

Master Thesis

Zusammenhang zwischen Ladungsmessung und Festigkeiten in der Herstellung von Wellpappe - Rohpapier

Vorgelegt von

Karin Hofer

In Zusammenarbeit mit

SMURFIT KAPPA NETTINGSDORFER

Begutachter:

Univ. – Prof. Dipl. – Ing. Dr. techn. Wolfgang Bauer

Betreuer:

DI (FH) Andreas Zeitlinger

Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik

Technische Universität Graz

Kopernikugasse 24/II

8010 Graz

Graz, im August 2011

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Danksagung

Ich möchte diese Gelegenheit hier nutzen, um mich bei einigen Personen zu bedanken, die mich im Laufe meiner Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Bedanken möchte ich mich bei Smurfit Kappa Nettingsdorfer für die gute Zusammenarbeit. Hier vor allem bei meinem Hauptbetreuer DI (FH) Andreas Zeitlinger.

Weiters möchte ich mich für die Unterstützungen bei meinen Ideen zwecks Laborversuchen beim Laborleiter Ronald Müller bedanken. Bei der praktischen Umsetzung im Labor sind mir die Laboranten, Thomas Brosch, Hermann Scheinecker, Thomas Tonzzer und Wolfgang Ketterer immer tatkräftig zur Seite gestanden – danke auch dafür.

Danke aber auch an alle, die ich hier nicht namentlich nenne, die mir bei den Probenahmen geholfen haben und die sich immer mit großem Interesse nach den Ergebnissen meiner Arbeit erkundigt haben.

Dank gilt auch meinem Betreuer seitens der TU Graz, Univ. – Prof. Dipl. – Ing. Dr. techn. Wolfgang Bauer, der immer ein offenes Ohr für meine Ideen hatte und mir von Graz aus mit gutem Rat zur Seite stand.

Kurzfassung

Diese Master Thesis wurde in Zusammenarbeit mit Smurfit Kappa Nettingsdorfer durchgeführt. Die Aufgabenstellung war einen Zusammenhang zwischen Faser- und Störstoffladung und Festigkeiten des fertigen Papiers herzustellen, um die Festigkeiten in Zukunft nachhaltig zu erhöhen. Nachdem vor allem nach den Testliner – Produktionen Festigkeitsprobleme auftraten, kam die Idee auf, in der Untersuchung der Wasserkreisläufe hinsichtlich Ladungen den Ursprung dieser Probleme zu finden.

In dieser Arbeit wurden zuerst Systemaufnahmen durchgeführt. Über den gesamten Produktionsprozess (Altpapier, Zellstoff, PM - Kreisläufe) wurden Proben genommen und hinsichtlich Ladungen analysiert. Diese ergaben eine gute Wirksamkeit der verwendeten Fixiermittel.

Auffällig waren aber die hohen und vor allem auch stark schwankenden Feinstoffgehalte der Siebwässer und die sehr unterschiedlichen Retentionswerte. Dies ist einerseits die Ursache für die Festigkeitsprobleme nach der Testliner – Produktion, weil sich das Wassersystem, auf Grund der hohen Feinstoffbeladung des Altpapiers, mit Feinstoffen anreichert und somit die Chemikalienwirksamkeit stark vermindert. Andererseits verarmt das System an Hemizellulosen aus der Zellstoffproduktion, die als natürlicher „Kleber“ fungieren, weil hauptsächlich Altpapier eingesetzt wird.

Weiters wurde festgestellt, dass hohe Feinstoffbeladungen des Rückwassers die Wirksamkeit der kationischen Stärke herabsetzen und sich diese auf den Feinstoffen im Siebwasser wiederfindet.

Es wurden zahlreiche Laborversuche durchgeführt, um diese Annahme zu bestätigen. Interessant ist auch, dass die Versuche rund um die Auswirkungen höherer Feinstoffgehalte im Papier teils sehr große Festigkeitssteigerungen (im Durchschnitt ca. 10% SCT und ca. 5% Berstwiderstand) ergaben.

Da die PM 6 zur Gänze ohne Retentionsmittel gefahren wird und dies als eine Hauptursache für die stark schwankenden Wasserqualitäten angenommen wird, sollte in Zukunft Retentionsmittel vor allem bei niedrigen Kraftliner - Grammaturen und Testliner – Produktion eingesetzt werden. Dies hält den Wasserkreislauf sauber, fördert dadurch die Chemikalienwirksamkeit und steigert allein auf Grund der Tatsache, dass mehr Feinstoffe im Papier ausgetragen werden die Festigkeiten des Endproduktes.

Abstract

This thesis was supported by Smurfit Kappa Nettingsdorfer. The task was to find a correlation between the charge of fibers, anionic trash and paper strength properties to improve SCT and burst values. The idea was to analyze the water circuits focused on charge to find possible reasons for strength problems after Testliner production.

The practical work started with a system analysis. Charge measurement of samples from the whole production process (recycled paper, sulfate pulp production and paper machine circuits) was carried out. The result showed that the used anionic trash catchers basically fulfilled their task.

Interesting, however, was the high and significantly varying fines content of the white water during the production of different paper grades. On the one hand this might be one reason for the strength problems after Testliner production because - due to the high secondary fiber content in Testliner grades - the fines content of the white water increased since fines were not retained in the fiber mat. As a result, this also limits the effectiveness of the applied wet-end chemicals. On the other hand hemicellulose content decreases during Testliner production. Hemicelluloses are a natural "glue" and this function is missed during Testliner production because of the high secondary fiber content.

Furthermore tests pointed out that those high fine contents of white water limit the effectiveness of cationic starch to improve paper strength properties.

Many laboratory tests to analyze the effect of fines content on paper strength were carried out. Significant improvement of SCT (around 10% in average) and burst value (around 5% in average) upon successful retention of fines were observed.

No retention system is presently in use on paper machine 6 in Nettingsdorf. Therefore implementation of a retention system is recommended, especially for low Kraftliner grammages and Testliner paper grades. Higher first pass retention values should lead to cleaner water circuits and higher effectiveness of wet-end chemicals and result in improved paper strength properties due to a higher fines content in the produced paper.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Literaturteil.....	3
2.1	Theoretischer Hintergrund	3
2.1.1	Ladung	3
2.1.2	Zeta – Potential	5
2.1.3	Cationic Demand	6
2.1.4	Anionic trash.....	7
2.2	Ladungsmessung	8
2.2.1	Zeta – Potential	8
2.2.2	Ladungsmessung des anionic trash.....	10
2.3	Erstellen einer Ladungsbilanz	11
2.4	Einflüsse auf den Ladungshaushalt	12
2.4.1	Faserrohstoffe	12
2.4.2	Additive	13
2.5	Zusammenhang zwischen Ladung und Festigkeit – Beispiele aus der Literatur	21
2.5.1	Kationische Massenstärke und Festigkeit	21
2.5.2	Retention und Festigkeit	23
2.5.3	Fixiermittel und Festigkeit.....	23
2.6	Zusammenfassung Literaturteil und Strategie zur Durchführung der Ladungsanalysen	25
3	Material und Methoden.....	29
3.1	Beschreibung der Versuche und Bedingungen	29
3.1.1	Übersicht des Produktionsprozesses und der verwendeten Chemikalien	29
3.1.2	Prozesssteuerung	31
3.1.3	Übersicht der Messgeräte	32
3.1.4	Probenahmestellen	37
3.1.5	Festigkeiten	38
3.1.6	Ergänzende Messparameter	40
3.1.7	Stärkenachweis	42
4	Ergebnisse	44

4.1	Darstellung der Ergebnisse	44
4.1.1	Ladungsbilanz PM 6: Vergleich Kraftliner – Deckenpapier	45
4.1.2	Ladung und Festigkeit unterschiedlicher Sorten.....	52
4.1.3	Zusammenhang zwischen Retention (Feinstoffgehalt der Siebwässer), Ladung und Festigkeit	55
4.1.4	Laborversuch: Unterschiedliche Feinstoffgehälter und die Auswirkungen auf das Ladungssystem bzw. auf die Trockenfestigkeit des Papiers.....	58
4.1.5	Laborversuch: Chemikalienwirksamkeit – kationische Massenstärke und die Auswirkungen auf Ladung und Festigkeit	69
4.1.6	Laborversuch: Stärkebestimmung mit Iod – Unterschiede zwischen Altpapier und Zellstoff.....	84
4.1.7	Laborversuch: Laugenverdünnung.....	89
4.2	Diskussion der Ergebnisse	97
5	Schlussfolgerungen	103
6	Ausblick	104

1 Einleitung

Diese Master Thesis beschäftigt sich mit dem Zusammenhang von Ladungen und Festigkeiten an der PM6 bei Smurfit Kappa Nettingsdorfer.

Smurfit Kappa Nettingsdorfer produziert jährlich circa 420.000 Tonnen Wellpappe - Rohpapier. Die beiden Hauptprodukte sind Kraftliner braun (115 – 300 g/m²) und Deckenpapier (120 – 170 g/m²). Circa 25.000 Tonnen sind Deckenpapier (Testliner).

Den Produktionsengpass stellt die Zellstofferzeugung dar. Abhilfe geschafft wird mit vermehrter Zugabe von Sekundärfasern (Altpapier). Die Zugabemenge von Altpapier ist auf Grund der Festigkeit limitiert. Wird zu viel Altpapier dosiert, können die gewünschten Festigkeiten nicht erreicht werden.

Die Motivation für die Arbeit war, dass beim Sortenwechsel von Deckenpapier zu Kraftliner immer wieder Probleme festgestellt wurden die vorgegebenen Festigkeiten zu erreichen. Bisher wurde mit der Reduktion der Altpapiermenge Abhilfe geschaffen. Es handelt sich um einen zeitlichen Rahmen von circa 40 Stunden nach dem Sortenwechsel, in dem diese Festigkeitsprobleme auftreten. Die Aufgabe war, gerade diesen Zeitraum genauer zu untersuchen und festzustellen, ob die veränderten Ladungszustände ein Grund für die Festigkeitsprobleme sind.

Der Produktionsprozess wird mit Hilfe von einer Software namens Braincube analysiert. Damit werden aus bereits vergangenen Maschinenlaufdaten ideale Betriebszustände herausgefunden, um eine gewünschte (optimale) Qualität zu erreichen. Versucht man aber diese Einstellungen auf der Maschine zu realisieren, wird nicht immer dieselbe Qualität, wie in der Vergangenheit, erreicht. Dies ließ die Vermutung aufkommen, dass Parameter nicht berücksichtigt werden, die einen erheblichen Einfluss auf den Produktionsprozess haben. Daher sollten die Ladungen im gesamten System untersucht werden, um diese als mögliche Einflussparameter zu identifizieren beziehungsweise deren Einfluss auszuschließen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Ladungszustände im System in Hinblick auf die Festigkeiten des Endproduktes zu charakterisieren. Genauer formuliert - entweder einen Einfluss der Ladungen auf die Festigkeitseigenschaften des Wellpappe – Rohpapiers nachzuweisen

und zu einer weiteren Beschäftigung mit diesem Thema anzuregen, oder einen Einfluss der Ladungen auszuschließen.

Im Rahmen dieser Master Thesis wurde zuerst Literaturrecherche durchgeführt, um Informationen über die Ladungsmessung allgemein, über Schwierigkeiten dabei und über den Einfluss der Ladung auf die Trockenfestigkeiten von Papier zu sammeln. Im Vorhinein wurden Thesen aufgestellt, um mögliche Gründe für Festigkeitsprobleme bzw. unerwünschte Änderungen im Ladungshaushalt zu finden. Dies diente als Grundlage für den praktischen Teil dieser Master Thesis und erleichterte die Forschungsarbeit. Im praktischen Teil am Standort in Nettingsdorf wurden zuerst die Messgeräte der Firma BTG, Zeta – Potential und Particle Charge Detektor (PCD), in Betrieb genommen und die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleistet. In Folge wurden Systemanalysen bei Produktion unterschiedlicher Sorten durchgeführt, um ein Gefühl für den Ladungshaushalt zu bekommen. Die Deckenpapierproduktion und die Rückumstellung auf Kraftliner, wurden vermehrt mit Messungen begleitet. Auf Grund der Erkenntnisse aus diesen Messdaten wurden Versuche in Richtung Feinstoffgehalt und dessen Einfluss auf die Festigkeit durchgeführt, sowie auch die Wirksamkeit der kationischen Stärke zur Steigerung der Trockenfestigkeit in Abhängigkeit vom Feinstoffgehalt von Papier untersucht.

2 Literaturteil

2.1 Theoretischer Hintergrund

2.1.1 Ladung

Ladungen spielen im Papierherstellungsprozess eine wichtige Rolle. Die Verwendung unterschiedlicher Rohstoffe und Hilfsmittel bringen unterschiedliche Ladungszustände mit sich. An dieser Stelle folgt eine kurze Beschreibung, was unter Ladung verstanden wird und wie sich diese Ladungszustände im Papierprozess verändern können.

- Ladungsphänomene

Jedes System strebt ein Gleichgewicht an – das wässrige System enthält Ionen, wobei Kationen und Anionen immer in gleicher Anzahl auftreten. In homogenen Systemen verteilen sich die Ladungen gleichmäßig im Raum, wo hingegen im inhomogenen System (Papierherstellungsprozess) die Ladungsneutralität nach außen hin auch gewährt ist, aber an den Berührungsflächen zweier Phasen sich eine durch Ladungsverschiebung hervorgerufene doppelte Schicht von Ladungsträgern bildet. Diese nennt sich *elektrische Doppelschicht*. Diese Doppelschicht ist an der einen Seite positiv und an der anderen Seite negativ geladen [1].

Die Faserstoffsuspension setzt sich aus einer festen und einer flüssigen Phase zusammen. In dieser Arbeit werden die Ladungen der festen Bestandteile, wie zum Beispiel Fasern, Füllstoffe, Feinstoffe etc. untersucht, da auf Grund der vorhandenen Messprinzipien nur eine Bestimmung der Ladungen der Feststoffe möglich ist. Dies ist aber ausreichend, da für die Bildung eines Faservlieses und die zugrunde liegenden Bindungsmechanismen die Ladungen der Feststoffe die entscheidende Rolle spielen. An den festen Partikeln lagert sich die gleiche Anzahl an entgegengesetzt geladenen Ionen an. Ein Teil dieser Ionen sind fest an der Oberfläche adsorbiert und bilden die so genannte *STERN – Schicht* (siehe Abbildung 1). Den anderen Teil der elektrischen Doppelschicht nennt man *diffuse Schicht* [1].

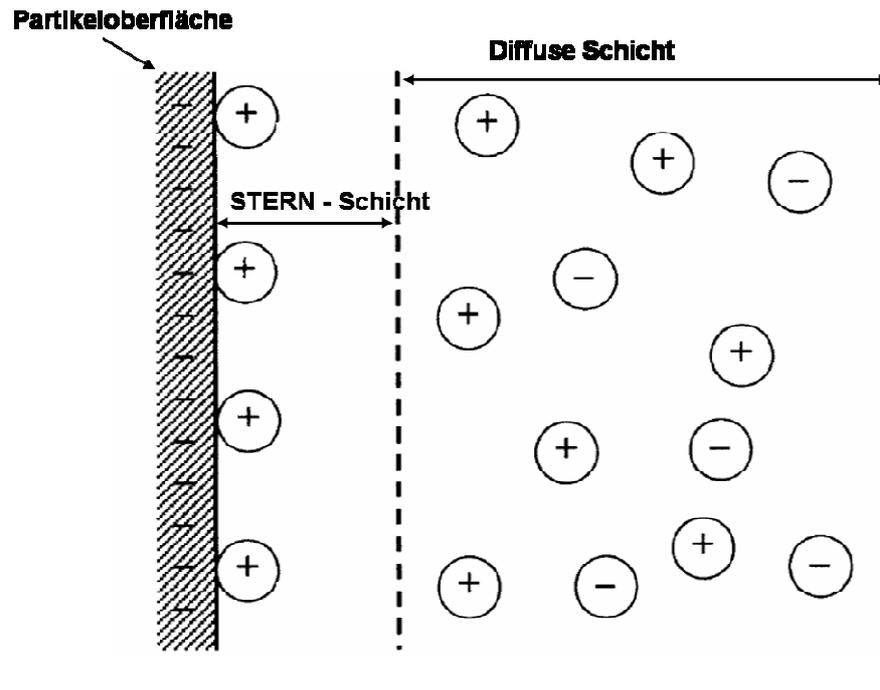


Abbildung 1: Elektrische Doppelschicht [2]

- Änderung der Ladungszustände im Papierherstellungsprozess

Für die Herstellung von Papier/Karton werden unterschiedliche Faserstoffe eingesetzt beziehungsweise diverse chemische Additive verwendet. Alle diese Einsatzstoffe bringen unterschiedliche Ladungen in das System ein. Viele Daten hinsichtlich einer optimalen Prozesssteuerung sind erforderlich. Da vermehrt extraktstoffreiche Systeme vorhanden sind (Holzstoff- und Altpapiersysteme) und das Bestreben nach geschlossenen Wasserkreisläufen wächst, wird es aber immer wichtiger die Effekte der dadurch höheren Störstoffbeladungen mit Hilfe der Ladungsmessung zu erfassen [1]. So werden einerseits der Ladungszustände der Einsatzstoffe erfasst und deren Veränderung im Prozess beobachtet (siehe Abbildung 2), aber andererseits auch die Prozesswässer untersucht, die den Ladungshaushalt auch entscheidend beeinflussen [3]. Der Druck seitens der Umweltbehörden fordert einen erhöhten Einsatz von Altpapier bzw. geschlossene Systeme. Diese Forderungen haben aber einen erheblichen Einfluss auf den Produktionsprozess und die Endqualität des Produktes [4].

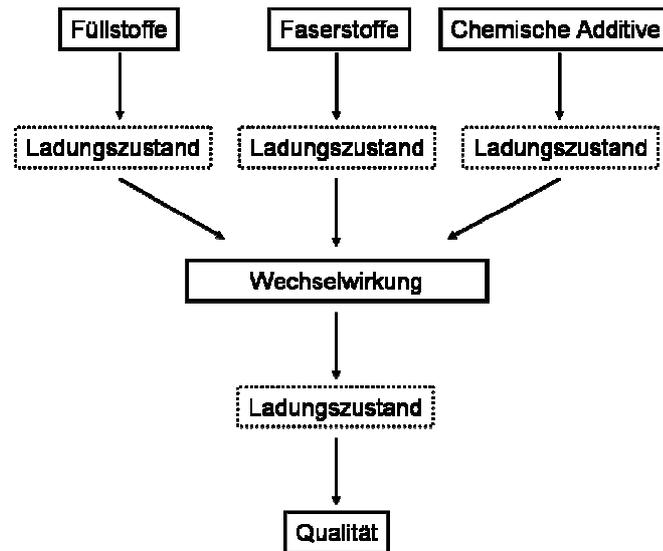


Abbildung 2: Änderung der Ladungszustände im Papierherstellungsprozess [1]

2.1.2 Zeta – Potential

Das Zeta – Potential (ζ) eines Partikels ist definiert als elektrisches Potential an der Abscherschicht eines bewegten Partikels in einer Suspension. Betrachtet man ein Partikel treten drei unterschiedliche Potentiale auf: das Oberflächenpotential (ϕ_o), das STERN – Potential (ϕ_δ) und das Zeta – Potential (ζ) [2]. Die Größe des Oberflächenpotentials kann messtechnisch nicht bestimmt werden. Unter STERN – Potential versteht man das hypothetische Potential an der äußeren Grenze der STERN – Schicht [1]. In Abbildung 3 sind die unterschiedlichen Schichten (STERN – Schicht, diffuse Schicht) schematisch dargestellt. Die dort als „Slipping plane“ bezeichnete Schicht ist die oben genannte Abscherschicht. Nur das Zeta – Potential ist messtechnisch erfassbar. Genaueres dazu folgt unter Punkt 2.2.1.

Im Zusammenhang mit Ladungen und Zeta – Potential ist ein weiterer Begriff von Bedeutung - der *isoelektrische Punkt*. Verändert man in einer Stoffsuspension zum Beispiel den pH – Wert, dann erhält man irgendwann ein Zeta – Potential, das den Wert Null hat. Dieser Punkt wird der isoelektrische Punkt genannt.

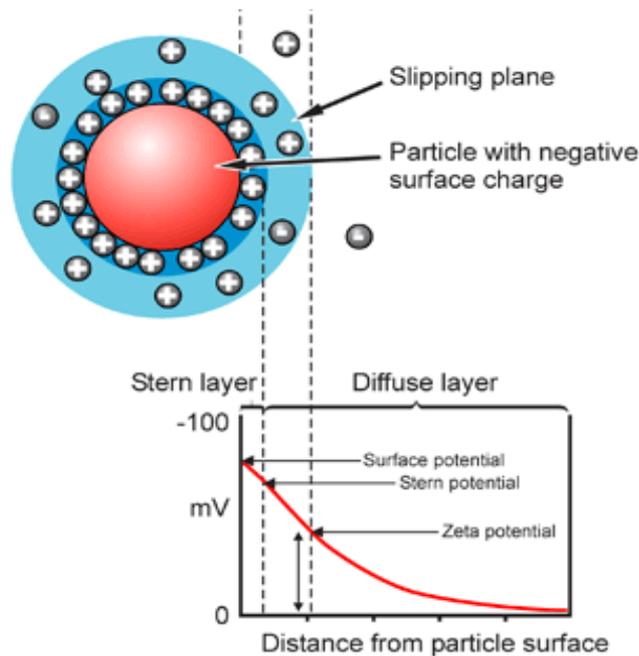


Abbildung 3: Die unterschiedlichen Potentiale [5]

2.1.3 Cationic Demand

„Cationic Demand“, oder wörtlich übersetzt der kationische Bedarf, ist ein Maß für die absolute Menge an verfügbaren negativen Ladungen. Der kationische Bedarf ($\mu\text{eq/g}$ oder $\mu\text{eq/l}$) drückt die Menge an kationischer Ladung aus, um eine elektrokinetische Ladung von Null zu erhalten bzw. alle negativen Ladungen zu neutralisieren. [10]

Man unterscheidet zwei unterschiedliche Formen von kationischem Bedarf:

- Kationischer Bedarf (Cationic Demand) auf den Fasern

Dies bezeichnet die absolute Menge an verfügbaren negativen Ladungen auf den Fasern. Der kationische Bedarf ergibt sich aus der Anzahl der dissoziierten Carboxylgruppen. Der kationische Bedarf kann durch Adsorption von kationischen Polymeren verringert werden. Die Reduktion des kationischen Bedarfs hängt von Ladungsdichte, Molekulgewicht, Form und Kontaktzeit des kationischen Polymers mit der Faser ab. Je höher die Ladungsdichte, umso größer ist die Verringerung des kationischen Bedarfs.

Der kationische Bedarf steigt mit steigendem pH – Wert an, weil mit steigendem pH – Wert immer mehr Carboxylgruppen dissoziieren. Wenn der kationische Bedarf nahe Null

kommt, dann verringert sich die Affinität weitere kationische Polymere zu adsorbieren [10].

- Kationischer Bedarf (Cationic Demand) in der wässrigen Phase

Hier spricht man vom kationischen Bedarf der kolloidalen und gelösten Stoffe. Hochmolekulare gelöste und kolloidale Stoffe haben die Fähigkeit polyelektrolytische Komplexe zu bilden. Das verringert die Adsorptionsfähigkeit der kationischen Polymere auf den Fasern. Auch wenn der Komplex adsorbiert wird, ist die Wirkung des kationischen Polymers weitgehend verloren. Wichtig ist es, die hochmolekularen Störstoffe zu retentieren, sodass sie den Wasserkreislauf verlassen und der CSB dadurch verringert werden kann [10].

2.1.4 Anionic trash

Unter „anionic trash“ (Störstoffe) versteht man anionisches kolloidales Material. Die Anwesenheit dieser Stoffe in der Suspension sorgt für einen weiteren kationischen Bedarf. Diese anionischen Störstoffe kommen aus der Kochung, aus dem Altpapier, oder auch aus dem Ausschuss. Der effektivste Weg den anionic trash – Gehalt zu verringern, kann mit niedermolekularen Polymeren als ATC (= Anionic Trash Catcher) geschehen [10]. Nun ist es wichtig, genau über den kationischen Bedarf der einzelnen Bestandteile, Fasern und „anionic trash“ (gelöste und kolloidale Stoffe), Bescheid zu wissen, um die Mechanismen der Blattbildung beim Einsatz unterschiedlicher chemischer Hilfsmittel zu verstehen und zu kontrollieren.

2.2 Ladungsmessung

2.2.1 Zeta – Potential

Ladungszustände werden indirekt über Potentialmessungen bestimmt. An dieser Stelle folgt eine kurze Auflistung der einzelnen Messmethoden zur Bestimmung des ζ – Potentials. Es wird hier detaillierter auf die Methode eingegangen, die für das Messgerät dieser Masterarbeit relevant ist.

Das ζ – Potential lässt sich über folgende elektrokinetische Effekte messen:

Tabelle 1: Charakterisierung der elektrokinetischen Erscheinungen [6]

Elektrokinetische Erscheinung	Ursache	Auswirkung
Elektrophorese	Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung	Mechanische Bewegung der Teilchen im Dispersionsmittel
Elektroosmose	Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung	Mechanische Bewegung des Dispersionsmittels in Bezug auf ein fixiertes Teilchen
Sedimentationspotential	Mechanische Bewegung der Teilchen im Dispersionsmittel unter der Wirkung der Schwerkraft oder der verstärkten Schwerkraft	Entstehung eines Potentialunterschiedes
Strömungspotential	Mechanische Bewegung des Dispersionsmittels in Bezug auf das Teilchen durch Anlegen einer Druckdifferenz	Entstehung eines Potentialunterschiedes

An dieser Stelle wird nun weiter auf die Bestimmung des Strömungspotentials eingegangen. Der zu messende Stoff bildet eine Faser – Pfropfen aus. Er stellt die stationäre Phase dar. Das Prozesswasser bildet auf Grund des Druckgefälles die mobile Phase aus. Die diffuse Doppelschicht wird von der Festkörperoberfläche abgeschert und es entsteht an beiden Enden des Faser - Pfropfens eine Potentialdifferenz, die man messtechnisch bestimmt (= Strömungspotential) [1].

Aus dem Strömungspotential kann mittels der HELMHOLTZ – SMOLUCHOWSKI – Gleichung das Zeta – Potential berechnet werden. Das Zeta – Potential wird in mV angegeben.

$$U = \frac{\zeta \cdot \Delta p \cdot \epsilon}{4\pi \cdot \eta \cdot \chi}$$

U ... Strömungspotential

ζ ... Zeta – Potential

Δp ... Druckdifferenz

ϵ ... Dielektrizitätskonstante

η ... Viskosität

χ ... elektrische Leitfähigkeit

2.2.2 Ladungsmessung des anionic trash

Das Messprinzip beruht, wie auch bei der Zeta – Potential – Messung, auf der Strömungspotential – Methode. Es bildet sich in einem Spalt zwischen Kolben und Zylinder eine starke Strömung aus, welche die Gegenionen der kolloidal gelösten Stoffe abschert. Es entsteht ein Strömungspotential. Wird das jeweilig entgegengesetzt geladene Polyelektrolyt zutitriert, bilden sich ladungsneutrale Polyelektrolyt – Komplexe (= Simplexe). Der Äquivalenzpunkt lässt sich dadurch erkennen, dass das Potential Null wird. Es wird der Verbrauch des Polyelektrolyten in ml angegeben beziehungsweise eine spezifische Ladungsmenge (meq/l, meq/g) errechnet [1].

Das dafür notwendige Messgerät wird PCD genannt. PCD steht für Particle Charge Detector, das heißt hier wird die Ladung der Partikel (=Feinstoffe und kolloidal gelöste Stoffe) bestimmt.

Zeta – Potential – Messung und PCD – Messung haben die elektrische Doppelschicht als theoretische Grundlage. Die Messwerte charakterisieren aber Unterschiedliches. Während sich die Zeta – Potential – Messung mit den elektrischen Kräften bei der Wechselwirkung an der Phasengrenzfläche beschäftigt, liefert die PCD – Messung eine Aussage über die Menge an titrierbaren Ladungen. Die PCD – Messung ist konzentrationsabhängig [1].

2.3 Erstellen einer Ladungsbilanz

Die Erstellung einer Ladungsbilanz gibt einen Überblick über die Ladungsverhältnisse rund um die Papierproduktion. Beginnend bei den Einsatzstoffen, über die Stoffaufbereitung, bis hin zur Papiermaschine werden die Ladungen mit Hilfe des Zeta – Potentials und des „Cationic Demands“ erfasst und dargestellt [16]. Bei den Messergebnissen handelt es sich um Momentaufnahmen des Prozesses. Aus diesen Messergebnissen können die Einflüsse unterschiedlicher Chemikalien herausgelesen werden [7].

An dieser Stelle (in Abbildung 4) soll nun beispielhaft eine Ladungsbilanz dargestellt werden. Es handelt sich hier um ein System von gestrichenem Ausschuss und Zellstoff als Rohstoffe. Die beiden Ladungsmessungen werden mit Hilfe einer schwarzen Linie, im Falle des Zeta – Potentials, und einer roten Linie, im Falle der PCD – Messung, in Abbildung 4 dargestellt. Der gestrichene Ausschuss wird mit einem Fixiermittel vermengt und man kann in der Ladungsbilanz in Abbildung 4 genau feststellen welche Auswirkungen dies auf die Ladung der Faser und den „anionic trash“ hat. Die PCD – Messung zeigt vor der Zumengung des Fixiermittels den Wert -2,86ml und dieser Wert verringert sich auf Grund der Fixiermitteldosierung auf -0,28ml. Das negative Vorzeichen dieser Mengenangabe steht für die Verwendung eines positiv geladenen Polyelektrolyten bzw. für das Vorliegen eines negativen Systems.

Beide Einsatzstoffe kommen in die Mischbütte und danach werden Füllstoff und kationische Massenstärke zugesetzt. Die PCD- und Zeta – Potential – Werte ergeben sich aus dem Mischungsverhältnis von gestrichenem Ausschuss und Zellstoff. Kationische Massenstärke wird zur Festigkeitssteigerung eingesetzt und soll hier direkt auf die Fasern aufziehen. Das Zeta – Potential vor und nach Dosierung der kationischen Massenstärke zeigt den Effekt dieser Wet – End Chemikalie deutlich. Das Zeta – Potential verringert sich von -14,2mV auf -13,0mV. Die Stärke belädt die Faser. Der PCD – Wert bleibt in diesem Schritt nahezu konstant. Das sollte idealerweise auch so sein, denn die kationische Stärke sollte mit den anionischen Störstoffen keine Wechselwirkung zeigen. Im nächsten Schritt in Abbildung 4 folgt die Maschinenbütte und vor dem Stoffauflauf wird ein Retentionsmittel dosiert. Die Retentionsmitteldosierung hat natürlich auch einen Einfluss auf den Ladungshaushalt. Das Retentionsmittel zieht auf die Faser auf, was hier an der

Veränderung im Zeta – Potential sichtbar ist. Das Zeta – Potential vor der Retentionsmitteldosierung in Abbildung 4 beträgt -13,4mV und verringert sich auf -12,6mV. Der Störstoffgehalt wurde mit Fixiermittel schon früh im Prozess auf ein niedriges Niveau gebracht, so gibt es auch hier keine (geringe) Wechselwirkungen zwischen Retentionsmittel und Störstoffen.

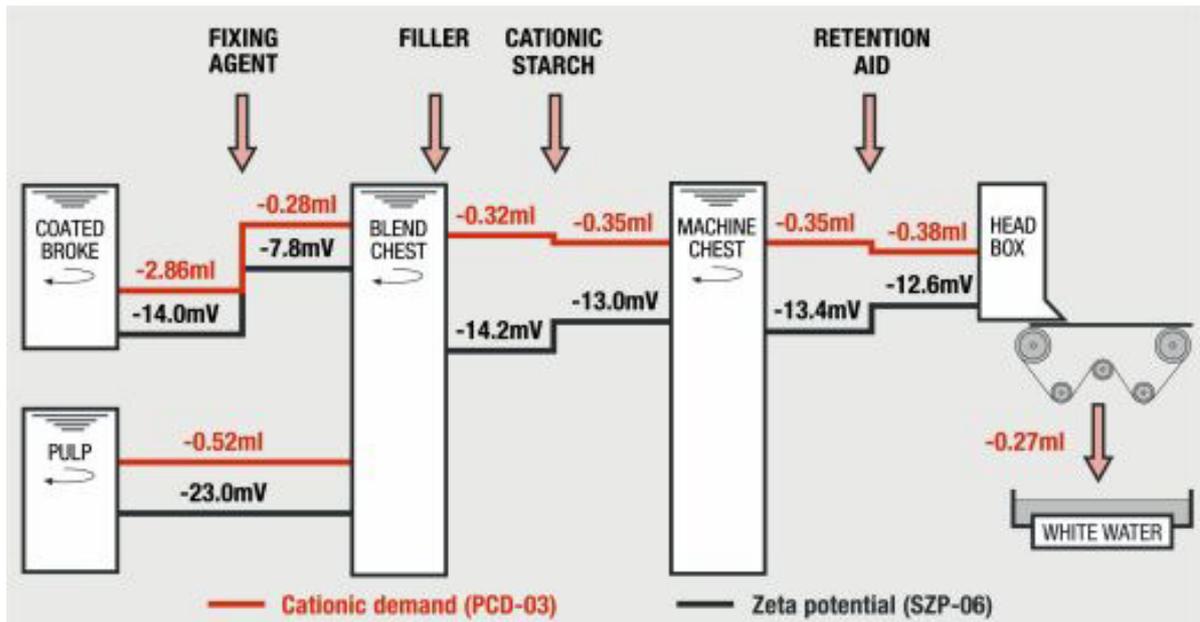


Abbildung 4: Ladungsbilanz [7]

2.4 Einflüsse auf den Ladungshaushalt

2.4.1 Faserrohstoffe

Prinzipiell wird bei dem Einsatz von Faserstoffen zwischen Primär- und Sekundärfasern unterschieden.

- Primärfasern: Faserstoffe aus der Zellstoffkochung (Sulfatkochung bei Smurfit Kappa Nettingsdorfer)
- Sekundärfasern: Altpapierfaserstoffe. Hier werden auch ligninhältige Fasern, Feinstoffe und Füllstoffe ins System gebracht.

In den letzten Jahren hat sich die Papierindustrie immer mehr in Richtung vermehrten Einsatz von Sekundärfasern bzw. zunehmende Wasserkreislaufschließung entwickelt. Dadurch ergeben sich einige Probleme, wie zum Beispiel die Anreicherung von Fein- und Störstoffen im gesamten System [8].

Laut E. Bobu et al. [3] bekommt auch, auf Grund des steigenden Altpapiereinsatzes und der zunehmenden Kreislaufschließung, die Kontrolle und gezielte Beeinflussung der Menge an kolloidal gelösten Stoffen eine immer größere Bedeutung.

2.4.2 Additive

Es werden hier nur Additive näher beleuchtet, die auch in Nettingsdorf eingesetzt werden. Der Schwerpunkt liegt hier auf der Wirkungsweise des Alauns und der kationischen Massenstärke. Die ASA – Leimung wird an dieser Stelle nicht genauer behandelt, da dies in den praktischen Versuchen auch nicht genauer untersucht wurde.

2.4.2.1 Alaun als Störstoffbekämpfungsmittel

Alaun, oder chemisch gesagt Aluminiumsulfat bzw. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gehört zur Gruppe der Störstoffbekämpfungsmittel oder Fixiermittel.

