

## بررسی تأثیر استفاده از کربنات کلسیم حاصل از فرایند تصفیه و سبک کردن آب در تولید کاغذهای ظریف

علی برزن<sup>۱</sup>، حسین رسالتی<sup>۲</sup> و قاسم اسدپور اتوئی<sup>۳\*</sup>

۱ - دانشجوی دکترای خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲ - استاد گروه خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳\* - نویسنده مسئول، استادیار خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، پست الکترونیک: asadpur2002@yahoo.com

تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۳

### چکیده

در نتیجه تصفیه و در طی فرایند سبک کردن و کاهش سختی آب، رسوبات کربنات کلسیم به همراه سایر ناخالصی‌ها ایجاد می‌شود که به صورت لجن‌های معدنی جمع‌آوری و دفن می‌شوند. در این تحقیق با بررسی کیفیت کربنات کلسیم تولید شده در فرایند تصفیه آب کارخانه چوب و کاغذ مازندران، اثر اضافه نمودن آن به خمیر شیمیایی مکانیکی (CMP) برای تولید کاغذهای ظریف مورد بررسی قرار گرفته و با مواد پرکننده صنعتی دیگر مانند کربنات‌های کلسیم آسیاب شده (GCC) و کربنات‌های کلسیم رسوبی (PCC) و همچنین ماده پرکننده کائولین (خاک چینی) مورد مقایسه قرار گرفت. کاغذهای ظریف پر شده با کربنات کلسیم استحصالی (کربنات کلسیم حاصل از فرایند تصفیه آب) از نظر ساختاری دارای ضخامت، حجم ویژه (کاغذ حجیم‌تر)، تخلخل و زبری سطح بیشتری در مقایسه با کاغذهای پر شده با سایر پرکننده‌ها بوده‌اند. از نظر ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای ظریف پر شده با کربنات کلسیم استحصالی در مقایسه با کاغذهای پر شده با سایر مواد پرکننده دارای کاهش مقاومت کمتری در مقاومت‌های کششی و مقاومت به ترک‌دین بوده ولی مقاومت به پارگی مناسبی نداشته‌اند. از نظر ویژگی‌های نوری، کاغذهای ظریف پر شده با کربنات کلسیم استحصالی به دلیل وضعیت دانه‌بندی ذرات و وجود ناخالصی‌ها، دارای کمترین ضریب پخش نور بوده و در نتیجه مقادیر درجه روشنی و ماتی آنها کمتر بوده است. البته اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصد کربنات کلسیم رسوبی به کربنات کلسیم استحصالی باعث کاهش تخلخل کاغذ، کاهش مقاومت‌ها و افزایش ویژگی‌های نوری کاغذهای دست‌ساز شده است.

واژه‌های کلیدی: سختی آب، کربنات کلسیم، مواد پرکننده، مقاومت‌های کاغذ

### مقدمه

آشامیدنی و آب آتش‌نشانی، بر اساس طراحی نیاز به تصفیه ۲۸۵۱۲ مترمکعب آب در شبانه‌روز است. در نتیجه تصفیه آب و در طی فرایند سبک کردن و کاهش سختی آب، روزانه مقدار زیادی رسوبات کربنات کلسیم به همراه سایر ناخالصی‌ها ایجاد می‌شود که به صورت لجن‌های معدنی

صنایع چوب و کاغذ مازندران بزرگ‌ترین تولیدکننده انواع کاغذ در ایران و دارای ظرفیت اسمی تولید ۱۷۵۰۰۰ تن کاغذ در سال است. برای تولید این مقدار کاغذ و همچنین برای تأمین مصارف آب صنعتی کارخانه، آب

چندین خاصیت تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌عنوان مثال اندازه ذرات یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار روی مجتمع و متراکم شدن ذرات پرکننده و همچنین مؤثر بر ماندگاری آنها می‌باشد و شکل ذرات نیز به‌طور مستقیم روی روش‌های قرار گرفتن ذرات پرکننده مجتمع شده در کاغذ مؤثر است. این رفتار به‌طور زیادی پخش نور مربوط به ذرات پرکننده به‌ویژه در مقادیر مصرف زیاد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در واقع مقدار پراکنش نور به اندازه و شکل ذرات مواد پرکننده، شاخص شکست نور مواد پرکننده و میزان فضای هوای بین مواد پرکننده در محصول بستگی دارد (Holik, 2006).

#### تولید کربنات کلسیم در فرایند تصفیه آب

کربنات‌ها، بیکربنات‌ها، سولفات‌ها و کلریدهای فلزات کلسیم، منیزیم، آهن، منگنز و آلومینیوم سختی آب را تشکیل می‌دهند. سختی آب را به دو قسمت سختی غیرکربناتی (سختی دائم یا پایدار) و سختی کربناتی (سختی موقت یا ناپایدار) تقسیم می‌کنند. در طی فرایند سبک‌کردن آب یون‌های تولیدکننده سختی را با ته‌نشین کردن نمک‌های آنها از آب جدا می‌کنند. برای سبک‌کردن آب روش‌های مختلفی به‌کار می‌رود که یکی از روش‌های مهم، جدا کردن املاح کلسیم و منیزیم با استفاده از مواد شیمیایی می‌باشد. عمومی‌ترین روش حذف سختی موقت آب، اضافه نمودن آهک می‌باشد. در نتیجه اضافه نمودن آهک به آب، بیکربنات‌های کلسیم و منیزیم به‌صورت ترکیبات کربنات کلسیم و اکسید منیزیم رسوب می‌نمایند (Forozandeh, 2003). هدف اصلی در انجام این تحقیق علاوه بر شناسایی ویژگی‌های کربنات کلسیم بدست آمده از فرایند سبک کردن آب و تأثیر افزودن این ماده به‌عنوان ماده پرکننده در ساخت کاغذهای ظریف، مقایسه ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز حاصل با کاغذهای دست‌ساز استفاده شده از مواد پرکننده صنعتی و استاندارد می‌باشد. لازم به تذکر این مطلب است که تاکنون در منابع علمی داخلی و خارجی، در خصوص استفاده از کربنات کلسیم حاصل از فرایند تصفیه آب به‌عنوان ماده پرکننده در کاغذسازی اشاره‌ای نشده و چند

جمع‌آوری و دفن می‌شوند. در این تحقیق با بررسی کیفیت کربنات کلسیم تولید شده در فرایند تصفیه آب کارخانه چوب و کاغذ مازندران، اثر اضافه نمودن آن به خمیر شیمیایی مکانیکی (CMP) برای تولید کاغذهای ظریف (کاغذهای روزنامه و چاپ تحریر) مورد بررسی قرار گرفته و با مواد پرکننده صنعتی دیگر مانند کربنات‌های کلسیم آسیاب شده (GCC) و کربنات‌های کلسیم رسوبی (PCC) و همچنین ماده پرکننده کائولن (خاک چینی) مورد مقایسه قرار گرفت.

