Archive of SID

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجلهٔ منابع طبیعی ایران
دورهٔ ۷۳، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۹۹
ص ۲۷-۳۸

DOI: 10.22059/jfwp.2020.293027.1042

تولید خمیرکاغذ از چوب ممرز با فرایند بی‌سولفیت به‌منظور تقویت ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP)؛ مطالعهٔ موردی: کارخانهٔ چوب و کاغذ مازندران

احمدرضا زاهدی طبرستانی[۱]، احمدرضا سرائیان[۲*]، حسین رسالتی[۳]، علی قاسمیان[۲]

۱. دانش‌آموختهٔ دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
۲. دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
۳. استاد، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۰۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۹

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی تولید خمیرکاغذ بی‌سولفیت از گونهٔ ممرز به‌منظور تقویت ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ CMP انجام گرفت. خمیرکاغذ CMP براساس شرایط استاندارد صنعتی (شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران) و خمیرکاغذ بی‌سولفیت با استفاده از تزریق مستقیم گاز دی‌اکسید گوگرد به محلول هیدروکسید سدیم در آزمایشگاه تهیه شد. نتایج پخت خمیرکاغذ بی‌سولفیت نشان داد که با افزایش زمان پخت از ۱ به ۳ ساعت، بازده و عدد کاپای خمیرکاغذ کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از اختلاط خمیرکاغذ بی‌سولفیت (۱۰، ۳۰ و ۴۰ درصد) با خمیرکاغذ CMP نشان داد که با افزایش سهم خمیرکاغذ بی‌سولفیت در مخلوط خمیرهای کاغذ، ویژگی‌های مکانیکی کاغذها بهبود یافت. به‌طوری که با افزودن ۴۰ درصد خمیرکاغذ بی‌سولفیت به خمیرکاغذ CMP، شاخص کششی، شاخص ترکیدگی، شاخص پارگی و مقاومت به تاخوری به‌ترتیب ۲۴، ۱۶/۲، ۱۳/۷ و ۸۴/۲ درصد بهبود یافت. در نهایت، ترکیب ۴۰ درصد خمیرکاغذ بی‌سولفیت و ۶۰ درصد خمیرکاغذ CMP دارای بیشترین مقاومت‌ها از نظر مجموع ویژگی‌های کاغذ است. بنابراین استفاده از خمیرکاغذ بی‌سولفیت تا ۴۰ درصد در اختلاط با خمیرکاغذ CMP سبب تولید مطلوب کاغذ روزنامه شده و توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: خمیرکاغذCMP، فرایند بی‌سولفیت، کاغذ روزنامه، ممرز.

مقدمه

امروزه در مقیاس جهانی، فناوری تولید خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه به‌دلیل کمبود شدید منابع چوبی و امکان استفاده از گونه‌های مختلف در طیف گسترده‌تر و تنوع تقاضای بازار برای انواع محصولات سلولزی (کاغذهای روزنامه، بسته‌بندی و چاپ و تحریر) بسیار حائز اهمیت است [۱، ۲]. فرایند سولفیت، از بازهای مختلف پخت، مانند کلسیم، منیزیم، سدیم و آمونیم استفاده می‌کند. این فرایند دامنهٔ متنوعی از pH از اسیدی تا قلیایی را در بر می‌گیرد. تا سال ۱۹۳۰، کلسیم باز اصلی برای خمیرکاغذسازی بود [۳]. به‌تدریج منیزیم در فرایند سولفیت به‌عنوان باز اصلی کاربرد یافت و این روند به استفادهٔ بهینه‌تر از مواد شیمیایی و سیستم بازیابی بهتر منجر شد [۴]. در طی پخت سولفیت، واکنش‌های سودمندی مانند سولفونه شدن وجود دارد که موجب افزایش آب‌دوستی لیگنین و در نتیجه افزایش انحلال‌پذیری آن در مایع پخت آبدار می‌شود.

* نویسندهٔ مسئول، تلفن: ۰۱۷۳۲۴۲۷۰۵۰
Email: Saraeyan.ahmadreza@gmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

به‌علاوه چندین واکنش ناخواسته، مواد شیمیایی پخت را تجزیه می‌کند یا با سلولز یا همی‌سلولزها واکنش می‌دهد [۵]. در خمیرکاغذسازی سولفیت، انحلال لیگنین با سولفونه شدن لیگنین شروع می‌شود که اسیدهای لیگنوسولفونیک را تشکیل می‌دهد. در طی سولفونه شدن، تعداد زیادی از گروه‌های سولفونات به زنجیرهٔ جانبی لیگنین متصل می‌شود و سولفونه شدن کامل همهٔ واحدهای لیگنین در طی چند ساعت فرایند خمیرکاغذسازی سولفیت اتفاق می‌افتد [۶]. خمیرکاغذهای بی‌سولفیت از راه پخت با مقادیر pH حدود ۵-۳ و استفاده از مایعات بی‌سولفیت واقعی بدون دی‌اکسید گوگرد اضافی مشخص می‌شوند. در این فرایند از سدیم و منیزیم به‌عنوان باز استفاده می‌شود، اما در اصل آمونیاک نیز مناسب است. در مقایسه با خمیرکاغذسازی سولفیت اسیدی، گاهی حداکثر دمای پخت، بیشتر (۱۵۰-۱۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد) و زمان پخت، ضرورتاً کوتاه‌تر (۱-۳ ساعت) است [۷]. امروزه تعادل عرضه و تقاضای خمیر و کاغذ به‌دلیل بازده زیاد و اصلاح خواص خمیرکاغذ (پالایش الیاف) به‌سمت استفاده از خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی پیش می‌رود [۸]. در کشورهای دارای منابع فراوان پهن‌برگ، روند فوق بیشتر محسوس است و پیش‌بینی می‌شود که در آینده نیز افزایش یابد [۹]. با وجود مزایای متعدد در استفاده از خمیرکاغذهای پربازده، مشکلاتی نیز در این زمینه وجود دارد که بیشتر آنها شامل استفاده از سوزنی‌برگان و پهن‌برگان معین (به لحاظ ساختار الیاف)، مصرف زیاد انرژی مکانیکی، مقاومت کمتر خمیرکاغذ پربازده در مقایسه با خمیرهای کاغذ شیمیایی و روشنی کمتر خمیرکاغذ در مقایسه با خمیرهای شیمیایی است [۱۰-۱۲]. تزریق مستقیم گاز دی‌اکسید گوگرد (SO_2) به یک محلول باز (هیدروکسید سدیم) از اصلی‌ترین عملیات برای ساخت مایع پخت فرایند بی‌سولفیت است. بدین صورت که ابتدا محلول هیدروکسید سدیم به منظور انحلال کامل گاز دی‌اکسید گوگرد داخل حمام یخ نگهداری می‌شود و سپس تزریق گاز دی‌اکسید گوگرد تا حصول pH ۴/۵ توسط رگلاتور کنترل می‌شود و ادامه می‌یابد [۱۳، ۱۴]. مایع پخت حاصل برای جلوگیری از افت pH باید بلافاصله استفاده شود [۶].

