

محمد مهدی برازنده^{۱*} و عباس فخریان^۲

*۱- مسئول مکاتبات، مربی پژوهشی، عضو هیئت علمی، بخش تحقیقات علوم چوب و فرآورده های آن، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، تهران،

پست الکترونیک: mbaraz@rifr-ac.ir

۲- مربی پژوهشی، عضو هیئت علمی، بخش تحقیقات علوم چوب و فرآورده های آن، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، تهران

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۸۹

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۸۸

چکیده

فرایند ساخت خمیر کاغذ باگاس با استفاده از مایع پخت سودا در پنج دمای بیشینه پخت ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد انجام شد. به منظور تعیین معادلات سرعت واکنش لیگنین زدایی در هر یک از این دماها، فرایند پخت در شرایط یکسان از نظر قلیانیت و نسبت مایع پخت به باگاس و زمان های مختلف انجام و نتایج بدست آمده به شکل معادلات سرعت برحسب غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر ارائه گردیدند. معادلات سرعت بدست آمده نشان می دهند که سرعت واکنش لیگنین زدایی باگاس، هم به درجه حرارت پخت و هم به غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر باگاس بستگی دارد. به طوری که درجه معادله سرعت در دماهای بالاتر، به مراتب بیش از درجه آن در دماهای پایین می باشد. به همین دلیل سرعت واکنش لیگنین زدایی در دماهای بالا، وابستگی بیشتری به غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر داشته و از سرعت در دماهای پایین به مراتب بیشتر است. با پیشرفت واکنش، اختلاف سرعت در دو دما کاهش یافته و از یک نقطه به بعد، روند معکوس پیدا می کند. به کمک نتایج بدست آمده، درجات واکنش لیگنین زدایی در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر $4/6$ ، $5/5$ ، $22/7$ و $22/8$ بدست آمدند. ثابت های سرعت واکنش در این دماها به ترتیب برابر $1/3 \times 10^{-5}$ (برحسب $3/6$ -غلظت 1 -دقیقه)، $1/1 \times 10^{-4}$ (برحسب $3/6$ -غلظت 1 -دقیقه)، $7/2 \times 10^{-5}$ (برحسب $4/5$ -غلظت 1 -دقیقه)، $6/2 \times 10^{-1}$ (برحسب $11/8$ -غلظت 1 -دقیقه) و $4/0 \times 10^{-11}$ (برحسب $11/7$ -غلظت 1 -دقیقه) محاسبه گردیدند.

واژه های کلیدی: باگاس، لیگنین زدایی، سرعت واکنش.

مقدمه

خمیر کاغذ از باگاس انجام شده که نتیجه آنها احداث کارخانه های متعدد در تهیه انواع کاغذ و مقوا از الیاف باگاس به روشهای مختلف می باشد (عطار زاده، ۱۳۶۷). بررسی خمیر کاغذ باگاس که به روش سودا و درجه حرارت ۱۶۵ درجه سانتی گراد بدست آمده نشان می دهد

تاریخچه تولید کاغذ از باگاس به سال ۱۸۳۸ برمی گردد که در آن سال شخصی به نام بری اقدام به تولید کاغذ از باگاس نمود. از آن سال تاکنون مطالعات و آزمایشهای تکمیلی بسیار زیادی بر روی فرایند تولید

سیتیک لیگنین زدایی و تخریب سلولز طی فرآیند پخت چوب صنوبر سیاه به روش های کرافت، کرافت-آنتراکینون، پلی سولفید و کرافت-پلی سولفید-آنتراکینون بر حسب عدد کاپا و ویسکوزیته خمیر به عنوان تابعی از درجه حرارت و زمان پخت مطالعه شده است. آزمایشات در ۴ درجه حرارت مختلف و در محدوده دمایی ۱۸۰-۱۵۱ درجه سانتی گراد انجام گردیدند. زمان های پخت، به منظور رسیدن به محدوده های قابل توجه از ویسکوزیته و عدد کاپا تغییر کردند (Li, et al, 2002).

تأثیر پدیده های انتقال و سیتیک های شیمیایی بر سیتیک کلی خمیر سازی مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است. در این کار تحقیقاتی، سه هدف دنبال گردیده: ۱- تحقیق در باره سیتیک چوب بهاره و چوب تابستانه. ۲- تعیین پروفیل غلظت لیگنین در چیپس. ۳- مدلسازی پدیده های انتقال و سیتیک های واکنش داخل چیپس (Martin, et al, 2000).

