

## بررسی اثر رنگ‌بری بدون کلر قبل و بعد از پالایش بر ویژگی‌های خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی

مجتبی گلی<sup>۱\*</sup>، مجید ذبیح‌زاده<sup>۲</sup>، سعید مهدوی<sup>۳</sup> و حسن صادقی‌فر<sup>۴</sup>

\*۱- نویسنده مسئول، دانش‌آموخته کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

پست الکترونیک: [goli.me2020@gmail.com](mailto:goli.me2020@gmail.com)

۲- دانشیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۳- دانشیار، مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

۴- دانشجوی پسادکتر، دانشگاه کارولینای شمالی، آمریکا

تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۴

### چکیده

این تحقیق به منظور تعیین اثر رنگ‌بری قبل و بعد از پالایش در خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی (CMP) که برای تولید کاغذ روزنامه به کار می‌رود، انجام شده است. چوب مورد استفاده از مخلوط گونه‌های جنگلی و غیرجنگلی تهیه و به خرده‌چوب تبدیل و پس از هواخشک شدن و محاسبه درصد رطوبت برای تهیه خمیر کاغذ CMP مورد استفاده قرار گرفت. خمیر کاغذ CMP با نسبت درصدهای ۴۰ (صنوبر)، ۳۰ (افرا)، ۷/۵ (بلوط)، ۷/۵ (توسکا)، ۷/۵ (بید) و ۷/۵ (کلهو) تهیه شد. به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین خمیر کاغذ، عملیات کی‌لیت‌سازی با DTPA انجام گردید. رنگ‌بری با استفاده از پراکسید هیدروژن و هیدروکسید سدیم به ترتیب با ۳ و ۲/۵ درصد بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ با درجه روشنی اولیه ۴۴/۶٪ انجام شد. خمیر کاغذ قبل و بعد از مرحله رنگ‌بری توسط دستگاه کوبنده PFI مورد پالایش قرار گرفت. در نهایت از دو تیمار یادشده کاغذهای دست‌ساز تهیه شد و ویژگی‌های آنها مطابق استاندارد تاپی تعیین شد. نتایج نشان داد پالایش پس از رنگ‌بری، سبب افزایش شاخص کششی، ترکیدن، پارگی، درجه روشنی، ضریب پخش نور، دانسیته و کاهش زردی، ماتی و ضریب جذب نور شده است.

واژه‌های کلیدی: خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی، رنگ‌بری، پالایش، ویژگی‌های خمیر کاغذ.

### مقدمه

تجزیه پراکسید هیدروژن و زمان ماندن طولانی‌تر خمیر کاغذ در معرض آنیون هیدروپراکسید، لیگنین‌زدایی بهتری را نتیجه خواهد داد. بنابراین، تجزیه پراکسید هیدروژن لازمه لیگنین‌زدایی و رنگ‌بری خمیر کاغذ می‌باشد، اما سرعت تجزیه پراکسید هیدروژن در تولید عوامل واکنش‌گر، برای دستیابی

یکی از مهمترین عوامل رنگ‌بر در سیستم رنگ‌بری کاملاً بدون کلر<sup>۱</sup>، پراکسید هیدروژن می‌باشد. سرعت کندتر

1 - Totally Chlorine Free (TCF)

به یک رنگ‌بری بهینه، باید کنترل گردد. خمیرکاغذهای تیمارنشده حاوی مقادیر بالایی از فلزات هستند، که می‌توانند سبب تجزیه کاتالیزوری سریع پراکسید هیدروژن، برای رنگ‌بری کارآمد و گزینشی خمیرکاغذ شوند. بنابراین، برای رنگ‌بری خمیرکاغذ، کنترل تجزیه پراکسید هیدروژن از طریق کنترل میزان فلزات موجود در خمیرکاغذ ضروریست (Bajpai, 2012; Zeinaly et al., 2009). یکی از معایب فرایندهای خمیرکاغذسازی، رنگ تیره خمیرکاغذ تولیدی است، که این امر ناشی از وجود گروه‌های کروموفور (رنگ‌ساز) یا جاذب نور در لیگنین باقی‌مانده می‌باشد (Ek et al., 2009). رنگ‌بری خمیرکاغذ شیمیایی و از جمله خمیرکاغذ کرافت با حذف لیگنین باقیمانده و در نتیجه خارج‌سازی گروه‌های رنگی، در چند مرحله جداگانه و با استفاده از توالی‌های مختلف انجام می‌شود. در توالی‌های رنگ‌بری در مقیاس صنعتی از ترکیبات مختلفی شامل کلر (C)، هیدروکسید سدیم (E)، هیپوکلریت (H)، دی‌اکسید کلر (D)، ازن (Z)، پراکسید هیدروژن (P) و غیره برای رنگ‌بری خمیرکاغذ شیمیایی استفاده می‌گردد. در توالی رنگ‌بری سنتی CEH به دلیل استفاده از ترکیبات کلر و هیپوکلریت و در توالی‌های سنتی CED و CEDED به دلیل استفاده از ترکیبات کلر و دی‌اکسید کلر، مجموعه‌ای از ترکیبات آلی کلردار به نام ترکیبات هالوژن‌دار آلی قابل جذب (AOX) آزاد می‌شوند که جزء سمی‌ترین ترکیبات پساب رنگ‌بری محسوب می‌شوند و اثرات زیست‌محیطی بسیار نامطلوبی دارند (Hedjazi et al., 2009; Requejo et al., 2012). از این رو توالی‌های رنگ‌بری کاملاً بدون کلر در سال‌های اخیر مورد استفاده کارخانه‌های مختلف قرار گرفته است. به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی، میزان مجاز تخلیه پساب‌های عملیات رنگ‌بری و مقدار مجاز مواد آلی سمی موجود در آنها روز به روز کمتر می‌شود و در آینده ضوابط مربوط دشوارتر خواهد شد. با وجود این، هنوز مصرف کلر و سایر ترکیب‌های کلردار رنگ‌بر ادامه دارد و روش‌های رنگ‌بری

