

# بررسی مقایسه‌ای روش‌های مختلف کنترل مواد محلول و کلوئیدی (DCS) موجود در فرآیند ساخت کاغذهای بسته‌بندی

مقدسه اکبری امری<sup>۱\*</sup>، رحیم یداللهی<sup>۲</sup>، حسین رسالتی<sup>۳</sup>، محمدرضا دهقانی<sup>۴</sup>، احمدرضا سرائیان<sup>۵</sup>

تاریخ دریافت مقاله: بهمن ماه ۱۳۹۲

تاریخ پذیرش مقاله: اسفند ماه ۱۳۹۲

## چکیده

شده، روش‌های شیمیایی شامل استفاده از

پلی‌الکترولیت‌ها<sup>۱۱</sup> جهت لخته‌سازی<sup>۱۲</sup> و ته‌نشینی مواد DCS در سامانه شناورسازی با هوای محلول<sup>۱۳</sup> (DAF) و تثبیت‌کننده‌ها مانند سولفات آلومینیوم (آلوم)<sup>۱۴</sup>، پلی‌آلومینیوم کلرید<sup>۱۵</sup>، پلی‌آمین‌ها<sup>۱۶</sup>، پلی‌وینیل‌آمین<sup>۱۷</sup> و نشاسته کاتیونی<sup>۱۸</sup>، روش‌های کارآمدتری در کنترل DCS برای بهبود حرکت پذیری<sup>۱۹</sup> ماشین کاغذ و بهبود کیفیت کاغذهای مختلف از جمله بسته‌بندی می‌باشد.

## واژه‌های کلیدی

کاغذهای بسته‌بندی؛ مواد محلول و کلوئیدی؛ روش‌های شیمیایی و شناورسازی با هوای محلول.

## ۱- مقدمه

با توسعه سریع صنعت کاغذسازی، استفاده از خمیرهای مکانیکی و مرکب‌زدایی شده و خمیر کارتن‌های بازیافتی در تولید محصولات کاغذی مختلف، افزایش یافته است. به هر حال، طی عملیات بازیافت و خمیرسازی کاغذهای بسته‌بندی و دیگر انواع کاغذ، مقدار زیادی مواد محلول و کلوئیدی (DCS) از مواد

در تولید کاغذهای بسته‌بندی، خصوصاً هنگامی که از خمیرهای مکانیکی یا کاغذ بازیافت شده و ساخته شده از چوب<sup>۱</sup> استفاده می‌شود، مقدار زیادی از مواد محلول و کلوئیدی<sup>۲</sup> (DCS) که عمدتاً از همی سلولزها<sup>۳</sup>، مواد استخراجی و لیگنان‌ها<sup>۴</sup> تشکیل شده است از خمیر آزاد شده و در آب فرآیندی، پراکنده یا حل می‌شوند. تجمع DCS طی عملیات کاغذسازی به دلیل بسته شدن سامانه‌های آب فرآیندی، اثرات زیان‌آوری بر فرآیندهای کاغذسازی و محصولات کاغذی دارد. بنابراین حذف یا کنترل DCS به منظور غلبه یا کاهش اثرات منفی آن‌ها، امری ضروری است. در این بررسی، پیشرفت‌های اخیر در کنترل DCS از طریق روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی<sup>۵</sup> مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به مطالعات انجام

۱- کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

(<sup>\*</sup> نویسنده مسئول: Akbari\_moghadase@yahoo.com)

۲- دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۳، ۴ و ۵- استاد گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

6- Dissolved and colloidal substances

7- Coagulation

8- Cellulose

9- Lignan

10- Bio-based

11- Polyelectrolytes

12- Dissolved air flotation

13- Dissolved air flotation

14- Aluminum sulfate

15- Poly-aluminum chloride

16- Polyamine

17- Polyvinylamin

18- Cationic starch

19- Runability

با الیاف و میکروفیبریل‌ها<sup>۷</sup> رقابت می‌کنند، آن‌ها در عملکرد افزودنی‌های کاتیونی مانند عوامل کمک آگیری و نگه‌دارنده، عوامل تقویت‌کننده و دیگر افزودنی‌ها تداخل ایجاد می‌کنند؛ که منجر به افزایش زمان آگیری [۷]، کاهش ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها [۳] حرکت‌پذیری ماشین کاغذ<sup>۸</sup> می‌شود و حتی مقاومت تر کاغذ را کاهش می‌دهد [۸].

- مواد محلول و کلوئیدی همچنین اثرات منفی بر کیفیت کاغذها از جمله کاغذهای بسته‌بندی دارند و به خصوصیات مقاومتی و درجه روشنی آن‌ها آسیب می‌رسانند [۷]. به هر حال، کیفیت کاغذهای بسته‌بندی نه تنها با مقدار DCS تحت تأثیر قرار می‌گیرد بلکه تحت تأثیر ماهیت شیمیایی متفاوت ترکیبات و شکل فیزیکی آن‌ها نیز قرار می‌گیرد [۱، ۸].

محققین دریافتند که کاهش مقاومت کاغذ از جمله کاغذهای بسته‌بندی به دلیل حضور مواد کلوئیدی است و خصوصیات نوری عمدتاً تحت تأثیر مواد محلول قرار می‌گیرد [۹، ۸].

- علاوه بر این، ترکیبات مختلف DCS همچنین اثرات متفاوتی بر قابلیت شناورسازی خمیر مرکب‌زدایی شده دارد. ترکیب استخراجی چربی دوست در سوسپانسیون الیاف بازیافتی، کارایی شناورسازی را کاهش می‌دهد و اسیدهای پکتیک و یون‌های کلسیم می‌تواند بازده شناورسازی را کاهش دهند [۱۰].

