

ارزیابی زیست‌محیطی و مقاومتی خمیر کاغذ بازیافتی رنگ‌بری شده با هیدروکسید کلسیم

چکیده

این پژوهش با هدف بررسی تأثیر استفاده از سطوح مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم (به‌عنوان منبع قلیای جایگزین هیدروکسید سدیم) در سیستم رنگ‌بری (پروکسید هیدروژن) خمیر کاغذ بازیافتی بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ و COD پساب رنگ‌بری انجام گرفت. مخلوط خمیر کاغذ ۷۰ درصد روزنامه و ۳۰ درصد مجله بازیافتی با استفاده از سیستم متداول شیمیایی مرکب‌زدایی و در ادامه با استفاده از سیستم متداول پروکسید هیدروژن تحت شرایط مشخص فرآیندی رنگ‌بری شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که استفاده از هیدروکسید کلسیم در سیستم رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن به‌طور نسبی در تقویت ویژگی‌های مقاومتی کاغذ مؤثر بوده به‌طوری‌که در سطح مصرف ۲-۴ درصد هیدروکسید کلسیم، کاهش قابل ملاحظه‌ای در ویژگی‌های مقاومتی مشاهده نشده است. از طرف دیگر با افزایش میزان مصرف هیدروکسید کلسیم به بیش از ۴ درصد، ویژگی‌های مقاومتی کاغذ در مقایسه با نمونه شاهد (سیستم رنگ‌بری شامل ماده قلیایی هیدروکسید سدیم) به‌طور نسبی افزایش یافتند. حداکثر مقادیر شاخص‌های مقاومت به کشش ($35/64 \text{ Nm/g}$) و مقاومت به ترکیدن ($2/98 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$) در تیمار آزمایشی C_5 (۱۰ درصد هیدروکسید کلسیم) و حداکثر شاخص مقاومت به پارگی ($6/88 \text{ mN.m}^2/\text{g}$) کاغذ نیز در تیمار آزمایشی C_1 (۲ درصد هیدروکسید کلسیم) مشاهده شد. با حذف کامل هیدروکسید سدیم و جایگزینی هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن، میزان COD پساب بسیار کمتر از نمونه شاهد بوده است به‌طوری‌که با افزایش میزان مصرف هیدروکسید کلسیم از ۲ درصد به ۱۰ درصد، همچنان میزان COD پساب نسبت به نمونه شاهد کمتر می‌باشد. همچنین نتایج ارزیابی میزان رسوب در تیمار آزمایشی شامل ۲ درصد هیدروکسید کلسیم در مقایسه با نمونه شاهد بیانگر آن بوده که میزان رسوب در پساب خروجی رنگ‌بری با استفاده از ۲ درصد هیدروکسید کلسیم به میزان $145/24 \text{ mg/ml}$ و در نمونه شاهد نیز به میزان $32/87 \text{ mg/ml}$ به‌دست آمد. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که از نظر بهبود ویژگی‌های مقاومتی و کاهش COD پساب، استفاده از هیدروکسید کلسیم به‌جای هیدروکسید سدیم در سیستم رنگ‌بری با پروکسید می‌تواند به‌عنوان یک عامل قلیای جایگزین مورد توجه قرار گیرد. اما امروزه تشکیل رسوب‌ها یکی از عوامل محدودکننده کارایی ماشین کاغذ محسوب می‌شود لذا کنترل و مدیریت رسوب زیاد احتمالی در صورت استفاده از مقادیر زیاد هیدروکسید کلسیم در سیستم رنگ‌بری باید بیشتر مورد توجه و بررسی قرار گیرد.

واژگان کلیدی: هیدروکسید کلسیم، هیدروکسید سدیم، رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن، ویژگی‌های مقاومتی، میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی پساب (COD)، رسوب کلسیم.

علی عزیزیان سنار^۱

علی قاسمیان^۲

ایمان اکبرپور^۳

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

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

^۳ استادیار، گروه تخصصی علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

inakbarpour@gau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۵

مقدمه

در سال‌های اخیر، بازیافت مواد اولیه لیگنوسلولزی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین راهکارهای حفظ و صیانت از منابع جنگلی و تأمین مواد اولیه لیگنوسلولزی موردنیاز برای تولید داخلی کاغذ و مقوای کشور معرفی شده است. امروزه بیش از نیمی از الیاف موردنیاز صنعت کاغذسازی از کاغذهای بازیافتی تأمین می‌شود، در نتیجه این صنعت قادر به پاسخگویی به تقاضای محصولات خود بدون وجود الیاف بازیافتی نمی‌باشد [۱]. الیاف بکر و بازیافتی مکمل یکدیگر هستند زیرا جزئی از سیستم یکپارچه چوب بوده و در صورت عدم برداشت لیف تازه، الیاف بازیافتی نیز وجود نخواهد داشت. از طرف دیگر، مقدار کاغذ و مقوای قابل بازیافت محدود است به طوری که برخی الیاف طی مراحل بازیافتی و بازیافت از بین می‌روند، الیاف در اثر کاربردهای مختلف تخریب شده و در نهایت برای استفاده در کاغذ و مقوا نامناسب می‌باشند. از این رو، استفاده از الیاف تازه برای تولید برخی فرآورده‌های باکیفیت بالا لازم می‌باشد [۲]. حدود ۸۰ درصد از کل کاغذ باطله از سه منبع اصلی شامل جعبه‌های مقوای کنگره‌ای (OCC)، کاغذ روزنامه باطله (ONP) و مخلوط کاغذهای باطله اداری (MOW) تأمین می‌شود [۳]. کمتر از ۲۰ درصد از کاغذهای باطله مرکب‌زدایی شده با مقادیر درجه روشنی مختلف برای تولید کاغذ روزنامه، کاغذهای بهداشتی مصرف می‌شود. اغلب کاغذهای باطله در ساخت کاغذ و مقوا، مقوای ضمیمه و روکش‌های کاغذ کنگره‌ای استفاده می‌شود که در این محصولات رنگ یا درجه روشنی اهمیت چندانی ندارد [۲ و ۳]. انتظار می‌رود که در سال‌های آتی، میزان استفاده از این منابع قابل بازیافت به میزان قابل توجهی افزایش یابد [۳]. رنگ‌بری خمیر کاغذ مرکب‌زدایی شده (DIP^۱) حاصل از خمیر کاغذهای مکانیکی مشابه خمیر کاغذهای مکانیکی بکر، معمولاً بدون لیگنین‌زدایی انجام می‌شود و تخریب ساختار شیمیایی لیگنین به صورتی که در رنگ‌بری خمیر کاغذهای شیمیایی انجام می‌شود، در مورد