- Funktion eines Fixiermittels

Prinzipiell muss man hier zwei grundsätzliche Funktionen unterscheiden:

Einerseits werden Fixiermittel eingesetzt, um die anionischen Störstoffe auf der Faser zu fixieren, die Agglomerationen und die ungewünschten Ablagerungen auf der Maschine zu vermeiden. Keine Aussage kann jedoch über die Qualität der Fixierung auf der Faser gegeben werden [17]. Ob Störstoffe gut neutralisiert werden oder nicht, sieht man in der PCD – Messung. So zeigt zum Beispiel Abbildung 5 den Unterschied zwischen einem nicht neutralisiertem Störstoff (Abbildung 5 links) und einem gut neutralisiertem Störstoff (rechts). Der Störstoffbekämpfer neutralisiert die negative Ladung des Störstoffes, sodass er nach außen hin als ungeladen gilt. Dies sieht man auch in den PCD – Werten, die hier als CD (= cationic demand) in ml angegeben werden. Beim nicht neutralisierten Störstoff beträgt dieser – 3,0 ml und beim gut neutralisierten beträgt dieser nur – 1,0 ml [17].

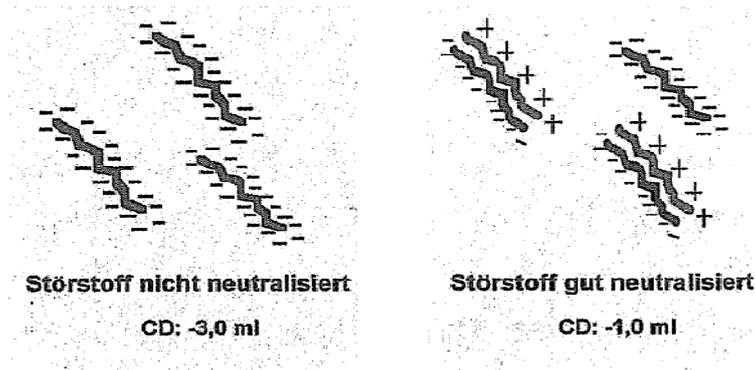


Abbildung 5: Störstoffneutralisierung [17]

Nun ist nicht nur entscheidend, ob die Störstoffe gut neutralisiert werden, sondern es ist vor allem interessant ob diese auch auf dem Faserstoff fixiert werden. Vergleicht man beide Bilder in Abbildung 6 sieht man, dass sich trotz unterschiedlichem Fixierungsgrad, der CD – Wert nicht ändert, sprich eine gute oder schlechte Fixierung kann allein mit Hilfe der PCD – Messung nicht charakterisiert werden [17].

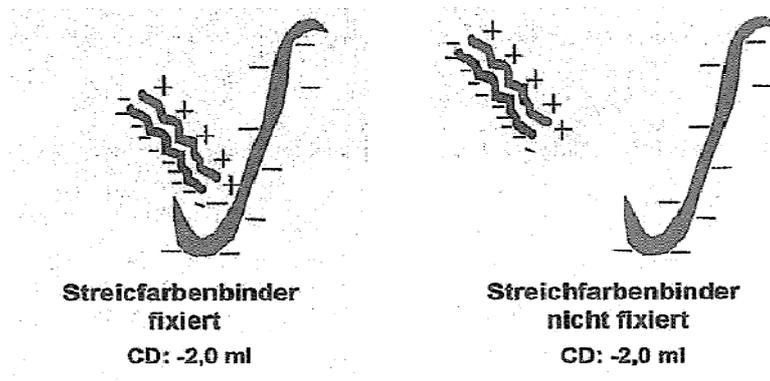


Abbildung 6: Störstofffixierung [17]

Dazu ist es sehr sinnvoll parallel zum „cationic demand“ auch noch die Ladung der Faser zu messen. Die Ladung der Faser (Zeta – Potential) tätigt nämlich eine Aussage über den Fixierungsgrad des Störstoffes auf der Faser.

Der optimale Fall wäre, wie in Abbildung 6 (linkes Bild) dargestellt. Hier werden die Störstoffe neutralisiert und gleichzeitig an der Faser fixiert. Abbildung 7 zeigt den Fall, dass zu viel bzw. zu wenig Fixiermittel dosiert wird. In Abbildung 7 (links) wird zu wenig dosiert und nicht alle Störstoffe können neutralisiert werden. Hier beträgt das Zeta – Potential -25mV und die Faser bleibt unberührt. Im rechten Bild wird Fixiermittel

überdosiert und das Zeta – Potential verringert sich auf -10mV, weil das Fixiermittel die anionischen Störstoffe bereits neutralisiert hat und dieses auf die Faser aufzieht. Dies passiert, wenn die Fixiermitteldosierung schlecht geregelt ist [17].

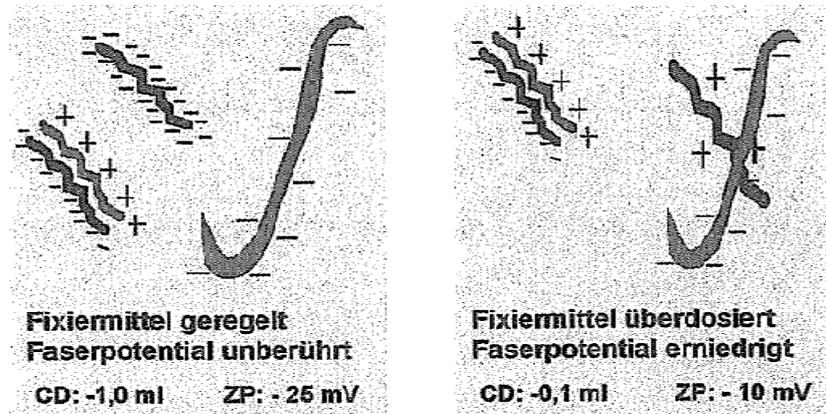


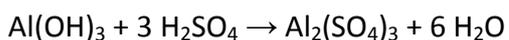
Abbildung 7: Fixiermittelüberdosierung [17]

Andererseits hat ein Fixiermittel einen großen Einfluss auf den gesamten Ladungshaushalt und auch auf die Funktionalität anderer Hilfsstoffe, wie z.B. kationischer Stärke. Liegt eine Überdosierung des Fixiermittels vor, wie in Abbildung 7 gezeigt, schränkt das die Wirksamkeit von Hilfsstoffen, wie kationischer Stärke, natürlich extrem ein, da diese nicht mehr so aktiv auf die Faser aufziehen können.

- Aluminiumsulfat (Alaun) als Fixiermittel

Alaun ist nun ein Fixiermittel, welches an der PM 6 bei Smurfit Kappa Nettingsdorfer in großen Mengen zur Störstoffbekämpfung eingesetzt wird. Deshalb wird die Struktur und die Wirkungsweise näher erklärt.

Alaun bzw. Aluminiumsulfat gewinnt man indem reines (eisenfreies) Aluminiumhydroxid in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst wird [9].



Alaun wird auch oft als „Aspirin“ des Papiermachers bezeichnet. 50% der Aluminiumsulfat – Produktion wird von der Papierindustrie verbraucht. Aluminiumsulfat, das zwischen 17 und 18% Al_2O_3 enthält, wird als Alaun bezeichnet. Aluminiumsulfat erfüllt unterschiedliche Funktionen:

- Flockungsmittel in der Abwasserbehandlung

- Klarwasserreinigung
- pH – Kontrolle
- Fixierung bei Harzleimung
- Fixierung von Nassfestmitteln
- Komponente in Retentionssystemen
- Hilfsstoff für künstliche Pigmentherstellung

Alaun ist abhängig vom pH-Wert, das heißt es treten bei unterschiedlichen pH – Werten verschiedene Formen auf:

- Al^{3+}
- AlOH^{2+}
- $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$
- $\text{Al}(\text{OH})_3$
- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

Diese Formen sieht man auch in Abbildung 8 dargestellt. Es handelt sich hier allerdings um eine 0,5 mM Aluminiumchloridlösung.

In wässriger Lösung dissoziiert Aluminiumsulfat in Al^{3+} und SO_4^{2-} . Dies passiert aber nur bei pH – Werten kleiner 4. Es bilden sich Aluminiumhydroxid – Niederschläge bei pH – Werten zwischen 5 und 9 (siehe Abbildung 8). Die meisten PM – Systeme wurden bei Verwendung von Harzleim in einem pH – Bereich von 4 bis 5,5 gehalten, weil in diesem Bereich die stärksten kationisch geladenen Aluminiumionen vorkommen [10]. Heute werden die meisten PM – Systeme im neutralen Bereich betrieben, weil der vermehrte Einsatz von CaCO_3 dies fordert, um eine Auflösung dieses Zusatzstoffes zu verhindern.

FRACTION ALUMINUM

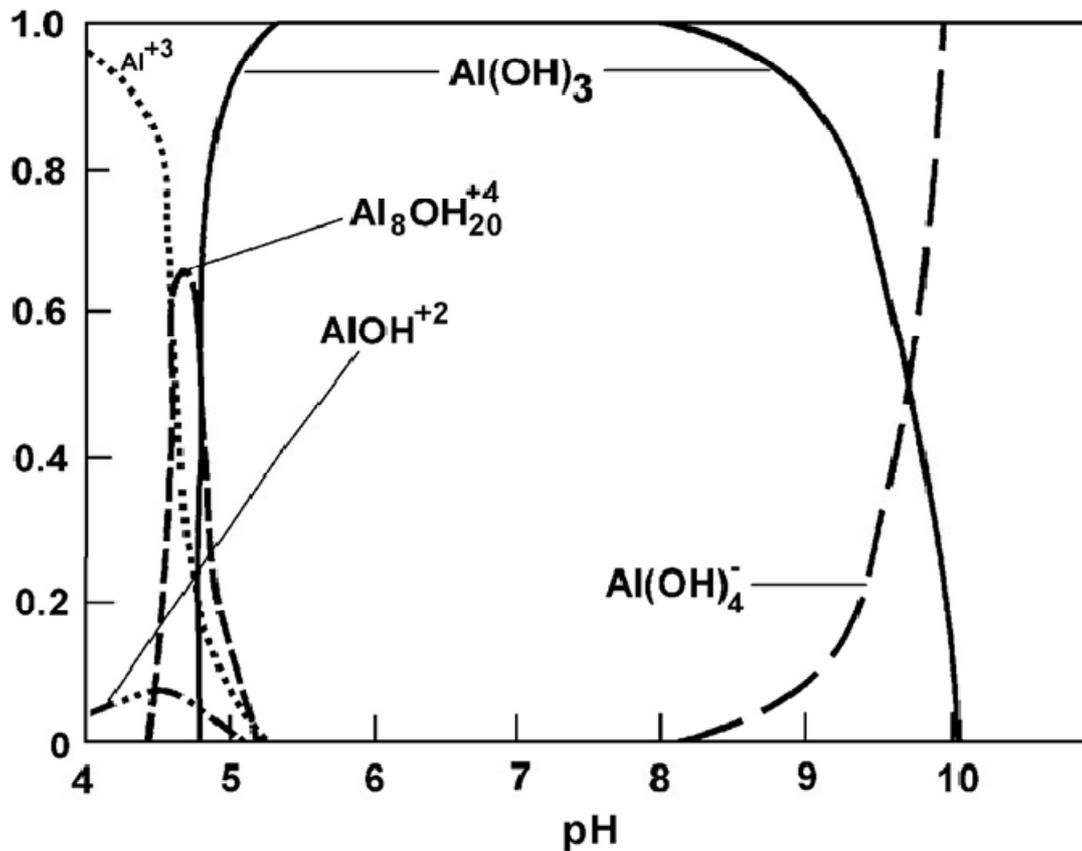


Abbildung 8: pH – Abhängigkeit der Aluminiumchloridlösung [10]

2.4.2.2 Kationische Stärke als Trockenverfestigungsmittel

Trotz Cellulose als Basismaterial in der Papierherstellung wird zunehmend Stärke bzw. modifizierte Stärke, sowohl in der Masseleimung als auch in der Oberflächenleimung, eingesetzt. Bei der Masseleimung wird das Stärkeprodukt der Faserstoffsuspension vor der Blattbildung zugesetzt und somit ist wichtig, dass die Stärke ein hohes Faserbindungsvermögen hat [11].

Es eignen sich verkleisterte native oder modifizierte Stärken und das Ladungspotential dieser ist genau dem Potential der Cellulose entgegengesetzt. Die Papierfestigkeit wird durch den Zusatz von kationischer Stärke verbessert. Weiters wird auch noch das Retentionsvermögen des Papiers für Pigmente und Füllstoffe erhöht [11].

- Aufbau und Struktur

Stärke baut sich aus Glucose – Einheiten ($C_6H_{12}O_6$) auf, die über α -1,4 - bzw. α -1,6 – glucosidische Bindungen vernetzt sind. Zur Struktur der Stärke ist zu sagen, dass sie sich aus zwei verschiedenen chemischen Molekülen zusammensetzt: Lineare Amylose (20 – 30%) (siehe Abbildung 9) und verzweigtmolekulares Amylopektin (70 – 80%) (siehe Abbildung 10) [12].

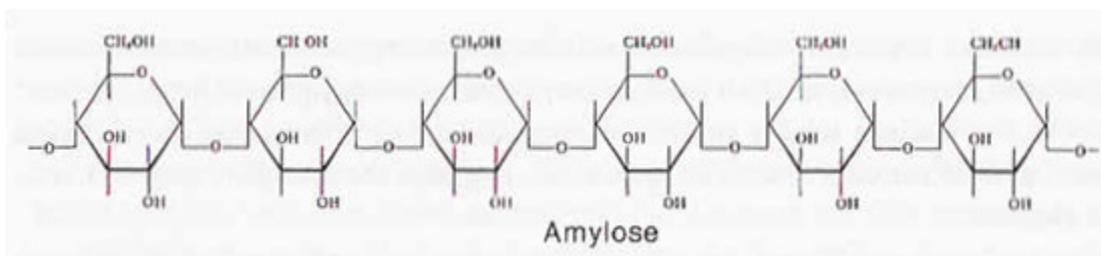


Abbildung 9: Struktur der Amylose [12]

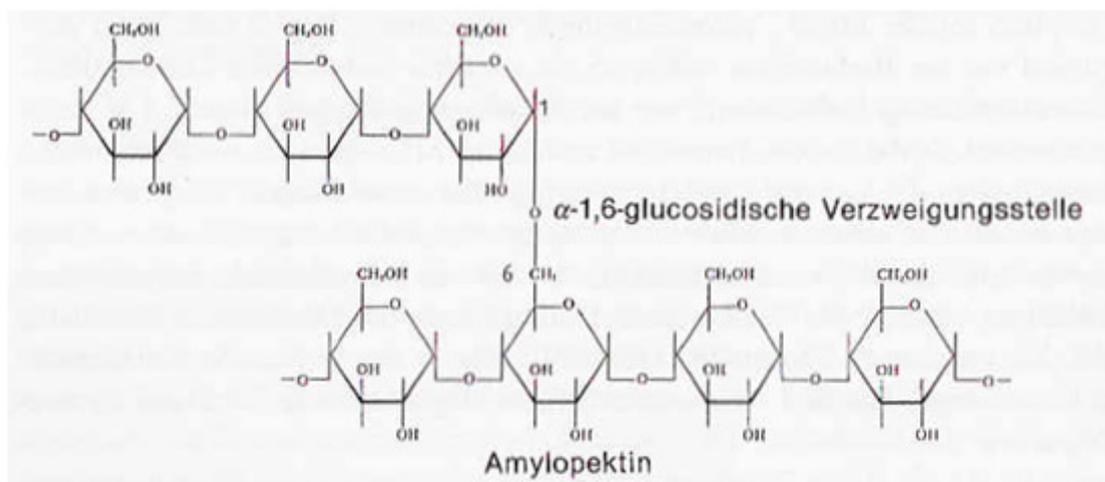


Abbildung 10: Struktur des Amylopektins [12]

- Amylose

An dieser Stelle wird die Amylose noch genauer betrachtet, weil dies im weiteren Verlauf dieser Master Thesis wichtig ist. An der PM 6 in Nettingsdorf wird kationische Stärke zur Festigkeitssteigerung eingesetzt und diese Stärke sollte sich auf den Fasern und nicht im Prozesswasser befinden. Hier kommt die Amylose ins Spiel, weil auf Grund dieses

Moleküls Stärke mit Hilfe von Iodidlösung quantitativ bestimmt werden kann. So kann festgestellt werden wie viel der eingesetzten Stärke im Prozesswasser verbleibt.

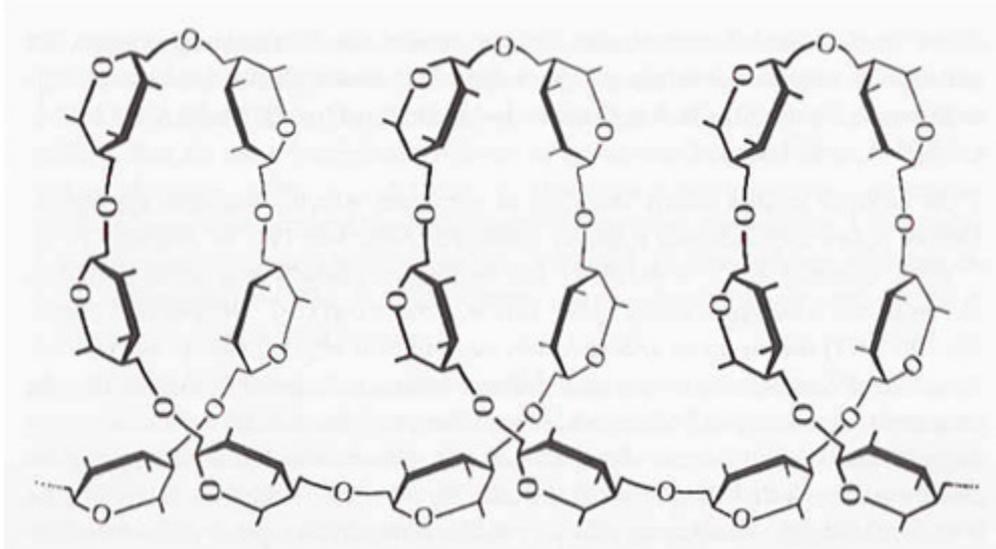


Abbildung 11: Die Helix – Struktur der Amylose [13]

Amylose baut sich auch aus Glucose – Einheiten auf. Diese bilden eine helixartige Struktur (siehe Abbildung 11). Eine sehr wichtige Eigenschaft der Amylose ist die Fähigkeit mit Iod, in Gegenwart von Iodionen, einen tiefblauen Komplex zu bilden. Dieser besteht aus der Amylose – Helix mit innen liegenden linearen Iodatomenketten. In dieser Helix bilden jeweils 6 Glucoseeinheiten eine Umdrehung und in einer Umdrehung kann jeweils ein Iodatome eingeschlossen werden. Die Intensität der Blaufärbung hängt vom Polymerisationsgrad der Glucoseketten ab. Bei DP 12 ist die Färbung auf Grund des Iods nur leicht gelb, ab DP 20 rot, ab DP 35 purpur, und ab DP 45 rein blau [13].

Auf Grund der Blaufärbung kann mittels Photometers und eines Umrechnungsfaktors die Stärkemenge im Prozesswasser bestimmt werden.

- Amylopektin

Amylopektin baut sich auch aus Glucose – Einheiten auf, ist aber im Vergleich zu Amylose verzweigt. Amylopektin zeigt mit Iod nur eine leichte Rotfärbung, weil die auslaufenden freien Kettenenden nicht lang genug sind, um die erforderliche Anzahl an Helix –

Windungen zu bilden. Das ist der Grund, warum die Blau – Färbung der Stärke sich hauptsächlich auf den Amylose – Teil beschränkt [13].

- Kationische Stärke

Es besteht die Möglichkeit durch den Einbau bestimmter Fremdgruppen in das Stärkemolekül diesem eine positive oder negative Ladung zu geben. Von großer Bedeutung sind hier natürlich kationische Stärken, auf Grund ihrer Affinität gegenüber negativ geladener Cellulose [14].

Kationische Stärken sind stickstoff-, phosphor- oder schwefelhaltige Stärkeether. Sie bilden durch Protonierung mittels einer Säure kationische Gruppen aus. Häufig kommen Stärken mit tertiären oder quartären Ammoniumgruppen vor (siehe Abbildung 12) [14]. In Abbildung 12 ist der Stärkeether dargestellt und wie aus einem Stärkeether und einem Diethylaminoethylchlorid kationische Stärke entsteht.

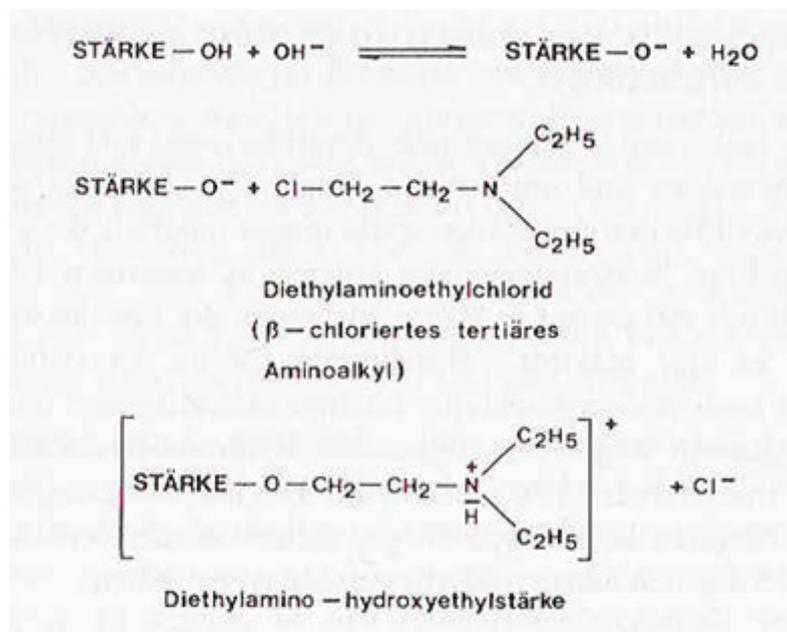


Abbildung 12: Herstellung von kationischer Stärke [14]

2.5 Zusammenhang zwischen Ladung und Festigkeit – Beispiele aus der Literatur

In diesem Kapitel geht es um den Zusammenhang zwischen Festigkeit und Ladung. Es stellt sich die Frage, ob man mit vollständiger Charakterisierung des Ladungshaushaltes, die Ursachen für Festigkeitsprobleme bei der Herstellung von Karton und Papier finden kann und in Zukunft diese Festigkeitsschwankungen ausgleichen kann. Mittlerweile stehen on – line Ladungsmessungen und automatische Regelungen auf Basis von Modellen zur Verfügung [15].

2.5.1 Kationische Massenstärke und Festigkeit

Bei der Erstellung der Ladungsbilanz für die PM2 in der Papierfabrik Utzensdorf [16] stieß man auf mögliche Ursachen für die verminderte Trockenfestigkeit des Papiers. An diesem Standort wurden die Ladungszustände mit Hilfe eines PCDs (= Particle Charge Detector) und eines SZPs (System Zeta Potential) der Mütex Analytic GmbH bestimmt. Als Faserstoffe werden Holzschliff und DIP – Stoff verwendet. Es wurden Ladungen nach der Mischbütte und nach der Maschinenbütte gemessen. Nachdem Stoff aus der Maschinenbütte in die Mischbütte rückgeführt wird, verhält sich das System so als würden Füllstoff, Stärke und Fixiermittel gleichzeitig zugegeben. Deshalb ist es schwierig Schlussfolgerung in Hinblick auf den Einfluss der einzelnen Zusatzstoffe auf die Festigkeit zu finden. Es wurde in diesem Fall aber vermutet, dass die Stärke mit den anionischen Störstoffen wechselwirkt. Außerdem wurde diskutiert, dass das Fixiermittel eventuell auf die Faser aufzieht und somit die Faser für die Stärke blockiert, was sich in verminderter Trockenfestigkeit des Endproduktes zeigen würde [16]. Dazu wurde ein Versuch gestartet – einen Tag produzierte man Papier ohne Zugabe von kationischer Stärke und einen Tag produzierte man Papier mit der Zugabe von kationischer Stärke. Man beobachtete eine Erhöhung des ζ – Potentials von -23,3mV auf -15,4mV nach Wiedereinschaltung der Stärkedosierung, was die Schlussfolgerung ergab, dass die Stärke auf die Fasern retentiert wird (Vergleiche Abbildung 13 und Abbildung 14). Nachdem die Stärkezugabe eingestellt wurde, stieg der kationische Bedarf von -1,7ml auf -2,20ml. Das würde auf eine leichte

Überdosierung der Stärke hindeuten, was für den ganzen Prozess in Folge nicht gut wäre. Verbindet sich die Stärke mit den anionischen Störstoffen des Prozesswassers, kommt es zur vermehrten Komplexbildung im Kreislaufwasser. Dies hat wiederum zur Folge, dass das Entwässerungsverhalten der Bahn beeinträchtigt wird [16].

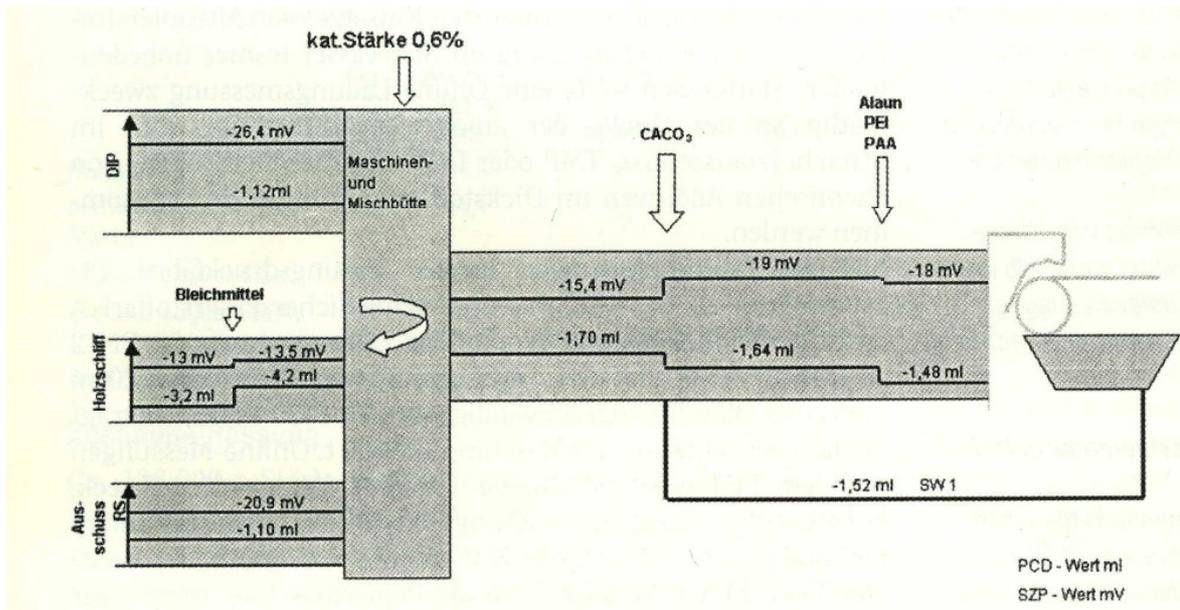


Abbildung 13: Ladungsbilanz mit 0,6% Stärke [15]

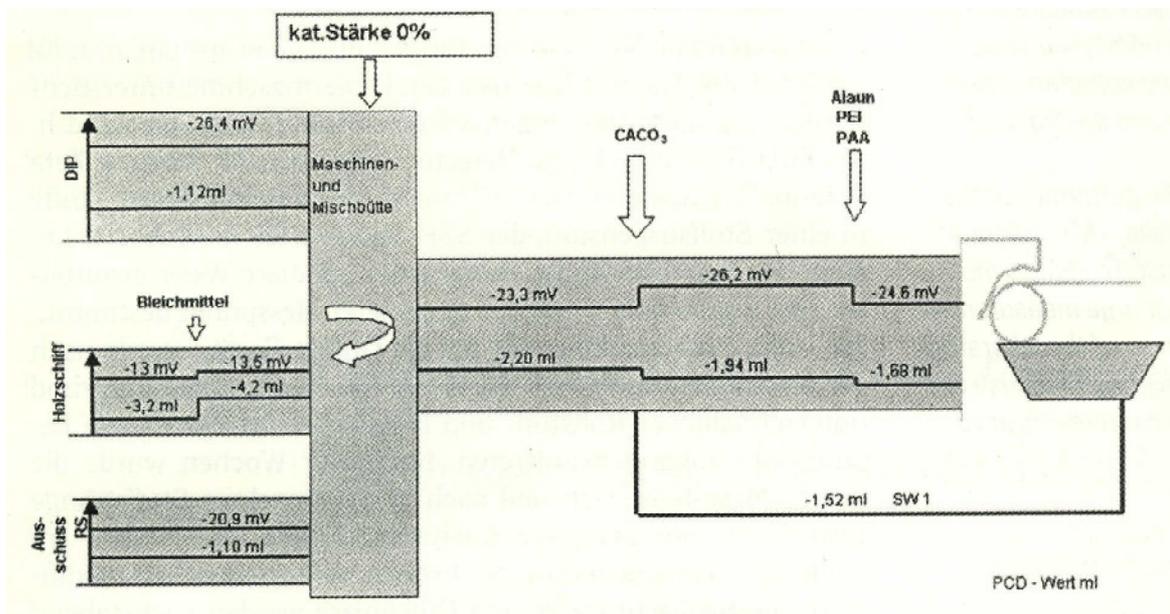


Abbildung 14: Ladungsbilanz ohne Stärke [15]

2.5.2 Retention und Festigkeit

Als weiteres Beispiel im Zusammenhang von Ladungsmessung und der Bekämpfung von Festigkeitsproblemen sei hier die Papierfabrik Palm/Werk Wörth [8] erwähnt. Die PM6 produziert Wellpappen – Rohpapiere auf Basis von 100% Altpapier im Flächengewichtsbereich von 70 bis 150 g/m². Der Wasserkreislauf ist vollständig geschlossen. Ursprünglich wurde als Retentionsmittel ein Einkomponentensystem (PAM = kationisches Polymer) eingesetzt. Seit 2003 wird das HYDROCOL – System verwendet: Polyacrylamid und Bentonit als Mikropartikel. Parallel wurden die Ladungen beobachtet. Vor der Umstellung auf das HYDROCOL – System wurde im Konstantteil kationische Massenstärke dosiert. Dabei sollten die Festigkeitswerte (CMT, SCT) gesteigert werden. Weil jedoch die Störstoffbeladung des Systems so hoch waren, konnte eine festigkeitssteigernde Wirkung nicht festgestellt werden. Seit der Umstellung auf das Mikropartikelsystem wird auf die Zugabe von Massenstärke verzichtet. Es wird vermutet, dass diese vor der Umstellung ihre Funktion nicht erfüllte und als Störstoffbekämpfer fungierte. Der kationische Bedarf, die Leitfähigkeit, sowie auch der CSB haben sich mit der Umstellung des Retentionssystems auch verringert. Dafür werden vor allem zwei Gründe genannt: Einerseits werden durch den Wegfall der Massenstärke weniger Ionen in das System eingebracht und andererseits werden vermehrt Störstoffe durch das Retentionssystem im Papier ausgetragen und somit der Wasserkreislauf gereinigt [8].

2.5.3 Fixiermittel und Festigkeit

Am Beispiel Papierfabrik Palm GmbH & Co. KG, Werk Eltmann, [17] wurden mit on – line gemessenen Ladungen und damit adäquaten Einsatzmengen an Fixiermittel die Festigkeitseigenschaften kontrolliert. Es wird betont, dass die Fixiermittelmenge ständig an den Störstoffgehalt angepasst werden muss, denn im Falle einer Überdosierung wird die Faserladung verringert, weil das Fixiermittel auch auf die Faser aufzieht. Dies blockiert die Faser, so dass zum Beispiel kationische Stärke ihre Funktion nicht erfüllen kann [17]. Werden die Ladungsverhältnisse geregelt, ist die Wirksamkeit der einzelnen Hilfsmittel besser. Dies hat zur Folge, dass das Endprodukt eine konstantere Qualität hat. Im Papierherstellungsprozess wird einerseits hoch geladenes kationisches Polyacrylamid,

aber auch schwach geladene kationische Stärke eingesetzt. Werden die anionischen Störstoffe vor der Zumengung dieser Hilfsstoffe nicht neutralisiert und fixiert kann es zu Problemen an der Maschine führen. Die Hilfsmittel reagieren mit den anionischen Störstoffen und führen zu Ablagerungen an der Papiermaschine bzw. verändern die Papiereigenschaften (z.B.: Verminderung der Trockenfestigkeit).

Ein Einfluss der Ladung auf die Runnability konnte festgestellt werden. Es wurden Rekordgeschwindigkeiten an der Maschine über 44,5 Stunden erreicht bei einer Verfügbarkeit von 96,1% [17].

Das Zeta – Potential spielte in diesem Beispiel eine entscheidende Rolle, da mit Hilfe dieser Messmethode die Ladungsniveauschwankungen bestimmt wurden. Diese Schwankungen haben einen Einfluss auf die Festigkeit der Bindung der Additive mit der Faser und auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser. Ladungsniveauschwankungen haben einen Einfluss auf die Flockulation, weil Reaktionspartner, wie zum Beispiel Retentionsmittel, Störstoffe, Füllstoffe und Feinstoffe, sich verschieden dicht annähern, da alle Stoffe eine unterschiedliche spezifische Ladung aufweisen [17].

2.6 Zusammenfassung Literaturteil und Strategie zur Durchführung der Ladungsanalysen

Zusammenfassend ist hier zu sagen, dass es schwierig war Literatur im Zusammenhang zwischen Ladung und Festigkeit im Papierherstellungsprozess zu finden. Alle in der Literatur diskutierten Probleme befassen sich mit dem Thema Retention, Störstoffgehalt und Wirksamkeit der kationischen Massenstärke. Aus den praktischen Beispielen der unterschiedlichen Fabriken geht hervor, dass es unbedingt notwendig ist die Störstofffracht so gering wie möglich zu halten, um die Wirksamkeit anderer Hilfsstoffe nicht einzuschränken. Die Betrachtung eines Ladungshaushaltes ist sehr komplex und viele Faktoren kommen ins Spiel. Deshalb geht aus der Literatur keine direkte Aussage im Zusammenhang von Ladung und Trockenfestigkeit des Papiers hervor. Hier stützt man sich auf Vermutungen.

Nach der Literaturrecherche war die Überlegung bezüglich Herangehensweise an das bestehende Problem folgende: Zur Planung von Versuchsreihen wurden während des Literaturstudiums mögliche Quellen des Problems überlegt. Es wurden Thesen aufgestellt, die im Verlauf der Versuchsdurchführung und –analyse nun bestätigt oder widerlegt wurden. Die Thesen wurden in Teilsysteme des Papierherstellungsprozesses gegliedert, wie System Faserstoffe, System Massenstärke/Alaun, System PAC – Dosierung oder System ASA – Leimung. Es wurde überlegt, wie die Messwerte Zeta – Potential und PCD bzw. auch CSB aussehen könnten und was die Gründe für Abweichungen von diesen Werten sein könnten. Kurz gesagt, es wurden Hypothesen aufgestellt, wie sich die Verwendung von den in Nettingsdorf verwendeten Hilfsstoffen auf die Ladung auswirken kann und was das für die Festigkeiten an der Maschine bedeutet. Nur um ein Beispiel zu nennen, wurde die Fixierung der anionischen Störstoffe durch Alaun diskutiert. Dazu wurde überlegt, wie man eine Über- bzw. Unterdosierung des Alauns mit Hilfe von Ladungsmessung feststellen kann und auch wie sich die Papierfestigkeit in beiden Fällen entwickeln würde.