در نتیجه تیمار بهینه DCS می‌تواند برای بهبود حرکت‌پذیری ماشین کاغذ و افزایش کارایی تولید کاغذ، بسیار مطلوب باشد. امروزه، راهکار کنترل مؤثر یا حذف DCS و غلبه بر اثرات مضر آن‌ها بر تولید کاغذ موضوعی است که بسیار رایج شده است. روش‌های مورد استفاده برای تیمار DCS شامل روش‌های فیزیکی، روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی است. بین این رویکردها، روش‌های

چوبی آزاد شده و به درون سامانه آب فرآیندی پراکنده می‌شود. برخی از این مواد که بار منفی دارند زباله آنیونی نامیده می‌شوند [۱]. گزارش شده است که مواد محلول DCS عمدتاً همی سلولزها، پکتین‌ها، لیگنان‌ها، لیگنین و مشتقات لیگنین<sup>۱</sup> است، در حالی که مواد کلوئیدی عمدتاً از مواد استخراجی چربی دوست مانند اسیدهای چرب، اسیدهای رزینی، تری‌گلیسیریدها<sup>۲</sup>، استرهای استریلی<sup>۳</sup>، استرول‌ها<sup>۴</sup> تشکیل شده است [۲].

بین ترکیبات DCS، همی سلولزهای آنیونی، اسیدهای پکتیکی، لیگنین اکسید شده، مواد استخراجی کلوئیدی آنیونی و کلوئیدهای چسبناک، زیان‌آورترین مواد برای فرآیند کاغذسازی در نظر گرفته شده‌اند. معمولاً مقدار مواد محلول، حدود ۶۰ درصد و در بعضی موارد تا ۹۵ درصد از ترکیب DCS را تشکیل می‌دهد، که نسبت به مواد کلوئیدی بیشتر است [۳ و ۴]. همچنین مطالعاتی نشان داد که مواد محلول عمدتاً مسئول کاتیون‌خواهی، اکسیژن‌خواهی شیمیایی<sup>۵</sup> و هدایت الکتریکی سوسپانسیون‌های خمیر است؛ با این وجود، مواد کلوئیدی عمدتاً در کدورت و پتانسیل زتا<sup>۶</sup> نقش دارد [۵].

قوانین زیست‌محیطی، کارخانه‌های خمیر و کاغذ را مجبور کرده است تا مصرف آب تازه را کاهش دهند. این مسئله منجر به بسته شدن سامانه آب فرآیندی کارخانه‌های کاغذسازی و افزایش استفاده مجدد از آب شده است. پیامد منفی بسته شدن سامانه آب فرآیندی، تجمع مواد محلول و کلوئیدی در آب فرآیندی کارخانه است. معایب یا محدودیت‌های حضور DCS با جزئیات آن به شرح ذیل است:

- DCS کارایی مواد شیمیایی کاتیونی را به دلیل بار الکترواستاتیکی منفی برخی از این مواد محلول و کلوئیدی، کاهش می‌دهد [۶]. از آنجایی که مواد آنیونی

- 1- Lignin
- 2- Triglyceride
- 3- Steryl esters
- 4- Sterol
- 5- Chemical oxygen demand COD
- 6- Zeta potential

7- Microfibrill  
8- Runnability

فیزیکی عمدتاً برای حذف DCS موجود در آب سفید استفاده می‌شود؛ در روش‌های شیمیایی معمولاً از عوامل تثبیت کننده برای خنثی‌سازی و بی‌ثبات کردن بخشی از DCS استفاده می‌شود که منجر به ماندگاری برخی از ترکیبات DCS در نم‌الیاف<sup>۱</sup> کاغذ و حذف این مواد از سامانه کاغذسازی می‌شود.

روش‌های بیولوژیکی در سال‌های اخیر، مکرراً مورد بررسی قرار گرفته است و عمدتاً برای تخریب برخی از ترکیبات DCS مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ اما محصول جانبی آن از خمیر یا آب سفید حذف نمی‌شود. در این مطالعه، روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- راهکارهای فیزیکی برای حذف DCS

برخی از روش‌های فیزیکی که برای تیمار آب سفید استفاده می‌شود، ممکن است به طور مؤثر برای کاهش مقدار مواد DCS موجود در آب فرآیندی به کار برده شود. این روش‌های فیزیکی عمدتاً برای حذف کامل DCS و یا حذف بخشی از این مواد مضر از آب سفید، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های فیزیکی شامل: ۱- شناورسازی با هوای محلول<sup>۲</sup> [۱۱]، ۲- تبخیر<sup>۳</sup> [۱۲]، ۳- غربال صفحه‌ای<sup>۴</sup> و تصفیه از طریق رسوب<sup>۵</sup> [۱۳]، ۴- تبلور به وسیله انجماد<sup>۶</sup> [۱۴].

شناورسازی با هوای محلول (DAF) روشی است که معمولاً برای تصفیه آب فرآیندی در عملیات مرکب‌زدایی در کارخانه‌های روزنامه استفاده می‌شود. این روش می‌تواند به طور مؤثر مواد جامد سوسپانسیون<sup>۷</sup> شده را حذف کند، اما کارایی واحد DAF در حذف DCS بسیار کم است [۱۱].

با این حال، باید توجه داشت که هنگام استفاده از دلمه‌سازها یا لخته‌سازها، استفاده هم‌زمان از DAF می‌تواند