بدون مصرف کلر عنصری<sup>۱</sup> یا کاملاً بدون کلر هنوز نتوانسته‌اند جایگزین روش‌های رنگ‌بری فعلی شوند. توالی‌های رنگ‌بری کاملاً بدون کلر یکی از فناوری‌های پیشرفته برای رنگ‌بری خمیرکاغذ با استفاده از ترکیبات اکسیدکننده غیرکلری مثل اکسیژن، ازن و پراکسید هیدروژن می‌باشند که برای رنگ‌بری خمیرکاغذ بسیار مطلوب هستند (Requejo et al., 2012; Wang et al., 2009). مطالعات در مورد مقاومت به پارگی خمیرکاغذ فرایندهای TCF در درجه روشنی زیاد نشان می‌دهد که این مقاومت ۱۰٪ کمتر از فرایندهای ECF می‌باشد و این خمیرکاغذها مقاومت کمتری دارند (Bajpai, 2012). برای کم کردن بار آلودگی زیست‌محیطی صنایع خمیرکاغذ و کاغذ، بستن چرخه گردش آب واحد رنگ‌بری و در نهایت تحقق بخشیدن مفهوم سیستم بسته کارخانه‌ای باید از توالی‌های رنگ‌بری TCF استفاده شود که در مورد پسماندهای کشاورزی امکان‌پذیر است (Khristova et al., 2002). خمیرکاغذ رنگ‌بری شده با توالی TCF گرانروی پایین‌تری دارد، اما تفاوتی از نظر مقاومت کششی بین خمیرکاغذ رنگ‌بری شده با توالی TCF و کاغذهای رنگ‌بری شده با توالی سنتی وجود ندارد، ولی مقاومت به پارگی خمیرکاغذ رنگ‌بری شده با توالی سنتی تا حدودی بالاتر می‌باشد (Hedjazi et al., 2009).

Mohta و همکاران (۲۰۰۳) در تحقیق خود بر روی رنگ‌بری دو نوع خمیرکاغذ مکانیکی کنف شامل کل ساقه کنف و پوست کنف (حاوی ۲۲ درصد مغز) با پراکسید هیدروژن، به این نتیجه رسیدند که با مصرف ۱٪ پراکسید هیدروژن و ۱٪ هیدروکسید سدیم، درجه روشنی خمیرها به ترتیب از ۵۲/۲ و ۴۵/۶ درصد به ۶۴ و ۶۲ درصد رسید و با مصرف پراکسید هیدروژن و هیدروکسید سدیم بیشتر، روشنی هر دو خمیرکاغذ می‌تواند تا ۷۵ درصد نیز برسد. نتایج نشان داد که چون الیاف مغز کنف مواد استخراجی و لیگنین بالاتری دارد، مصرف پراکسید هیدروژن برای

1 - Elemental chlorine free (ECF)

(صنوبر)، ۳۰ (افرا)، ۷/۵ (بلوط)، ۷/۵ (توسکا)، ۷/۵ (بید) و ۷/۵ (کلهو) تهیه گردید. برای پخت به روش شیمیایی- مکانیکی (CMP) از مایع پخت کارخانه با pH حدود ۷ شامل سولفیت سدیم استفاده شد. شرایط پخت برای رسیدن به بازده حدود ۸۵٪ تنظیم شد و خرده‌چوب‌ها توسط دفیبراتور آزمایشگاهی به خمیرکاغذ تبدیل شدند. خمیرکاغذ تهیه شده به مدت یک هفته هواخشک و درصد رطوبت آن محاسبه شد و بعد درجه روشنی اولیه آن ۴۴/۶٪ ایزو اندازه‌گیری شد. برای جلوگیری از تغییر درصد رطوبت، خمیرکاغذ هواخشک شده در داخل کیسه‌های پلی‌اتیلنی بسته‌بندی شد. برای اعمال تیمارهای رنگ‌بری، از مواد شیمیایی آزمایشگاهی شرکت مرک آلمان استفاده گردید.

### رنگ‌بری

مرحله کی‌لیت‌سازی: خمیرکاغذ با درصد خشکی ۳، در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و pH کنترل شده ۳ تا ۴، برای مدت ۳۰ دقیقه به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین توسط ۰/۳ درصد DTPA (بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ) تیمار شد.

مرحله رنگ‌بری: ماده رنگ‌بر شامل پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) و هیدروکسید سدیم (NaOH) به ترتیب ۳ و ۲/۵٪ بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ بود. سیلیکات سدیم ( $Na_2SiO_3$ ) به عنوان پایدارکننده شرایط قلیایی و محافظ پراکسید در عملیات رنگ‌بری ۲٪ بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ در نظر گرفته شد. قبل از اضافه کردن محلول رنگ‌بری به خمیرکاغذ و شروع عملیات رنگ‌بری، pH آن تعیین شد. سپس خمیرکاغذ به مدت ۲ ساعت در حمام آبی و در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از ۲ ساعت خمیرکاغذ را از حمام خارج کرده و به وسیله عملیات صاف کردن، عصاره رنگ‌بری را جدا کرده و pH و مقادیر NaOH و  $H_2O_2$  باقی‌مانده اندازه‌گیری شد. پس از رنگ‌بری، معمولاً ۵-۱۵٪ قلیایی کل و ۵-۱۰٪ پراکسید باید در لیکور باقی‌مانده باشد. مقدار کمی از خمیرکاغذ برای جداسازی عصاره جدا شده و بقیه خمیرکاغذ با ۱۰۰۰

خمیرکاغذ کل ساقه کنف بالاتر است. Pan (۲۰۰۳) پی برد که در رنگ‌بری خمیرکاغذ شیمیایی حرارتی مکانیکی صنوبر، با افزایش مقدار پراکسید و قلیائیت، روشنی افزایش، بازده کاهش و مقاومت‌ها بهبود می‌یابد. Wang و همکاران (۲۰۰۹) در بررسی رنگ‌بری کاملاً بدون کلر (TCF) خمیرکاغذ سودای باگاس با توالی (OP)Q)PO به این نتیجه رسیدند که در مرحله (OP) با افزودن ۰/۵ درصد پراکسید برای تقویت لیگنین‌زدایی با اکسیژن، افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با مرحله O حاصل شده است. به‌طور کلی نتایج تحقیق آنان نشان داد که توالی (OP)Q)PO یک فرایند مناسب برای تولید خمیرکاغذ باگاس با کیفیت زیاد با درجه روشنی خوب و بدون آلودگی است. Zeinaly و همکاران (۲۰۰۹b) در بررسی رنگ‌بری خمیرکاغذ سودای پوست کنف با استفاده از پراکسید قلیایی به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار مصرف پراکسید، درجه روشنی خمیرکاغذ افزایش و عدد کاپای آن کاهش یافته است.