پرکننده‌ها پرمصرف‌ترین مواد افزودنی هستند که هر ساله در واحد وزن (تن) در ساخت کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ساخت بسیاری از انواع کاغذ، پرکننده‌ای معدنی با خمیرکاغذ مخلوط می‌شود. دلیل اولیه افزودن مواد پرکننده معدنی به کاغذ، بهبود خواص ظاهری و چاپ‌پذیری آن می‌باشد. دلیل دوم این است که قیمت بسیاری از مواد پرکننده بجز دی‌اکسید تیتانیوم در واحد وزن کمتر از الیاف بوده و افزودن پرکننده‌ها به خمیر، قیمت آن را کاهش می‌دهد (Afra, 2007). افزودن پرکننده‌ها به‌دلیل تداخل مستقیم در پیوند بین الیاف اثرات معکوسی روی بسیاری از خواص مقاومتی کاغذ دارد. تمایل عمومی در جهت افزایش مصرف مواد پرکننده در کاغذسازی برای دستیابی به خواص ویژه و کاهش هزینه مواد خام لیفی و در نهایت هزینه تولید است (Bagherzadeh, 2012). از آنجایی که این مواد می‌توانند اثرات منفی روی سایر افزودنی‌های کاغذسازی داشته باشند، بی‌شک کاغذسازان باید این مواد را به‌طور دقیق بکار ببرند و خواص ذاتی آنها و سازوکارهای مختلف مؤثر بر کارایی آنها را به‌خوبی بشناسند. کاغذسازان از انواع مختلفی از پرکننده‌های معدنی برای کاغذسازی استفاده می‌کنند که پرمصرف‌ترین آنها عبارتند از: دی‌اکسید تیتانیوم، خاک چینی، کربنات کلسیم در دو نوع آسیاب شده و رسوب داده شده و تالک (Ebrahimi, 2011). معمولاً اندازه ذرات مواد پرکننده مورد استفاده در کاغذسازی ۲ تا ۱۰ میکرومتر هستند. از آنجایی که اندازه و شکل ذرات پرکننده بسیار متنوع است، بنابراین همین موضوع رفتار آنها را در بروز

محور، عوامل ثابت و متغیر به کار گرفته شده در این تحقیق مشخص و محدوده‌های آن تعیین شده است.

#### عوامل ثابت

الف- نوع خمیر کاغذ: با توجه به ترکیب خمیر کاغذ به کار گرفته شده در کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران، برای تهیه کاغذهای دست‌ساز برای مطالعه خواص ظاهری و مقاومتی کاغذ ظریف، از ترکیب ثابت مخلوط خمیر شیمیایی- مکانیکی (CMP) رنگبری نشده حاصل از چوب پهن برگان شمال ایران و خمیر کرافت الیاف بلند سفید وارداتی و با نسبت اختلاط ۸۳ به ۱۷ درصد استفاده شد.

ب- ماده کمک نگهدارنده: پلی اکریل آمید کاتیونی با نام تجاری Farinret K325 تولیدی شرکت Degussa و مورد مصرف در کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران می- باشد. مقدار مصرف این ماده ۰/۳ درصد وزن خشک خمیر و در دستگاه ساخت کاغذ دست‌ساز به سوسپانسیون خمیر اضافه شد.

ج- مقدار ماده پرکننده در کاغذهای دست‌ساز: با توجه به ماندگاری مواد پرکننده، مقدار این مواد اضافه شده به خمیر به گونه‌ای محاسبه شد که تمامی کاغذهای دست‌ساز تیمارها (به استثنای تیمار شاهد) دارای حدود  $12 \pm 0/4$  درصد خاکستر باشند.

#### عامل متغیر

تنها عامل متغیر در این تحقیق نوع ماده پرکننده بوده است. در این تحقیق از دو نوع کربنات کلسیم آسیایی، یک نوع کربنات کلسیم رسوبی، ماده پرکننده خاک چینی و کربنات کلسیم حاصل از تصفیه آب (کربنات کلسیم استحصال) استفاده شد. با توجه به اطلاعات موجود در کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران، مشخصات و ویژگی‌های کلی کربنات کلسیم آسیایی، رسوبی، استحصالی و همچنین خاک چینی مورد مصرف عبارتند از:

تحقیق مرتبط با برخی از انواع کربنات‌های کلسیم رسوبی بشرح زیر می‌باشد. Subramanian و همکاران (۲۰۰۷) با ساخت آزمایشگاهی سه نوع کربنات کلسیم رسوبی با اشکال و اندازه‌های ذرات متفاوت و با عناوین اختصاری c-PCC، r-PCC و s-PCC و تأثیر آنها را بر روی کاغذ بررسی و بیان نمودند که کاغذهای پر شده با کربنات کلسیم رسوبی نوع c-PCC دارای کمترین شاخص مقاومت کششی و مقاومت پیوند داخلی بوده، در صورتی که کاغذهای پر شده با کربنات کلسیم رسوبی نوع r-PCC بیشترین مقاومت داخلی در جهت Z را داشته‌اند. Chen و همکاران (۲۰۱۱) با ساخت ویسکر کربنات کلسیم رسوبی (کریستالهای منفرد لیفی شکل) و پر کردن کاغذهای دست‌ساز با آن گزارش نمودند که اضافه نمودن این نوع کربنات کلسیم رسوبی به دلیل اصطکاک این ماده پرکننده با الیاف باعث افزایش پیوندها و در نتیجه افزایش مقاومت‌های کاغذ در مقایسه با کربنات کلسیم متداول صنعتی شده است. Wang و همکاران (۲۰۱۲) فرآورده جانبی کربنات کلسیم رسوبی حاصل از فرایند سودسازی (CPCC) تهیه مایع پخت کرافت کارخانه بازیافت مواد شیمیایی را به عنوان ماده پرکننده به کاغذ اضافه نموده و گزارش کردند که کاغذهای دست‌ساز پر شده با این نوع کربنات کلسیم که عمدتاً به صورت سوزنی و میله‌ای شکل هستند، باعث بهبود قابلیت آگیری و ماندگاری، افزایش حجیمی، ماتی و خواص فیزیکی کاغذ شده و رفتاری مشابه با کربنات کلسیم متداول صنعتی داشته‌اند.