عملکرد باثباتی در حذف ترکیبات DCS داشته باشد؛ چنین روش ترکیبی بیشتر برای حذف ترکیبات کلونیدی DCS مؤثر است [۱۵]. تبخیر برای تیمار آب سفید یا آب فرآیندی کاربرد دارد، اما این روش به این دلیل که هزینه سرمایه‌گذاری و هزینه‌های عملیاتی آن زیاد است کاربرد گسترده‌ای ندارد. حذف موفق DCS به وسیله رسوب مستلزم این است که اولاً غلظت DCS به اندازه کافی، زیاد باشد تا کارایی رسوب از نظر اقتصادی مطمئن باشد؛ ثانیاً مخلوط DCS و لخته‌سازها برای حذف از طریق رسوب مناسب باشند. تبلور به وسیله انجماد می‌تواند برای حذف DCS به طور کارآمد مورد استفاده قرار گیرد؛ اما استفاده از این روش در عملیات واقعی، مشکل است و همچنین هزینه سرمایه‌گذاری آن نسبتاً زیاد است. فناوری غشاء می‌تواند روش مؤثری برای حذف DCS موجود در آب سفید باشد، خصوصاً هنگامی که با روش بیولوژیکی ترکیب شود؛ که می‌تواند ۱۰۰ درصد از اسیدهای چرب و اسیدهای رزینی، ۸۴-۷۲ درصد از اکسیژن‌خواهی شیمیایی محلول و ۳۷-۱۸ درصد از مواد محلول کل را حذف کند [۱۶]؛ اما این روش به دلیل هزینه نسبتاً بالا و انسداد منافذ غشاء کاربرد محدودی دارد. روش مهم دیگر سامانه‌های شستشوی بهبود یافته مانند شستشوی فشرده است. این روش به دلیل افزایش هزینه تیمار آب و این واقعیت که اکثر مواد حذف شده از طریق شستشوی فشرده، مواد محلولی مانند همی سلولزها و پکتین‌ها هستند و مواد کلونیدی باقی مانده ممکن است در شرایط دیگری مشکل‌ساز باشد. بنابراین روش‌های فیزیکی فقط به عنوان پیش تیمار یا مرحله‌ای بعد از تیمارهای دیگر برای حذف DCS مورد استفاده قرار می‌گیرند. ممکن است حذف DCS هنگامی که این روش‌های فیزیکی با روش‌های کنترل‌ی دیگر ترکیب شوند، مؤثرتر باشد.

## ۳- راهکار شیمیایی برای حذف مواد DCS

تثبیت شیمیایی به دلیل راحتی و کارایی نسبتاً زیاد در حذف DCS از آب فرآیندی در مقایسه با سایر روش‌ها،

- 1- Web
- 2- Dissolved air flotation
- 3- Evaporation
- 4- Disk screening
- 5- Precipitation clarification
- 6- Freezing crystallization
- 7- Suspension

شرایط اسیدی مناسب است. با این حال، استفاده از سولفات آلومینیوم می‌تواند منجر به رسوب قیر و خوردگی تجهیزات شود. ترکیب سولفات آلومینیوم و هیدروکسید سدیم<sup>۴</sup> می‌تواند کارایی تثبیت را بهبود دهد که احتمالاً به دلیل تشکیل لیگومرهای<sup>۵</sup> آلومینیومی است. به هر حال، تحت شرایط قلیایی کارایی حذف DCS با سولفات آلومینیوم هنوز هم نسبت به ترکیبات آلی به دلیل کاهش سریع دانسیته بار در pH خنثی و قلیایی، کمتر است. پلی‌الکترولیت‌های آمونیوم کواترنری<sup>۶</sup>، ساختار مولکولی خطی یا زنجیره‌های منشعب دارند<sup>[۲۲]</sup>. جرم مولکولی و دانسیته بار این مواد به دلیل روش‌های مختلف ساخت، متفاوت است. دانسیته بار معمولاً تحت شرایط خنثی و قلیایی ثابت می‌ماند که منجر به عمل پایدارتر این مواد می‌شود<sup>[۲۳]</sup>. پلی‌دامک<sup>۷</sup> یک نمک پلی‌مری (آمونیوم کواترنری) کاتیونی غیرسمی است که با جرم مولکولی متفاوت می‌تواند در دسترس باشد. پلی‌دامک ظرفیت خنثی‌سازی زیادی دارد؛ هنگامی که جرم مولکولی نسبتاً بالایی دارد، توانایی پل‌زنی دارد که می‌تواند لخته‌سازی برخی از ذرات کلوئیدی آنیونی<sup>۸</sup> را افزایش دهد<sup>[۲۲]</sup>. استفاده از پلی‌دامک نسبت به پلی‌آمین‌های دیگر به دلیل قیمت بیشتر آن رایج نیست، اگر چه تحت شرایط کنترل شده می‌تواند بسیار مؤثر باشد<sup>[۲۴]</sup>. گزارش شده که کارایی عوامل آهاردهی درونی آلکیل کتون دیمر<sup>۹</sup> (AKD) یا آهاردهی رزین استر می‌تواند با افزودن پلی‌دامک در خمیر<sup>۱۰</sup> BCTMP حاوی ترکیبات DCS بهبود یابد. کارایی پلی‌اتیلن‌ایمین<sup>۱۱</sup> (PEI) با جرم مولکولی کم هنگامی که برای کنترل DCS استفاده می‌شود با پلی‌آمین مشابه است و می‌تواند در خمیرهای مختلف به کار برده

کاربرد بیشتری دارد. خنثی‌سازی DCS در سامانه ماشین کاغذ، منجر به آبیگری سریع‌تر و ماندگاری بیشتر می‌شود<sup>[۱۷]</sup>. اصطلاح عوامل تثبیت‌کننده معمولاً به پلی‌مرهای معدنی یا آلی و با جرم مولکولی نسبتاً کم و دانسیته بار کاتیونی زیاد اشاره دارد. برخی از ترکیبات آنیونی مواد محلول و کلوئیدی می‌تواند بر روی الیاف یا فیلرها تثبیت شوند و از سامانه ماشین کاغذ به همراه ورقه تر حذف گردد. روش‌های شیمیایی، پتانسیل قابل توجهی برای کنترل DCS دارند. چنین روش‌هایی عمدتاً شامل تثبیت با متفرق‌کننده<sup>۱</sup>، جذب سطحی، اثرناپذیری سطحی<sup>۲</sup> و اکسایش است<sup>[۱۸]</sup>. در اثرناپذیری سطحی عمدتاً از سورفاکتانت‌ها یا پراکنده‌سازها برای تثبیت مواد کلوئیدی استفاده می‌شود، بنابراین، تمایل این مواد برای دلمه‌سازی یا رسوب کاهش می‌یابد<sup>[۱۹]</sup>.

برخی از پلی‌الکترولیت‌های با دانسیته بار کاتیونی زیاد و جرم مولکولی کم رقیق شده و بر روی پارچه<sup>۳</sup> یا توری و سطوح دیگر ماشین کاغذ اسپری می‌شوند؛ این عملیات منجر به افزایش ماهیت آبدوستی این سطوح می‌شود که منجر به کاهش در رسوب ترکیبات DCS کلوئیدی می‌شود؛ این فرآیند معمولاً کم اثرناپذیری سطحی نامیده می‌شود<sup>[۲۰]</sup>.

