

تولید خمیر کاغذ از چوب ممرز با فرایند بی‌سولفیت به‌منظور تقویت ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP)؛ مطالعه موردی: کارخانه چوب و کاغذ مازندران

احمدرضا زاهدی طبرستانی^۱، احمدرضا سرائیان^{۲*}، حسین رسالتی^۳، علی قاسمیان^۲

۱. دانش‌آموخته دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

۲. دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

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

واژه‌های کلیدی: خمیر کاغذ CMP، فرایند بی‌سولفیت، کاغذ روزنامه، ممرز.

مقدمه

مختلف پخت، مانند کلسیم، منیزیم، سدیم و آمونیم استفاده می‌کند. این فرایند دامنه متنوعی از pH از اسیدی تا قلیایی را در بر می‌گیرد. تا سال ۱۹۳۰، کلسیم باز اصلی برای خمیر کاغذسازی بود [۳]. به تدریج منیزیم در فرایند سولفیت به‌عنوان باز اصلی کاربرد یافت و این روند به استفاده بهینه‌تر از مواد شیمیایی و سیستم بازیابی بهتر منجر شد [۴]. در طی پخت سولفیت، واکنش‌های سودمندی مانند سولفون شدن وجود دارد که موجب افزایش آب‌دوستی لیگنین و در نتیجه افزایش انحلال‌پذیری آن در مایع پخت آبدار می‌شود.

امروزه در مقیاس جهانی، فناوری تولید خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه به دلیل 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

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۷۳۳۴۲۷۰۵۰

Email: Saraeyan.ahmadreza@gmail.com

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 مرکب‌زدایی‌شده مخلوط کاغذهای باطله 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 تولیدکننده 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 رنگ‌بری‌شده 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 هزینه زیاد خرید

به‌علاوه چندین واکنش ناخواسته، مواد شیمیایی پخت را تجزیه می‌کند یا با سلولز یا همی‌سلولزها واکنش می‌دهد [۵]. در خمیرکاغذسازی سولفیت، انحلال لیگنین با سولفون‌شدن لیگنین شروع می‌شود که اسیدهای لیگنوسولفونیک را تشکیل می‌دهد. در طی سولفون‌شدن، تعداد زیادی از گروه‌های سولفونات به زنجیره جانبی لیگنین متصل می‌شود و سولفون‌شدن کامل همه واحدهای لیگنین در طی چند ساعت فرایند خمیرکاغذسازی سولفیت اتفاق می‌افتد [۶]. خمیرکاغذهای بی‌سولفیت از راه پخت با مقادیر pH حدود ۳-۵ 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 درجه سانتی‌گراد) و زمان پخت، ضرورتاً کوتاه‌تر (۱-۳ ساعت) است [۷]. امروزه تعادل عرضه و تقاضای خمیر و کاغذ به دلیل 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

آماده‌سازی مایع پخت

هدف اصلی در آغاز تحقیق، اصلاح مایع پخت CMP از راه تزریق محلول آبی دی‌اکسید گوگرد (SO₂-water) به مایع پخت فرایند CMP بود که به علت 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 قلیابیت خمیر رنگبری شده در شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران استفاده می‌شود. در مرحله بعد، از تزریق مستقیم گاز خالص SO₂ به مایع پخت CMP برای تنظیم pH در حد ۴/۵ استفاده شد، اما به علت آزاد شدن اسیدهای آلی حین پخت، وجود باقی‌مانده 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 خمیر کاغذ بی‌سولفیت امکان‌پذیر نشد و در ادامه تولید مایع پخت بی‌سولفیت بکر (دست اول) در آزمایشگاه انجام گرفت. برای آماده‌سازی این مایع پخت، ابتدا ۳۰-۴۰ گرم هیدروکسید سدیم در ۱ لیتر آب مقطر (۱۰-۵ درصد براساس وزن خشک چوب) مخلوط شد. سپس از گاز SO₂ به منظور تزریق به درون محلول هیدروکسید سدیم آماده‌شده استفاده شد. با توجه به انحلال گاز SO₂ در دمای کم، باید دمای مایع پخت برای جذب بیشتر گاز SO₂ کم شود. از این‌رو از روش پیشنهادی Tatarی و همکاران (۲۰۱۷) برای تزریق گاز SO₂ با این شرایط استفاده شد [۱۳، ۱۴]. به‌طور کلی محدوده pH فرایند بی‌سولفیت بین ۳-۵ و مقدار یون بی‌سولفیت (HSO₃⁻) در pH ۴/۵ حداکثر (شکل ۱) است [۱۵]. در هر مرحله برای جلوگیری از افت سریع pH، گاز SO₂ با احتیاط تا رسیدن به pH حدود ۴/۵ تزریق شد. وزن گاز SO₂ جذب‌شده نیز با این شرایط اندازه‌گیری شد. مایع پخت مورد نیاز این تحقیق، ترکیب گاز دی‌اکسید گوگرد (SO₂) با هیدروکسید سدیم با pH ۴/۵ بود (جدول ۳).