#### مواد و روش‌ها

با توجه به اهداف تعریف شده، محدوده این تحقیق در ارتباط با تأثیر بکارگیری کربنات کلسیم حاصل از فرایند تصفیه آب که از این به بعد در این گزارش تحت عنوان کربنات کلسیم استحصالی نامیده خواهد شد، بر خواص ساختاری، مقاومتی و نوری کاغذهای ظریف دست‌ساز و مقایسه آن با پرکننده‌های صنعتی می‌باشد. بر اساس این

جدول ۱- مشخصات فیزیکی مواد پرکننده مصرفی

مشخصات فیزیکی	واحد	کربنات کلسیم آسیایی	کربنات کلسیم رسوبی	کربنات کلسیم استحصالی	کائولین (خاک چینی)
درصد خلوص	%	۹۹	۹۹	۷۸	-
درجه روشنی	%	۹۵	۹۵	۸۷	۷۸
pH محلول ۲/۵ درصدی		۹	۹/۵	۹/۴	۳
حداکثر اندازه ذرات (Top cut)	μm	۵	۱۰	۴۳	۱۰
مقدار ذرات زیر ۲ میکرون	%	۵۵	۵۰	۲	۶۰

جدول ۲- ترکیب تیمارها

کد تیمار	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
نوع ماده پرکننده	تیمار شاهد (بدون ماده پرکننده)	کربنات کلسیم آسیایی GCC Hydrocarb60	کربنات کلسیم آسیایی معمولی	کربنات کلسیم رسوبی PCC 9020	خاک چینی (کائولین)	کربنات کلسیم استحصالی	کربنات کلسیم رسوبی PCC 9020:	کربنات کلسیم رسوبی PCC 9020:
							۹۰ درصد	۸۰ درصد
							و کربنات کلسیم استحصالی: ۱۰ درصد	و کربنات کلسیم استحصالی: ۲۰ درصد
								درصد

با توجه به جدول ۱ مشاهده می شود که کربنات کلسیم استحصالی حاصل از فرایند تصفیه آب در مقایسه با کربنات های کلسیم آسیایی و رسوبی دارای درصد خلوص و درجه روشنی کمتری بوده و متوسط اندازه ذرات آن بسیار بزرگ تر می باشد که این عوامل می توانند بر خواص کاغذ تولید شده تأثیرگذار باشند.

#### ترکیب عوامل متغیر (ترکیب تیمارها)

ترکیب نهایی تیمارهای مورد مطالعه با توجه به نوع ماده پرکننده، شرکت تولیدکننده و نیز اختلاط دو نوع و در دو سطح در جدول ۲ ارائه شده است. یک تیمار مربوط به خمیر کاغذ ظریف و بدون هرگونه ماده پرکننده به عنوان تیمار مستقل نیز مورد بررسی قرار گرفت. در مجموع، در این تحقیق از هشت تیمار مختلف برای بررسی و مقایسه تأثیر

استفاده از کربنات کلسیم استحصالی استفاده شد. از خمیر کاغذهای حاصل از تیمارهای مختلف و پس از اضافه نمودن ماده پرکننده، کاغذهای دست ساز با جرم پایه اسمی ۶۰ گرم بر مترمربع مطابق با استاندارد T۲۰۵-om۸۸ آیین نامه TAPPI ساخته شد. برای اندازه گیری ضخامت کاغذ از دستگاه میکرومتر ساخت شرکت L&W و بر اساس استاندارد TAPPI T411 om-97 استفاده شد. با مشخص شدن جرم پایه و ضخامت کاغذ، مقدار حجم ویژه برحسب سانتی متر مکعب بر گرم محاسبه شد. ویژگی مقاومت به عبور هوا توسط کاغذ از روش گرلی<sup>۱</sup> و با واحد اندازه گیری ثانیه استفاده شد. روش گرلی بر اساس استاندارد T460 om-96 می باشد. برای اندازه گیری ویژگی ناهمواری سطوح ورقه های دست ساز یعنی سطح در تماس با توری دستگاه ساخت ورقه

ویژگیهای فیزیکی، مقاومتی و نوری ورقه‌های دست‌ساز بررسی شد. برای گروه‌بندی میانگین داده‌ها، پس از ایجاد جدول تجزیه واریانس و در صورت معنی‌دار شدن اختلاف‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن استفاده شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و اطلاعات و همچنین انجام آزمون‌های آماری از نرم‌افزار آماری SPSS 11.5 استفاده گردید.

### نتایج

با توجه به هدف اصلی تعریف شده برای انجام این تحقیق، اطلاعات و داده‌های به‌دست آمده از ۸ تیمار مختلف، در سه گروه اصلی ویژگی‌های ساختاری، مقاومتی و نوری کاغذ دسته‌بندی شده و مورد تجزیه و تحلیل و مقایسه قرار گرفتند.

نتایج تأثیر استفاده از کربنات کلسیم استحصالی بر خواص ساختاری کاغذ ظریف و مقایسه آن با سایر مواد پرکننده

نتایج تأثیر استفاده از کربنات کلسیم استحصالی بر خواص ساختاری کاغذ ظریف شامل گراماژ، ضخامت، حجم ویژه، مقاومت به عبور هوا، زبری سطح تحتانی و همچنین گروه‌بندی میانگین‌ها براساس آزمون آماری دانکن در جدول ۳ آورده شده است.