### ۳-۱- بررسی ویژگی‌های تثبیت‌کننده‌های مختلف

تثبیت‌کننده‌های مختلف به دلیل جرم مولکولی، دانسیته بار و پیکره‌بندی متفاوت، برهم کنش‌های مختلفی بر ترکیبات شیمیایی خمیر می‌گذارند. کارایی کنترل DCS با سولفات آلومینیوم که به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است، تا حد زیادی به مقادیر pH سامانه و همچنین غلظت یون‌های آلومینیوم بستگی دارد. هنگامی که pH عملیاتی بین ۴/۵ و ۴ و غلظت یون‌های آلومینیوم حدود ۲۰ mg/l تنظیم شده است، بیشترین کارایی را می‌توان به دست آورد<sup>[۲۱]</sup>.

بنابراین، سولفات آلومینیوم برای حذف DCS موجود در خمیر مکانیکی مورد استفاده برای تولید کاغذ روزنامه تحت

- 1- Dispersive stabilization
- 2- Surface passivation
- 3- Fabric

- 4- Sodium hydroxide
- 5- Oligomer
- 6- Quaternary ammonium
- 7- Dadmk poly
- 8- Anionic colloidal
- 9- Alkyl ketone
- 10- Poly Dadmk paste
- 11- Poly-ethyleneimine

شود. قابل توجه است که دانسیته بار کاتیونی با مقدار pH تحت تأثیر قرار می‌گیرد. اگرچه دانسیته بار پلی اتیلن ایمین تحت شرایط قلیایی کاهش خواهد یافت، همچنان کارایی حذف DCS آن نسبت به بسیاری از پلی مرهای کاتیونی دیگر تحت شرایط خنثی و یا اندکی قلیایی بیشتر است. پلی اتیلن ایمین هنگامی که به سوسپانسیون<sup>۱</sup> حاوی DCS اضافه می‌شود به شدت بر روی سطح الیاف جذب شده و منجر به افزایش تثبیت اسیدهای رزینی و تری گلسیریدها<sup>۲</sup> بر روی الیاف می‌شود [۲۵]. پلی اتیلن ایمین (PEI) کاربرد گسترده‌ای در تولید کاغذ روزنامه به دلیل کارایی حذف بیشتر بعضی از ترکیبات DCS دارد. پلی وینیل آمین نوع دیگری از تثبیت‌کننده‌هاست که برای تیمار DCS خصوصاً برای کنترل آلودگی‌های آب‌گریز مانند لاتکس<sup>۳</sup> در خمیرسازی مجدد بروک<sup>۴</sup> پوشش داده شده (قیر سفید) استفاده می‌شود. بار کاتیونی بالای پلی وینیل آمین از طریق زنجیره‌های اصلی آمین، می‌تواند به طور مؤثر بر روی انواع سطوح آنیونی طبیعی یا مصنوعی جذب شود [۲۲].

اثر پلی وینیل آمین<sup>۵</sup> در تیمار DCS می‌تواند با تغییر در جرم مولکولی آن، دانسیته بار کاتیونی و گروه‌های آب‌گریز تنظیم شود [۲۳]. این ماده می‌تواند در حذف ترکیبات DCS کلوئیدی مؤثر واقع شود. درست مانند پلی‌دامک، قیمت پلی وینیل آمین و پلی اتیلن ایمین نسبتاً زیاد است که کاربرد گسترده‌تر آن‌ها محدود شده است. امروزه، نشاسته کاتیونی<sup>۶</sup> با درجه استخلاف زیاد، ممکن است در آینده به دلیل دسترس‌پذیری آسان به مواد اولیه و قیمت کمتر مواد اولیه به طور گسترده مورد استفاده قرار گیرد. ویژگی‌های چنین افزودنی‌هایی، پایداری، تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری است. نشاسته کاتیونی با درجه استخلاف زیاد، که دانسیته بار ۲/۸ meq/g دارد را می‌توان برای تیمار خمیر مکانیکی

گران وود<sup>۷</sup> استفاده کرد، بدیهی است که نشاسته کاتیونی، توانایی جذب سطحی زباله آنیونی بیشتری را نسبت به پلی‌دامک دارد [۲۴].

محققان<sup>۸</sup> و همکاران (۱۹۹۹) گزارش دادند که نشاسته کاتیونی با درجه استخلاف ۰/۸، برای تیمار DCS موجود در خمیر مکانیکی حرارتی رنگ‌بری شده با پراکسید هیدروژن، اثرات مطلوب دارد. اگر نشاسته کاتیونی با درجه استخلاف ۰/۴۰۵ برای تیمار آب سفید مورد استفاده قرار گیرد، COD آب سفید به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین کارایی حذف DCS با نشاسته کاتیونی به جرم مولکولی آن مربوط می‌شود.

### ۳-۲- مکانیسم‌های تثبیت

به‌طور کلی یک فرآیند سه مرحله‌ای برای حذف مواد مضر از آب فرآیندی اتفاق می‌افتد [۳۱]:

۱. خنثی‌سازی بار آنیونی.

۲. رسوب مجتمع پلی‌مر.

۳. تثبیت مجتمع بر روی الیاف.

بسیاری از محققان در مطالعات خود به منظور کنترل DCS تلاش کردند تا مجتمع خنثی شده را بر روی الیاف تثبیت کنند تا آب سفید از طریق حذف این مواد همراه با کاغذ، تمیز شود. بار سطحی کل مجتمع تشکیل شده خنثی است، حذف آن‌ها عمدتاً با صاف کردن اتفاق می‌افتد؛ به هر حال اگر بار سطحی کل مثبت باشد، جذب سطحی بر روی الیاف می‌تواند اتفاق بیفتد. معمولاً تئوری اساسی برهم کنش پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی با مواد محلول و کلوئیدی است که عمدتاً بر پایه خنثی‌سازی بار، وصله‌زنی با دلمه‌کننده‌ها و پل‌زنی با لخته‌سازهاست. خنثی‌سازی بار فرآیندی است که در آن مجتمع پلی‌الکترولیت به دلیل جذب سطحی متقابل یون‌های کاتیونی و آنیونی تحت جاذبه الکترواستاتیک<sup>۹</sup> اتفاق می‌افتد. در مورد پلی‌مرهای