خمیر کاغذهای مکانیکی و DIP حاصل از آن صورت نگرفته ولی به‌عنوان یک واکنش جانبی تا حدی اتفاق می‌افتد. یک هدف اساسی در رنگ‌بری خمیر کاغذهای مکانیکی از بین بردن رنگ زرد خمیر کاغذ است که بر اثر کهنه شدن طبیعی آن‌ها تحت تأثیر نور، حرارت و شرایط قلیایی فرآیند خمیر کاغذ سازی روی می‌دهد، در حالی که این مشکل در مورد خمیر کاغذهای شیمیایی وجود ندارد. هدف دیگر از رنگ‌بری DIP، حذف مواد رنگی در کاغذهای رنگی است [۴]. رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن به لحاظ تئوری برای رنگ‌بری خمیر کاغذهای لیگنین‌دار (خمیر کاغذ مکانیکی) کارآمد بوده، اما اغلب (با موفقیت) به‌منظور بهبود درجه روشنی خمیر کاغذ مرکب‌زدایی شده بدون لیگنین (شیمیایی) استفاده شده است [۵]. در فرآیند رنگ‌بری مبتنی بر هیدروکسید منیزیم گزارش شده است که مقدار پروکسید باقی‌مانده به‌طور قابل توجهی بیشتر از فرآیند مبتنی بر هیدروکسید سدیم بوده و این مسئله نشان‌دهنده‌ی آن است که فرآیند هیدروکسید منیزیم، واکنش‌های تجزیه پروکسید کمتری دارد و به دلیل انحلال‌پذیری بسیار آرام، هیدروکسید منیزیم از برخی واکنش‌های تجزیه یون پرهیدروکسیل (عامل رنگ‌بر هسته‌دوست HO_2^-) نیز جلوگیری می‌کند [۶]. نتایج استفاده از هیدروکسید کلسیم به‌جای هیدروکسید سدیم در مورد خمیر کاغذ کرافت رنگ‌بری شده با اکسیژن نشان داد که مقدار هیدروکسید کلسیم در سطوح مصرف ۲-۳ درصد مطلوب‌ترین میزان مصرف برای رنگ‌بری خمیر کاغذ کرافت بوده و استفاده بیش از این مقدار تأثیر منفی در رنگ‌بری خمیر کاغذ کرافت خواهد داشت [۷]. نتایج جایگزینی هیدروکسید سدیم (NaOH) با هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)_2) در رنگ‌بری خمیر کاغذ کرافت با پروکسید هیدروژن بیانگر آن است که ویژگی‌های نوری و مکانیکی کاغذ مشابه بوده و میزان غلظت کل کربن آلی موجود در فرآیند رنگ‌بری با هیدروکسید کلسیم نیز به میزان مشابه با هیدروکسید سدیم حاصل شد [۸]. Abd Rahman و همکاران (۲۰۱۲) در تحقیق خود گزارش دادند که افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری موجب افزایش شاخص مقاومت به کشش کاغذ می‌شود. همچنین، افزایش مقدار هیدروکسید کلسیم منجر به ماندگاری بیشتر

¹ Old corrugated container

² Old newspaper

³ Mixed office waste paper

⁴ Deinked

جایگزینی برای کاهش اثرات منفی مذکور باشیم. استفاده از مواد شیمیایی مختلف از قبیل هیدروکسید منیزیم و هیدروکسید کلسیم به عنوان ترکیبات جایگزین هیدروکسید سدیم در رنگبری با پروکسید هیدروژن توصیه و پیشنهاد شده است. در این پژوهش برای دستیابی به ویژگی‌های مقاومتی مطلوب و کاهش بار آلودگی سیستم (افزایش ویژگی‌های مقاومتی کاغذ و کاهش مشکلات زیست‌محیطی پساب)، تأثیر جایگزینی هیدروکسید کلسیم (به‌عنوان عامل قلیا) به جای هیدروکسید سدیم در سیستم رنگبری با پروکسید هیدروژن ارزیابی خواهد شد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه لیگنوسولوزی و مواد شیمیایی

منابع لیگنوسولوزی مورد استفاده در این تحقیق شامل کاغذهای باطله روزنامه ایران و مجله باطله خانواده سبز بوده که از مراکز فروش کاغذ در گرگان خریداری شدند. کاغذهای باطله تهیه شده پس از خرد شدن به ابعاد کوچک‌تر و تعیین درصد رطوبت آنها مطابق با استاندارد T4120m-02 آئین‌نامه تاپی، به ترتیب با نسبت اختلاط ۷۰ و ۳۰ درصد مخلوط شدند. مواد شیمیایی مصرفی در تیمار شیمیایی (مرکب‌زدایی) کاغذ بازیافتی و همچنین رنگبری خمیر کاغذ مرکب‌زدایی شده در جدول ۱ آمده است. در سیستم رنگبری جایگزین نیز از هیدروکسید کلسیم تحت شرایط مشخص فرآیندی استفاده شد است.