In weiterer Folge werden hier die Thesen angeführt, die vor Beginn des praktischen Teils aufgestellt wurden:

- ***These 1: System Faserstoffe***

Das Zeta – Potential und der PCD – Wert der Faserstoffe wird im negativen Bereich liegen. Der PCD – Wert des Altpapiers wird höher sein, als der des Zellstoffes. Nach der Mischbütte wird ein Mischpotential der beiden Komponenten (Altpapier und Zellstoff) messbar sein, das nach wie vor im negativen Bereich liegen wird.

Mögliche Schwankungen:

- Schwankende Altpapierqualitäten
- Prozesswasserrückführung zur Faserauflösung: Dazu ist die Untersuchung des Siebwassers notwendig. Ist der PCD – Wert hoch, dann werden die Störstoffe im System gehalten und reichern sich an – eine weitere Steigerung des PCD – Wertes ist zu erwarten.

- ***These 2: System Alaun/ Massenstärke***

Nach der Alaundosierung ist zu erwarten, dass das ζ – Potential gleich bleibt und der PCD – Wert sinkt. Nach der Massenstärkedosierung ist zu erwarten, dass das ζ – Potential sinkt und der PCD- Wert ungefähr gleich bleibt, wie nach der Alaundosierung.

Mögliche Abweichungen:

- Alaun geht auf die Fasern und bekämpft nicht die Störstoffe, sondern blockiert die Fasern. Zu hohe Einsatzmenge an Störstoffbekämpfungsmittel kann auch ein Grund sein, dass Alaun auf die Fasern geht. (Indiz dafür: ζ – Potential nach Mischbütte sinkt erheblich).
- Stärke reagiert mit Störstoffen: Dies kann einerseits den Grund haben, dass noch zu viele Störstoffe vorhanden sind, die nicht mit Alaun unschädlich gemacht wurden (zu geringe Alaunmenge), aber andererseits auch dass das Alaun vorher nicht auf die Störstoffe, sondern auf die Fasern aufgezogen ist. (Indiz dafür: CSB im Siebwasser steigt, Festigkeiten sinken, ζ – Potential nach Maschinenbütte sinkt nicht, da die Stärke auf die Störstoffe geht).

- Höherer Altpapiereinsatz: AP bringt mehr Störstoffe in das System - mögliche Folge ist, dass die Stärke nicht auf die Fasern aufzieht. (Indiz: ζ – Potential nach Mischbütte bleibt gleich, trotz Stärkedosierung) Es stellt sich auch die Frage nach der Stärkeretention.

- **These 3: nach PAC – Dosierung**

PAC ist ein Störstoffbekämpfungsmittel. Der PCD – Wert soll sinken.

Mögliche Probleme:

- PAC geht auf die Faser und nicht auf die Störstoffe (ζ – Potential sinkt)

- **These 4: nach ASA – Leimung**

ζ – Potential sollte sinken, weil der Leim auf die Fasern aufzieht. PCD – Wert sollte konstant bleiben.

Mögliche Probleme:

- ASA – Leim wird nicht retentiert, d.h. geht nicht auf die Faser. (Indiz: ζ – Potential sinkt nicht, PCD – Wert nach Dosierung sinkt, CSB im Siebwasser steigt erheblich an)
- Zu viele Störstoffe
- Die Faser ist bereits beladen (kein kationischer Bedarf mehr).

- **These 5: Siebwasser**

Das Siebwasser sollte einen konstanten CSB und PCD – Wert liefern. Um dies zu erreichen, sollten die Mengen an Störstoffbekämpfern angepasst werden, um die schwankenden Faserstoffqualitäten auszugleichen. Sind die Störstoffe im Siebwasser wieder zu finden, dann maximiert man das Problem, weil dieses Wasser rückgeführt wird und in Folge die Probleme verschlimmert.

Da die Aufgabenstellung dieser Master Thesis sehr komplex war und sich die Suche nach Möglichkeiten zur Festigkeitssteigerung mit Unterstützung von Ladungsmessung über die gesamte Anlage (Zellstofffabrik, Altpapieraufbereitung, Stoffaufbereitung, Konstantteil, Papiermaschine) erstreckte, war diese Liste an Thesen zwingend notwendig, um im Vorhinein schon eine Idee zu bekommen, worauf man achten muss bzw. was die einzelnen Messergebnisse bedeuten könnten.

Die Idee war an unterschiedlichen Stellen des Prozesses die Ladungen zu messen, zuerst bei konstanten Kraftlinerläufen und danach auch bei Deckenpapierläufen. In weiterer Folge sollte auch der kritische Zeitraum nach der Umstellung von Deckenpapier auf Kraftliner beprobt werden.

Nach der Systembestimmungsphase, die sich über ca. 1 ½ Monate zog, in der ungefähr 15 Systembestimmungsdurchläufe bei unterschiedlichen Produktionszuständen durchgeführt wurden, ist danach der Schwerpunkt auf einzelne Teilsysteme gelegt worden. Die Erkenntnis dieser Systembestimmungen weckte das Interesse einzelne Systeme näher zu untersuchen. So wurde ein Bogen über das gesamte System mit unterschiedlichen Laborversuchen gespannt, um mit Hilfe der Ladungsmessung den Grund für hohe oder niedrige Festigkeiten zu finden, damit eine Strategie zur Steigerung der Festigkeiten entwickelt werden konnte.

3 Material und Methoden

3.1 Beschreibung der Versuche und Bedingungen

3.1.1 Übersicht des Produktionsprozesses und der verwendeten Chemikalien

3.1.1.1 Chemikalien

Die Nettingsdorfer Papierfabrik verwendet folgende Wet-End – Chemikalien:

- Alaun
- Massenstärke (100% Maisstärke): schwach kationisch geladen
- ASA – Leimung (Stärke als Promotor)
- PAC

Diese Chemikalien werden an folgenden Stellen dosiert:

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien, Dosierstellen und ungefähre Dosiermengen

Chemikalien	Dosierstelle	Menge
Alaun	in Mischbütte D + B	2% atro Alaun bezogen auf otro Zellstoff entspricht ca. 1/3 von gesamt 17 kg/t otro Zellstoff (TS Alaun ca. 3,4%)
Stärke	Zulauf zur Maschinenbütte B + D	1% atro Stärke bezogen auf otro Zellstoff Ca. 9,5 kg Handelsware/t otro Zellstoff
PAC	Zulauf Dickstoff zum Siebwasserturm	5,1 kg/t lutro Papier (TS = ca. 45% mit 17% +/- 0,5% Al ₂ O ₃)

Alaun	Saugseite Stoffauflauf - Pumpe	2/3 von 17 kg/t otro Zellstoff (TS Alaun ca. 3,4%)
ASA	Saugseite Stoffauflauf - Pumpe	1,2 kg/t lutro Papier (1,2 kg in Stärke emulgiert und damit wird 1 t lutro Papier geleimt)
Stärke	Saugseite Stoffauflauf - Pumpe	4000 l/h bei einer TS von ca. 3,2%

In Abbildung 15 ist die schematische Prozessübersicht, um die oben angeführten Dosierstellen zu lokalisieren.

Es wird kein Retentionsmittel verwendet, weder bei der Produktion von Kraftliner, noch bei der Produktion von Deckenpapier.

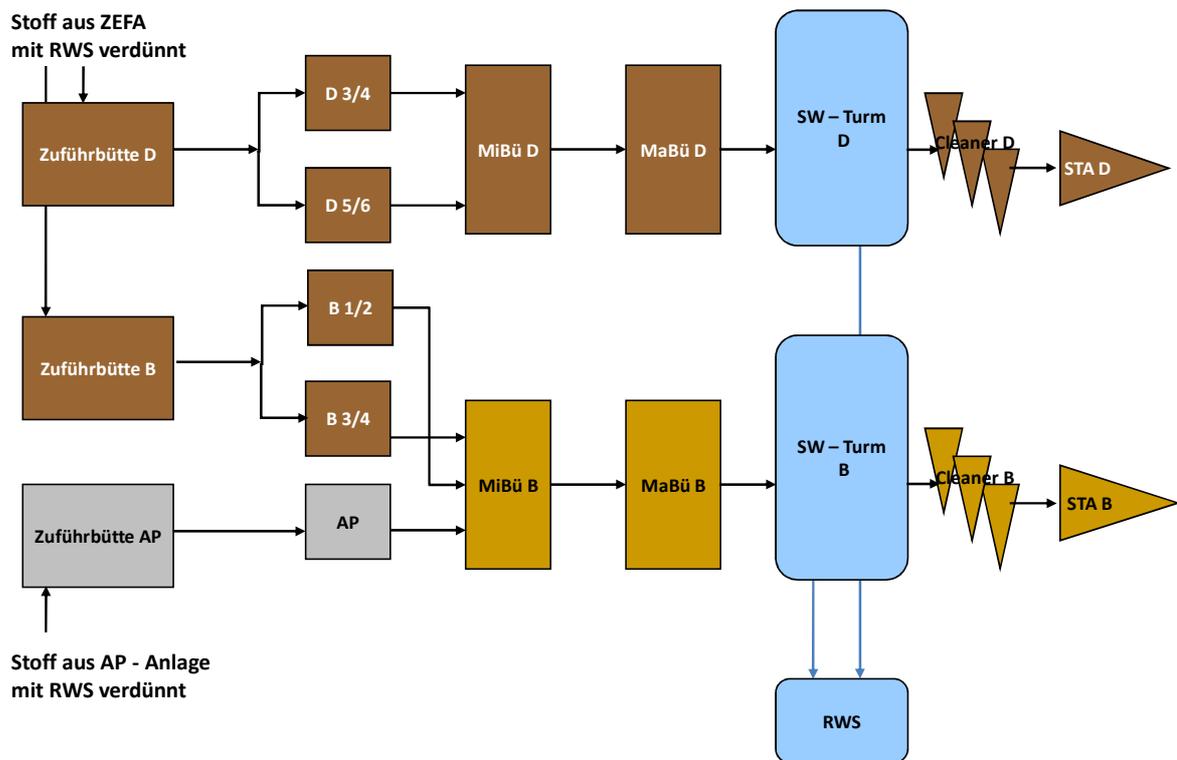


Abbildung 15: schematische Prozessübersicht

3.1.1.2 Verdünnungen

Für die Verdünnung von Stoff wird in der Zellstofffabrik bzw. in der Altpapieranlage Rückwasser (RWS) von der Papiermaschine verwendet. Dieses Rückwasser setzt sich zum Großteil aus Siebwasser Basis zusammen. Der Rest ist der Überlauf der Siebwasser Decke. In der Zellstofffabrik besteht auch die Möglichkeit mit Frischwasser zu verdünnen.

Tabelle 3: Verdünnungswässer und Verdünnungsorte

Wasserart	Verdünnungsort	Verdünnungsgrad
RWS	nach Waschpresse Zellstofffabrik B + D	von Stoffdichte ca. 30% auf 10%
RWS	zwischen Stapelturm und Zuführbütte Zellstoff B + D	von ca. 10% auf 5%
RWS	Altpapierauflösung	von ca. 89% auf 6%
RWS	vor Zuführbütte Altpapier	Von 6% auf 5%
SW D	Siebwasserturm D	von ca. 4% auf STA – Konsistenz
SW B	Siebwasserturm B	von ca. 4% auf STA - Konsistenz

3.1.2 Prozesssteuerung

Zur Unterstützung der Steuerung der Linermaschine wird eine Software namens Braincube verwendet. Braincube ist der Produktname einer Prozessoptimierungssoftware der Fa. IPLEANWARE. Braincube zielt darauf ab eine große Menge an Prozess- & Qualitätsinformationen mit dem Ziel zu analysieren jene Kombinationen an Parametern zu identifizieren, die in der Vergangenheit zu „optimalen“ Ergebnissen geführt haben. Der Anwender von Braincube kann dabei definieren was ein „optimales“ Ergebnis ist und welche Daten in die Analyse eingebunden werden sollen. Bei der Analyse nutzt Braincube die „natürlichen“ Variationen der Prozessparameter und schlägt eine Kombination von Parametergrenzen vor, bei denen es zu einer erhöhten Dichte von „optimalen“

Ergebnissen kam. Da diese Analysen mehrdimensional sind, kann es zu Erkenntnissen über den Prozess kommen, die bei ein- oder zweidimensionaler Korrelationsanalysen nicht erkennbar sind. Werden nun diese gefundenen Regeln (Parametergrenzen) eingehalten, so führt dies zu einer Reduktion der Varianz dieser Parameter. Durch diese „Rauschreduktion“ können nun bei weiteren Analysen wieder neue Erkenntnisse zutage treten, die dann wieder befolgt werden sollen. Durch diesen iterativen Prozess wird sowohl die Prozessstabilität als auch die Performance weiter erhöht.

Diese Software dient auch zur Visualisierung der Zusammenhänge verschiedener Prozesszustände. Solche Graphiken werden auch in dieser Master Thesis verwendet, um die im Labor gefunden Zusammenhänge mit vergangenen Läufen der Papiermaschine aufzuzeigen.

3.1.3 Übersicht der Messgeräte

Die Messgeräte wurden für den Zeitraum der Diplomarbeit von der Firma BTG gemietet. Es handelt sich um 2 Laborgeräte: Zeta – Potential – Messgerät und PCD.

3.1.3.1 Zeta – Potential – Messgerät (BTG – MÜTEK SZP – 06)

Die Grundlagen der Zeta – Potential – Messung wurden schon unter Punkt 2.2.1 genauer erläutert. An dieser Stelle wird speziell auf die Messung mit dem SZP – 06 eingegangen. Das SZP – 06 besteht aus einer Messzelle aus Kunststoff (siehe Abbildung 16), die eine Siebelektrode und eine Ringelektrode enthält. Während eines Messvorganges wird die Probe in die Zelle gesaugt und bildet dort einen Pfropfen aus. Der Vakuumdruck wird variiert und es entsteht ein oszillierender Flüssigkeitsstrom, der die Gegenionen abschert und ein Strömungspotenzial erzeugt. Nach mehreren Messzyklen berechnet das Gerät das Zeta – Potential, basierend auf den unter Punkt 2.2.1 beschriebenen Grundlagen [18].



Abbildung 16: Müttek SZP (links) und Detailaufnahme Elektroden (rechts)

Probenvorbereitung:

Die Vorgaben für die Probenvorbereitung und Messung mit dem SZP – 06 wurden der internen Bedienungsanleitung der BTG entnommen.

Für die Messung wird ein Probenvolumen von 500 ml benötigt. Die Konsistenz bei allen Messungen dieser Master Thesis wurde auf einen Bereich von 1 – 1,5% eingestellt. Vor allem Proben aus dem Dickstoffbereich lagen in der Konsistenz darüber. Hier wurden alle Proben mit eigenem Filtrat verdünnt, um die gewünschte Konsistenz zu erreichen.

Parallel zur Zeta – Potential – Messung muss die Leitfähigkeit gemessen werden. Diese wurde mit der Leitfähigkeit des SZP – 06 verglichen und wenn die Abweichung größer als 0,1 mS war, mit dem EL – Faktor nachkorrigiert.

$$EL_{\text{neu}} = \frac{LF_{\text{extern}} - EL_{\text{alt}}}{LF_{\text{SZP}}}$$

EL_{neu} bzw. EL_{alt} ... neuer bzw. alter EL – Faktor

LF_{extern} ... Leitfähigkeit mit einem externen Messgerät gemessen

LF_{SZP} ... Leitfähigkeit des SZP – 06; wird automatisch vom Messgerät gemessen

Zum Vergleich der Proben wurde die Leitfähigkeit, wenn diese mehr als 1 mS auseinander lag, mit Kaliumchlorid eingestellt.

Messung:

Die Messung wurde mit einer „settling time“ von 30 Sekunden durchgeführt. Bei schnell entwässernden Proben, wurde diese verringert. Die „settling time“ gibt an, wie viele Messzyklen das Messgerät ausführt. Der Druckdifferenzbereich wurde auf 0,19 bis 0,2 bar eingestellt. In einen 600 ml Kunststoffbecher werden die vorbereiteten 500 ml Probenvolumen gefüllt. Dies wird unter das Saugrohr des SZP – 06 gestellt. Die Messzelle wird gesenkt und die Pumpe wird gestartet. Die Pumpe saugt den Stoff nun Richtung Siebelektrode, wo sich ein Faserpfropfen ausbildet. Ist dieser Faserpfropfen luftblasenfrei und keine Bewegung des Stoffes mehr feststellbar, wird mittels Start – Knopf – drücken die Zeta – Potential – Messung gestartet und die Druckvariationen beginnen. Die Messung wird vom Messgerät automatisch beendet und die Messergebnisse werden gedruckt.

Auswertung:

Alle Zeta – Potential - Messergebnisse dieser Master Thesis wurden nach dem gleichen Prinzip erreicht. Die Messung wurde wiederholt, wenn die ersten beiden Messungen derselben Probe nicht innerhalb eines Abweichungsbereiches von 0,5 mV lagen. Danach wurde die Messung so lange durchgeführt bis 3 Messungen innerhalb 0,5 mV lagen. Von diesen Messungen wurde dann das arithmetische Mittel berechnet. Wird in nachfolgenden Auswertungen von Zeta – Potential – Messergebnissen gesprochen, handelt es sich immer um Mittelwerte aus mindestens 2 Messungen, oftmals 3 Messungen derselben Probe. Weil diesen Mittelwerten Einzelmessungen zu Grunde liegen, die nicht mehr als 0,5 mV voneinander abweichen, wird bei der Darstellung des Zeta – Potentials auf Konfidenzintervalle verzichtet.

3.1.3.2 PCD – Messgerät (BTG – MÜTEK PCD – 04)

Die Grundlagen der PCD – Messung wurden schon unter Punkt 2.2.2 genauer erläutert. An dieser Stelle wird speziell auf die Messung mit dem PCD – 04 eingegangen.

Während der PCD – Messung wird der Verdrängerkolben (siehe Abbildung 17) auf und ab bewegt. Dadurch entsteht eine starke Strömung im Spalt zwischen Messzelle und Verdrängerkolben. Diese Strömung schert die Gegenionen von den kolloidal gelösten Ladungsträgern ab. Die Ladungsmenge wird bestimmt, indem man mit dem gegensinnig geladenen Polyelektrolyten bis zum Ladungsneutralpunkt (0 mV) titriert [19].



Abbildung 17: Müttek PCD (links) und Detail Verdrängerkolben und Messzylinder (rechts)

Probenvorbereitung:

Die Informationen für die Probenvorbereitung und die Messung wurden wiederum aus der internen Bedienungsanleitung der BTG entnommen.

Die Empfehlung der BTG ist die Probe mittels des mitgelieferten 300 mesh Siebs vorzubereiten. Allgemein ist zu sagen, dass es wichtig ist jegliche Fasern von der Probe zu trennen. Für die PCD – Messung wird ein Probenvolumen von 10 ml benötigt. Dies wurde in den Messkolben pipettiert. Für die Titration wurde zuerst 0,001N Poly – DADMAC verwendet. Später wurde 0,01N Poly – DADMAC eingesetzt, weil die Verbräuche sehr hoch waren.

In dieser Master Thesis wurden 3 verschiedene Probenvorbereitungsmethoden durchgeführt: Die Systemanalysen wurden mit dem empfohlenen 300 mesh Sieb filtriert und dann wurde das 10 ml Probenvolumen entnommen. Alle anderen Messungen wurden mit einem 100 mesh Sieb, bzw. dieses Filtrat wurde auch noch einmal mit einem Schwarzbandfilter filtriert. Von beiden Filtraten wurde der PCD – Wert gemessen. Der Hintergrund war einmal die Feinstoffe mitzumessen (wird als „trüb“ bezeichnet) und einmal nur die kolloidal gelösten Partikel (wird als „klar“ bezeichnet) zu messen.

Messung:

Die Probe wird in den Messkolben pipettiert und der Messkolben wird in der Vorrichtung fixiert. Der Messkolben wird gestartet und einige Sekunden wird gewartet bis sich der Ladungswert am Display stabilisiert hat. Danach wird die Titration gestartet. Das Messgerät beendet die Messung automatisch, sobald der Neutralisierungspunkt erreicht ist. Danach kann der Verbrauch, bzw. auch die Titrationskurve angezeigt werden.

Auswertung:

Bei allen PCD – Werten, die in dieser Master Thesis angegeben werden handelt es sich um Einzelmessungen. Es war nicht notwendig eine Doppelbestimmung zu machen, weil die Messwerte sehr gut reproduzierbar waren. In nachfolgenden Auswertungen wird genau gekennzeichnet sein, um welche Probenvorbereitungsmethode es sich handelt.

3.1.4 Probenahmestellen

Für die Bestimmung des Ladungssystems wurden folgende Probenahmestellen in Betracht gezogen. Die Überlegung war die Einsatzstoffe (Zellstoff D und B, AP) und in weiterer Folge alle Proben vor und nach jeder Verdünnung mit RWS bzw. mit einem chemischen Hilfsstoff zu untersuchen. Nicht alle gewünschten Probenahmestellen waren realisierbar, weil nicht überall Hähne vorhanden waren, die Konsistenz für die Messungen zu hoch war bzw. die Stoffe zu schnell entwässerten.

Tabelle 4: Probennummern und Probenahmestellen

Probennummer	Probenahmestelle	Chemikalien
5	Rückwasserstammlinie	RWS
7	nach Zwischenbütte AP	verdünnt mit RWS
8	Zuführbütte D	
9	Zuführbütte B	
10	Zuführbütte AP	
11	nach Refiner D3/D4	
12	nach Refiner D5/D6	
13	nach Refiner B3/B4	
14	nach Refiner AP	
15	nach Mischbütte D	plus Alaun
16	nach Mischbütte B	plus Alaun
17	nach Maschinenbütte D	plus Stärke
18	nach Maschinenbütte B	Plus Stärke
19	Siebwasser D	
20	Siebwasser B	
21	Einlauf Cleaner D	plus PAC

22	Einlauf Cleaner B	plus PAC
23	STA D	plus ASA, Alaun, Stärke
24	STA B	plus ASA, Alaun, Stärke

3.1.5 Festigkeiten

Zur Bestimmung der Festigkeiten wird eine Reihe von Prüfungen durchgeführt. Für die Qualität des fertigen Papiers sind jedoch SCT und Berstwiderstand die entscheidenden Messwerte. Alle Prüfblätter, die für diese Master Thesis hergestellt wurden, wurden laut Normen in Tabelle 5 geprüft.

Die Blattbildung wurde mit dem in Abbildung 18 dargestellten Blattbildner durchgeführt. Es handelt sich hier um einen selbst gebauten Laborblattbildner. In der Blattbildung wird versucht die Bedingungen der Entwässerung, Pressenpartie und Trocknung der PM 6 von Smurfit Kappa Nettingsdorfer nachzustellen. Die Blätter (Flächengewicht = 150 g/m^2) werden im Laborblattbildner (Abbildung 18 links) mit 4 Liter Verdünnungswasser gebildet. Es wird Turbulenz eingebracht, indem eine Lochplatte 3 Mal auf und ab bewegt wird. Danach wird entwässert und das Blatt zwischen 2 Filzen und 2 Sieben gepresst (Abbildung 18 Mitte). Das Blatt wird auf einem Stahlzylinder solange getrocknet, bis die Temperatur 135°C beträgt (Abbildung 18 rechts).



Abbildung 18: Laborblattbildung: Blattbildner – Presse mit Doppelfilz – Trockenzylinder

Tabelle 5: Zellstoffprüfung

Prüfung	Norm
Luftdurchlässigkeit Bendtsen	DIN 53120
	ISO 5636 - 3
Dicke	DIN 53105
	ISO 534
	EN 20534
Flächengewicht	DIN 53104
	ISO 535
SCT (Streifenstauchwiderstand)	DIN 54518
	ISO 9895
Berstfestigkeit	ISO 2759
Durchreifestigkeit	DIN 53128
	ISO 1974
	EN 21974
Zugfestigkeit	DIN 53112

Da die Flächengewichte auf Grund unterschiedlicher Feinstoffkonzentrationen in der Laborblattbildung unterschiedlich sein können, wird oft auf die firmeninterne Darstellung von Indizes zurückgegriffen.

$$\text{SCT-Index} = \frac{\text{SCT}}{\text{Flächengewicht}} \cdot 100$$

$$\text{Berstwiderstand-Index} = \frac{\text{Berstwiderstand}}{\text{Flächengewicht}}$$

3.1.6 Ergänzende Messparameter

Neben Ladungsmessungen wurden auch andere Parameter mitbestimmt, um mögliche Ursachen in der Abweichung von erwarteten Ladungswerten zu finden.

Vor allem bei geschlossenen Systemen ist es wichtig bestimmte Parameter konstant zu halten, da es sonst zu Prozessschwankungen und vermehrten Abrissen an der Papiermaschine kommt. Deshalb ist es notwendig diese Größen zu überwachen. Es handelt sich hierbei um pH – Wert, Leitfähigkeit, Konzentration der gelösten Ionen (Ca^{2+} , Al^{3+}), CSB, freie Stärke, Trübung, cationic demand, Zeta – Potential, Luft- bzw. Gasgehalt, Redoxpotential [20].

3.1.6.1 CSB

Unter CSB versteht man den chemischen Sauerstoffbedarf. Dies ist eine wichtige Messgröße neben Zeta – Potential und PCD.

„Der CSB ist ein Maß für den Gehalt an oxydativ abbaubaren Substanzen.“ [1]. Vor allem für den Papiermacher ist der CSB eine wichtige Größe. Er gibt Rückschlüsse auf Störstoffgehalt und organische Substanzen in den Wässern. Damit lässt sich die Fixierung von Störstoffen, die Wirksamkeit von Retentionsmitteln bewerten.

Der CSB wird mit dem Dr. Lange Küvettentest gemessen. Die notwendigen Chemikalien sind bei dieser Methode schon in einer Rundküvette vorgelegt.

Die Durchführung der CSB – Messung wird an dieser Stelle laut interner Arbeitsvorschrift von Smurfit Kappa Nettingsdorfer angeführt:

Die Rundküvette wird der Packung entnommen, beschriftet, geschüttelt und geöffnet. Dabei ist zu beachten, dass die Küvette nur am oberen Teil angefasst wird. 2 ml der zu untersuchenden Probe (Filtrat) werden mit einer Kolbenhubpipette langsam in die Küvette gegeben. Achtung die Küvette wird sehr heiß. In weiterer Folge wird die Küvette verschlossen in den Thermostaten HAT 200S eingesetzt und bei 170°C 15 Minuten erhitzt. Die ausgekühlte Küvette wird im CADAS 30 automatisch gemessen und das Ergebnis wird in mg/l angezeigt. Ist die gemessene Probe außerhalb des Messbereichs, ist die Messung mit einer verdünnten Probe, mit Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors, zu wiederholen.

3.1.6.2 Gesamtretenion

Die Retention ist ein sehr wichtiger Parameter in der Papierherstellung. Unter Punkt 2.5 werden Beispiele für den Zusammenhang von Ladung und Festigkeit näher erläutert und hier wird schnell klar, dass in allen Problemstellungen auch die Retention miteinspielt (siehe [8], [16], [17]). Deshalb soll auch die Gesamtretenion hier im Laufe des praktischen Teils miterfasst werden. Die Gesamtretenion wurde laut DIN EN ISO 4119 durchgeführt. Abweichungen davon gab es laut interner Smurfit Kappa Nettingsdorfer Arbeitsvorschrift, weil ein Probenvolumen von 100 ml verwendet wurde.

3.1.6.3 Feinstoffgehalt

Zur Bestimmung des Feinstoffgehaltes wurden 500 ml der Suspension mit einem 100 mesh Sieb abfiltriert. 100 ml dieses Filtrates wurden noch einmal über einen Schwarzbandfilter im Büchner Trichter geleert. Der Rückstand auf dem Schwarzbandfilter wurde gravimetrisch bestimmt.

3.1.6.4 pH – Wert

Der pH – Wert spielt eine wichtige Rolle in der Papierherstellung. Zum Beispiel verringert sich die Mahlenergie im Refining bei höheren pH – Werten. Dies lässt sich mit der vermehrten Quellung der Fasern bei hohem pH – Werten erklären. So hat aber der pH – Wert auch Einfluss auf die Wirksamkeit chemischer Zusatzstoffe (Retentionssystem, Leimung etc.) [20].

In Hinblick auf die Bestimmung des cationic demands hat der pH – Wert Einfluss auf die Ladungsdichte von Polyelektrolyten. Die Ladungsdichte des Poly – DADMAC ist im sauren Milieu höher als im basischem [21].

Auf Grund der unterschiedlichen pH – Werte der Systeme (Altpapier im Vergleich zu Zellstoff) im Falle Smurfit Kappa Nettingsdorfer, spielt gerade hier die Erfassung des pH – Wertes auch eine große Rolle.

Der pH – Wert wurde mittels einer pH – Elektrode bestimmt.

3.1.6.5 Leitfähigkeit

Da die Leitfähigkeit in die Berechnung des Zeta – Potentials, laut Helmholtz – Smoluchowski – Gleichung (Punkt 2.1.2), mit einfließt, ist es wichtig diese mitzumessen. Laut BTG – Geräteschulung, ist die Leitfähigkeit immer mit einem externen Leitfähigkeitsmessgerät zu bestimmen. Das SZP – Gerät misst die Leitfähigkeit auch und diese beiden Leitfähigkeiten müssen korreliert werden.

3.1.6.6 Temperatur

Da die Leitfähigkeit von der Temperatur abhängt, ist es auch empfehlenswert diese mitzubestimmen. Außerdem hat man in der Stoffaufbereitung mit unterschiedlichen Stofftemperaturen zu tun. So erwärmt sich der Stoff im Refiner zum Beispiel erheblich. Dies ist zu berücksichtigen.

3.1.7 Stärkenachweis

Im Laufe der Arbeit wurde eine Analysemethode entwickelt, die die Fixierung der kationischen Stärke näher beleuchtet. An dieser Stelle soll diese Methode kurz vorgestellt werden. Die Messmethode basiert auf der Arbeitsvorschrift der Firma Roquette. Roquette bestimmt die freie Stärke im Filtrat der Stoffe bzw. Wässer. Ausgehend von diesen Messwerten der Firma Roquette wurde die Methode entwickelt, die Stärkekonzentration auch auf den Feinstoffen zu bestimmen. Dies lässt sich auf Grund unterschiedlicher Probenvorbereitung bzw. Filtrationsmethoden erreichen.

Geräte und Chemikalien:

Photometer ($\lambda = 620 \text{ nm}$)

3 Küvetten

Iodlösung (Mischung von Kaliumiodid und Iod); (hier: 0,1 N)

Konzentrierte Essigsäure

Messung:

5 ml destilliertes Wasser werden mit 3 Tropfen Essigsäure in Küvette 1 vermischt. Damit wird das Photometer auf Null eingestellt. Danach wird die Probe (5ml) in Küvette 2 mit 3 Tropfen Essigsäure versetzt und vermessen (=E1). Weiters wird das Photometer mit 5 ml destilliertem Wasser mit 3 Tropfen Essigsäure und 5 Tropfen Iodlösung in Küvette 3 genullt. Küvette 2 wird mit zusätzlich 5 Tropfen Iodlösung versetzt und vermessen (=E2).

Auswertung:

Die Gesamtextinktion der Probe, die durch die Färbung der Stärke entsteht, ergibt sich aus folgender Berechnung:

$$E = E2 - E1$$

Weiters wurde der Geräte-/ und Stärkefaktor (K) dieses Photometers mit der an der PM 6 eingesetzten Stärke bestimmt ($K = 20,4$).

Die Stärkekonzentration berechnet sich aus nachfolgender Formel:

$$\text{Stärkekonzentration [mg/l]} = K * E$$

Diese Messung wurde immer einmal mit „Probe trüb“ (= Filtrat von einem 100 mesh Sieb) und einmal mit „Probe klar“ (= dieses Filtrat noch einmal abfiltriert über einen Schwarzbandfilter), sodass einmal der Summenwert aus freier und mit Hilfe von Feinstoffen gebundener Stärke erfasst wird („Probe trüb“) und einmal nur die freie Stärke („Probe klar“). Die Messung wurde mit Hilfe von CSB – Messungen überprüft und es ergab sich eine sehr gute Korrelation dieser Stärkekonzentration mit dem CSB – Wert. Außerdem waren als weitere Bestätigung der Gültigkeit dieser Messmethode auch Werte der Firma Roquette vorhanden, die als Stärkelieferant die freien Stärkekonzentrationen in unterschiedlichen Filtraten in regelmäßigen Zeitabständen untersucht hat. Eine Übereinstimmung mit diesen Messwerten ist auch gegeben.

4 Ergebnisse

4.1 Darstellung der Ergebnisse

Da die Messgeräte für den Versuchszeitraum dieser Master Thesis von der Firma BTG geliehen wurden und diese erst in Betrieb genommen wurden, wurde zuerst die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse untersucht.

Im Falle des SZP – 06 wurde derselben Probe 5 Mal hintereinander das Zeta – Potential gemessen. Dies wurde mit mehreren Proben, von unterschiedlichen Stellen im Prozess, wiederholt. Aus 3 unterschiedlichen Proben (siehe Tabelle 6) mit den jeweils 5 Wiederholungsmessungen wurde eine mittlere Standardabweichung (arithmetisches Mittel) von 0,2976 ermittelt.

Mit dem PCD – 04 wurden auch Wiederholungsmessungen durchgeführt. Hier wurde jeweils 3 Mal eine Titration mit dem Filtrat einer Probe durchgeführt. Hier liegt die Standardabweichung von 3 unterschiedlichen Proben im Mittel bei 0,056.

Tabelle 6: Standardabweichungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit

	Standardabweichung SZP - 06 (5 Messungen)	Standardabweichung PCD – 04 (3 Messungen)
Probe 1	0,3202	0,0208
Probe 2	0,2517	0,04949
Probe 3	0,3209	0,09899

Die Zeta – Potential – Messung hat eine größere Streuung, die jedoch laut BTG im Toleranzbereich liegt. Auch die PCD – Messung hat eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

In weiterer Folge wird hier eine Ladungsbilanz bei Kraftliner – Produktion und eine Ladungsbilanz bei Deckenpapier – Produktion dargestellt.

4.1.1 Ladungsbilanz PM 6: Vergleich Kraftliner – Deckenpapier

Nachdem eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleistet werden konnte, wurde begonnen das gesamte Ladungssystem zu bestimmen und somit eine Ladungsbilanz der PM 6 zu erstellen.

Es wurden alle unter 3.1.4 genannten Proben untersucht.

Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Sorten durchgeführt. Beispielhaft wird hier nun eine Messung bei einer Kraftliner – Sorte und eine Messung bei einer Deckenpapier - Sorte dargestellt und diskutiert.

Die Kraftliner – Messwerte stammen von einer Messserie vom 30.03.2011. Es handelt sich hier um KL 90 135, das heißt Kraftliner mit einer flächenbezogenen Masse von 135 g/m².

Zur Information sind in Tabelle 7 alle zusätzlichen Messwerte aufgelistet, die für die Interpretation der Ladungsverhältnisse von Kraftliner eine wichtige Rolle spielen.

Tabelle 7: Zusatzmessungen Kraftliner

CSB [mg/l]	RWS	2166
	SW D	1648
	SW B	1694
Gesamtretention [%]	D	66,2
	B	45,6

Der pH – Wert der Zellstoffproben (Zuführbütte, Mischbütte, Maschinenbütte) liegt im Bereich von ca. 8,5 – 9,5 und der pH – Werte der Altpapierproben liegt im Bereich von ca. 5,5 bis 6,5.