با بررسی سیتیک و مراحل لیگنین زدایی در فرآیند خمیرسازی باگاس به روش سودا در سه درجه حرارت ۱۳۵، ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی گراد و سه قلیائیت متفاوت، مشخص شده که لیگنین زدایی باگاس تنها در دو مرحله توده ای و باقیمانده انجام شده و خروج لیگنین از خمیر در همان مراحل اولیه و به سرعت آغاز می شود. سرعت واکنش لیگنین زدایی باگاس به روش سودا نیز به صورت یک معادله نمایی بر حسب غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر ارائه گردیده است (Sabatier, Peniche, 1993).

خمیرسازی گونه *Saccharum spontaneum* به روش های سودا و مخلوط سودا-آنتراکینون با متغیرهای مختلف مانند قلیائیت فعال، درجه حرارت پخت، زمان و نسبت مایع پخت به الیاف مطالعه گردید.

که افزایش زمان پخت از ۱۵ به ۲۰ دقیقه سرعت لیگنین زدایی و بازده خمیر را افزایش داده اما افزایش زمان تا سطح ۲۵ دقیقه منجر به افزایش عدد کاپا و کاهش بازده شده است. در واقع زمان پخت اضافی در عملیات لیگنین زدایی موجب کندانس شدن لیگنین بر روی الیاف گردیده است. به عبارت دیگر افزایش زمان پخت به بیش از ۲۰ دقیقه نه تنها مفید نبوده بلکه در کیفیت خمیر کاغذ بدست آمده ضمن اتلاف انرژی بیشتر، مضر هم بوده است (شفیعی نیا، ۱۳۷۵).

به منظور کنترل مؤثر پخت، بررسی سیتیک خمیرسازی هم لازم است. به طور کلی سیتیک لیگنین زدایی در فرآیند قلیایی، به سه مرحله تقسیم می شود: مرحله ابتدایی^۱، مرحله توده ای^۲ و مرحله باقیمانده^۳. در مرحله ابتدایی، لیگنین زدایی به طور آهسته و انحلال کربوهیدراتها با سرعت زیاد، انجام می شود و مصرف ماده قلیایی در این مرحله زیاد است. در مرحله اصلی (توده ای)، بخش عمده لیگنین حذف می شود. انحلال کربوهیدراتها و مصرف ماده قلیایی در این مرحله کم است. در مرحله باقیمانده، حذف لیگنین کم و گزینش پذیری ضعیف می باشد. کاهش بازده و تخریب کربوهیدراتها در مرحله باقیمانده، از زیانهای استفاده از فرآیند قلیایی برای خمیرسازی می باشد. بررسی سیتیک واکنش لیگنین زدایی کاه گندم نشان داده است که ۹۰ درصد از لیگنین خمیر در مرحله اولیه خارج شده و ادامه پخت در مرحله نهایی تنها منجر به خارج شدن ۱-۲ درصد از لیگنین می گردد (Epelde, et al, 1998).

-
- 1 - Initial Stage
 - 2 - Bulk Stage
 - 3 - Residual Stage

استانداردهای موجود، آزمایش شیمیایی کلی بر روی آرد آن به عمل آمد.

به منظور تهیه خمیر از پنج درجه حرارت ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی گراد استفاده شد. سایر شرایط مانند قلیائیت (۱۴ درصد بر مبنای NaOH) و نسبت مایع پخت به باگاس (۱:۱۰ بر مبنای وزن خشک باگاس) در کلیه آزمایشها، ثابت نگهداشته شد. در هر درجه حرارت، زمانهای متغیر مورد استفاده قرار گرفت. خمیرهای بدست آمده پس از شستشوی کامل، به وسیله بازکننده الیاف مورد استفاده قرار گرفتند. خمیرهای دفییره شده، به وسیله الکهای با دو مش ۱۸ و ۲۰۰ به دو بخش خمیرهای قبل از الک و بعد از الک تقسیم شدند. به منظور خشک شدن خمیرها و رسیدن رطوبت آنها به رطوبت محیط و جلوگیری از خشک شدن غیر یکنواخت، خمیرها به تکه‌های ریز تقسیم گردیده و به مدت ۴۸ ساعت روی توری‌های مخصوص و در معرض محیط قرار داده شدند. پس از این مدت، بازده خمیرهای قبل و بعد از الک، جداگانه محاسبه و از مجموع آنها بازده کلی خمیر بر مبنای وزن خشک باگاس بدست آمد. عدد کاپای خمیرهای بعد از الک، با استفاده از استاندارد T 236 om-99 آیین‌نامه TAPPI تعیین و درصد لیگنین باقیمانده در خمیر بر مبنای وزن خشک باگاس از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$۱۰۰ / (عدد کاپا \times ۰/۱۵۳ \times بازده کل خمیر) = درصد لیگنین باقیمانده در خمیر$$