آنها، باید از راهکارهای جدید برای کاهش کاربرد این خمیر کاغذ استفاده کرد. از این‌رو استفاده از خمیر کاغذ 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 گونه ممرز نسبت به دیگر گونه‌های پهن‌برگ، این گونه چوبی منبع مناسبی برای ساخت کاغذ است. این تحقیق با هدف بررسی تولید خمیر کاغذ بی‌سولفیت از گونه ممرز به منظور تقویت ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ CMP انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

خرده‌چوب

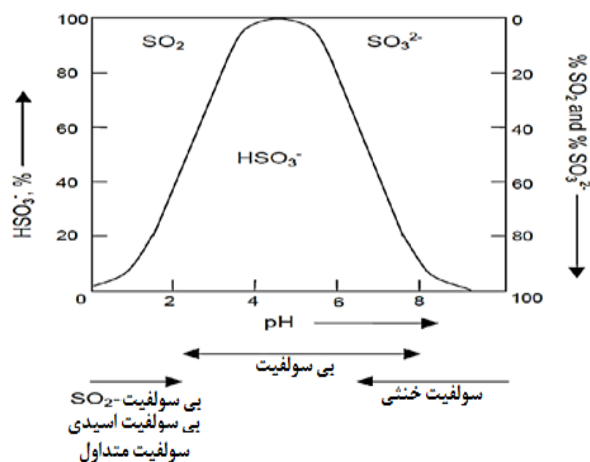
در این تحقیق از خرده‌چوب‌های ممرز استفاده شد. خرده‌چوب‌ها از خط تولید خرده‌چوب صنایع چوب و کاغذ مازندران (ساری، ایران) تهیه شد. پس از طبقه‌بندی و جدا کردن خرده‌چوب‌های خارج از اندازه، خرده‌چوب‌های قابل قبول در دمای محیط هوا خشک شده و سپس به درون کیسه‌های نفوذناپذیر پلاستیکی منتقل شدند. ویژگی‌های شیمیایی و آناتومی ممرز به ترتیب 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 حفره سلولی الیاف (میکرون)	ضخامت دیواره (میکرون)
۱/۵۷	۲۰/۲۱	۹/۱۸	۵/۵۱
ضرایب کاغذسازی			
درهم‌رفتنی (ضریب لاغری)	نرمش (انعطاف‌پذیری)	ضریب رانکل (پارگی)	
۷۷/۸	۴۵/۴۲	۱۲۰/۱۵	



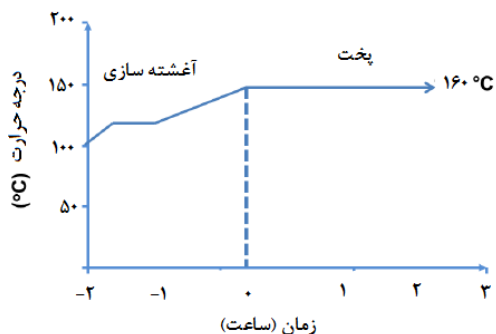
شکل ۱. محدوده pH فرایندهای بی سولفیت و سولفیت اسیدی [۱۵].

