

# ตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อการขจัดลิกนินจากเยื่อกระดาษที่ ไม้ยูคาลิปตัสด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิติก

พงศธร ชัยวิจิต<sup>1</sup> พนิตนาฏ จันทรานูภาพ<sup>2</sup> และ ประวิตร จันทรานูภาพ<sup>3</sup>

## Abstract

Chaivichit, P.<sup>1</sup>, Chandranupap, P.<sup>1</sup> and Chandranupap, P.<sup>2</sup>  
Process parameters affecting the delignification of eucalyptus kraft pulp  
with peroxyacetic acid  
Songklanakarin J. Sci. Technol., 2004, 26(6) : 867-873

Various process parameters affecting eucalyptus kraft pulp delignification with peroxyacetic acid were investigated. The results showed that pH was an important factor. The delignification rate increased with increasing pH to the value of 6. High delignification rate was obtained when the pulp was chelated with Na<sub>4</sub>-EDTA prior to the peroxyacetic acid stage. Therefore, delignification reaction rate depends on peroxy-acid charge, temperature, pH and metal content of pulp.

**Key words :** kraft pulp, eucalyptus, peroxyacetic acid, chlorine free bleaching

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering <sup>2</sup>Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mounkut's Institute of Technology North Bangkok, 1518 Piboonsongkram Rd., Bangsue, Bangkok, 10800 Thailand.

<sup>1</sup>นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเคมี <sup>2</sup>Ph.D.(Chemical Engineering), ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ <sup>3</sup>Ph.D. (Chemical Engineering), ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ถนนพิบูลสงคราม เขตบางซื่อ กรุงเทพฯ 10800

Corresponding e-mail: starduts@hotmail.com

รับต้นฉบับ 20 เมษายน 2547      รับลงพิมพ์ 31 พฤษภาคม 2547

### บทคัดย่อ

พงศธร ชัยวิชิต พนิตนาฎ จันทรานุภาพ และ ประวีตร จันทรานุภาพ  
ตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อการขจัดลิกนินจากเยื่อคราฟท์ไม้ยูคาลิปตัสด้วย  
กรดเปอร์ออกซีแอซิดิก

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2547 26(6) : 867-873

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการทดสอบการขจัดลิกนินจากเยื่อไม้ยูคาลิปตัสตัวอย่างด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก พบว่า ค่าความเป็นกรด-ด่างเป็นปัจจัยที่สำคัญ เมื่อความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้นจากสภาวะกรดถึงสภาวะกรดเล็กน้อย (pH 6) อัตราการขจัดลิกนินจะเพิ่มขึ้น และประสิทธิภาพในการขจัดลิกนินเพิ่มขึ้น เมื่อมีการคีเลชันเยื่อด้วย Na-EDTA ก่อนขั้นตอนการขจัดลิกนินจากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก ดังนั้นปัจจัยที่ผลต่อปฏิกิริยาการขจัดลิกนินคือ ปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-ด่าง และปริมาณโลหะในเยื่อ

อุตสาหกรรมการผลิตเยื่อและกระดาษนับวันยิ่งมีความสำคัญมากยิ่งขึ้นทุกขณะ เนื่องจากความต้องการใช้กระดาษมีปริมาณมากขึ้นทุกๆ ปี และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ในอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษมีการใช้สารเคมีเป็นจำนวนมากในขั้นตอนของการต้มและการฟอกเยื่อ ซึ่งสารเคมีเหล่านี้บางชนิดเป็นสารอันตรายและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในกระบวนการฟอกเยื่อที่ใช้คลอรีน คลอรีนจะทำปฏิกิริยากับสารเคมีในเยื่อกระดาษก่อให้เกิดสารประกอบ polychlorinated ซึ่งมีความเป็นพิษและสามารถตกค้างอยู่ในสิ่งแวดล้อม ทำให้เกิดการสะสมในสิ่งมีชีวิตและก่อให้เกิดมะเร็ง จากปัญหาดังกล่าวข้างต้น อุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษมีการแสวงหาแนวทางใหม่โดยเลือกใช้กรดเปอร์ออกซีแอซิดิกหรือไฮโปคลอไรต์ในการใช้เป็นสารแยกลิกนินในกระบวนการปราศจากสารประกอบคลอรีน โดยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกมีคุณสมบัติเป็นอิเล็กโตรไฟล์ ซึ่งมีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของลิกนินได้ดี (Leopold, 1961) นอกจากนี้แล้ว กรดเปอร์ออกซีแอซิดิกยังนำมาใช้เป็นสารฟอกขาวได้อีกด้วย (Polcin and Rapson, 1971)