- 1- Suspension
- 2- Triglyceride
- 3- Lactis
- 4- Brooke
- 5- Polyvinylamin
- 6- Cationic starch

7- Grant\_wood

8- Babacka

9- Electrostatic

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

صورتی که بار تثبیت‌کننده‌ها برای تثبیت رزین بر روی الیاف کافی نباشد، جدی‌تر می‌باشد. مقدار مصرف بهینه تثبیت‌کننده‌ها باید مشخص شود؛ در غیر این صورت نتایج مورد انتظار به دست نخواهد آمد. اگر مقدار مصرف مواد شیمیایی به طور قابل توجهی از نقطه خنثی‌سازی بیشتر باشد، مواد شیمیایی اتلاف می‌شود و حتی موجب پراکندگی مجدد DCS می‌شود؛ بار سامانه معکوس شده و موجب ناپایداری سامانه پایانه‌تر می‌شود که حرکت‌پذیری ماشین کاغذ و کیفیت کاغذ را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

از آنجایی که مکانسیم‌های خنثی‌سازی بار و دلمه‌سازی مهم هستند، اثر جرم مولکولی و صورت‌بندی مولکولی تثبیت‌کننده می‌تواند در بعضی موارد تأثیر بیشتری بر کارایی تثبیت داشته باشد [۲۲].

به طور معمول کارایی تثبیت با افزایش جرم مولکولی نوع معینی از تثبیت‌کننده‌ها افزایش می‌یابد. در رابطه با صورت‌بندی مولکولی، هنگامی که تثبیت‌کننده‌ی با زنجیره جانبی بیشتر یا پیوند عرضی استفاده می‌شود گاهی اوقات نتایج بهتری به دست می‌آید. علاوه بر این صورت‌بندی مولکولی تثبیت‌کننده‌ها احتمالاً سازگاری بین تثبیت‌کننده‌ها و خمیر را تعیین می‌کند که می‌تواند از دانسیته بار در سطح بهینه آن‌ها مهم‌تر باشد. موقعیتی که تثبیت‌کننده‌ها در سامانه ماشین کاغذ اضافه می‌شوند، نقش مهمی را در حذف DCS ایفا می‌کند. معمولاً هنگامی که تثبیت‌کننده‌ها به خمیر با درصد خشکی بالا اضافه می‌شود، آن‌ها می‌توانند تماس بیشتری با DCS و الیاف داشته باشند منجر به کارایی مطلوب تثبیت‌کننده می‌شود؛ اما زمان واکنش هم بسیار مهم است. پلی‌مرهای با زنجیره‌های نسبتاً کوتاه به درون الیاف نفوذ می‌کنند و عملکرد تثبیت خود را هنگامی که زمان تماس با الیاف خیلی طولانی باشد، از دست می‌دهند. هنگامی که تثبیت‌کننده‌ها در موقعیتی بسیار نزدیک به هدباکس<sup>۵</sup> اضافه شوند به دلیل اختلاط ناکافی یا به دلیل زمان واکنش کوتاه‌تر تثبیت‌کننده‌ها با ترکیبات DCS ممکن است نتایج خوبی به دست نیاید [۱]. کارایی

کاتیونی با جرم مولکولی بالاتر، زنجیره‌های مولکولی آن‌ها می‌تواند در آب به دلیل دفع متقابل بین گروه‌های باردار کاملاً توسعه یابد. پس زنجیره‌های مولکولی برای ایجاد تماس با سطح ذره آلاینده‌ها توسعه داده شد و بخش‌هایی از مولکول بر روی سطح ذره جذب شده است. زنجیره‌های مولکولی دیگر ممکن است بر روی الیاف یا ذرات دیگر جذب شوند. این مکانسیم معمولاً پل‌زنی نامیده می‌شود. به هر حال، اکثریت تثبیت‌کننده‌ها پلی‌الکترولیت‌های با جرم مولکولی کمتر از یک میلیون g/mol هستند؛ از این رو پل‌زنی با عوامل لخته‌ساز نقش جزئی در حذف DCS ایفا می‌کند.

مطالعه چندین صمغ گوار<sup>۱</sup> کاتیونی با جرم مولکولی متفاوت نشان داد که صمغ گوار با جرم مولکولی بالاتر می‌تواند آسان‌تر به وسیله الیاف جذب شود؛ با این وجود، صمغ گوار با جرم مولکولی کمتر، برهم کنش خیلی بیشتری با DCS دارد. دانسیته بار صمغ مشتق شده نسبت به پلی‌آمین‌ها خیلی کمتر بود و کارایی آن‌ها در حذف مواد کلوئیدی و<sup>۲</sup> COD نسبت به پلی‌آمین مشابه بهتر بوده است. همچنین از TiO<sub>2</sub> با اندازه نانو می‌توان برای حذف DCS با پیوندهای هیدروژنی<sup>۳</sup> بین هیدروکسیل<sup>۴</sup> سطح (TiO<sub>2</sub>-OH) و گروه‌های عاملی حاوی یک اتم اکسیژن DCS استفاده کرد. مواد چسبناک می‌تواند به وسیله سولفات آلومینیوم بر روی الیاف تثبیت شود.