جدول ۳. ویژگی‌های شیمیایی مایعات پخت CMP و بی سولفیت ساخته شده در آزمایشگاه

pH	Na ₂ O کل (گرم بر لیتر)	Na ₂ O/SO ₂	SO ₂ (گرم بر لیتر)	Na ₂ O فعال (گرم بر لیتر)	نوع مایع پخت
۶/۸	۱۵۵/۲	۰/۸۶	۱۱۲	۹۷	CMP
۴/۵	۳۳/۷	۰/۴۲	۵۰/۵	۲۱/۵	بی سولفیت ساخته شده در آزمایشگاه

خشک آنها تعیین شده و با استفاده از رابطه زیر، بازده کل خمیر کاغذ محاسبه شد.

$$100 \times \frac{\text{وزن خشک خمیر کاغذ (g)}}{\text{وزن خشک خرده چوب (g)}} = \text{بازده خمیر کاغذ (\%)}$$



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

طبقه‌بندی الیاف خمیر کاغذ

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

عملیات خمیرسازی بی سولفیت

قبل از پخت، آغشته‌سازی خرده‌چوب‌ها به مدت ۱ ساعت (در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) در مایع پخت بی سولفیت انجام گرفت (شکل ۲). در شرایط دمای بیشینه پخت (۱۶۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان خمیر کاغذسازی (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، خمیر کاغذسازی متوقف شده و خرده‌چوب پخته شده روی الک با مش ۲۰ قرار داده شد و با استفاده از مش ۲۰۰ خمیر کاغذ غربال شده جمع‌آوری شد. پس از جمع‌آوری خمیر کاغذها، ابتدا از آب تصفیه شده برای خروج مایع پخت سیاه خمیر کاغذها استفاده شد و سپس خمیرها با اعمال فشار دوباره با آب تصفیه شده شست و شو داده شدند. پس از تعیین درصد رطوبت خمیر کاغذ، وزن کاملاً

شد. همچنین به‌منظور گروه‌بندی میانگین‌ها از آزمون چنددامنه‌ای دانکن (DMRT) استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از خمیر کاغذسازی

نتایج آزمون تجزیه 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 حل‌شده بیشتر باشد [۱۶]. همچنین با افزایش زمان پخت، عدد کاپای خمیر کاهش یافت (شکل ۴). گونه 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 خمیر کاغذسازی سولفیت، لیگنین‌زدایی توسط سولفون‌شدن اولیه آغاز می‌شود که در آن گروه‌های سولفونات به بخشی از لیگنین متصل می‌شوند و توسط سازوکار هیدرولیز انحلال می‌یابند. برخلاف فرایند خمیر کاغذسازی کرافت که در آن حذف لیگنین با وزن مولکولی کم در فازهای مختلف (اولیه، عمده و باقی‌مانده) انجام می‌گیرد، لیگنین‌زدایی در فرایند سولفیت با سولفون‌شدن و سپس انحلال لیگنین آغاز می‌شود [۱۶، ۱۹]. لیگنین حل‌شده در طول خمیر کاغذسازی کرافت بسیار تخریب و قطعه‌قطعه شده و لیگنین سولفیت کمتر دچار تخریب می‌شود و دارای وزن مولکولی زیاد است [۳]. به‌طور کلی ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ تحت تأثیر ویژگی‌های فیزیکی آن مانند ضخامت، چگالی، حجیمی و نیز میزان لیگنین‌زدایی خمیر کاغذ قرار دارند [۱۱]. خمیر کاغذهای حاصل رنگ‌بری نشده بودند، ولی با لیگنین‌زدایی مناسب، بهترین مقدار ممکن برای درجه

با استاندارد شماره T 233 cm-82 آیین‌نامه TAPPI اجرا شد.