เป็นที่ทราบกันดีว่าการขจัดลิกนินจากเยื่อคราฟท์ด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก มีตัวแปรที่สำคัญคือ อุณหภูมิ และปริมาณสารเคมี (Jaaskelainen and Popius-Levin, 1999) งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลกระทบของตัวแปรอื่นที่มีผลต่อการขจัดแยกลิกนินของเยื่อคราฟท์ไม้ยูคาลิปตัสด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก โดยทำการศึกษาผลกระทบของ

ค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณของกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก และปริมาณโลหะที่มีผลต่ออัตราการแยกลิกนิน

### อุปกรณ์และวิธีการ

#### 1. วัสดุตัวอย่าง

เยื่อคราฟท์ไม้ยูคาลิปตัสในงานวิจัยนี้ ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทสยามเซลลูโลส จำกัด โดยเยื่อที่ได้มีเลขแคปปาเท่ากับ 16.6 เลขแคปปากิกนินเท่ากับ 14 และเลขแคปปากรดเฮกเซนนูโรนิกเท่ากับ 2.6

#### 2. กรดเปอร์ออกซีแอซิดิก (Paa)

กรดเปอร์ออกซีแอซิดิกเตรียมขึ้นจากการผสมระหว่าง glacial acetic acid และ hydrogen peroxide (35% by weight) ในอัตราส่วนโมล 2:1 โดยที่สมมูลพบว่า มีปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก 10.48% โดยน้ำหนัก และปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 17% โดยน้ำหนัก การหาปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยวิธีการไทเทรตตามวิธีของ Greenspan และ MacKellar (1948)

#### 3. การคีเลชัน (Chelation)

การลดปริมาณโลหะในเยื่อ ทำได้โดยการคีเลชันด้วยเตตระโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตระแอซิด (Na<sub>4</sub>-EDTA) มากเกินพอ 0.2% โดยน้ำหนักเยื่อแห้ง ที่ความเข้มข้น

**Table 1. Contents of different metals in the pulp before and after chelation (mg/kg of O.D Pulp)**

	Before chelation	After chelation
Cu	1.7	0.9
Mn	0.7	0.1
Ca	1.7	0.8

เยื่อ 6% ความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4.5 อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลานาน 60 นาที หลังจากนั้นทำการล้างเยื่อด้วย น้ำกลั่น 3 ครั้ง แล้วทำการหาปริมาณโลหะในเยื่อก่อนและ หลังการคีเลชัน (Table 1)

#### 4. การขจัดลิกนินจากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก (Paa)

ทำการขจัดลิกนินจากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก ทำที่ความเข้มข้นเยื่อ 3% ระยะเวลาที่ใช้ในการขจัดลิกนินคือ 3, 5, 10, 20, 45, 90 และ 180 นาที ตามลำดับ โดยในแต่ละตัวอย่างเติมเพนตะโซเดียมไดเอทิลีนไตรแอมีนเพน-ตะแอซิด (Na<sub>5</sub>-DTPA) 0.25% โดยน้ำหนักเยื่อแห้ง และแมกนีเซียมซัลเฟต (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 0.15% โดย น้ำหนักเยื่อแห้ง เพื่อรักษาความมีเสถียรภาพของกรด เปอร์ออกซีแอซิดิก

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการขจัดลิกนินสามารถหาได้ จากการทดลอง โดยการทดสอบปัจจัยดังนี้ ปริมาณโลหะ ในเยื่อ (เยื่อคีเลชัน และเยื่อไม่คีเลชัน) ค่าความเป็นกรด-ด่าง (ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 2 4 6 และ 8) และ ปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก (ปริมาณกรดเปอร์ออกซี-แอซิดิก 0.5%, 1.5%, 2.5%, 3.5% และ 4.5% โดย น้ำหนักเยื่อแห้ง)