پراکنده‌های موجود در کاغذ خواهد شد به‌طوری‌که این ذرات به‌ویژه ذرات کوچک‌تر می‌توانند در فضای خالی یا منافذ بین فیبری موجود در کاغذهای دست‌ساز قرار گیرند. همچنین عملکرد استفاده از هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم به‌عنوان عوامل رنگبری در سیستم رنگبری اکسیژن/ازن در مورد خمیر کاغذ کرافت ارزیابی شد [۷]. براساس نتایج به‌دست‌آمده، بدون استفاده از عوامل رنگبر و با استفاده از سه نوع خمیر کاغذ با منشأ متفاوت (کاغذ کاهی، کاغذ فیلتر قهوه و کاغذ بازیافتی) در سیستم رنگبری اکسیژن/ازن، مقاومت کششی و درجه روشنی خمیر کاغذ کاهی و فیلتر قهوه افزایش یافت اما در مورد خمیر کاغذ بازیافتی، مقاومت به کشش افزایش یافت و درجه روشنی روند کاهشی را نشان داد. استفاده از عوامل رنگبری هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم در خمیر کاغذ کرافت ضمن کاهش عدد کاپا، منجر به افزایش درجه روشنی و مقاومت به کشش کاغذ حاصل شد اما کارایی هیدروکسید سدیم نسبت به هیدروکسید کلسیم مطلوب‌تر بوده است. براساس نتایج به‌دست‌آمده، حداکثر کارایی رنگبری در سطح مصرف ۲ و ۳ درصد هیدروکسید کلسیم مشاهده شده است [۷]. در فرآیندهای متداول شیمیایی مرکب‌زدایی و رنگبری معمولاً از هیدروکسید سدیم به‌عنوان ماده قلیایی فعال و پراکسید هیدروژن به‌عنوان ماده رنگبر استفاده می‌شود. وجود هیدروکسید سدیم سبب افزایش بار آلودگی پساب (به دلیل وجود یون OH^- و تجمع این یون و قلیایی شدن بیش‌ازحد محیط) سیستم مرکب‌زدایی و رنگبری می‌شود. لذا لازم است به دنبال یافتن فرآیندها یا مواد

جدول ۱- مواد شیمیایی مصرفی در فرآیندهای مختلف مرکب‌زدایی و رنگبری خمیر کاغذ بازیافتی

درصد خلوص مواد	شرکت و کشور تولیدکننده	مواد شیمیایی / فرآیند
۹۸	MERC، آلمان	هیدروکسید سدیم (تیمار شیمیایی و رنگبری)
۳۵	MERC، آلمان	پروکسید هیدروژن (تیمار شیمیایی و رنگبری)
۱۰۰	Riedel Seevze، آلمان	سیلیکات سدیم (تیمار شیمیایی و رنگبری)
۱۰۰	Fluka، ژاپن	عامل کی‌لیت‌کننده DTPA (تیمار شیمیایی و رنگبری)
۱۰۰	(PRS-CODEX)، MERC، آلمان	پلی سوربات 80 Tween (تیمار شیمیایی و شناورسازی)
۱۰۰	Panreak، اتحادیه اروپا	کلرید کلسیم (شناورسازی)
۹۹/۵	MERC KGaA، آلمان	سولفات منیزیم (رنگبری)
۹۳	اکسیر، ایران	هیدروکسید کلسیم (سیستم رنگبری جایگزین)

روش‌ها

خمیر کاغذ سازی مجدد کاغذهای باطله و تیمار

شیمیایی آنها

کاغذهای باطله تهیه شده پس از خیساندن در آب به مدت ۲۴ ساعت، در داخل دستگاه پراکنده ساز به مدت ۲۰ دقیقه با تعداد دور ۲۵۰۰ و درصد خشکی ۲ درصد دفیبره شدند سپس خمیر کاغذ به دست آمده روی الک با مش ۲۰۰ آب‌گیری شده و در ادامه برای تکمیل مراحل مختلف فرآوری، تیمار شیمیایی (مرکب‌زدایی شیمیایی) و رنگ‌بری خمیر کاغذ انجام شدند. تیمار شیمیایی (مرکب‌زدایی) خمیر کاغذ بازیافتی با استفاده از مواد شیمیایی شامل ۱ درصد پروکسید هیدروژن، ۱ درصد هیدروکسید سدیم، ۰/۳ درصد عامل کی‌لیت‌کننده DTPA و ۰/۲ درصد عامل فعال‌ساز سطحی Tween 80 (براساس وزن خشک خمیر کاغذ) تحت شرایط ثابت و میزان خشکی ۱۰ درصد، درجه حرارت در محدوده ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان ۲۰ دقیقه در کیسه‌های پلی‌اتیلنی به‌طور مجزا در داخل حمام آب گرم انجام شد.

فرآیندهای شستشو و شناورسازی^۷

در خمیر کاغذهای پیش تیمار شده شیمیایی از فرآیندهای مرکب‌زدایی ترکیبی شامل شستشو و شناورسازی برای خروج ذرات مرکب، رنگ‌دانه‌ها و... استفاده شد. در ابتدا خمیر کاغذها روی الک با مش ۲۰۰ قرار داده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت فشار آب یکنواخت در زیر شیر آب شستشو شدند و در ادامه فرآیند شناورسازی خمیر کاغذ در داخل سلول شناورسازی انجام گرفت. فرآیند شناورسازی در مدت‌زمان ۲۰ دقیقه، درصد خشکی ۰/۸ درصد همراه با افزودن ۰/۳۳ درصد کلرید کلسیم و ۰/۲ درصد ماده فعال‌ساز پلی‌سوربات Tween 80 (براساس وزن خشک خمیر کاغذ) در محدوده pH ۸-۸/۵ انجام شد. خمیر کاغذهای شناورسازی شده پس از آب‌گیری بر روی الک با مش ۲۰۰ در داخل کیسه‌های

پلی‌اتیلنی قرار داده شده و برای مرحله رنگ‌بری آماده شدند.