Husband و همکاران (۱۹۵۷) در تحقیقات خود پی بردند که در طی پخت بی‌سولفیت، اسیدهای آلی از قبیل اسید استیک، اسید فرمیک، اسیدهای اورانیک و آلدونیک اسید تشکیل می‌شود و این اسیدها به کاهش pH و پایداری اسید پخت تمایل دارند [۱۲].

Deshpande و همکاران (۲۰۱۶) تأثیر انواع مایع پخت فرایند خمیرکاغذسازی بی‌سولفیت (صنعتی و آزمایشگاهی) را بر ترکیبات چوب کاج بررسی کردند و دریافتند که مقدار سلولز خمیرکاغذهای تولیدشده از هر دو مایع پخت برابر بوده و بازده خمیرکاغذ در حدود ۶۰ درصد است. همچنین در تحقیق آنان مشخص شد که سرعت حذف گلوکومانان و زایلان در مایع پخت صنعتی بیشتر از نوع آزمایشگاهی آن است [۶].

Habibi و همکاران (۲۰۱۳) ویژگی‌های خمیرکاغذ CMP سپیدار را با استفاده از خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شدهٔ مخلوط کاغذهای باطلهٔ اداری بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد که استفاده از ۱۵ درصد خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شده در اختلاط با خمیرکاغذ CMP به تولید کاغذ روزنامه مناسب منجر شده و توصیه می‌شود [۱۰].

شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران بزرگ‌ترین تولیدکنندهٔ کاغذ روزنامه در ایران است. ترکیب خمیرکاغذ در تولید کاغذ روزنامه شامل ۸۳ درصد خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) حاصل از چوب گونه‌های پهن‌برگ شمال (ممرز، راش و صنوبر) در ترکیب با ۱۷ درصد خمیرکاغذ الیاف بلند رنگ‌بری‌شدهٔ وارداتی است. استفاده از خمیر الیاف بلند وارداتی برای جبران و احراز مقاومت‌های خمیرهای کاغذ تولید داخل، متداول‌ترین راهکار عملیاتی ممکن است که با توجه به مشکلات تأمین خمیرکاغذهای وارداتی و همچنین هزینهٔ زیاد خرید

www.SID.ir

Archive of SID

آنها، باید از راهکارهای جدید برای کاهش کاربرد این خمیرکاغذ استفاده کرد. از این‌رو استفاده از خمیرکاغذ بی‌سولفیت برای احراز مقاومت‌های لازم با توجه به چالش‌های موجود (مانند مشکلات ارزی و وارداتی) ضروری به نظر می‌رسد. از این‌رو با توجه به مزیت میانگین طول الیاف در گونهٔ ممرز نسبت به دیگر گونه‌های پهن‌برگ، این گونهٔ چوبی منبع مناسبی برای ساخت کاغذ است. این تحقیق با هدف بررسی تولید خمیرکاغذ بی‌سولفیت از گونهٔ ممرز به‌منظور تقویت ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ CMP انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

خرده‌چوب

در این تحقیق از خرده‌چوب‌های ممرز استفاده شد. خرده‌چوب‌ها از خط تولید خرده‌چوب صنایع چوب و کاغذ مازندران (ساری، ایران) تهیه شد. پس از طبقه‌بندی و جدا کردن خرده‌چوب‌های خارج از اندازه، خرده‌چوب‌های قابل قبول در دمای محیط هواخشک شده و سپس به درون کیسه‌های نفوذناپذیر پلاستیکی منتقل شدند. ویژگی‌های شیمیایی و آناتومی ممرز به‌ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول ۱. ترکیبات شیمیایی ممرز

سلولز (٪)	لیگنین (٪)	خاکستر (٪)	مواد استخراجی (٪)
۴۹/۷۴	۲۱/۵۳	۰/۵۶	۱/۶۸

جدول ۲. ویژگی‌های آناتومی ممرز

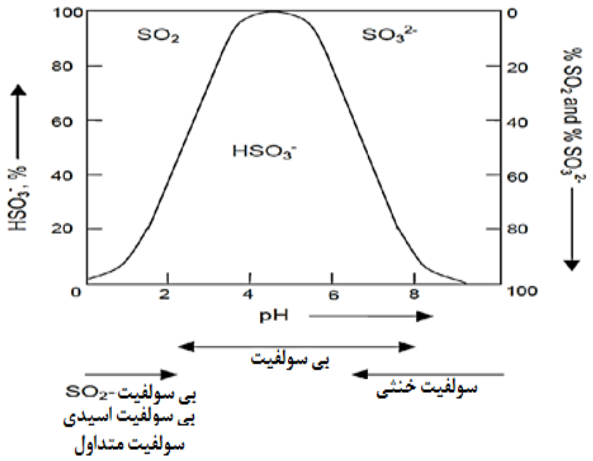
طول الیاف (میلی‌متر)	قطر الیاف (میکرون)	قطر حفرهٔ سلولی الیاف (میکرون)	ضخامت دیواره (میکرون)
۱/۵۷	۲۰/۲۱	۹/۱۸	۵/۵۱
ضرایب کاغذسازی			
درهم‌رفتگی (ضریب لاغری)		نرمش (انعطاف‌پذیری)	ضریب رانکل (پارگی)
۷۷/۸		۴۵/۴۲	۱۲۰/۱۵

