



## تولید انرژی و سوخت های زیستی از زیست توده های لیگنوسلولزی

ایمان اکبرپور<sup>1\*</sup>، سمانه امانی<sup>2</sup>

1- استادیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.  
2- دانشجوی دکتری مهندسی صنایع چوب و فرآورده های سلولزی، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.  
\* گرگان، ۴۹۱۳۸۱۵۷۳۹، [inakbarpour@gau.ac.ir](mailto:inakbarpour@gau.ac.ir)

### چکیده

پالایشگاه زیستی به عنوان یکی از روش های فرآوری مواد صنعتی و استفاده موثر از فرآورده های تجدیدپذیر به خوبی شناخته شده و تقریباً در اغلب کشورها به شکل کاربردی در آمده است. فناوری پالایشگاه زیستی منابع جنگلی، این قابلیت را دارد که در برقراری ارتباط بین جامعه، محیط زیست و صنعت (چوب و جنگل) نقش مهمی را ایفا کند. در مقیاس جهانی، صنعت خمیر و کاغذ موجب تولید مقادیر قابل توجهی پساب، پسماند جامد و گازی شده و منشا این ضایعات عمدتاً از بخش های خمیرسازی، فرآیند مرکب زدایی و تصفیه پساب می باشند. سیستم های پالایشگاه زیستی می توانند یک روش کلیدی و مهم برای آینده زیستی ما باشند و به واسطه جایگزینی سوخت های فسیلی، موجب تأمین انرژی پاک، تجدیدپذیر و انرژی خالص کربن (بدون تولید دی اکسید کربن و انتشار آن در اتمسفر) خواهند شد. زیست توده جامد در پسماندهای چوبی و همچنین زیست توده های لیکور سیاه خمیرسازی را می توان از طریق فرآیندهای حرارتی به گاز سنتزی عمدتاً شامل CO و H<sub>2</sub> همراه با مقادیر کمی از گازهای متان، CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O تبدیل نمود. همچنین، با استفاده از روش های مکانیکی- حرارتی از قبیل گازسازی زیست توده، گازسازی لیکور سیاه، پیرولیز یا مایع سازی و کربونیزه کردن زیست توده می توان گاز سنتزی را به الکتریسیته و یا سوخت های مایع و مواد شیمیایی تبدیل کرد. پالایشگاه های زیستی در کارخانه های خمیر و کاغذسازی با توجه به عملکرد مناسب آنها در جمع آوری و فرآوری زیست توده و تولید انرژی از آنها، فناوری های بسیار خوبی محسوب می شوند. استفاده از غلظت زیاد قند در تخمیر برای تولید مقادیر زیاد اتانول می تواند یکی از پیشرفت های بالقوه برای افزایش کارایی یک کارخانه سوخت زیستی زیست اتانول باشد.

کلیدواژه ها: صنایع کاغذسازی، پالایشگاه زیستی، زیست توده لیگنوسلولزی، انرژی زیستی، سوخت های زیستی.

## The possibility of producing energy and biofuels from lignocellulosic biomass

Iman Akbarpour<sup>1\*</sup>, Samaneh Amani<sup>2</sup>

1- Assistant Prof., Dept. of Paper Science and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran.

2- Ph.D student of Wood and Cellulosic Products Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran.

\*Corresponding author: Gorgan, 4913815739, [inakbarpour@gau.ac.ir](mailto:inakbarpour@gau.ac.ir)

Received: 16 October 2024 Accepted: 04 March 2025

### Abstract

Biorefinery, recognized as a significant approach to the processing of industrial materials and the efficient utilization of renewable resources, is widely acknowledged and has been implemented in practice in almost every nation. The biorefinery technology utilizing forest resources holds significant promise in fostering connections among society, the environment, and the wood and forest industries. The pulp and paper industry, on a worldwide level, has resulted in the generation of considerable quantities of wastewater, solid waste, and gaseous emissions. The primary sources of these wastes are predominantly found within the pulping, deinking, and wastewater treatment processes. Biorefining systems represent a crucial and significant approach for advancing our biological future. By substituting fossil fuels, these systems will deliver clean, renewable energy along with pure carbon energy, effectively eliminating the production and atmospheric release of carbon dioxide. The solid biomass derived from wood waste, in addition to the biomass present in pulping black liquor, can be converted into synthetic gas, primarily consisting of carbon monoxide and hydrogen, along

with trace quantities of methane, carbon dioxide, and water vapor via thermal processes. Moreover, this synthetic gas can be further processed into electricity or transformed into liquid fuels and chemicals through various mechanical-thermal methods, such as biomass gasification, black liquor gasification, pyrolysis, or biomass liquefaction and carbonization. The integration of biorefinery processes within pulp and paper mills is highly advantageous due to their natural capability to efficiently gather and convert biomass into energy. One potential enhancement to boost the efficiency of a bioethanol production facility is the application of a high concentration of sugar for fermentation, which can lead to the generation of substantial quantities of ethanol.