پالایش به‌عنوان یکی از مهمترین عملیات کاغذسازی مطرح است. در مقالات متعددی تأثیر پالایش شامل لایه لایه شدن<sup>۱</sup> دیواره، فیبریلاسیون<sup>۲</sup>، واکشیدگی و افزایش قابلیت نگهداری آب<sup>۳</sup> الیاف خمیرکاغذ بررسی شده است. این تغییرات قطعاً بر مقاومت‌های کاغذی که الیاف آن مورد پالایش قرار گرفته اثرگذار است. هدف از پالایش خمیرکاغذهای پهن‌برگ که دارای الیاف کوتاه هستند، بهبود قابلیت اتصال بین الیاف بدون اثر منفی بر ویژگی‌های نوری و چاپ‌پذیری کاغذ می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

#### مواد

در این پژوهش، خمیر کاغذ توسط دیگ پخت آزمایشگاهی و با ترکیب ماده چوبی در درصدهای ۴۰

- 1- Delamination
- 2- Fibrillation
- 3- Water retention value (WRV)

مقاومتی کاغذهای دست‌ساز ۶۰ گرمی، از آیین‌نامه استاندارد تاپی به شرح زیر استفاده شد. این ویژگی‌ها شامل دانسیته، شاخص‌های کشش، ترکیدن، پاره‌شدن، روشنی، ماتی، زردی و ضرایب پخش و جذب نور بودند.

گراماژ (T ۴۱۰ om-۰۲)، دانسیته (T ۲۵۸ om-۰۲)، درجه روشنی (T ۴۵۲ om-۰۲)، ماتی (T ۴۲۵ om-۰۱)، مقاومت در برابر کشش (T ۴۰۴ om-۹۲)، مقاومت در برابر ترکیدن (T ۴۰۳ om-۰۲)، مقاومت در برابر پاره شدن (T ۴۱۴ om-۰۴).

برای تجزیه و تحلیل داده‌های مربوط به ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز تهیه شده از دو نوع خمیرکاغذ، از آزمون تجزیه واریانس استفاده شد و در صورت معنی‌دار بودن اختلاف بین میانگین‌ها از آزمون دانکن برای گروه‌بندی میانگین‌ها کمک گرفته شد.

### نتایج

#### انرژی پالایش

جدول ۱ درجه روانی اولیه و درجه روانی نهایی دو نوع خمیرکاغذ پس از ۸۱۰۰ دور دستگاه کوبنده را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود انرژی مورد نیاز برای رسیدن به یک درجه روانی مشخص برای خمیرکاغذ RB کمتر است که علت آن می‌تواند منجر به تخریب بیشتر الیاف، تولید نرمه و تأثیر بر کاهش قابلیت آبگیری خمیرکاغذ شود.

میلی لیتر آب دیونیزه شده با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد (مطابق فرایند تولید) به وسیله قیف بوختر که در روی آن کاغذ صافی قرار دارد، شستشو داده می‌شود تا محلول رنگ‌بری از خمیرکاغذ جدا گردد.

#### پالایش خمیرکاغذ و ساخت کاغذ دست‌ساز

خمیرکاغذ شیمیایی - مکانیکی تهیه شده، قبل (RB) و بعد از مرحله رنگبری (BR) توسط یک دستگاه کوبنده آزمایشگاهی از نوع PFI مورد پالایش قرار گرفت. شرایط پالایش بر اساس استاندارد تاپی آیین‌نامه T ۲۴۸ sp-۰۰ ابتدا شامل جدا کردن ۲۴ گرم خمیرکاغذ بر مبنای وزن خشک توسط جداکننده الیاف<sup>۱</sup> و رساندن درصد خشکی خمیرکاغذ به ۱۰٪ بود. فاصله تیغه‌های کوبنده تا بدنه محفظه خمیرکاغذ ۰/۲ میلی‌متر و مقدار بار وارده به خمیرکاغذ در هنگام پالایش ۳/۳۳ کیلو نیوتن بر میلی‌متر بود. پالایش هر دو نوع خمیرکاغذ توسط کوبنده آزمایشگاهی با تعداد دور ثابت ۸۱۰۰ انجام شد و توسط یک کنتور دیجیتال متصل به کوبنده، انرژی لازم برای رسیدن به درجه روانی مورد نظر اندازه‌گیری و ثبت شد. درجه روانی خمیرکاغذها توسط دستگاه اندازه‌گیری درجه روانی (استاندارد کانادایی) و طبق استاندارد تاپی آیین‌نامه om-۹۹ T ۲۲۷ اندازه‌گیری شد. از دو نمونه خمیرکاغذ پالایش شده قبل و بعد از رنگبری، طبق استاندارد تاپی T ۲۰۵ sp-۰۲، کاغذ دست‌ساز ۶۰ گرمی ساخته شد.

#### اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز

به منظور اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی، نوری و

جدول ۱- اطلاعات مربوط به پالایش دو نوع خمیرکاغذ

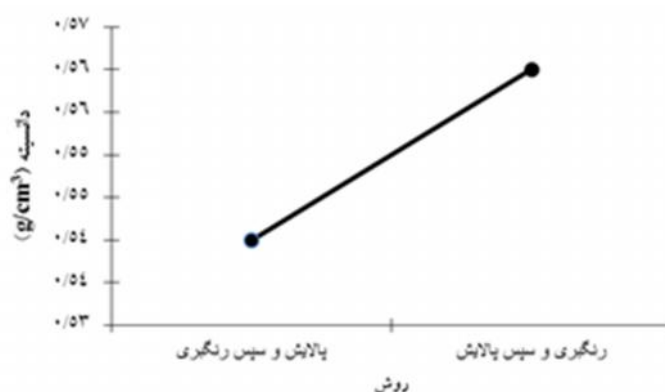
نوع خمیرکاغذ	درجه روانی اولیه	درجه روانی نهایی	مصرف انرژی (KW/h)
BR	۷۶۵	۳۵۲	۲۸
RB	۷۶۰	۳۲۸	۲۶

## ویژگی فیزیکی دانسیته

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین دانسیته کاغذ حاصل از تیمارهای رنگ‌بری آزمایش، اختلاف معنی‌دار آماری در سطح اعتماد ۹۹٪ وجود دارد (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تیمار رنگ‌بری و بعد پالایش BR، دانسیته کاغذها را نسبت به تیمار پالایش و بعد رنگ‌بری RB افزایش داده است (شکل ۱). دانسیته کاغذ یکی از مهمترین خواص کاغذ است که تقریباً بر روی تمام خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی کاغذ تأثیر می‌گذارد (Afra, 2005). علت افزایش دانسیته در خمیرکاغذ BR را می‌توان به تقویت اتصالات بین الیاف در نتیجه حذف لیگنین در مرحله اول نسبت داد که با افزایش انعطاف‌پذیری الیاف بر پالایش‌پذیری آنها تأثیر گذاشته است. این امر در نهایت باعث افزایش درصد الیاف سالم با قابلیت فشرده شدن<sup>۱</sup> بیشتر شده که در نتیجه دانسیته کاغذ را افزایش داده است. در خمیرکاغذ RB به نظر می‌رسد با اعمال نیروی مکانیکی و برشی، الیاف آسیب بیشتری می‌بینند و اتصالات بین الیاف کاهش می‌یابد.

## شاخص کششی

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین شاخص کششی حاصل از تیمارهای رنگ‌بری آزمایش، اختلاف



شکل ۱- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر دانسیته

معنی‌دار آماری وجود ندارد (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تیمار BR شاخص کششی کاغذها را نسبت به تیمار RB افزایش داده است (شکل ۲). هدف اصلی پالایش خمیرکاغذ افزایش انعطاف‌پذیری دیواره سلول برای افزایش تماس ناحیه‌ای و افزایش لیفی شدن سطح الیاف به منظور افزایش پیوند هیدروژنی و افزایش سطح کل قابل دسترس برای پیوند می‌باشد (Hemmasi and Samariha, 2005). مقاومت به کشش، شاخصی از دوام قابلیت کششی کاغذ است که در اثر نوع مصرف تحت تنش کششی قرار می‌گیرد. مهمترین فاکتور مؤثر بر مقاومت به کشش کاغذ، مقدار و کیفیت اتصال الیاف به یکدیگر می‌باشد (Afra, 2005). بنابراین به نظر می‌رسد حذف لیگنین بیشتر و بعد فیبریله شدن و سالم ماندن الیاف بیشتر در مرحله پالایش، باعث افزایش شاخص کششی شده است. از طرف دیگر، با توسعه لیگنین‌زدایی از طریق رنگ‌بری در تیمار BR، دسترس‌پذیری به ساختار داخلی دیواره سلولی با پالایش خمیرکاغذهای پربازده افزایش می‌یابد که ابتدا موجب انحلال و بعد بازنشست همی سلولزها (بیش از ۱٪) بر روی سطح الیاف شده و پیوندهای الیاف را این چسب به اصطلاح بین لیفی بهبود می‌بخشد و مقاومت‌ها را افزایش می‌دهد (Lindstrom, Fardim and Duran, 1992; 2003).

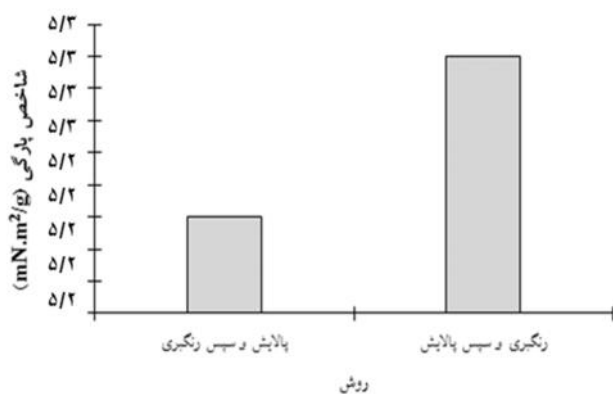
جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر متغیرهای مورد مطالعه