آماده‌سازی مایع پخت

هدف اصلی در آغاز تحقیق، اصلاح مایع پخت CMP از راه تزریق محلول آبی دی‌اکسید گوگرد (SO_2-water) به مایع پخت فرایند CMP بود که به‌علت غلظت بسیار کم (۲–۳ میلی‌گرم بر لیتر)، تغییری در بازده پخت ایجاد نشد و در نهایت امکان اصلاح وجود نداشت. این محلول برای خنثی کردن قلیاییت خمیر رنگبری‌شده در شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران استفاده می‌شود. در مرحلهٔ بعد، از تزریق مستقیم گاز خالص SO_2 به مایع پخت CMP برای تنظیم pH در حد ۴/۵ استفاده شد، اما به‌علت آزاد شدن اسیدهای آلی حین پخت، وجود باقی‌ماندهٔ لیگنین در مایع پخت و در نهایت، وجود احتمالی تیوسولفات، واکنش‌های کندانس لیگنین اتفاق افتاد که موجب پخت سوخته شد. از این‌رو با این شرایط، اصلاح مایع پخت CMP و تولید خمیرکاغذ بی‌سولفیت امکان‌پذیر نشد و در ادامه تولید مایع پخت بی‌سولفیت بکر (دست اول) در آزمایشگاه انجام گرفت. برای آماده‌سازی این مایع پخت، ابتدا ۴۰–۳۰ گرم هیدروکسید سدیم در ۱ لیتر آب مقطر (۱۰–۵ درصد براساس وزن خشک چوب) مخلوط شد. سپس از گاز SO_2 به‌منظور تزریق به درون محلول هیدروکسید سدیم آماده‌شده استفاده شد. با توجه به انحلال گاز SO_2 در دمای کم، باید دمای مایع پخت برای جذب بیشتر گاز SO_2 کم شود. از این‌رو از روش پیشنهادی Tatari و همکاران (۲۰۱۷) برای تزریق گاز SO_2 با این شرایط استفاده شد [۱۳، ۱۴]. به‌طور کلی محدودهٔ pH فرایند بی‌سولفیت بین ۵–۳ و مقدار یون بی‌سولفیت (HSO_3^-) در pH ۴/۵ حداکثر (شکل ۱) است [۱۵]. در هر مرحله برای جلوگیری از افت سریع pH، گاز SO_2 با احتیاط تا رسیدن به pH حدود ۴/۵ تزریق شد. وزن گاز SO_2 جذب‌شده نیز با این شرایط اندازه‌گیری شد. مایع پخت مورد نیاز این تحقیق، ترکیب گاز دی‌اکسید گوگرد (SO_2) با هیدروکسید سدیم با pH ۴/۵ بود (جدول ۳).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱. محدودهٔ pH فرایندهای بی‌سولفیت و سولفیت اسیدی [۱۵].

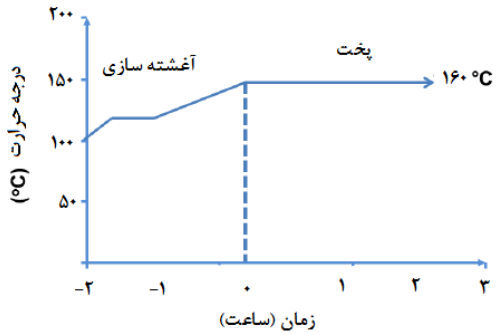
جدول ۳. ویژگی‌های شیمیایی مایعات پخت CMP و بی‌سولفیت ساخته‌شده در آزمایشگاه

نوع مایع پخت	Na_2O فعال (گرم بر لیتر)	SO_2 (گرم بر لیتر)	Na_2O/SO_2	Na_2O کل (گرم بر لیتر)	pH
CMP	۹۷	۱۱۲	۰/۸۶	۱۵۵/۲	۶/۸
بی‌سولفیت ساخته‌شده در آزمایشگاه	۲۱/۵	۵۰/۵	۰/۴۲	۳۳/۷	۴/۵

عملیات خمیرسازی بی سولفیت

قبل از پخت، آغشته‌سازی خرده‌چوب‌ها به‌مدت ۱ ساعت (در دمای ۱۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد) در مایع پخت بی‌سولفیت انجام گرفت (شکل ۲). در شرایط دمای بیشینهٔ پخت (۱۶۰ درجهٔ سانتی‌گراد) و زمان خمیرکاغذسازی (۱، ۲ و ۳ ساعت)، پخت در دایجستر آزمایشگاهی (۱۰ لیتری) ساخت شرکت HAOTTO فنلاند، مستقر در آزمایشگاه شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران (ساری، ایران) انجام گرفت. پس از پایان زمان مورد نیاز پخت، بلافاصله با باز کردن شیر تخلیه و خروج گازها، خمیرکاغذسازی متوقف شده و خرده‌چوب پخته‌شده روی الک با مش ۲۰ قرار داده شد و با استفاده از مش ۲۰۰ خمیرکاغذ غربال‌شده جمع‌آوری شد. پس از جمع‌آوری خمیرکاغذها، ابتدا از آب تصفیه‌شده برای خروج مایع پخت سیاه خمیرکاغذها استفاده شد و سپس خمیرها با اعمال فشار دوباره با آب تصفیه‌شده شست‌وشو داده شدند. پس از تعیین درصد رطوبت خمیرکاغذ، وزن کاملاً خشک آنها تعیین شده و با استفاده از رابطهٔ زیر، بازده کل خمیرکاغذ محاسبه شد.

$$\text{بازده خمیرکاغذ (٪)} = \frac{\text{وزن خشک خمیرکاغذ (g)}}{\text{وزن خشک خرده چوب (g)}} \times ۱۰۰$$



شکل ۲. پروفایل درجه حرارت در طی پخت بی‌سولفیت [۶].

طبقه‌بندی الیاف خمیرکاغذ

این آزمایش برای بررسی توزیع طول الیاف در خمیرکاغذ بوده و به‌عبارتی نشان‌دهندهٔ درصد الیاف بلند، الیاف متوسط و بسیار ریز (نرمه) است و نیز چگونگی پالایش روی خمیر را تا حدودی نشان می‌دهد. این آزمایش مطابق

www.SID.ir

Archive of SID

با استاندارد شمارهٔ T 233 cm-82 آیین‌نامهٔ TAPPI اجرا شد.

