

紙板機白水系統中溶解性及膠體狀物質 對抄紙的影響及其處理對策

蘇裕昌*

Effects of Dissolved and Colloidal Substances (DCS) in White-Water System on Linerboard Papermaking and it's Countermeasures

Yu-Chang Su*

Summary

Dissolved and colloidal substances (DCS) mostly have a negative electrostatic charge, which reduces the efficiency of the papermachine, Moreover, these anionic and colloidal substances are competitor of fiber and microfibers while cationic additives such as paper strength aids, retention aids, and drainage aids was added to the system. Resulting in these functional additives or the fillers had low retention on fibers, even causing the reduction of the paper's wet paper web, and the characteristics of the final paper products. In addition, the increase in sticky deposition, foaming, and changes of microbial activity lead to the formation of odors and organic acids and, machine scaling, and corrosion problems might be occurred.

In this article few items listed bellows were concluded and discussed.

- (1). To define the dissolved and colloidal substances in paper systems.
- (2). To understand the composition of DCS in white-water system of papermakingsystem,
- (3). The filtrate after paper web forming were also discussed in detail.
- (4). To Review and discussed some countermeasures caused by DCS .
- (5). To discuss Chemical treatments for DCS especially by polymeric coagulant (Fixing reagents) for removing DCS and case study were also introduced.
- (6). Paper strength aids application and case study in a high conductivity system.

Keywords: Dissolved and Colloidal Substances(DCS), White- water system, Paperboard forming, Fixing agents, Strength aids

一、緒言

近年來，造紙業使用低品質廢紙原料的使用、及清水用量的降低等原因，導致抄紙白水系統中陰離子垃圾，或泛稱溶解性及膠體成分物質 (Dissolved and Colloidal Substances；以下簡稱 DCS)的微細紙料成分及污染物就較難以去除、或帶出系統，而漸漸地在系統中累積，這些 DCS 物質的過度累積可能對抄紙作業性、及紙品質有不良的影響。DCS 影響系統中微細粒子如微細纖維、澱粉粒子、添加之機能性高分子助劑、填料成分等的留存，滲水性的下降、並影響添加之高分子電解質的機能性發揮等。此外，並導致沉積物的累積如粘著物、或結垢形成的增加、起泡、高生物活性臭氣及有機酸的生成、及機具腐蝕問題的發生(Springer et al.,1985; Sithole and Allen, 1994,

2002)。此外，也會影響紙品的乾燥、濕潤強度、降低上膠度、降低紙張白度、干擾陽離子留存助劑及瀘水助劑等的機能表現 (Liang et al., 2011; Hubbe et al., 2012; Miao et al.2013; 外城稔雄, 2013)。

本文除了定義抄紙系統中紙漿和水以外的成分 DCS，分析在系統中存在的 DCS，並討論在抄製紙板系統紙料白水中 DCS 的分析結果、並檢討 DCS 的存在在抄紙所引起的問題及其對策。對策討論的內容，在本文主要是針對以化學處理方法尤其是以凝集劑(Fixing reagents)將 DCS 帶出系統，並討論在高導電度系統下適用的紙力增強劑。

二、DCS 的定義及概說

抄紙系統中所存在之泛稱之陰離子垃圾是造成抄紙作

業時的低留存、低濾水性、汙染紙機、及低紙張性品質的等之重要原因，為造紙業者及造紙技術人員所週知的事實。但是，系統中陰離子垃圾(或泛指 DCS)的組成，及含有何種成分的整體性分析的案例不多，而為了正確了解抄紙系統的狀況，及提出上述因 DCS 所造成的問題的最適解決方案，必須使事先把握抄紙系統中的全部成分的組成。首先，由表 1 中定義所謂的 DCS 與陰離子垃圾。

DCS 的組成成分非常複雜，主是來自漿料中的可溶性或膠體狀的半纖維素、木質素、疏水性抽出物等、及抄紙時所添加的化學藥劑等有機精能性藥劑，如澱粉及高分子添加劑、及填料在抄紙作業時存在或添加於白水中的所添加的電解質等的無機性化學藥品的混合物等。

表 1. 溶解性或膠體性成分與陰離子垃圾的定義(外城稔雄, 2013)

		溶解及膠體物質 Dissolved and Colloidal Substances	
離子性	陰離子性	非離子性、陽離子性	
溶解狀態	溶解性+膠體狀	溶解性+膠體狀	
↓			
陰離子垃圾 (Anionic trash)			

依據 DCS 中成分的在白水中的溶解狀態，可以將其分類為膠體狀物質(Colloidal Substance : CS)及溶解性物質(Dissolved Substance : DS)。又依其在白水中的解離狀態又可分為陰離子性、非離子性陽離子性等成分。其中，溶解的陰離子性物質及呈膠體狀態物質的合計稱之為陰離子垃圾。溶解在白水中的物質會與陽離子性造紙添加劑如留存濾水助劑反應，阻礙了纖維成分的凝集及絮凝而導致濾水及脫水效率等。

此外，也有根據其粒徑的大小將其分類區分的分類方法，膠體狀物質(CS)一般定義為分散在白水中粒徑大於 0.22 μm 的物質，這些物質參與了濕端化學反應導致增加抄紙系統濕端化學環境的複雜性。例如，具粘著性的 CS 物質會粘著於抄網上阻塞抄往網目、或設備器壁上、或紙品上造成斷紙、及降低留存率等問題的發生。DS 則是指溶解在白水中的物質、及分散在白水中粒徑小於 0.22 μm 的物質，主要成分為溶解於白水中的碳水化合物及一些陰離子性的高分子化合物等(Hubbe et al., 2012)。

一般而言，上述溶解和膠體物質(DCS)大多具有負靜電荷的存在，會降低加入為了在不調節 pH 的狀態下進行滴定來定量 DCS 的量，以約略的定量出溶解和膠體物質(DCS)的陽離子需求量。其中的負電荷通常源自果膠酸、氧化木質素、樹脂酸和脂肪酸的羧基的解離(Hubbe et al., 2012)。

這些陰離子物質會參與與纖維和微纖維間的競爭反應，而影響為了提升造紙張品質所添加的離子性化學藥品的定著效率。除此之外，也會干擾陽離子添加劑如濾水助劑、留存助劑、和紙力增強劑和其它添加劑的定著。結果導致濾水時間增加、微細纖維、或填料的留存降低，甚至降低紙的濕紙匹強度、及最終產品的品質。強度性質的降低主要由溶解物質引起，而膠體物質則是主要影響紙張表面和光學性質等(Liang et al., 2011; Hubbe et al., 2012; 外城稔雄, 2013)。

為了克服或輕減由 DCS 對留存的影響所引起的上述如紙品品質的缺點、或紙機操作性等負面影響，必須將存在於漿液中、或在白水系統中循環的 DCS 的量必須控制及維持在一定的水準以下。一般而言，良好優化的 DCS 處理非常有利於改善造紙機的操作效率和紙產品的品質。

三、抄製紙板工廠白水系統中 DCS 的分析及分析結果

(一)、試樣的製備

分別量取抄造紙板的 A、B 兩工場含有 DCS 成分的來自廢紙的漿料 100g，先經動態過濾器(Dynamic drainage jar; DDR)過濾液，再以濾紙(Whatman 41)抽吸過濾之濾液作為分析之試樣。

(二)、分析方法及分析結果

分析方法的概要顯示如表 2，分析結果顯示如表 3。無機物中主要為鈉離子(Na^+)、鈣離子(Ca^{++})、氯離子(Cl^-)、硫酸離子(SO_4^{2-})等，鈣離子主樣來自碳酸鈣等填料，硫酸離子則主要來自硫酸鋁，但幾乎沒有檢測到鋁離子存在，推論在抄紙系統中添加之硫酸鋁之鋁離子幾乎全部定著在紙漿纖維上，只有硫酸離子離累積在抄紙系統內。

有機物中疎水性成分的含量遠較親水性成分或無機物的量為低，疎水性成分中主要為具粘著性的樹脂、樹脂酸、上膠劑等及其他來自廢紙紙料中的膠合劑或粘著劑等。親水性成分中則主要為澱粉、有機酸等。有機酸中則含有琥

珀酸、蟻酸、乙酸等及低分子脂肪酸等(如表 3)。為了分析來自澱粉的醣類首先將其進行矽烷衍生化(Silylation)後再進行 GC 分析，分析結果顯示親水性有機物幾乎全為澱粉(如圖 1)。流入抄紙系統中的澱粉主要是來自貼合用澱粉(Starch binder)、內添濕端澱粉(Wet end starch、及塗布澱粉

(Coating Starch)等(蘇裕昌, 2016b, 2017)。

A、B 兩工廠的 DCS 成分比較如圖 1 所顯示。原料濾液中的 DCS 全成分合計約為 0.6~0.8%，其主要成分為澱粉及其降解產物的有機酸，考量原料漿液的濃度約為 4%，DCS 的含量占相當高的比率(外城稔雄, 2013)。