ویژگی	منبع تغییرات (S.O.V)	مجموع مربعات (S.S)	درجه آزادی (D.F)	میانگین مربعات (M.S)	مقدار F	Sig	تفاوت
دانسسته	روش رنگ‌بری	۰/۰۰۱	۱	۰/۰۰۱	۱۴/۰۲۷	۰/۰۰۶	**
	خطا	۰/۰۰۱	۸	8/010E <sup>-5</sup>			
	مجموع	۰/۰۰۲	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۱/۶۲							
شاخص کششی	روش رنگ‌بری	۲۱/۷۲۷	۱	۲۱/۷۲۷	۲/۱۷۰	۰/۱۷۹	n.s
	خطا	۸۰/۰۹۸	۸	۱۰/۰۱۲			
	مجموع	۱۰۱/۸۲۵	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۵/۶							
شاخص پارگی	روش رنگ‌بری	۰/۰۰۷	۱	۰/۰۰۷	۰/۴۹۶	۰/۵۰۱	n.s
	خطا	۰/۱۰۹	۸	۰/۰۱۴			
	مجموع	۰/۱۱۶	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۲/۲۵							
شاخص ترکیدن	روش رنگ‌بری	۰/۰۹۴	۱	۰/۰۹۴	۴/۴۹۳	۰/۰۶۷	n.s
	خطا	۰/۱۶۸	۸	۰/۰۲۱			
	مجموع	۰/۲۶۲	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۱/۶۲							
درجه روشنی	روش رنگ‌بری	۵/۷۰۰	۱	۵/۷۰۰	۸۴/۵۷۳	۰/۰۰۰	**
	خطا	۰/۵۳۹	۸	۰/۰۶۷			
	مجموع	۶/۲۳۹	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۰/۵۶							
ماتی	روش رنگ‌بری	۲۴/۳۳۶	۱	۲۴/۳۳۶	۲۸/۰۷۶	۰/۰۰۱	**
	خطا	۰/۱۶۸	۸	۰/۰۲۱			
	مجموع	۲۴/۵۰۴	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۱/۰۴							
زردی	روش رنگ‌بری	۰/۴۹۷	۱	۰/۴۹۷	۱/۶۵۸	۰/۲۳۴	n.s
	خطا	۲/۴۰۰	۸	۰/۳۰۰			
	مجموع	۲/۸۹۷	۹				
ضریب تغییرات (%CV): 5/23							
ضریب پخش نور	روش رنگ‌بری	۳۷/۲۴۹	۱	۳۷/۲۴۹	۲۹/۱۸۱	۰/۰۰۱	**
	خطا	۱۰/۲۱۲	۸	۱/۲۷۶			
	مجموع	۴۷/۴۶۱	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۳/۸۷							
ضریب جذب نور	روش رنگ‌بری	۲/۳۹۱	۱	۲/۳۹۱	۲۲۰/۶۹۳	۰/۰۰۰	**
	خطا	۰/۰۸۷	۸	۰/۰۱۱			
	مجموع	۲/۴۸۷	۹				
ضریب تغییرات (%CV): ۲/۸۷							

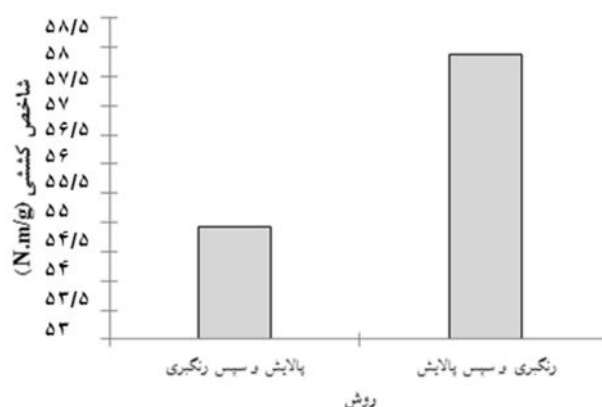
\*\* اختلاف معنی‌دار آماری در سطح اعتماد ۹۹٪

n.s: عدم تفاوت معنی‌دار آماری

لیگنین بیشتر و بعد فیبریله شدن بیشتر الیاف در مرحله پالایش، باعث افزایش شاخص پارگی شده است.



شکل ۳- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر شاخص پارگی



شکل ۲- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر شاخص کششی و طول پارگی

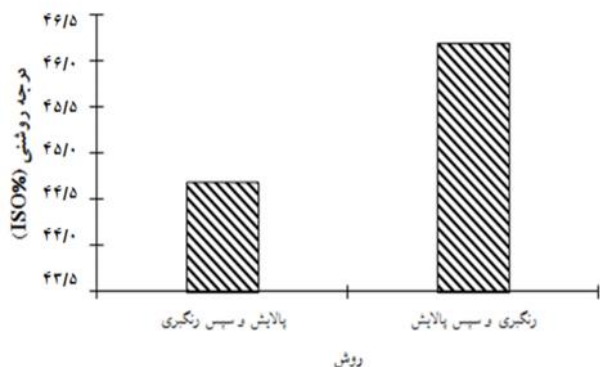
### شاخص پارگی

نتایج آزمون تجزیه واریانس شاخص پارگی کاغذهای دست‌ساز در جدول ۲ آمده است. با توجه به جدول فوق، اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر روی شاخص پارگی از نظر آماری معنی‌دار نبوده است؛ اما باعث افزایش این شاخص شده است. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که رنگ‌بری و بعد پالایش خمیرکاغذ موجب افزایش شاخص پارگی از ۵/۲۲ به ۵/۲۷ میلی‌نیوتن مترمربع بر گرم شده است (شکل ۳). عوامل اصلی تأثیرگذار در مقاومت به پارگی کاغذ شامل طول الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، میزان پیوند و میزان جهت‌یافتگی الیاف می‌باشند. به‌طورکلی در خمیرکاغذهای با میزان پیوند کم، مانند مراحل ابتدایی پالایش، بهبود مقاومت به پارگی با توسعه و افزایش پیوندها امکان‌پذیر است. اما در خمیرکاغذهای با میزان پیوند زیاد، طول و مقاومت الیاف عامل تعیین‌کننده است، بنابراین الیاف بلندتر و قطورتر، مقاومت به پارگی مناسب‌تری ارائه می‌دهند. در مقاومت به پارگی، مهمترین عامل تأثیرگذار مقاومت الیاف می‌باشد. مهمترین مشخصه‌های مقاومت الیاف شامل فیبریل‌های سلولز، زاویه میکروفیبریل‌ها و تغییرشکل آنها می‌باشد (Blomstedt, 2007). بنابراین به نظر می‌رسد حذف