**Keywords:** Paper mills, Biorefinery, Lignocellulosic biomass, Bioenergy, Biofuels.

## 1- مقدمه

کارخانه‌های کاغذسازی و مقواسازی، از بزرگ‌ترین صنایع برای برطرف کردن نیازهای ارتباطی بشری هستند. از گذشته تا به امروز، کاغذ، یکی از ابزارهای مهم بشری برای انتقال تفکرات و اندیشه آدمی بوده است. صنعت خمیر کاغذ و کاغذسازی در مقیاس جهانی موجب تولید مقادیر قابل توجهی از پساب، ضایعات جامد و ضایعات گازی<sup>1</sup> می‌شوند. در صنایع خمیر و کاغذ، فرآیندهای مختلفی منجر به تشکیل ضایعات جامد و لجن<sup>2</sup> می‌شوند [1]. یکی از معضلات اصلی در تصفیه پساب کاغذسازی، تولید مقدار بسیار زیاد فاضلاب و لجن است [2]. آلاینده‌های اصلی پساب صنایع مقواسازی و کاغذسازی شامل رسوبات، ضایعات جامد، آلدئیدهای آلی قابل جذب (AOX)، ترکیبات آلی کلرید، COD (اکسیژن‌خواهی شیمیایی پساب)، BOD (اکسیژن‌خواهی زیستی پساب)، رنگ و غیره می‌باشد [3]. ضایعات جامد در صنایع خمیر و کاغذ عمدتاً از بخش‌های خمیرسازی، مرکب‌زدایی کاغذ باطله و تصفیه پساب منشا می‌گیرند. مقدار و ترکیب ضایعات جامد بستگی به نوع کاغذ تولیدی، مواد اولیه مصرفی، تکنیک‌های فرآیندی به‌کار گرفته شده و ویژگی‌های کاغذ موردنظر دارد. [2]. لجن واحد خمیرسازی شیمیایی و نیمه‌شیمیایی مقدار بیشتری ترکیبات سولفور دارد که از مواد شیمیایی فرآیندی (Na<sub>2</sub>S یا H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> و یون بی‌سولفیت HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) به‌ویژه در خمیرسازی شیمیایی منشاء می‌گیرد. لجن واحد خمیرسازی در واحدهای رنگ‌بری ممکن است شامل مقادیر زیادی از ترکیبات آلی کلرینه شده باشد که از عوامل رنگ‌بری (Cl<sub>2</sub>، ClO<sub>2</sub> یا NaOCl) منشا می‌گیرند [4-5]. پالایشگاه زیستی به‌عنوان یکی از روش‌های فرآوری ماده صنعتی و استفاده موثر از فرآورده‌های تجدیدپذیر به‌خوبی شناخته شده و تقریباً در سراسر جهان و در اغلب کشورها توسعه یافته و همچنین در کشورهای نوپا به صورت کاربردی در آمده است. بیواتانول به‌عنوان یکی از ترکیبات تولید شده در پالایشگاه زیستی، جایگزین بالقوه برای سوخت‌های حمل و نقل مشتق از نفت بوده و دارای مزایای زیادی همانند عدد اکتان زیاد، عدد ستان کم و گرمای زیاد تبخیر است. مواد اولیه زیستی مورد استفاده در تولید بیواتانول را می‌توان به سه دسته کلی طبقه‌بندی کرد: (1) مواد لیگنوسلولزی مانند زیست‌توده‌های چوبی، گیاهان علفی چند ساله و ضایعات مختلف. (2) محصولات غنی از نشاسته مانند ذرت و سورگوم. و (3) محصولات غنی از ساکاروز مانند نیشکر و چغندر. در سال 2016، تولید جهانی بیواتانول به 26/6 میلیارد گالن رسیده است. کشورهای برزیل و ایالات متحده آمریکا بزرگ‌ترین تولیدکنندگان بیواتانول در جهان هستند و در مجموع 85 درصد از تولید بیواتانول جهان را تشکیل

می‌دهند [5-6]. عوامل بازدارنده در تولید بیواتانول می‌تواند توسط بسیاری از اجزای مختلف ایجاد شود، که به‌طور طبیعی در مواد لیگنوسلولزی وجود دارند یا در طی فرآیند تخمیر و / یا پیش تیمار تولید می‌شوند. راهبردهای زیادی برای برطرف کردن عوامل بازدارنده بسته به منبع بازدارنده وجود دارند. اگر بازدارنده‌ها به‌طور طبیعی در سوبسترا ایجاد می‌شوند، تکنیک‌های سم‌زدایی، تخمیر نیمه پیوسته و تثبیت سلول ممکن است روش‌های مناسبی باشد. در ضمن، اگر بازدارنده‌ها در طول تخمیر یا پیش تیمار تشکیل شوند؛ سم‌زدایی با استفاده از تقطیر با بخار آب یا تبخیر خلاء، استفاده از برخی مواد مانند آنزیم لاکاز، کربن فعال زئولیت‌ها و رزین‌های تبادل یون می‌تواند جزو اقدامات مناسب و تاثیرگذار باشد. بنابراین، انتخاب روش صحیح سم‌زدایی از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد [7-8].

## 2- پالایشگاه زیستی<sup>3</sup> در صنایع سلولزی

فناوری پالایشگاه زیستی منابع جنگلی با توجه به انتشار کمتر مواد آلاینده، راه‌کار مطمئن برای توسعه صنعت جنگل‌سازگار محیط زیست محسوب می‌شود. یک مولفه مهم و کلیدی در مفهوم پالایشگاه زیستی منابع جنگلی توسعه جنگلداری پایدار<sup>4</sup> است. در فرآیند پالایشگاه زیستی منابع جنگلی، از فناوری‌های پیشرفته برای تبدیل زیست‌توده چوبی به برق و سایر فرآورده‌های باارزش استفاده می‌شود و مدیریت پایدار اراضی جنگلی را می‌توان از این طریق تأمین کرد [9-10]. پالایشگاه زیستی پالایشگاهی است که زیست‌توده را به انرژی و سایر محصولات جانبی (مانند مواد شیمیایی) تبدیل می‌کند. آژانس بین‌المللی انرژی واژه پالایش زیستی را به‌عنوان " فرآوری پایدار زیست‌توده به یک دامنه از محصولات برپایه محصولات زیستی (مواد غذایی، غذا، مواد شیمیایی، مواد معدنی) و انرژی زیستی (سوخت‌های زیستی، نیرو و یا گرما)" تعریف می‌کند. پالایشگاه‌های زیستی می‌توانند مواد شیمیایی متعددی را با توجه به تجزیه مواد خام اولیه (زیست‌توده) به چندین واسطه (کربوهیدرات، پروتئین و تری‌گلیسیرید) فراهم کنند که در ادامه می‌توانند به محصولات با ارزش افزوده بیشتر تبدیل شوند [3]. در حال حاضر فناوری‌های پالایشگاه زیستی در مرحله توسعه و پیشرفت هستند و معمولاً به صورت فرآیندهای شیمیایی- گرمایی و زیست شیمیایی شناسایی می‌شوند. در فرآیندهای زیست شیمیایی از بخار، اسید رقیق، اسید غلیظ و یا هیدرولیز آنزیمی برای تبدیل همی سلولز و سلولز زیست توده به گلوکز و پنتوزان‌های ساده‌تر استفاده می‌شود. در فرآیندهای شیمیایی- گرمایی برای تولید گاز سنتزی با مقدار هیدروژن زیاد (مخلوط گاز سنتزی) از سیستم گازسازی

