۵ تا ۱۵۰ دقیقه)، عمل لیگنین‌زدایی، با سرعت کمتری رخ داد. کاهش عدد کاپا در این فاز، به گونه‌ای بود که در فاز لیگنین‌زدایی باقی‌مانده، عدد کاپا از ۲۴/۴ به ۹/۵۴ در پایان زمان پخت رسید.

منحنی کاهش عدد کاپا، دارای نقطه شکست (همان نقطه تلاقی دو فاز لیگنین‌زدایی توده‌ای و باقی‌مانده) است.

واکنش لیگنین‌زدایی توده‌ای یک واکنش مرتبه یک تلقی می‌شود و معادله آن خطی است و از این معادله برای محاسبات سینتیکی استفاده می‌شود. ضریب‌های معادله‌های لیگنین‌زدایی مربوط به دو مرحله لیگنین‌زدایی توده‌ای و باقی‌مانده خمیر کاغذهای مورد آزمایش در هر یک از درجه حرارت‌های ۱۴۵، ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سلسیوس و قلیایی ۱۸ درصد طبق معادله ۳ محاسبه و در جدول ۱ خلاصه شده است.

دوغان (۲۰۰۴) لیگنین‌زدایی با اکسیژن خمیر کاغذ کرافت چوب‌های جنگلی جنوب ترکیه را بررسی کرد و اظهار داشت که تجزیه کربوهیدرات و لیگنین‌زدایی در طول مرحله لیگنین‌زدایی با اکسیژن، با افزایش مقدار قلیایی، فشار اکسیژن و درجه حرارت افزایش می‌یابد. در مرحله پایانی بررسی شبیه‌سازی لیگنین‌زدایی با اکسیژن انجام گرفت و تأثیر لیگنین‌زدایی اکسیژن بر کاهش بازده کل ناشی از راکتورهای سفیدسازی بررسی شد [۱۰].

### فازهای لیگنین‌زدایی

لیگنین‌زدایی در دو فاز و با دو سرعت متفاوت اتفاق افتاد (شکل‌های ۳ و ۴). در فاز اول که تقریباً در یک‌سوم اول زمان پخت‌ها اتفاق افتاد، لیگنین‌زدایی با شدت و سرعت بیشتر انجام گرفت (فاز لیگنین‌زدایی توده‌ای). فاز لیگنین‌زدایی باقی‌مانده پس از رسیدن به درجه حرارت حداکثر پخت شروع شد که دو‌سوم زمان فرایند لیگنین‌زدایی را شامل می‌شود. انحلال لیگنین به صورت آرام و با سرعت کمتری نسبت به فاز توده‌ای اتفاق می‌افتد. در این مرحله به دلیل آنکه مقدار زیادی از لیگنین در فاز اول جدا می‌شود، جداسازی لیگنین باقی‌مانده در خمیر کاغذ، دشوارتر خواهد بود [۷، ۸].

نمودار (معادله‌های فاز توده‌ای و فاز باقی‌مانده) برای لیگنین‌زدایی OCC محاسبه شده است (جدول ۱).

در معادله ۳ به‌جای  $(L_0)$  عدد کاپای اولیه قرار داده شده،  $(L)$  عدد کاپای ثانویه و  $t =$  زمان بر حسب دقیقه است. بر این اساس، دو معادله خطی به‌دست‌آمده در

جدول ۱. ضرایب معادله‌های خطوط لیگنین‌زدایی توده‌ای و باقی‌مانده برای OCC طبق معادله  $y=kx+t$