ترکیب خمیرکاغذ و اندازه‌گیری ویژگی‌های آن

با استفاده از دستگاه PFI آزمایشگاهی، خمیرکاغذ بی‌سولفیت و خمیرکاغذ CMP به‌ترتیب تا حصول درجهٔ روانی ۴۵۰ و ۳۵۰ میلی‌لیتر CSF پالایش شدند. در ادامه مقادیر ۱۰، ۳۰ و ۴۰ درصد خمیرکاغذ بی‌سولفیت در ترکیب با خمیرکاغذ CMP برای تولید کاغذهای دست‌ساز استاندارد (۶۰±۱ گرمی) استفاده شدند (جدول ۴). در نهایت ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذهای دست‌ساز با استفاده از روش‌های مندرج در آیین‌نامهٔ تاپی اندازه‌گیری شد (جدول ۵).

جدول ۴. ترکیب خمیرکاغذهای دست‌ساز

کد تیمار	CMP (٪)	بی‌سولفیت (٪)
A	۹۰	۱۰
B	۷۰	۳۰
C	۶۰	۴۰
D	–	۱۰۰
E	۱۰۰	–

جدول ۵. استانداردهای تعیین ویژگی‌های خمیر و کاغذ

ویژگی	استاندارد
عدد کاپا	T 236om-85
شاخص کششی	T 494om-88
شاخص ترکیدگی	T 403om-91
شاخص پارگی	T 414om-88
مقاومت به تاخوری	T 511 om-88

تجزیه‌وتحلیل آماری

تحقیق حاضر در قالب طرح کاملاً تصادفی طرح‌ریزی شد. در انتهای آزمایش‌ها همهٔ اطلاعات در نرم‌افزار اکسل سازماندهی شد و برای تهیهٔ نمودارها نیز از این نرم‌افزار استفاده شد. به‌منظور تجزیه‌وتحلیل اطلاعات به‌دست‌آمده ضمن رعایت پیش‌فرض‌های لازم مانند نرمال بودن داده‌ها، از آنالیز واریانس توسط نرم‌افزار SPSS ۲۴ استفاده شد. همچنین به‌منظور گروه‌بندی میانگین‌ها از آزمون چنددامنه‌ای دانکن (DMRT) استفاده شد.

نتایج و بحث

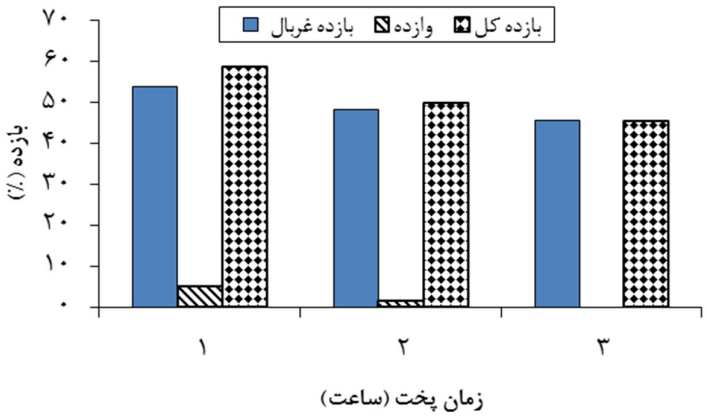
نتایج حاصل از خمیرکاغذسازی

نتایج آزمون تجزیهٔ واریانس نشان داد که تأثیر زمان پخت بر بازده معنی‌دار بود. بازده تیمارهای با زمان ۱ و ۲ ساعت بیشترین مقدار بوده است و با افزایش زمان از ۲ به ۳ ساعت بازده کاهش می‌یابد (شکل ۳). این نتایج نشان داد که با افزایش زمان پخت، بازده کاهش می‌یابد که علت آن ممکن است مقدار لیگنین حل‌شدهٔ بیشتر باشد [۱۶]. همچنین با افزایش زمان پخت، عدد کاپای خمیر کاهش یافت (شکل ۴). گونهٔ ممرز به‌دلیل داشتن سلولز زیاد (حدود ۵۰ درصد)، لیگنین کم (۲۰-۲۲ درصد)، ویژگی‌های ریخت‌شناسی مناسب، بازده کاغذسازی زیاد و با عدد کاپای کم برای صنعت کاغذسازی مناسب است [۱۷، ۱۸]. در طول خمیرکاغذسازی سولفیت، لیگنین‌زدایی توسط سولفونه شدن اولیه آغاز می‌شود که در آن گروه‌های سولفونات به بخشی از لیگنین متصل می‌شوند و توسط سازوکار هیدرولیز انحلال می‌یابند. برخلاف فرایند خمیرکاغذسازی کرافت که در آن حذف لیگنین با وزن مولکولی کم در فازهای مختلف (اولیه، عمده و باقی‌مانده) انجام می‌گیرد، لیگنین‌زدایی در فرایند سولفیت با سولفونه شدن و سپس انحلال لیگنین آغاز می‌شود [۱۶، ۱۹]. لیگنین حل‌شده در طول خمیرکاغذسازی کرافت بسیار تخریب و قطعه‌قطعه شده و لیگنین سولفیت کمتر دچار تخریب می‌شود و دارای وزن مولکولی زیاد است [۳]. به‌طور کلی ویژگی‌های نوری خمیرکاغذ تحت تأثیر ویژگی‌های فیزیکی آن مانند ضخامت، چگالی، حجیمی و نیز میزان لیگنین‌زدایی خمیرکاغذ قرار دارند [۱۱]. خمیرکاغذهای حاصل رنگ‌بری نشده بودند، ولی با لیگنین‌زدایی مناسب، بهترین مقدار ممکن برای درجهٔ