و سطح مقابل آن، از TAPPI T555 pm استفاده شد. با توجه به تأثیر مواد پرکننده در کاغذ، ویژگی‌های نوری آن تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در این تحقیق، اندازه‌گیری خواص نوری کاغذ شامل درجه روشنی، ماتی و ضریب پخش نور بر اساس استانداردهای TAPPI T 452 om-92, TAPPI T 425 om-91 انجام شد. برای اندازه‌گیری شاخص مقاومت به کشش از دستگاه اندازه‌گیری مقاومت به کشش ساخت شرکت L&W و به نام L&W tensile strength tester و براساس استاندارد T494 om-96 استفاده شد. روش اندازه‌گیری مقاومت به پارگی در این تحقیق بر اساس مقاومت به پارگی داخلی کاغذ و بر اساس استاندارد T414 om-98 بوده است. تعیین مقاومت به ترکیدگی براساس استاندارد T403 om-97 و دستگاه مورد استفاده ساخت شرکت L&W و با نام L&W bursting strength tester بوده است. مقدار خاکستر موجود در ورقه‌های دست‌ساز بر اساس استاندارد T413 om-93 و با سوزاندن نمونه‌ها در کوره با دمای  $900 \pm 25$  و به مدت ۳۰ دقیقه و اندازه‌گیری مقدار خاکستر باقی‌مانده پس از سوختن و در اختیار داشتن وزن اولیه نمونه‌ها محاسبه شد. با توجه به یکسان و ثابت بودن مواد اولیه مورد مصرف در آزمایش‌ها و یکنواختی شرایط آزمایش، طرح آماری مورد استفاده در این تحقیق، طرح کامل تصادفی (CRD) بوده است. در این طرح، اثرات ۸ تیمار مختلف ترکیب متفاوت مواد پرکننده بر

جدول ۳- نتایج استفاده از مواد پرکننده مختلف بر خواص ساختاری کاغذ ظریف و گروه‌بندی میانگین‌ها با آزمون آماری دانکن

زبری سطح طرف توری (μm)		مقاومت به عبور هوا (s)		حجم ویژه (cm <sup>3</sup> /g)		کد تیمار
میانگین	گروه‌بندی	میانگین	گروه‌بندی	میانگین	گروه‌بندی	
۷/۳۶	d	۲/۵۵	d	۲/۲۰	d	۱
۷/۳۵	d	۱/۶۶	a	۲/۱۰	c	۲
۷/۳۳	d	۱/۹۳	b	۲/۱۰	c	۳
۷/۰۶	b	۳/۷	f	۲/۰۸	b	۴
۶/۸۷	a	۲/۹	e	۲	a	۵
۷/۶۷	e	۱/۹۴	b	۲/۲۰	d	۶
۷/۱۰	b	۲/۴۴	d	۲/۱۰	c	۷
۷/۲۱	c	۲/۱۶	c	۲/۱۰	c	۸

در جدول ۴ نشان داده شده است.

نتایج تأثیر استفاده از کربنات کلسیم استحصالی بر خواص نوری کاغذ ظریف و مقایسه آن با سایر مواد پرکننده در این بخش، تأثیر استفاده از مواد پرکننده مختلف بر خواص نوری کاغذ ظریف شامل ضریب پخش نور، درجه روشنی، درجه ماتی و درجه زردی کاغذهای دست‌ساز بررسی شده است. نتایج استفاده از مواد پرکننده مختلف بر خواص نوری کاغذ ظریف و همچنین گروه‌بندی میانگین‌ها براساس آزمون آماری دانکن در جدول ۵ نشان داده شده است.

نتایج تأثیر استفاده از کربنات کلسیم استحصالی بر خواص مقاومتی کاغذ ظریف و مقایسه آن با سایر مواد پرکننده افزودن پرکننده‌ها به دلیل تداخل مستقیم در پیوند بین الیاف اثرهای معکوسی بر روی بسیاری از خواص مقاومتی کاغذ دارد. برای یک پرکننده معین، شکل و اندازه ذرات نقش مهمی در شدت این موضوع دارد. به‌طورکلی هرچه اندازه ذرات پرکننده کوچک‌تر باشد، اثرهای منفی روی مقاومت بیشتر است (Hamzeh, 2009). نتایج استفاده از مواد پرکننده مختلف بر خواص مقاومتی کاغذ ظریف و همچنین گروه‌بندی میانگین‌ها براساس آزمون آماری دانکن

جدول ۴- نتایج استفاده از مواد پرکننده مختلف بر خواص مقاومتی کاغذ ظریف و گروه‌بندی میانگین‌ها با آزمون آماری دانکن

شاخص مقاومت به پاره شدن		شاخص مقاومت به ترکیدن		شاخص مقاومت به کشش		کد تیمار
(mN.m <sup>2</sup> /g)		(Kpa.m <sup>2</sup> /g)		(Nm/g)		
میانگین	گروه‌بندی	میانگین	گروه‌بندی	میانگین	گروه‌بندی	
۶/۳	f	۱/۷۴	e	۳۱/۷	g	۱
۵/۸۴	e	۱/۱	a	۲۵/۳	d	۲
۵/۶۳	d	۱/۱۳	a	۲۵/۴	d	۳
۵/۲۹	c	۱/۳۱	bc	۲۲/۶	a	۴
۵/۰۵	ab	۱/۴۱	d	۲۵/۹	e	۵
۵/۱۰	b	۱/۴۲	d	۲۷/۴	f	۶
۵/۰۲	ab	۱/۲۹	b	۲۳/۹	b	۷
۴/۹۳	a	۱/۳۹	cd	۲۴/۶	c	۸

جدول ۵- نتایج استفاده از مواد پرکننده مختلف بر خواص نوری کاغذ ظریف و گروه‌بندی میانگین‌ها با آزمون آماری دانکن