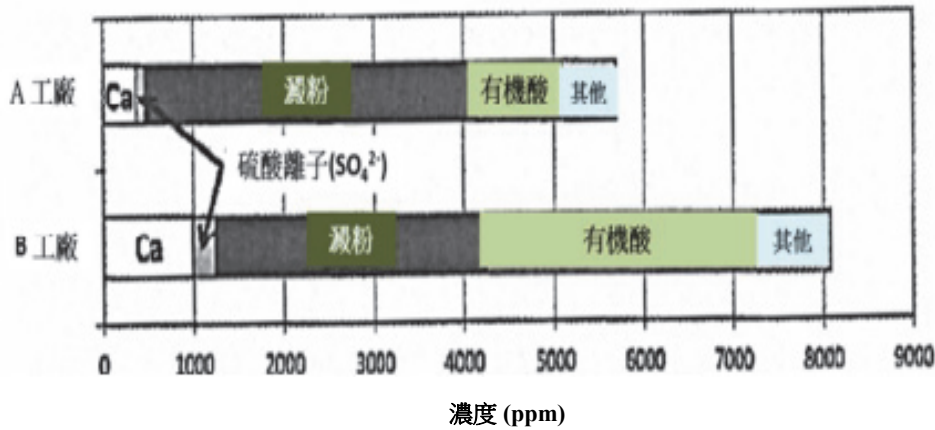


圖 1. 兩紙板工廠抄紙漿料系統中 DCS 的成分比較(外城稔雄, 2013)

澱粉由於酵素的水解轉換分解為葡萄糖後，在氧氣充分的狀態下由於好氧性細菌的代謝作用最後可將葡萄糖分解成二氧化碳，若在氧氣不充分的狀態下則厭氧性細菌的代謝作用將葡萄糖分解為有機酸等(Sun et al., 2015; 蘇裕昌, 2016a)。由兩工場均顯示有有機酸的生成，推測抄紙系統是處於厭氧的條件下。澱粉的多量存在與微生物分解澱粉成有機酸的多量存在，推測陰離子垃圾或 DCS 是來自因微生物的代謝活動使澱粉及纖維成分降解成陰離子性化合物的結果。

表 2 DCS 的分析方法概要(外城稔雄, 2013)

分析對象	分析方法
無機物	陽離子性 感應耦合電漿質譜分析(ICP)
	陰離子性 毛細管電泳(CE)
有機物	多醣類 矽烷化(Silylation)+GC
	葡萄糖傳感器(GS)
有機酸	毛細管電泳(CE)
疎水性成分	HPLC

ICP：Inductively coupled plasma-mass spectrometer

CE：Capillary electrophoresis:CE

GS：Glucose sensor

表 3 DCS 成分的物性比較(外城稔雄, 2013)

物性		A 工場	B 工場
漿液濃度(%)		4.1	4.0
陽離子需求量 (meq/L)		0.40	0.30
陰離子需求量(meq/L)		0.02	0.01
導電度 (mS/m)		300	420
濁度(NTU)		130	170
pH		6.7	6.4
無機物 (ppm)	陽離子		
	Na	240	520
	Mg	60	30
	Ca	360	990
	Al	3	4
	K	20	10
	Fe	2	5
	Zn	1	1
陰離子			
Cl ⁻	270	210	
SO ₄ ²⁻	100	260	
無機物合計		1000	2100
有機物 (ppm)	疎水性物質	10	60
	有機酸		
	蟻酸	0	110
	醋酸	210	1100
	丙酸	50	650
	乳酸	240	130
	琥珀酸	430	1000
有機酸合計	930	2990	
澱粉		3700	3000
有機物合計		4600	6100
有機物+無機物合計(ppm)		5600	8100

四、有效控制、或去除 DCS 的方法

(一)、白水中 DCS 的去除

目前，已經有不少有效控制、或去除紙機白水中 DCS 的方法，例如物理方法，化學方法和生物方法等被用來克服 DCS 對紙張生產的有害影響的策略 (Hubbe et al., 2012)。其中，以物理性的處理白水方法包括加壓浮除法(Dissolved air flotation : DAF)、蒸發法(Evaporation) (Stevenson, 1990)、篩選(Disk screening 如 PDF)、和沉澱澄清法 (Precipitation clarification) 和冷凍結晶法 (Freezing crystallization)等。

其中，以加壓浮除法 (DAF) 是最常用常用於去除白水中 DCS 的方法，以本法處理白水可以有效地去除懸浮固體物，但是對 DCS 中 DS 的去除效率不很高(Ben et al., 2003)。然而，DAF 在去除 DCS 組分上具有穩定的去除性能，特別是當凝集劑(Fixing reagents ; 或凝集劑)組合時的處理時顯示可去除大部分 DCS 的膠體組 (Miao et al., 2013)。

但整體而言，物理方法傾向於僅用(或常用)於作為去除 DCS 的預(前)處理、或後續處理，必須與其他的控制技術或方法組合才能提升 DCS 去除的效率 (Miao et al., 2013)。化學方法中則主要使用凝集劑中和、並捕捉不穩定的 DCS，使部分 DCS 組成成分被保留在紙匹中並隨紙匹的形成而帶出造紙系統。

近年也有一些研究使用生物性處理法，這些方法中主要用酵素、或固定化酵素等降解 DCS 的一些組成成分 (Miao et al., 2013)。尤其是膠體性成分等如以漆酶處理可使大多數的抽出物降解，而脂肪酶(Lipase)則水解存在於膠體中的具酯鍵的抽出物使其水溶性增大(Xiao et al., 2000)。或

自造紙廢水中分離、篩選出對造紙廢水中溶解和膠體物質具有較好去除效果的微生物菌株，Sun 等人(Sun et al., 2015)自廢水中分離出芽孢桿菌屬(Bacillus)及假黃單胞菌屬(Pseudo-xanthomonas)等菌株在複合菌株的存在下能穩定存活，且對造紙廢水中的 CODCr、DCS、DS 去除率分別保持 60%、42%和 40%左右，而運用在 DCS 的去除上。

與其他上述方法相比，化學定著法 (Chemical fixation)，由於其具有操作的方便性、和 DCS 的高去除白水中效率，而被廣泛地使用。目前已經有許多論文建議使用化學定著劑等已在抄紙時先部分中和濕端造紙系統中的過量 DCS，以得到快速的濾水和高存留率高紙張強度性質(蘇裕昌, 2013b, 2012; 境健 et al., 2006; 村田奈穗 et al., 2012)。

所謂的定著劑(=凝集劑=定著劑)通常是指具有相對低的分子量、和高的陽離子電荷密度的無機、或有機聚合物。DCS 中的一些陰離子組成成分可以藉由中和 (Neutralization)、凝集(Aggregation)、吸附(Adsorption)而定著在纖維、或填料上，並且隨著形成的濕紙匹時從造紙機系統中去除，而得到清潔的造紙系統(境健 et al., 2006; Rojas and Neuman, 1999; Holik, 2006)。

目前，所採用的定著劑主要可分為三類，包括(1).無機性定著劑如硫酸鋁和聚氯化鋁(PAC)。(2).天然高分子聚合物，例如高度陽離子化的澱粉、或高度陽離子化的瓜爾膠等。和(3).有機陽離子性高分子聚合物如聚胺(Polyamine : PA)聚二烯丙基二甲基氯化銨(PolyDADMAC)聚乙烯亞胺 (Poly-ethyleneimine, PEI) 和聚乙 烯胺 (Poly-vinyl amine, PVAm) 等 (エッサー et al., 2005; 蘇裕昌, 2012; Miao et al. 2013)。常用的有機陽離子性高分子聚合物種類及性質如表 4。

表 4 常用的有機陽離子性高分子凝集劑的種類及性質諸元(Holik, 2006)

Molecular weight [10 ⁶ g mole ⁻¹]	Polymer	Charge density [meq g ⁻¹]
0.2–0.3	polyallyldimethylmethacrylate (polyDADMAC)	~ 6
< 0.05	dicyandiamide-formaldehyde-resins	1–2
3–5	cationic polyacrylamide (PAM)	1–5
0.05–0.2	polyamine (PAm)	6
0.8	modified polyethylenimine (PEI)	11 ^a
0.1–5	polyvinylamine (PVAm)	0–15 ^a

^a Charge density per g of cationic polymer without counter ion measured at pH 7.0.