Die Messwerte des Deckenpapiers stammen vom 02.05.2011. Es handelt sich hier DP 80 135, das heißt Deckenpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 135 g/m². Deckenpapier besteht in der Basislage aus 100% Altpapier und in der Deckenlage aus 30% Zellstoff und 70% Altpapier.

Zur Information sind in Tabelle 8 alle zusätzlichen Messwerte aufgelistet, die für die Interpretation der Ladungsverhältnisse von Deckenpapier eine wichtige Rolle spielen.

Tabelle 8: Zusatzmessungen Deckenpapier

CSB [mg/l]	RWS	2800
	SW D	4140
	SW B	3270
Gesamtretention [%]	D	48,8
	B	65,0

In Tabelle 8 sieht man eine viel höhere CSB – Fracht in den Wässern, als bei Kraftliner – Produktion (siehe Tabelle 7), was auf eine Beladung der Wässer auf Grund von Chemikalien und des höheren Einsatz von Altpapier vermuten lässt.

Es werden nun die Ladungsbilanzen der oben genannten Messreihen dargestellt und diskutiert:

Zur Darstellung ist zu erwähnen, dass es sich in Diagramm 1 und Diagramm 3 um die Ladungsbilanzen der Deckenlinie handelt. Dies stellt eine Lage des fertigen Produktes dar. In Diagramm 2 und Diagramm 4 wird die Basislage dargestellt. Dies bildet die untere und prozentmäßig dickere Lage des fertigen Papiers. Beide Lagen werden an der PM 6 miteinander vergautscht, jedoch haben beide einen getrennten Konstantteil und Stoffauflauf.

In Diagramm 1 ist das Zeta - Potential dargestellt. Hat die Faser ein großes negatives Potential, können viele positive Ladungsträger auf die Faser aufziehen. Es werden in nachfolgenden Diagrammen in gestreift die KL – Sorte vom 30.03.2011 und in grau die DP – Sorte vom 02.05.2011 dargestellt.

Die Zellstofffasern (Zuführbütte D in Diagramm 1) sind während der Deckenpapierproduktion schon relativ beladen. Ein Grund dafür kann nur das Rückwasser

sein, mit dem der Zellstoff verdünnt wird. Dieses scheint kationisches Material zu enthalten, das die Faser belädt.

Vergleicht man das Potential der Fasern bei der Kraftliner – Produktion (Diagramm 1) mit dem der Deckenpapier - Produktion, ergibt sich ein Unterschied von 4,5 mV. Der einzige Unterschied zwischen diesen Fasern ist die Verdünnung mit den unterschiedlichen Rückwasserqualitäten. Diese ergeben sich aus unterschiedlicher Retention an der PM 6.

In der Zuführbütte D ist der Faserstoff bereits mit Rückwasser verdünnt und dieser wird dann gemahlen. Es werden bei der Kraftliner - Produktion immer 4 Refiner parallel betrieben. In diesem Falle sind das D3/D4 und D5/D6. Das Zeta – Potential ändert sich hier nur sehr gering auf Grund der Mahlung (siehe Diagramm 1). Die Refinerstoffe werden in der Mischbütte vermischt und dort wird auch Alaun oben in die Bütte dosiert. Alaun ist ein Störstofffänger und sollte also die Störstoffe flocken und an die Faser binden und das Zeta – Potential nur gering sinken lassen. Der Sprung im Zeta – Potential beträgt hier ca. 3,5 mV (siehe Diagramm 1).

Im Zulauf zur Maschinenbütte wird die kationische Stärke dosiert. Diese sollte nur auf die Faser aufziehen und das Zeta – Potential senken. Dieser Effekt ist in Diagramm 1 nicht eindeutig zu sehen, denn die Messtoleranz liegt bei 0,5 mV, sodass hier keine signifikante Änderung ersichtlich ist. Vor dem Cleaner – Einlauf wird der Störstoffbekämpfer PAC dosiert. Der Effekt dieser Chemikalie ist auch in Diagramm 1 ersichtlich auf Grund des sinkenden Zeta – Potentials. Bei Deckenpapierproduktion ist dieser Einfluss nicht sichtbar, weil die Faser schon relativ beladen ist.

Im letzten Schritt wird vor der Stoffauflauf – Pumpe ein Chemikalienmix von Stärke, ASA und Alaun dosiert. Diese Chemikalien sollten auf die Faser aufziehen, was in Diagramm 1 (KL + DP) aber nicht ersichtlich ist.

Allgemein sei hier noch erwähnt, dass das Zeta – Potential von Zellstofffasern laut Literatur etwas höher zu erwarten war, jedoch hier auch zu berücksichtigen ist, dass der Stoff in der Zuführbütte schon mit RWS verdünnt ist und in diesem Wasser kationisches Material vermutet wird.

In Diagramm 2 sieht man das Zeta – Potential der Fasern der Basislinie abgebildet. Zu erwähnen ist, dass sich während der Deckenpapierproduktion in der Zuführbütte AP und

der Zuführbütte B der gleiche Stoff befinden, nämlich 100% Altpapier. Auffällig ist das allgemein niedrige Potential der Altpapierfasern. Diese sind schon sehr beladen und die Affinität weitere positive Ladungsträger aufzunehmen ist viel geringer als die der Zellstofffasern, was aber auch so zu erwarten war. Wenn man das Mischungsverhältnis Altpapier- zu Zellstofffasern bei der Kraftliner - Produktion berücksichtigt, sieht man hier wieder einen Einfluss des Alauns auf die Faser. Die übrigen Einflüsse der Chemikalien sind ähnlich wie in Diagramm 1 besprochen, wobei der Einfluss der Stärke beim Kraftliner etwas stärker ist. In Diagramm 2 sieht man auch, dass die Chemikalieneinflüsse auf die Ladungsmessung bei Deckenpapierproduktion im Vergleich zur Kraftliner - Produktion stark abgeschwächt sind. Das bestärkt die Theorie, dass auf einer quasi voll beladenen Faser verhältnismäßig wenig zusätzlich noch aufziehen kann, es sei denn es hat eine sehr hohe Ladungsdichte.

Diagramm 1: Zeta - Potential Deckenlinie (KL + DP)

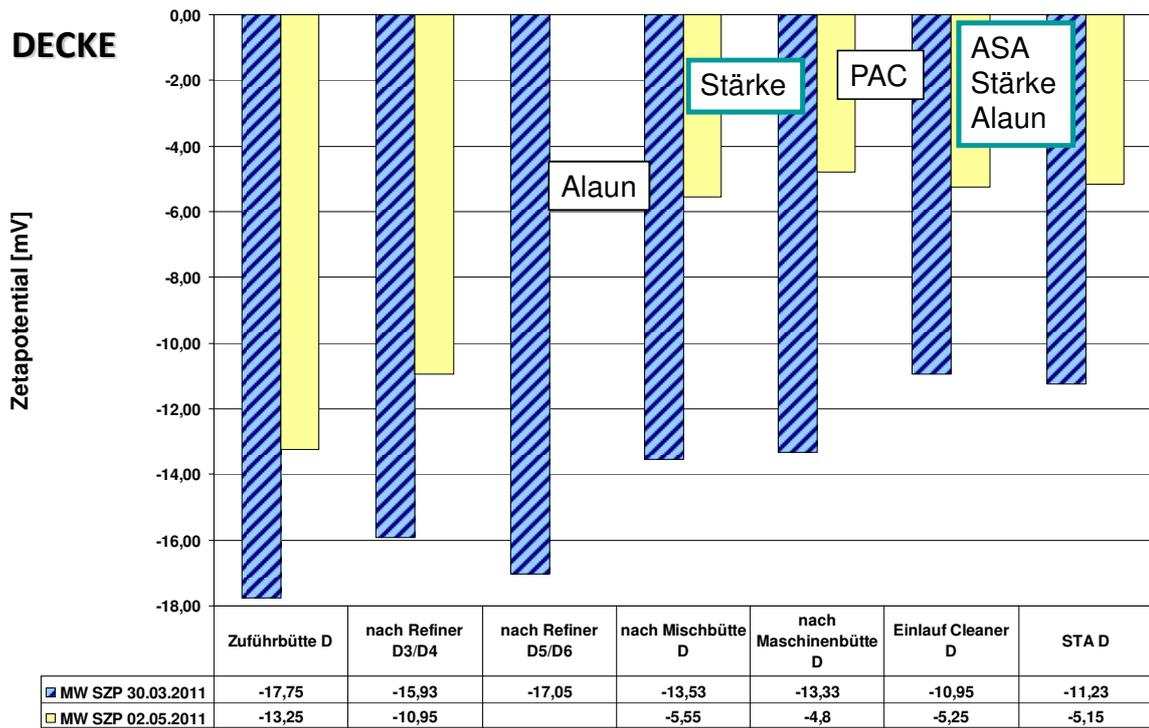
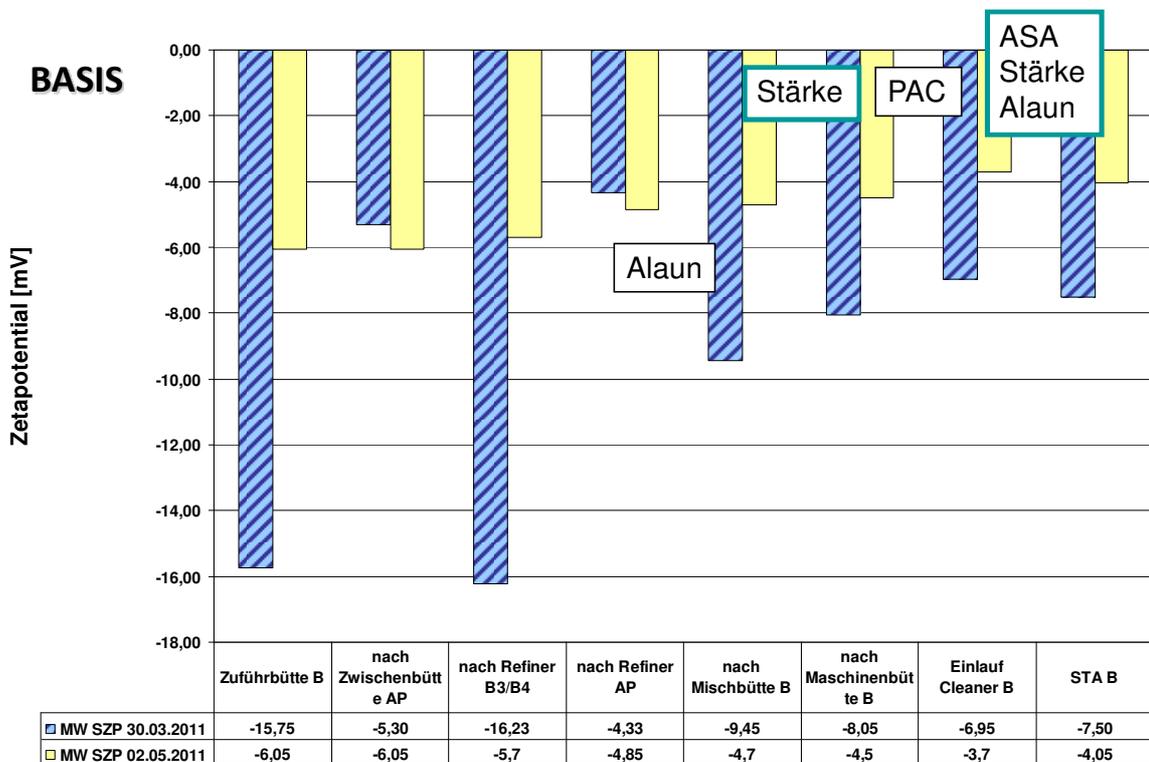


Diagramm 2: Zeta - Potential Basislinie (KL + DP)



In Diagramm 3 und in Diagramm 4 sind die PCD – Werte der Filtrate abgebildet. Als Titrationsmittel wurde hier 0,001N Poly - DADMAC – Lösung verwendet. Das negative Vorzeichen des Verbrauchs in ml steht für ein System mit negativen Ladungen, das mit einem kationischen Polymer titriert wird.

Auffällig sind in Diagramm 3 die allgemein sehr hohen Verbräuche an Titriermittel. Vor allem bei Kraftliner steigt mit dem Refining – Prozess der Störstoffgehalt an, denn es wird Feinstoff produziert. Im Sprung von den Refinern auf die Maschinenbütte sieht man den Einfluss des Alauns sehr deutlich. Dieser ist wiederum bei der Kraftliner - Produktion höher als bei der Deckenpapier - Produktion. Während der Stärkedosierung sollte der PCD – Wert unverändert bleiben. In Diagramm 3 sieht man eine leichte Veränderung auf Grund der Stärkedosierung, bei Kraftliner. Auch die Wirkung des PACs ist ersichtlich (Sprung von 1,22 ml). Die Wirkung ist hier nicht mehr so groß, wie beim Alaun in der Maschinenbütte, weil schon weniger Ladungen vorhanden sind. Im letzten Schritt durch die Zumengung von ASA, Alaun und Stärke sieht man auch hier im PCD – Wert kaum eine Veränderung.

Bei Betrachtung der Basislinie (Diagramm 4) fällt wiederum deutlich auf, dass die Chemikalienwirksamkeit abgeschwächt wird.

Vergleicht man die PCD – Werte der beiden Linien (Diagramm 3 und Diagramm 4), fällt auf, dass das Niveau des PCD – Wertes des Zellstoffes in Diagramm 4 viel geringer ist. Der Altpapier – Wert liegt unter dem Zellstoff – Wert, obwohl hier mehr Störstoffe vermutet werden. Weiters sieht man auch einen starken Unterschied der Zellstofffaser, die aus derselben Kochung stammen. Dies ist auf unterschiedliche Waschgrade auf den beiden baulich unterschiedlichen Waschpressen zurückzuführen. Die Waschpresse B wäscht mehr Kochchemikalien aus dem Zellstoff als die Waschpresse D. Es wird dort mehr Kondensat zum Waschen verwendet. Warum der Altpapier – PCD – Wert niedriger ist als der Zellstoff – PCD – Wert wurde näher untersucht (siehe 4.1.6).

Diagramm 3: PCD – Werte der Deckenlinie

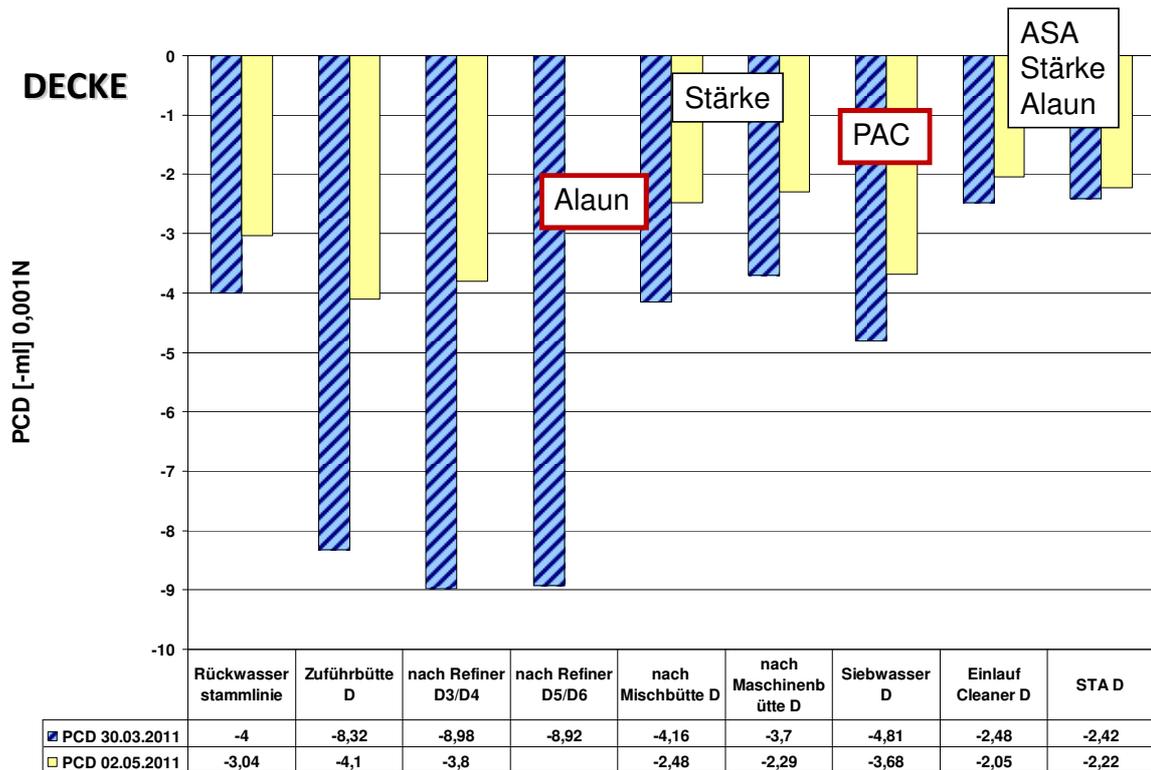
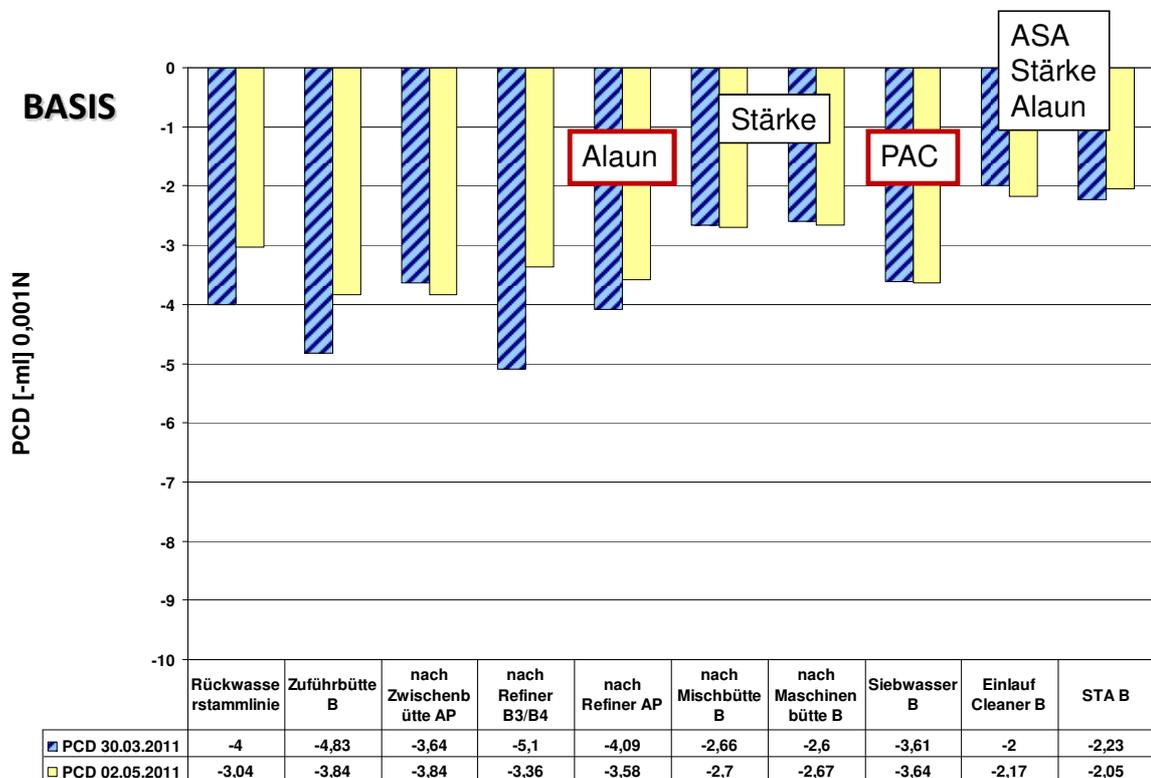


Diagramm 4: PCD – Werte der Basislinie

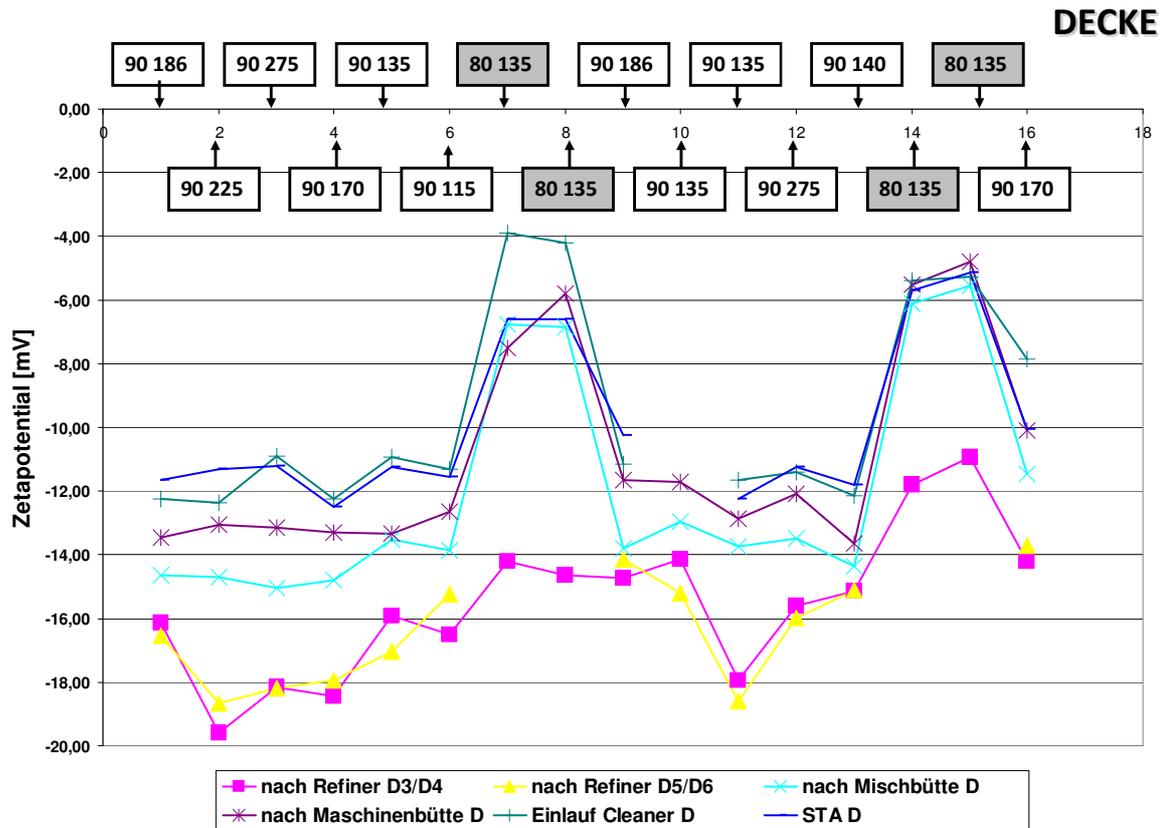


4.1.2 Ladung und Festigkeit unterschiedlicher Sorten

Ladungsbilanzen, wie unter 4.1.1 wurden in regelmäßigen Zeitabständen laufend bestimmt und allein durch optische Beurteilung waren große Unterschiede in den Zusammensetzungen, vor allem der Wässer zu erkennen. Diese enthielten einmal mehr und einmal weniger Feinstoffe und diese waren auch einmal fein verteilt und einmal geflockt. Da die Messungen, bis auf die Umstellung von Deckenpapier auf Kraftliner und umgekehrt, nicht sehr große Schwankungen in den Ladungsmessungen zeigten (siehe Diagramm 5) und auf der Maschine nicht korrelierbar mit guter oder schlechter Festigkeit waren, weil andere Faktoren, wie Altpapiereintrag und Mahlbehandlung einen größeren Einfluss hatten, wurde versucht den Zusammenhang zwischen Ladung und Festigkeit in Versuchen ohne diese Einflüsse im Labor festzustellen. Diese Versuche werden in den nächsten Kapiteln näher erläutert.

In Diagramm 5 sind die Messwerte der Systemanalysen der PM 6 abgebildet und man erkennt, dass die Schwankungen vor allem des Stoffauflaufs (dunkelblaue Linie) nicht so groß waren. Man bewegt sich hier in einem Bereich von ca. -12,5 bis -11 mV (ausgenommen Deckenpapier – grau markiert). Die Sortennummern setzen sich immer aus 80 bzw. 90 und der Grammatür in g/m^2 zusammen. 80 steht für Deckenpapier (Testliner) und 90 für Kraftliner. Diese, in Diagramm 5 dargestellten, 16 Messungen wurden in einem Zeitraum von Mitte März bis Anfang Mai durchgeführt. Es wurde versucht so viele Sorten wie möglich zu untersuchen.

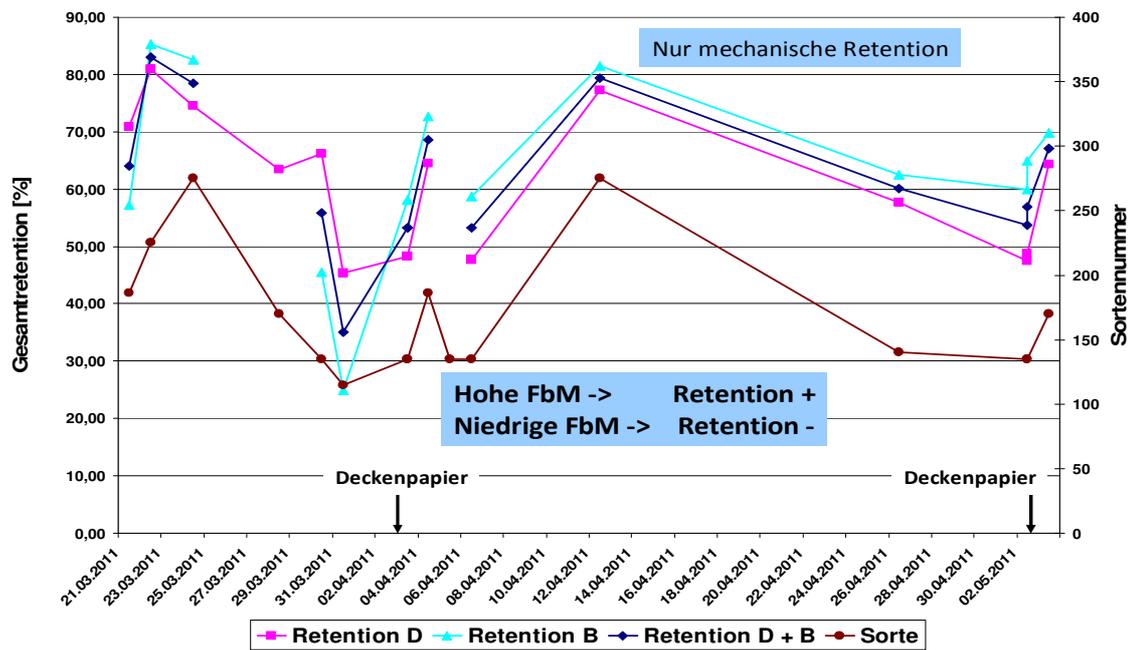
Diagramm 5: Zeta - Potential der Deckenlinie im Vergleich (Zeitraum: März bis Mai 2011)



Vor allem die Retentionswerte sind sehr interessant, die auf Grund vom Verzicht eines Retentionsmittels sehr stark schwanken (siehe Diagramm 6). Dies hat zur Folge, dass an der Maschine eigentlich bei jeder Sorte ein total unterschiedliches System vorliegt und auch die Festigkeiten auf Grund unterschiedlicher Feinstoffgehälter im Papier schwanken. Obwohl diese Retentionschwankungen enorm sind, handelt es sich fast ausschließlich um Feinstoffe, die nicht retentiert werden. Es werden aber trotz der unterschiedlichen Wasserqualitäten immer die gleichen Chemikalienmengen dosiert. Dies hat natürlich immer unterschiedliche Auswirkungen.

So kam die Idee auf, dort den Schwerpunkt zu legen, wo die größten Schwankungen zu erkennen waren. Nachdem dies die stark schwankende Retention war, wurde versucht im Labor zu zeigen, welche positiven Auswirkungen eine konstante Retention haben kann und vor allem unterstützt durch die Ladungsmessung zu zeigen, welche positiven Effekte eine konstante Retention auf die Chemikalienwirksamkeit und die Festigkeiten hat.

Diagramm 6: Retention korreliert mit der Sorte an der PM 6



Der Vollständigkeit halber sind alle durchgeführten Messungen zur Systemanalyse im Anhang zu finden. Es wird dort die Veränderung des Zeta – Potential, des PCD – Wertes, jeweils von Basis- und Deckenlage, sowie die Veränderung der CSB – Werte der 16 durchgeführten Messungen dargestellt.

4.1.3 Zusammenhang zwischen Retention (Feinstoffgehalt der Siebwässer), Ladung und Festigkeit

Da bei den unterschiedlichen Sorten starke Schwankungen im Feinstoffgehalt, mit Hilfe von optischer Beurteilung bei den Probenahmen der Siebwässer, festgestellt wurden, wurden die Feinstoffgehalte des gesamten Prozesses bestimmt. Auch die stark schwankenden Retentionswerte während den laufenden Ladungsbilanzmessungen waren auffällig, da diese fast ausschließlich aus den Feinstoffen resultierten, wie man beim Abfiltrieren der Proben feststellen konnte.

Zur Feinstoffbestimmung wurden alle Proben zuerst über ein 100 mesh Sieb und dann die Filtrate noch einmal über einen Schwarzbandfilter abfiltriert. Der Rückstand wurde ausgewogen und ergibt den Feinstoffwert in mg/l. An dieser Stelle sei erwähnt, dass auf Grund von Filtrationseffekten, vor allem bei hohen Stoffdichten der Proben, viele Feinstoffe im Faservlies gehalten werden und somit die absolute Menge an Feinstoffen bei diesen Proben ungenau sein kann.

Diese Untersuchung wurde einmal bei Kraftliner und einmal bei Deckenpapier durchgeführt.

Vergleicht man die beiden Feinstoffsysteme bei Kraftliner – und Deckenpapier – Produktion sieht man schon welche enormen Unterschiede sich hier ergeben (siehe Abbildung 19 und Abbildung 20). Dies bestätigen auch die laufend durchgeführten Retentionsmessungen unter Punkt 4.1.2 (Diagramm 6).

Es wird vermutet, dass bei der Umstellung von Deckenpapier auf Kraftliner, die Anreicherung an Feinstoffen in den Wässern auf Grund der hohen Altpapiermengen zu Festigkeitsproblemen führt. Bei der Kraftliner – Produktion wird wieder mehr Zellstoff eingesetzt, was bewirkt, dass die mechanische Retention sinkt, weil sich kein so dichtes Faservlies ausbildet, wie bei hohen Altpapiermengen. Die Feinstoffe werden im Kreislauf mitgeführt oder werden mit dem Papier ausgetragen. Dies spielt bei den Festigkeitsproblemen in den 40 Stunden nach der Umstellung sicher eine große Rolle. Vor allem kommt es aber stark darauf an, welche Sorte nach der Deckenpapierproduktion gefahren wird, da die Retention so unterschiedlich ist. Wird gleich nach der

Deckenpapierproduktion hochgrammig gefahren, säubert sich das System schneller, weil die Feinstoffe im Papier ausgetragen werden.

Feinstoffbilanz in mg/l

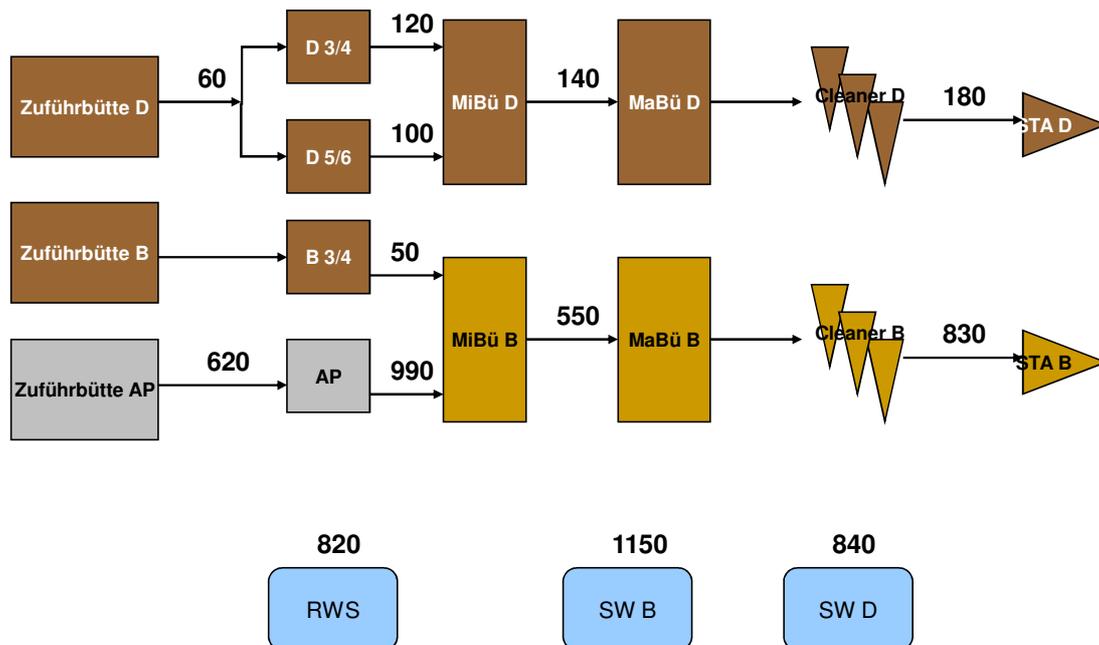


Abbildung 19: Feinstoffgehalte in [mg/l] bei Kraftliner - Produktion (Sorte: 90 275) (B = Basislinie, D = Deckenlinie)

In Abbildung 19 kann man erkennen, dass der Großteil der Feinstoffe aus dem Altpapier kommt. Die Feinstoffgehalte des Eigenzellstoffes sind sehr gering, sodass man sich hier auf der Grenze zum Nachweisbaren bewegt. Die absoluten Werte können hier nicht in Hinblick auf die Chemikalienwirksamkeit verglichen werden, weil wie schon oben erwähnt hier eine große Unschärfe auf Grund der Faservliesbildung mitspielt.

Auffällig sind vor allem die hohen Feinstoffgehalte der Siebwässer, die in der „short circulation“, durch Verdünnung des Dickstoffes in den Siebwassertürmen dem Stoff beigemischt werden und nicht retentiert werden können.