<sup>3</sup> Emerging biorefinery process options

<sup>4</sup> Sustainable forestry

<sup>1</sup> Waste gases

<sup>2</sup> Sludge

استفاده می‌شوند. فرآیندهایی که معمولاً در تخمیر زیست‌توده لیگنوسلولوزی هیدرولیز شده به کار می‌روند هیدرولیز و تخمیر همزمان (SSF) و هیدرولیز و تخمیر جداگانه (SHF) هستند. سازگاری میکروارگانیسم‌ها در مهار هیدرولیزها به‌عنوان یک جایگزین یا بهبود سم‌زدایی پیشنهاد شده است. این سازگاری می‌تواند باعث افزایش نرخ تخمیر و عملکرد تولید اتانول از محیط بازدارنده شود و در این زمینه، پیشرفت‌های قابل‌ملاحظه‌ای گزارش شده است. براساس گزارش منتشر شده، ممکن است از سازگاری برای بهبود مصرف همزمان قندهای مختلف استفاده شود. به عنوان مثال، چندین گونه از گونه مخمر ساکارومایسس سروویزه قادر به استفاده از گالاکتوز در حضور گلوکز نیستند. با این حال، سویه سازگار ممکن است قادر به استفاده همزمان از گلوکز و گالاکتوز در حضور اسید استیک باشد. بهترین روش برای سازگاری ارگانیسم‌های تخمیر احتمالاً فرآیند تخمیر پیوسته است. این فرآیند به‌طور طبیعی میکروارگانیسم‌ها را با بازدارنده‌ها تطبیق می‌دهد، علاوه بر این مزایای دیگری مانند بازده اتانول بیشتر، هزینه و مدت زمان کاری کمتر برای تمیزسازی و پر کردن را نیز در اختیار قرار می‌دهد [17]. فرآیندهای مختلف پیش‌تیمار به دلیل ساختار پیچیده و ماهیت سخت زیست‌توده لیگنوسلولوزی، یک مرحله ضروری در فرآوری این مواد است. اگر تولید سوخت‌های زیستی مدنظر باشد، پیش‌تیمار در بهبود دست‌یابی به سلولز و همی‌سلولزها معطوف شده که منجر به افزایش عملکرد مراحل بعدی فرآوری مانند قندسازی می‌شود. در نتیجه پیش‌تیمار، ساختارهای پیچیده لیگنوسلولوزی را به اجزای ساده (سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین) تبدیل می‌کند که عموماً موجب حذف لیگنین، حفظ همی‌سلولزها، کاهش تبلور سلولز و افزایش تخلخل مواد می‌شود [18-19]. استفاده از غلظت زیاد قند برای تخمیر برای تولید مقادیر زیاد اتانول می‌تواند یکی از پیشرفت‌های بالقوه برای افزایش کارایی یک کارخانه سوخت زیستی زیست اتانول باشد. با این حال، از بین رفتن قابلیت زنده‌مانی مخمر یک مشکل اساسی در تخمیر با استفاده از غلظت‌های زیاد قند است [20-21].

#### 4- اهمیت مواد اولیه در پالایش زیستی و تولید انرژی‌های زیستی

در حال حاضر برخی از واحدهای صنعتی امروزی در ساخت خمیر و کاغذ، پالایش‌های زیستی محصولات اولیه جنگلی را به کار گرفته‌اند. فرآورده‌های جانبی حاصل از فرآیند خمیر کاغذسازی در بویلرها برای تولید گرما و برق استفاده می‌شود و در برخی موارد علاوه بر فرآورده‌های کاغذی، فرآورده‌های قابل فروش مانند کروزن، روغن تال و مشتقات سلولزی<sup>1</sup> نیز تولید می‌شوند. در پالایش زیستی بهینه‌سازی شده<sup>2</sup> در مورد محصولات جنگلی، استفاده از فن‌آوری‌های پیشرفته امکان تبدیل بخش عمده ماده اولیه چوبی به محصولات با ارزش‌تر مانند مواد شیمیایی و سوخت‌های با فروش بیشتر مانند اتانول و هیدروژن را در بازار میسر می‌سازد. فرآورده‌های تولید شده در پالایش زیستی عمدتاً تابع مواد اولیه موجود خواهند بود. ویژگی‌های ماده اولیه مانند هزینه، مکان، ترکیب، مقدار رطوبت و قابلیت دسترسی به آنها تعیین‌کننده گزینه‌های فنی مناسب خواهد بود. هزینه‌های ماده اولیه می‌تواند بیانگر بخش زیادی از هزینه‌های عملیاتی واحد صنعتی باشد. یکی از روش‌های مناسب، قرار گرفتن سیستم پالایشگاه زیستی در کنار ماده اولیه است تا هزینه‌های نقل و انتقال را

تدریجی (ملازم) و یا متوسط و یا سیستم پیرولیز با درجه حرارت‌های بیشتر استفاده می‌شود که این محصول می‌تواند برای تولید برق مورد استفاده قرار گرفته و یا این که در اثر تجزیه به سوخت‌های زیستی مایع تبدیل شود. [5]. از مهم‌ترین مزایای پالایشگاه زیستی، بازده زیاد تجزیه مواد سمی و امکان تبدیل مواد زائد باقیمانده به مواد با ارزش تجاری است [11]. گزینه‌های مختلف فرآیندی استفاده از فناوری پالایشگاه زیستی عبارتند از پیش‌استخراج همی‌سلولز، گازسازی لیکور سیاه، جداسازی لیگنین از لیکور سیاه و استخراج روغن تال [6 و 12].