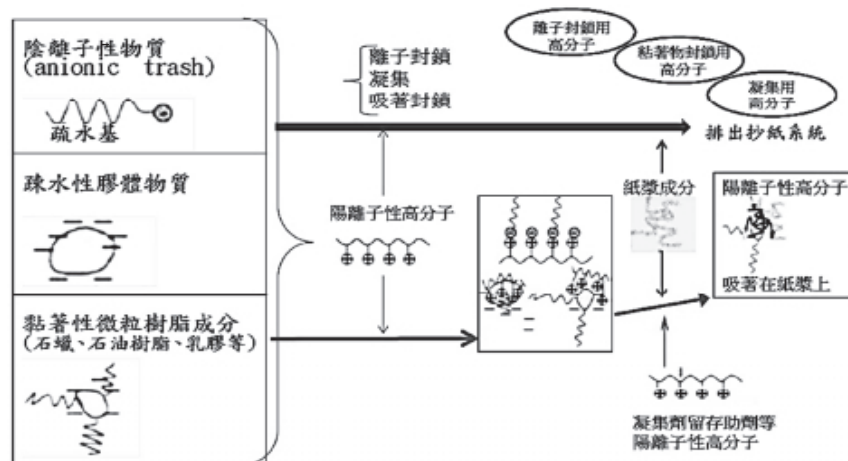


圖 2. 以高分子凝集劑的凝集去除 DCS 等污染物的機制(境健自 et al.,2006)

(二)、以高分子凝集劑的凝集去除 DCS 的機制

以高分子凝集劑的凝集 DCS 等的凝劑劑高分子中可分為封鎖離子的官能基、封鎖粘著物的高分子官能基、凝集用途的高分子官能基等，雖然各種高分子官能基具有不同功能，但由其作用機制上各扮演各不可缺的角色，將DCS中的不同分子有效的帶出系統。

以高分子凝集劑的凝集等固著、去除 DCS 的機制可以分為兩個階段，第一階段封鎖溶解或膠體物質的陰離子性基，使膠體粒子與凝集劑間的凝集反應使之形成聚電解質錯化合物 (Formation of polyelectrolyte complexes with the fixatives)。在第二階段中，則先前所形成的錯化合物可以再藉由過濾、或吸附作用、沉積(Deposition)等作用而定著在纖維表面上，作為紙匹的一部分帶出紙機系統。假如果形成的錯化合物上的總表面電荷為中性，則 DCS 的去除主要是解藉由過濾機制(Filtration mechanism)的留存，而表面電荷為正時則藉由吸附機制或架橋機制(Absorption or bridging mechanism)的留存機制，將 DCS 留在纖維上的帶出系統如圖 2(境健自 et al., 2006)。

(三)、因 DCS 成分的存在可能引起的障礙

抄紙系統的 DCS 成分除了阻礙內添藥品的定著以外，含會引起各種障礙的發生。圖 3 顯示因 DCS 成分的存在可能引起的障礙。疎水性成分(粘著樹脂、上膠劑、樹脂酸等)的量不多，但多數為水難溶的成分容易造成樹脂障礙或粘著物沉積的發生(蘇裕昌及賴婉蓉，2010; 蘇裕昌，2013)，甚至可能導致菌泥障礙的發生。

自廢紙原料的碳酸鈣等鈣化合物，隨著因系統中所使用的溶解硫酸鋁的溶解之硫酸離子的增加而轉換生成石膏

(硫酸鈣)。石膏對水的溶解度低，容易在抄紙系統中析出而發生結垢現象。為了作為去除陰離子垃圾對策、及松香上膠、紙力劑添加等而調整到適當 pH 時常進行硫酸鋁的增添，但必須注意過多的添加時也容易因起結垢及菌泥的發生。

白水中的澱粉類成分及其降解產物等，可以作為細菌的營養源，高度的活化了抄紙系統中厭氧性菌的代謝活動的熱絡，此結果使系統中的硫酸根轉換成硫化氫、澱粉轉換為有機酸等臭味的發生(蘇裕昌，2016b)。除此之外，有機酸的高生成量導致 pH 的降低、碳酸鈣的溶解而使導電度的上昇。影響採用陰、陽離子間的相互作用定著的內添藥品如上膠劑、紙力劑、濾水助劑等，若在抄紙環境中有較高含量的鈣離子、硫酸離子、有機酸、陰離子垃圾等離子性化合物含量多時，會導致留存性變差。再者，因為離子性化合物的增加使白水硬度上昇，會有降低上膠劑等乳液狀製品的安定性、及定著性能變差的疑慮。

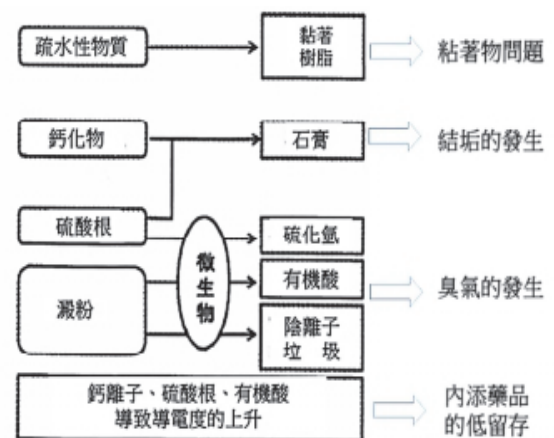


圖 3. DCS 成分的种类與因 DCS 成分的存在可能引起的障礙(外城稔雄，2013; 蘇裕昌，2016a,b)

表 5.降低白水中 DCS 成分的對策(外城稔雄，2013)

對策	結果
無機鹽的降低	低由降低硫酸鋁的使用量達到降低硫酸離子的濃度，抑制碳酸鈣生成鈣離子(蘇裕昌，2016a) (瀨崎崇生&吉本康秀，2006)。
陰離子垃圾含量的降低	達到降低白水中的澱粉濃度、或澱粉的腐敗而降低有機酸的生成(蘇裕昌，2017)。
使用機能性內添藥品	使用抄紙系統中即使在高陰離子性(高陽離子需求量)、或電導度高的條件下也能高揮效果的內添藥品(瀨崎崇生&吉本康秀，2006)。
防止澱粉的腐敗	適切的使用效果優越的菌泥控制劑 (Slime control reagents)、(日高勝彦，2014)、(蘇裕昌，2017)。

五、DCS 對策藥品處方的提案

根據紙板系統中存在之 DCS 的分析結果如(表 3)，DCS 中主要成分為澱粉、有機酸、無機鹽等。這些成分如前節所述，可能會導致各式各樣障礙的發生。為了要規避上述障礙的形成，有必要探討如何降低白水中 DCS 成分的對策使系統達到潔淨化，如無機鹽的降低、陰離子垃圾含量的降低、使用機能性內添藥品、防止澱粉的腐敗等處理對策(蘇裕昌，2017)。

表 5 顯示各種有效的對策處方。此外，即使 DCS 成分存在的系統也能有效的發揮效果的內添機能性藥品藥品被強烈的需求及成功的開發(鈴木洋，2011)、(外城稔雄，2013)。

(一)、高分子凝集劑的設計

高分子凝集劑的添加主要是針對樹脂等微細粒子，微細粒子為標的物包括樹脂(粘著物)等微細粒子使其有效的定著在紙漿上而帶出系統。這些藥劑必須能具有吸著作用、凝集作用、陰離子物質荷電中和的性質等的機能性的適切調整以適合應用之需求。

換句話說，必須因應紙料的種類、或微細粒子的種類、性質等，評估藥劑對微粒子的吸著力、凝集力、荷電中和力等，以選擇可滿足上述要求選擇適合的有機高分子凝集藥劑。使用視需求由調整(1).化學性質賦予不同機能之官能基等，及(2).不同分子構造，(3).高分子化合物的分子量、(4).電荷密度 (charge density) 等以符合應用上之需求。

對膠體物質(粘著物)去除高分子凝集劑的設計可由調整高的離子性、分子量、疎水基與親水基等的平衡(HLB)等控制，選定對粘著物封鎖力、離子封鎖力、凝集性等設計不同的樹脂(粘著物)控制用有機高分子凝集劑(境健自 et al., 2004)、(村田奈惠 et al., 2012)。因應紙料的種類性質、白水的汙染程度、樹脂(粘著物)障礙的種類、處理目標等在多種抄紙系統內選擇適用的添加凝集劑均可達到安定的

控制。如圖 4 顯示各凝集劑 A、B、C、D 的模式性質特徵。由樹脂(粘著物)障礙防止的觀點粘著物封鎖作用強的凝集劑以凝集劑 B、凝集劑 D 等效果較佳(由調整 HLB)。在陰離子物質多的系統中凝集劑 D 的效果尤其明顯。另外，為了防止與其他藥品作用，而能與陰離子垃圾中和，有時必須同時添加陽離子性凝集劑，此場合以凝集劑 B 為適當(由調整離子性基)。

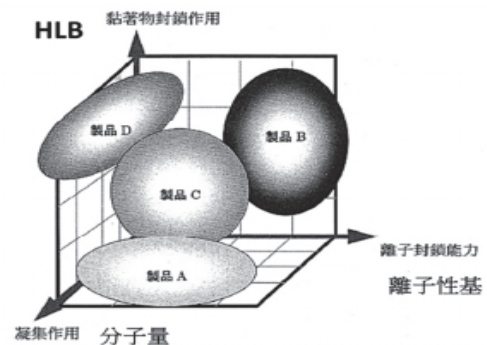


圖 4. 樹脂(粘著物)粒子控制用凝集劑特性的設計(境健自 et al., 2006; 村田奈穗 et al., 2012)