#### 5. การวิเคราะห์

1. เลขแคปปา ทดสอบตามมาตรฐานของ TAPPI (T236 cm - 85)
2. ปริมาณโลหะในเยื่อ ทดสอบตามมาตรฐานของ TAPPI (T266 cm - 94)
3. ปริมาณกรดเฮกเซนนูโรนิก (4-deoxy-4-hexenuronic acid) วิเคราะห์โดยวิธี Selective acid

hydrolysis (Tenkanen *et al.*, 1999)

4. ปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกและไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ วิเคราะห์โดยวิธีไทเทรต (Greenspan and MacKellar, 1948)

#### ผลทดลองและวิจารณ์

ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อปฏิบัติการขจัดลิกนินจาก เยื่อประกอบด้วย อุณหภูมิ, ปริมาณสารเคมี และเวลา ในการศึกษาตัวแปรของกระบวนการที่มีผลต่อการขจัด ลิกนินจากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก จึงพิจารณา ตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลกระทบต่ออัตราการขจัดลิกนินจากเยื่อ (ปริมาณโลหะในเยื่อ, ความเป็นกรด-ด่าง และปริมาณกรด เปอร์ออกซีแอซิดิก) เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาจลน-พลศาสตร์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

#### 1. ผลกระทบของปริมาณโลหะในเยื่อ

หลังการขจัดลิกนินจากเยื่อคีเลชันและเยื่อไม่คีเลชัน ด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก พบว่าเยื่อคีเลชัน มีอัตราการ ขจัดลิกนินได้ดีกว่าเยื่อไม่คีเลชันดัง Figure 1 ซึ่งเป็นผล เนื่องจากปริมาณโลหะภายในเยื่อ โดยปริมาณโลหะในเยื่อ เช่น เหล็ก แมงกานีส และทองแดง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้กรดเปอร์ออกซีแอซิดิกเกิดการสลายตัวดัง Figure 2 จึงทำให้ประสิทธิภาพในการขจัดลิกนินจากเยื่อด้วยกรด เปอร์ออกซีแอซิดิกลดลง และมีรายงานว่าในการขจัดลิกนิน จากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกควรทำการคีเลชันเยื่อ ก่อนการขจัดลิกนินด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก หรือเติม สารคีเลตลงในระหว่างการแยกลิกนินจากเยื่อด้วยกรด เปอร์ออกซีแอซิดิก สารคีเลตจะรวมตัวกับโลหะทรานซิชัน ปฏิกริยาระหว่างโลหะทรานซิชัน (M) ที่มีประจุ +n กับ

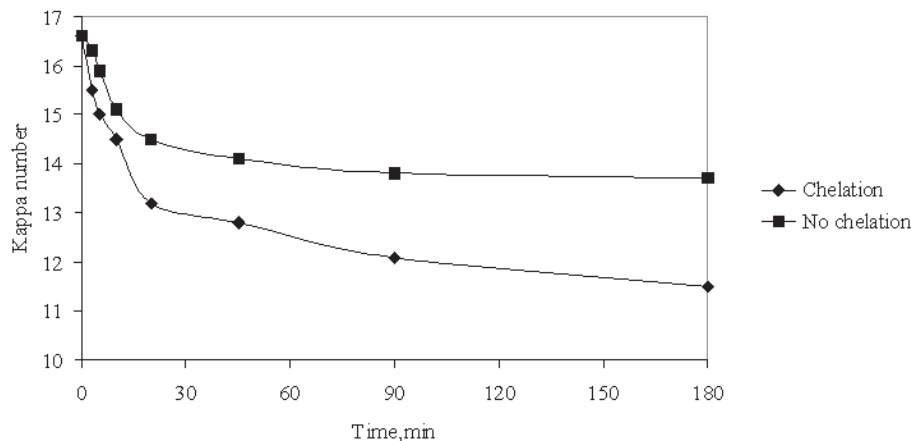


Figure 1. Effect of metal content on kappa number of the pulp. The initial kappa number was 16.6.