### ۳-۳- عوامل مؤثر بر فعالیت تثبیت‌کننده‌ها

بر اساس مکانسیم خنثی‌سازی بار می‌توان فرض کرد، هنگامی که دانسیته بار تثبیت‌کننده‌ها بیشتر باشد، تثبیت باید مؤثرتر باشد. بخشی از بار کاتیونی به وسیله مواد محلول زیاله آنیونی خنثی شده و باقی‌مانده بار کاتیونی برای واکنش با مواد کلوئیدی بر اساس مکانسیم وصله‌زنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. دانسیته بار بیشتر تثبیت‌کننده‌ها منجر به دلمه‌سازی قوی‌تری خواهد شد. مشکل رسوب رزین در

- 1- Guar gum
- 2- Colloidal material
- 3- Hydrogen bonds
- 4- Hydroxyl

تثبیت‌کننده‌ها همچنین به مقدار pH، هدایت و دمای خمیر یا آب سفید بستگی دارد. به عنوان مثال، دانسیته بار کاتیونی سولفات آلومینیوم، پلی- (آلومینیوم کلرید)، یا پلی اتیلن ایمین با افزایش pH تا حدود ۵ تا ۸ کاهش خواهد یافت. علاوه بر این، در خمیرسازی قلیایی، همچنین محصولات هیدرولیز<sup>۱</sup> قلیایی بیشتری مانند لیگنین<sup>۲</sup> قلیایی و اسیدهای پکتیک<sup>۳</sup> تولید می‌شود که بار آنیونی سامانه بیشتر خواهد شد. تحت چنین شرایطی مقدار مصرف تثبیت‌کننده‌ها به منظور دستیابی به اثر بهتر تثبیت باید افزایش یابد. همچنین افزایش دمای خمیر می‌تواند منجر به انتشار مواد آنیونی بیشتری از استاک<sup>۴</sup> الیاف شود، که کارایی تثبیت‌کننده‌ها کاهش خواهد یافت. هنگامی که یک پلی آمین برای تیمار آب سفید مورد استفاده قرار می‌گیرد، اگرچه، افزایش هدایت الکتریکی می‌تواند به عملکرد پلی آمین آسیب برساند، کارایی بهتر ممکن است تحت شرایطی که هدایت الکتریکی بالاست، باز هم به دست آید [۱۸]. علاوه بر عوامل مؤثر ذکر شده در بالا، کمک نگه‌دارنده‌ها و جذب انتخابی بر روی الیاف ترکیبات متفاوت خمیر بر کارایی تثبیت‌کننده‌ها بیشتر مؤثر است. یک سامانه کمک نگه‌دارنده می‌تواند برای عملکرد تثبیت‌کننده‌ها و سایر افزودنی‌های پایانه‌تر حیاتی باشد. در غیاب سامانه کمک نگه‌دارنده مؤثر، هنگامی که DCS با دلمه‌کننده‌ها یا لخته‌سازها رسوب کند می‌تواند اثرات سوء بر سرعت آگیری داشته باشد.

#### ۴- راهکارهای بیولوژیکی برای غلبه بر اثرات مضر DCS

روش‌های بیولوژیکی به طور گسترده، در جنبه‌های متفاوت تولید خمیر و کاغذ مانند رنگ‌بری [۲۴]، پالایش، مرکب‌زدایی، کنترل قیر، اصلاح الیاف و تیمار پساب مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه DCS مشکلات زیادی

را در سامانه ایجاد می‌کند، روش‌های متعددی برای حل این مشکلات به کار گرفته شده است. یکی از راه‌های مقابله با اثرات مضر DCS، اصلاح شیمیایی آن‌هاست که برخی از مشکلات ناشی از حضور DCS خصوصاً رسوب قیر می‌تواند به طور مؤثر برطرف شود. ضمناً زیست فناوری رویکرد مهم دیگری است که می‌توان به صورت موفقیت‌آمیزی برای کاهش اثرات مضر DCS مورد استفاده قرار داد. به دلیل ماهیت خاص مواد DCS، آنزیم‌ها پتانسیل قابل توجهی برای تغییر پلی‌ساکاریدها<sup>۵</sup>، مواد استخراجی و لیگنین را به صورت گزینشی دارند. نقاط افزودن آنزیم‌ها، بسیار قابل تغییر است و قارچ/ آنزیم می‌تواند برای تیمار چپس‌های چوب، الیاف بعد از پرس پیچی، الیاف بعد از پالایش، محصولات خمیر و آب سفید مورد استفاده قرار گیرد. در واقع استفاده از بیوفناوری ممکن است برای تخریب بخشی از DCS یا تخریب کامل آن و کاهش اثرات مضر این مواد مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از آنزیم در صنعت خمیر و کاغذ در دو دهه گذشته توسعه زیادی داشته است. آنزیم‌هایی که به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته و در کنترل DCS استفاده شده، عمدتاً استراز<sup>۶</sup>، لیپاز<sup>۷</sup>، پکتیناز<sup>۸</sup> و لاکاز<sup>۹</sup> است. علاوه بر این، آنزیم‌های دیگری مانند مانانازها<sup>۱۰</sup> و سلولازها<sup>۱۱</sup> همچنین می‌توانند برای کنترل DCS مورد استفاده قرار گیرد؛ اما گزارشات در مورد این آنزیم‌ها خیلی کم است. خلاصه‌ای از تیمارهای آنزیمی DCS در (جدول ۱) نشان داده شده است [۲۵].

#### ۴-۱- تیمار DCS با لیپاز

از آن جایی که آنزیم، محلول در آب و رزین آب‌گریز است، تیمار لیپاز DCS عمدتاً بر ذرات کلونیدی عمل

- 5- Polysaccharide
- 6- Esterase
- 7- Lipase
- 8- Pectinase
- 9- Laccases
- 10- Mannanase
- 11- Cellulase

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون  
**بسته‌بندی**

- 1- Hydrolysis
- 2- Lignin
- 3- Pectic acids
- 4- Stuck

جدول ۱- تأثیر تیمارهای آنزیمی بر روی DCS

تأثیر	فعال بر	آنزیم
کنترل پیچ در یک کارخانه کاغذ مینی بر گراندوود	مواد استخراجی	لیپاز، رزیناز A
رسوب گالاتو گلوکومانان	گروه‌های استیل در گالاتو گلوکومانان	استراز
کاهش کاتیون‌خواهی	پلی گالاتورونیک اسیدها	پکتیناز
کاهش در کدورت محلول صاف شده TMP	سلولز	سلولاز
بی‌ثبات‌سازی مواد استخراجی کلونیدی	گلوکومانان	ماناز
بی‌ثبات‌سازی مواد استخراجی کلونیدی	زایلان	زایلاناز

بررسی مقایسه‌ای روش‌های مختلف مقابل با مواد محلول و کلونیدی (DCS) موجود در فرآیندهای کاغذسازی

شده است که گاهی اوقات توسط واحدهای L-رامنوز<sup>۲</sup> قطع شده است. خمیرهای مکانیکی و بازیافتی معمولاً به وسیله پراکسید هیدروژن<sup>۳</sup> تحت شرایط قلیایی رنگ‌بری می‌شوند. پکتین‌ها<sup>۴</sup> می‌تواند به بخش‌های با جرم مولکولی کم تخریب شده و طی رنگ‌بری پراکسید در pH بالا متیل‌زدایی شود که موجب می‌شود ۱/۳ از پکتین‌های ابتدایی در الیاف به آب فرآیندی به عنوان اسیدهای پکتیک<sup>۵</sup> با دانسیته بار بالا حل شوند.