ترکیب خمیر کاغذ و اندازه‌گیری ویژگی‌های آن

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

جدول ۴. ترکیب خمیر کاغذهای 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

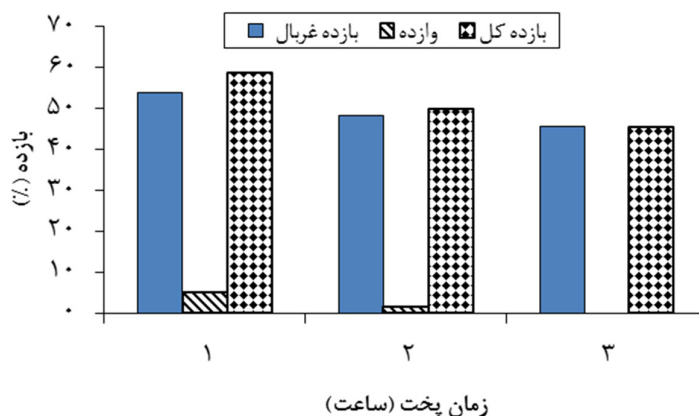
ویژگی	استاندارد
عدد کاپا	T 236om-85
شاخص کششی	T 494om-88
شاخص ترکیب‌دهی	T 403om-91
شاخص پارگی	T 414om-88
مقاومت به تاخوری	T 511 om-88

تجزیه و تحلیل آماری

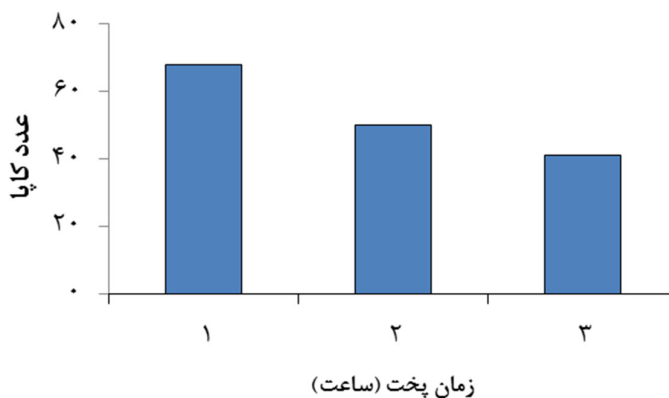
تحقیق حاضر در قالب طرح کاملاً تصادفی طرح‌ریزی شد. در انتهای آزمایش‌ها همه اطلاعات در نرم‌افزار اکسل سازماندهی شد و برای تهیه نمودارها نیز از این نرم‌افزار استفاده شد. به‌منظور تجزیه و تحلیل اطلاعات به‌دست‌آمده ضمن رعایت پیش‌فرض‌های لازم مانند نرمال بودن داده‌ها، از آنالیز واریانس توسط نرم‌افزار SPSS ۲۴ استفاده

عدد کاپا در تیمارهای این تحقیق الزاماً نشان‌دهنده تیره بودن خمیر نیست و خمیرها دارای درجه روشنی ۴۰ بودند.

روشنی به دست آمد. از سوی دیگر، گروه‌های رنگ‌ساز در لیگنین هم عامل دیگری است که از راه افزایش جذب نور سبب افزایش مات می‌شود. گفتنی است که بیشتر بودن



شکل ۳. نتایج بازده خمیر کاغذسازی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد

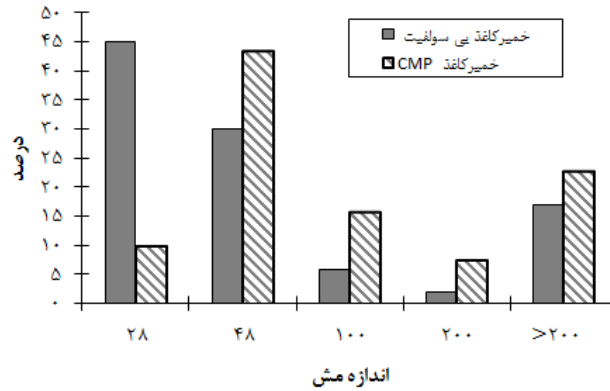


شکل ۴. نتایج عدد کاپای خمیر کاغذ در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد

بوده و نسبت به خمیر کاغذ بی‌سولفیت از الیاف بلند کمتر و نرمه بیشتری برخوردار است. خمیر کاغذ CMP در اثر پالایش نرمه بیشتری ایجاد می‌کند، از این‌رو الیاف بلند کمتری دارد. از طرفی به دلیل ماهیت شیمیایی خمیر کاغذ 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 خمیر کاغذ CMP است.

طبقه‌بندی الیاف

طبقه‌بندی الیاف خمیر کاغذهای تولیدی پس از پالایش و دفیبره کردن نشان داد که درصد الیاف بلند (مش ۲۸) خمیر کاغذ به روش بی‌سولفیت نسبت به خمیر کاغذ CMP بیشتر است (شکل ۵). همچنین در روش بی‌سولفیت کمترین درصد الیاف کوتاه (مش ۲۰۰ و >۲۰۰) به دست آمد. در مورد خمیر کاغذ CMP مشخص شد که درصد الیاف بلند (مش‌های ۲۸ و ۴۸) خمیر حاصل نسبتاً کم



شکل ۵. نتایج طبقه‌بندی الیاف خمیر کاغذ بی‌سولفیت و CMP

کششی و پارگی در تیمار E (۱۰۰ درصد خمیر CMP) به ترتیب ۲۶/۷ نیوتن متر بر گرم و ۴/۱ میلی نیوتن متر مربع بر گرم است که با این مقادیر می‌تواند با افزودن ۱۰ درصد خمیر کاغذ بی‌سولفیت به ترتیب به مقادیر ۲۷/۵ نیوتن متر بر گرم و ۴/۶ میلی نیوتن متر مربع بر گرم ارتقا یابد.

مقدار شاخص پارگی در درجه اول به طول و در مرتبه بعد به مقاومت اتصال بین الیاف بستگی دارد. بیشتر بودن شاخص پارگی کاغذهای حاصل از خمیر کاغذ بی‌سولفیت خالص در مقایسه با خمیر کاغذ CMP خالص یا ترکیب‌شده با خمیر کاغذ بی‌سولفیت به دلیل وجود الیاف بلند بیشتر (حدود ۷۵ درصد در مش‌های ۲۸ و ۴۸) در این خمیر کاغذ است. با توجه به اینکه خمیر کاغذ 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 توسعه پیوندهای الیاف به الیاف می‌شود و سطح نسبی پیوند یافته^۱ بیشتری را نسبت به خمیر کاغذ مکانیکی که به‌صورت لوله‌ای است و نواری نشده‌اند، داراست. همین موضوع موجب افزایش مقاومت خمیر کاغذ شیمیایی نسبت به خمیرهای مکانیکی می‌شود.

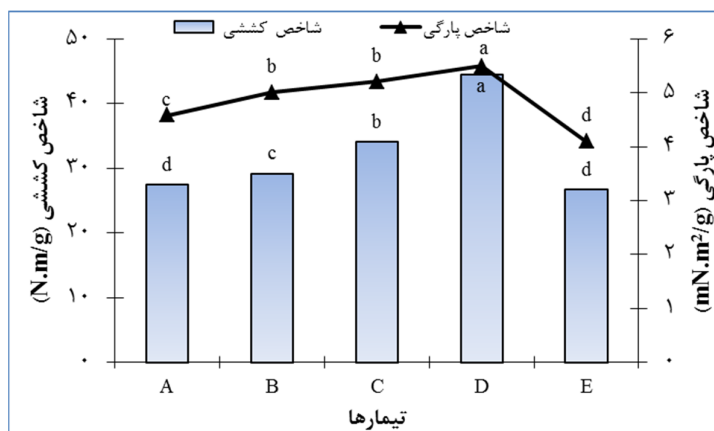
ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای خالص و حاصل از