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

$$-(dC_1/dt) = KC_1^n$$

که در این رابطه C_1 غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر در هر زمان، $-(dC_1/dt)$ تغییرات غلظت لیگنین باقیمانده در

لیگنین زدایی مطلوب این گونه، با ۱۴ درصد NaOH بر مبنای وزن خشک ماده اولیه و در زمان یک ساعت بدست آمد. با بررسی سینتیک واکنش لیگنین زدایی و با فرض معادله سرعت واکنش به شکل $-(dC_1/dt) = KC_1^n$ تغییرات لگاریتم طبیعی $-(dC_1/dt)$ بر حسب لگاریتم طبیعی C_1 رسم گردیده و با محاسبه شیب و عرض از مبدأ خط حاصل، به ترتیب، درجه و ثابت سرعت معادله سرعت واکنش لیگنین زدایی بدست آمده است.

سرعت واکنش با یک معادله درجه بالا بر حسب غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر، مشخص گردید. همچنین نشان داده شد که هیچ ارتباط معنی داری میان درجه حرارت پخت خمیر و ثابت سرعت واکنش لیگنین زدایی وجود ندارد (Sarwar, et al, 2000).

تحقیق حاضر به منظور تعیین معادلات سرعت واکنش لیگنین زدایی باگاس و بررسی تأثیر دو عامل درجه حرارت ماکزیمم و زمان پخت بر غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر، با استفاده از فرایند سودا، انجام گردیده است.

مواد و روش‌ها

نمونه باگاس مغززدایی شده از کارخانه کاغذ پارس تهیه گردید و قبل از پخت و تهیه خمیر، با استفاده از

تعیین معادلات سرعت

واکنش لیگنین زدایی را یک واکنش از درجه n بر حسب غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر و به شکل کلی زیر فرض نمودیم:

نتایج

ترکیب شیمیایی باگاس مورد استفاده در جدول ۱ و تغییرات غلظت لیگنین و بازده خمیر (بر مبنای وزن خشک باگاس اولیه) بر حسب زمان پخت و درجه حرارت‌های مختلف در جدولهای ۲ تا ۶ درج گردیده‌اند. نمودارهای متناظر با این جدولها نیز به ترتیب در شکل‌های ۱ تا ۵ دیده می‌شوند. همچنین مقادیر غلظت لیگنین خمیر که از آزمایشهای تجربی بدست آمده با مقادیر متناظر با آنها که به کمک معادلات سرعت محاسبه گردیده‌اند، در جدول ۷ با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

جدول ۸ تغییرات تابع $[C_1^{(1-n)} - C_{10}^{(1-n)}]/(n-1)$ بر حسب زمان در درجه حرارت‌های مختلف را که برای تعیین معادلات سرعت واکنش استفاده شده، نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول ۸ دیده می‌شود، درجات واکنش لیگنین‌زدایی در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر $۴/۶$ ، $۴/۶$ ، $۵/۵$ ، $۲۲/۸$ و $۲۲/۷$ محاسبه گردیده و ثابت‌های سرعت واکنش در این دماها به ترتیب برابر $۱/۳ \times 10^{-۵}$ (بر حسب $۳/۶$ غلظت \times دقیقه)، $۱/۱ \times 10^{-۴}$ (بر حسب $۳/۶$ غلظت \times دقیقه)، $۷/۲ \times 10^{-۵}$ (بر حسب $۴/۵$ غلظت \times دقیقه)، $۱۰^{-۱}$ (بر حسب $۲۱/۸$ غلظت \times دقیقه) و $۴/۰ \times 10^{-۱۱}$ (بر حسب $۲۱/۷$ غلظت \times دقیقه) بدست آمده است.