اسیدهای پکتیکی عمدتاً از گروه‌های گالاتورونیک اسید تشکیل شده و بخش عمده‌ای از بار منفی (کاتیون‌خواهی) آب خمیر مکانیکی رنگ‌بری شده را تشکیل می‌دهد. آن‌ها همچنین مواد شیمیایی کاتیونی کاغذ را مصرف می‌کنند و عمدتاً به عنوان مواد مضر یا زباله آنیونی در نظر گرفته می‌شود. در برخی از مطالعات نشان داده شد که رنگ‌بری پراکسید خمیرهای مکانیکی و یا بازیافتی می‌تواند منجر به آزادسازی شدید اسیدهای پکتیک و افزایش کاتیون‌خواهی DCS در آب شود.

استفاده از آنزیم پکتیناز برای شکستن پکتیک اسیدهای پلی‌مری به گالاتورونیک اسید مونومری در خمیر مکانیکی و بازیافتی یا آب فرآیندی توسط پژوهشگران مختلف پیگیری شده، و رویکردی است که در برخی از کارخانه‌های کاغذ برای کاهش اثرات مضر پکتین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

می‌کند و رسوب قیر را کاهش می‌دهد. مشخص شده است که مواد کلونیدی مانند تری‌گلیسیریدها، استرهای استرولی عوامل غالبی هستند که می‌توانند موجب ایجاد رسوبات چسبیده شوند. تیمار آنزیمی نقش مهمی در حل چنین مشکلاتی ایفا می‌کند. آزمایشات کارخانه‌ای استفاده از لیپاز نشان داد که لیپاز می‌تواند به طور موفقیت آمیزی برای کنترل DCS استفاده شود. کدورت، کاتیون‌خواهی و اندازه ذرات DCS در TMP با درجات متفاوتی از تیمار لیپاز کاهش یافت. در مطالعه‌ای گزارش داده شد که تیمار آب سفید با لیپاز می‌تواند تری‌گلیسیرید و بخشی از استرهای استرولی را تخریب کند که منجر به افزایش اسیدهای چرب روزینی می‌شود.

رونالدوف ۲۰۰۲ همچنین به مطالعه اثر تیمار لیپاز بر مواد محلول و کلونیدی موجود در TMP پرداخت؛ نتایج نشان داد که تیمار DCS با لیپاز منجر به هیدرولیز کامل تری‌گلیسیرید می‌شود. مطالعه دیگری همچنین نشان داد که تیمار لیپاز مقاومت کاغذ را افزایش می‌دهد؛ اما تخریب تری‌گلیسیرید می‌تواند در کاتیون‌خواهی DCS نمونه‌های آب نقش داشته باشد.

#### ۲-۴- تیمار پکتیناز DCS

پکتین‌ها اجزای دیواره الیاف چوب هستند که در دیواره اولیه و لایه میانی متمرکز شده‌اند و عمدتاً از زنجیره اصلی واحدهای D-گالاتورونیک اسید متیل‌دار<sup>۱</sup> شده تشکیل

- 2- L-rhamnose
- 3- Peroxide hydrogen
- 4- Pectin
- 5- Hydrogen peroxide

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون  
**بسته‌بندی**

1- Methylated D-galacturonic



## ۵- نتیجه گیری

تثبیت کننده و پلی الکترولیت های لخته ساز که می تواند در سامانه های DAF برای کاهش DCS آب فرآیندی استفاده شود، روش های مناسبی برای کاهش این ترکیبات در آب فرآیندی سامانه کاغذسازی باشند.

## ۱۰- منابع

1. Hubbe, M.A., Sundberg, A., Mocchiutti, P., Ni, Y. H., and Pelton, R. "Dissolved and colloidal substances (DCS) and the charge demand of papermaking process waters and suspensions: A review", *Bioresources* 7(4), 6109-6193. 2012.
2. Nurmi, M., Westerholm, M., and Eklund, D. "Factors influencing flocculation of dissolved and colloidal substances in a thermomechanical pulp water", *J.Pulp Pap. Sci.* 30(2), 41-44. 2004.
3. Miao, Q. "Study of the dissolved and colloidal substances in aspen CTMP and APMP", Doctoral thesis of tianjin university of science and technology, Tianjin, China. 2009.
4. Miao, Q., Qin, M., Hou, Q., Li, Z., and Sun, P. "Characteristic of anionic trashes released during the bleaching of ONP", *China Pulp & Paper* 26(6), 1-4. 2007.
5. Liu, C. "Study of the dissolved and colloidal substances present in aspen chemithermomechanicalpulp", Master thesis of shandong institute of light industry, Jinan, China. 2008.
6. Zhang, H., Hu, H., and Ni, Y. "Characteristics of DCS in high yield pulp and its impact on the filler retention", *China pulp 7 paper* 26(10)T 1-5. 2007.
7. Dunham, A., Sherman, L., and Alfano, J. "Effect of dissolved and colloidal substances on drainage properties of mechanical pulp suspensions", *J. Pulp pap. Sci.* 28(9), 296-310. 2002.
8. Zhang, X., Beatson, R., Cai, Y., and Saddler, J. "Accumulation of specific dissolved and colloidal substances during white water