رنگ‌بری خمیر کاغذهای مرکب‌زدایی شده با

هیدروکسید کلسیم

خمیر کاغذهای مرکب‌زدایی شده با مواد شیمیایی در مرحله رنگ‌بری با مواد شیمیایی شامل ۲ درصد پروکسید هیدروژن، ۲ درصد هیدروکسید سدیم، ۲ درصد سیلیکات سدیم، ۰/۲ درصد کی‌لیت‌کننده DTPA و ۰/۱ درصد سولفات منیزیم (به‌عنوان نمونه شاهد) در داخل کیسه‌های پلاستیکی مجزا و در حمام بخار آب تحت شرایط ثابت فرآیندی شامل میزان خشکی ۱۰ درصد، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه رنگ‌بری شدند [۱۰-۹]. در این پژوهش، از هیدروکسید کلسیم به‌عنوان عامل قلیایی و جایگزین هیدروکسید سدیم در پنج سطح مختلف: (۲٪) (تیمار C₁)، ۴ درصد (تیمار C₂)، ۶ درصد (تیمار C₃)، ۸ درصد (تیمار C₄) و ۱۰ درصد (تیمار C₅) استفاده شد و در انتها مقدار مصرف بهینه استفاده از آن در رنگ‌بری خمیر کاغذ روزنامه و مجله بازیافتی مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از رنگ‌بری، خمیر کاغذ روی الک با مش ۲۰۰ آب‌گیری و با استفاده از آب تصفیه شستشو داده شد تا ضمن توقف واکنش رنگ‌بری، از اثر زرد شدگی خمیر کاغذ در اثر قلیایی باقی‌مانده جلوگیری شود [۱۱] و [۱۲]. در پایان خمیر کاغذ در داخل کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شده و از آنها کاغذ دست‌ساز استاندارد آزمایشگاهی (وزن پایه ۶۰ گرمی) ساخته شد. کاغذهای ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت در اتاق کلیما (تحت شرایط استاندارد رطوبت نسبی ۵۰±۲ درصد و دمای ۱±۲۳ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفتند و ویژگی‌های مقاومتی آنها اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های مقاومتی کاغذ

شاخص‌های مقاومت به کشش، ترکیدن و پارگی کاغذ با استفاده از دستگاه‌های اندازه‌گیری مربوطه در آزمایشگاه مهندسی صنایع چوب و کاغذ در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان به ترتیب مطابق با شماره

⁵ Repulping⁶ Washing⁷ Flotation

نتایج و بحث

ارزیابی ویژگی‌های مکانیکی کاغذ

شاخص مقاومت به کشش

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود استفاده از درصد‌های مختلف هیدروکسید کلسیم در سیستم رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن تأثیر معنی‌داری بر شاخص مقاومت به کشش کاغذهای ساخته شده (در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد) داشته است به طوری که در سطح مصرف ۱۰ درصد هیدروکسید کلسیم یا تیمار C₅، حداکثر شاخص مقاومت به کشش (۳۵/۶۴ Nm/g) به دست آمده آمد. کمترین میزان شاخص مقاومت به کشش نیز مربوط به نمونه شاهد (Nm/g) ۳۱/۶۸ می‌باشد که تنها از هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل اصلی قلیایت استفاده شده است. استفاده از پرکننده‌های معدنی معمولاً به دلیل کاهش پیوند فیبر با فیبر منجر به کاهش شاخص مقاومت به کشش می‌شود [۱۴]. اما در این تحقیق با افزایش میزان مصرف هیدروکسید کلسیم، شاخص مقاومت به کشش کاغذهای ساخته شده افزایش یافته است. در این پژوهش به نظر می‌رسد که برخی ذرات پرکننده با اتصال روی سطح الیاف دلمه‌هایی را تشکیل داده‌اند. با افزایش میزان مصرف هیدروکسید کلسیم، تعداد و اندازه‌های این دلمه‌ها نیز می‌تواند افزایش یابد و لذا به علت افزایش تعداد، این دلمه‌ها به هم متصل شده و یک لایه پیوسته را تشکیل می‌دهند. دلیل تشکیل دلمه در سطح زیرین کاغذ را می‌توان فشار پرس در هنگام ساخت کاغذ دست‌ساز دانست. تشکیل دلمه روی سطح کاغذ ساخته شده تأثیر کمی بر پیوند فیبر با فیبر درون بافت کاغذهای ساخته شده دارد [۱۴]. لذا علت افزایش شاخص مقاومت به کشش را می‌توان این‌گونه بیان کرد که هیچ دلمه‌شدگی در داخل بافت کاغذ صورت نگرفته و تشکیل دلمه عمدتاً در سطح زیرین کاغذ بوده است و به همین علت در سطوح مصرف کم هیدروکسید کلسیم، دلمه

استانداردهای om-۰۱، T۴۹۴، om-۰۲ و T ۴۰۳ و om-۰۴ و T۴۱۴ آئین‌نامه تاپی اندازه‌گیری شدند.