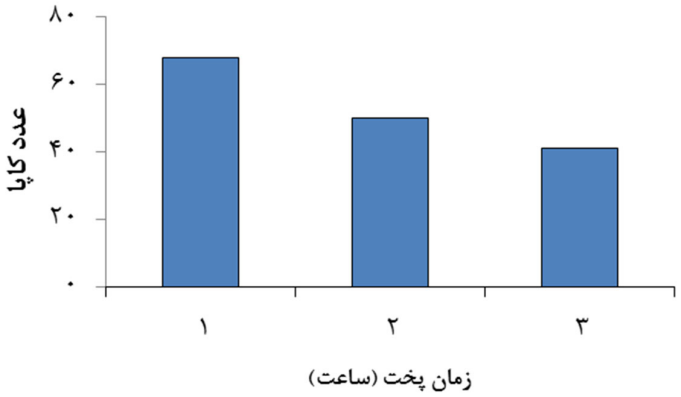
www.SID.ir

Archive of SID

روشنی به‌دست آمد. از سوی دیگر، گروه‌های رنگ‌ساز در لیگنین هم عامل دیگری است که از راه افزایش جذب نور سبب افزایش ماتی می‌شود. گفتنی است که بیشتر بودن عدد کاپا در تیمارهای این تحقیق الزاماً نشان‌دهندهٔ تیره بودن خمیر نیست و خمیرها دارای درجهٔ روشنی ۴۰ بودند.



شکل ۳. نتایج بازده خمیرکاغذسازی در دمای ۱۶۰ درجهٔ سانتی‌گراد



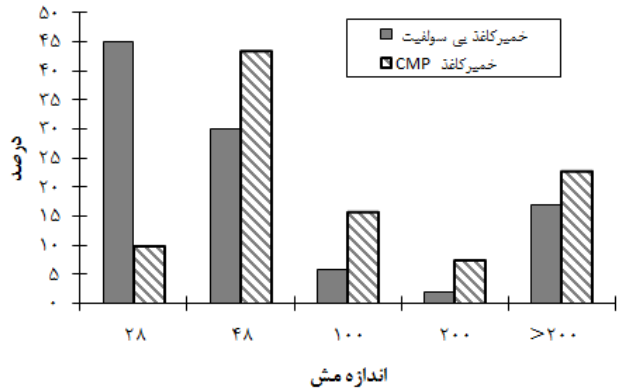
شکل ۴. نتایج عدد کاپای خمیرکاغذ در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد

طبقه‌بندی الیاف

طبقه‌بندی الیاف خمیرکاغذهای تولیدی پس از پالایش و دفیبره کردن نشان داد که درصد الیاف بلند (مش ۲۸) خمیرکاغذ به روش بی‌سولفیت نسبت به خمیرکاغذ CMP بیشتر است (شکل ۵). همچنین در روش بی‌سولفیت کمترین درصد الیاف کوتاه (مش ۲۰۰ و ۲۰۰<) به‌دست آمد. در مورد خمیرکاغذ CMP مشخص شد که درصد الیاف بلند (مش‌های ۲۸ و ۴۸) خمیر حاصل نسبتاً کم بوده و نسبت به خمیر کاغذ بی‌سولفیت از الیاف بلند کمتر و نرمهٔ بیشتری برخوردار است. خمیرکاغذ CMP در اثر پالایش نرمهٔ بیشتری ایجاد می‌کند، از این‌رو الیاف بلند کمتری دارد. از طرفی به‌دلیل ماهیت شیمیایی خمیرکاغذ بی‌سولفیت، به‌طور مستقیم روی الک ۲۰ شست‌وشو و روی الک ۲۰۰ جمع‌آوری می‌شود و چون پالایش نمی‌شود، الیاف سالم می‌مانند و از این طریق مقدار الیاف بلند آن بیشتر از خمیرکاغذ CMP است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵. نتایج طبقه‌بندی الیاف خمیرکاغذ بی‌سولفیت و CMP

ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای خالص و حاصل از اختلاط خمیرکاغذ بی سولفیت با خمیرکاغذ CMP

نتایج ارزیابی ویژگی‌های مقاومتی کاغذ نشان داد که خمیرکاغذ ۱۰۰درصد بی‌سولفیت در مقایسه با خمیر کاغذ CMP دارای ویژگی‌های مقاومتی مطلوبی بود.. در خصوص اختلاط درصدهای مختلف خمیرکاغذ بی‌سولفیت اعم از ۱۰،۳۰ و ۴۰ درصد با خمیرکاغذ CMP، مشخص شد که تفاوت معنی‌داری در سطح اعتماد ۹۵ درصد بین میانگین مقادیر شاخص مقاومت‌های کششی و پارگی وجود داشت (شکل ۶).

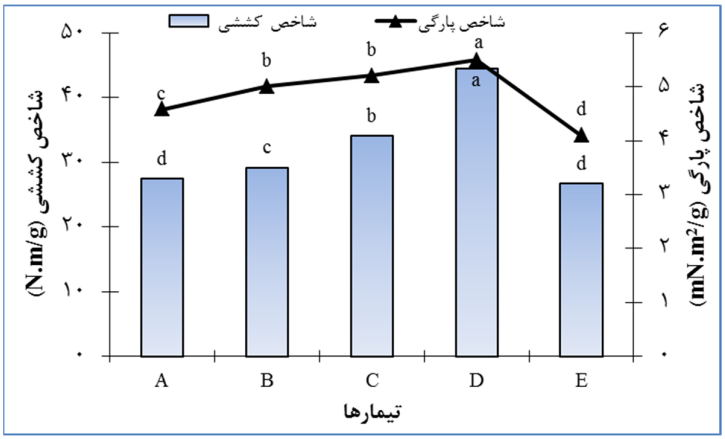
شاخص کششی خمیرکاغذ بی‌سولفیت با خمیرکاغذ CMP مقادیر مقاومتی بیشتری را در مقایسه با خمیرکاغذ مذکور نشان داد. در مقاومت کششی هم مقاومت اتصال بین الیاف و هم خود الیاف تحت کشش قرار می‌گیرند. بیشتر بودن مقاومت کاغذ حاصل از فرایند بی‌سولفیت ممکن است به دلایلی مانند طول بلندتر، انعطاف‌پذیری بیشتر و تمایل به اتصال و مقاومت بیشتر الیاف باشد. یکی از شاخص‌های تأثیرگذار بر ویژگی شاخص پارگی، طول الیاف است. افزایش نسبت الیاف بلند به الیاف کوتاه سبب افزایش این مقاومت می‌شود [۲۰]. از این‌رو با توجه به خصوصیات یادشده و درصد بیشتر لیگنین و کوتاهی الیاف (ناشی از عملیات پالایش) خمیرکاغذ CMP، کم بودن شاخص کششی خمیر خالص آن منطقی به نظر می‌رسد. مقادیر شاخص کششی و پارگی در تیمار E (۱۰۰ درصد خمیر CMP) به ترتیب ۲۶/۷ نیوتن متر بر گرم و ۴/۱ میلی نیوتن مترمربع بر گرم است که با این مقادیر می‌تواند با افزودن ۱۰ درصد خمیرکاغذ بی‌سولفیت به‌ترتیب به مقادیر ۲۷/۵ نیوتن‌متر بر گرم و ۴/۶ میلی نیوتن‌متر مربع بر گرم ارتقا یابد.