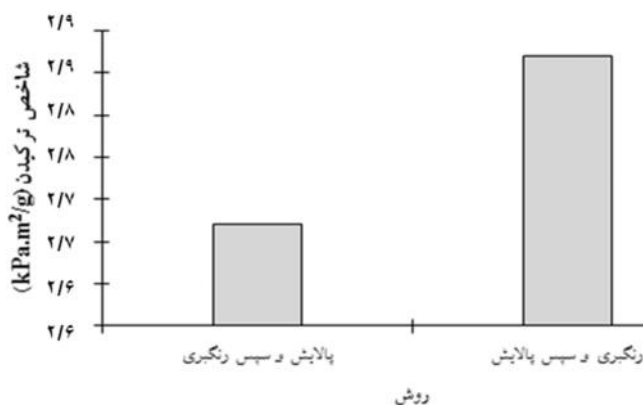
### شاخص ترکیدن

نتایج آزمون تجزیه واریانس شاخص ترکیدن کاغذهای دست‌ساز در جدول ۲ آمده است. با توجه به جدول فوق، اثر روش BR بر روی شاخص ترکیدن از نظر آماری معنی‌دار نبوده است؛ اما باعث افزایش این شاخص شده است. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که روش BR موجب افزایش شاخص ترکیدن از ۲/۶۷ به ۲/۸۷ کیلوپاسکال مترمربع بر گرم شده است (شکل ۴). مقاومت به ترکیدن از جمله مقاومت‌هایی است که به میزان پیوند الیاف بستگی دارد. به این معنی که هرچقدر الیاف انعطاف‌پذیرتر باشند، به دلیل ایجاد اتصالات هیدروژنی بیشتر، پیوند بین الیاف افزایش یافته و در نتیجه مقاومت کاغذ در برابر ترکیدن افزایش می‌یابد. بنابراین به نظر می‌رسد الیاف پس از مرحله رنگ‌بری از نظر وجود لیگنین برای مرحله پالایش آماده‌تر شده و پس از پالایش به دلیل تقویت اتصالات بین الیاف، شاخص ترکیدن را افزایش داده است.

رنگ‌بری نسبت به کاهش بازده خمیرکاغذ انجام می‌شود (Zeinaly and et al., 2011).



شکل ۵- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر درجه روشنی



شکل ۴- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر شاخص ترکیب

### ویژگی‌های نوری

#### درجه روشنی

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین درجه روشنی حاصل از تیمارهای رنگ‌بری آزمایش، اختلاف معنی‌داری آماری در سطح اعتماد ۹۹٪ وجود دارد (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تیمار BR درجه روشنی کاغذها را نسبت به تیمار RB افزایش داده است (شکل ۵). از این رو می‌توان دریافت که پراکسید هیدروژن علاوه بر رنگ‌بری بیشتر خمیرکاغذ سبب جلوگیری از واکنش‌های زرد شدن در فرایند شده است. زیرا با تیمار BR درجه روشنی افزایش و میزان زردی کاهش یافته است (Bajpai, 2012). این عامل در فرایند رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی بر مبنای میزان کاهش نسبی عدد کاپا در مقابل مقدار افت ویسکوزیته خمیرکاغذ محاسبه می‌شود. اما از آنجایی که مقدار لیگنین در خمیرکاغذهای مکانیکی یا پربازده زیاد است و در واقع هم فرایند خمیرکاغذسازی و هم رنگ‌بری با حفظ لیگنین در خمیرکاغذ انجام می‌شود، میزان عدد کاپا در این خمیرکاغذها مفهومی ندارد و قابل اندازه‌گیری نیز نمی‌باشد. همچنین به دلیل اینکه لیگنین بخشی از خمیرکاغذ را تشکیل می‌دهد، مقدار لیگنین موجود در خمیرکاغذ نیز شاخص مناسبی برای محاسبه فاکتور گزینندگی نیست. با توجه به این موارد، اندازه‌گیری فاکتور گزینندگی در فرایند رنگ‌بری خمیرکاغذهای پربازده براساس میزان تغییرات روشنی خمیرکاغذ طی فرایند

#### ماتی

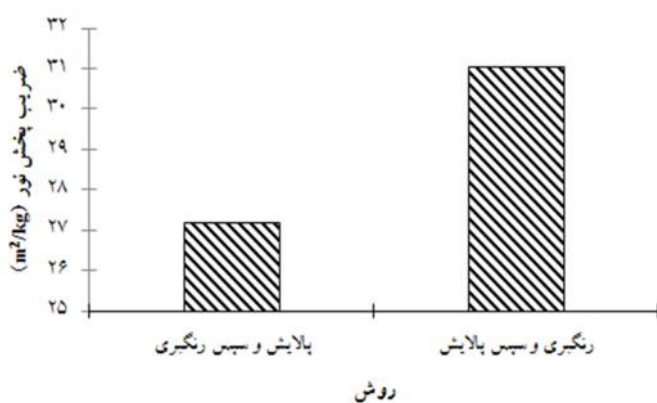
نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین ماتی حاصل از تیمارهای رنگ‌بری آزمایش، اختلاف معنی‌داری آماری در سطح اعتماد ۹۹٪ وجود دارد (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تیمار BR ماتی کاغذها را نسبت به تیمار RB کاهش داده است (شکل ۶). البته نرمه‌ها و تأثیر آنها قابل اثبات هستند. این تغییرات ریخت‌شناسی و ساختاری به وضوح خود را در خواص نوری و مکانیکی مورد مطالعه نشان داده‌اند. در واقع در پالایش به دلیل لیفی-شدن و افزایش سطح تماس بین الیاف، ضریب پخش کاهش یافته، در نتیجه روشنی افزایش و به تبع آن ماتی کاغذ حاصل نیز تا حدی کاهش پیدا کرده است (Hemmasi and Samariha, 2005). اما در روش پالایش و بعد رنگ‌بری مشاهده می‌شود که چنین اتفاقی رخ نداده است. البته این امر می‌تواند ناشی از ماهیت لیگنین و فرایند رنگ‌بری باشد.