خمیر در واحد زمان یا همان سرعت واکنش، K ثابت سرعت واکنش و n درجه واکنش نسبت به لیگنین باقیمانده در خمیر می‌باشد. چنانچه از معادله فوق و با فرض اینکه ثابت سرعت در یک دمای ثابت، مقداری ثابت دارد، انتگرال گرفته شود، رابطه میان غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر و مدت زمان پخت، به شکل زیر بدست می‌آید:

$$C_1 = [C_{10}^{(1-n)} + (n-1)Kt]^{1/(1-n)}$$

که در این رابطه، C_{10} غلظت لیگنین خمیر براساس وزن خشک باگاس و در زمان صفر (شروع پخت) می‌باشد. رابطه فوق را می‌توانیم به شکل زیر هم بنویسیم:

$$[C_1^{(1-n)} - C_{10}^{(1-n)}]/(n-1) = Kt$$

که نشان دهنده یک رابطه خطی میان تابع سمت چپ با زمان می‌باشد. بنابراین با بدست آوردن مقادیر تجربی C_1 و C_{10} در هر درجه حرارت، مقدار K از رابطه فوق به ازای مقدار حدس زده شده برای n بدست خواهد آمد. مقداری از n که تغییرات K را به حداقل تقلیل دهد، درجه واکنش در دمای مورد نظر و شیب آن خط، ثابت سرعت واکنش لیگنین‌زدایی در آن دما می‌باشد (Levenspiel, 1998).

جدول ۱- ترکیب شیمیایی باگاس مورد استفاده

استاندارد مورد استفاده	میانگین (%)	
TAPPI T280 Pm-99	۱/۴۲	مواد استخراجی
ASTM E 1755-95	۳/۶۹	خاکستر
TAPPI T222 Om-98	۲۰/۹	لیگنین
کلریت سدیم	۵۷/۷	سلولز

جدول ۲- تغییرات غلظت لیگنین و بازده خمیر کاغذ باگاس در پنج درجه حرارت و زمانهای مختلف