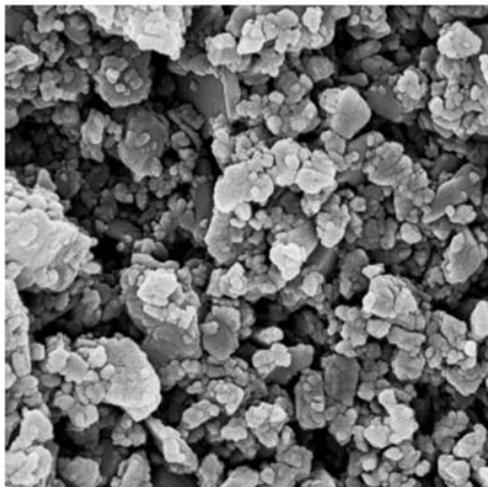
ضریب پخش نور		درجه زردی		درجه ماتی		درجه روشنی		کد تیمار
(m <sup>2</sup> /kg)		(% )		(% )		(% )		
میانگین	گروه‌بندی	میانگین	گروه‌بندی	میانگین	گروه‌بندی	میانگین	گروه‌بندی	
۳۷/۷	b	۱۹/۲	f	۹۴/۸	a	۵۰/۵	c	۱
۳۹/۹	c	۶/۳	a	۹۸/۷	e	۴۹/۷	b	۲
۴۳	e	۷/۸	d	۹۸/۱	d	۵۰/۴	c	۳
۴۶/۹	g	۶/۳	a	۹۸/۶	e	۵۳/۱	f	۴
۴۱/۱	d	۷/۲	b	۹۷/۹	c	۵۱/۳	d	۵
۳۵/۹	a	۸/۱	e	۹۶/۹	b	۴۸/۹	a	۶
۴۶/۲	g	۷/۴	c	۹۸/۲	d	۵۱/۸	e	۷
۴۴/۲	f	۷/۷	d	۹۷/۸	c	۵۱/۴	d	۸

### بحث

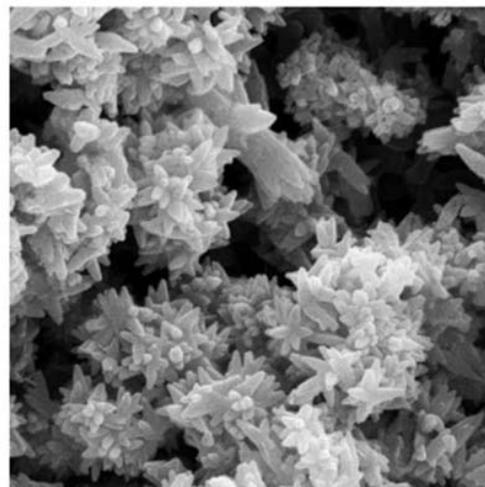
تأثیر استفاده از کربنات کلسیم استحصالی بر خواص ساختاری کاغذ ظریف و مقایسه آن با سایر مواد پرکننده الف- حجم ویژه کاغذهای ظریف

حجم ویژه یا بالک نشان‌دهنده حجمی است که توسط یک گرم کاغذ اشغال شده است. از آنجایی که دانسیته مواد پرکننده بیشتر از الیاف می‌باشد، کاغذهای پر شده با مواد پرکننده دارای دانسیته بیشتر و حجم ویژه کمتری بوده که با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شکل ظاهری مواد پرکننده، تأثیر آنان بر کاهش حجم ویژه متفاوت است (Thorn, 2009). با توجه به اطلاعات جدول ۳ نوع ماده پرکننده بر ویژگی حجم ویژه کاغذ تأثیرگذار بوده و کاغذهای پر شده با خاک چینی دارای کمترین و کاغذهای شاهد و پر شده با

کربنات کلسیم استحصالی دارای بیشترین حجم ویژه بوده‌اند. خاک چینی به دلیل شکل ورقه‌ای آن باعث کاهش ضخامت و حجم ویژه کاغذهای دست‌ساز شده است. کاغذهای پر شده با کربناتهای کلسیم آسیابی به دلیل دارا بودن شکل بلوکی در مقایسه با کاغذهای پر شده با کربنات کلسیم رسوبی کریستالی و میله‌ای شکل دارای حجم ویژه بیشتر می‌باشند (شکل ۱). به دلیل دانه‌بندی درشت کربنات کلسیم استحصالی، حجم ویژه کاغذهای ساخته شده از این پرکننده در مقایسه با سایر پرکننده‌ها بیشتر می‌باشد. بنابراین اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصدی کربنات کلسیم استحصالی به کربنات کلسیم رسوبی باعث افزایش حجم ویژه کاغذهای دست‌ساز شده است (Hu, 2009).



GCC



PCC

شکل ۱- مقایسه کربنات کلسیم آسیابی و رسوبی

(2012) با توجه به جدول ۳ ملاحظه می‌شود که مقاومت به عبور هوای کاغذهای دست‌ساز پر شده با کربنات کلسیم استحصالی مشابه کاغذهای پر شده با کربنات کلسیم آسیابی معمولی می‌باشد. بیشترین مقدار مقاومت به عبور هوای کاغذهای دست‌ساز مربوط به کاغذهای دست‌ساز پر شده با کربنات کلسیم رسوبی (۹۰۲۰) و کمترین مربوط به کاغذهای

ب- مقاومت به عبور هوا کاغذهای ظریف

مقاومت به عبور هوا غیرمستقیم نشان‌دهنده ساختمان داخلی ساختار کاغذ بوده که تحت تأثیر کیفیت شکل‌گیری کاغذ و چگونگی توزیع الیاف، نرمه‌های الیاف و مواد پرکننده قرار می‌گیرد و به نوعی عملکرد مواد کمک نگهدارنده در ایجاد لخته‌ها و چگونگی پراکنش آنها را نشان می‌دهد (Asadpour, 2012).