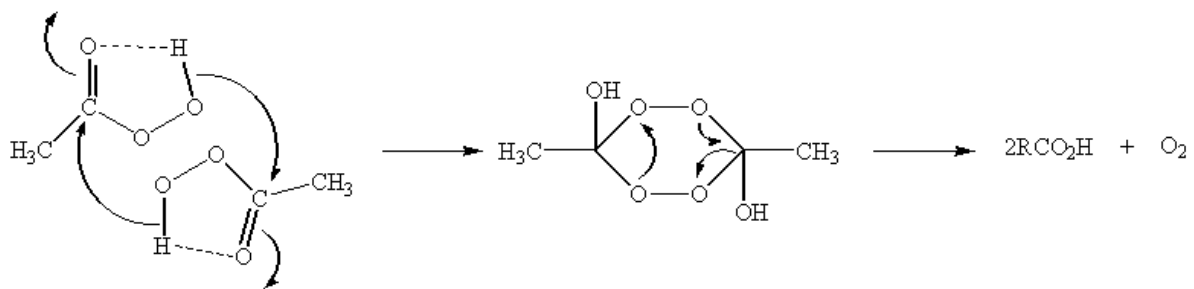
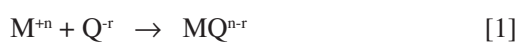


Figure 2. Decomposition of peroxyacetic acid.

สารคีเลต (Q) ที่มีประจุ -r เขียนได้เป็น (Swern, 1970)



2. ผลกระทบของความเป็นกรด-ด่าง

ผลกระทบของความเป็นกรด-ด่างที่มีต่อการขจัดลิกนินออกจากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกที่ระดับความเป็นกรด-ด่างต่างๆ พบว่า เมื่อความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้นจากสภาวะกรด (ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 2) ถึงสภาวะกรดเล็กน้อย (ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 6) อัตราการขจัดลิกนินก็เพิ่มขึ้น และเมื่อความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้นจนเป็นสภาวะด่าง (ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 8) อัตราการขจัดลิกนินจะลดลงดัง Figure 3 เนื่องจากกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก มีค่าการแตกตัว (pK<sub>a</sub>) เท่ากับ 8.2

ดังนั้นในสภาวะกรด กรดเปอร์ออกซีแอซิดิกจะมีลักษณะเป็นอิเล็กโตรไฟล์ สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบกลุ่มฟีนอลิก ซึ่งมีมากในโครงสร้างของลิกนิน ส่วนในสภาวะด่างกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกมีลักษณะเป็นนิวคลีโอไฟล์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบกลุ่มคาร์บอกซิลิกในโครงสร้างของลิกนิน ซึ่งทำให้ขจัดลิกนินได้น้อยกว่าในสภาวะกรด (Dahl et al., 1997)

การสลายตัวของกรดเฮกเซนนูโรนิกในการขจัดลิกนินด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกดัง Figure 4 มีผลต่อการลดลงของเลขแคปปา (Jaaskelainen and Popius-Levin, 2000b) โดยที่ความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้นจากสภาวะความเป็นกรดสูง (ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 2) ถึงสภาวะกรดเล็กน้อย (ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 6) อัตราการแตกสลายของกรดเฮกเซนนูโรนิกจะเพิ่มขึ้นดัง

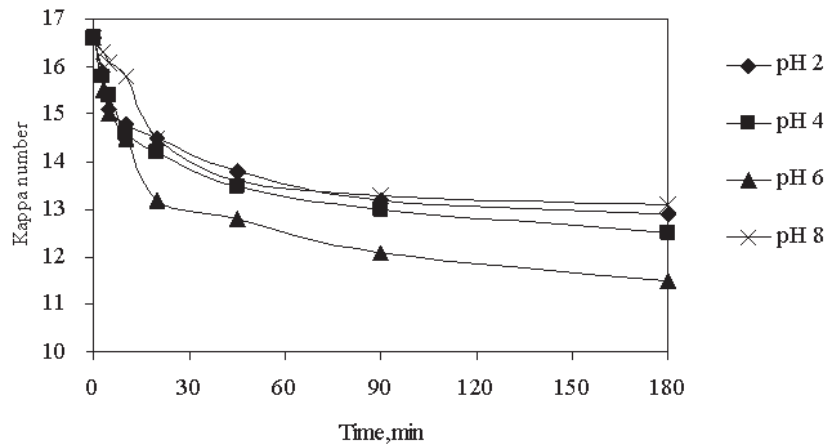


Figure 3. Effect of pH on kappa number of the pulp. The initial kappa number was 16.6.