#### 3- افزایش کارایی کارخانه‌های پالایشگاه زیستی

مواد لیگنوسلولوزی حاوی قندهای پلیمریزه شده به سلولز و همی‌سلولزها هستند که با هیدرولیز این مواد می‌توان آن‌ها را آزاد کرد و در ادامه توسط میکروارگانیسم‌ها مانند ساکارومایسس سروویزه به اتانول تخمیر کرد. اتانول به‌عنوان سوخت مایع سازگار با محیط زیست محسوب شده و از مواد لیگنوسلولوزی مشتق می‌شود. اما، تخمیر سریع و کارآمد هیدرولیزها محدود است، زیرا علاوه بر قندهای منومر، طیف‌های وسیعی از ترکیبات سمی طی پیش‌تصفیه بخار و هیدرولیز مواد لیگنوسلولوزی تولید می‌شود [13]. به‌طور کلی تولید اتانول از مواد نشاسته‌ای یک فرآیند دو مرحله‌ای است، مرحله اول فرآیند قندسازی است که طی آن نشاسته به کمک آنزیم یا اسید به قندهای ساده‌تر مانند گلوکز تبدیل می‌شود. در مرحله دوم (فرآیند تخمیر)، قندهای حاصل از مرحله اول توسط میکروارگانیسم‌های مناسب به اتانول تبدیل می‌شوند [14]. یکی از مهم‌ترین مباحث مربوط به تولید زیست اتانول از مواد مختلف مانند نشاسته، مواد لیگنوسلولوزی و سایر مواد پلی‌ساکارییدی، تشکیل ترکیبات بازدارنده رشد میکروارگانیسم‌ها مانند کربوکسیلیک اسیدها، فوران‌ها، ترکیبات فنلی و هیدروکسی‌متیل‌فورفورال در مرحله هیدرولیز به‌ویژه در زمان هیدرولیز اسیدی است. در زمان هیدرولیز، ترکیبات پلی‌ساکارییدی شامل نشاسته، سلولز و همی‌سلولزها در ابتدا به قندهای ساده 5 و 6 کربنه تبدیل می‌شوند و سپس این ترکیبات به سایر شکل‌ها مانند فورفورال و هیدروکسی‌متیل‌فورفورال تبدیل می‌شوند که برای میکروارگانیسم‌های تخمیر به‌ویژه مخمرها سمی و مضر هستند. تشکیل این ترکیبات در محیط کشت، مانع رشد و متابولیسم میکروارگانیسم‌ها شده و در نتیجه، میزان اتانول تولیدی توسط میکروارگانیسم‌های تخمیرکننده کاهش می‌یابد [15].

نقطه ضعف اصلی سویه‌های بومی مخمر ساکارومایسس سروویزه و باکتری زایموموناس موبیلیس، عدم توانایی آن‌ها در استفاده از زایلوز، قند اصلی C5 حاصل از همی‌سلولزهای مواد لیگنوسلولوزی است. سایر میکروارگانیسم‌های شناخته‌شده برای تخمیر زایلوز به اتانول، مانند باکتری‌های روده‌ای و مخمرهای *Pichia stipitis*، *Candida shehatae* و *Pachysolen tannophilus* با بازده اتانول کم و تمایل آن‌ها به جذب مجدد اتانول تولیدی شناخته می‌شوند. به‌منظور غلبه بر این اشکال، گونه‌های ژنتیکی اصلاح‌شده از گونه‌های ساکارومایسس سروویزه که قادر به تخمیر هگزوزها و پنتوزها هستند، تولید و کشت شده‌اند [16]. بنابراین میکروارگانیسم‌های اصلاح‌شده یا مهندسی‌شده ژنتیکی برای دست‌یابی به مصرف کامل قندها در زیست‌توده هیدرولیز شده و مزایای تولید بهتری

<sup>2</sup>. Optimized forest biorefinery

<sup>1</sup>. Cellulose derivatives

شده است زیرا درجه حرارت نقطه تخریب (اختلاف کمترین درجه حرارت بین منحنی‌ها که نشانگر میزان نیاز به گرما و منابع فرآیندی می‌باشد) در واحد تولید اتانول ( $89^{\circ}\text{C}$ ) بیشتر از درجه حرارت واحد تولید خمیر کاغذ حل‌شونده ( $53/7^{\circ}\text{C}$ ) است. حداقل انرژی موردنیاز در محل ادغام شده حدود  $22 \text{ GJ/adt}$  است. با کاهش ظرفیت تولید بخار کارخانه از  $30/24 \text{ GJ/adt}$  به  $27/57$ ، همچنان  $5/57 \text{ GJ/adt}$  بخار اضافی وجود دارد اما برای دستیابی به حداکثر صرفه‌جویی در بخار مصرفی، استفاده از روش یکپارچه و کامل لازم و ضروری است [22-23].

#### 6- گازسازی از لیکور سیاه<sup>4</sup>

در صنعت خمیر و کاغذ تقریباً نیمی از ماده اولیه چوبی مصرفی در فرآیند خمیر کاغذسازی به لیکور با ویسکوز زیاد تحت عنوان لیکور سیاه تبدیل می‌شود. این ترکیب به‌طور معمول سوزانده می‌شود تا مواد شیمیایی پخت بازیابی شوند و بخار و برق موردنیاز کارخانه تامین شود [24]. لیکور سیاه دارای یک سری ویژگی‌های منحصر به فرد است که برای گازسازی مناسب می‌باشد. این ویژگی‌ها عبارتند از:

- این ترکیب محلول است و به آسانی به سیستم گازی کننده تحت فشار پمپاژ می‌شود.
- شکل محلول این ترکیب اتمی شدن آن را به‌صورت قطرات کوچک آسان می‌سازد.
- این ترکیب به‌دلیل مقدار پتاسیم و سدیم زیاد در محیط واکنش بسیار واکنش‌پذیر است.