که آن را در برابر تنش‌های کششی که به آن وارد می‌شود، حفظ می‌کند. عوامل مؤثر بر شاخص مقاومت به کششی کاغذ عبارتند از: گراماژ کاغذ، زبری الیاف (وزن واحد طول) و قطر الیاف. همچنین با افزایش طول الیاف، افزایش شدت پلاایش، افزایش فشار پرس و انجام آهار سطحی بر روی کاغذ، مقاومت کششی افزایش یافته و با افزایش مقدار مواد پرکننده و نیز شاخص شکل‌گیری (کیفیت نامناسب)، مقاومت‌های کششی کاهش می‌یابد. اثر تمامی عوامل ذکر شده بر مقدار مقاومت کششی به صورت سطح نسبی پیونددار (RBA)<sup>۱</sup> بیان می‌شود و هر عاملی که بتواند باعث افزایش سطح پیوند بین الیاف گردد باعث افزایش مقاومت‌های کششی خواهد شد (Afra, 2007). با توجه به جدول ۴، مواد پرکننده مختلف تأثیر متفاوتی بر کاهش مقاومت به کشش کاغذ دارند و کمترین مقدار کاهش مقاومت کششی مربوط به کاغذهای دست‌ساز پرشده با کربنات کلسیم استحصالی بوده است، یعنی در مقایسه با تیمار شاهد، مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز پرشده با کربنات کلسیم استحصالی، وضعیت مناسبی داشته و کاهش چندانی در آن مشاهده نمی‌شود (کاهش حدود ۱۴ درصد). اندازه درشت‌تر ذرات، وجود ناخالصی‌ها و همچنین احتمال بالا بودن گروه‌های هیدروکسیل (هیدروکسید منیزیم) در کربنات کلسیم استحصالی باعث افزایش پیوندهای هیدروژنی و اتصال بیشتر الیاف و در نتیجه افزایش مقاومت کششی در مقایسه با سایر پرکننده‌ها شده است. اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصدی کربنات کلسیم استحصالی به کربنات کلسیم رسوبی باعث افزایش مقاومت کششی شده است. در بین انواع کربنات‌های کلسیم متداول و صنعتی، کربنات کلسیم رسوبی باعث بیشترین کاهش مقادیر مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز شده است (کاهش حدود ۳۰ درصد). البته خاک چینی در مقایسه با کربنات کلسیم آسیابی و رسوبی تأثیر کمتری در کاهش مقاومت کششی کاغذ داشته است.

دست‌ساز پرشده با کربنات کلسیم آسیابی (hydrocarb60) می‌باشد. کربنات کلسیم رسوبی و خاک چینی به دلیل ساختار فیزیکی و شکل ذراتشان باعث مسدود نمودن منافذ موجود در کاغذ و افزایش مقاومت به عبور هوا و کاهش تخلخل کاغذ شده‌اند (Asadpour, 2012). کربنات کلسیم استحصالی با توجه به درشت بودن ذرات آن همانند کربنات‌های کلسیم آسیابی باعث افزایش تخلخل کاغذهای دست‌ساز شده‌اند. البته اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصدی کربنات کلسیم استحصالی به کربنات کلسیم رسوبی باعث افزایش تخلخل کاغذ شده است.

### ج- زبری سطوح کاغذ ظریف

تأثیر ویژگی‌های داخلی کاغذ نظیر کیفیت شکل‌گیری، تخلخل و مقدار مواد پرکننده موجود در کاغذ بر زبری سطح کاغذ بیشتر در سطح تحتانی کاغذهای دست‌ساز مشهودتر است و مقدار زبری اندازه‌گیری شده در این بخش می‌تواند مبنای قضاوت تأثیر عملکرد مواد کمک نگهدارنده بر کیفیت سطحی کاغذ باشد (Asadpour, 2012). مقدار زبری بخش فوقانی کاغذهای دست‌ساز علاوه بر عوامل داخلی، بیشتر تحت تأثیر عوامل خارجی نظیر کیفیت سطح کاغذهای خشک‌کن آزمایشگاهی که کاغذ دست‌ساز در آن پرس می‌شود، قرار می‌گیرد. با توجه به جدول ۳، مقدار زبری سطح سمت توری ورقه‌های دست‌ساز تحت تأثیر نوع ماده پرکننده می‌باشد و زبرترین سطح تحتانی کاغذ، مربوط به کاغذهای دست‌ساز پرشده با کربنات کلسیم استحصالی و کمترین مقدار مربوط به کاغذهای دست‌ساز پرشده با خاک چینی بوده است. وجود دانه‌بندی درشت در کربنات کلسیم استحصالی باعث ناصاف‌تر بودن سطوح کاغذ شده است. البته اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصدی کربنات کلسیم استحصالی به کربنات کلسیم رسوبی باعث افزایش زبری کاغذ شده است.

تأثیر استفاده از کربنات کلسیم استحصالی بر خواص مقاومتی کاغذ ظریف و مقایسه آن با سایر مواد پرکننده

الف- شاخص مقاومت به کششی

مقاومت کششی یکی از مهمترین مقاومت‌های کاغذ است

1- Relative Bonded Area

جدول ۴، مواد پرکننده مختلف تأثیر متفاوتی بر کاهش مقاومت به پارگی کاغذ دارند و کمترین مقدار کاهش مقاومت به پارگی مربوط به کاغذهای دست‌ساز پرشده با کرنات کلسیم آسیابی بوده است، یعنی در مقایسه با تیمار شاهد، در کاغذهای دست‌ساز پرشده با کرنات کلسیم آسیابی، مقاومت به ترکیدگی وضعیت مناسبی داشته و کاهش چندان در آن مشاهده نمی‌شود (کاهش حدود ۷ درصد). کاغذهای دست‌ساز پرشده با کرنات کلسیم استحصالی، در مقایسه با تیمار شاهد، باعث کاهش حدود ۱۹ درصدی مقاومت به پارگی شده‌اند.

تأثیر استفاده از کرنات کلسیم استحصالی بر خواص نوری کاغذ ظریف و مقایسه آن با سایر مواد پرکننده ضریب پخش نور

ضریب پخش نور بستگی به مقدار سطح پیوند الیاف، مقدار نرمه‌های الیاف و مواد پرکننده و نیز مقدار الیاف در واحد وزن دارد. هرچه پیوند بین الیاف بیشتر گردد به دلیل کاهش نسبی سطح الیاف، مقدار ضریب پخش نور نیز کاهش خواهد یافت. افزایش مقدار مواد پرکننده در کاغذ باعث افزایش ضریب پخش نور خواهد شد (Hamzeh, 2009). با توجه به جدول ۵، کمترین مقادیر ضریب پخش نور ورقه‌های دست‌ساز، مربوط به کاغذهای پرشده با کرنات کلسیم استحصالی بوده است. از بین تیمارهای مختلف، کاغذهای دست‌ساز پرشده با کرنات کلسیم رسوبی دارای بیشترین ضریب پخش نور بوده‌اند. کرنات کلسیم استحصالی به دلیل دانه‌بندی درشت و کمتر بودن سطح ویژه ذرات آن دارای ضریب پخش کمتری بوده و اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصدی آن به کرنات کلسیم رسوبی باعث کاهش ضریب پخش نور کاغذهای دست‌ساز شده است.