مقدار شاخص پارگی در درجهٔ اول به طول و در مرتبهٔ بعد به مقاومت اتصال بین الیاف بستگی دارد. بیشتر بودن شاخص پارگی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ بی‌سولفیت خالص در مقایسه با خمیرکاغذ CMP خالص یا ترکیب‌شده با خمیرکاغذ بی‌سولفیت به‌دلیل وجود الیاف بلند بیشتر (حدود ۷۵ درصد در مش‌های ۲۸ و ۴۸) در این خمیرکاغذ است. با توجه به اینکه خمیرکاغذ بی‌سولفیت خمیر شیمیایی است و به‌طور مستقیم روی الک ۲۰ شست‌وشو و روی الک ۲۰۰ جمع‌آوری می‌شود و پالایش نمی‌شود، الیاف آن سالم می‌ماند. از طرفی به‌علت لیگنین‌زدایی بیشتر خمیرهای شیمیایی مقدار کولپس شدن بیشتر الیاف سبب توسعهٔ پیوندهای الیاف به الیاف می‌شود و سطح نسبی پیوندیافتهٔ[1] بیشتری را نسبت به خمیرکاغذ مکانیکی که به‌صورت لوله‌ای است و نواری نشده‌اند، داراست. همین موضوع موجب افزایش مقاومت خمیرکاغذ شیمیایی نسبت به خمیرهای مکانیکی می‌شود.

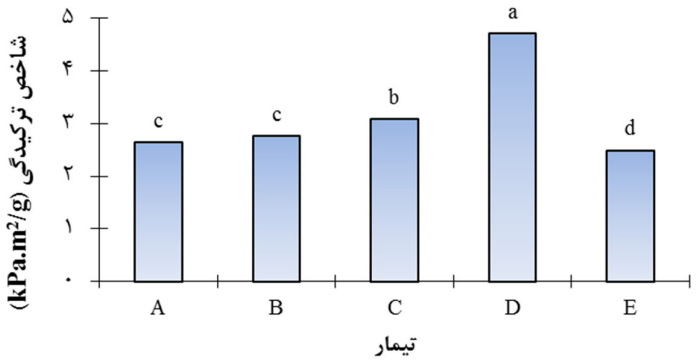
1. Relative bonded area (RBA)

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۶. شاخص کشش و شاخص پارگی خمیرکاغذهای خالص و حاصل از اختلاط خمیرکاغذ بی سولفیت با خمیرکاغذ CMP



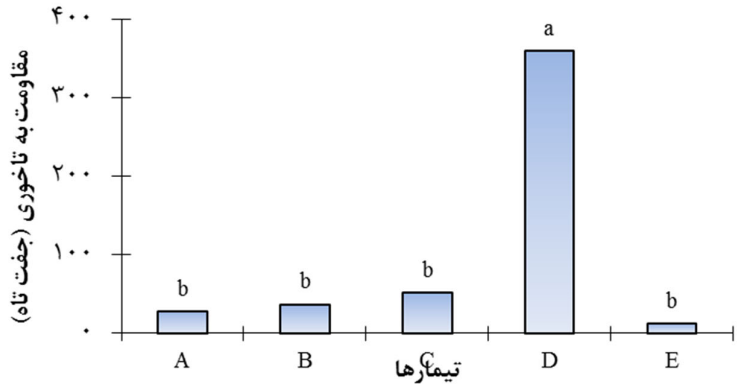
شکل ۷. مقایسهٔ شاخص ترکیدگی خمیرکاغذهای خالص و حاصل از اختلاط خمیرکاغذ بی‌سولفیت با خمیرکاغذ CMP

مقاومت به ترکیدگی ازجمله مقاومت‌هایی است که به طول فیبر و میزان پیوند بین الیاف بستگی دارد، ولی بیشتر تحت تأثیر اتصال بین الیاف است [۲۰]. خمیرکاغذ CMP دارای حداقل مقاومت به ترکیدگی است که متأثر از طول کوتاه‌تر الیاف، انعطاف‌پذیری کم‌تر الیاف و پیوند ضعیف بین الیاف است (شکل ۷). هرچه الیاف نازک‌تر یا انعطاف‌پذیرتر باشند، به‌دلیل ایجاد اتصالات هیدروژنی بیشتر، پیوند بین الیاف و در نتیجه مقاومت به ترکیدگی افزایش می‌یابد.

مقاومت به تاخوردگی یکی از پیچیده‌ترین خواص مکانیکی عمومی کاغذ است و در جاهایی که تاخوردگی در کاغذ ایجاد می‌شود، مثلاً در مورد کاغذهای اسکناس و اسناد بهادار، بسیار حائز اهمیت است. پیچیدگی آزمون مقاومت به تاخوردگی به این دلیل است که در این آزمون نیروهای کششی، انحناپذیری، مقاومت به فشار و دیگر تنش‌های برشی و تغییر طول‌های نسبی به‌صورت ترکیبی به نمونه اعمال می‌شود [۲۰]. در بررسی نتایج مقاومت به تاخوردگی نمونه‌های خالص بی‌سولفیت در مقایسه با سطوح مختلف اختلاط خمیرکاغذ CMP و بی‌سولفیت، افزایش معنی‌داری در نتایج تاخوردگی مشاهده شد (شکل ۸). مقاومت به تاخوردگی کاغذ با افزایش طول فیبر و افزایش چگالی ورقه کاغذ افزایش می‌یابد [۲۰]. به نظر می‌رسد پراکنش بیشتر الیاف بلند (مش‌های ۲۸ و ۴۸) خمیرکاغذ بی‌سولفیت در مقایسه با خمیر CMP سبب بهبود مقاومت به تاخوردگی کاغذ شده است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۸. مقایسهٔ مقاومت به تاخوردگی کاغذهای خالص و حاصل از اختلاط خمیرکاغذ بی‌سولفیت با خمیرکاغذ CMP