#### زردی

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین زرد کاغذ حاصل از تیمارهای رنگ‌بری آزمایش، اختلاف معنی‌داری آماری وجود ندارد (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد



را نسبت به تیمار پالایش و بعد رنگ‌بری افزایش داده است (شکل ۸). ضریب پخش نور بستگی به مقدار سطح پیوند الیاف، مقدار نرمه‌های الیاف و مواد پرکننده و نیز مقدار الیاف در واحد وزن دارد. به طوری که هرچه پیوند بین الیاف بیشتر گردد به دلیل کاهش نسبی سطح الیاف، مقدار ضریب پخش نور نیز کاهش خواهد یافت (Asadpour, 2010). بر اساس معادله Kubelka-Munk رابطه مستقیمی بین روشنی و ضریب پخشیدگی نور کاغذ وجود دارد که با توجه به روشنی بیشتر خمیرکاغذ تیمار BR نسبت به RB، بیشتر بودن این ضریب قابل توجیه است (Smook, 1992).

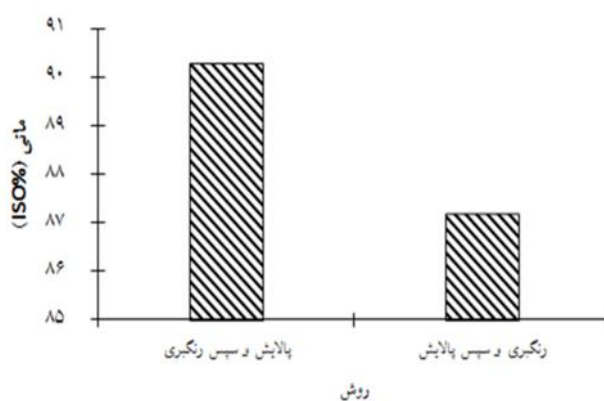


شکل ۸- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر ضریب پخش نور

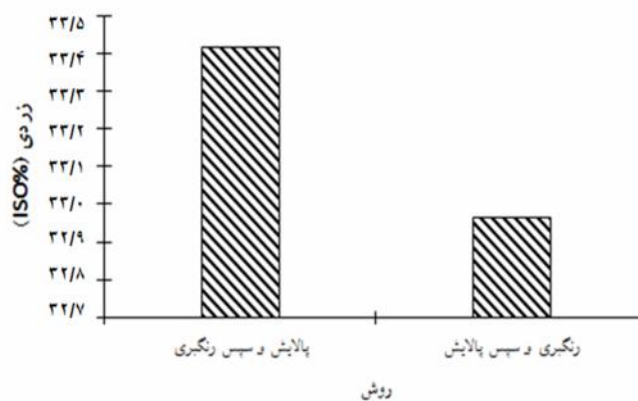
#### ضریب جذب نور

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین ضریب جذب نور کاغذ حاصل از تیمارهای رنگ‌بری آزمایش، اختلاف معنی‌داری آماری وجود دارد (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تیمار BR، ضریب جذب نور کاغذها را نسبت به تیمار RB کاهش داده است (شکل ۹). ضریب جذب نور کاغذ بستگی به ترکیب شیمیایی خمیرکاغذ و به ویژه ترکیبات رنگی مانند لیگنین، رنگ‌ها و ... دارد و مواد پرکننده نیز با توجه به ضرایب جذب نور مخصوص به خود نیز بر ضریب جذب نور کاغذ تأثیر می‌گذارند. به‌طورکلی ضریب جذب نور کمتر تحت تأثیر عوامل مکانیکی مانند پالایش و پرس قرار می‌گیرد (Asadpour, 2010).

که تیمار BR، زردی کاغذها را نسبت به تیمار RB کاهش داده است (شکل ۷). زردی خمیرکاغذ وجود لیگنین را نشان می‌دهد. از این‌رو، علت درجه روشنی بیشتر کاغذهای حاصل از روش رنگ‌بری و بعد پالایش را می‌توان به حذف بیشتر گروه‌های رنگ‌ساز در زمان فرایند که در pH قلیایی است، نسبت داد که در نهایت باعث کاهش زردی و افزایش درجه روشنی شده است.



شکل ۶- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر ماتی



شکل ۷- اثر روش رنگ‌بری و پالایش بر زردی

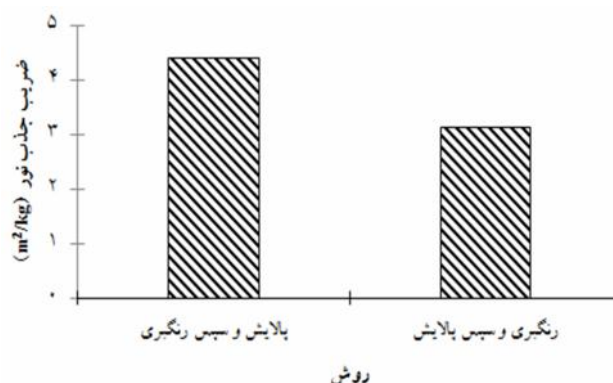
#### ضریب پخش نور

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که بین ضریب پخش نور کاغذ حاصل از تیمارهای رنگ‌بری آزمایش، اختلاف معنی‌داری آماری وجود ندارد (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تیمار BR، ضریب پخش نور کاغذها

که تفاوت قابل توجه تجهیزات خمیرسازی و کاغذسازی می‌تواند از جمله دلایل رسیدن به این نتیجه باشد.