Feinstoffbilanz in mg/l

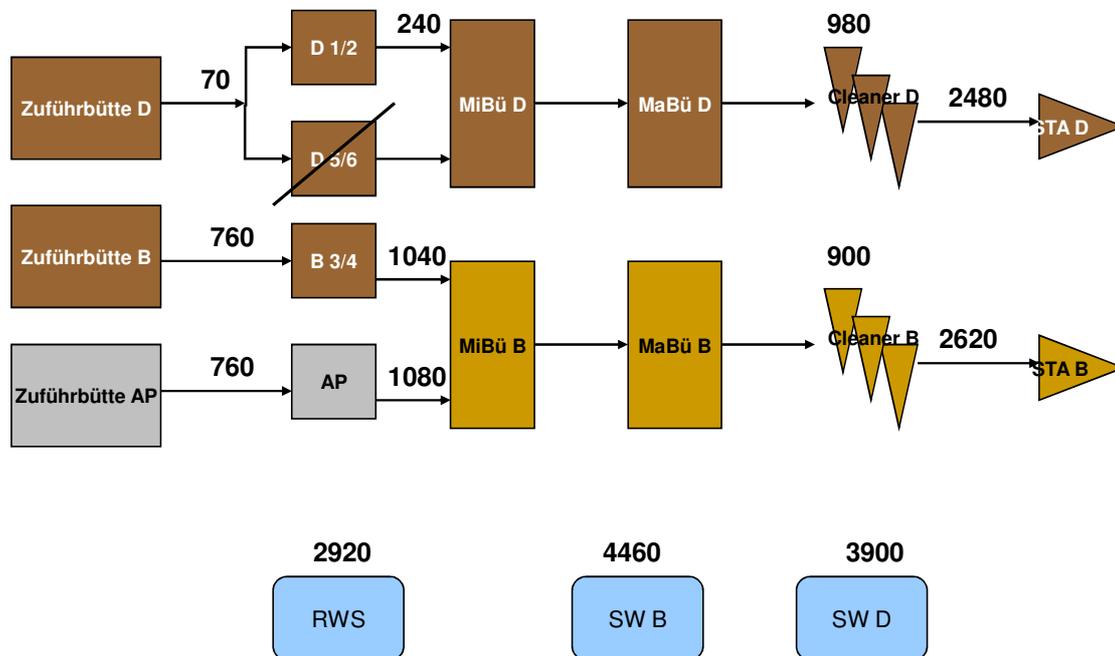


Abbildung 20: Feinstoffgehalte in [mg/l] bei Deckenpapierproduktion (Sorte: 80 135)

Wiederum sieht man in Abbildung 20 die Hauptquelle der hohen Feinstoffbeladung. In der Zuführbütte AP und in der Zuführbütte B befindet sich bei Deckenpapierproduktion der gleiche Stoff. Auf Grund der Mahlung entsteht Feinstoff, was in Abbildung 20 in beiden Linien ersichtlich ist. Es sei hier wieder erwähnt, dass eine Betrachtung der Feinstoffwerte in Hinblick auf die Chemikalienwirksamkeit hier auch nicht sinnvoll ist, da sich durch die kürzeren Fasern noch mehr Feinstoffe im Faservlies halten. Die Feinstoffgehalte der Wässer sind dennoch extrem hoch.

An diesem Punkt wurde klar, dass der Haupthebel bei den momentanen Einstellungen und Fahrweisen auf der PM 6 in Nettingsdorf in der Retention liegt. Die Frage was ein hoher Feinstoffgehalt im Papier bewirkt kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden und wird in Kapitel 4.1.4 genauer untersucht.

4.1.4 Laborversuch: Unterschiedliche Feinstoffgehälter und die Auswirkungen auf das Ladungssystem bzw. auf die Trockenfestigkeit des Papiers

Auf Grund der aus den Ladungssystemanalysen und den Retentionswerten gewonnener Information, wurde versucht die Auswirkungen einer guten Retention auf die Festigkeiten beim Anfertigen von Laborblättern zu charakterisieren. Es soll hier die Frage, was ein hoher Feinstoffgehalt im Papier, bewirkt beantwortet werden. An der Maschine kommen teilweise hohe Feinstoffmengen im Wassersystem vor. Mit diesem Versuch sollen die Auswirkungen auf das fertige Papier, wenn diese Feinstoffe retentiert werden, untersucht werden. Diese Versuche wurden mit Ladungsmessungen begleitet, um die Zustände auf der Faser und auf den Feinstoffen zu überwachen. Ziel war einen Zusammenhang zwischen Feinstoffgehalt und Festigkeit in der Laborblattherstellung festzustellen.

Dazu wurde Zellstoff der PM 6 für die Laborblattbildung verwendet. Dieser Zellstoff muss im Verteiler von einer Konsistenz von ca. 4,5% auf ungefähr 0,6% verdünnt werden. Dazu wurden Wässer mit unterschiedlichen Feinstoffgehältern verwendet. Es soll hier damit der Einfluss der unterschiedlichen Rückwasserqualitäten der PM 6 auf die Festigkeiten der Laborblätter herausgefunden werden.

Es wurden Versuche mit Stoff von der Decken- und Basislinie durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden die Versuche auch mindestens einmal wiederholt.

Versuch 1:

- Decke (06.05.2011): Stoff der Refinerlinien D5/D6 wurde verwendet (*Sorte an der PM 6: 90 400*)
- Basis (10.05.2011): Stoff wurde im Verhältnis 50:50 aus den Refinerlinien B3/B4 und AP – Refiner gemischt (unterschiedliche Stoffdichten von Zellstoff und Altpapier wurden nicht berücksichtigt) (*Sorte an der PM 6: 90 140*)

Versuch 2:

- Decke (18.05.2011): Stoff der Refinerlinien D5/D6 wurde verwendet (*Sorte an der PM 6: 90 135*)
- Basis (18.05.2011): Stoff wurde im Verhältnis 50:50 aus den Refinerlinien D5/D6 und AP – Refiner gemischt (*Sorte an der PM 6: 90 135*)

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass im Versuch 2 die Proben D5/D6 und auch RWS gleichzeitig genommen wurden, um möglichst reale Papiermaschinenzustände zu gewährleisten.

Versuch 3:

- Decke (26.05.2011): Stoff der Refinerlinien D5/D6 wurde verwendet (*Sorte an der PM 6: 90 175*)

Verdünnungsmedien (von Konsistenz ca. 4,5% auf ca. 0,6%):

- Verdünnung mit destilliertem Wasser (nur Versuch 1)
- Verdünnung mit Leitungswasser (LW)
- Verdünnung mit Rückwasser (RWS)
- Verdünnung mit konzentriertem Rückwasser (RWS konz.)

Beim RWS handelt es sich um das Wasser, mit dem alle Stoffe an der Maschine verdünnt werden. Das konzentrierte RWS wurde durch Aufkonzentrieren der Feinstoffe hergestellt. Das RWS wurde stehen gelassen, bis sich die Feinstoffe größtenteils abgesetzt haben. Danach wurde der klare Überstand abgeleert und somit die Feinstoffkonzentration erhöht.

Die Blattbildung wurde, wie unter 3.1.5 beschrieben, durchgeführt. Zusätzlich sei hier erwähnt, dass im Blattbildner die Suspension noch einmal mit 4 Liter Leitungswasser verdünnt wird. Diese Unschärfe wird hier in Kauf genommen, weil eine Blattbildung mit RWS schwierig bezüglich gleichmäßiges Flächengewicht ist (Schwankungen bis +/- 10g/m² werden toleriert), da zusätzlich Feinstoffe ins System gebracht werden. Entscheidend für nachfolgende Vergleiche sind die Feinstoffgehalte der Rückwässer (RWS), die beigemischt wurden.

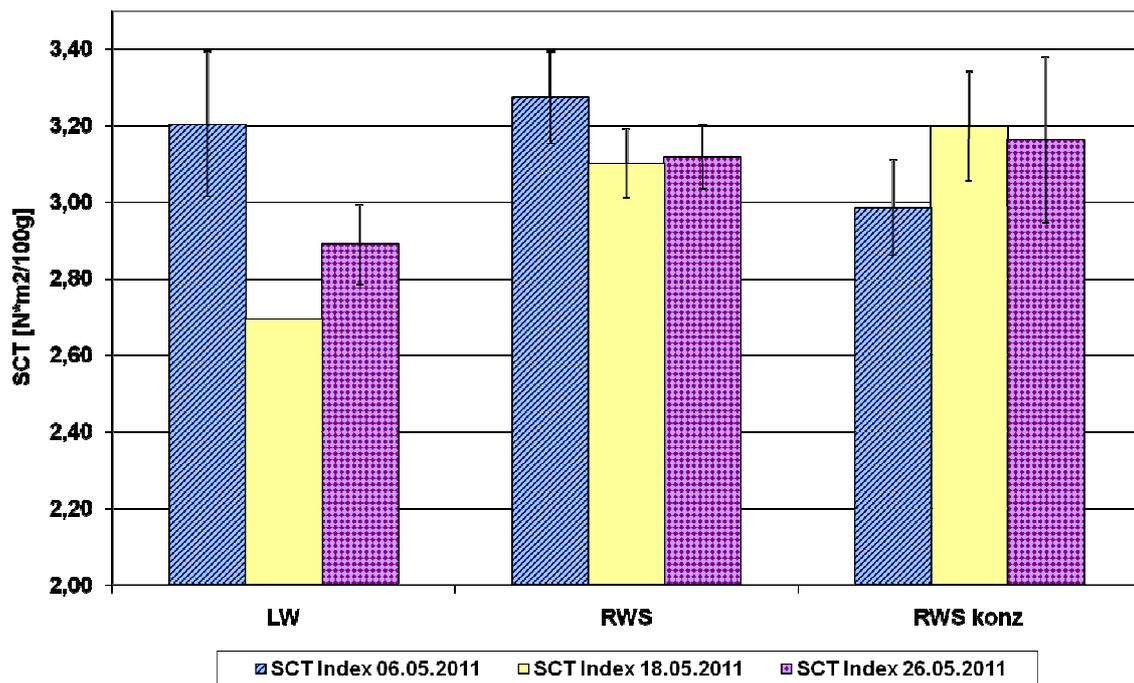
4.1.4.1 Deckenlinie

In Tabelle 9 sind die Feinstoffgehälter der einzelnen Verdünnungsmedien zusammengefasst.

Tabelle 9: Feinstoffgehälter der Verdünnungswässer (DECKE)

Feinstoffe der Verdünnungswässer [mg/l]	RWS	RWS konz.
06.05.2011 (90 400)	590	1300
18.05.2011 (90 135)	1400	2040
26.05.2011 (90 175)	1080	2700

Diagramm 7: SCT - Index Versuch 1, 2 und 3 DECKE

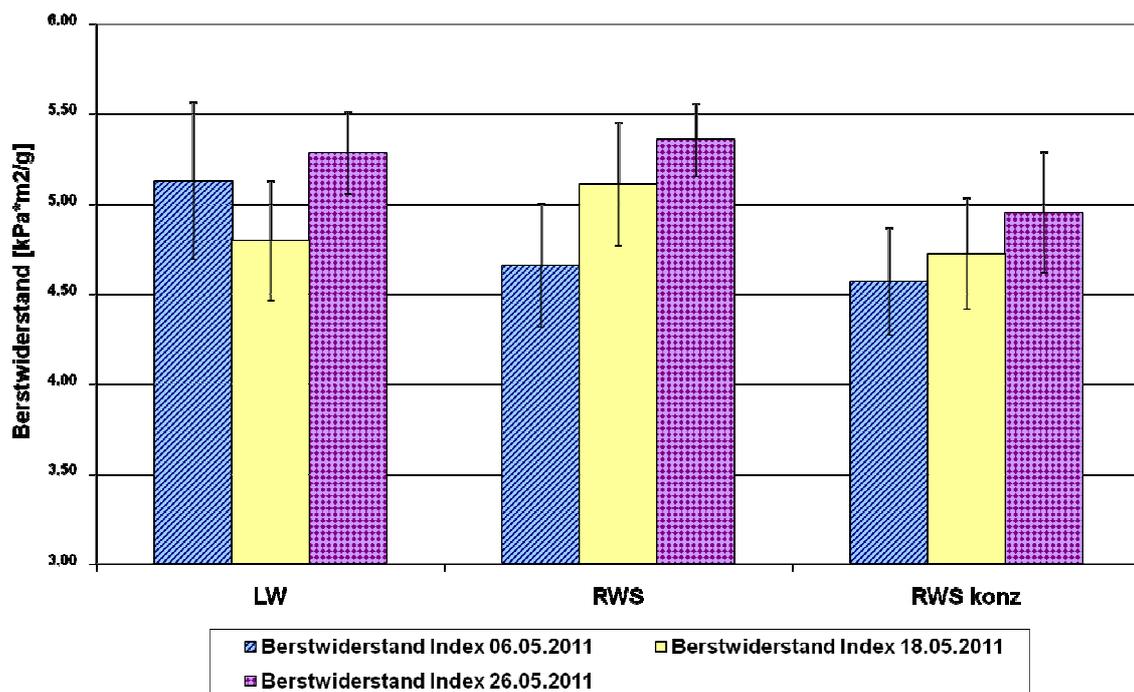


In Diagramm 7 ist zu erkennen, dass durch die Verdünnung mit RWS der SCT – Wert ansteigt. Im Versuch 1 vom 06.05.2011 ist dieser Anstieg statistisch nicht signifikant, wenn man die Konfidenzintervalle (95%) berücksichtigt. Auch mit Beimengung von konzentriertem RWS steigt der SCT – Wert noch minimal an. Dies ist im Versuch 1 vom

06.05.2011 nicht zu sehen. Hier sinkt die Festigkeit statistisch signifikant ab. Vergleicht man alle 3 Versuche, sieht man die Tendenz, dass der SCT – Index steigt, je mehr Feinstoffe retentiert werden. Dies kann man vor allem im Versuch vom 18.05.2011 und 26.05.2011 in Diagramm 7 im Festigkeitssprung von Verdünnung mit Leitungswasser auf Verdünnung mit RWS beobachten.

In Diagramm 8 ist der Berstwiderstand – Index abgebildet. In diesem Diagramm erkennt man die Tendenz, dass der Berstwiderstand mit steigender Feinstoffkonzentration steigt, es aber irgendwo ein Maximum gibt, wo dieser Wert wieder sinkt. Beachtet man aber die 95% - igen Konfidenzintervalle kann keine statistisch signifikante Aussage mehr getätigt werden. Das Berstwiderstandsprüfgerät hat eine große Streuung.

Diagramm 8: Berstwiderstand – Index, Versuch 1, 2, und 3 DECKE



Im Laufe dieser Prüfung kam die Frage auf, wie die Retention am Blattbildner aussieht. Man wollte ausschließen, dass von höherem Feinstoffgehalt im Papier ausgegangen wird und die Feinstoffe gar nicht retentiert werden. Dazu wurde das Siebwasser am Blattbildner aufgefangen und der Feinstoffgehalt bestimmt. In der Blattbildung wird mit 4 Liter Leitungswasser verdünnt und auch unterhalb des Blattbildungssiebes, im Stutzen,

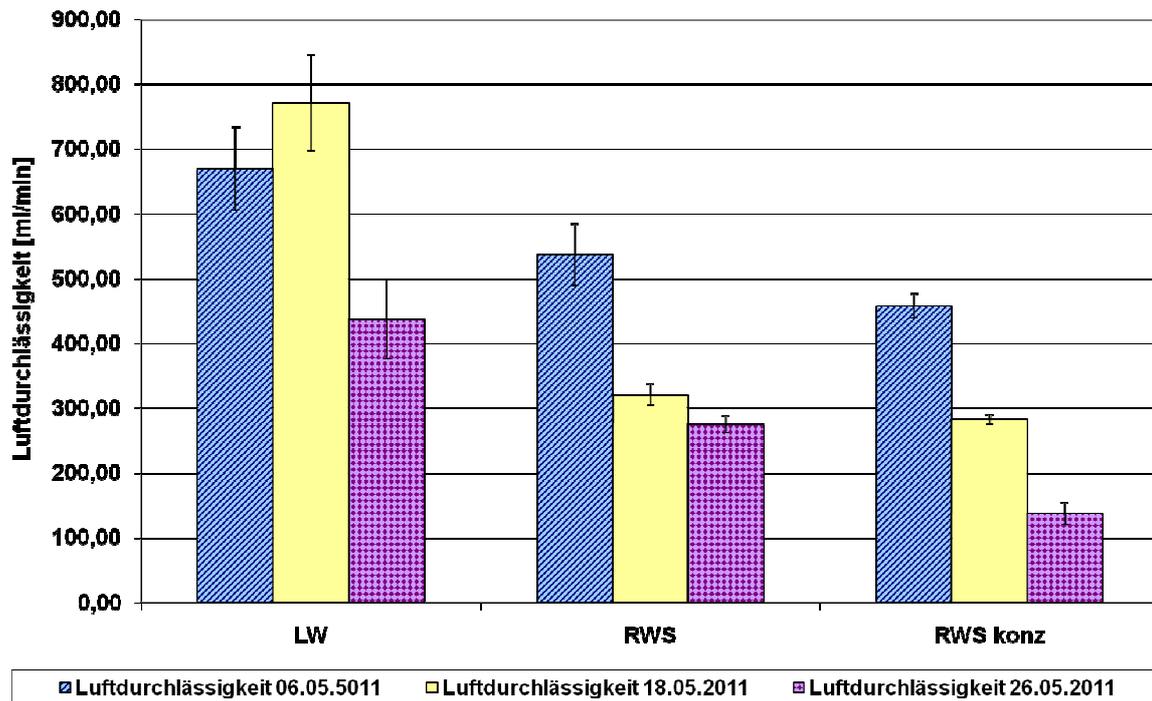
befinden sich 2 Liter Wasser. Dieses Wasser wurde mitaufgefangen. Da es sehr schwierig war in diesem stark verdünnten Siebwasser, mit Hilfe eines Schwarzbandfilters, noch einen Rückstand gravimetrisch zu bestimmen, sollen folgende Angaben in Tabelle 10 nur eine Aussage darüber liefern, ob viel oder wenig Feinstoffe retentiert wurden. Eine Bilanz, das heißt ein Retentionswert in % konnte nicht errechnet werden. In Tabelle 10 wurden jeweils 500 ml Wasser über einen Schwarzbandfilter abfiltriert und der Rückstand gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 10: Feinstoffe im Siebwasser (DECKE)

Feinstoffe im Siebwasser [mg/l]	RWS	RWS konz.
06.05.2011 (90 400)	75	130
18.05.2011 (90 135)	100	120
26.05.2011 (90 175)	100	174

Die Feinstoffretention kann aber auch an der Luftdurchlässigkeit der Laborblätter überprüft werden. In Diagramm 9 sieht man, dass mit steigendem Feinstoffgehalt die Luftdurchlässigkeit entscheidend sinkt, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die Feinstoffe gut retentiert werden. In allen 3 Versuchen war eine Abnahme der Luftdurchlässigkeit auf Grund eines dichteren Papiers klar erkennbar. Auch die Tendenz, dass der höchste Feinstoffgehalt (26.05.2011 RWS konz.), die niedrigste Luftdurchlässigkeit bedingt, ist ersichtlich.

Diagramm 9: Luftdurchlässigkeit der Laborblätter

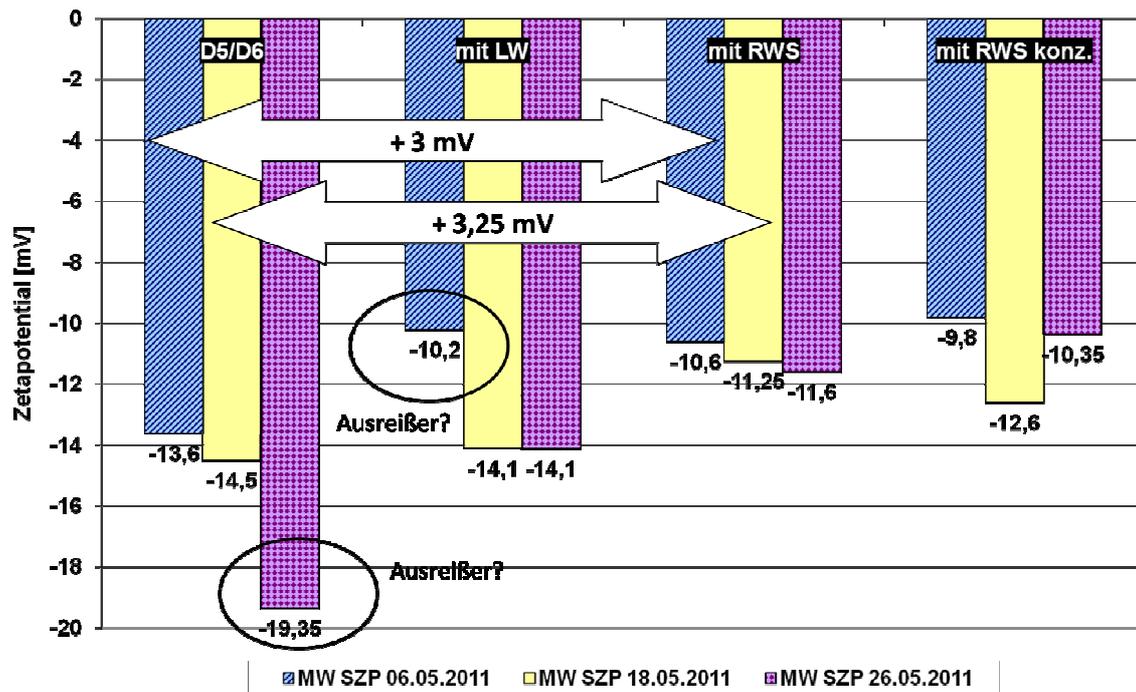


Diese Versuche wurden auch durch Ladungsmessungen begleitet, um Veränderungen auf der Faser, bzw. in der Störstoffladung zu beobachten. Es war eigentlich zu erwarten, dass sich das Zeta – Potential mit unterschiedlichen Verdünnungen nicht ändert, da ja kein chemischer Zusatzstoff dosiert wird. Der PCD – Wert, mit Feinstoffen gemessen, d.h. über 100 mesh Sieb filtriert (= „PCD trüb“), sollte sich proportional mit dem Feinstoffgehalt ändern. Der über den Schwarzbandfilter filtrierte PCD – Wert (= „PCD klar“) sollte sich nicht ändern, da keine Chemikalien dosiert wurden.

Dazu sieht man in Diagramm 10 die Zeta - Potentiale der unterschiedlichen Verdünnungen abgebildet. Mit LW, mit RWS und mit RWS konz. bedeutet, dass hier der Stoff aus dem Verteiler, mit dem genannten Medium verdünnt, gemessen wurde. Für die Zeta - Potential – Messung wurden alle Proben auf die gleiche Leitfähigkeit eingestellt, das heißt, die mit Leitungswasser verdünnte Probe wurde auf eine mit RWS vergleichbare Leitfähigkeit gebracht (mit Hilfe von KCl). Auffällig ist, dass bei allen Versuchen ein Sprung im Zeta - Potential nur durch die Verdünnung mit RWS festgestellt werden konnte, was auf kationisches Material im RWS zurückzuführen sein könnte. Der Messwert des Zeta – Potentials des D5/D6 – Stoffes des 3. Versuches scheint hier ein Ausreißer zu sein. Die

Verringerung des Zeta – Potentials, im Versuch vom 06.05.2011, von D5/D6 auf die Verdünnung mit LW war so nicht zu erwarten und der Messwert mit der Leitungswasserverdünnung scheint ebenso ein Ausreißer zu sein.

Diagramm 10: Zeta - Potential bei unterschiedlichen Verdünnungen (DECKE)



Die PCD – Werte verhielten sich nicht wie ursprünglich angenommen. Sie stiegen nicht proportional mit dem Feinstoffgehalt. Auch der Überstand, der beim Aufkonzentrieren entfernt wurde, wurde untersucht, da vermutet wurde, dass sich die Ladungen auf den kolloidalen Teilchen befinden und diese nicht absedimentieren. Diese These wurde aber widerlegt. Das Messgerät erlangte im RWS, im RWS konz. und im Überstand ungefähr den gleichen Wert.

In Tabelle 11 sind die PCD – Werte der Wässer und des Überstandes abgebildet. Bei den PCD – Werten handelt es sich um Messungen, die im PCD – 04 durchgeführt wurden, jedoch wurde hier 0,01N Poly – DADMAC verwendet.

Tabelle 11: PCD – Werte und Feinstoffgehalte vom 26.05.2011

PCD - Werte	RWS	RWS konz.	Überstandes
Feinstoffe [mg/l]	1080	2700	<<
PCD trüb [-ml]	-0,33	-0,49	-0,26
PCD klar [-ml]	-0,2	-0,18	--

In Tabelle 11 sieht man, dass sich mit 2,5 fachen Feinstoffgehalt der PCD – Wert trüb (Filtrat über 100 mesh – Sieb) nicht um das 2,5 fache verändert. Auch die Untersuchung des Überstandes ergab keinen deutlich höheren Wert. Die Ergebnisse der PCD – Messung sind nicht logisch begründbar und werden daher für die Interpretation der Festigkeitsmesswerte nicht herangezogen.

4.1.4.2 Basislinie

Derselbe Versuch wurde natürlich auch mit Basisstoff durchgeführt, da der größere Teil des fertigen Papiers von der PM 6 aus Basislage besteht. In Tabelle 12 sind die Feinstoffgehalte der Versuche zusammengefasst.

Tabelle 12: Feinstoffgehalte der Verdünnungswässer (BASIS)

Feinstoffe der Verdünnungswässer [mg/l]	RWS	RWS konz.
10.05.2011 (90 140)	1180	1500
18.05.2011 (90 135)	1400	2040

Betrachtet man die Festigkeitswerte der Basislinie, so ergeben sich die gleichen Tendenzen wie auf der Deckenlinie.

In Diagramm 11 ist der SCT – Index der Proben der Basislinie abgebildet. Der SCT – Index steigt mit steigender Feinstoffkonzentration an. Hier ist im Versuch vom 18.05.2011 sogar eine Festigkeitssteigerung von 20,85%, nur durch die Verwendung von RWS an Stelle von Leitungswasser, aufgetreten (siehe Diagramm 11).

Diagramm 11: SCT – Index (BASIS)

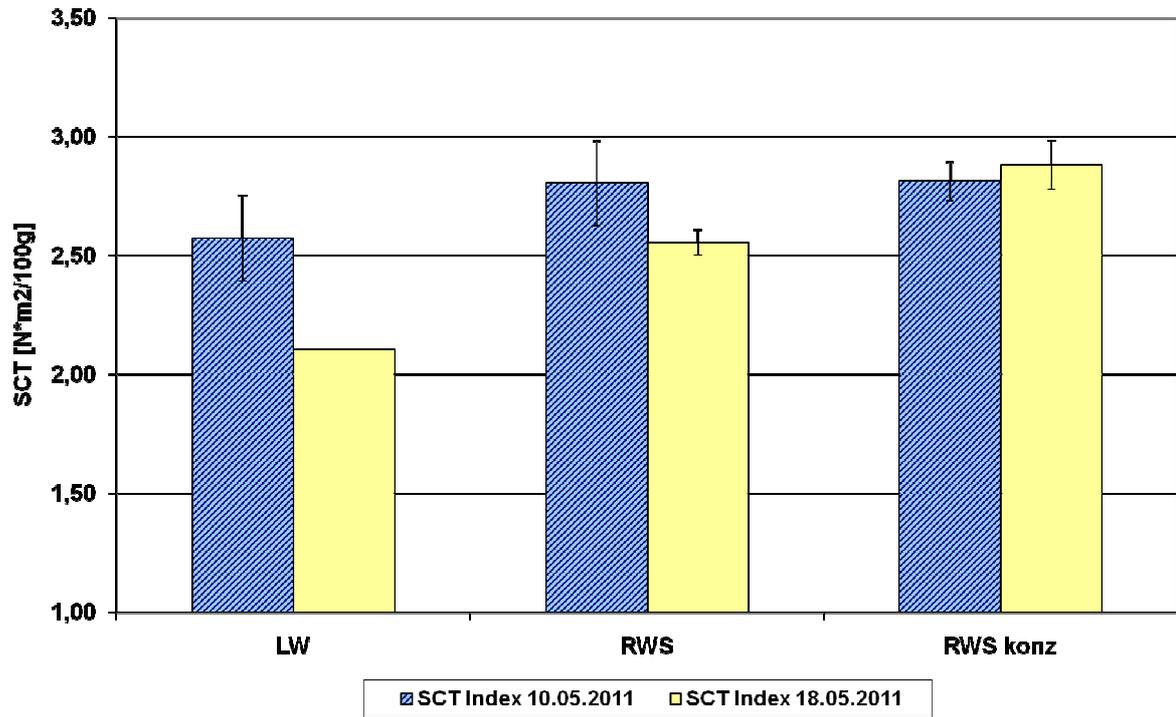
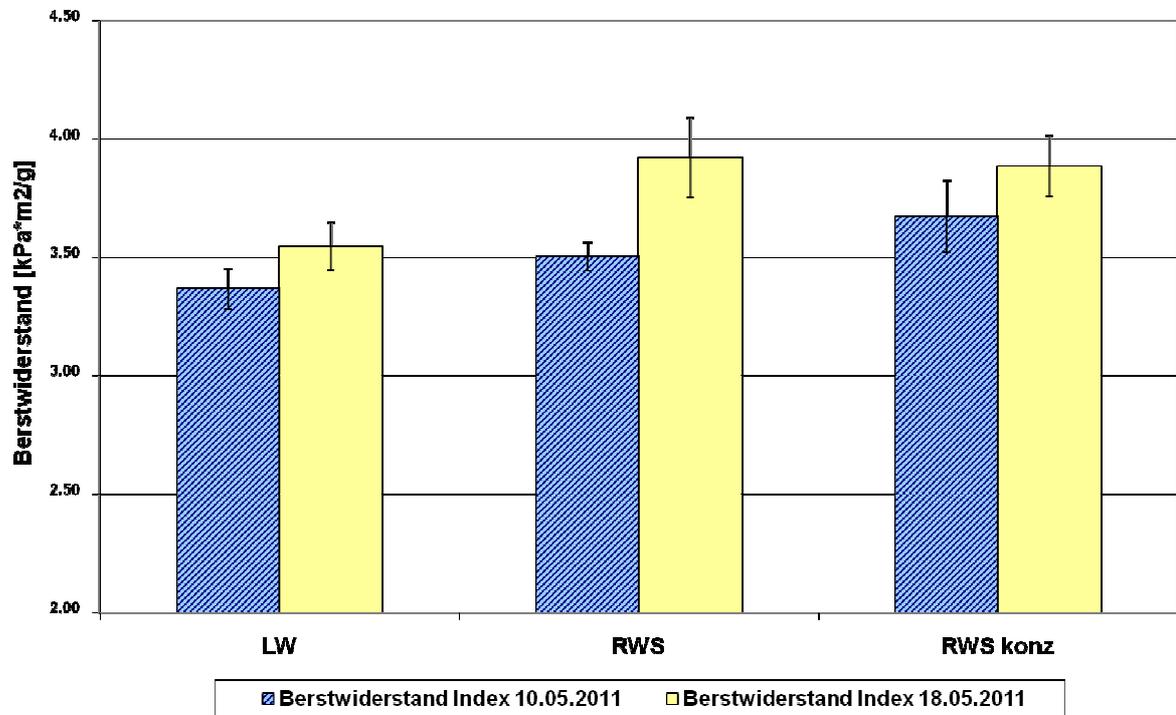


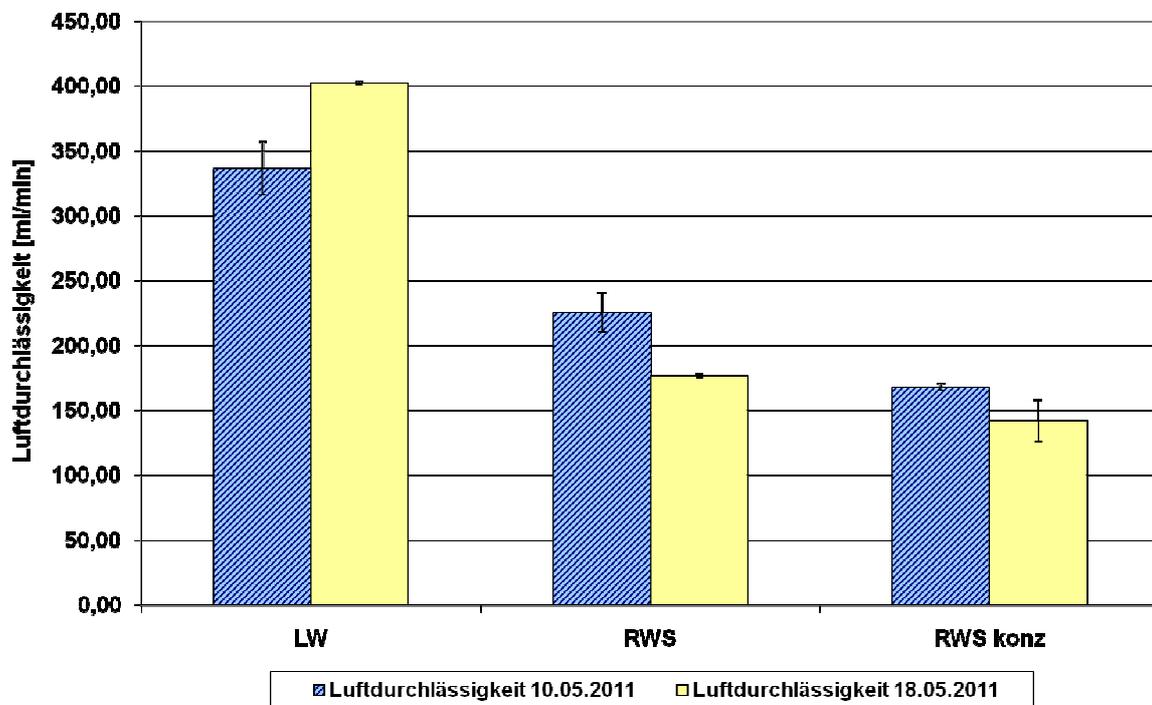
Diagramm 12: Berstwiderstand – Index (BASIS)



Auch der Berstwiderstand – Index zeigt die gleiche Tendenz wie in der Deckenlinie. Hier kann man in Diagramm 12 sehen, dass mit steigendem Feinstoffgehalt der Berstwiderstand ansteigt und bei einem gewissen Niveau wieder absinkt. Das Absinken sieht man im Versuch vom 18.05.2011. Im Versuch vom 10.05.2011 sieht man das nicht, da hier eine weit geringere Feinstoffmenge im Wasser war und hier dieses Niveau wahrscheinlich noch nicht erreicht wurde.

An Hand der Luftdurchlässigkeit (Diagramm 13) sieht man wiederum, dass die Feinstoffe gut retentiert werden, da mit steigendem Feinstoffgehalt die Luftdurchlässigkeit sinkt.