فاز باقیمانده			فاز توده‌ای			شرایط پخت	
$R^2$	$t$ (دقیقه)	K	$R^2$	$t$ (دقیقه)	K	درجه حرارت ( $^{\circ}C$ )	قلیایی (%)
۰/۹۶	۴۰/۱	-۰/۱۹۷	۰/۹۳	۶۱/۸	-۰/۶۳۵	۱۴۵	
۰/۹۰	۳۴/۶	-۰/۱۷۷	۰/۸۸	۶۰/۸	-۰/۷۰۴	۱۶۵	۱۶
۰/۹۷	۳۱/۷	-۰/۱۵۳	۰/۹۲	۶۲	-۰/۸۲۰	۱۷۵	
۰/۹۷	۴۳/۱۰۵	-۰/۲۲۳	۰/۹۵	۵۶/۸۲۴	-۰/۵۱۱۷	۱۴۵	
۰/۹۳	۳۲/۸۴۴	-۰/۱۵۹	۰/۹۵	۵۷/۰۵۱	-۰/۶۹۸۶	۱۶۵	۱۸
۰/۹۵	۲۸/۴۱۹	-۰/۱۳۱	۰/۹۴	۵۸/۸۲۴	-۰/۷۱۱۷	۱۷۵	

کاهش در اثر افزایش درجه حرارت است.

### انرژی فعال‌سازی

با استفاده از معادله ۴ و اطلاعات حاصل از پخت‌ها، انرژی فعال‌سازی در سه سطح درجه حرارت بیشینه ۱۴۵، ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد محاسبه شده است.

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{Ea}{R} \times \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (4)$$

در معادله ۴؛  $t_1 =$  زمان اولیه (دقیقه)؛  $t_2 =$  زمان ثانویه (دقیقه)؛  $Ea =$  انرژی فعال‌سازی؛  $R =$  ثابت عمومی گازها  $8.314 \text{ J/mol} \cdot K$ ؛  $T_1 =$  درجه حرارت اولیه (درجه کلونین)؛  $T_2 =$  درجه حرارت ثانویه (درجه کلونین) است. با استفاده از معادله ۱ نتایج جدول ۲ به‌دست آمده است.

در بخش لیگنین‌زدایی توده‌ای، با افزایش درجه حرارت ضریب K کاهش یافت و از ۰/۵۱۱۷- در حرارت ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد به ۰/۷۱۱۷- در حرارت ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد رسید؛ ولی در بخش لیگنین‌زدایی باقی‌مانده با افزایش درجه حرارت ضریب K افزایش یافت و از ۰/۲۲۳- در حرارت ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد به ۰/۱۳۱۲- در حرارت ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد رسید. مختصات نقاط انتقال فاز لیگنین‌زدایی توده‌ای به باقی‌مانده و همچنین عدد کاپا با افزایش حرارت از ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد به ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت و عدد کاپا از ۳۰/۳۶ به ۲۴/۷۶ رسید. همچنین کمترین عدد کاپا در مختصات نقطه انتقالی حرارت ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. این

جدول ۲. انرژی فعال‌سازی در درجه حرارت‌های بیشینه لیگنین‌زدایی

انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)	زمان رسیدن به درجه حرارت پخت (دقیقه)	درجه حرارت پخت (درجه حرارت بیشینه) ( $^{\circ}C$ )
۳۲/۵۰۵	۳۵	۱۴۵
۳۰/۰۶۷	۴۰	۱۶۵
۲۸/۷۷۱	۴۵	۱۷۵



دقیقه به فاز باقی مانده انتقال یافت و عدد کاپا در این نقطه معادل ۲۵/۶۷ در درجه حرارت ۱۶۵ درجه سلسیوس به دست آمد. در حرارت ۱۷۵ درجه سلسیوس بیشینه زمان فاز توده‌ای در ۵۲/۳۸ دقیقه رخ داد و به فاز باقی مانده انتقال یافت. در این زمان عدد کاپا ۲۱/۵۴ است. با افزایش درجه حرارت، افزایش سرعت واکنش‌ها، و به تبع آن افزایش سرعت لیگنین زدایی مشاهده شد. به ویژه در فاز لیگنین زدایی توده‌ای، با افزایش درجه حرارت، شیب منحنی کاهش و عدد کاپا افزایش یافت.

اطلاعات حاصل از واکنش‌ها نشان داد که سرعت‌های واکنش در دو سطح حرارت ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد به یکدیگر نزدیک‌اند. با توجه به ضرایب سرعت، افزایش سرعت لیگنین زدایی در فاز باقی مانده، به آرامی صورت می‌پذیرد و در اثر تغییرات درجه حرارت و قلیابیت به‌کندی تغییر می‌کند. در ۴۵ دقیقه ابتدایی تمام پخت‌ها، بیشترین ثابت‌های سرعت لیگنین زدایی فاز توده‌ای محاسبه شده است.