این ویژگی‌ها گازسازی لیکور سیاه را نسبت به سایر مواد اولیه زیست‌توده آسان‌تر و سریع‌تر می‌کند. گازسازی لیکور سیاه (BLG) باید یک بخش پیوسته و یکپارچه با سیستم پالایشگاه زیستی پیوسته فرآورده‌های جنگلی (IFBR)<sup>5</sup> باشد زیرا گرمای فرآیندی حاصل از آن می‌تواند در عملیات واحد تبدیل قند و گاز سنتزی هم به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی به‌ویژه نفت در کوره آهک مورد استفاده قرار گیرد. گاز سنتزی حاصل از فرآیند گازسازی می‌تواند به‌عنوان ماده اولیه برای تولید مایعات حمل و نقل مانند هیدروکربن‌های مایع Fisher-Tropsch، متانول و مخلوط الکل‌های با درجه بالا (الکل‌های عالی) استفاده شود. برای اجرای سیستم BLG نیاز کلیدی و مهم این است که ضمن بازیابی مواد شیمیایی بخش خمیر کاغذسازی، قابلیت اعتماد (اطمینان) و کارایی این فن‌آوری نیز در مقیاس تجاری به اثبات برسد. طی سالیان متمادی پیشرفت‌های خوبی در زمینه فن‌آوری گازسازی برای بازیابی موثر پسماندهای زیستی<sup>6</sup> در کارخانه‌های تولید خمیر کاغذ شیمیایی انجام شده است [9 و 25]. سیستم‌های گازسازی تحت فشار و یا اتمسفریک دو فن‌آوری اصلی هستند که امروزه در مرحله توسعه و پیشرفت بوده و به‌ترتیب توسط شرکت‌های Chemrec AB و Thermochem Recovery International (TRI) در مرحله تجاری شدن می‌باشند. سیستم BLG روش خوبی را برای تولید برق و بازیابی مواد شیمیایی لیکور سیاه خمیر کاغذسازی معرفی می‌کند. در این سیستم تبدیل کربن تثبیت شده به یک مخلوط گازی قابل احتراق با استفاده از گازهای حاوی اکسیژن مانند اکسیژن،

کاهش و یا حذف نماید. اگر ماده اولیه مربوط به یکی از جریان ضایعات فرآیندهای موجود باشد، هزینه‌های دورریز یا تیمار انجام شده می‌تواند به تعادل برسد و در نتیجه هزینه ماده اولیه نزدیک به صفر خواهد شد. حدود نیمی از وزن ماده آلی ورودی به کارخانه کرافت سوزانده می‌شود. هدف عمده برنامه‌های کارایی انرژی واحد صنعتی دستیابی به انرژی مفیدتر از مقدار وزن ماده آلی است. برای افزایش میزان تولید برق در توربین‌های بخار<sup>1</sup>، مقادیر درجه حرارت و فشار بویلر در طول زمان افزایش می‌یابند. اما همگام‌سازی سنتی تولید نشانگر حداکثر میزان سودمندی این مواد اولیه نیست اما تقریباً حداقل سودمندی و بهره‌وری را نشان می‌دهد. اغلب کارخانه‌های کرافت علاوه بر بویلر بازیابی از بویلر ضایعات چوب نیز استفاده می‌کنند. این کارخانه‌ها برای انجام این فرآیندها اغلب به بخار بیشتری نیاز دارند لذا برای حذف هرگونه سوخت فسیلی مورد استفاده جهت تولید بخار و تجزیه مواد اولیه، فرصت قابل توجهی برای بهبود کارایی انرژی فرآیندی در ایجاد فرصت‌های پالایشگاه زیستی وجود دارد [21].

#### 5- تولید انرژی از ضایعات کارخانه تولید خمیر حل‌شونده

در سال‌های اخیر در کشور کانادا در زمینه ارزیابی ادغام و یکپارچه‌سازی سیستم پالایشگاه زیستی بر پایه همی‌سلولز به صورت یک کارخانه تولید خمیر کاغذ حل‌شونده با تولید  $500 \text{ t/d}$  یک بررسی مطالعاتی انجام شده است [22]. در کارخانه تولید خمیر کاغذ حل‌شونده، مقدار همی‌سلولز استخراج شده در مرحله پیش هیدرولیز متناسب با روش هیدرولیز بخار، آب داغ، مقدار و نوع چوب مصرفی تغییر می‌کند. در این بررسی مقدار معمول حدود  $30$  درصد همی‌سلولز استخراج شده از خرده‌چوب‌ها استفاده شد و کارخانه نیز  $700 \text{ t/d}$  ترکیبات هیدرولیز شده از همی‌سلولز را تولید کرده است. برای افزایش میزان کشتش‌پذیری اقتصادی، یک مجموعه متشکل از کارخانه‌های متعدد می‌تواند توسعه یابد [23]. یک کارخانه خمیر کاغذسازی و یا یک واحد تولید مواد شیمیایی به عنوان مرکز خوشه در نظر گرفته خواهد شد یعنی جایی که پیش ترکیبات حاصل از هیدرولیز همی‌سلولز از کارخانه‌های متعدد جمع‌آوری می‌شود و به سایر فرآورده‌ها (فورفورال و اتانول) تبدیل می‌شود. در یک مورد مطالعه در دست بررسی، کارخانه تولید خمیر کاغذ حل‌شونده به‌عنوان مرکز این خوشه در نظر گرفته شده است یعنی جایی که  $7000 \text{ t/d}$  پیش‌ترکیبات هیدرولیز شده همی‌سلولز جمع‌آوری شده و به اتانول تبدیل می‌شود. مصرف بخار در کارخانه تولید خمیر کاغذ حل‌شونده و واحد تولید اتانول قبل از بهینه‌سازی انرژی به ترتیب  $30/24$  و  $5/184 \text{ GJ/adt}$  گزارش شدند (مقادیر انرژی براساس میزان تولید کارخانه خمیر کاغذ حل‌شونده می‌باشد). استفاده از آنالیز تخریب منجر به حداکثر صرفه‌جویی  $30$  درصد در مصرف فعلی بخار در کارخانه تولید خمیر کاغذ حل‌شونده و  $43$  درصد برای واحد تولید اتانول می‌شود. نتایج آنالیز پروفیل‌های حرارتی (منحنی کامپوزیت عالی) در محل ادغام شده نشان می‌دهد که می‌توان  $2/11 \text{ GJ/adt}$  از گرمای هدررفت<sup>2</sup> را از واحد تولید اتانول (واحدهای تغلیظ کننده برج‌های تقطیر<sup>3</sup>) بازیابی کرد و این گرما می‌تواند به کارخانه خمیر کاغذ حل‌شونده منتقل شود. مطابق با گزارش‌های تحقیقات به‌عمل آمده، این مسئله امکان‌پذیر گزارش