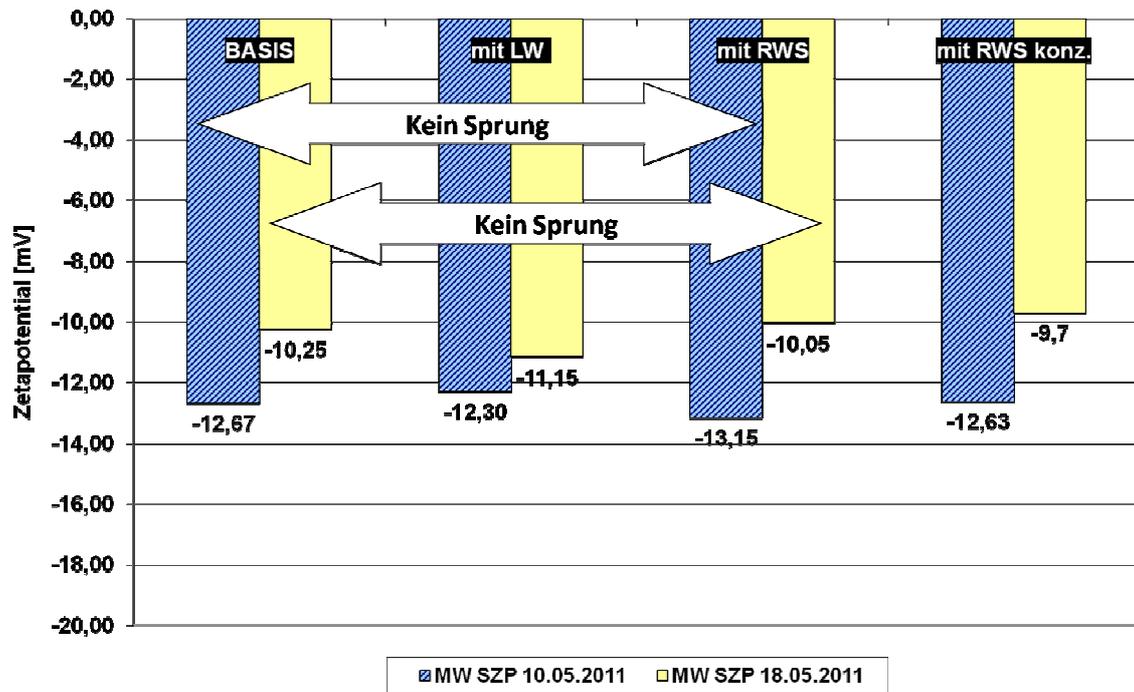
Diagramm 13: Luftdurchlässigkeit von Laborblättern (BASIS)



Neben den Festigkeiten wurden auch hier die Ladungen beobachtet. Es ergab sich folgendes Bild, wie in Diagramm 14 dargestellt ist: Die Zeta - Potential – Messung zeigte diesmal keinen Sprung auf Grund der Beimengung von RWS. Dies lässt sich aber dadurch erklären, dass wegen des Altpapiergehaltes die Fasern schon mehr beladen sind als in der Deckenlinie, wo nur reiner Zellstoff verwendet wird. Die Zeta - Potential – Werte bleiben über die ganzen Messungen konstant, was eigentlich so zu erwarten war, weil keine zusätzlichen Chemikalien beigemischt werden.

Die PCD – Messwerte können wieder nicht zur Interpretation der Festigkeitswerte herangezogen werden, da wiederum kein proportionaler Zusammenhang zwischen Feinstoffgehalt und PCD – Wert feststellbar war.

Diagramm 14: Zeta - Potential (BASIS)



4.1.5 Laborversuch: Chemikalienwirksamkeit – kationische Massenstärke und die Auswirkungen auf Ladung und Festigkeit

Da die Beladung des Zellstoffes nach den Refinerlinien hoch war und mehrmals festgestellt wurde, dass das Rückwasser die Fasern belädt, wurde versucht Ursachen dafür zu finden. Eine mögliche Quelle für kationisches Material im Rückwasser, wurde im Nichtretentieren der Stärke vermutet. Es wurde an der PM 6 die Stärkemenge verdoppelt und halbiert, jedoch ließ sich keine Veränderung im Zeta – Potential durch diese unterschiedlichen Dosierungen feststellen. Es gibt an der PM 6 einen Überlauf von der Maschinenbütte zur Mischbütte und es lag die Vermutung nahe, dass diese Menge und somit die Stärkemenge, die dadurch schon in der Mischbütte beigemischt wird, die Messung unscharf macht. Nach Einstellung des Überlaufes und Herstellung eines konstanten Betriebszustandes ließen sich aber auch in diesem Falle keine hinreichenden Veränderungen im Zeta – Potential, nämlich ein Aufziehen der Stärke auf die Faser und eine Verringerung des Zeta - Potentials, feststellen.

Um diese Phänomene weiter zu untersuchen wurden 2 Laborversuche durchgeführt: Die Idee war mit unterschiedlichen Verdünnungsmedien und unterschiedlichen Stärkedosierungen zu arbeiten und die Festigkeiten sowie die Ladungszustände zu untersuchen. Einerseits soll in den Laborversuchen mit Hilfe der Ladungsmessung untersucht werden, ob die Stärke auf die Faser aufzieht. Ist dies der Fall, müsste auch eine festigkeitssteigernde Wirkung festzustellen sein. Somit könnte mit Ladungsmessung eine Veränderung der Festigkeit des fertigen Papiers prognostiziert werden. Andererseits soll aber auch untersucht werden, wo die Stärke verbleibt, wenn sie nicht auf die Faser aufzieht.

Dazu wurde wieder Stoff von den Refinern D5/D6 von einer Konsistenz von ca. 4,5% auf 0,6% verdünnt. Hierfür wurden Wässer mit unterschiedlichen Qualitäten und Feinstoffgehalten verwendet. Weiters wurden unterschiedliche Stärkemengen zudosiert und die Fixierung auf der Faser, bzw. auch die Festigkeitsveränderungen, wurden untersucht.

- **Versuch 1:** (Sorte an der PM 6: 90 135)

Stoff der Refinerlinien D5/D6 wurde im Verteiler verdünnt (von 4,5% auf 0,6%):

- Verdünnung LW + 0% Stärke
- Verdünnung LW + 1% Stärke (übliche Stärkedosierung)
- Verdünnung LW + 2% Stärke
- Verdünnung RWS + 1% Stärke

- **Versuch 2:** (Sorte an der PM 6: 90 275)

Stoff der Refinerlinien D5/D6 wurde im Verteiler verdünnt (von 4,5% auf 0,6%):

- Verdünnung LW + 0% Stärke
- Verdünnung LW + 1% Stärke
- Verdünnung RWS + 0% Stärke
- Verdünnung RWS + 1% Stärke
- Verdünnung RWS + 2% Stärke

Alle Stärkeangaben in % bedeuten % atro Stärke pro otro Zellstoff.

In diesem Versuch wurden für die Zeta - Potential – Messung alle Stoffe auf die gleiche Leitfähigkeit eingestellt (nur für die Messung – nicht im Verteiler für die Blattbildung). Diese Leitfähigkeitseinstellung wurde wiederum mit KCl durchgeführt.

Tabelle 13: Feinstoffgehalte des RWS bei beiden Stärkeversuchen

Feinstoffe der Verdünnungswässer [mg/l]	RWS
12.05.2011 (90 135)	1600
24.05.2011 (90 275)	500

Auch aus Tabelle 13 geht wieder hervor, wie unterschiedlich der Feinstoffgehalt bei unterschiedlichen Sorten ist. Diese beiden Versuche sollen das Verhalten und die

Wirkungsweise der Chemikalien bei unterschiedlichen Verdünnungswasserqualitäten darstellen. Es wurde erwartet, dass die Chemikalienwirksamkeit mit steigendem Feinstoffgehalt im Wasser sinkt. Die chemischen Zusatzstoffe müssten sich mit den Feinstoffen beschäftigen und wären daran gehindert, wie gewünscht, direkt auf die Faser aufzuziehen.

Schon die Ladungsmessung ergab ein total unterschiedliches Bild. In Diagramm 15 und im Diagramm 16 ist das Zeta - Potential der einzelnen Stoffe dargestellt. Dabei handelt es sich um Stoff der Refinerlinien Decke 5/6 und dieser wurde im Labor mit 2% Alaun versetzt. Der Stoff mit Alaun ist im 2. Balken in beiden Diagrammen dargestellt. Bei den andern Stoffen handelt es sich um die Verdünnungen mit der angegebenen Chemikalienmenge vom Verteiler. Vergleicht man Diagramm 15 mit Diagramm 16 fällt bei beiden auf, dass die Stärke bei der Verdünnung mit Leitungswasser auf die Faser aufzieht. Im Diagramm 16 verändert sich das Potential etwas stärker. In beiden Diagrammen ist auch ersichtlich, dass sich das Potential nur auf Grund der Beimengung von RWS verringert (um 3,6mV). Dieses Phänomen wurde schon unter Punkt 4.1.4 festgestellt und erläutert. Das Zeta – Potential verringert sich aber auch durch Verdünnung mit Leitungswasser. Dazu ist aber zu sagen, dass hier die Leitfähigkeit mit KCl eingestellt wurde und nicht ausgeschlossen werden kann, dass es Wechselwirkungen gab.

Die wichtigste Information aus den beiden Zeta - Potential – Messungen ist aber der sehr geringe Potential – Anstieg bei hoher Feinstoffbelastung. Dies ist im Diagramm 15 zu sehen. Hier tritt eine Veränderung zwischen RWS – Verdünnung mit 0% Stärke und RWS – Verdünnung mit 1% Stärke um nur 0,6mV auf. Vergleicht man dazu das Diagramm 16 sieht man, dass die Veränderung des Potentials hier um einiges größer ist. Von einer RWS – Verdünnung mit 0% Stärke auf eine RWS – Verdünnung mit 1% Stärke steigt das Potential hier um 1,7mV und auf die RWS – Verdünnung mit 2% Stärke noch einmal um 2,6mV.

Im Versuch 1 zieht die Stärke nicht auf die Fasern auf und ist so entweder im Wasser oder auf den Feinstoffen zu finden ist, wo hingegen im Versuch 2 die Stärke auf die Fasern aufzuziehen scheint.

Diagramm 15: Zeta - Potential mit vielen Feinstoffen (Versuch 1)

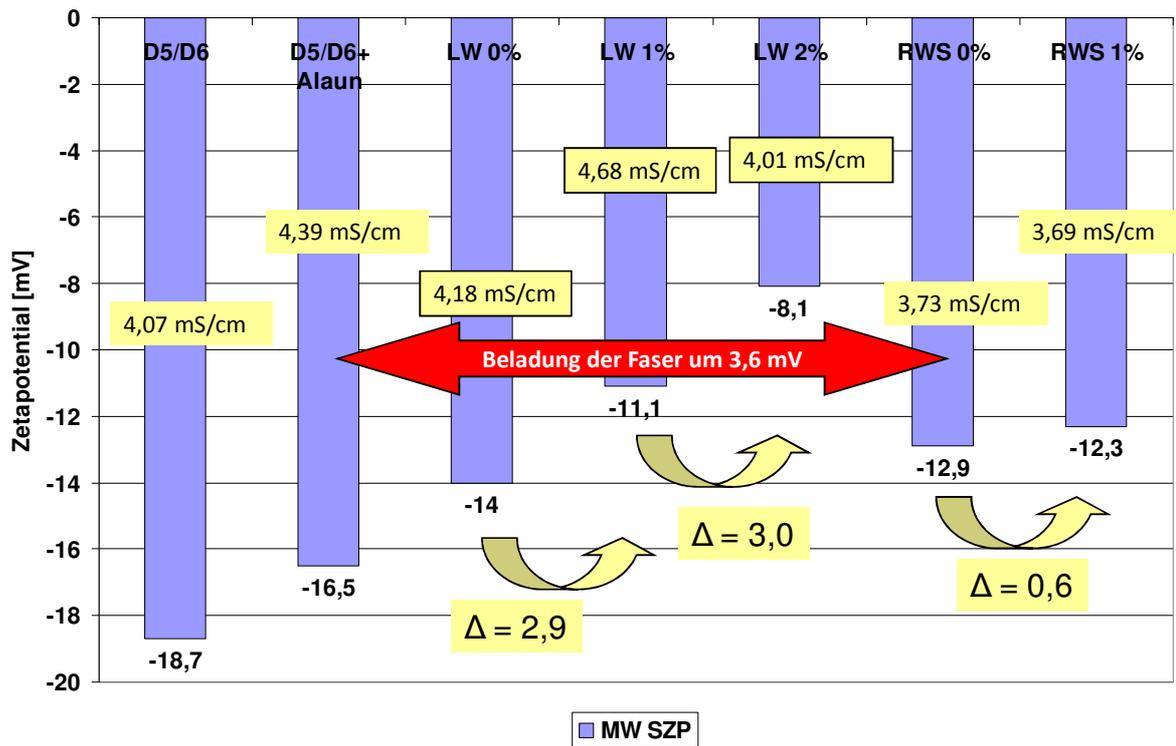
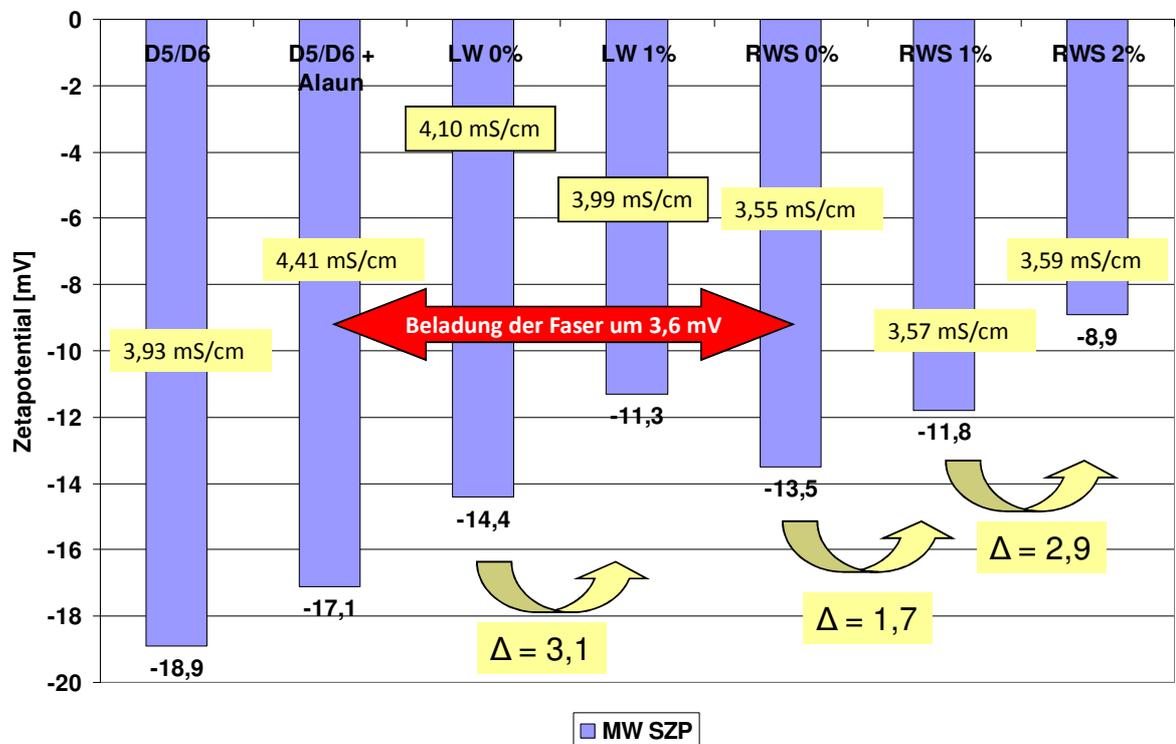


Diagramm 16: Zeta - Potential mit wenigen Feinstoffen (Versuch 2)



In Diagramm 17 ist der SCT – Index bei unterschiedlichen Verdünnungen dargestellt. Parallel zur Veränderung des Zeta – Potentials (siehe Diagramm 15), ist hier eine SCT – Steigerung festgestellt worden, bei Zumengung von 1% Stärke zum mit Leitungswasser verdünnten Stoff. Durch die Erhöhung der Zugabemenge an Stärke auf 2% ist keine weitere SCT – Steigerung feststellbar. Im Vergleich dazu liegt der SCT – Wert der Verdünnung mit RWS auf dem gleichen Niveau wie der mit Leitungswasser, allerdings ist hier eher wahrscheinlich, dass die Höhe des SCT – Wertes hauptsächlich aus dem deutlich höheren Feinstoffgehalt resultiert. Dies stützt die Erkenntnis aus Diagramm 15, da im Versuch 1 kein Sprung im Zeta – Potential bei der Verdünnung mit RWS ohne und mit Stärke zu sehen war.

Im Vergleich zu Versuch 1 ist nun der SCT – Index des 2. Versuchs mit deutlich geringeren Feinstoffgehalten im RWS in Diagramm 18 abgebildet. Hier sieht man, wie auch aus den Zeta – Potential – Messungen zu erwarten war (siehe Diagramm 16), Anstiege in den SCT – Werten bei Verdünnung mit Leitungswasser, diesmal aber auch bei Verdünnung mit RWS. Wie schon im Diagramm 17, ist auch im Diagramm 18 keine SCT – Steigerung auf Grund 2%iger Stärkedosierung mehr möglich.

Diagramm 17: SCT – Index Versuch 1

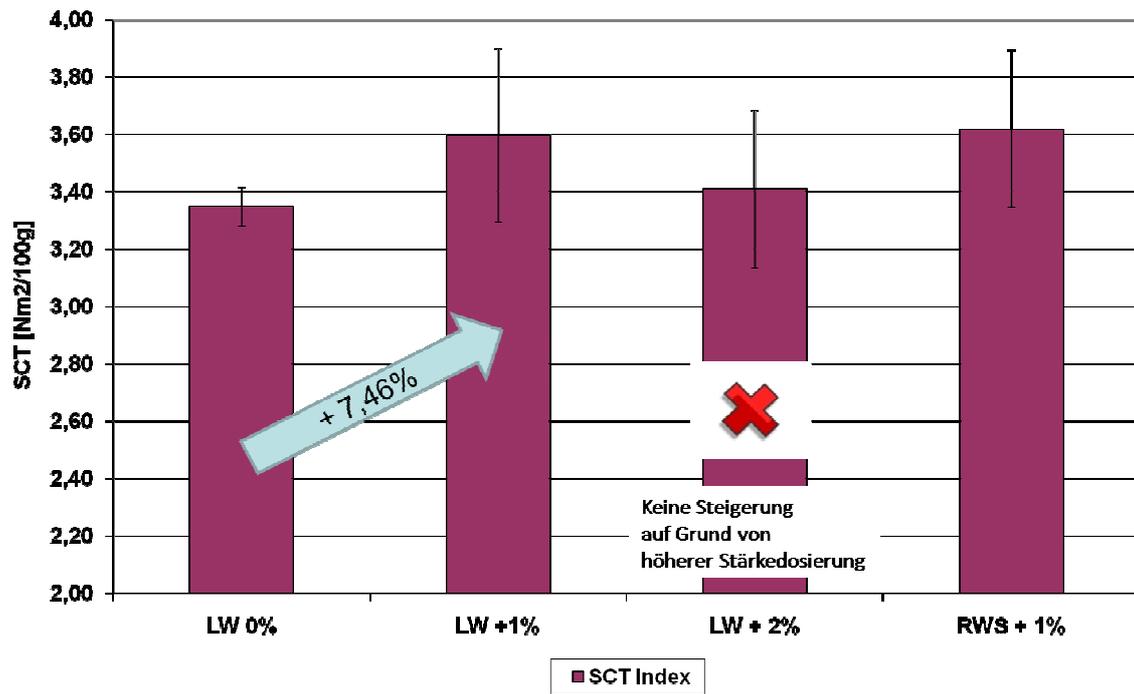
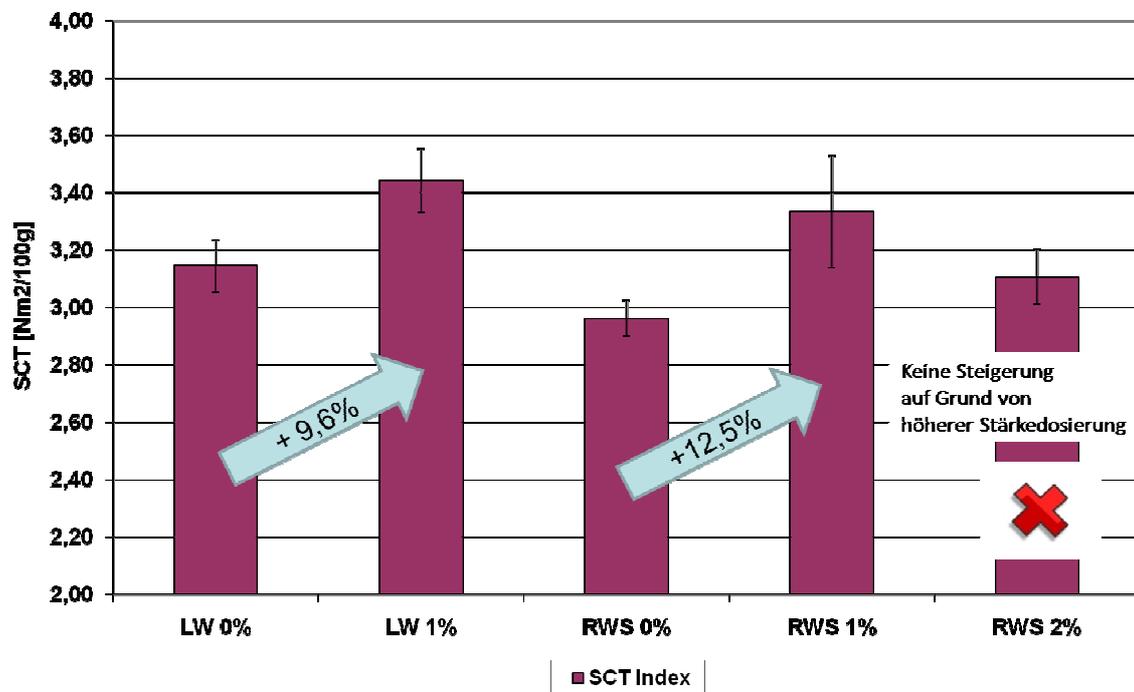


Diagramm 18: SCT – Index Versuch 2



In Diagramm 17 und Diagramm 18 sind auch die Konfidenzintervalle (95%) dargestellt. Daraus lässt sich erkennen, dass im Versuch 1 im Gegensatz zu Versuch 2 keine statistisch signifikante Aussage getätigt werden kann.

In Diagramm 18 ist der SCT – Wert von LW 0% im Vergleich zu RWS 0% gesunken, was eigentlich nicht so zu erwarten war. Laut den Erkenntnissen aus Kapitel 4.1.4 sollte ein höherer Feinstoffgehalt eine SCT – Steigerung bedingen.

In Diagramm 19 und in Diagramm 20 sind die Berstwiderstand – Indizes abgebildet. In Diagramm 19 sieht man eine Steigerung des Berstwiderstandes um ca. 7%. Beachtet man die 95% - Konfidenzintervalle, ist diese Aussage nicht statistisch signifikant. Jedoch war eine Steigerung des Berstwiderstandes zu erwarten, da die kationische Massenstärke erfahrungsgemäß vor allem den Berstwiderstand erhöht. Mit 2%iger Stärkedosierung, bei Verdünnung mit Leitungswasser, kann man keine zusätzliche Festigkeitssteigerung feststellen. Die Nachweisbarkeit der festigkeitssteigernden Wirkung bei Verdünnung mit RWS ist nicht gegeben, was sich auch mit der Erkenntnis aus dem SCT – Wert und dem Zeta – Potential – Wert ergab.

In Diagramm 20 sind die Berstwiderstand – Indizes des 2. Versuchs abgebildet. Hier erreicht man, bei Verdünnung mit Leitungswasser bei Zugabe von 1% Stärke, eine Steigerung von 16%. Diese Aussage ist statistisch signifikant, wie an den Konfidenzintervallen zu sehen ist. Hier sieht man auch wieder den Effekt, dass mehr Feinstoffe im Papier eine höhere Festigkeit bedingen, denn nur durch die Verdünnung mit Rückwasser wird ein ähnlicher Berstwiderstand erreicht, wie durch die Verdünnung mit Leitungswasser bei Zugabe von 1% Stärke. Die Wirksamkeit der Stärke, bei der Dosierung von 1% Stärke zur Rückwassermischung, auf den Berstwiderstand ist wider der Erwartung der Zeta – Potentialmessung nicht feststellbar. Jedoch erreicht man bei einer 2%igen Stärke – Dosierung eine Festigkeitssteigerung um 5,1%.

Diagramm 19: Berstwiderstand – Index Versuch 1

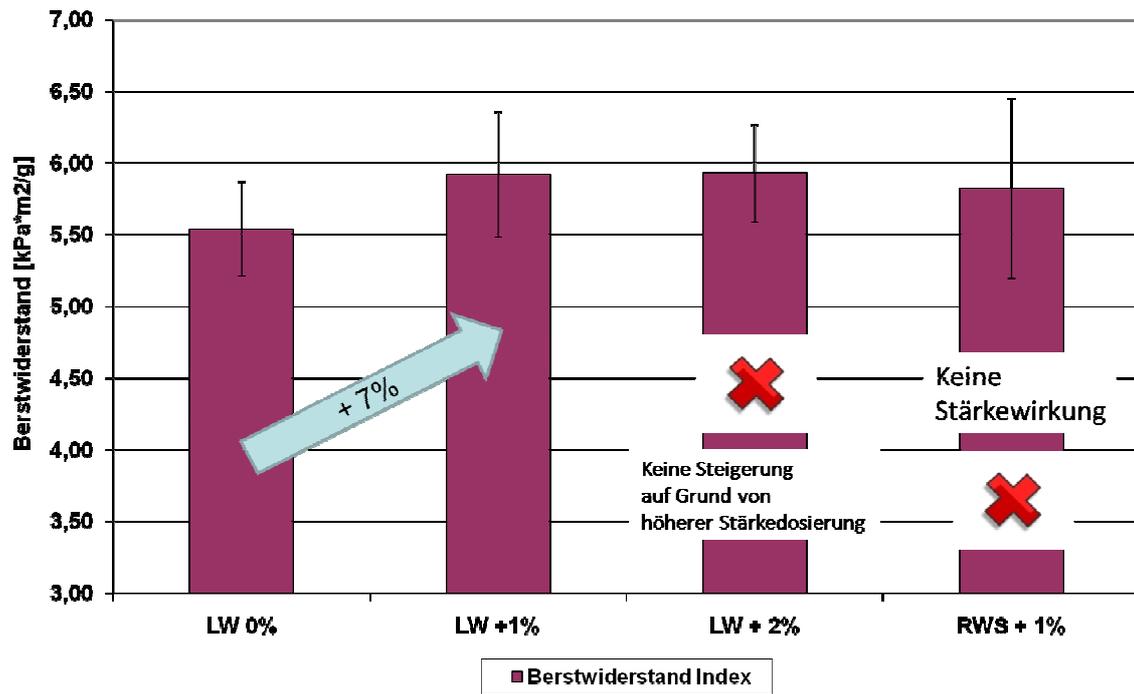
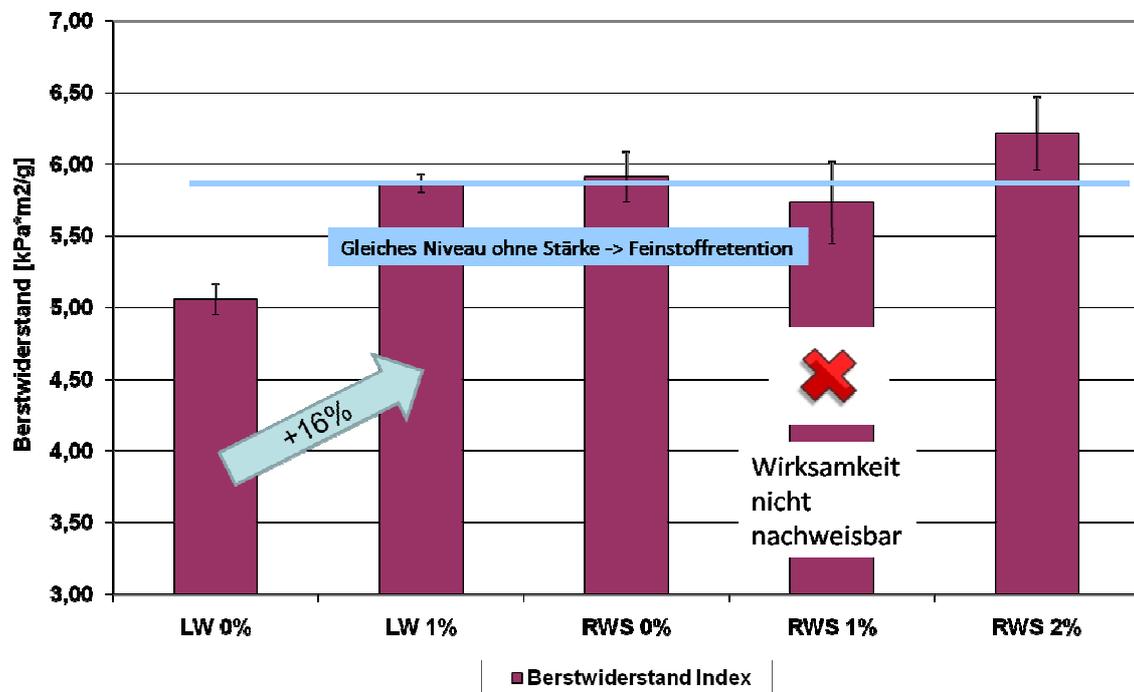


Diagramm 20: Berstwiderstand – Index Versuch 2



Auf Grund der Festigkeitswerte und der Zeta – Potentialwerte, war zwar klar, dass bei hohen Feinstoffgehalten die Stärke scheinbar nicht auf die Faser aufzieht, dennoch war der Verbleib der Stärke ungewiss. Da der Stärkelieferant Roquette in regelmäßigen Zeitabständen die freie Stärke in den Filtraten der Wässer bestimmt, dies aber nur einmal im Jahr geschieht, wurde versucht eine Methode zu entwickeln, um den Verbleib der Stärke zu bestimmen. Nach dem gleichen Prinzip, wie das die Firma Roquette durchführt, wurden die Stärkemengen bestimmt. Zusätzlich wurde aber auch die Idee geboren, die Stärkemengen in der „Probe trüb“ (= Stoff über 100 mesh Sieb) und in der „Probe klar“ (= „Probe trüb“ über einen Schwarzbandfilter) zu bestimmen, um den Verbleib der Stärke zu verfolgen. Nach den Erkenntnissen des 1. Versuches wurde der 2. Versuch mit der unter 3.1.7 erklärten Methode unterstützt.

Parallel zu den Stärkekonzentrationen werden auch die CSB – Werte bestimmt, um die Plausibilität dieser Bestimmung zu prüfen (siehe Diagramm 21). Es wurde eine sehr gute Korrelation festgestellt, sodass die Werte der Stärkebestimmung für die Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden können.

Diagramm 21: Korrelation Stärkekonzentration - CSB

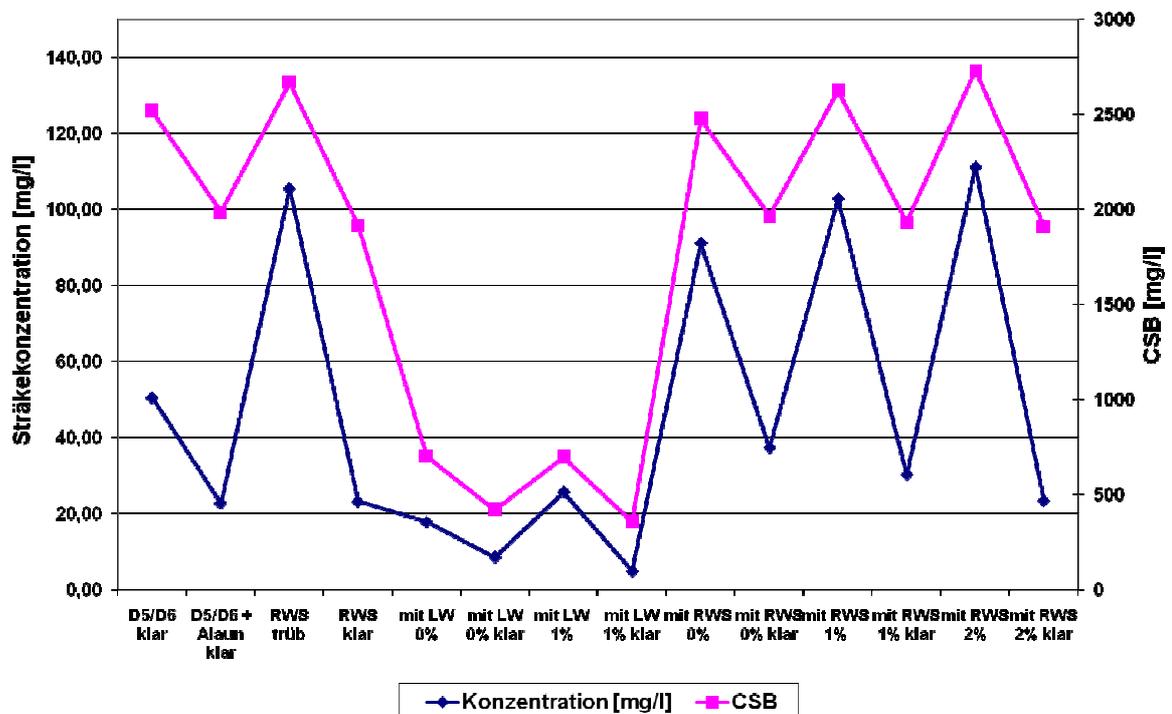
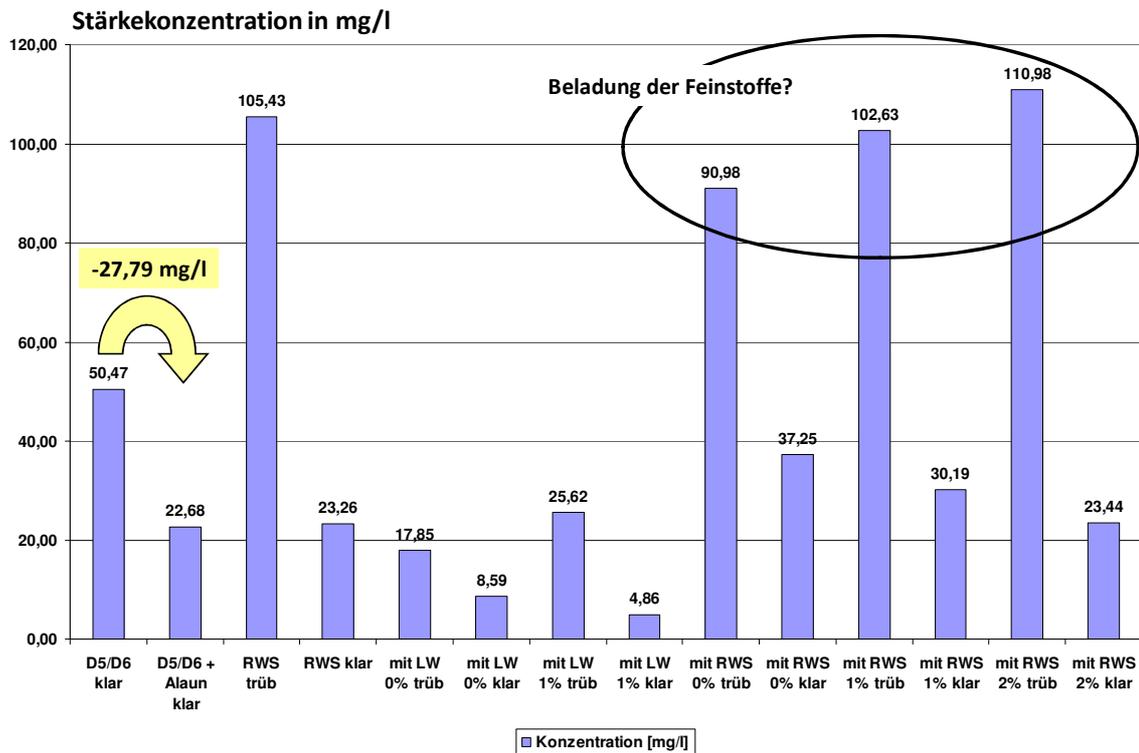


Diagramm 22: Stärkebestimmung des Versuchs 2

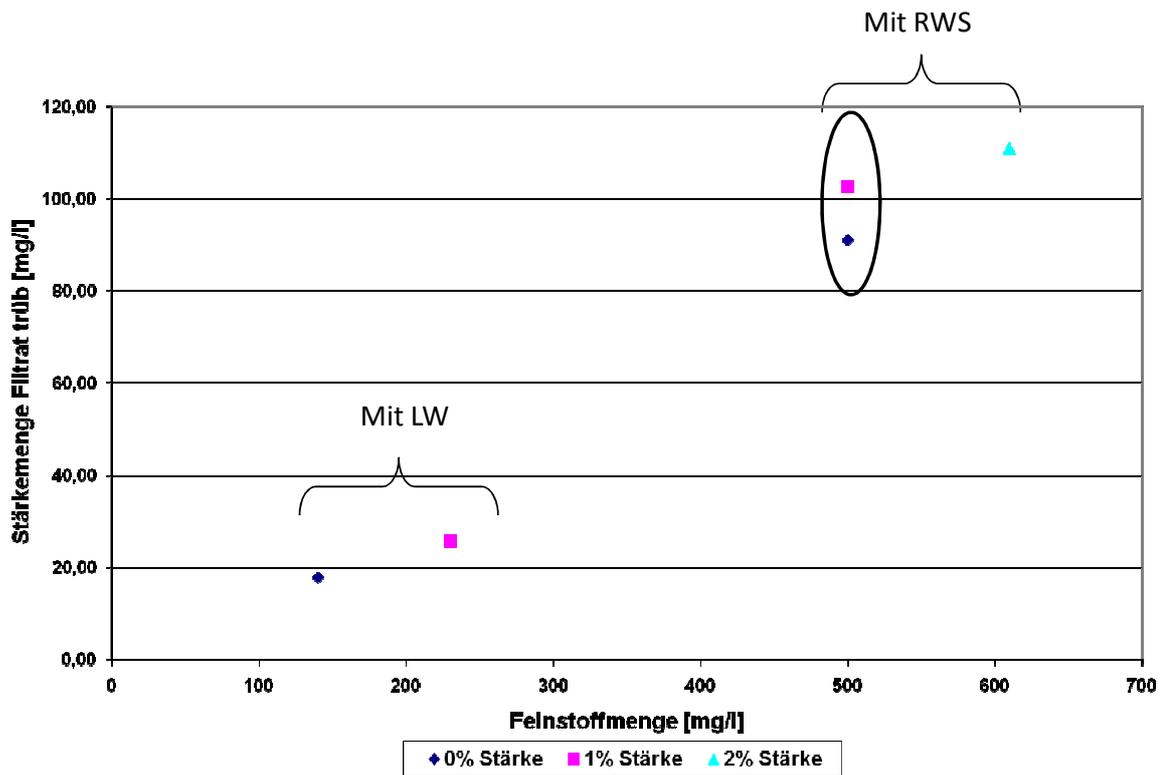


In Diagramm 22 sind nun alle gemessenen Stärkemengen des 2. Versuches dargestellt. Auffällig sind die markieren Werte: Einerseits die Verringerung des Stärkewertes auf Grund der Alaundosierung (dies wird unter Punkt 4.1.6 genauer untersucht und erklärt) und andererseits der Anstieg der Stärkemengen im „Filtrat trüb“ mit steigender Stärkedosierung. Dieser Anstieg deutet darauf hin, dass die Stärke auf den Feinstoffen zu finden ist. Warum die Stärkekonzentrationen im „Filtrat klar“ sinken, kann dadurch zu Stande kommen, dass kolloidale Stoffe und vor allem Hemizellulosen durch die kationische Massenstärke gebunden werden und sie sich auf den Feinstoffen wiederfinden.