一般用於去除可溶性陰離子物質的高分子化合物常採用具有較低分子量的高分子化合物、高荷電濃度 (Charge density) 的高分子定著劑具有較佳的去除效果。但是，一般上述未溶性樹脂粒子表面上的可接觸到的陰電荷並不若溶解粒子高。因此，這些定著劑應用為定著樹脂粒子時的定著機制 (如吸附、中和、補丁、架橋) 並無法賦予纖維與粒子間足夠的結合力將粒子定著而降低粒子間的凝集。因此有新修飾產品的開發，將 PEI 高分子、及部分的加水分解之 PVAm 等高分子凝集劑進行的疎水性官能基的變性的實施案例如圖 5 (Holik, 2006)，由陽離子性高分子化合物上之非極性疎水性基的變性使高分子化合物與疎水性粒子間使其產生相互作用。變性後之高分子化合物與疎水性粒子間的距離降低時，疎水性間的相互作用使凝集劑的對粒子捕捉效果變為有效 (Belouadi et al., 2000; エッサ et al., 2005; 蘇裕昌，2012)。

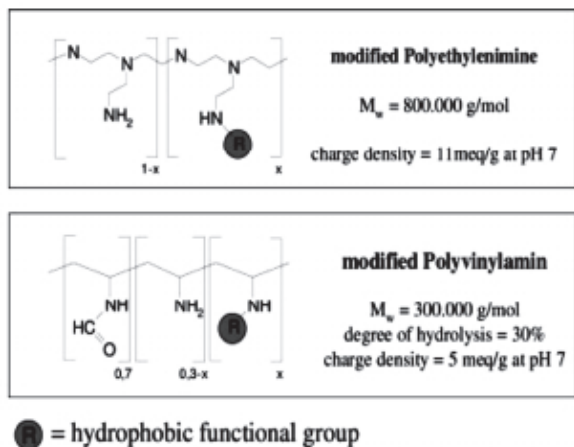


圖 5. PEI & PVAm 高分子樹脂凝集劑的疏水性官能基的變性(Holik,2006)

六、DCS 成分去除用之各種高分子凝集劑的選擇

一般在抄紙時擬將 DCS 定著在紙上的方法是使用凝集劑(Fixing reagents)將其固著在纖維上。硫酸鋁是一具有凝集效果的價廉無機藥品，但添加率過高則可能會生成結垢的障礙(Scale trouble)、過多的添加可能導致抄紙系統轉換成陽離子性(陽離子性反轉；陽離子過剩，白水系統由陰離子性轉換成陽離子性而呈不安定的狀態)、或電導度提高等不良影響。

(一)、不同有機高分子凝集劑的添加對 DCS 去除(以粘著物粒子為例)的實驗室評估試驗

利用不同凝集劑 (PAM、PAE、PAA 及 Polyvinyl amine)如表 6，進行粘著物(微粒子)的凝集輕減試驗評估，以上述凝集劑及模式粘著物粒子進行模式試驗評估(小菅雅德 et al., 2004)。表 7 顯示各項結果與試驗所使用之凝集

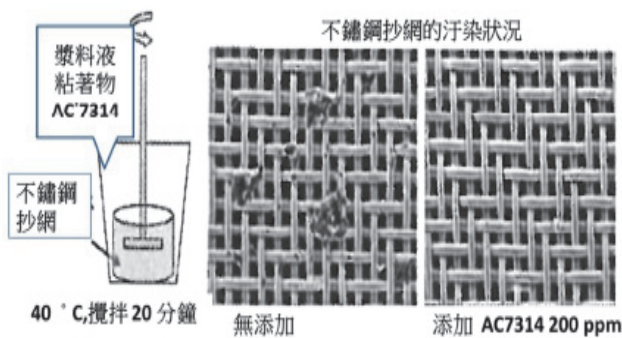


圖 6. 在紙板廢紙紙漿抄製紙匹時添加 AC 7314 時對粘著物去除的效果(小菅雅德 et al.,2004)、(外城稔雄, 2013)

劑的性質如高分子種類、荷電密度等，添加在含有模式樹脂粒子(及其他微粒子等)的懸浮液中探討對微細樹脂粒子的凝集改善效果，以如對陰離子性垃圾的降低效果、樹脂粒子的定著效果、樹脂粒子的再分散效果等歸納各凝集劑對微細粒子的吸著及去除效果，以作為選用凝集劑以及定著處理樹脂粒子及其他微細粒子等之應用時參考依據。

表 6. 進行凝集劑試驗所使用之凝集劑的特性

編號	高分子種類(分子構造)	荷電密度
市售品	PA-ECH Resin	中~高
AC7314	PAM Resin	低
AC7302	PAE Resin	高
AC7308	PAA Resin	中
VMP**	PVAm	中~高

*ECH: epichlorohydrin 環氧氯丙烷, ** BASF 產品

表 7. 試驗所使用之凝集劑對夾雜物及樹脂粒子等之吸附去除功能(小菅雅德 et al., 2004)

編號	陰離子性垃圾的降低效果	樹脂粒子(粘著物)的定著效果	樹脂粒子的再分散效果
市售品	—	—	—
AC7314	低	中	高
AC7302	高	高	中~高
AC7308	中	中	中
VMP	高	高	高

(二)、試驗材料及試驗方法

1. 高分子凝集劑的添加對樹脂附著量(在抄網上的樹脂粒子的附著量的影響評估

(1) 模式樹脂：採用樹脂的 THF 抽出液，凝集劑：如表，添加量：200,400 ppm，在漿液中加入模式樹脂及定量的凝集劑，以如圖 6 的試驗設備，評估高分子凝集劑的添加有無對樹脂附著量的影響。

(2) 試驗方法：在放入裝有紙漿懸浮漿料的容器中插入可旋轉的不銹鋼抄網，順次添加加入模式樹脂溶液、有機凝集劑等在 40°C 的水浴中攪拌 30 分鐘後，取出不銹鋼抄網再經輕微洗淨、乾燥後測量凝集劑的添加有無對樹脂附著量的影響。可旋轉的不銹鋼抄網，順次添加加入模式樹脂溶液、有機凝集劑等在 40°C 的水浴中攪拌 30 分鐘後，取出不銹鋼抄網再經輕微洗淨、乾燥後測量凝集劑的添加有無對樹脂附著量的影響。

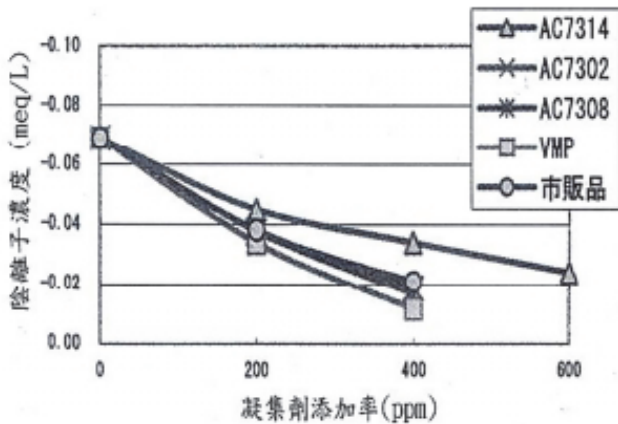


圖 7. 凝集劑添加對樹脂沉積量的影響(小菅雅德 et al., 2004)

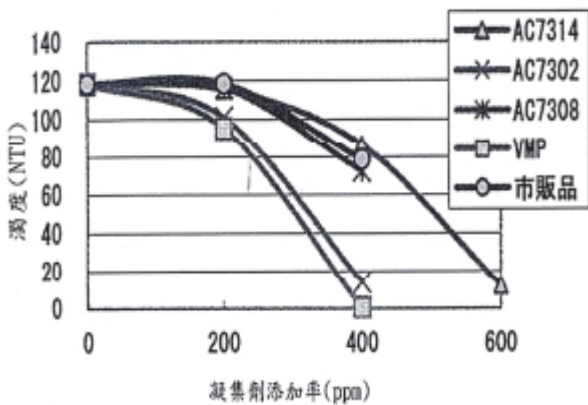


圖 8. 凝集劑添加對濾液濁度的影響(小菅雅德 et al., 2004)

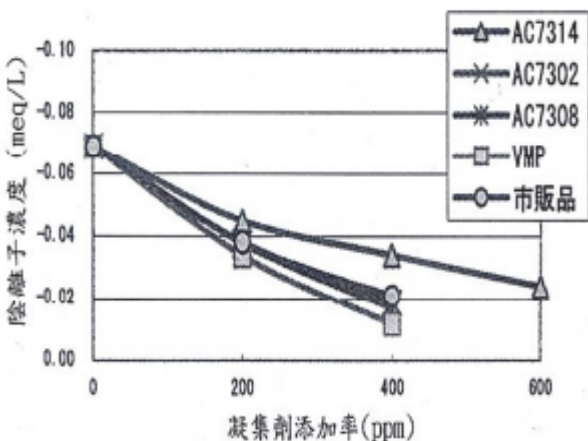


圖 9. 凝集劑添加對漿液陰離子濃度的影響(小菅雅德 et al., 2004)