اندازه‌گیری میزان اکسیژن خواهی (COD) و

میزان رسوب پساب رنگ‌بری

میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) پساب از جمله فاکتورهای مهم و تأثیرگذار در فرآیند تصفیه پساب‌های صنعتی و بهداشتی می‌باشد که با مقدار مواد اکسید شونده در پساب‌ها ارتباط مستقیم دارد. این پارامتر در واقع مقدار اکسیژن موردنیاز برای اکسایش مواد شیمیایی موجود در پساب را مشخص می‌کند [۱۳]. در این تحقیق با استفاده از دستورالعمل شماره ۶۰۶۰ آیین‌نامه ایزو میزان شاخص COD پساب رنگ‌بری اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری شاخص COD از پساب حاصل از شست‌وشو بعد از عبور از صافی انجام گرفت به طوری که آب زیر صافی جمع‌آوری و در بطری‌های پلاستیکی قرار داده شد و در نهایت مطابق با استاندارد ذکر شده میزان COD نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. همچنین در این تحقیق میزان رسوب ناشی از به‌کارگیری هیدروکسید کلسیم با استفاده از روش اسپکترومتری نشری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) در نمونه‌های انتخابی (نمونه شاهد و نمونه شامل ۲ درصد هیدروکسید کلسیم) اندازه‌گیری شد.

تجزیه و تحلیل آماری

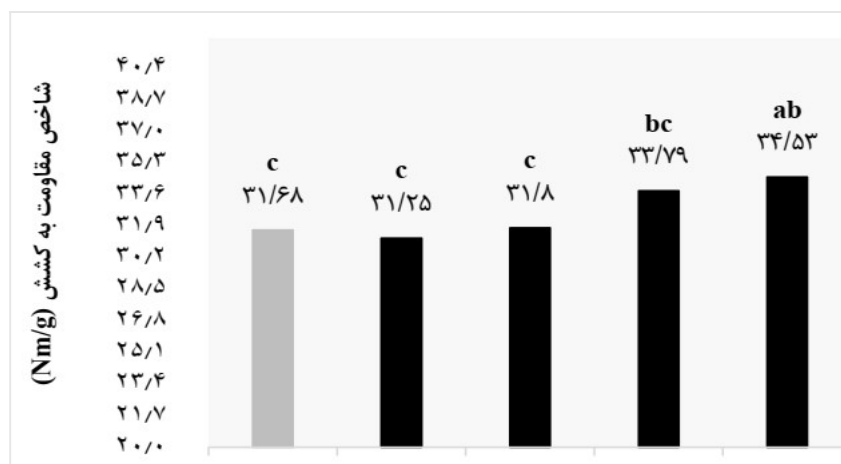
این طرح در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شده و با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS، تأثیر فرآیند رنگ‌بری به روش‌های موردبررسی از طریق آزمون تجزیه واریانس (آزمون F) در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد ارزیابی شد. همچنین برای مقایسه میانگین ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای ساخته شده و مشخصات پساب (در تیمارهای مختلف آزمایشی مورد مطالعه) از آزمون دانکن استفاده شد.

ذرات کوچک‌تر، می‌توانند از فضای بین فیبر موجود در کاغذهای دست‌ساز عبور کنند. البته اگر میزان پرکننده کاغذ خیلی زیاد شود استفاده از پرکننده هیدروکسید کلسیم منجر به تولید کاغذ متراکم و مات اما ضعیف از نظر ویژگی‌های مقاومتی خواهد شد [۱۴].

شدگی تأثیر کمی بر پیوند فیبر با فیبر گذاشته و در نتیجه، شاخص مقاومت به کشش چندان تحت تأثیر قرار نگرفت اما با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم، افزایش شاخص مقاومت به کشش بیشتر شده است. از طرف دیگر افزایش میزان مصرف هیدروکسید کلسیم موجب ماندگاری بیشتر پرکننده در ساختار کاغذ می‌شود. ذرات پرکننده، به‌ویژه

جدول ۱- نتایج آزمون تجزیه واریانس ویژگی‌های مقاومتی کاغذ.

ویژگی کاغذ	منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی‌داری
شاخص مقاومت به کشش	تیمار	۵	۴۸/۴۲	۹/۶۸	۳۸/۳۳	< ۰/۰۰۰۱
	خطا	۱۲	۳/۰۳	۰/۲۵		
	کل	۱۷	۵۱/۴۶			
شاخص مقاومت به ترکیدن	تیمار	۵	۰/۲۶	۰/۰۵	۵/۸۱	< ۰/۰۰۶۰
	خطا	۱۲	۰/۱۰	۰/۰۰۹		
	کل	۱۷	۰/۳۷			
شاخص مقاومت به پارگی	تیمار	۵	۰/۴۱	۰/۰۸	۱۷/۳۰	< ۰/۰۰۰۱
	خطا	۱۲	۰/۰۵	۰/۰۰۴		
	کل	۱۷	۰/۴۷			



شکل ۱- تأثیر هیدروکسید کلسیم بر شاخص مقاومت به کشش خمیر کاغذ بازیافتی رنگ‌بری شده.

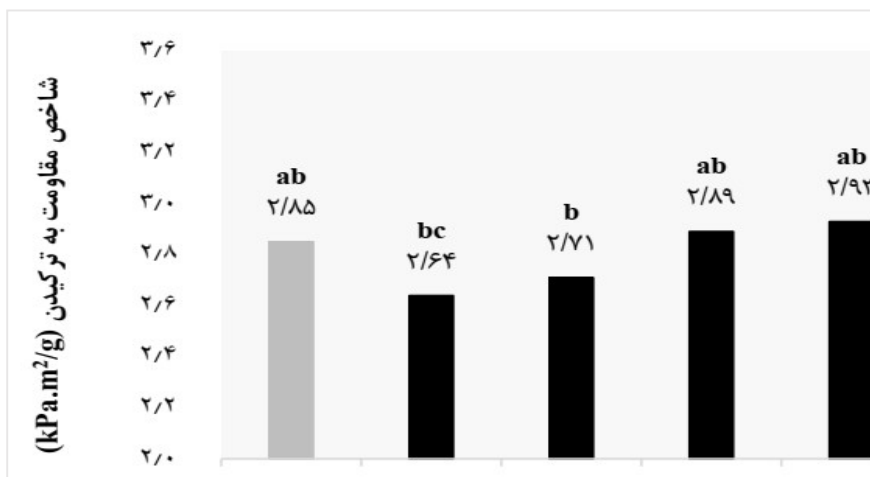
وجود دارد (جدول ۱). در درصدهای مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم، اثر این ماده در میزان شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ متفاوت بود به طوری که در سطح مصرف ۱۰ درصد هیدروکسید کلسیم (تیمار آزمایشی C₅،