Bei Durchführung der Stärkebestimmung unterschiedlicher Proben von der PM6, wurde festgestellt, dass die Stärkemenge im „Filtrat trüb“ von der Feinstoffkonzentration abhängt. Deshalb wird im Diagramm 23 die Stärkekonzentration im „Filtrat trüb“ über der Feinstoffmenge in mg/l abgebildet, um zu zeigen, dass bei gleicher Feinstoffmenge die Stärkekonzentration steigt. Der Grund dafür ist die nichtretentierete Stärke, die an die Feinstoffe gebunden wird. Somit resultiert ein Anstieg der Stärkekonzentration nicht aus

einem höheren Feinstoffgehalt. Man sieht, dass im Falle gleicher Feinstoffmengen (500 mg/l) bei höherer Stärkedosierung (1% im Vergleich zu 0%), diese Stärke auf den Feinstoffen nachweisbar ist (siehe Markierung in Diagramm 23).

Diagramm 23: Zusammenhang zwischen Feinstoffbeladung und Stärkemenge im „Filtrat trüb“



Da im Wert, der in Diagramm 23 abgebildet wird, die Stärke auf den Feinstoffen und die freie Stärke in einem erfasst werden, wurde im nächsten Schritt versucht die Menge an Stärke, die nur auf den Feinstoffen sitzt, zu bestimmen. Dazu wurde die Differenz von den Stärkekonzentrationen des Filtrats trüb und klar gebildet und somit erhält man die Stärkekonzentration der Feinstofffraktion. Dieser Wert ist in Diagramm 24 auf der y – Achse aufgetragen.

$$\text{Stärkekonzentration der Feinstoffe} = \text{Stärkekonzentration im „Filtrat trüb“} - \text{Stärkekonzentration im „Filtrat klar“}$$

In Diagramm 24 sieht man steigende Stärkekonzentrationen auf den Feinstoffen mit steigender Stärkedosiermenge.

Diagramm 24: Stärke auf den Feinstoffen mit Bildung eines Deltas der Stärkewerte „Filtrat trüb“ und „Filtrat klar“

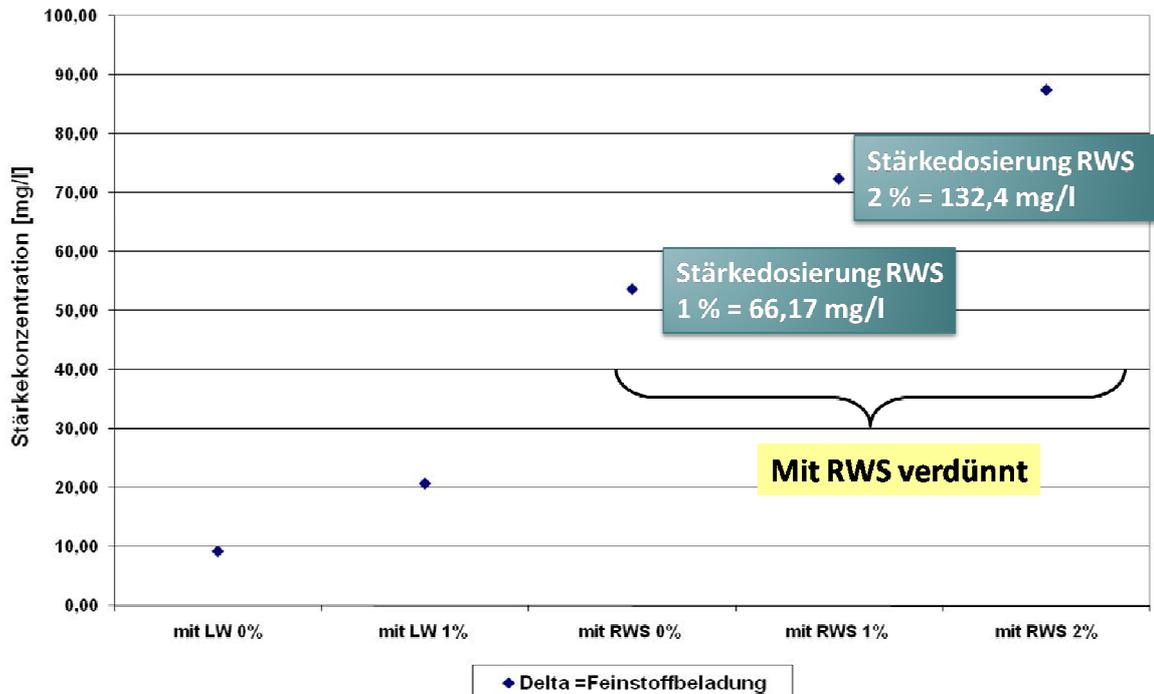


Tabelle 14: Stärkeretention

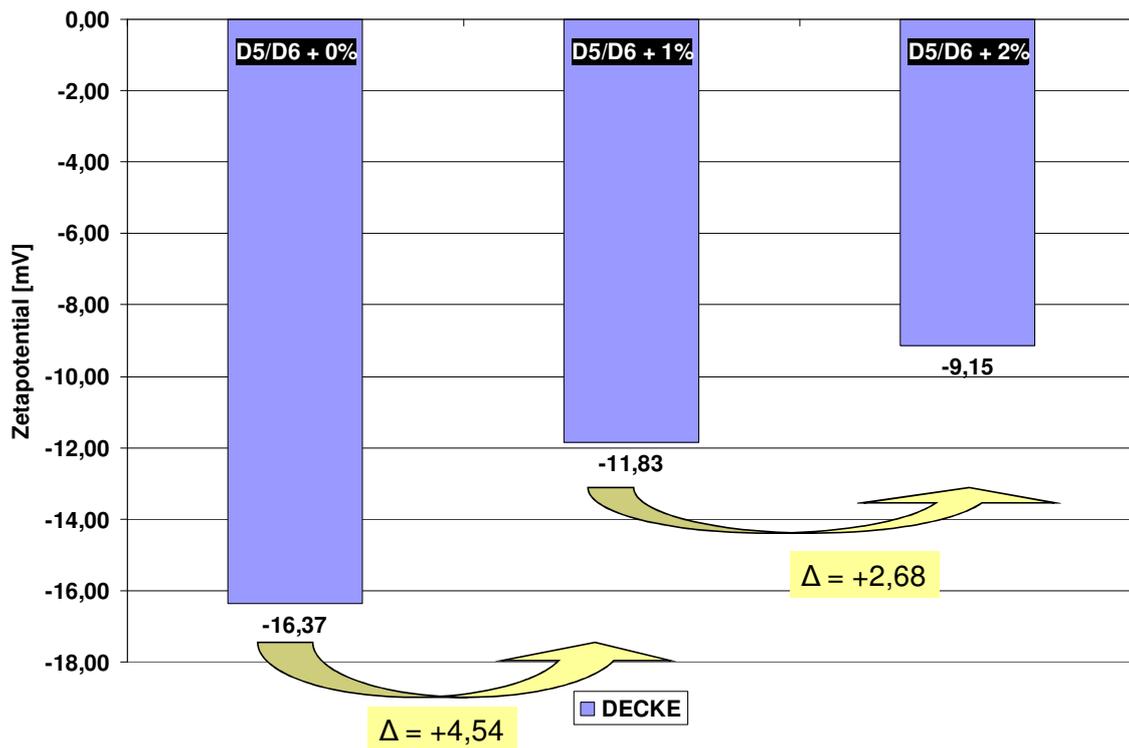
	RWS 0%	RWS 1%	RWS 2%
Dosierte Stärkemenge [mg/l]	0	66,17	132,4
Stärkemenge auf Feinstoffen [mg/l]	53,73	72,44	87,54
Stärkeretention [%]	-	77,2	74,8

Ergänzend zum Diagramm 24 werden in Tabelle 14 die dosierten Stärkemengen und die gemessenen Stärkemengen aufgelistet. Zu dieser Berechnung ist zu sagen, dass hier noch ein Unsicherheitsfaktor mitspielt, da nicht genau erklärt werden kann, warum mit steigenden Stärkedosiermengen die freie Stärke sinkt. Dazu wurde die Methode der Stärkeuntersuchung verifiziert, um einen Fehler dieser auszuschließen. Die Idee war,

etwas Eigenzellstoff zu waschen und somit Einflüsse von Hemizellulosen, nativer Stärke, Feinstoffen etc. auszuschließen, ihn mit 0%, 1% und 2% Stärke zu versetzen und Messungen durchzuführen.

Die Ergebnisse waren folgende:

Diagramm 25: Zeta – Potentiale des gewaschenen Zellstoffes mit unterschiedlichen Stärkedosiermengen

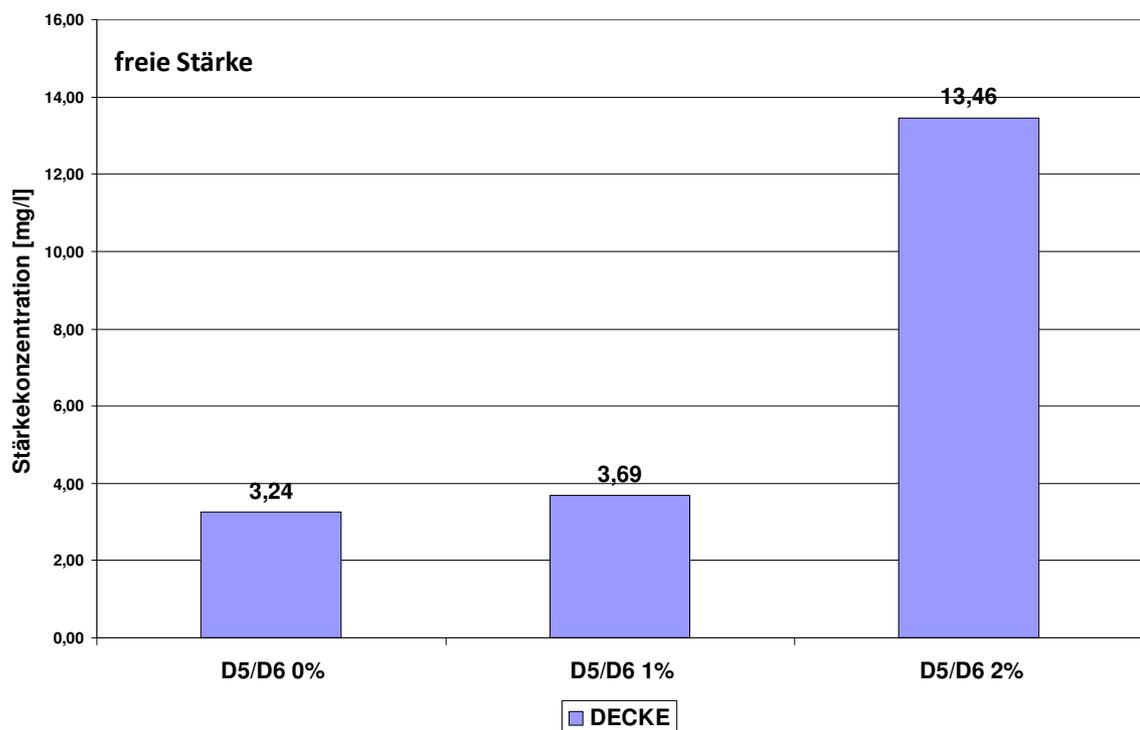


In Diagramm 25 sieht man deutlich, dass bei sehr geringer Störstofffracht die kationische Stärke auf die Faser aufzieht. Der Sprung im Zeta – Potential von 0% Stärke auf 1% Stärke ist größer als der von 1% auf 2% Stärke, was bedeutet, dass irgendwann keine weitere Stärke mehr aufgenommen werden kann und diese frei im Wasser verbleibt. Parallel dazu wurden natürlich auch Stärkekonzentrationen bestimmt, um eine Unschärfe der Stärkebestimmungsmethode auszuschließen.

In Diagramm 26 ist die Stärkekonzentration im Filtrat (Schwarzbandfilter) über die unterschiedlichen Stärkekonzentrationen abgebildet. Bei Dosierung von 1% Stärke wird quasi die gesamte Stärke von den Fasern eingefangen. Die freie Stärkekonzentration steigt gegenüber der ohne zusätzliche Stärkedosierung nur gering an, was auch auf Grund

des hohen Sprunges im Zeta – Potential so vermutet wurde. Dosiert man 2% kationische Stärke, so kommt es bereits zur „Sättigung“ an der Faser. Es wird der Punkt erreicht, an dem keine weitere Stärke mehr von der Faser aufgenommen wird – der Sprung im Zeta – Potential wird geringer und die freie Stärkemenge steigt an. Das beweist aber, dass das Absinken des freien Stärkewertes in Diagramm 22 nicht von der Messmethode bedingt wird, sondern von Stoffen, die im Zellstoff enthalten sind.

Diagramm 26: Stärkekonzentrationen (freie Stärke über Schwarzbandfilter)



Um den Zusammenhang zwischen Zeta – Potential und Stärkekonzentration aufzuzeigen, soll hier noch folgende Berechnung kurz diskutiert werden:

Tabelle 15: Berechnung der Differenzen bei unterschiedlichen Stärkedosiermengen

Stärkedosierung	Delta Zeta - Potential	Stärke - Delta
0% -> 1%	+ 4,54 mV	+ 0,45 mg/l
0% -> 2%	+ 7,22 mV	+ 10,22 mg/l

Berechnet man sich die zudosierten Mengen an Stärke (1%: 32,5 mg/l und 2%: 65 mg/l), so kann man einen klaren rechnerischen Zusammenhang zwischen Zeta – Potential und Stärkekonzentration finden. Die Stärkemenge und das Zeta – Potential sind direkt proportional.

Tabelle 16: Zusammenhang Stärkekonzentration und Zeta - Potential

Stärkedosierung	Stärke auf Faser	Delta Zeta - Potential
0% -> 1%	$32,5 - 0,45 = 32,05 \text{ mg/l}$	+ 4,54 mV
0% -> 2%	$65 - 10,22 = 54,78 \text{ mg/l}$	Berechnet: + 7,76 mV Gemessen: + 7,22 mV

Um auf den Ausgangspunkt zurückzukommen, scheint die Methode der Stärkebestimmung zu funktionieren. Die Verringerung der freien Stärkemengen in Diagramm 22 kommt von zusätzlichen Stoffen im Zellstoff bzw. Wasser. Würde man jedoch annehmen, dass sich die freie Stärkemenge über die 3 unterschiedlichen Dosiermengen nicht verringert, wäre die Beladung der Feinstoffe mit kationischer Stärke nicht so groß.

4.1.6 Laborversuch: Stärkebestimmung mit Iod – Unterschiede zwischen Altpapier und Zellstoff

Wie bereits unter Punkt 4.1.1 erwähnt, ist unklar warum die PCD – Werte im Zellstoff immer höher sind, obwohl viel mehr Störstoffe im Altpapier vermutet werden. Auf Grund der Entwicklung der Stärkebestimmungsmethode, kam die Idee auf, die beiden Einsatzstoffe (Zellstoff und Altpapier) in Hinblick auf die Stärkekonzentrationen zu vergleichen. Dies lieferte aufschlussreiche Erkenntnisse.

In Diagramm 27 sind die unterschiedlichen Stärkekonzentrationen von Altpapier und Zellstoff dargestellt. Vergleicht man die Probe „klar“ des Zellstoffes sieht man, dass die Stärkemenge des Altpapiers deutlich unter derer des Zellstoffs liegt. Im Altpapier sind die Stärkemengen sehr hoch, da vor allem Kaufhausaltpapier eingesetzt wird und dort viel Kleber enthalten ist. Dieser besteht aus nativer Stärke. Deshalb war auch zu erwarten, dass die Stärkekonzentration des Altpapiers höher ist, als die des Zellstoffs.

In der Ladungsbilanzbestimmung war auch die gleiche Tendenz sichtbar. In Diagramm 28 sind die PCD – Werte der Deckenlinie abgebildet. Jeder Punkt bedeutet eine Messung (Sorte) und wenn man sich vor allem den Messwert Zuführbütte D ansieht (Diagramm 28), bemerkt man die starken Unterschiede zwischen Kraftliner – Produktion und Deckenpapierproduktion (markiert). Der Verbrauch des Titrationsmittels sinkt bei Deckenpapierproduktion erheblich, obwohl sich in der Zuführbütte D auch nur reiner Zellstoff befindet, der jedoch mit RWS verdünnt wurde. Das ließ die Vermutung aufkommen, dass irgendeine Substanz, die sich im Zellstoff befindet, auf beide Messungen, PCD und Stärkebestimmung, anspricht. Diese Substanz verarmt während der Deckenpapierproduktion.

Diagramm 27: Vergleich Stärkekonzentration Altpapier und Zellstoff

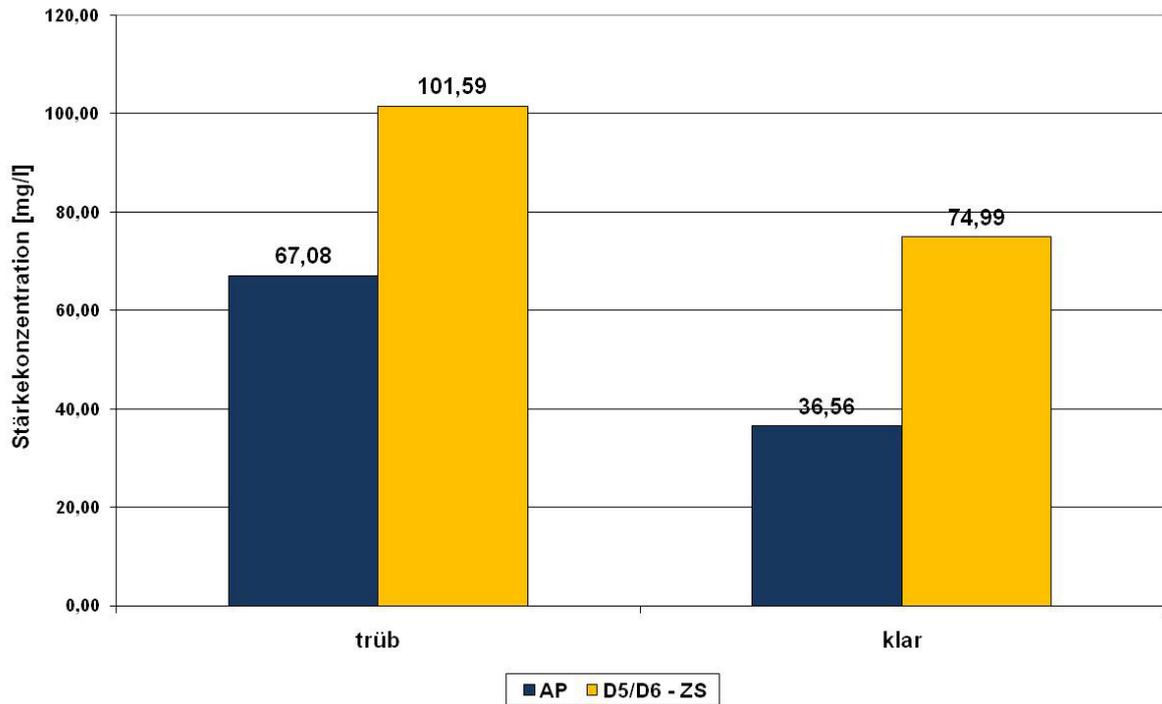
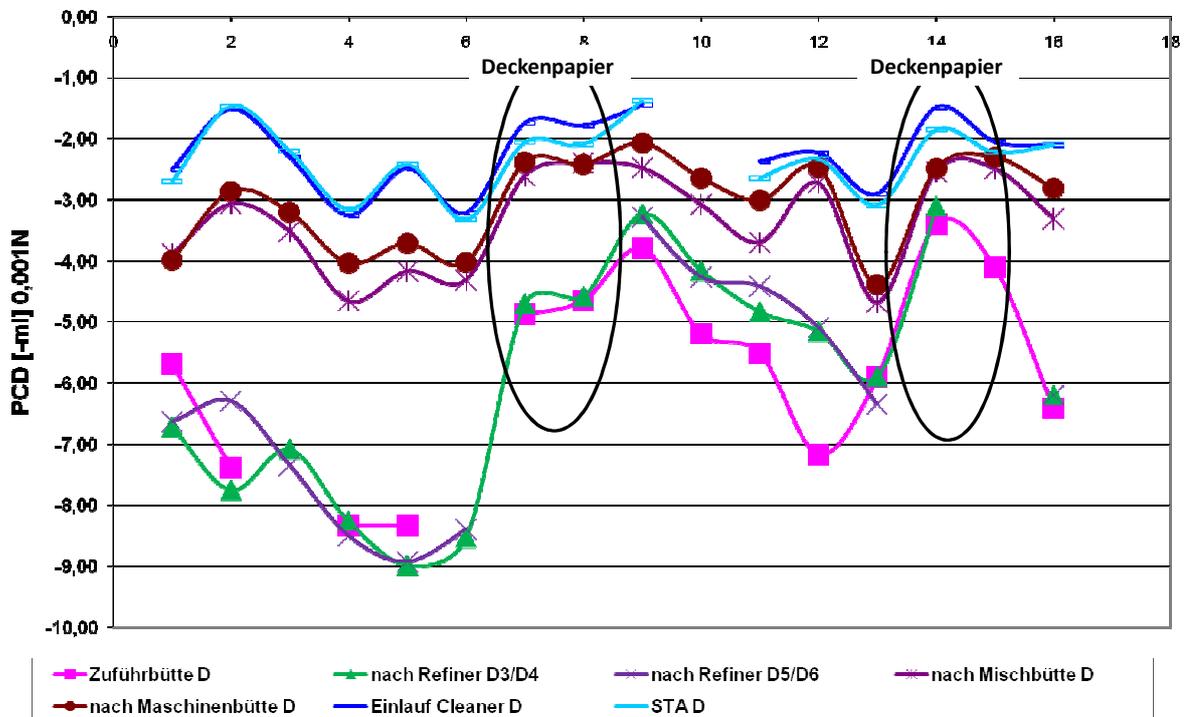


Diagramm 28: PCD – Werte der laufenden Messungen der Deckenlinie



Was ist nun wirklich alles im Zellstoff enthalten? Folgende Stoffe wurden in Betracht gezogen: Lignin, Hemizellulosen, Harze, Kochchemikalien, Entschäumer.

Es muss sich bei der Substanz um eine stark negative Verbindung handeln, da die PCD – Werte so hoch sind. Außerdem muss es eine der Stärke ähnliche Substanz sein, sodass die Stärkebestimmungsmethode nicht zwischen Stärke und ihr unterscheidet. Die Kappa – Zahl des Zellstoffes liegt bei ungefähr 90 bis 100. Schlechter gewaschener Zellstoff, das heißt der Zellstoff beinhaltet mehr dieser noch nicht identifizierten Substanz, bedingt bessere Festigkeiten an der PM 6. Es kam die Vermutung auf, dass es sich bei der gesuchten Substanz um Hemizellulosen handeln könnte. Diese wirken als natürlicher „Kleber“ und es scheint so zu sein, dass der Amylosehelix ähnliche Moleküle auf die Stärkebestimmung ansprechen. Um diese Vermutung zu bestätigen, wäre empfehlenswert die Stärkebestimmung mit Xylan durchzuführen. Man würde dann sehen, ob es sich wirklich um Hemizellulosen handelt, die auf den Stärkenachweis ansprechen.

In dieser Master Thesis wurde versucht den Zusammenhang zwischen PCD – Wert und Stärkekonzentration in einem Versuch genauer zu zeigen. Es wurde Stoff der Refinerlinien D5/D6 genommen und dieser wurde mit 2% Alaun versetzt. Jeweils vorher und nachher wurden Ladungs – bzw. Stärkemessungen durchgeführt.

In Diagramm 29 ist das Zeta – Potential vor und nach der Alaundosierung abgebildet. Alaun bindet die Hemizellulosen an die Faser und verringert somit das zunächst stark negative Potential der Faser.

Allein auf Grund optischer Beurteilung der Filtrate (Trübung) konnte man klar feststellen, dass vor allem das „Filtrat klar“ nach der Alaundosierung weit weniger Störstoffe beinhaltet. Dies wurde auch durch die PCD – Messung gestützt (Diagramm 30). Die Ladung der Störstoffe verringert sich sowohl in der Fraktion der Feinstoffe (trüb), als auch in der Fraktion der kolloidal gelösten Stoffe (klar).

Diagramm 29: Zeta – Potential – Sprung auf Grund der Alaundosierung

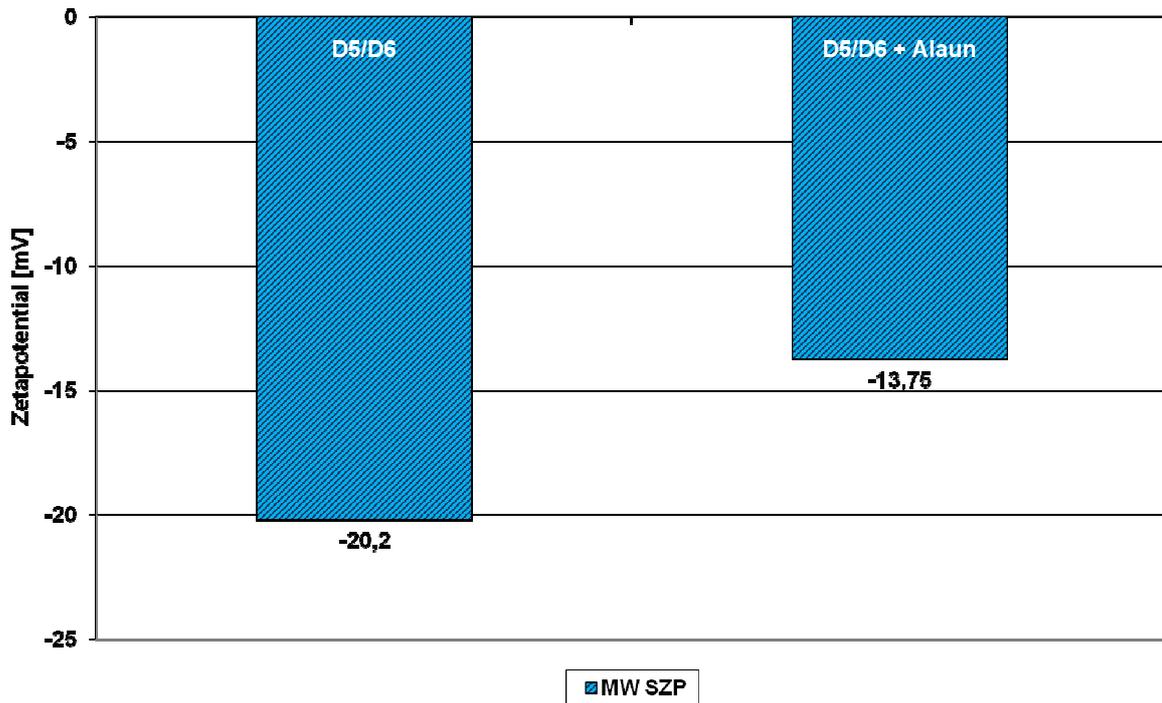
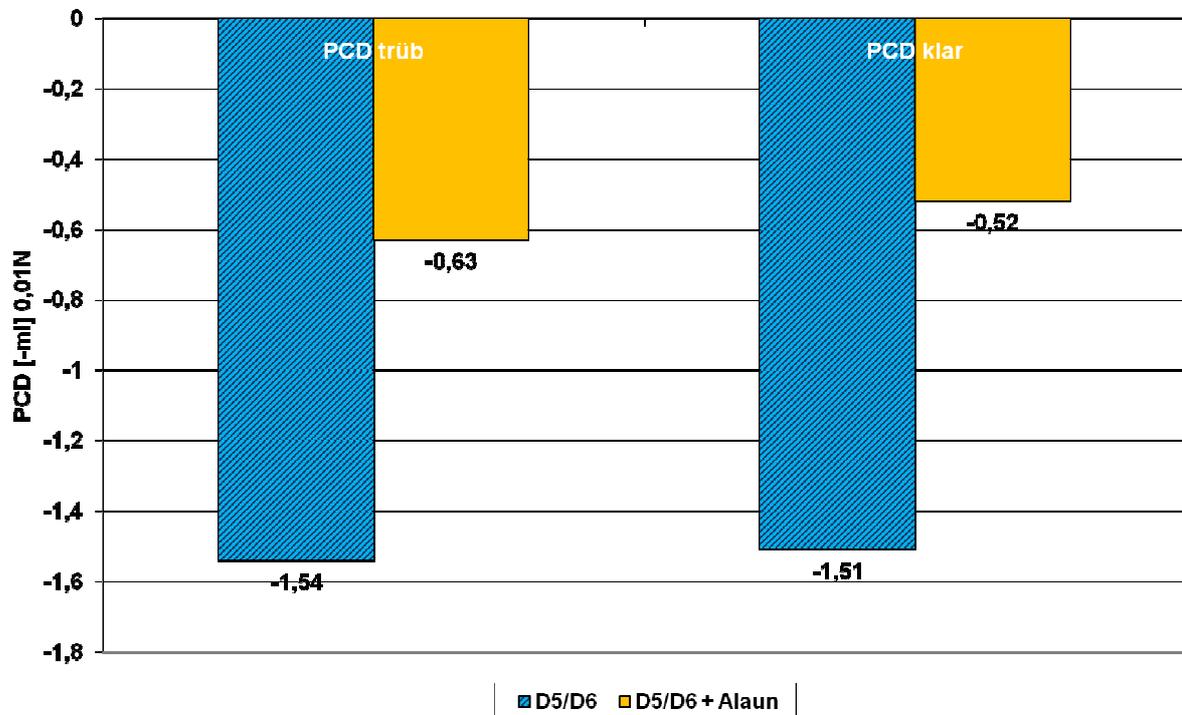
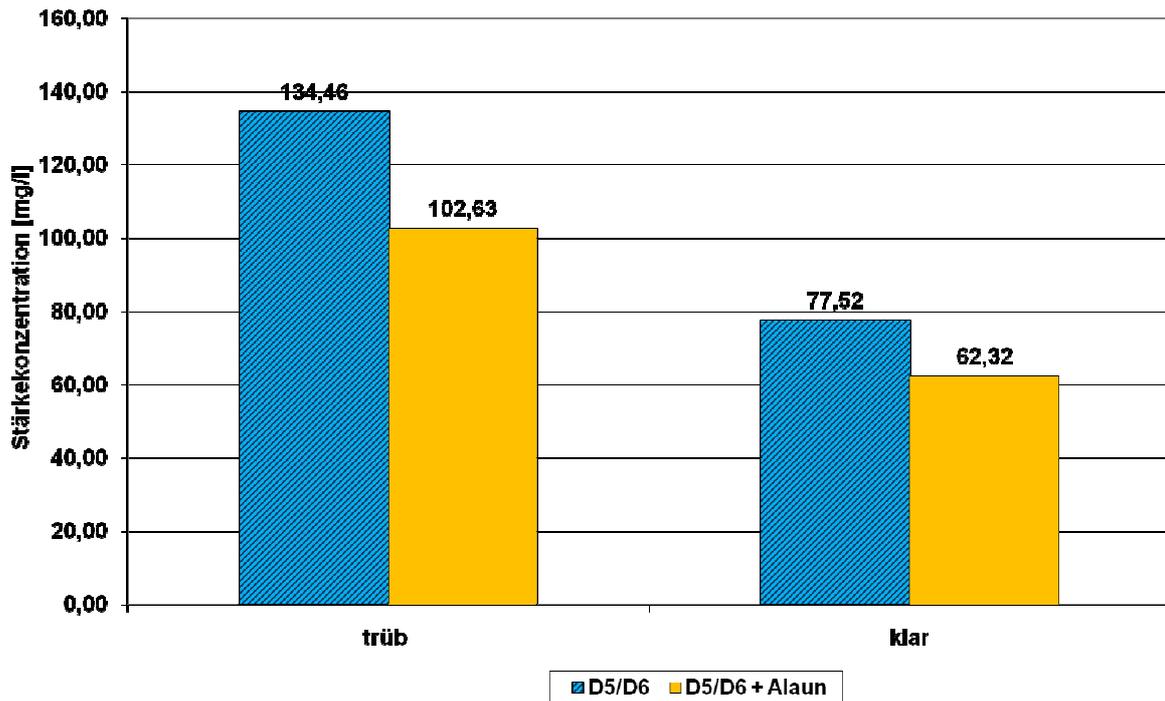


Diagramm 30: PCD – Werte trüb (100 mesh – Sieb) und klar (Schwarzbandfilter)



Auch die Stärkekonzentration verringert sich nach Dosierung von Alaun (Diagramm 31). Hier sieht man deutlich, dass es sich nicht um Stärke handelt, die an die Faser geht, sondern dass es sich tatsächlich um die Hemizellulosen handelt. Hohe PCD – Werte stützen diese Theorie (siehe Diagramm 30).