### منابع مورد استفاده

- Afra, E., 2005. Properties of paper an introduction, Aiiij Publications.392 pages. (Translated In Persian)
- Asadpour, G., 2010. The effect of colloidal nano-silica and fine cationic of CMP pulp on the improvement of filler retention and newspaper pulp and paper properties, Ph.D. thesis, Gorgan University of Agricultural Sciences and natural resources.
- Bajpai, P., 2012. Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching (Second Edition). ISBN: 978-0-444-59421-1, Elsevier, 400 pages.
- Blomstedt, M., 2007. modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose (CMC), effects on fiber and sheet properties, Doctoral Dissertation, Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Products Chemistry, 90 pages.
- Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G., 2009. Pulp and paper chemistry and technology (wood chemistry and wood biotechnology), Vol. 1.277 pages.
- Fardim, P. and Duran, N., 2003. Modification of fiber surfaces during during pulping and refining as analysed by SEM, XPS and ToFSIMS, Colloids and Surfaces- A: Physicochemical and Engineering Aspects, 223(1-3): 263-276.
- Hedjazi, S., Kordsachia, O., Patt, R., Jahan Latibari, A. and Tschirner, U., 2009. Alkaline sulfite-anthraquinone (AS/AQ) pulping of wheat straw and totally chlorine free (TCF) bleaching of pulps, Journal of industrial crops and products, 29:27-36.
- Hemmasi, A.H. and Samariha, A., 2005. Effect of refining on mechanical properties of papers produced from baggase by NSSC process, Journal of agricultural sciences (Islamic Azad University), 119(3): 69-78. (In Persian)
- Khristova, P., Tomkinson, J., Valchev, I., Dimitrov, I. and Lloyd Jones, G., 2002. Totally chlorine-free bleaching of flax pulp, Bioresource Technology, 85:79-85.
- Lindstrom, T., 1992. Chemical factors affecting the behaviour of fibres during papermaking, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 7(4):181-192.
- Mohta, D.C., Roy, D.N. and Whiting, P., 2003. Bleaching study of kenaf mechanical pulps. Tappi journal. 2:8. 29-31.
- Pan, G.X., 2003. Pulp yield loss in alkaline peroxide bleaching of aspen CTMP Part 1: Estimation and impacts. Tappi journal. 2:9:27-31.



شکل ۹- اثر روش رنگبری و پالایش بر ضریب جذب نور

### بحث

با توجه به محدودیت روزافزون عرضه چوب سوزنی برگان و نیز گونه‌های مختلف چوب پهن‌برگان جنگلی برای صنایع خمیرکاغذ و کاغذ در مقیاس جهانی و ازجمله ایران، استفاده از گونه‌های پهن‌برگ سریع‌الرشد صنوبر، بید و اکالیپتوس به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه که از نظر منابع جنگلی با محدودیت مواجه هستند، نقش مهم و روبه‌رشدی را برای تأمین نیازهای مواد اولیه چوبی صنایع خمیرکاغذ و کاغذ ایفا خواهد کرد. در این تحقیق سعی بر آن شد تا بهترین روش رنگ‌بری (پالایش و بعد رنگ‌بری و رنگ‌بری و بعد پالایش) در خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) که برای تولید کاغذ روزنامه مورد استفاده قرار می‌گیرد، تعیین گردد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که روش رنگ‌بری بر ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز تأثیر معنی‌داری داشته است؛ اگرچه تأثیر آن بر برخی ویژگی‌ها معنی‌دار نبود، اما روش رنگ‌بری و پالایش توانسته است موجب تغییرات ویژگی آنها شود. به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که رنگ‌بری و سپس پالایش، سبب افزایش شاخص کششی، طول پارگی، شاخص ترکیدن، شاخص پارگی، درجه روشنی، ضریب پخش نور، دانسیته و کاهش زردی، ماتی و ضریب جذب نور شده است. در چنین شرایطی استفاده از سیستم متداول رنگ‌بری در صنایع خمیرکاغذ و کاغذ یعنی پالایش و سپس رنگ‌بری (RB) در مقیاس آزمایشگاهی از الویت برخوردار نمی‌باشد.

- CMP pulp using magnesium hydroxide, *BioResources*, 4(4):1409-1416.
- Zeinaly, F., Dehghani Firozabadi, M. and Mirmehdi, M., 2009b. Bleaching of kenaf bast soda pulp with alkali peroxide, *Journal of wood and forest science and technology*, 16(1):105-113. (In Persian)
  - Zeinaly, F., Shakhsh, J., Shakeri, A. and Zeinaly, N., 2011. Improving the bleaching process in CMP pulp from Mazandaran Wood & Paper Company. *International Mechanical Pulping Conference 2011 (IMPC'11)*.
  - Requejo, A., Rodriguez, a., Colodette, J.L., Gomide, J.L. and Jimenez, L., 2012. TCF bleaching sequence in kraft pulping of olive tree pruning residues, *Bioresource Technology*, 117:117-123.
  - Smook, G.A., 1992. *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 2nd Edition, 419 p.- Wang, Z., Chen, K., Li, J., Xu, J., Liu, Y., Han, W., Dec. 2009. Totally Chlorine Free Bleaching of Bagasse Soda Pulp, *China Pulp Pap.* 28(12):1-4.
  - Zeinaly, F., Shakhsh, J., Dehghani Firozabadi, M. and Shakeri, A., 2009a. Hydrogen peroxide bleaching of

## The effect of TCF bleaching before and after refining on the CMP pulp properties

M. Goli<sup>1\*</sup>, Majid Zabihzade<sup>2</sup>, S. Mahdavi<sup>3</sup>, h. Sadaghifar<sup>4</sup>

1\*- Corresponding Author, M.Sc., graduate in pulp and Paper industry, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, Email: goli.me2020@gmail.com

2-Associate professor in wood and Paper industry, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, sari, Iran

3- Associate Prof., Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran

4-Post-Doctorial Student, North state university of Carolina, Postdoctoral student, USA

Received: Oct., 2015

Accepted: June, 2016

### Abstract

The objective of this study was the determination of the best method of bleaching including refining and bleaching (RB) or bleaching and then refining (BR) on chemical mechanical pulp (CMP) for the production of newsprint. Wood raw material consisting of mixed forest species wood was chipped and air dried to equilibrium moisture content. Wood composition for CMP pulping was 40% poplar, 30% maple, 7.5% oak, 7.5% alder, 7.5% willow, and 7.5% Persimmon. In order to remove heavy metal ions from pulp, the chelating was carried out with DTPA. TCF Bleaching was carried out by 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2.5% NaOH based on dry weight of pulp with initial brightness of 44.6% ISO. Pulp bleaching was done in two stages, before and after the refining by laboratory PFI mill beater. Finally, handsheets were made from the RB and BR treated pulps and the sheet properties were evaluated according to TAPPI test methods. The results showed that BR treatment increased tensile, burst, tear indices, brightness, scattering coefficient, and density, but reduced yellowing, opacity, and light absorption coefficient.

**Key words:** Chemical-mechanical pulp, bleaching, refining, pulp properties.