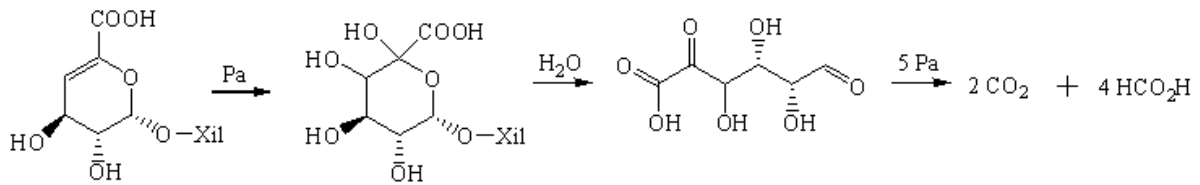


Figure 4. Hexenuronic acid decomposition with peroxyacetic acid.

Figure 5 และในการขจัดลิกนินด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก กรดเฮกเซนนูโรนิกจะสลายตัวมากที่สุดที่สภาวะกรดเล็กน้อย ค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 5 (Jaaskelainen and Popius-Levin, 2000 a)

ลิกนินจากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก เมื่อปริมาณ กรดเปอร์ออกซีแอซิดิกที่เพิ่มขึ้น อัตราการขจัดลิกนินจาก เยื่อและอัตราการสลายตัวของกรดเฮกเซนนูโรนิกจะเพิ่มขึ้น (Swern, 1970)

### 3. ผลกระทบของปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก

ผลของปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกที่มีต่อการ ขจัดลิกนินจากเยื่อด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกที่ปริมาณ กรดเปอร์ออกซีแอซิดิกต่างๆ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณกรด เปอร์ออกซีแอซิดิกขึ้นจะทำให้อัตราการขจัดลิกนินดัง Figure 6 และอัตราการสลายตัวของกรดเฮกเซนนูโรนิก จะเพิ่มขึ้นเพิ่มดัง Figure 7 มีรายงานว่า กรดเฮกเซน นูโรนิกในเยื่อสามารถสลายตัวได้ด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก ซึ่งการลดลงของปริมาณกรดเฮกเซนนูโรนิกมีผลต่อการ ลดลงของเลขแคปปา (Tenkanen *et al.*, 1999) และมี รายงานที่สอดคล้องกับผลการทดลองข้างต้นว่า การขจัด

### สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการแยกลิกนิน ด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก แสดงดังนี้

1. ความเป็นกรด-ด่าง เป็นปัจจัยที่สำคัญในการ แยกลิกนินด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิก โดยเมื่อความเป็น กรด-ด่างเพิ่มขึ้นจากสภาวะกรดสูงถึงสภาวะกรดเล็กน้อย (pH 2-6) จะทำให้อัตราการแยกลิกนินเพิ่มขึ้น
2. การตรึงโลหะในเยื่อก่อนการแยกลิกนินด้วยกรด เปอร์ออกซีแอซิดิก มีผลให้ประสิทธิภาพของการแยกลิกนิน ด้วยกรดเปอร์ออกซีแอซิดิกดีขึ้น

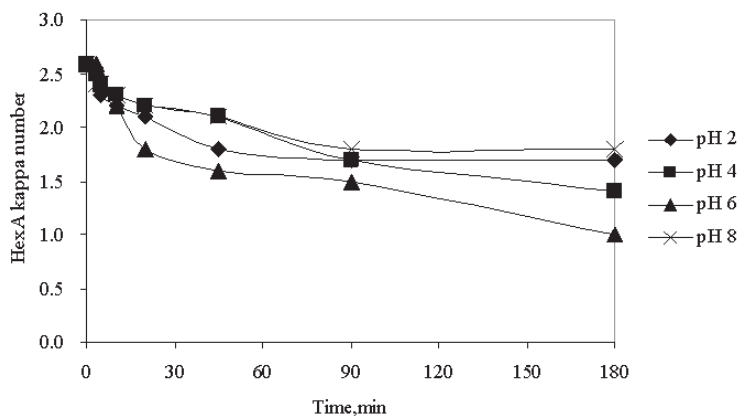


Figure 5. Effect of pH on HexA(hexenuronic acid) kappa number of the pulp. The initial HexA kappa number was 2.6.