(3). 對膠體物質(粘著樹脂)的捕捉效果試驗結果

圖 6 中顯示樹脂粒子的黏著模式試驗，即粘著樹脂溶解於 THF 之分散樹脂粒子添加到紙漿漿液後再經攪拌後，觀察粘著樹脂不銹鋼抄網的黏著狀態及黏著量。在添加有機凝集劑下，各凝集劑對抄網樹脂沉積量均顯示有降低的現象，添加低荷電密度的 PAM Resin A 上 AC7314 凝集劑，在添加 200ppm 時抄網上較不具荷電的樹脂粒子所樹脂形成的沉積量的有最大幅度的降低最高可超過 85%(如圖 7)。圖 6 中之照片所顯示，在抄網上樹脂粒子的沉積量顯示明顯的降低的情形。凝集劑無添加的對照組在顯示在不銹鋼抄網上有樹脂的黏著，相反的，添加 200ppm AC7314 的試驗組則顯示幾乎沒有粘著樹脂黏著的發生。因此，可以確認由於 AC7314 的添加，使粘著樹脂在不凝集的狀態下定著在紙漿纖維上。

2. 高分子凝集劑的添加對紙漿懸浮液的陰離子濃度的及濁度的影響

(1)試驗條件及方法如上節(1)(2)(3)的方法進行評估，探討在有機凝集劑添加量 200-600ppm 時評估對紙漿懸浮液的陰離子濃度的及濁度的影響。

(2)試驗結果

圖 7 及圖 8 顯示各凝集劑的添加效果，其中以 VMP (中~高離子濃度的 PVAm)顯示最大幅度的離子濃度及濁度的降低。

3. 凝集劑 AC7314 對 DCS 的去除效果及耐性強紙力劑 2k7 的實際應用案例

次項著眼上述對策之 1~3 項，介紹說明在降低硫酸鋁的使用量(2%以下)的環境下(先行將漿液中 PCD 部分中和後，可有效的發揮機能的凝集劑 AC 7314 的使用將 DCS 抄入紙層中及對 DCS 耐性強紙力劑之應用例(小菅雅德 et al, 2004)、(外城稔雄, 2013)。

凝集劑 AC7314 是一特殊陽離子性單體 (Cationic monomer)與丙烯醯胺(Acrylamide)之 PAM 共聚化合物，屬於一多機能性藥品(外城稔雄, 2013)。

表 7 顯示使用凝集劑 AC7314 各種優越的特性。AC7314 的添加能使 DCS、內添藥品、SS 等等留存有綜合性的提升，且不會像其他或一般添加留存助劑而導致紙匹交織不良，而得到安定抄的抄紙機的操作性及維持紙力。

在抄製紙板的廢紙紙漿料中添加硫酸鋁及 AC7314 時的舉動顯示如圖 10。隨著硫酸鋁及 AC7314 的同時添加率的增加，白水中濾液的陽離子需求量、濁度、及紙漿纖維表面的表面荷電均呈明顯的降低。

由上述的試驗結果明確的顯示，硫酸鋁及 AC7314 均

能捕捉漿液中的 DCS，最後在紙漿上定著。由硫酸鋁與 AC7314 兩者間的比較則可瞭解 AC7314 凝集效果遠較硫酸鋁佳，具優越的 DCS 捕捉濕端而改善性能(外城稔雄，2013)。

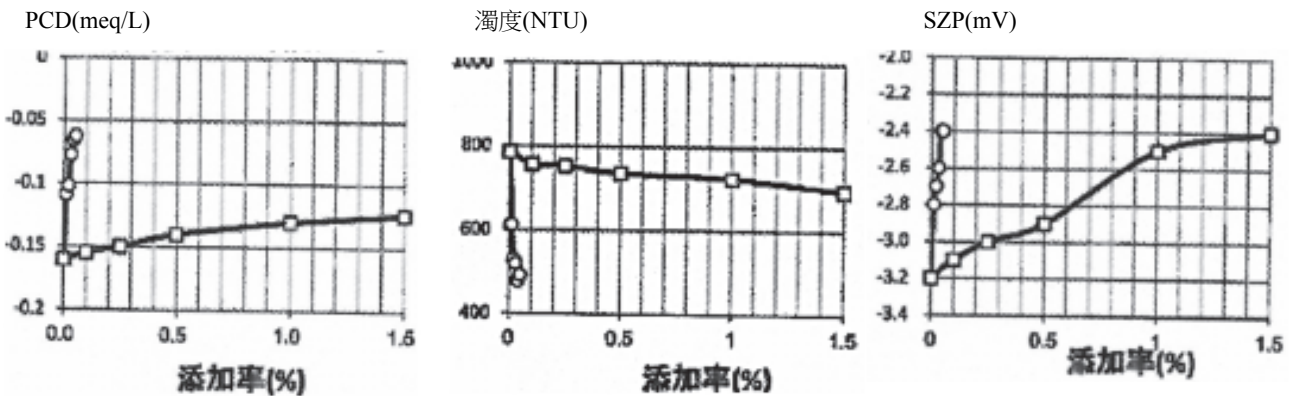


圖 10. 凝集劑 ACS7314 的添加對對濾液的陽離子需求量、濾液的陽濁度、及紙漿的表面電荷的改善(外城稔雄，2013)

七. 具高凝集劑(Fixing agents)效果的機能性構造 PAM 的開發

(一)、以與較低分子量 PAM 的高陽離子性高分子 PAM 的接枝聚合紙力劑的開發

廢紙使用率的增加，脫墨紙漿及損紙紙漿配合率增高、抄紙用水密閉化的實施，使抄紙用水的電導度上升、濕端系統中主要的陰離子垃圾如木質素、有機酸、矽酸鹽、氧化澱粉、上膠劑、染料等，及疎水性夾雜物如疎水性的聚丙烯酸酯、熱熔膠接著劑等在粘著物粒子等在抄紙系統內有增加的趨勢。為了防止上述障礙發生的目的常添加高陽離子性高分子凝集劑。這些凝集劑具有能中和陰離子垃圾等的電荷使其不活性化，而不會使微細樹脂成分粗大化將其定著在紙漿上排出抄紙系統外的機能(蘇裕昌，2013, 2014a, 2014b)。如在 PAM 類紙力劑中導入如凝集劑用途的部份官能基(或構造)如圖 11，在夾雜物多的抄紙系統中；即不使用凝集劑(或使用較低劑量的凝集劑)時也能具優越的紙漿上定著性及發揮紙力提升效果(鈴木洋，2011, 茨木英夫，2013)。

為了同時檢討使否能將抄紙系統內夾雜物降低的可能性。在一般的兩性共聚合 PAM 接枝上高陽離子性低分子量高分子，在夾雜物含量高的抄紙系統也顯示優越的紙力提升效果，並顯示降低夾雜物的結果。推論這是，所接枝

高陽離子性、低分子量高分子的側鏈成分，扮演凝集劑的功能可在紙漿上進行自我定著(圖 12、圖 13)顯示此類紙力劑對紙力提升及白水濁度清澄化的效果(鈴木洋，2011, 外城稔雄，2013)。

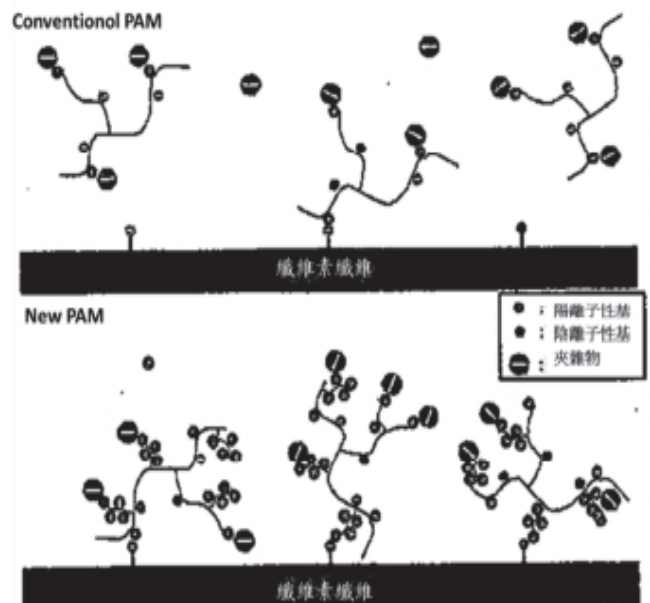


圖 11. 傳統型與新型高陽離子性低分子量高分子的接枝 PAM 紙力劑的構造及對夾雜物的凝集示意圖(鈴木洋，2011, 外城稔雄，2013)

八、舊有的內添紙力增強劑在高電導度下所發現的問題

一般使用的內添紙力增強劑常為帶陽離子性基、與陰離子性基的兩性紙力增強劑。兩性紙力增強劑在紙漿上的吸著機制可以分為如下述的兩個機制。其一為藉由內

添紙力增強劑帶有的陽離子性基直接吸著在表面帶電有負電的紙漿上。另外一個則是內添紙力增強劑的陰離子性基藉由硫酸鋁的陽離子性鋁離子(Al^{3+})吸著在表面帶電有負電的紙漿上(如圖 14)。