اختلاط خمیر کاغذ بی‌سولفیت با خمیر کاغذ CMP

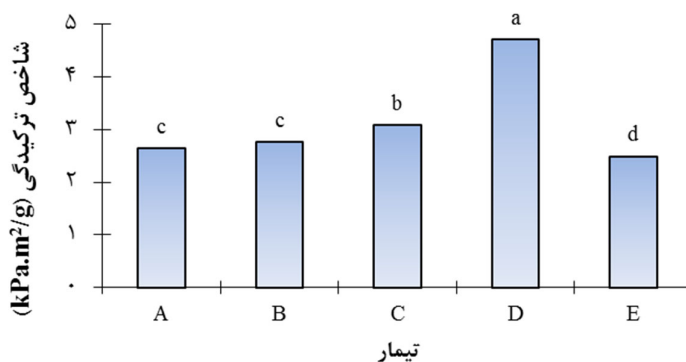
نتایج ارزیابی ویژگی‌های مقاومتی کاغذ نشان داد که خمیر کاغذ ۱۰۰ درصد بی‌سولفیت در مقایسه با خمیر کاغذ CMP دارای ویژگی‌های مقاومتی مطلوبی بود. در خصوص اختلاط درصدهای مختلف خمیر کاغذ بی‌سولفیت اعم از ۱۰، ۳۰ و ۴۰ درصد با خمیر کاغذ CMP، مشخص شد که تفاوت معنی‌داری در سطح اعتماد ۹۵ درصد بین میانگین مقادیر شاخص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

شاخص کششی خمیر کاغذ بی‌سولفیت با خمیر کاغذ CMP مقادیر مقاومتی بیشتری را در مقایسه با خمیر کاغذ 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) خمیر کاغذ CMP، کم بودن شاخص کششی خمیر خالص آن منطقی به نظر می‌رسد. مقادیر شاخص

1. Relative bonded area (RBA)



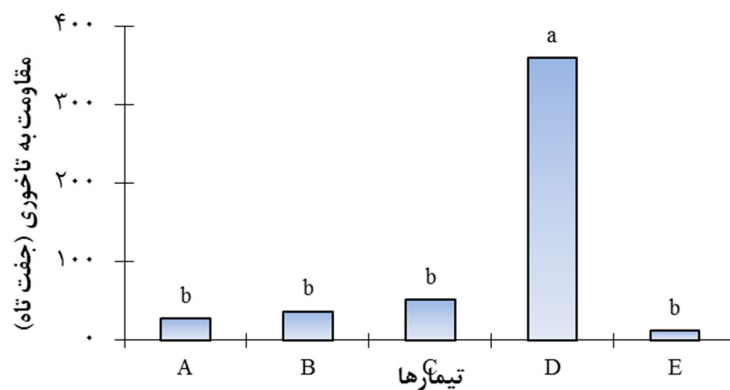
شکل ۶. شاخص کشش و شاخص پارگی خمیر کاغذهای خالص و حاصل از اختلاط خمیر کاغذ بی سولفیت با خمیر کاغذ CMP



شکل ۷. مقایسه شاخص ترکیبگی خمیر کاغذهای خالص و حاصل از اختلاط خمیر کاغذ بی سولفیت با خمیر کاغذ CMP

مقاومت به ترکیبگی از جمله مقاومت‌هایی است که به طول فیبر و میزان پیوند بین الیاف بستگی دارد، ولی بیشتر تحت تأثیر اتصال بین الیاف است [۲۰]. خمیر کاغذ CMP دارای حداقل مقاومت به ترکیبگی است که متأثر از طول کوتاه‌تر الیاف، انعطاف‌پذیری کم‌تر الیاف و پیوند ضعیف بین الیاف است (شکل ۷). هرچه الیاف نازک‌تر یا انعطاف‌پذیرتر باشند، به دلیل ایجاد اتصالات هیدروژنی بیشتر، پیوند بین الیاف و در نتیجه مقاومت به ترکیبگی 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، انحنای پذیری، مقاومت به فشار و دیگر تنش‌های برشی و تغییر طول‌های نسبی به صورت ترکیبی به نمونه اعمال می‌شود [۲۰]. در بررسی نتایج مقاومت به تاخوردگی نمونه‌های خالص بی سولفیت در مقایسه با سطوح مختلف اختلاط خمیر کاغذ CMP و بی سولفیت، 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) خمیر کاغذ بی سولفیت در مقایسه با خمیر CMP سبب بهبود مقاومت به تاخوردگی کاغذ شده است.