<sup>4</sup> Black liquor gasification

<sup>5</sup> Integrated forest biorefinery

<sup>6</sup> Biobased residues

<sup>1</sup> Steam turbines

<sup>2</sup> Waste heat

<sup>3</sup> Condensers of the distillation towers

سیستم پالایشگاه زیستی بر پایه همی سلولز به صورت یک کارخانه تولید خمیر کاغذ حل شونده با تولید 500t/d یک بررسی مطالعاتی در کانادا انجام شده است. مقدار همی سلولز استخراج شده در مرحله پیش هیدرولیز در یک کارخانه تولید خمیر کاغذ حل شونده متناسب با روش هیدرولیز بخار، آب داغ، مقدار و نوع چوب مصرفی تغییر می یابد. در این بررسی، مقدار معمول حدود 30 درصد همی سلولز استخراج شده از خرده چوبها استفاده شد و کارخانه نیز 700 t/d ترکیبات هیدرولیز شده از همی سلولز را تولید کرده است. پیش ترکیبات هیدرولیز شده همی سلولز از کارخانه های متعدد را می توان جمع آوری کرد و به سایر فرآورده ها (فورفورال و اتانول) تبدیل کرد. در یک مورد مطالعه در دست بررسی، کارخانه تولید خمیر کاغذ حل شونده به عنوان مرکز این خوشه در نظر گرفته شده است یعنی جایی که 7000 t/d پیش ترکیبات هیدرولیز شده همی سلولز جمع آوری شده و به اتانول تبدیل می شود [22]. مصرف بخار در کارخانه تولید خمیر کاغذ حل شونده و واحد تولید اتانول قبل از بهینه سازی انرژی به ترتیب 30/24 و 5/184 GJ/adt گزارش شده است (مقادیر انرژی براساس میزان تولید کارخانه خمیر کاغذ حل شونده می باشد). استفاده از آنالیز تخریب منجر به حداکثر صرفه جویی 30 درصد در میزان بخار مصرفی تولید کارخانه خمیر کاغذ حل شونده و 43 درصد برای واحد تولید اتانول می شود [29].

#### 8- نتیجه گیری

صنایع زیست پایه مانند صنایع خمیر و کاغذ پتانسیل بزرگی را برای تبدیل هوشمندانه زیست توده و استفاده از فناوری پالایش زیستی برای مدیریت ضایعات تولیدی مختلف دارند. این صنعت به مقدار زیاد از منابع تجدیدپذیر و تجدیدنپذیر استفاده می کند و آلودگی های زیادی را نیز به طبیعت وارد می کند. صنایع خمیر و کاغذ به عنوان یکی از صنایع راهبردی در راستای تأمین نیازهای اجتماعی، اقتصادی، فرهنگی بشر، یک بستر جذاب برای گسترش مفهوم پالایش زیستی محسوب می شود. موضوع پالایش زیستی به عنوان یکی از روش های فرآوری صنعتی و استفاده موثر از فرآورده های تجدیدپذیر به خوبی شناخته شده و تقریباً در سراسر جهان توسعه یافته و همچنین در کشورهای نوپا به شکل کاربردی در آمده است. استفاده از زیست توده ها به عنوان ماده اولیه می تواند منجر به کاهش اثرات زیست محیطی، انتشار کمتر آلاینده های مخرب و خطرناک شود. علاوه بر این، پالایشگاه زیستی می تواند در تأمین سوخت و مواد شیمیایی فعلی، ارائه سامانه های جدید ساختاری برای تولید مواد جدید با ویژگی های برتر و برجسته، ایجاد کسب و کارهای جدید، از جمله در مناطق روستایی و بازیافت ضایعات (ضایعات کشاورزی، شهری و صنعتی) حائز اهمیت باشد. در مجموع می توان گفت به واسطه پالایشگاه زیستی منابع چوبی و غیر چوبی، ضمن دستیابی به یک اقتصاد زیست پایه، طیف وسیعی از محصولات زیست پایه (غذا، خوراک، مواد شیمیایی) و انرژی زیستی (سوخت، برق و گرما) را می توان تولید کرد. فرآیندهای تبدیل زیستی و همچنین شیمیایی- حرارتی اغلب می توانند به جای عملیات سبز (دوستدار محیط زیست)، در اطراف واحدهای صنعتی تولید خمیر و کاغذ (به عنوان بخشی از توسعه واحد صنعتی و یا به عنوان عملیات های کاملاً محصور یا بسته) برای تولید انرژی زیستی یا

دی اکسید کربن و بخار آب انجام می شود. در ادامه، گاز قابل احتراق برای تولید انرژی الکتریکی سوزانده می شود. سیستم BLG جایگزین بویلر بازیابی تاملینسون برای بازیابی مواد شیمیایی و انرژی مصرفی خواهد شد. عملیات گازسازی می تواند به عنوان بخشی از سیستم گازسازی پیوسته و عملیات سیکل ترکیبی (IGCC) در نظر گرفته شود و یا این که موجب تبدیل کارخانه خمیر کاغذسازی به سیستم های پالایشگاه زیستی شود [25].