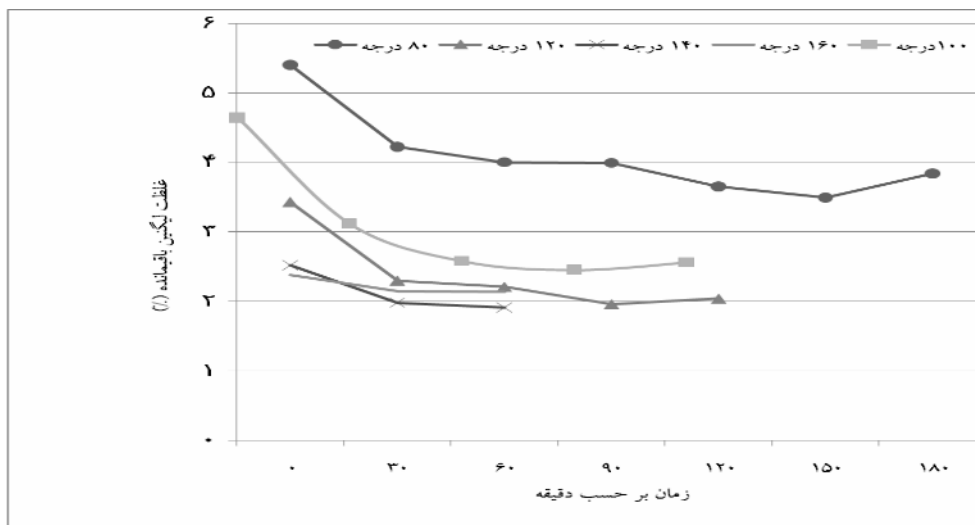
		۱۶۰					۱۴۰					۱۲۰					۱۰۰					۸۰					دما					
		کاپا	بازده	بعد	وازده	لیگنین	کاپا	بازده	بعد	وازده	لیگنین	کاپا	بازده	بعد	وازده	لیگنین	کاپا	بازده	بعد	وازده	لیگنین	کاپا	بازده	بعد	وازده	لیگنین	کاپا	بازده	بعد	وازده	زمان	
		٪	کل	از الک	٪	٪	کل	از الک	٪	٪	٪	کل	از الک	٪	٪	٪	کل	از الک	٪	٪	٪	کل	از الک	٪	٪	٪	کل	از الک	٪	٪		
۲/۳۸	۲۷/۵	۵۶/۶	۴۳/۸	۱۲/۸	۲/۵۲	۲۸/۶	۵۷/۵	۳۶/۱	۲۱/۴	۳/۴۳	۳۱/۶	۷۰/۷	۲۴/۸	۴۵/۹	۴/۶۵	۴۲/۸	۷۰/۹	۲۴/۰	۴۶/۹	۵/۴۰	۴۶/۳	۷۶/۲	۹/۱	۶۷/۱	۰							
۲/۲۱	۲۵/۴	۵۶/۸	۴۸/۹	۷/۹	۲/۶۶	۲۶/۴	۶۵/۹	۵۱/۷	۱۴/۲	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۵/۱۴	۴۶/۳	۷۲/۶	۲۳/۹	۴۸/۷	۱۰							
۲/۲۲	۲۵/۷	۵۶/۵	۵۰/۶	۵/۹	۲/۲۷	۲۴/۵	۶۰/۶	۴۸/۵	۱۲/۰	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۴/۴۴	۴۱/۹	۶۹/۲	۲۶/۵	۴۲/۷	۲۰							
۲/۱۵	۲۵/۸	۵۴/۵	۵۰/۷	۳/۸	۱/۹۸	۲۳/۰	۵۶/۲	۴۷/۱	۹/۱	۲/۳۰	۲۷/۲	۵۵/۱	۴۰/۸	۱۴/۳	۳/۱۲	۳۴				۴/۲۲	۴۰/۳	۶۸/۲	۲۵/۵	۴۲/۷	۳۰							
۲/۲۱	۲۵/۶	۵۶/۵	۵۳/۰	۳/۵	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۴۰						
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۴/۲۳	۴۰/۷	۶۸/۰	۲۹/۰	۳۹/۰	۴۵							
۲/۱۵	۲۵/۳	۵۵/۴	۵۲/۸	۲/۶	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۵۰						
۲/۱۴	۲۵/۷	۵۴/۴	۵۲/۰	۲/۴	۱/۹۱	۲۲/۲	۵۶/۳	۴۹/۴	۶/۹	۲/۲۱	۲۶/۲	۵۵/۱	۴۰/۸	۱۴/۳	۲/۵۸	۲۹/۷	۵۶/۸	۳۵/۰	۲۱/۸	۴/۰۰	۳۸/۰	۶۸/۷	۲۹/۵	۳۹/۲	۶۰							
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۱/۹۶	۲۳/۸	۵۳/۷	۳۹/۸	۱۳/۹	۲/۴۵	۲۸/۲	۵۶/۷	۳۵/۳	۲۱/۴	۳/۹۹	۳۸/۸	۶۷/۲	۳۱/۳	۳۵/۹	۹۰							
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۲/۰۴	۲۴/۳	۵۴/۸	۴۳/۰	۱۱/۸	۲/۵۶	۲۹/۵	۵۶/۸	۳۶/۰	۲۰/۸	۳/۶۵	۳۴/۹	۶۸/۵	۳۱/۵	۳۷/۰	۱۲۰							
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۳/۴۹	۳۴/۰	۶۸/۴	۳۳/۰	۳۵/۴	۱۵۰							
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۳/۸۴	۳۶/۴	۶۷/۰	۳۴/۵	۳۲/۵	۱۸۰							
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۳/۰۴	۳۲/۷	۶۰/۶	۳۵/۳	۲۵/۳	۳۰۰							

جدول ۳- مقایسه غلظت‌های لیگنین محاسبه شده از معادلات سرعت با مقادیر تجربی متناظر با آنها در درجه حرارت‌های مختلف