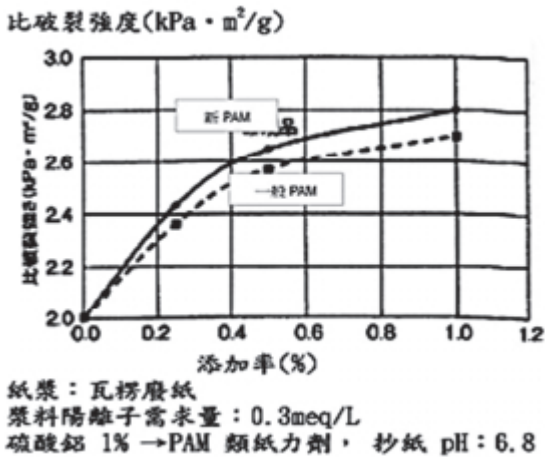


圖 12. 高陽離子性低分子量高分子的接枝 PAM 紙力劑對紙力提升效果(鈴木洋, 2011; 外城稔雄, 2013)

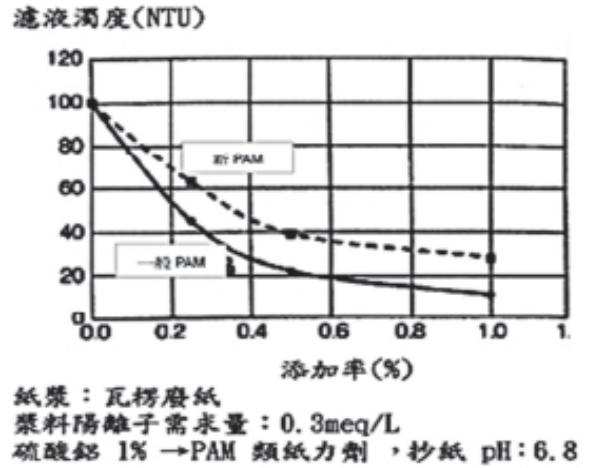


圖 13. 高陽離子性低分子量高分子的接枝 PAM 紙力劑對濾液濁度的降低效果(鈴木洋, 2011; 外城稔雄, 2013)

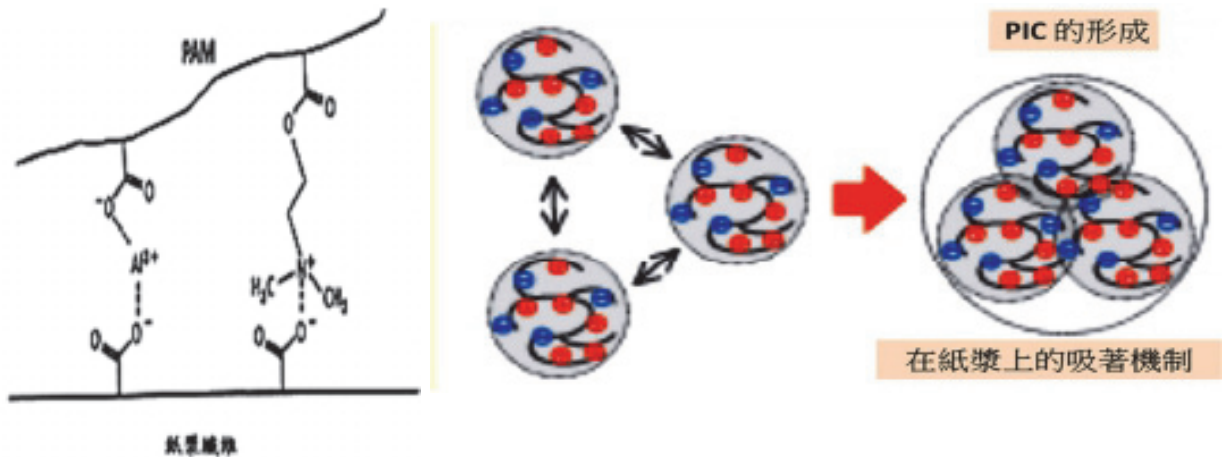


圖 14 兩性紙力增強劑在紙漿上的吸著機制及 PIC 的形成機制(鈴木洋, 2011; 美邊翔, 2013)

此外，兩性紙力增強劑同時具有陽離子性基與陰離子性基之故，高分子與高分子之間因相互作用而形成複合離子錯化合物(Poly ion complex, PIC)(如圖 3)。由 PIC 的形成而使紙力劑更容易在紙漿上吸著，因而可期待兩性紙力增強劑具高吸著率而發揮紙力劑添加效果。除此之外，更由

高分子的外觀分子量的增加導致紙漿的絮凝性的提升(如圖 14)，而提升留存，繼而提升紙漿在抄網上的脫水性，此結果與後續降低乾燥時的能耗、與提升生產性有直接的相關(蘇裕昌, 2014a, 2014b)。

PIC 的形成能可以藉由調整在兩性紙力增強劑中存在的陽離子性基與陰離子性基的平衡控制之，一般舊型的兩性紙力增強劑在高電導度的抄紙系統中因離子性夾雜物的電荷遮蔽效果使之較難形成 PIC(林田裕一, 2002)。因此，由於系統的電導度的上昇導致降低紙漿的凝集性、或降低兩性紙力增強劑在紙漿上的吸著率，而降低紙力劑添加對紙力效果的發揮、甚至影響紙機的操作及能耗(但木孝一 et al.,2002; 但木孝一 et al.,2002; 谷口昌 et al., 2004)。

另外，漿液的電導度上昇也會引起紙漿纖維表面荷電狀態的變化，如圖 15 所示，在橫軸變化電導度縱軸顯示紙漿纖維表面的 Zeta 電位作圖，提高紙漿漿液的電導度則紙漿纖維的 Zeta 電位越接近於 0 mV。此現象顯示在高電導度會降低紙漿纖維表面上具陰離子性的部位(吸著位置)，導致兩性紙力增強劑在紙漿表面上不易吸著。為了解決上述問題檢討開發在高電導度下可以適應之紙力劑(美邊翔, 2013)。因而檢討在高電導度的抄紙系統中，開發新型的兩性紙力增強劑的目標為(1).可維持兩性紙力增強劑陰陽離子間的靜電相互作用，且(2).可形成 PIC，(3).可維持兩性紙力增強劑在紙漿纖維上的吸著性能，而達到(4).發揮高紙力效果。因為紙力劑高分子的分子中電荷的分布以局部分布（提高局部電荷密度）較呈分散狀的隨機分布狀態時的靜電相互作用較強之故的概念，提高新型兩性紙力增強劑較舊有兩性紙力增強劑高分子的分子內陽離子及陰離子電荷密度而達到高高靜電相互作用定著性及 PIC 形成能(美邊翔, 2013)。

此外，將紙力劑進行高分子的高分子量化、及高分歧化(高接枝度化)，雖然高分子的分子數目減少、但是一個高分子的分子中所含的離子量呈增加的現象，而增強了高分子與高分子間的靜電相互作用，有利於留存在纖維上及 PIC 的形成。

為了確認兩性紙力增強劑的 PIC 的形成能，變化 pH 進行兩性紙力增強劑稀釋液濁度的測定。兩隨著稀釋液 pH 的變化而形成 PIC 而呈粒子化，這些粒子越大則濁度值越高。為了確認兩性紙力劑在高電導度抄紙系統中的舉動，進行無機鹽製備調整電導度=4.0mS/cm 的水中進行如上述的兩性紙力增強劑稀釋液濁度的測定結果如(圖 16)。比較以陽離子，陰離子性基局部化、高分子量化的新型兩性紙力增強劑稀釋液在各 pH 下其濁度值均較舊形兩性紙力增強劑高。有上述結果可確認再高電導度系統中，新型兩性紙力增強劑具有之高分子與高分子之間的靜電相互作用高、具有容易形成 PIC 的能力(島本勝浩, 2005; 美邊翔, 2013)。

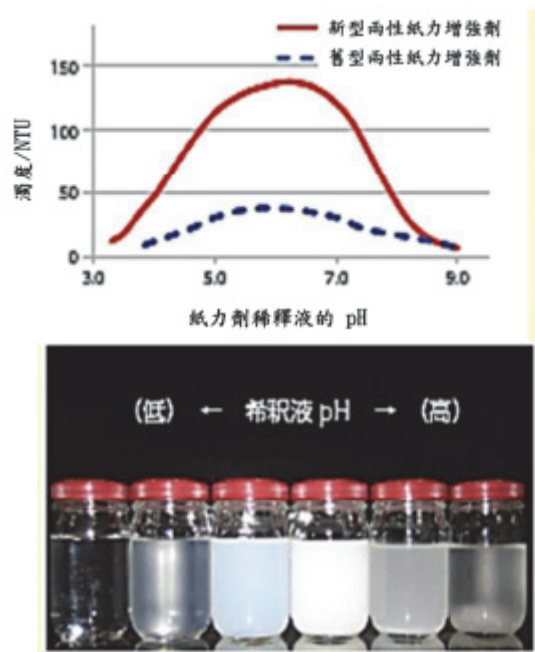


圖 16. 抄紙系統中電導度對紙力劑 PIC 形成能的影響(美邊翔, 2013)