شاخص مقاومت به ترکیدن

براساس نتایج تجزیه واریانس، اختلاف آماری معنی‌داری بین مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای ساخته شده در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد

مستقیم وجود دارد و مؤثرترین عامل تأثیرگذار در آن‌ها سطح پیوند یابی و اتصال بین الیاف هست بنابراین روند تغییرات مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن در سطوح مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم در تیمارهای مختلف تقریباً مشابه با تغییرات ایجاد شده در شاخص مقاومت به کشش کاغذ بوده است.

بیشترین شاخص مقاومت به ترکیدن ($2/98 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$) به دست آمده است. این در حالی است که کمترین شاخص مقاومت به ترکیدن با استفاده از حداقل مصرف هیدروکسید کلسیم (۲ درصد) در تیمار آزمایشی (C_1) حاصل شد. از آنجایی که بین شاخص مقاومت به ترکیدن و شاخص مقاومت به کشش کاغذ همواره رابطه نسبتاً

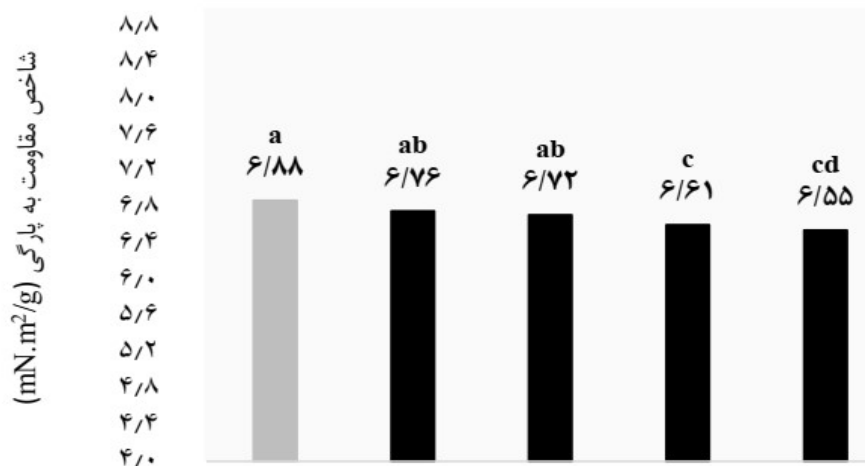


شکل ۲- تأثیر هیدروکسید کلسیم بر شاخص مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ بازیافتی رنگ‌بری شده.

باشد اما با افزایش میزان قلیائیت در سیستم، غلظت یون پرهیدروکسید (به‌عنوان عامل رنگ‌بر هسته‌دوست) نیز افزایش یافته و این افزایش موجب می‌شود که این یون علاوه بر اکسایش گروه‌های رنگ‌ساز لیگنین منجر به تخریب پراکسید هیدروژن شود و در نتیجه مقداری پراکسید هیدروژن را مصرف می‌کند و باعث کمبود این ماده در محیط واکنش می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم امکان رهاسازی اکسیژن از طریق پروکسید هیدروژن وجود دارد که خود در محیط قلیایی با لیگنین واکنش می‌دهد و سبب تولید گروه‌های رنگ‌ساز جدید می‌شود [۴ و ۱۲]. علت دیگر را می‌توان به خروج لیگنین بیشتر در تیمار (C_1) نسبت به سایر تیمارها دانست. در این تحقیق با افزایش میزان مصرف هیدروکسید کلسیم، سطح اتصال بین الیاف و میزان دلمه‌های احتمالی تشکیل شده در سطح زیرین کاغذ به‌طور نسبی افزایش یافتند لذا با افزایش سطح اتصال بین الیاف، شاخص مقاومت به پارگی کاغذ کاهش یافته و این کاهش از نظر آماری در برخی سطوح مصرفی هیدروکسید کلسیم معنی‌دار نبوده است.

شاخص مقاومت به پارگی

بر اساس نتایج به دست آمده از تجزیه واریانس تأثیر سطوح مختلف استفاده از هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری خمیر کاغذ بازیافتی، اختلاف آماری معنی‌داری بین مقادیر شاخص مقاومت به پارگی کاغذهای ساخته شده (در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد) وجود دارد (جدول ۱). در درصد‌های مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم، اثر این ماده در مقادیر شاخص مقاومت به پارگی کاغذ متفاوت بوده است به طوری که با استفاده از ۲ درصد هیدروکسید کلسیم (تیمار آزمایشی C_1)، بیشترین میزان شاخص مقاومت به پارگی ($6/88 \text{ mN.m}^2/\text{g}$) حاصل شد. کمترین شاخص مقاومت به پارگی کاغذ نیز در حداکثر مصرف هیدروکسید کلسیم (۱۰ درصد) یا تیمار آزمایشی (C_5) به دست آمده آمد. دلیل این تغییرات را می‌توان به نسبت مناسب مصرف پروکسید هیدروژن (عامل اصلی رنگ‌بری) و هیدروکسید کلسیم (عامل قلیا) نسبت داد که منجر به تولید مناسب یون پرهیدروکسید می‌شوند. در این پژوهش بهترین نسبت، مصرف ۲ درصد هیدروکسید کلسیم می‌باشد.



شکل ۳- تأثیر هیدروکسید کلسیم بر شاخص مقاومت به پارگی خمیر کاغذ بازیافتی رنگ‌بری شده.