با توجه به اینکه خمیرکاغذ بی‌سولفیت به‌عنوان خمیرشیمیایی از منابع پهن‌برگ (ممرز) با طول الیاف حداکثر ۱/۵ میلی‌متر تولید شده، طبیعی است که در شرایط مساوی قابل قیاس با خمیر شیمیایی کرافت یا سولفیت حاصل از منابع سوزنی‌برگ با طول الیاف بلند (۲-۶ میلی‌متر) نباشد؛ ولی همان‌طور که در زمینهٔ درصد اختلاط بیان شد، می‌توان برای احراز مقاومت‌های مطلوب‌تر که خمیر الیاف بلند وارداتی را جبران کند (در صورت جایگزینی) از درصدهای بیشتر مثلاً ۳۰ و ۴۰ درصد خمیرکاغذ بی‌سولفیت به‌جای خمیر الیاف بلند وارداتی مثلاً ۱۵ و ۲۰ درصد استفاده کرد. در گزارش‌های تحقیقاتی به این نکته اشاره شده است که خمیرکاغذ کرافت پهن‌برگ از خمیرهای کاغذ نیمه‌شیمیایی تولیدشده از همان منبع لیگنوسلولزی به لحاظ مقاومتی ضعیف‌ترند که علت آن مقدار کمتر لیگنین منابع چوبی پهن‌برگ است که موجب افزایش مقاومت خمیرهای کاغذ نیمه شیمیایی با pH های کمتر از خمیرهای کاغذ شیمیایی کرافت می‌شود [۳].

آنالیز مایع پخت باقی‌مانده

براساس جدول ۶، درصد جامدات مایع پخت فرایند بی‌سولفیت (۱۳ درصد) از دیگر فرایندهای متداول شرکت چوب و کاغذ مازندران (CMP و NSSC) بیشتر است. دلیل این موضوع، بازده کم خمیرکاغذ بی‌سولفیت و انحلال بیشتر مواد آلی موجود در چوب است. منشأ مواد معدنی در مایع پخت سیاه بیشتر به‌صورت نمک‌های سدیم است. منشأ مواد آلی در مایع پخت سیاه عمدتاً از لیگنین و کربوهیدرات‌های حل‌شده در فرایند پخت به وجود می‌آیند. لیکور سیاه مصرف‌شده حاصل از کارخانه‌های خمیرکاغذ کاملاً شیمیایی معمولاً حاوی ۱۵ درصد مادهٔ خشک یا ۸۵ درصد آب هستند. بیشتر این آب باید به‌منظور رسیدن به سطح جامد خشک و مطلوب برای احتراق در دیگ بخار، تبخیر شود. امروزه کارخانه‌های خمیرسازی درصد جامدات را بین ۶۵ تا ۸۵ درصد افزایش داده‌اند [۲۱]. به‌طور کلی مادهٔ خشک لیکور سیاه (آلی) کارخانه‌های خمیرکاغذسازی تعیین‌کنندهٔ ارزش حرارتی[1] است. این در حالی است که دیگر ترکیبات غیرآلی ارزش حرارتی مایع پخت سیاه را کاهش می‌دهند [۲۲].

جدول ۶. آنالیز مایع پخت سیاه فرایندهای مختلف خمیرکاغذسازی

نوع فرایند	مادهٔ خشک جامد (٪)	مواد معدنی (٪)	مواد آلی (٪)
بی‌سولفیت (تحقیق حاضر)	۱۳	۵۴/۴	۴۵/۶
CMP (شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران)	۱/۹	۴۵/۵	۵۴/۵
NSSC (شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران)	۶/۱	۵۱/۱	۴۸/۹

1. Heating value

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌گیری

بررسی مقایسه‌ای مقاومت‌های کاغذهای دست‌ساز تفاوت معنی‌داری را نشان می‌دهد، ولی ازآنجا که خمیر بی‌سولفیت ساخته‌شده از گونهٔ پهن‌برگ است و طول الیاف این گونه الیاف کم است، خمیرکاغذی با ویژگی‌های مقاومتی برتر به‌دست آمده که با توجه به تفاوت معنی‌دار ویژگی‌های مقاومت آن با خمیرکاغذ CMP می‌توان با افزودن مقادیر بیشتر نسبت به خمیرکاغذ الیاف بلند در ترکیب خمیر نهایی کارخانه از آن استفاده کرد. چنانچه خمیرکاغذ بی‌سولفیت با خمیرکاغذ کرافت پهن‌برگ مقایسه شود، ویژگی‌های مقاومتی بهتری در حالت مقایسه با خمیر الیاف بلند وارداتی حاصل می‌شود. بازیابی مایع پخت بی‌سولفیت همانند روش بازیابی مایع پخت سیاه فرایندهای CMP و NSSC به روش سوزاندن خواهد بود، با این تفاوت که به‌دلیل کم بودن نسبت Na_2O به SO_2 نسبت به فرایند CMP (۰/۴۲ در مقابل ۰/۸۶) باید از یک عامل جبرانی (Makeup) باز بیشتر استفاده شود. همچنین با توجه به افزایش مادهٔ خشک از سوخت کمتری برای تولید بخار جهت تبخیرکننده‌ها استفاده می‌شود و از طرفی به‌دلیل داشتن ارزش حرارتی بیشتر مایع پخت سیاه در بویلر بازیابی، به گاز کمتری برای تهیهٔ بخار نیاز است. مقدار مادهٔ خشک برای بی‌سولفیت حدود ۱۳ درصد و برای CMP و NSSC به‌ترتیب ۱/۹ و ۶/۱ درصد است. در مجموع، نتایج نشان داد که خمیرکاغذ بی‌سولفیت تولیدی از جایگاه به‌نسبت مناسبی برای تقویت خمیرکاغذ CMP برخوردار است و می‌تواند برای جبران بخشی از کمبود مادهٔ اولیه در خط تولید خمیرکاغذ CMP شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران توصیه شود.