#### 7- قابلیت استفاده از همی سلولزها در تولید مواد شیمیایی و تأمین انرژی زیستی

مواد لیگنوسلولزی عمده شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین هستند. ترکیب اصلی همی سلولز در پهن برگان O-استیل-4-O متیل گلوکورونوزایلان است در حالی که در سوزنی برگان، ترکیب اصلی همی سلولز O-استیل گالاکتوگلوکومانان می باشد. بلوک های ساختاری همی سلولزها شامل هگروزاها (گلوکز، مانوز و گالاکتوز) و پنتوزها (زایلوز و آرابینوز) بوده و به شکل های پیرانوزی و فورانوزی وجود دارند [26-27]. تحقیقات زیادی در زمینه استخراج و استفاده از همی سلولزها قبل از فرآیند خمیرسازی انجام نشده است. در حال حاضر جداسازی همی سلولزها از چوب طی یک مرحله پیش تیمار برای تولید خمیر کاغذ حل شونده در مرحله تجاری و عملیاتی شدن است و این نوع خمیر کاغذ به عنوان خمیر کاغذ با درجه خلوص زیاد برای فرآوری مشتقات سلولزی مانند نیترات سلولز، زانتات سلولز (الیاف رایون) و استات سلولز تولید می شود. این در حالی است که اخیراً میزان تقاضا برای این نوع خمیر کاغذ افزایش یافته است اما ظرفیت فعلی تولید جهانی نمی تواند نیازمندی های بازار (درآمد زیاد موجود) را برآورده سازد. تبدیل کارخانه خمیر کاغذ کرافت به کارخانه ساخت خمیر کاغذ حل شونده نیازمند مرحله استخراج همی سلولز قبل از خمیر کاغذسازی است همی سلولز معمولاً برای تولید بخار به بویلرهای بازیابی ارسال می شود. نتایج به دست آمده از مقایسه فناوری های مختلف پیش استخراج همی سلولزهای مواد لیگنوسلولزی بیانگر آن است که روش انفجار با بخار در مقایسه با سایر روش های جایگزین از نظر زیست محیطی بسیار سازگارتر بوده و نیازمند هزینه سرمایه گذاری کمتر است اما دارای یک عیب عمده است که حفظ الیاف در مقلبل فرآیند خرد خرد شدن (قطعه قطعه شدن) مشکل است [23].

در سال های اخیر در زمینه استخراج و استفاده از همی سلولزها قبل از فرآیند خمیرسازی تحقیقات زیادی انجام نشده است. در حال حاضر، جداسازی همی سلولزها از چوب طی یک مرحله پیش تیمار برای تولید خمیر کاغذ حل شونده در مرحله تجاری و عملیاتی شدن است و این نوع خمیر کاغذ به عنوان خمیر کاغذ با درجه خلوص زیاد برای فرآوری مشتقات سلولزی مانند نیترات سلولز، زانتات سلولز (الیاف رایون) و استات سلولز تولید می شود. این در حالی است که میزان تقاضا برای این نوع خمیر کاغذ اخیراً افزایش یافته است [23] و ظرفیت فعلی تولید جهانی نمی تواند نیازمندی های بازار (درآمد زیاد موجود) را برآورده سازد. تبدیل کارخانه خمیر کاغذ کرافت به کارخانه ساخت خمیر کاغذ حل شونده نیازمند مرحله استخراج همی سلولز قبل از خمیر کاغذسازی است اما همی سلولز معمولاً برای تولید بخار به بویلرهای بازیابی ارسال می شود [28]. در زمینه ارزیابی ادغام و یکپارچه سازی یک