مصرف هیدروکسید کلسیم از ۲ درصد به ۱۰ درصد، همچنان میزان COD پساب نسبت به نمونه شاهد کمتر هست (جدول ۲). همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم به بیشترین حد ممکن، امکان رهاسازی اکسیژن از طریق پروکسید هیدروژن وجود دارد که خود در محیط قلیایی با لیگنین واکنش می‌دهد و سبب تولید گروه‌های رنگ‌ساز جدید می‌شود و همین امر می‌تواند تنها دلیل احتمالی در افزایش COD پساب رنگ‌بری باشد.

نتایج اندازه‌گیری میزان رسوب در نمونه شاهد و نمونه تیمار آزمایشی (با استفاده از ۲ درصد هیدروکسید کلسیم) نشان داد که با استفاده از ۲ درصد هیدروکسید کلسیم، میزان رسوب در پساب خروجی $145/24 \text{ mg/ml}$ و در نمونه شاهد نیز به میزان $32/87 \text{ mg/ml}$ تعیین شد. با توجه به اینکه انتظار می‌رفت مقادیر رسوب احتمالی در نمونه‌های C_2-C_5 زیاد باشد لذا این اندازه‌گیری در تیمارهای فوق ذکر انجام نشده است.

ارزیابی میزان COD و رسوب ناشی از

هیدروکسید کلسیم در پساب سیستم رنگ‌بری

میزان اکسیژن خواهی شیمیائی (COD) پساب سیستم رنگ‌بری خمیر کاغذ شاخصی از مقدار مواد آلی محلول در پساب است [۹ و ۱۰]. هرچه مقدار مصرف عامل رنگ‌بر در فرآیند رنگ‌بری بیشتر باشد بار آلودگی پساب نیز افزایش می‌یابد، زیرا افزایش عوامل رنگ‌بر موجب افزایش انحلال مواد آلی می‌شود [۱۲]. براساس نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش، بیشترین بار آلودگی (COD) مربوط به تیمار شاهد (استفاده از هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل قلیا) هست به‌طوری‌که میزان بار آلودگی پساب نمونه شاهد نسبت به سایر تیمارهای آزمایشی که در آن‌ها از مقادیر مختلف هیدروکسید کلسیم استفاده شده بیشتر بوده است. به‌طور کلی با حذف کامل هیدروکسید سدیم و جایگزینی هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن، میزان COD پساب بسیار کمتر از نمونه شاهد بوده است به‌طوری‌که با افزایش میزان

جدول ۲- مقایسه مقادیر COD پساب حاصل از رنگ‌بری در حضور عامل قلیایت هیدروکسید کلسیم.

میزان COD (mg/l)	نام تیمار
2732	خمیر کاغذ شاهد
864	C ₁
1223	C ₂
1240	C ₃
1620	C ₄
1831	C ₅

نتیجه‌گیری

این پژوهش باهدف بررسی تأثیر استفاده از سطوح مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم (به‌عنوان منبع قلیای جایگزین هیدروکسید سدیم) در رنگ‌بری خمیر کاغذ بازافتی (مخلوط روزنامه باطله و مجله باطله) بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ و COD پساب رنگ‌بری انجام گرفت. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که استفاده از هیدروکسید کلسیم به‌طور نسبی در تقویت ویژگی‌های مقاومتی کاغذ مؤثر بوده و حتی در میزان مصرف ۴-۲ درصد هیدروکسید کلسیم، افت قابل‌ملاحظه‌ای در ویژگی‌های مقاومتی مشاهده نشده است. از طرف دیگر با افزایش میزان مصرف هیدروکسید کلسیم به بیش از ۴ درصد، ویژگی‌های مقاومتی کاغذ در مقایسه با نمونه شاهد (سیستم رنگ‌بری شامل هیدروکسید سدیم) به‌طور نسبی افزایش یافتند. با توجه به اینکه یکی از معایب عمده بازافت کاغذهای باطله افت کیفیت مقاومتی کاغذ نهایی است، اما نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش بیانگر آن است که از نقطه‌نظر بهبود ویژگی‌های مقاومتی، استفاده از هیدروکسید کلسیم در سیستم رنگ‌بری با پروکسید به‌جای هیدروکسید سدیم می‌تواند به‌عنوان یک عامل قلیای جایگزین موردتوجه قرار گیرد. از طرف دیگر

استفاده از سطوح مصرف کم هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن منجر به افت قابل‌ملاحظه COD پساب شد اما با مصرف حداکثری از این ماده به دلیل ایجاد گروه‌های رنگ‌ساز جدید در محیط واکنش رنگ‌بری، COD پساب افزایش خواهد یافت هرچند مقادیر COD زیاد در شرایط استفاده از مصرف حداکثر هیدروکسید کلسیم همچنان در مقایسه با سیستم متداول رنگ‌بری با پروکسید (در حضور هیدروکسید سدیم) بسیار کمتر است. همچنین نتایج ارزیابی میزان رسوب در نمونه تیمار آزمایشی شامل ۲ درصد هیدروکسید کلسیم در مقایسه با نمونه شاهد بیانگر آن بوده که میزان رسوب در پساب خروجی رنگ‌بری با استفاده از ۲ درصد هیدروکسید کلسیم به میزان $145/24 \text{ mg/ml}$ و در نمونه شاهد نیز به میزان $32/87 \text{ mg/ml}$ به‌دست‌آمده آمد. از آنجایی که امروزه تشکیل رسوب‌ها یکی از عوامل محدودکننده کارایی ماشین کاغذ محسوب شده و ترکیبات همراه کاغذهای بازافتی نیز موجب بروز مشکل رسوب می‌شوند، لذا کنترل و مدیریت رسوب زیاد احتمالی در صورت استفاده از مقادیر زیاد هیدروکسید کلسیم در سیستم رنگ‌بری باید بیشتر موردتوجه و بررسی قرار گیرد.