۱۶۰		۱۴۰		۱۲۰		۱۰۰		۸۰		دما					
درجه سانتی گراد		درجه سانتی گراد		درجه سانتی گراد		درجه سانتی گراد		درجه سانتی گراد		زمان					
اختلاف	محاسبه شده	تجربی	اختلاف	محاسبه شده	تجربی	اختلاف	محاسبه شده	تجربی	اختلاف	محاسبه شده	تجربی	اختلاف	محاسبه شده	تجربی	
۰	۲/۳۸	۲/۳۸	۰	۲/۵۲	۲/۵۲	۰	۳/۴۳	۳/۴۳	۰	۴/۶۵	۴/۶۵	۰	۵/۴۰	۵/۴۰	۰
-۰/۰۸	۲/۲۹	۲/۲۱	+۰/۵۹	۲/۰۶	۲/۶۶	--	--	--	--	--	--	+۰/۰۱	۵/۱۳	۵/۱۴	۱۰
-۰/۰۲	۲/۲۴	۲/۲۲	+۰/۲۷	۲/۰۰	۲/۲۷	--	--	--	--	--	--	-۰/۴۷	۴/۹۱	۴/۴۴	۲۰
-۰/۰۶	۲/۲۱	۲/۱۵	+۰/۰۲	۱/۹۶	۱/۹۸	-۰/۳	۲/۶۰	۲/۳۰	-۰/۰۴	۳/۱۶	۳/۱۲	-۰/۲۹	۴/۷۳	۴/۲۲	۳۰
+۰/۰۲	۲/۱۹	۲/۲۱	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۴۰
-۰/۰۲	۲/۱۷	۲/۱۵	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-۰/۲۸	۴/۵۱	۴/۲۳	۴۵
-۰/۰۱	۲/۱۵	۲/۱۴	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	۵۰
--	--	--	+۰/۰۱	۱/۹۰	۱/۹۱	-۰/۰۹	۲/۳۰	۲/۲۱	-۰/۱۳	۲/۷۱	۲/۵۸	-۰/۳۳	۴/۳۳	۴/۰۰	۶۰
--	--	--	--	--	--	-۰/۱۷	۲/۱۳	۱/۹۶	۰	۲/۴۵	۲/۴۵	-۰/۰۶	۴/۰۵	۳/۹۹	۹۰
--	--	--	--	--	--	+۰/۰۲	۲/۰۱	۲/۰۴	+۰/۲۸	۲/۲۸	۲/۵۶	-۰/۱۸	۳/۸۳	۳/۶۵	۱۲۰
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-۰/۰۴	۳/۶۶	۳/۶۲	۱۵۰
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	+۰/۱۲	۳/۵۲	۳/۶۴	۱۸۰
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-۰/۰۹	۳/۱۳	۳/۰۴	۳۰۰

جدول ۴- تغییرات تابع $[C_1^{(1-n)} - C_{10}^{(1-n)}]/(n-1)$ بر حسب زمان در درجه حرارت‌های مختلف

دما	۸۰	۱۰۰	۱۲۰	۱۴۰	۱۶۰
زمان	درجه سانتی‌گراد	درجه سانتی‌گراد	درجه سانتی‌گراد	درجه سانتی‌گراد	درجه سانتی‌گراد
۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۰/۰۰۰۱۲۴۶۷۵	---	---	-۵/۶۴۰۴۴×۱۰-۱۱	۱/۲۳۹۳*۱۰-۹
۲۰	۰/۰۰۰۶۵۶۲۰۷	---	---	۷/۱۳۱۸۵×۱۰-۱۰	۱/۰۹۴۶۹×۱۰-۹
۳۰	۰/۰۰۰۹۱۶۶۹۱	۰/۰۰۳۵۲۲۳۸۴	۰/۰۰۴۳۶۹۲۶۲	۱/۵۵۵۸۷*۱۰-۸	۲/۵۰۵۶۳×۱۰-۹
۴۰	---	---	---	---	۱/۲۳۹۳×۱۰-۹
۴۵	۰/۰۰۰۹۰۳۴۷۲	---	---	---	---
۵۰	---	---	---	---	۲/۵۰۵۶۳×۱۰-۹
۶۰	۰/۰۰۱۲۴۷۸۸۸	۰/۰۰۸۰۶۰۷۲۱	۰/۰۰۵۳۹۹۵۷	۳/۴۱۹۶۶×۱۰-۸	۲/۸۰۵۴۱×۱۰-۹
۹۰	۰/۰۰۱۲۶۴۹۸۹	۰/۰۰۹۹۳۴۴۸۳	۰/۰۰۹۸۸۸۷۲۳	---	---
۱۲۰	۰/۰۰۱۹۸۵۵۷	۰/۰۰۸۳۲۰۹۵۶	۰/۰۰۸۱۱۶۷۳۸	---	---
۱۵۰	۰/۰۰۲۴۴۵۵۹۷	---	---	---	---
۱۸۰	۰/۰۰۱۷۶۵۰۲۸	---	---	---	---
۳۰۰	۰/۰۰۴۴۳۲۶۹۷	---	---	---	---
	n=۴/۶	n=۴/۶	n=۵/۵	n=۲۲/۸	n=۲۲/۷
	K=۱/۳×۱۰-۵	K=۱/۱×۱۰-۴	K=۷/۲×۱۰-۵	K=۶/۲×۱۰-۱۰	K=۴/۰×۱۰-۱۱
	r=۰/۹۶	r=۰/۸۹	r=۰/۹۰	= ۰/۹۵r	= ۰/۸۴r



شکل ۱- تغییرات غلظت لیگنین بر حسب زمان در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد

بحث

سرعت در دماهای پایین می‌باشد و این بدان معنی است که سرعت واکنش در در این دماها به ازای غلظت‌های بالای لیگنین، به‌مراتب از سرعت واکنش در همان غلظت‌ها ولی در دماهای پایین، بیشتر است:

از مقایسه معادلات سرعت در دماهای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نتیجه می‌گیریم، با توجه به آنکه درجات واکنش در این دو دما با یکدیگر برابر می‌باشد، اما سرعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد همواره حدود ۱۰ برابر (نسبت ثابت‌های سرعت) سرعت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد است.