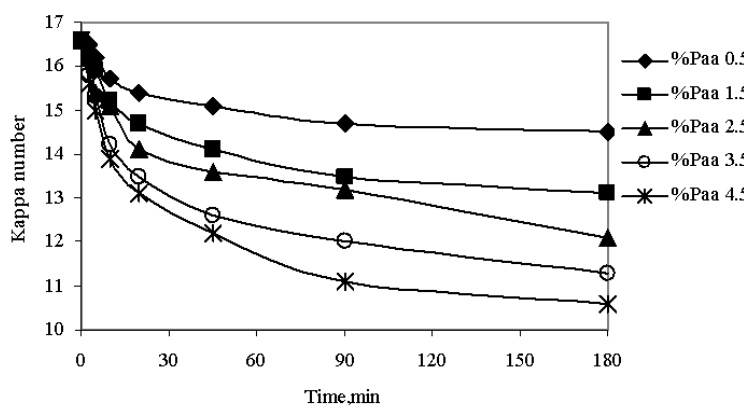


Figure 6. Effect of peroxyacetic acid (Paa) on kappa number of the pulp. The initial kappa number was 16.6.

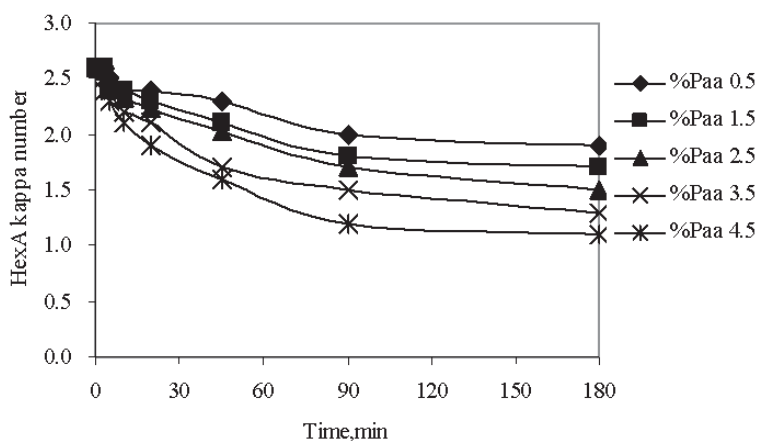


Figure 7. Effect of peroxyacetic acid (Paa) on HexA(Hexenuronic acid) kappa number of the pulp. The initial HexA kappa number was 2.6.

3. ปริมาณกรดเปอร์ออกซีแอซิดที่เพิ่มขึ้นมีผล  
ทำให้อัตราการแยกลิกนินเพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

Dahl, O., Niinimäki, J., Tirri, T., Jaaskelainen, A.-S. and Kuopanportti, H. 1997. Bleaching softwood kraft pulp: the role of certain common chemical elements in the peracetic acid stage. Pulping Conference, San Francisco, October. 1997: 1061-1067.

Greenspan, F.P. and MacKellar, D.G. 1948. Analysis of aliphatic per acid., Anal. Chem., 20: 1061-1063.

Jaaskelainen, A.-S. and Poppius-Levin, K. 1999. Screening of Process Parameters Affecting the Kinetics of Pine Kraft Pulp Delignification with Peroxyacetic Acid, J. of Pulp and Paper Science, 25(2): 37-41.

Jaaskelainen, A.-S. and Poppius-Levin, K. 2000 a. Mass transfer on peroxyacetic acid bleaching of kraft pulp., TAPPI J., 84(8): 45.

Jaaskelainen, A.-S. and Poppius-Levin, K. 2000 b. Carbohydrate reactions in peroxyacetic acid bleaching., J. of Wood Chemistry and technology., 20(1): 43-59.

Leopold, B. 1961. Chemical Composition and Physical Properties of Wood Fibers., Tappi J., 44(2): 230-240.

Polcin, J. and Rapson, W.H. 1971. Oxidative-Reductive Bleaching., Pulp Paper Mag. Can., 72(3): 80-91.

Swern, D. 1970. Organic peroxy acids - preparation, properties and structure, In: Organic Peroxides, John Wiley & Sons Inc., New York.

Tenkanen, M., Gellerstedt, G., Luorinen, T., Telemann, A., Perttala, M. and Li, J. 1999. Determination of Hexenuronic Acid in Softwood Kraft Pulps by Three., J. of Pulp and Paper Science, 25(9): 306-310.