طی فرآیندهای خمیرسازی و رنگبری مقدار زیادی مواد محلول و کلوئیدی تولید می شوند. مواد محلول و کلوئیدی (DCS) اثرات زیان آوری بر ماشین آلات کاغذ دارند و کیفیت کاغذ بسته بندی تولید شده را کاهش می دهند. از این رو توسعه فناوری های حذف مواد مضر و یا کم کردن اثرات مضر آن و افزایش بستن حلقه های آب کارخانه های کاغذسازی امری ضروری است. تیمار بیولوژیکی، عمدتاً با به کارگیری آنزیم های مختلف مانند آنزیم پکتیناز، لیپاز، و لاکاز به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است و در مراکز علمی و صنعت کاغذسازی به عنوان دومین روش مهم کنترل DCS به کار گرفته شده است. زیست فناوری می تواند از طریق تخریب ترکیبات آلی DCS با این ترکیبات مقابله کند و کیفیت کاغذ را بهبود بخشد. اگرچه اثربخشی تیمار آنزیمی آشکار است؛ اما قیمت زیاد آنزیم و آسیب پذیری به شرایط متغیر مانند pH و درجه حرارت، کاربرد گسترده آن را محدود کرده است. بنابراین، تحقیقات بیشتری برای تمرکز بر توسعه زیست فناوری توصیه می شود که می تواند سازگاری آنزیم ها را بهبود بخشد و طول فعالیت آنزیم را برای مثال با تثبیت آنزیم گسترش دهد. بین فناوری های متعدّد، تیمارهای شیمیایی و زیست فناوری راهکارهای کارآمد برای کم کردن اثرات مضر DCS است.

امروزه تثبیت، روش شیمیایی غالب است و برای حذف DCS به طور گسترده استفاده می شود. ویژگی های شیمیایی متفاوت تثبیت کننده های مختلف، مانند جرم مولکولی، دانسیته بار و ساختار مولکولی این مواد می تواند منجر به برهم کنش های مختلف بین تثبیت کننده ها و DCS شود. علاوه بر این، مقدار pH سامانه، دما و زمان واکنش، تعامل بین تثبیت کننده ها و عوامل کمک نگه دارنده و ترکیب متفاوت مواد اولیه مختلف که DCS را ایجاد می کنند، می تواند اثرات زیادی بر عملکرد تثبیت کننده ها بگذارد. بنابراین راهکار شیمیایی با توجه به کارایی بیشتر عوامل

بررسی مقایسه ای روش های مختلف مقابله با مواد محلول و کلوئیدی (DCS) موجود در فرآیندهای کاغذسازی

18. Wang, L., Zhou, L., and Chen, F. "Performance of fixing agents in controlling micro-stickies of recycled newspaper pulp", *China pulp & paper* 25(7), 1-4. 2006.
19. Allen, L. "Pitch control with sodium aluminate and alum in newsprint mills", *J. Pulp pap. Sci.* 8(4), 85-93. 1982.
20. Esser, A., Kobayashi, K., and Hiuga, S. "The latest information of polyvinylamine-fixing agent based on polyvinylamine", *Japan tappi J.* 59(8), 52-58. 2005.
21. Allen, L. "Pitch control with alum in newsprint mills, "In preprint, 66<sup>th</sup> CPPA tech. sect", Annual meeting, trans, Tech. sect. CPPA, 6(1), TR8-14, pp. A33-40. 1980.
22. Gill, R. I. S. "Chemical control of deposits-scopes and limitation", *Pap. Technol.* 37(6), 23-31. 1996.
23. Zhang, C.H., Qin, M.H., Zhan, H.Y., Analytical methods for the dissolved and colloidal substances in wastepaper pulp-water system, *Shanghai Pap. Making* 37 (1) 52-56. 2006.
24. Li, H., Ni, Y., and Sain, M. "The presence of dissolved and colloidal substances in BCTMP and their effect on sizing", *J. Pulp Pap. Sci.* 28(2), 45-49. 2002.
25. Maher, L. E., Stack, K. R., Mclean, D. S., and Richardson, D. E. "Adsorption behavior of cationic fixatives and their effect on pitch deposition", *Appita J.* 60(2), 112-128. 2007.
- recycling affects paper properties", *J. Pulp Pap. Sci.* 25(6), 206-210. 1999.
9. Chen, X., Liu, H., Zhao, G., He, B., and Qiao, L. "Application of nanosized TiO<sub>2</sub>microparticle in the retention system of newsprint", *Pap. Sci. Tech.* 23(2), 25-28. 2004.
10. Yang, Q., Li, Z., Liu, C., Fu, Y., and Qin, M. "Effects of main components of DCS on the flotation efficiency of ONP deinking", *Transactions of china pulp and paper* 25(3), 5-8. 2010.
11. Ben, Y., Dorris, G., Hill, G., and Allen, J. "Contaminant removal from deinking process water, Part I: Mill benchmarking", *Pulp Pap. Can.* 104(1), 42-48. 2003.
12. Stevenson, S. "With a zero-effluent mill Millar Western will meet the stringent Saskatchewan standards", *Pulp Pap. Can.* 91(4), 16-18. 1990.
13. Ravnjak, D., Zule, J., and Moze. "Removal of detrimental substances from papermaking process water by the use of fixing agents", *ActaChim. Slov.* 50, 149-158. 2003.
14. Kenny, R., Gorgol, R. G., and Martineau, D. "Freeze crystallization of Temcell's BGTMP effluent", *Pulp Pap. Can.* 93(10), 55-58. 1992.
15. Opedal, M. T., Stenius, P., Johansson, L., Hill, J., and Sandberg, C. "Removal of dissolved and colloidal substances in water from compressive pre-treatment of chips using dissolved air flotation", *Pilot trial, Nordic Pulp Paper Res. J.* 26(4), 364-385. 2011.
16. Paleologou, M., Cloutier, J., Ramamurthy, P., Berry, R., Azamiouch M., and Dorica, J. "Membrane technologies for pulp and paper applications", *Pulp Pap. Can.* 95(10), 36-51. 1994.
17. Lou, K., Zhao, G., He, B., Chen, L., and Huang, L. "Immobilization of pectinase and lipase on macroporous resin coated with chitosan for treatment of whitewater from papermaking", *Bioresource technol.* 123, 616-619. 2012.

### آدرس نویسنده

گلستان - دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی  
 گرگان - دانشکده مهندسی چوب و کاغذ - گروه  
 صنایع خمیر و کاغذ.