九、對 DCS 耐性強的乾燥紙力劑的開發與應用

(一)、開發概念

為了提升聚丙烯醯胺類乾燥紙力劑，在紙漿上的定著性同時導入陽離子及陰離子性基(兩性 PAM)。針對離子性基的導入方法、高分子的構造等的改良，進行對 DCS 耐性強的乾燥紙力劑開發。開發的概念如圖 17 顯示 DCS 對乾燥紙力劑發揮紙力效果的影響因子主要為，(1).陰離子垃圾封鎖了陽離子性基。(2).有機酸、無機離子遮蔽了陽離子性

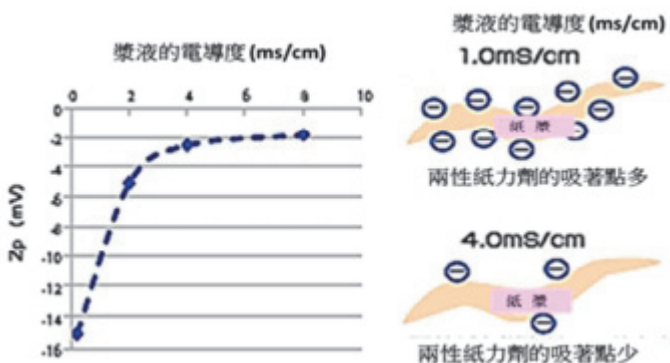


圖 15. 漿液的電導對紙漿纖維上 Zeta 電位的影響(美邊翔, 2013)

基導致複合離子錯化合物(Poly ionic complex)的形成能變差。或高分子的擴散性(分子直徑)。因而多量導入陽離子基成分的陽離子性基接枝 PAM (graft PAM)高分子分子鏈

較中的陽離子性基不會受陰離子垃圾(或 DCS)封鎖，而可發揮高陽離子成分作為凝集劑的功能，也可提高對陰離子垃圾的捕捉並在紙漿上的定著效果。

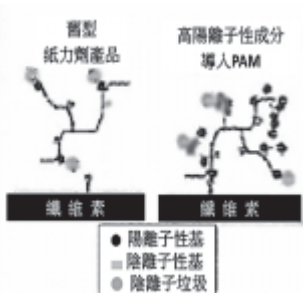
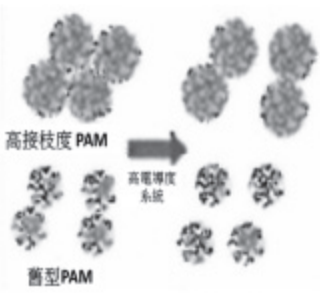
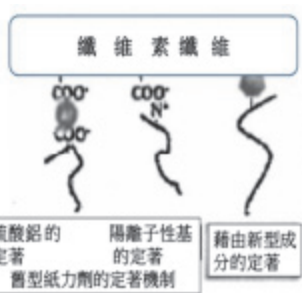
	1.導入高陽離子性基	2.導入高分枝構造	3.導入新型官能基
模式圖			
開發概念	導入被陰離子性垃圾封鎖抗性高的陽離子性成分	在電導度高的系統中也會形成複合離子錯化合物	新型紙力劑其定著機制不單只藉由硫酸鋁或陽離子性基
特色	在陰離子性垃圾含量高的系統中也具高留存性	無機離子或有機酸的系統中也具高留存性	在無硫酸鋁、或低硫酸鋁的系統中也具高留存性

圖 17. 對 DCS 耐性強的乾燥紙力劑的開發概念(外城稔雄，2013)

提高高分子鏈的分枝密度之高分枝(支鏈)構造、高分子量等，使高分子的擴散性等較舊型凝集劑高，也因電荷密度也變高之故，較容易形成複合離子錯化合物(外城稔雄，2013)。因此，即使在無機離子、及有機酸含量多的高

電導度系統中，因這種高分枝構造導入的高分子不太會對紙力性能發揮造成影響為其特色(如圖 18，圖 19)。此外，導入不依賴硫酸鋁的新型成分(或官能基)的產品，可期待降低抄紙系統的硫酸鋁使用量。

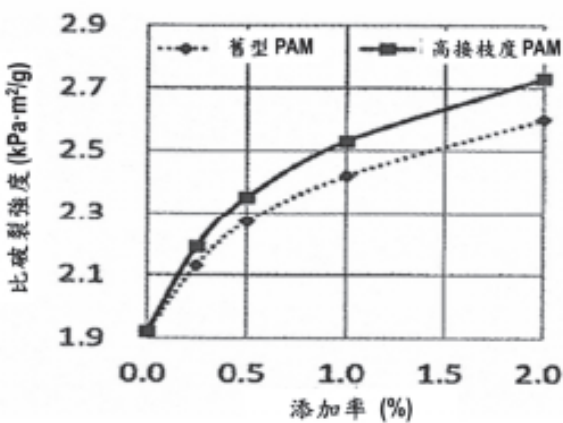


圖 18. 導電度對高接枝度紙力劑 PAM 紙力發揮效果的影響(美邊翔 2013)

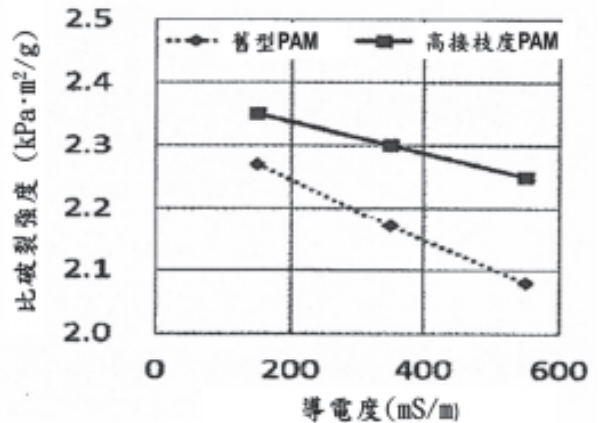


圖 19 高接枝度 PAM 對紙力劑提升紙力的效果(美邊翔 2013)

廢紙紙漿、導電度：150, 350, 550mS/m、PCD：0.2 meq/L、pH=6.8 硫酸鋁：0%、PAM 添加量：0~1%(二)、抄紙時添新型加紙力劑的評估

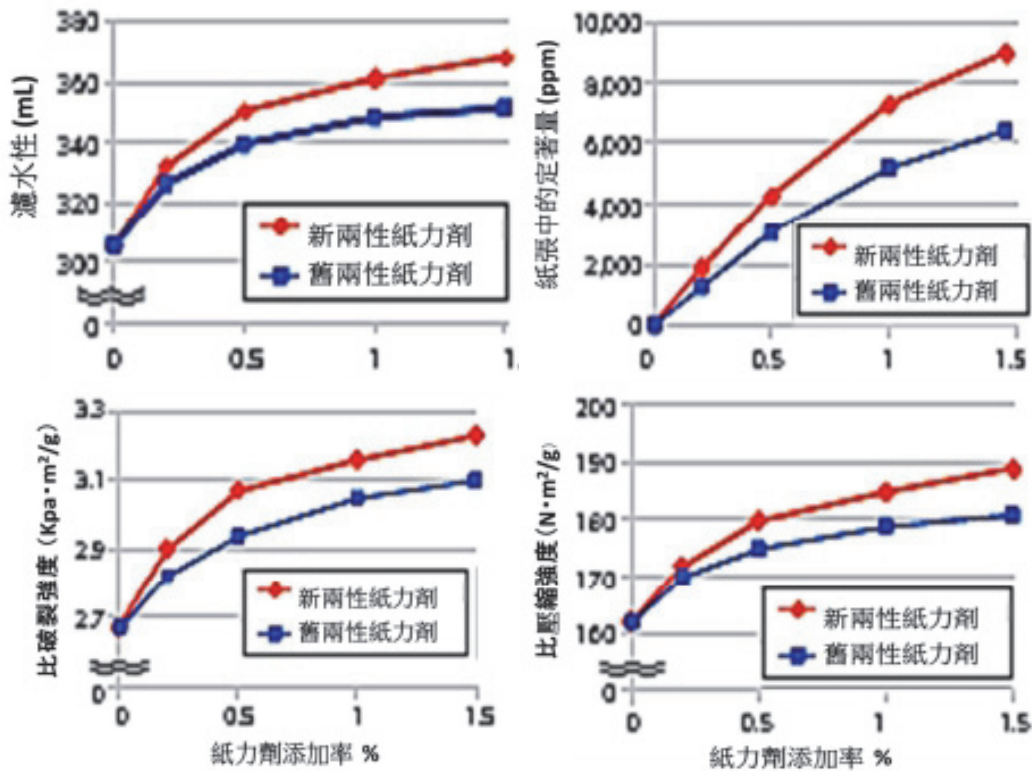


圖 20. 比較使用舊型與新型兩性紙力增強劑在高電導度抄紙系統中抄紙時的濾水性、及所得紙張中的紙力增強劑定著量與紙力(破裂強度及耐壓縮強度)增強效果(抄紙 pH=6.5) (美邊翔, 2013)

抄紙時添加紙力劑的評估是使用瓦楞廢紙原料經散漿、並將漿液調製成電導度= 4.0 mS/cm 的漿液、對紙漿固形份硫酸鋁的添加量 1.0%、兩性紙力增強劑添加量 0.2~1.5%進行抄紙，並進行濾水性、紙力、紙力增強劑定著量等測定於評估。濾水性是紙匹紙脫水性高低的指標，此數值越大脫水性越佳、抄紙效率越高。