منابع

- [1] Akbarpour, I., Ghasemian, A., Resalati, H. and Saraeian, A., 2018. Biodeinking of mixed ONP and OMG waste papers with cellulase. *Cellulose Journal*, 25 (2): 1265-1280.
- [2] Khristova, P., Kordsachia, O., Patt, R. and Dafaalla, S., 2006. Alkaline pulping of some eucalypts from Sudan. *Bioresource Technology*, 97(4): 535-544.
- [3] Bajpai, P., 2018. Fiber from Recycled Paper and Utilization. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper* (3rd Edition), p. 547-582.
- [4] Mehri Iraie, H.R., Ghasemian, A., Resalati, H., Saraeian, A.R. and Akbarpour, A., 2014. Investigation on bleaching of mixed old newspaper and magazine deinked pulp with hydrogen peroxide. *Journal of Forests and Wood Products*, 67(3): 503-516. (In Persian).
- [5] Helmling, O., Süß, U. and Eul, W., 1986. Upgrading of waste paper with hydrogen peroxide. In: *Tappi Pulping Conference, Proceedings*, Tappi Press, Atlanta, p. 407.
- [6] Zeinali, F. and Deghani, M., 2012. Evaluation of alkaline peroxide process and activated peroxide in chemical-mechanical pulp bleaching from hardwoods. *Journal of Iranian Wood and Paper Industries*, 3(2): 91-103. (In Persian).

- [7] Doelle, K. and Bajrami, B., 2018. Sodium Hydroxide and Calcium Hydroxide Hybrid Oxygen Bleaching with System. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 301 (1): 1-12; IOP Publishing, doi:10.1088/1757-899X/301/1/012136.
- [8] Strand, A., Korotkova, E., Willför, S., Hakala, J. and Lindstedt, E., 2017. The use of calcium hydroxide as alkali source in peroxide bleaching of kraft pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 32(3): 444-451.
- [9] Qinghua, Xu., Yingjuan, Fu., Yang, Gao. and Menghua, Qin., 2009. Performance and efficiency of old newspaper deinking by combining cellulase/hemicellulase with laccase-violuric acid system. *Journal of Waste Management* 29(5): 1486-1490. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.007>
- [10] Tschirner, U. and Wang, D., 1998. Hydrogen peroxide bleaching of recycle fiber. *Paprican, Progress in Paper Recycling*, 8(1):15-25.
- [11] William, Scott., 1995. An introduction to paper properties (Translated by Afra, A) Tehran: Aiezh Publications, 2016. (In Persian).
- [12] Bhardwaj, N. K. and Nguyen, K.L., 2005. Charges aspects of hydrogen peroxide bleached de-inked pulps. *Colloids Surf. A*, 262 (1): 232-2337.
- [13] Environmental Express MicroVials provide quality COD test results at a savings for your laboratory. Using MicroVials for COD analysis is quick and easy. <https://www.environmentalexpress.com/ee/s/article/cod-testing>, Oct 28, 2021.
- [14] Abd Rahman, N. S. and Azahari, B., 2012. Effect of calcium hydroxide filler loading on the properties of banana stem handsheets. *BioResources Journal*, 7(3): 4321-4340.

Environmental and strength properties evaluation of bleached recycled pulp with calcium hydroxide

Abstract

The aim of the current study was to investigate the effect of using different charges of calcium hydroxide (as an alternative alkali source for sodium hydroxide) in hydrogen peroxide bleaching system of recycled pulp on paper strength properties and chemical oxygen demand (COD) of wastewater. The pulp mixture including recycled papers (70% newspaper and 30% magazine paper) was deinked using a conventional (chemical) system and then bleached using a conventional hydrogen peroxide system under specified process conditions. The results indicated that the use of calcium hydroxide was relatively effective in enhancing the paper strength properties so that at the usage range of 2-4% calcium hydroxide, no significant reduction was observed in strength properties. On the other hand, with increasing the charge of calcium hydroxide to more than 4%, the strength properties of the paper increased relatively compared to the control sample (conventional peroxide bleaching system including sodium hydroxide alkali). Maximum values of tensile (35.64 Nm/g) and burst (2.98 kPa.m²g⁻¹) indices were determined in experimental run of C5 (10% calcium hydroxide) and maximum tear index (6.88 mN. m²g⁻¹) was observed in experimental run of C1 (2% calcium hydroxide). The amount of wastewater COD was much less than the control sample when sodium hydroxide was removed completely and replaced by calcium hydroxide in hydrogen peroxide bleaching, so that with increasing calcium hydroxide usage from 2% to 10%, the wastewater COD amount was still less than the control sample. Also, according to the results of the evaluation of the scale amount in the experimental run including 2% calcium hydroxide in comparison with the control sample, the amount of scale in the bleaching wastewater was calculated as 145.24 mg/ml with 2% calcium hydroxide while in the control sample it was measured as 32.87 mg/ml. In overall, the results of this study showed that in terms of improving the strength properties and reducing the wastewater COD, the use of calcium hydroxide instead of sodium hydroxide can be considered as an alternative alkali agent in peroxide bleaching system. But the formation of scale is one of the factors limiting the efficiency of the paper machine today, so the control and management of possible scales in case of using large amounts of calcium hydroxide should be given more attention in the bleaching system.

Keywords: Calcium hydroxide, Sodium hydroxide, Hydrogen peroxide bleaching, Strength properties, Chemical oxygen demand (COD) of wastewater, Calcium scale.

A. Azizian Nasnar¹

A. Ghasemian²

I. Akbarpour^{3*}

¹ M.Sc. Graduate, Wood Industries and Cellulosic Products Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

² Associate Prof. Dept. of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

³ Assistant Prof. Dept. of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Corresponding author:

inakbarpour@gau.ac.ir

Received: 2022/02/16

Accepted: 2022/05/15