References

[1]. Hosseinpour, R., Fatehi, P., Latibari, A.J., Ni, Y., and Sepiddehdam, S.J. (2010). Canola straw chemimechanical pulping for pulp and paper production. Bioresource Technology, 101(11): 4193-4197.

[2]. Liang, F., Fang, G., Jiao, J., Deng, Y., Han, S., Li, H., Tian, Q., Pan, A., and Zhu, B. (2018). Modified hydrogen peroxide bleaching of bamboo chemo-mechanical pulp using aqueous alcohol media. BioResources, 14(1): 870-881.

[3]. Sixta, H. (2006). Handbook of Pulp, Wiley Press, Germany. DOI: 10.1002/9783527619887.

[4]. Annergren, G., and Germgard, U. (2014). Process aspects for sulfite pulping. Appita Journal, 67(4): 270-276.

[5]. Croon, I., Enström, B. F., and Rydholm, S.A. (1964). On the stabilization of spruce glucomannan in two-stage sulfite cooking. Sven. Papperstidning, 67: 196-199.

[6]. Deshpande, R., Sundvall, L., Grundberg, H., and Germgard, U. (2016). The Influence of different types of bisulfite cooking liquors on pine wood components. BioResources, 11(3): 5961-5973.

[7] Fengel, D., and Wegener, G. (2011). Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin and New York.

[8]. Zhang, H., Hou, Q., Liu, W., Yue, Z., Jiang, X., and Ma, X. (2018). Improved diffusivity of NaOH solution in autohydrolyzed poplar sapwood chips for chemi-mechanical pulp production. Bioresource Technology, 259: 61-66.

[9]. Zeinaly, F., Shakhes, J., and Firozabadi, M.D. (2009). Hydrogen peroxide bleaching of CMP pulp using magnesium hydroxide. BioResources, 4(4): 1409-1416.

[10]. Habibi, S., Ghasemian, A., Saraeyan, A.R., and Resalati, H. (2013). Improving the properties of *Populus alba* CMP pulp by using MOW deinked pulp. Journal of Wood and Forest Science and Technology, 20(1): 19-34.

[11]. Smook, G. (2013). Pulp and Paper Technology. Translated by Mirshokraei, S.A., Aeij Press, Tehran.

www.SID.ir

Archive of SID

[12]. Husband, R.M. (1957). Semichemical pulping of hardwoods with sodium sulphite and sodium bisulphite, IV-effect of temperature on pH. TAPPI Journal, 40(6): 452-456.

[13]. Tatari, A., Dehghani Firouzabadi, M.R., Saraeyan, A.R., and Aryaie Monfared, M.H. (2017). Comparative study of the characteristics of pulp and paper prepared by sulfur dioxide-ethanol-water (SEW) and soda from bagasse fiber. Iranian Journal of Wood and Forest Science and Technology, 24(3): 221-239.

[14]. Tatari, A., Dehghani Firouzabadi, M.R., Saraeyan, A.R., Aryaie Monfared, M.H., and Yadollahi, R., 2017. Effects of washing method on the bagasse pulping characteristics processed by the sulfur dioxide-ethanol-water (SEW) method. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 7(4): 549-559.

[15]. Rydholm, S.A. (1965). Pulping Process, Wiley Press, USA, 439-576.

[16]. Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Translated by Mirshokraei, S.A., Aeij Press, Tehran.

[17]. Fodor, F., Németh, R., Lankveld, C., and Hofmann, T. (2018). Effect of acetylation on the chemical composition of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) in relation with the physical and mechanical properties. Wood Material Science and Engineering, 13(5): 271-278.

[18]. Dorostan, R., Zabihzadeh, S.M., and Nazarnezhad, N. (2013). Papermaking properties of *Carpinus betulus* with kraft, soda and soda-urea pulping processes. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 3(2): 105-117. (In Persian)

[19]. Deshpande, R., Germgård, U., Sundvall, L., and Grundberg, H. (2016). Some process aspects on single-stage bisulfite pulping of pine. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 31(3): 379-385.

[20]. Scott, W.E., Abbott, J.C., and Trosset, S. (1995). Properties of Paper: An Introduction. TAPPI Press, Atlanta.

[21]. Clay, D.T. (2011). Evaporation principles and black liquor properties. TAPPI Kraft Recovery Short Course, 1-6.

[22]. Saraeian, A.R., and Khalili, A. (2013). Pulp Production Technology with Kraft Process. Aeij Press, Tehran.

www.SID.ir

Archive of SID

The production of bisulfite pulp from *Carpinus betulus* species to enhance the strength properties of CMP pulp- Case Study: Mazandaran Wood and Paper Industries

A. Zahedi Tabarestani; Ph.D., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran
A. R. Saraeyan*; Assoc., Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran
H. Resalati; Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Sari University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Sari, I.R. Iran
A. Ghasemian; Assoc., Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran

(Received: 27 November 2019, Accepted: 20 February 2020)

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the production of bisulfite pulp from *Carpinus betulus* species to enhance the strength properties of the chemical mechanical pulp (CMP). CMP pulp prepared according to the industrial standards (Mazandaran wood and paper industry) and bisulfite pulp was prepared by direct injection of sulfur dioxide (SO_2) gas into a sodium hydroxide solution. The results of cooking bisulfite pulp showed that by increasing of cooking time from 1 to 3 hours the kappa number decreased. The results of mixing bisulfite pulp (10, 30 and 40%) with CMP pulp showed that the mechanical properties of the paper improved with increasing the contribution of bisulfite pulp. By adding 40% bisulfite to CMP, the tensile index, burst index, tear index and folding strength improved by 24%, 16.2%, 13.7% and 84.2%, respectively. Finally, combining 40% bisulfite pulp and 60% CMP pulp showed the highest strength in terms of total paper properties. Therefore, the use of bisulfite pulp up to 40% mixed with CMP paper pulp leads to the desired production of newspaper and is recommended.

Keywords: CMP pulp, Bisulfite process, Newsprint, *Carpinus betulus.*

* Corresponding Author, Email: Saraeyan.ahmadreza@gmail.com, Tel: +981732427050

www.SID.ir