مقایسه معادلات سرعت در ۸۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که به ازای غلظت‌های کمتر از ۰/۱۵٪ (لیگنین باقیمانده در خمیر بر مبنای وزن خشک باگاس اولیه) سرعت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد بیش از سرعت در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد ولی به دلیل آن که رسیدن به این درجه از لیگنین‌زدایی به زمان‌های بسیار طولانی نیاز دارد، بنابراین سرعت واکنش در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد نیز همواره بیش از سرعت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد است.

مقایسه نتایج این تحقیق با سایر تحقیقات نشان می‌دهد که اولاً لیگنین‌زدایی باگاس به روش سودا در دو مرحله توده‌ای و باقیمانده انجام می‌شود که با نتایج بدست‌آمده از تحقیقات Peniche و Sabatier همخوانی کامل دارد. ثانیاً رابطه سیستماتیک و منظمی میان ثابت سرعت واکنش و درجه حرارت وجود ندارد که نتایج تحقیقات sarwar و همکاران را تأیید می‌کند.

مقایسه غلظت (درصد) لیگنین باگاس با غلظت‌های لیگنین خمیر نشان می‌دهد که بخش عمده لیگنین باگاس در مرحله گرم شدن و قبل از رسیدن به درجه حرارت بیشینه پخت، خارج می‌شود. این مقدار برای دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، ۰/۷۴/۲٪، برای دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۰/۷۷/۷٪، برای دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ۰/۸۳/۶٪، برای دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، ۰/۸۷/۹٪ و برای دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، ۰/۸۸/۶٪ می‌باشد.

درجات معادلات سرعت در دماهای بالا (۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد) به‌مراتب بیش از درجات معادلات

همواره بیش از سرعت واکنش در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

با مساوی قرار دادن معادلات سرعت و حل آنها، سرعت واکنش در دو دمای ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، به ازای غلظت ۱/۶٪، در دو دمای ۱۰۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به ازای غلظت ۱/۹۴٪ و در دو دمای ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به ازای غلظت ۱/۹۶٪ لیگنین باقیمانده در خمیر، با هم برابر می‌شوند.

نتیجه کلی بدست آمده از آزمایشها آن است که در فرایند لیگنین زدایی باگاس به روش سودا، در دماهای بالا در ابتدای پخت، سرعت واکنش وابستگی بیشتری به غلظت لیگنین باقیمانده در خمیر داشته و از سرعت در دماهای پایین، بیشتر است و با پیشرفت واکنش و رسیدن غلظت به حد مشخصی، سرعت در دمای پایین، بیشتر شده و ثابت سرعت، کنترل کننده سرعت واکنش می‌باشد.

سپاسگزاری

نویسنده بر خود لازم می‌داند از مسئولین بخش تحقیقات علوم چوب و کاغذ مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور که امکان انجام تحقیق حاضر را فراهم نمودند، سپاسگزاری نماید.

منابع مورد استفاده

-شفیعی نیا، ع. ۱۳۷۵. بررسی اثر کاتالیزور آنتراکینون در ویژگی های خمیر و کاغذ فر آیند سودا با استفاده از باگاس. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ.
-عطاری زاده، ه. ۱۳۶۷. معرفی چند گونه از گیاهان غیر چوبی قابل استفاده در صنایع کاغذ سازی. وزارت جهادکشاورزی، سازمان

با مساوی قرار دادن معادلات سرعت در دو دمای ۸۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت لیگنین، برابر ۱/۷۳٪ بدست می‌آید و این بدان معنی است که به ازای غلظت‌های بالاتر از این مقدار، سرعت واکنش لیگنین زدایی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد بیش از سرعت واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بوده و در غلظت‌های پایین تر از این مقدار، رابطه معکوس گردیده، یعنی سرعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بیش از سرعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد خواهد شد. به عنوان مثال، برای آن که غلظت لیگنین از ۵ درصد به ۲ درصد برسد، در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد تنها به ۲۰ دقیقه زمان نیاز است ولی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای کاهش غلظت به همین مقدار، لازم است فرایند پخت در زمان طولانی ۲۸/۳ ساعت انجام شود.