طبق نتایج جدول ۲، اختلاف زیادی در انرژی فعال‌سازی واکنش لیگنین زدایی سودا-اکسیژن در درجه حرارت بیشینه ۱۴۵ تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده نمی‌شود و اختلاف‌ها فقط در حدود ۲ کیلوژول بر مول است.

### نتیجه‌گیری

با انتخاب عوامل پخت شامل درجه حرارت، مقدار قلیایی و زمان پخت، لیگنین زدایی الیاف کارتن کنگره‌ای کهنه انجام گرفت. بعد از هر پخت، عدد کاپا اندازه‌گیری و ضرایب لیگنین زدایی توده‌ای و باقی مانده محاسبه شد. با تغییر زمان پخت در ۱۰ سطح ۱۵ دقیقه‌ای، تغییرات معنی‌داری در میزان لیگنین زدایی و عدد کاپا ایجاد شد و کاهش عدد کاپا اتفاق افتاد، به طوری که عدد کاپای خمیر کاغذ از مقدار اولیه ۵۸/۶۶ قبل از لیگنین زدایی، پس از زمان ۱۵۰ دقیقه، ۶ بار فشار اکسیژن، قلیابیت ۱۶ و ۱۸ درصد به ۱۲/۶۲ کاهش پیدا کرد.

در فاز لیگنین زدایی توده‌ای لیگنین با سرعت و شدت بیشتری نسبت به فاز دوم (لیگنین زدایی باقی مانده) حذف شد. فاز توده‌ای در زمان حدود ۴۵

## References

- [1]. Azadfar, M.A., Rabi, B., and Jahan Latibari, A., (2011). The effect of alkali dosage on oxygen delignification of old corrugated container soda oxygen pulp. *Iran Wood and Paper Research Journal*, 26(2):232-242.
- [2]. deRuvo, A., Farnstrand, P. A., Hagen, N., and Haglund, N. (1986). Upgrading pulp from corrugated containers by oxygen delignification. *Tappi Journal*, 6(7), 100-105.
- [3]. Bisner, H.M., Champbell, R., and Mckean, W.T., (1993). Bleached kraft pulp from OCC. *Progress. Paper Recycling* 3(1): 10-27.
- [4]. Namdarian, S., and Dehghani Firoozabadi, M. (2010). Kinetic investigation of kenaf bast soda pulping. *Proceeding of 1<sup>st</sup> National Conference on Advance Technologies in Wood and Paper Industries*, 102-103, April, 2010.
- [5]. Violette, S.M. (2003). *Oxygen Delignification Kinetics And Selectivity Improvement*; Ph.D thesis, The Graduate School of The University Of Maine ,May, 2003. 186p.
- [6]. Mirhossieni, S.A., Jahan Latibari, A., Karimi, A., and Mirshokraei, S.A. (2008). Investigation on the influence of chip thickness on kraft delignification kinetics of three Iranian hardwoods. *Chemistry and Chemical Engineering Journal*, 27(3):107-114.
- [7]. Ji, Y. (2007). *Kinetics And Mechanism Of Oxygen Delignification* ; Ph.D thesis, The Graduate School The University Of Main, May (2007). 146p.
- [8]. Vantran, A.L. (2001). Effect of pH on oxygen delignification of hardwood kraft pulp. *Paperija Puu* 83(5):405-410.
- [9]. Heiningen A.V. and Violette S., (2003). Selectivity improvement during oxygen delignification by adsorption of a sugar-based polymer. *Journal of Pulp and Paper Science*, 29(2), 48-53
- [10]. Dogan, I. (2004). *Mass transfer and kinetics in oxygen delignification*, Ph.D thesis, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Middle Technical University, November 2004. 205p.
- [11] *Tappi Standard Test Methods*, (2009). Tappi Press, Atlanta, GA. USA.
- [12]. Parsafar, G., and Najafi, B. (2009). *Chemical kinetics; fundamentals and Application*. Esfahan Technical University Press, 336p.