#### الف- درجه روشنی

درجه روشنی، بیان‌کننده قابلیت بازتابش و انعکاس نور با طول‌موج معین (۴۵۷ نانومتر) از سطح نمونه کاغذ می‌باشد و معیاری از سفیدی کاغذ محسوب می‌شود. مقدار درجه روشنی

#### ب- شاخص مقاومت به ترکیدگی کاغذ ظریف

شاخص مقاومت به ترکیدگی، معیاری از مقاومت کاغذ در برابر ترکیدن بوده که مستقل از گراماژ کاغذ است و از طریق تقسیم مقاومت در برابر ترکیدگی به گراماژ نمونه کاغذ محاسبه می‌شود. افزایش طول الیاف، افزایش پالایش و فشار پرس و البته سایزینگ باعث افزایش مقاومت به ترکیدگی و افزایش مقدار مواد پرکننده و نیز شاخص شکل‌گیری (شکل‌گیری نامناسب) باعث کاهش آن خواهد شد (Afra, 2007). با توجه به جدول ۴، مواد پرکننده مختلف تأثیر متفاوتی بر کاهش مقاومت به ترکیدگی کاغذ دارند و کمترین مقدار کاهش مقاومت به ترکیدگی مربوط به کاغذهای دست‌ساز پرشده با کرنات کلسیم استحصالی و خاک چینی بوده است، یعنی در مقایسه با تیمار شاهد، در کاغذهای دست‌ساز پرشده با کرنات کلسیم استحصالی، مقاومت به ترکیدگی وضعیت مناسبی داشته و کاهش چندان در آن مشاهده نمی‌شود (کاهش حدود ۱۸ درصد).

#### ج- شاخص مقاومت به پارگی کاغذ ظریف

شاخص مقاومت به پارگی بیان‌کننده مقدار انرژی مورد نیاز برای گسیختگی نمونه کاغذ می‌باشد. این انرژی به‌کارگرفته شده می‌تواند صرف پارگی الیاف و یا جداسازی آن از صفحه کاغذی در نتیجه گسسته شدن پیوند بین الیاف شود. با توجه به ماهیت و استحکام پیوند بین الیاف، نسبت مقدار الیاف پاره شده به الیاف جداشده از صفحه کاغذی در طی فرایند پارگی متغیر است. در کاغذهای با پیوندهای محکم بین الیاف، انرژی پارگی بیشتر صرف پاره شدن الیاف شده ولی در کاغذهای با پیوندهای ضعیف بین الیاف، انرژی پارگی بیشتر صرف جدا شدن الیاف می‌شود (Asadpour, 2012). در مجموع، با افزایش عمل پالایش و افزایش سطوح پیوند بین الیاف و همزمان کاهش میانگین طول الیاف، با افزایش مقاومت کششی، مقاومت به پارگی کاهش می‌یابد. افزایش طول الیاف باعث افزایش مقاومت به پارگی ولی افزایش میزان پالایش و فشار پرس باعث کاهش مقاومت به پارگی می‌شود (Asadpour, 2012). با توجه به

خمیر، مقدار درجه زردی کاغذ متغیر می‌باشد. با توجه به ۸ تیمار موجود، علاوه بر تیمار شاهد که فاقد هرگونه ماده پرکننده می‌باشد، کاغذهای پرشده با کربنات کلسیم استحصالی به دلیل دارا بودن درصد ناخالصی بیشتر (جدول ۱) دارای بیشترین درجه زردی می‌باشند. البته کمترین درجه زردی مربوط به کاغذهای پرشده با کربنات‌های کلسیم رسوبی و آسیابی می‌باشد.

#### نتیجه‌گیری

کاغذهای ظریف پرشده با کربنات کلسیم استحصالی (کربنات کلسیم حاصل از فرایند تصفیه آب) از نظر ساختاری دارای ضخامت، حجم ویژه (کاغذ بالکی‌تر)، تخلخل و زبری سطح بیشتری در مقایسه با کاغذهای پرشده با سایر پرکننده‌ها بوده‌اند. از نظر ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای ظریف پرشده با کربنات کلسیم استحصالی در مقایسه با کاغذهای پرشده با سایر مواد پرکننده دارای کاهش مقاومت کمتری در مقاومت‌های کششی و مقاومت به ترکیدن بوده ولی مقاومت به پارگی مناسبی نداشته‌اند. از نظر ویژگی‌های نوری، کاغذهای ظریف پرشده با کربنات کلسیم استحصالی به دلیل وضعیت دانه‌بندی ذرات و وجود ناخالصی‌ها، دارای کمترین ضریب پخش نور بوده و در نتیجه مقادیر درجه روشنی و ماتی نیز کمتر بوده است. اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصدی کربنات کلسیم رسوبی به کربنات کلسیم استحصالی باعث کاهش تخلخل کاغذ، کاهش مقاومت‌ها و افزایش ویژگی‌های نوری کاغذهای دست‌ساز شده است. البته کربنات کلسیم استحصالی با توجه به شرایط موجود می‌تواند برای تولید کاغذهای ظریفی که در آنها ویژگی‌های نوری از درجه اهمیت کمتری برخوردار هستند، مورد استفاده قرار بگیرد.