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، انحنای پذیری، مقاومت به فشار و دیگر تنش‌های برشی و تغییر طول‌های نسبی به صورت ترکیبی به نمونه اعمال می‌شود [۲۰]. در بررسی نتایج مقاومت به تاخوردگی نمونه‌های خالص بی سولفیت در مقایسه با سطوح مختلف اختلاط خمیر کاغذ CMP و بی سولفیت، 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) خمیر کاغذ بی سولفیت در مقایسه با خمیر CMP سبب بهبود مقاومت به تاخوردگی کاغذ شده است.



شکل ۸. مقایسه مقاومت به تاخوردگی کاغذهای خالص و حاصل از اختلاط خمیر کاغذ بی‌سولفیت با خمیر کاغذ CMP

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 خمیر کاغذ کاملاً شیمیایی معمولاً حاوی ۱۵ درصد ماده 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 ماده خشک لیکور سیاه (آلی) کارخانه‌های خمیر کاغذسازی تعیین‌کننده ارزش حرارتی^۱ 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 خمیر کاغذسازی

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

با توجه به اینکه خمیر کاغذ بی‌سولفیت به‌عنوان خمیر شیمیایی 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 زمینه 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 خمیر کاغذ بی‌سولفیت به‌جای خمیر الیاف بلند وارداتی مثلاً ۱۵ و ۲۰ درصد استفاده کرد. در گزارش‌های تحقیقاتی به این نکته اشاره شده است که خمیر کاغذ 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 نیمه‌شیمیایی 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 خمیر کاغذ بی‌سولفیت و انحلال بیشتر

نتیجه گیری

با این تفاوت که به دلیل 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 ماده خشک از سوخت کمتری برای تولید بخار جهت تبخیرکننده‌ها استفاده می‌شود و از طرفی به دلیل داشتن ارزش حرارتی بیشتر مایع پخت سیاه در بویلر بازیابی، به گاز کمتری برای تهیه بخار نیاز است. مقدار ماده خشک برای بی‌سولفیت حدود ۱۳ درصد و برای CMP و NSSC به ترتیب ۱/۹ و ۶/۱ درصد است. در مجموع، نتایج نشان داد که خمیر کاغذ بی‌سولفیت تولیدی از جایگاه به نسبت مناسبی برای تقویت خمیر کاغذ CMP برخوردار است و می‌تواند برای جبران بخشی از کمبود ماده اولیه در خط تولید خمیر کاغذ CMP شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران توصیه شود.

بررسی مقایسه‌ای مقاومت‌های کاغذهای دست‌ساز تفاوت معنی‌داری را نشان می‌دهد، ولی از آنجا که خمیر بی‌سولفیت ساخته شده از گونه پهن‌برگ است و طول الیاف این گونه الیاف کم است، خمیر کاغذی با ویژگی‌های مقاومتی برتر به دست آمده که با توجه به تفاوت معنی‌دار ویژگی‌های مقاومت آن با خمیر کاغذ CMP می‌توان با افزودن مقادیر بیشتر نسبت به خمیر کاغذ الیاف بلند در ترکیب خمیر نهایی کارخانه از آن استفاده کرد. چنانچه خمیر کاغذ بی‌سولفیت با خمیر کاغذ 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.

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., Shakhsh, 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.

- [12]. Husband, R.M. (1957). Semicheical 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.

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 (SO₂) 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