<sup>1</sup>. Integrated gasification and combined cycle

- inhibition, *Bioresource Technology*, Vol. 74, No. 1, pp. 25-33, 2000.
- [9] P. Bajpai, *Biotechnology in Pulp and Paper Processing*, First Edition, pp. 7-402, New York: Springer-Verlag, 2012.
- [10] A. Ebringerova, Z. Hromadova, M. Kaucurakova and M. Antal, Quaternized xylans: synthesis and structural characterization, *Carbohydrate Polymer*, No. 24, pp. 301-308, 1994.
- [11] M.D. Verhoeven, S.C. de Valk, J.M.G. Daran, A.J. Van Maris and J.T. Pronk, Fermentation of glucose-xylose-arabinose mixtures by a synthetic consortium of single-sugar-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains, *FEMS yeast Research*, Vol. 18, No. 8, doi: 10.1093/femsyr/foy075. PMID: 30010916, 2018.
- [12] L. N. Christopher, Adding value prior to pulping: bioproducts from hemicellulose. In: Clement A. Okia (Ed.), *Global Perspectives on Sustainable Forest Management*, 2012, ISBN 978-953-51-0569-5, doi:10.5772/36849.
- [13] E. Palmqvist and B. Hahn-Hägerdal, Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology*, Vol. 74, No. 1, pp. 25-33, 2000.
- [14] A. Pandey, *Handbook of plant-based biofuels*, First Edition, pp. 10-314, Florida: CRC press, 2008.
- [15] H. Gu, Y. Zhu, Y. Peng, X. Liang, X. Liu L. Shao, Y. Xu, Z. Xu, R. Li and J. Li, Physiological mechanism of improved tolerance of *Saccharomyces cerevisiae* to lignin-derived phenolic acids in lignocellulosic ethanol fermentation by short-term adaptation. *Biotechnology for Biofuels*, No. 12, pp. 1-4, 2019.
- [16] F. Talebnia, D. Karakashev and I. Angelidaki, 2010. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation, *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 13, pp. 4744-4753, 2010.
- [17] M.J. Taherzadeh and K. Karimi, *Fermentation inhibitors in ethanol processes and different strategies to reduce their effects*, in: A. Pandey, C. Larroche, E. Gnansounou (Eds.), *Biofuels Alternative Feedstocks and Conversion Processes*, pp. 287-311, Massachusetts: Academic Press, 2011.
- [18] S. Soltanian, M. Aghbashlo, F. Almasi, H. Hosseinzadeh-Bandbafha, A.S. Nizami, Y.S. Ok, S. Shiung Lam and M. Tabatabaei, A critical review of the effects of pretreatment methods on the exergetic aspects of lignocellulosic biofuels, *Energy Conversion and Management*, No. 212, 112792, 2020.
- [19] G. Zuccaro, D. Pirozzi and A. Yousuf, *Lignocellulosic biomass to biodiesel*, in: A. Yousuf, D. Pirozzi, F. Sannino (Eds.), *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, pp. 127-167, Massachusetts: Academic Press, 2020.
- [20] E. Gnansounou, A. Dauriat, Technoeconomic analysis of lignocellulosic ethanol: A review, *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 13, pp. 4980-4991, 2010.
- [21] M. Towers, T. Browne, R. Kerekes, J. Paris and H. Tran, Biorefinery opportunities for the Canadian pulp and paper industry, *Pulp and Paper Canada*, Vol. 108, No. 6, pp. 26-29, 2007.
- [22] M. Marinova, E. Mateos-Espejel and J. Paris, Successful conversion of a kraft pulp mill into a forest biorefinery: energy analysis issues. *Twenty-Third ECOS*, Paper 91, Lausanne. 2010a.
- [23] M. Marinova, E. Mateos-Espejel and J. Paris, J. From kraft mill to forest biorefinery: an energy and water perspective II. Case study, *Cellulose Chemistry Technology*, Vol. 44, No. 1-3, pp. 21-26, 2010.
- [24] P. Bajpai, *Chemical Recovery in Pulp and Paper Making*, First Edition, pp. 15-260, UK: PIRA International, 2008.
- [25] E. Larsen, S. Consonni and R. Katofsky, *A cost-benefit assessment of biomass gasification power generation in the pulp and paper industry*, Princeton Environmental Institute, Accessed 8 October 2003; <http://www.princeton.edu/wp-content/uploads>.
- [26] L. Christopher, Adding value prior to pulping: bioproducts from hemicellulose. In: Clement A. Okia (Eds.), *Global Perspectives on Sustainable Forest Management*, 2012, ISBN 978-953-51-0569-5, doi:10.5772/36849.
- [27] P. Yunqiao, D. Zhang, P. Singh and A. Ragauskas, The new forestry biofuels sector, *Biofuels Bioproduct Biorefinery*, Vol. 2, No. 1, pp. 5-15, 2010.
- ساخت محصولات زیستی در نظر گرفته شوند. مهم‌ترین روش‌های مکانیکی-حرارتی می‌توان به گازسازی زیست‌توده، گازسازی لیکور سیاه، پیرولیز یا مایع‌سازی و کربونیزه کردن زیست‌توده و تشکیل مجدد فاز محلول روغن اشاره کرد. با استفاده از گازسازی زیست‌توده جامد و لیکورهای باقی‌مانده در بخش خمیر کاغذسازی، می‌توان گاز سنتزی را به برق و یا سوخت‌های مایع و یا مواد شیمیایی تبدیل نمود. در فناوری پالایشگاه زیستی محصولات جنگلی تحت شرایط بهینه، بخشی از همی سلولز برای تولید فرآورده‌های با ارزش‌تر جدید استفاده می‌شود. بخشی از همی سلولز را می‌توان قبل از فرآیند خمیر کاغذسازی با استفاده از استخراج در آب داغ در دایجسترهای کم فشار از خرده‌چوب‌ها برای تولید اسید استیک استفاده کرد. جداسازی بخشی از همی سلولزها قبل از دایجستر پتانسیل بازده یا توان عملیاتی فرآیند خمیر کاغذسازی را افزایش خواهد داد. اما استفاده از مقداری همی سلولز به عنوان ماده اولیه قندی، مقدار انرژی لیکور سیاه فرآورده جلنی خمیر کاغذسازی را کاهش می‌دهد که به‌عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر مهم برای کارخانه خمیرسازی کرافت محسوب می‌شود. برای تخمیر موثر همی سلولزها به اتانول یا زایلیتول و یا دست‌یابی به همی سلولزهای خالص برای سایر موارد مصرف مثلاً ساخت مواد زیستی جدید، تغلیظ همی سلولزها لازم و ضروری به‌نظر می‌رسد. در تولید بیواتانول به‌عنوان یکی از فرآورده‌های پالایش زیستی، یک‌سری عوامل بازدارنده می‌تواند توسط بسیاری از اجزای مختلف ایجاد شود، که به‌طور طبیعی در مواد لیگنوسلولزی وجود دارند یا در طی فرآیند تخمیر و / یا پیش‌تیمار تولید می‌شوند. از جمله روش‌های پیشنهادی برای کنترل این عوامل می‌توان به استفاده از سم‌زدایی مؤثر آن‌ها با روش‌های آنزیمی (مانند لاکاز)، فیزیکی و شیمیایی اشاره کرد. بنابراین، روش سم‌زدایی مناسب می‌تواند میزان تشکیل عوامل بازدارنده را به‌واسطه بهینه‌سازی مراحل پیش‌تیمار و هیدرولیز کاهش دهد.

## 9- مراجع

- [1] J.S. Kim, Y. Lee and T.H. Kim, A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, No. 199, pp. 42-48, 2016.
- [2] R. Sankaran, R. Cruz and H. Pakalapati, P.L. Show, T.C. Ling, W.H. Chen, Y. Tao, Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review, *Bioresource Technology*, No. 298, 122476, 2020.
- [3] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, *European Commission*, pp. 1-35, 2001.
- [4] M.C. Monte, E. Fuente, A. Blanco and C. Negro, Waste management from pulp and paper production in the European Union, *Waste Management*, Vol. 29, No. 1, pp. 293-308, 2009.
- [5] U. Molin and A. Teder, Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength, *Nordic. Pulp and Paper Resource*, Vol. 17, No. 1, pp. 14-19, 2002.
- [6] M.R. Swain, A. Singh, A.K. Sharma and D.K. Tuli, Bioethanol production from rice-and wheat straw: An overview, in: Ramesh C. Ray S. Ramachandran (Eds.), *Handbook of Bioethanol Production from Food Crops*, pp. 213-231, Massachusetts: Academic Press, 2019.
- [7] A. Nilsson, M.F. Gorwa-Grauslund, B. Hahn-Hägerdal and G. Lidén, Cofactor dependence in furan reduction by *Saccharomyces cerevisiae* in fermentation of acid-hydrolyzed lignocellulose, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 71, No. 12, pp. 7866-7871, 2005.
- [8] E. Palmqvist and B. Hahn-Hägerdal, Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of

- 58-73, 2008.
- [28] E. Gnansounou and A. Dauriat, Techno-economic analysis of lignocellulosic ethanol: a review, *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 13, pp. 4980-4991, 2010.
- [29] C. Cara, E. Ruiz, I. Ballesteros, M.J. Negro and E. Castro, Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification, *Process Biochemistry*, Vol. 41, No. 2, pp. 423-429, 2006.