کاغذ به درجه روشنی مواد اولیه (خمیر)، pH خمیر، نوع و مقدار مواد پرکننده و در مجموع به ضرایب جذب و پخش نور کاغذ بستگی دارد (Hamzeh, 2009). با توجه به جدول ۵ مشاهده می‌شود که بین درجه روشنی ورقه‌های دست‌ساز تیمارهای مختلف، کاغذهای دست‌ساز پرشده با کربنات کلسیم رسوبی دارای بیشترین درجه روشنی بوده‌اند. کربنات کلسیم رسوبی به دلیل دارا بودن بالاترین ضریب پخش نور و بالا بودن سطح ویژه ذرات آنها باعث افزایش درجه روشنی کاغذهای دست‌ساز شده است. کاغذهای دست‌ساز پرشده با کربنات کلسیم استحصالی به دلیل وجود ناخالصی‌ها و کمتر بودن سطح ویژه ذرات، دارای کمترین درجه روشنی بوده‌اند. البته اضافه نمودن ۱۰ و ۲۰ درصدی کربنات کلسیم استحصالی به کربنات کلسیم رسوبی باعث کاهش درجه روشنی کاغذ شده است.

#### ب- درجه ماتی

ماتی کاغذ، آن خاصیت کاغذ که مانع عبور نور از آن می‌شود و مقدار آن برابر است با نسبت مقدار نور بازتابیده شده از یک تک ورقه کاغذ با پشتی یک زمینه سیاه به مقدار نور بازتابیده شده از همان کاغذ با پشتی چند ورق از همان کاغذ (زمینه مات) در شرایط استاندارد شده می‌باشد که مقدار به دست آمده به صورت درصد بیان می‌شود (Asadpour, 2012). گراماژ، ضریب جذب و ضریب پخش نور کاغذ عوامل مؤثر بر ماتی کاغذ بوده و رابطه درجه ماتی با این سه عامل مستقیم بوده و با افزایش یا کاهش هر یک از سه عامل مذکور، مقدار درجه ماتی نیز افزایش یا کاهش می‌یابد (Asadpour, 2012). با توجه به جدول ۵، علاوه بر تیمار شاهد که فاقد ماده پرکننده می‌باشد، به دلیل اندازه ذرات کربنات کلسیم استحصالی و کمتر بودن ضریب پخش این ماده، کمترین مقدار درجه ماتی مربوط به ورقه‌های دست‌ساز کاغذهای دست‌ساز پرشده با کربنات کلسیم استحصالی بوده است.

#### ج- درجه زردی

با توجه به مقدار لیگنین و ناخالصی‌های موجود در

- منابع مورد استفاده:**
- Hamzeh, Y. and Rostampour Haftkhani, A., 2009. Principals of papermaking chemistry. Tehran university press, 424 p. (In Persian)
  - Holik, H., 2006. Handbook of paper and board, published by willey-vch verlag gmbh and co. KGaA, Weinheim, Germany, 33.505p.
  - Hu. Z., 2009. Synthesis of needle-like aragonite crystals in the presence of magnesium chloride and their application in paper making , Advanced composite materials 18: 314-326.
  - Subramanian, R., Fordsmand, H. and Paulapuro, H., 2007. Precipitated calcium carbonate(pcc)- cellulose composite fillers; Effect of pcc particle structure on the production and properties of uncoated Fine paper. BioResources, 2(1):91-105.
  - Tappi Standard Test Method. 2000-2001
  - Thorni, che on au, 2009. Application of wet End paper chemistry, springer publication. london
  - Wang, J., Wei, P., Liu, P. and Sun, W., 2012 Identifying appropriate conditions for producing spindle-like causticizing precipitated calcium carbonate for paper filler applications. BioResources, 7(4):5894-5903.
  - Afra, E., 2007. Principles of paper properties. aeej press, theran. 360p. (In Persian)
  - Asadpour, Gh., 2012. Investigation of using colloidal silica nanoparticles and CMP cationic fiber fines on fillers retention and properties of pulp and paper improvement. Ph.D. thesis. University of Agriculture and Natural Resources Of Gorgan, 250p. (In Persian).
  - Bagherzadeh, F., 2013. Determining the optimal consumption of fillers (china clay and GCC) in the fluting papers that produced from mixture of NSSC and OCC pulps with maintaining strength properties. M.Sc thesis. University of sari agriculture and natural resources.
  - Chen, X., Qian, X. and An, X., 2011. Using calcium carbonate whiskers as papermaking filler. BioResources, 6 (3):2435-2447.
  - Ebrahimi, M., 2011. Unvestigation of mineral fillers retention on strength and optical properties of CMP pulp. M.Sc. thesis. University of shahid beheshty
  - Forozande sharaki, K., 2003. The principle of water treatment and purification. payame-noor press. 424p. (In Persian)

## Study of using water softening process byproduct, calcium carbonate on fine paper production

A. Barzan<sup>1</sup>, H. Resalaty<sup>2</sup> and Gh. Asadpour atoei<sup>3\*</sup>

1-Pulp and Paper Ph.D. student, agriculture and natural Resources university, Gorgan, Iran

2-Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, agriculture and natural Resources university, Gorgan, Iran

3\* - Corresponding author, Assitant Prof. Department of Wood and Paper Science and Technology, agriculture and natural Resources university, Sari, Iran, Email: asadpur2002@yahoo.com

Received: May, 2014

Accepted: Sep., 2014

### Abstract

After water purification and softening, a lot of calcium carbonate with other impurities produce and these byproducts gather and bury as mineral sludge. In this research, The quality of calcium carbonate from water softening process in mazandran wood and paper industry (MWPI) mill and effects of loading of this byproduct on fine paper production was investigated and the results were compared with other industrial fillers like grounded calcium carbonate (GCC) and precipitated calcium carbonate (PCC) and also china clay (kaolin). From the paper structural viewpoint, the fine paper that filled with water softening calcium carbonate (derived after water softening process) have more bulk (bulkier) and more porous and rougher surface compare to fine papers that filled with the common industrial fillers. From the paper strength properties viewpoint, the fine paper that filled with water softening calcium carbonate have less decrease in tensile and burst strength but have not suitable tear strength properties. From the paper optical properties viewpoint, the fine paper that filled with water softening calcium carbonate, because of particles size and impurities of this filler have the least light scattering coefficient and consequently have less brightness and opacity. Adding of 10 and 20 percent precipitated calcium carbonate to by water softening calcium carbonate cause paper porosity and strength decreasing but the optical properties of hand sheets was increased.

**Keywords:** Water hardness, calcium carbonate, fillers, paper strength properties.