بنابراین به منظور مقایسه سرعت‌های واکنش لیگنین زدایی در دو دمای ۸۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، معادلات متناظر با این درجه حرارت‌ها را مساوی یکدیگر قرار داده که از حل آن، غلظت لیگنین برابر ۲/۰۱۶٪ بدست می‌آید. به عبارت دیگر تا قبل از رسیدن غلظت لیگنین خمیر به این مقدار، سرعت واکنش در ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد بیش از سرعت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد بوده و از این غلظت به بعد، سرعت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد، بیش از سرعت در ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد خواهد شد. مقداری از غلظت لیگنین که به ازای آن، سرعت واکنش در دو دمای ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد برابر می‌شود، از مساوی قرار دادن معادلات سرعت آنها بدست می‌آید که برابر ۱۰×۱/۲ می‌باشد. عملاً رسیدن به این درجه لیگنین زدایی، غیرممکن بوده بنابراین نتیجه می‌گیریم که سرعت واکنش لیگنین زدایی باگاس در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد

- Chemical Kinetics on the Delignification Rate in Wood Chips. Forests Products Division Papers at the AICHE Annual Meeting.
- Sabatier, J.; C.F. Peniche; 1993. Soda Pulping of Bagasse Delignification Phases and Kinetics. *HOLZFORSCHUNG*, (47) 313-317.
- Sarwar Jahan, M.; M. Khalidul Islam; M. Hasan; D.A. Nasima Chowdhury; 2000. Investigation on Soda and Soda-Anthraquinone(AQ) Pulping of *Saccharum spontaneum*. Ph. D. Thesis; Pulp and Paper Research Division BCSIR Laboratories, Bangladesh.
- جنگلها و مراتع کشور، دفتر فنی صنایع چوب، نشریه شماره ۴۰، ۱۴۳ صفحه.
- Epelde, G.; C.T. Lindgren; M.E. Lindstrom; 1998. Kinetics of Wheat Straw Delignification in Soda and Kraft Pulping. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 18(1): 69-82.
- Levenspiel, O., 1998. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, Wiley publication, 688 p.
- Li, Z.; J., Li; G.J. Kubes; 2002. Kinetics of Delignification and Cellulose Degradation during Kraft Pulping with Polysulfide and Anthraquinone. *Journal of Pulp and Paper Science*. 28(7).
- Martin, P.; K. Kwasniewski; H. Theilander; M. Mahmoudkhani; 2000. Introductory Study of the Combined Effect of Transport Phenomena and

Evaluating rate equations of delignification reaction of bagasse in soda pulping

Barazandeh, M.M.^{1*} and Fakhryan, A.²

1*- Corresponding author, M.Sc. Wood and Paper Science Research Division, Research Institute of Forests and Rangelands,
Email: mbaraz@rifr-ac.ir

2- M.Sc. Wood and Paper Science Research Division, Research Institute of Forests and Rangelands

Received: July 2009

Accepted: May 2010

Abstract

Bagasse pulping process was conducted using soda liquor in five maximum cooking temperatures, 80, 100, 120, 140 and 160 degree centigrade. To evaluate rate equations of delignification reaction in each temperature, pulping was done in the same alkali and liquor to bagasse ratio but varying cooking times and the results were presented in the form of rate equations with respect to residual lignin concentration in the pulp. The rate equations revealed that delignification reaction rate of bagasse depends both on cooking temperature and residual lignin concentration. The order of rate equation in higher temperatures is far higher than those in low temperatures and due to this, reaction rate in high temperatures is more dependent on residual lignin concentration and far than the rate reaction in lower temperatures. With reaction progressing, the difference between the two rate reactions is reduced and after one point it will be reversed. Using experimental data, the order of delignification reaction rate in temperatures 80, 100, 120, 140 and 160 C were obtained as 4.6, 4.6, 5.5, 22.8 and 22.7 respectively. The rate constants were also calculated as $1.3 \times 10^{-5} \text{ conc.}^{-3.6} \text{ min.}^{-1}$, $1.1 \times 10^{-4} \text{ conc.}^{-3.6} \text{ min.}^{-1}$, $7.2 \times 10^{-5} \text{ conc.}^{-4.5} \text{ min.}^{-1}$, $6.2 \times 10^{-10} \text{ conc.}^{-21.8} \text{ min.}^{-1}$, $4.0 \times 10^{-11} \text{ conc.}^{-21.7} \text{ min.}^{-1}$, respectively.

Keywords: Bagasse, delignification, reaction rate