比較添加使用舊型兩性紙力增強劑與新型兩性紙力增強劑在高電導度抄紙系統中抄紙紙的濾水性、及所得紙張的紙力增強劑定著量、紙力(破裂強度及耐壓縮強度)增強效果如圖 20。新型兩性紙力增強劑較舊有兩性紙力增強劑顯示有較高濾水性(脫水性)。在高電導度下新型兩性紙力增強劑較舊有兩性紙力增強劑容易形成 PIC 之故，而顯示高濾水性。此外，添加新型兩性紙力增強劑所製之紙板的破裂強度、壓縮強度較舊有者有較高的高數值。主要是因新型紙力增強劑的定著量較舊有者可維持之高定著率而有紙力提升的效果。

十、結論

抄紙系統中的 DCS 對策是為了針對改善紙機效率、省資源、降低成本製業界無法避免的課題。DCS 等濕端污染物的藉由凝集劑的有效去除，可提升一次通過留存、及降低網部、壓榨部排出水中的懸固固劑體物、灰分濃度等，以防止紙料成分的多量流出，提升添加機能性藥劑的機能性發揮，繼而達到改善系統內潔淨化，降低殘渣異物、或系統內附著物，達成降低紙面上的缺點等而可能提升生產效率及紙品品質。目前的造紙環境今後也會日益嚴格，製紙業界今後也必須更進一步進行濕端控制技術的革新，以求永續性的發展。

十一、參考文獻

- 蘇裕昌、賴婉蓉 2010 造紙製程白水的加壓空氣浮選處理—新藥劑的處理案例。漿紙技術 14(2)：1-14
- 蘇裕昌 2012 陽離子性高分子定著劑及其疏水性修飾體在樹脂及黏著物粒子去除上之應用。漿紙技術

- 16(1) : 21-29。
3. 蘇裕昌 2013a 高分子凝集劑在抄紙系統中樹脂微粒子去除應用與評估。漿紙技術 17(3) : 17-26。
 4. 蘇裕昌 2013b 紙漿懸濁液中疏水性膠體物質與陽離子高分子凝集劑間凝集反應的可視化。漿紙技術 17(2) : 23-29。
 5. 蘇裕昌 2014a 聚丙烯醯胺類乾燥紙力增強劑的基礎、開發及應用技術。漿紙技術 18(2):1-24。
 6. 蘇裕昌 2014b 兩性共聚合聚丙烯醯胺類乾燥紙力劑的技術發展及機能性 PAM 紙力劑的開發應用。漿紙技術 18(4) : 1-39
 7. 蘇裕昌 2016a 抄紙製程及廢水處理工程中的臭味的發生及處理對策。漿紙技術 20(1) : 1-20
 8. 蘇裕昌 2016b 臭氣的脫臭技術及脫臭劑的基礎。漿紙技術 20 (3) : 1-10
 9. 蘇裕昌 2016c 澱粉對廢水活性汙泥處理時的影響及因應策。漿紙技術 20 (4) : 14-21
 10. 蘇裕昌 2017 紙板機的微生物控制對系統中白水水質及濕端操作的改善。漿紙技術：投稿中
 11. 上條康幸,小野裕司,宮西孝則 1998 アニオン溶存コロイド成分の炭酸カルシウムへの吸着 紙パ技協誌 52(7) 959~967
 12. 林田裕一 2002 紙板用紙力劑について—高クロード化環境における共聚合系紙力劑の効果。紙パ技協誌 56(6) : 787-794
 13. 但木孝一,常川謙二,新井修一,谷口昌 2002 ウェットエンド改質剤「リアライザー」による抄紙条件の最適化。紙パ技協誌 56(8) : 1150-1156
 14. 但木孝一,山路宗利,朝田知子,常川謙二 2003 ウェットエンドの最適化による抄紙マシンの操業性向上。紙パ技協誌 57 (9) : 1267-1276
 15. 谷口 昌、但木孝一、山路宗利、黒瀬茂、常川謙二 2004 ウェットエンドの最適化による抄紙マシンの操業性向上-その2。紙パ技協誌 58(8) :
 16. 小菅雅徳、森尻哲央、藤井基治、小川正富 2004 板紙系におけるピッチ低減方法。紙パ技協誌 58 (4) : 468-477。
 17. アントンエッサー、小林千益、日向敏 2005 ポリビニルアミンの新知見—ポリビニルアミンをベースにした定著剤。紙パ技協誌 59 (8) : 1174-1180
 18. 島本勝浩 2005 PAM 系紙力劑の技術動向。紙パルプ技術タイムス 38(7) : 17-23。
 19. 瀬崎崇生、吉本康秀 2006 板紙抄造系における硫酸バンドを削減したトータルウェットエンドシステム紙パ技協誌 60(8)1143~1151
 20. 境健自、古塩弘行、小野元輔 2006 有機高分子凝集劑の樹脂(粘著物)低減効果について-微粒樹脂(粘著物)の不活性化による抄紙系統内の安定化。
 21. 平成 18 年度紙パルプ技術協会年次大会講演要旨集 Pp.165-174.2006.1011-13 福岡
 22. 鈴木洋 2011 PAM 系乾燥紙力劑の技術動向。紙パルプ技術タイムス 54 (7) :17-24。
 23. 村田奈穂、境健自、古塩弘行、三井翔平、吉岡井美 2012 高機能な複合型カチオンポリマーの製紙用藥劑への展開。紙パ技協誌 66 (5) : 471-476。
 24. 茨木英夫、2013 兩性ポリアクリルアミドの構造制御と紙力性能。紙パ技協誌、67(5) : 538-543
 25. 外城稔雄 2013 板紙抄造における DCS 對策。紙パ技協誌 67 (10) : 1118-1122
 26. 美邊翔 2013 高電気伝導度の抄紙系で適応可能な製紙用藥品。荒川ニュース /No.363 <http://www.arakawachem.co.jp/jp/technology/document/201310.pdf>
 27. 日高勝彦 2014 スライムコントロール剤の変遷と最新技術のご紹介。紙パ技協誌 68(10) : 1117-1123
 28. Belouadi C., Blum R., Esser A. 2000 A Novel Approach To Avoiding White Pitch Deposition. Pulp And Paper Canada 101 (9) : 58-61.
 29. Ben, Y., Dorris, G., Hill, G., and Allen, J. (2003). "Contaminant removal from deinking process water, Part I: Mill benchmarking," Pulp Pap. Can. 104(1), 42-48.
 30. Holik H. 2006 Fixing Agents & Additives For Pitch And Deposit Control In "Handbook Of Paper And Board." H.Holik (Ed.) And Published By WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. Kga, Weinheim Pp. 130-131& Pp. 132-134.
 31. Hubbe M. A., A. Sundberg, P. Mocchiutti, Y. Ni, R. Pelton 2012 Dissolved and colloidal substances (DCS) and the charge demand of papermaking process waters and suspensions: a review. BioResources 7(4) : 6109-6193.
 32. Miao Q., L. Huang, L. Chen 2013 Advances in the Control of Dissolved and Colloidal substances Present in Papermaking Processes: A Brief Review. BioResources

- 8(1), 1431-1455 1431
33. Liang J., He Y., J. Zhu, W. Du 2011 Accumulation of dissolved and colloidal substances in water recycled during papermaking. *Chemical Engineering Journal* 168: 604 – 609.
34. Xiao Z., D. W. Stebbing, J. N. Saddler, R. P. Beatson, K. Kruus. 2000 Enzyme treatments of the dissolved and colloidal substances present in mill white water and the effects on the resulting paper properties. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 20,(3): 321-335.
35. Kamijo Y., H. Ono, T. Miyanishi. 1998 Adsorption of anionic dissolved and colloidal substances on the calcium carbonate. *Japan TAPPI Journal*. 52 (7): 959-967.
36. Lars W., O. Lars. 1991 The action of cationic polyelectrolytes used for the fixation of dissolved and colloidal substances. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 6(3): 127-135.
37. Rojas O.J., R. D. Neuman 1999 Adsorption of polysaccharide wet-end additives in papermaking systems.. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 155: 419 – 432.
38. Sun H., Y. He; F. Fang; G. Zhou;; Z. Chen ; Y. Bao, H. Ge.; H. Shi. 2015 Study on the effects of microorganism on the DCS in the recycled water from regenerated papermaking. *Journal of Zhejiang University (Science Edition) Issue* (5) : 546-549,558.
39. Springer A. M., J. P. Dullforce, T. H. Wegner. 1985 The effects of closed white water system contaminants on strength properties of paper produced from secondary fiber. *Tappi Journal*. 68, (4): 78-82.
40. Sithole B. B. and L. Allen. Quantitative analysis of synthetic polymers in pulp and paper mill pitch deposits by pyrolysis gas chromatograph. *J. Pulp Paper Sci.* 20(6):2045-2068.

*蘇裕昌 國立中興大學森林系教授

*Dr. Yu -Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.