Diagramm 31: Stärkekonzentration im Trüb- und Klarfiltrat nach Alaundosierung



4.1.7 Laborversuch: Laugenverdünnung

Nachdem im Punkt 4.1.6 festgestellt wurde, dass es sich um Hemizellulosen handelt, die aus der Zellstofffabrik stammen, stellte sich im gleichen Atemzug die Frage, ob diese Hemizellulosen auch die Festigkeiten steigern. Hemizellulose wird als natürlicher „Kleber“ bezeichnet. Außerdem zeigte die Erfahrung des Anlagenpersonals von Smurfit Kappa Nettingsdorfer, dass schlechter gewaschener Zellstoff, sprich mehr Hemizellulosen, eine bessere Papierfestigkeit an der Maschine bedeutet. Dies veranlasste eine weitere Laborversuchsreihe.

Die Fragestellung war folgende: Wie verändern sich die Festigkeiten, wenn man die Organik des Stoffes um das Doppelte erhöht?

Dazu wurden im Verteiler folgende Suspensionen hergestellt:

- Verdünnung mit LW
- Verdünnung mit LW + Alaun
- Verdünnung mit LW + Lauge
- Verdünnung mit LW + Lauge + Alaun

Es wurde Stoff der Refinerlinien D5/D6 von einer Konsistenz ca. 4,5% auf 0,6% verdünnt. Dem Stoff wurde vor der Verdünnung zuerst Lauge zugesetzt und danach 2% Alaun beigemischt. Die Laugenmengen wurden so gewählt, dass die Organik von 9,5kg/t Zellstoff auf ca. 20 kg/t Zellstoff erhöht wurde. Um diese Organik – Menge aufrecht zu erhalten, wurde auch im Blattbildner das Leitungswasser mit Lauge versetzt.

Parallel zu den Festigkeiten, wurden auch die Stärkemengen und die Ladungszustände gemessen. Das Zeta – Potential zeigte wieder Sprünge auf Grund der Alaundosierung (siehe Diagramm 32). Man muss aber berücksichtigen, dass hier der Stoff wieder mit LW verdünnt wurde. Ein Sprung von +1,1mV ohne zusätzliche Lauge und von +0,5mV mit zusätzlicher Lauge auf Grund des Alauns konnte festgestellt werden.

Diagramm 32: Zeta – Potential Laugenversuch

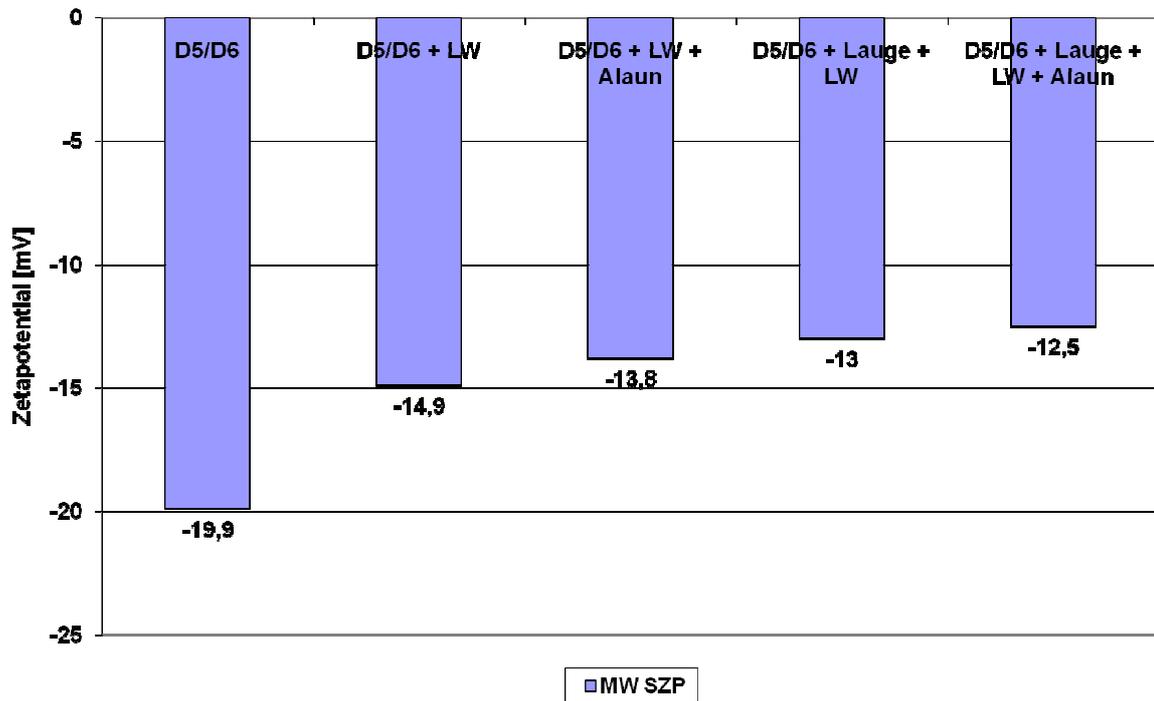
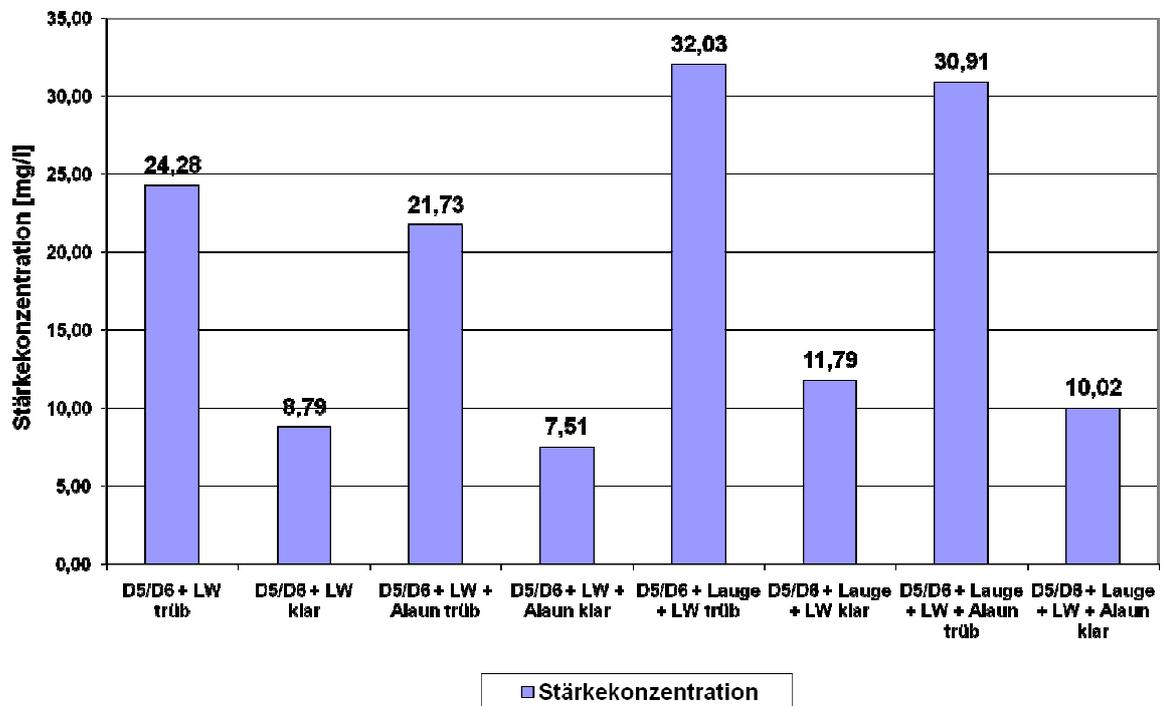


Diagramm 33: Stärkekonzentrationen im Laugenversuch



Die Stärkekonzentrationen (siehe Diagramm 33) sinken auch mit der Alaundosierung. Es werden Stoffe an die Faser gebunden und diese Stoffe sprechen auf die Stärkebestimmung an.

Viel eindeutiger sieht man die Auswirkungen der Laugendosierung in den Festigkeiten (Diagramm 34 und Diagramm 35). Der SCT – Index steigt allein schon durch die Alaundosierung an. Vergleicht man in Diagramm 34 LW mit LW + Lauge, sieht man einen große Steigerung des SCT – Index um 10,68%. Beachtet man die Konfidenzintervalle (95%), dann sieht man dass diese Aussage auch statistisch signifikant ist. Da vor allem der SCT - Wert momentan an der PM 6 schwierig steuerbar ist, zeigt dieser Versuch neue Möglichkeiten auf, auch die SCT – Werte zu steigern.

Diagramm 34: SCT – Index des Laugenversuchs

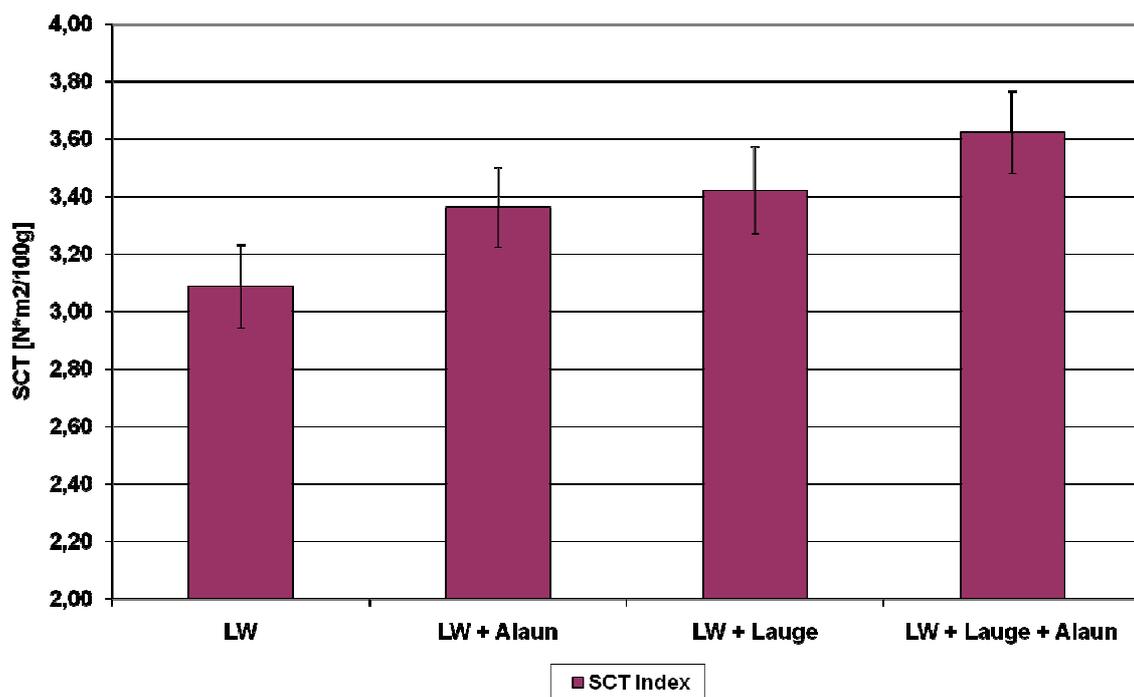
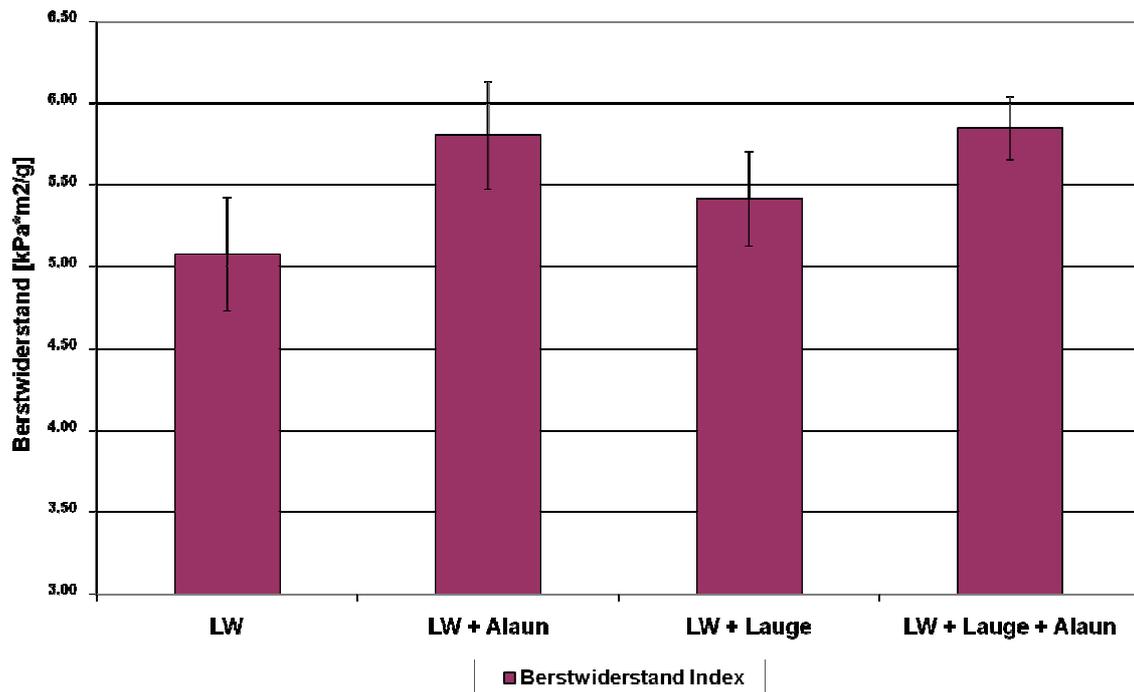


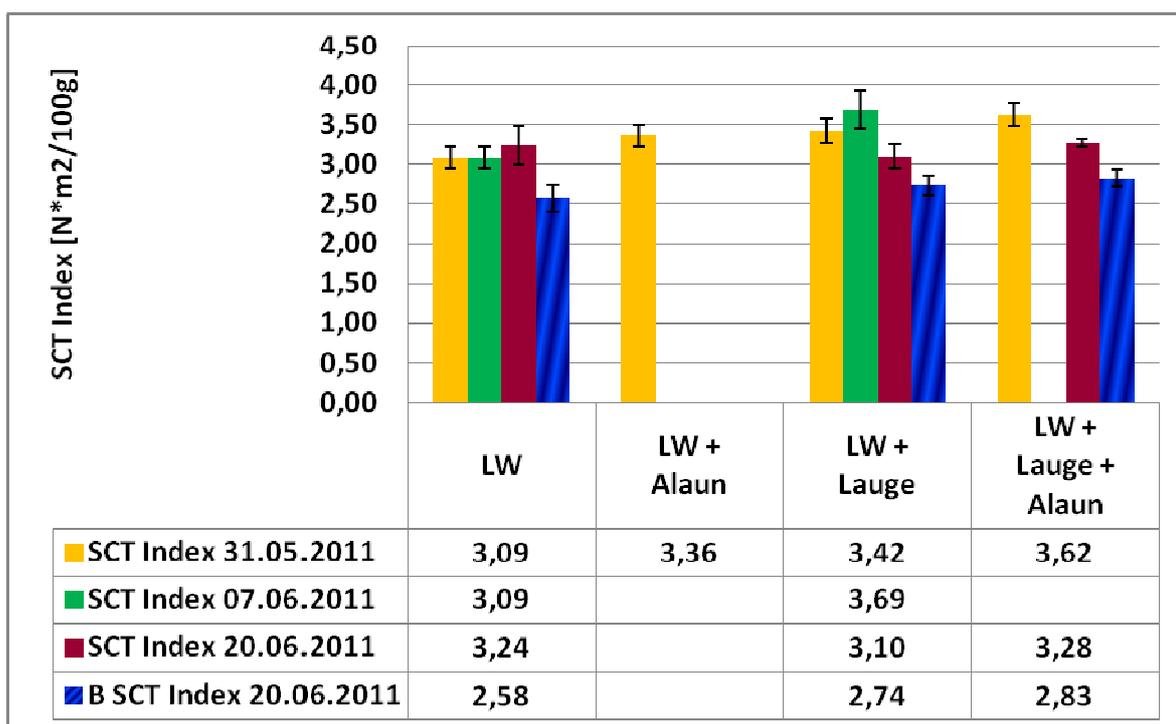
Diagramm 35: Berstwiderstand – Index des Laugenversuchs



Der Berstwiderstand – Index (Diagramm 35) zeigt eine Erhöhung auf Grund der höheren Laugenmenge im Zellstoff, jedoch ist diese nicht so groß wie beim SCT – Index. Die Konfidenzintervalle (95%) sind hier auch größer.

Es wurde auch versucht diese Messungen zu reproduzieren und vor allem diesen Versuch auch mit Stoff von der Basislinie durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Diagramm 36 dargestellt. Der Versuch wurde 3 Mal mit Deckenstoff durchgeführt und einmal mit Basisstoff (Mischung D5/D6 und Altpapier 50:50). 2 der 3 Versuche auf der Decke ergaben eine Festigkeitssteigerung, bei einem wurde ein Abfall der Festigkeit verzeichnet. Der Versuch der Basislinie ergab auch eine Steigerung des SCT – Index (gestreifter Balken in Diagramm 36).

Diagramm 36: SCT – Index der Wiederholung des Laugenversuchs



Somit ergaben sich folgende SCT – Steigerungen aus den unterschiedlichen Versuchen:

Tabelle 17: SCT – Steigerungen auf Grund Verdoppelung der Organik

LW -> LW + Lauge	SCT – Steigerung [%]
D 1 (31.05.2011)	+ 10,68
D 2 (07.06.2011)	+19,42
D 3 (20.06.2011)	-7,76
B 1 (20.06.2011)	+6,20

Diese Tendenz wurde mit Hilfe von Braincube gestützt. Dazu wurde versucht den Trend der höheren Festigkeiten bei schlechter gewaschenem Zellstoff über einen bestimmten Zeitraum zu bestätigen. In Abbildung 21 ist die Leitfähigkeit des Waschfiltrates der Deckenlinie im Verhältnis zum Altpapiereintrag abgebildet. Es wird der Altpapiereintrag gewählt, weil die Festigkeiten an der PM 6 mit dem Altpapiereintrag geregelt werden. Ist die Festigkeit an der Maschine hoch, dann wird der Altpapiereintrag erhöht und wenn die Festigkeit unter einen vorgegebenen Wert sinkt, wird die Altpapiermenge verringert. Auf

der x – Achse ist die Leitfähigkeit aufgetragen und die dunkelblauen Balken zeigen die Anzahl der Tamboure, die im jeweiligen Leitfähigkeitsbereich produziert wurden (Abbildung 21 – Diagramm unten). Im oberen Diagramm sind blaue und gelbe Balken zu sehen, wobei die blauen Balken für die relative Häufigkeit der Tamboure mit unterdurchschnittlichem Altpapiereintrag und die gelben für die relative Häufigkeit der Tamboure mit überdurchschnittlichem Altpapiereintrag stehen. Für den Altpapiereintrag gibt es einen Zielwert je Sorte. Die blauen Balken zeigen die relative Häufigkeit der Tamboure mit einem Altpapiereintrag zwischen 0 und 90% des Zielwertes, die gelben Balken stehen für jene Tamboure, die darüber lagen. In Abbildung 21 sind nur konstante Kraftliner – Läufe berücksichtigt und der Zeitraum der betrachtet wird, ist vom 31.12.2007 bis zum 26.06.2011. In Abbildung 21 sieht man deutlich, dass bei hoher Leitfähigkeit im Waschfiltrat Decke mehr Tamboure mit höheren Altpapiereinträgen produziert wurden, als bei niedrigen Leitfähigkeiten. Da die Festigkeiten von Kraftliner unter anderem durch den Altpapiereintrag gesteuert werden und hat eine hohe Festigkeit an der PM 6 zur Folge hat, dass der Altpapiereintrag erhöht wird. Daher bedeutet die Tendenz aus Abbildung 21, dass bei höherer Leitfähigkeit die Festigkeiten höher lagen. Dieselbe Tendenz ist auch auf der Basislinie erkennbar und ist in Abbildung 22 dargestellt. Hier ist auch wieder klar ersichtlich, dass die Häufigkeit der Tamboure mit höherem Altpapiereintrag mit steigender Leitfähigkeit im Waschfiltrat ansteigt.

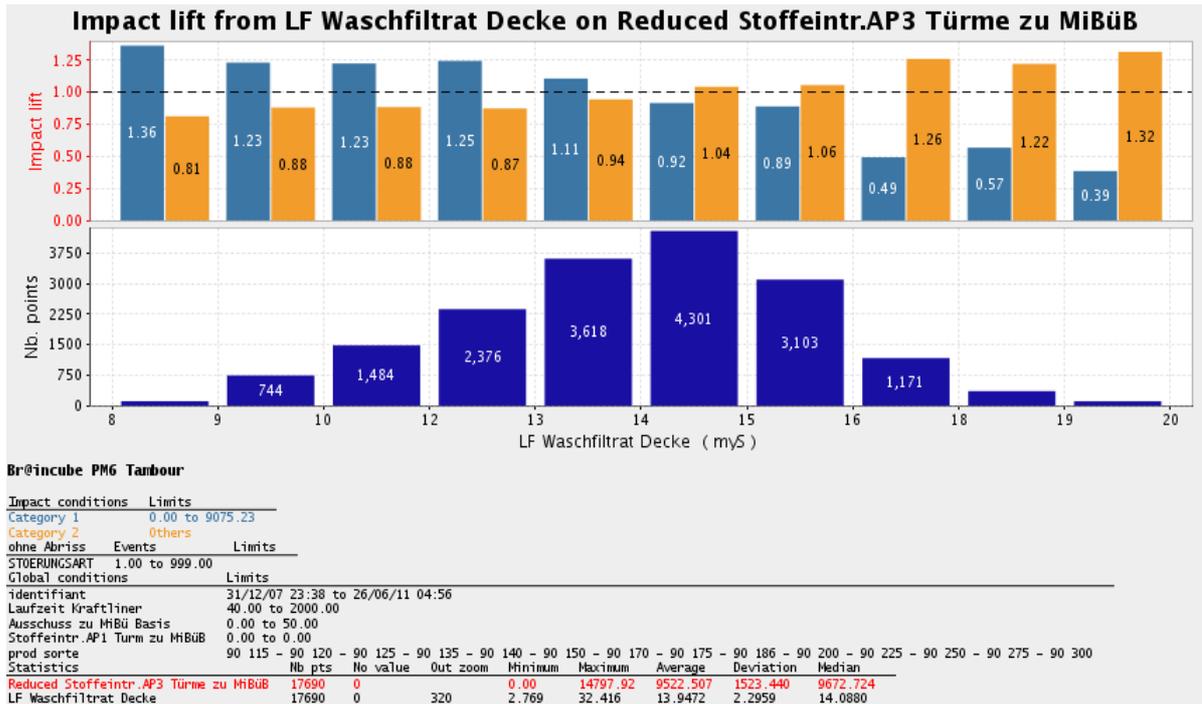


Abbildung 21: Braincube: Leitfähigkeit Waschfiltrat Decke im Verhältnis zum Altpapiereintag

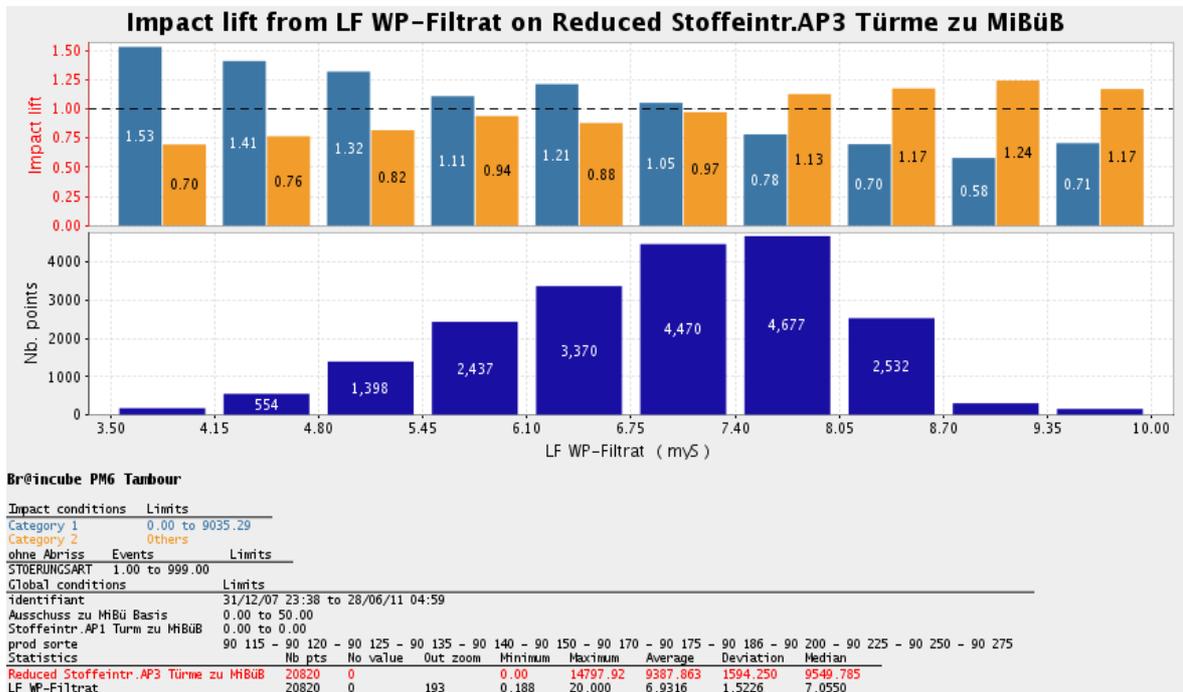


Abbildung 22: Braincube: Leitfähigkeit Waschfiltrat Basis im Verhältnis zum Altpapiereintag

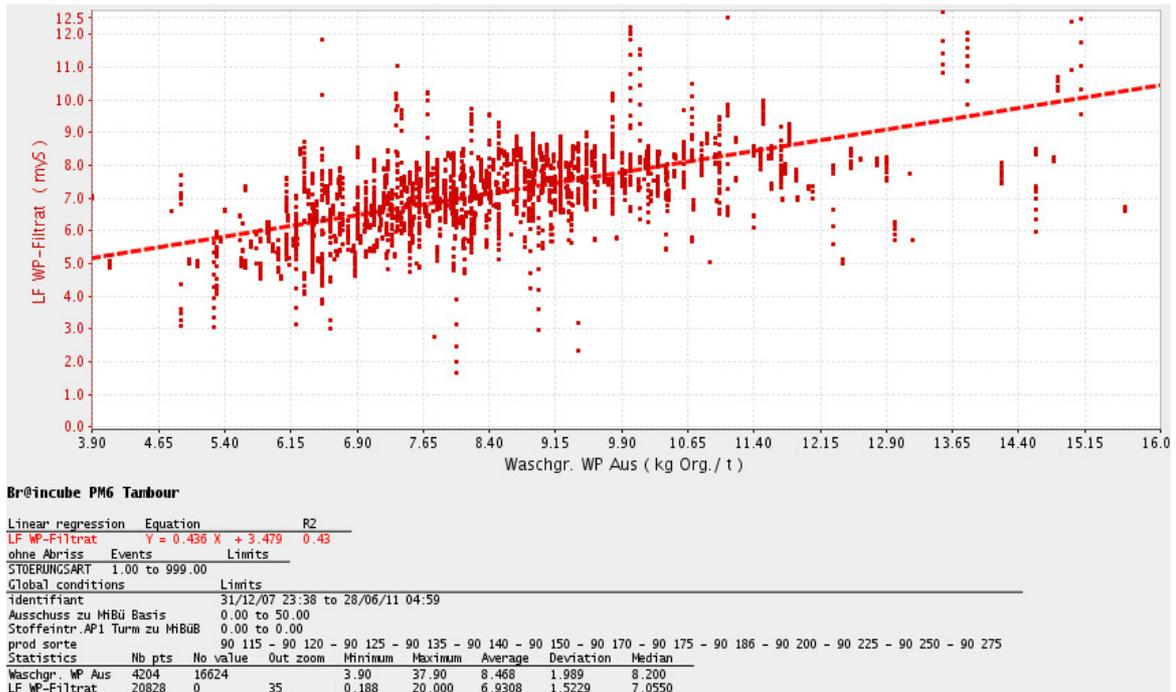


Abbildung 23: Leitfähigkeit Waschfiltrat Basis versus Waschgrad Waschpresse Basis

Nur um die Korrelation zwischen der Leitfähigkeit des Waschfiltrates und der im Zellstoff verbleibenden Organik zu zeigen, sei hier der Vollständigkeit halber Abbildung 23 dargestellt. Auf der x – Achse ist der Waschgrad und auf der y – Achse die Leitfähigkeit abgebildet. Man sieht den Zusammenhang der steigenden Leitfähigkeit bei steigendem Waschgrad.

4.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Laufe des praktischen Teils dieser Master Thesis wurden viele Laborversuche durchgeführt und auch viele positive Ergebnisse erzielt. Das Ziel dieser Master Thesis, einen Zusammenhang zwischen Ladungsmessung und Festigkeiten herzustellen, wurde erreicht.

An dieser Stelle sollen nun konkrete Vorschläge gegeben werden, was an der PM 6 bei Smurfit Kappa Nettingsdorfer verändert werden müsste, um die im Labor erzielten Ergebnisse auch dort zu erreichen.

- Feinstoffgehälter/ Retention

- Feststellung

An der PM 6 wurden sehr stark schwankende Feinstoffgehälter in den Siebwässern festgestellt, die bei der Produktion von niedrigen Grammaturen ansteigen. Da an der Maschine nur mechanisch retentiert wird, werden weniger Feinstoffe mit dem Papier ausgetragen, wenn die Faserplatte sehr dünn ist (niedrige Grammaturen). Dies belastet die Kreislaufwässer sehr stark. In Abbildung 24 sind die Werte der Labormessungen der Gesamtretention der Decken- (rot) und der Basislinie (blau) über einen langen Zeitraum dargestellt. Hier sieht man wie stark die Retentionswerte schwanken.

Vor allem während der Deckenpapierproduktion kommt es zu einer Anreicherung der Feinstoffe in den Siebwässern und im Rückwasser.

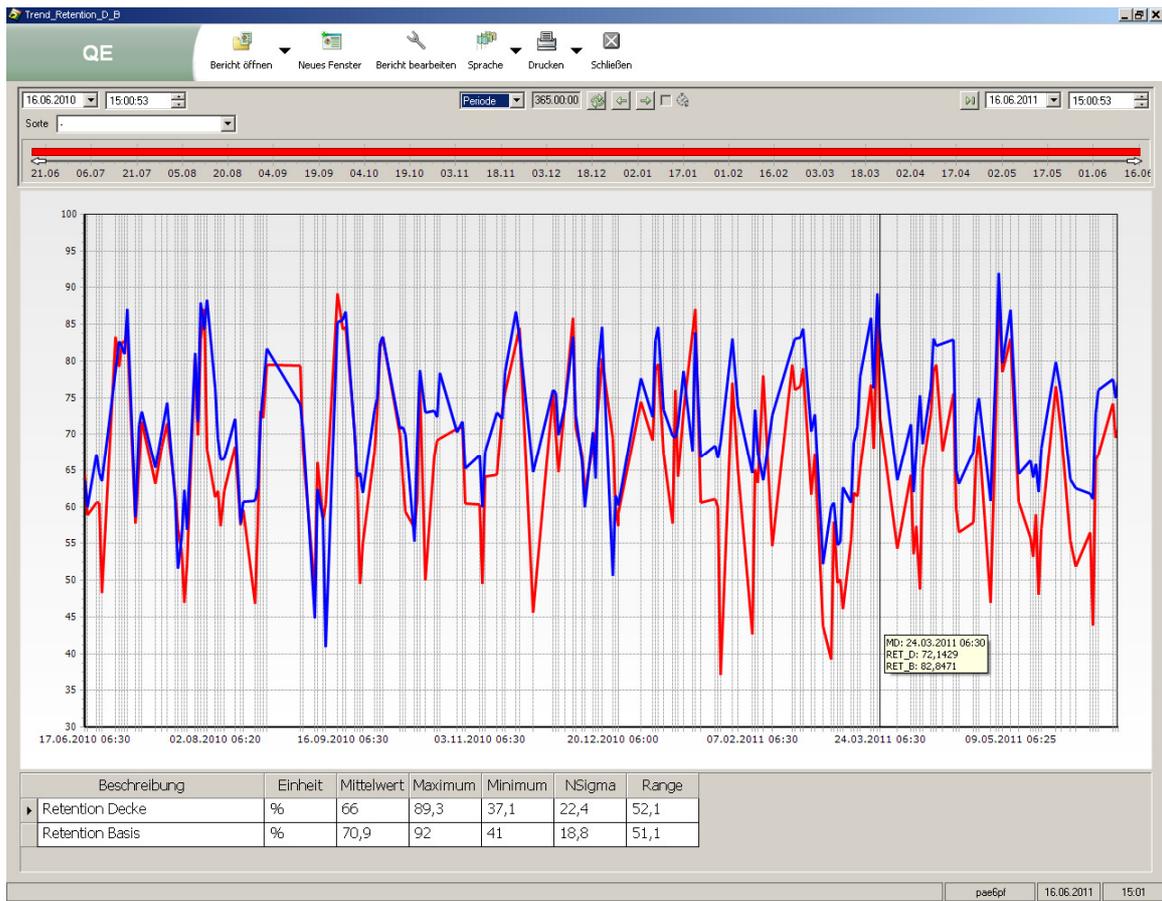


Abbildung 24: Stark schwankende Gesamtretention (rot= Decke, blau = Basis)

- Verbesserungsvorschlag

Sinnvoll wäre die Feinstoffgehalte in den Siebwässern konstant zu halten. Dies erhöht die Effizienz anderer Hilfsstoffe, weil das Wasser idealerweise danach immer die gleichen Inhaltsstoffe hat. Eine bessere Retention an der Maschine ist nur mit dem Einsatz eines Retentionsmittels zu erreichen. Allein der erhöhte Feinstoffaustrag im Papier sollte die Trockenfestigkeit erhöhen. In Abbildung 25 ist schematisch dargestellt, was sich bei Einsatz eines Retentionsmittels verändern würde. Im Labor zeigten alle Versuche, mit einem Feinstoffgehalt des Rückwassers um ca. 1500 mg/l und bei Retention dieser im Laborblatt, eine Festigkeitssteigerung von durchschnittlich ca. 10% SCT (Basis und Decke) und von 5% Berstwiderstand (Basis und Decke). Aus diesen Ergebnissen heraus wäre es sehr empfehlenswert, ein Retentionsmittel einzusetzen. Natürlich bedeutet

der Einsatz eines Retentionsmittels auch höhere Chemikalienkosten, jedoch sollten diese durch höhere Festigkeiten kompensiert werden. Es besteht natürlich auch die Möglichkeit nicht ständig Retentionsmittel zu dosieren, sondern nur bei den kritischen Sorten. Dies betrifft vor allem die Deckenpapier - Sorten und auch die Kraftliner – Sorten mit niedrigem Flächengewicht.

Empfehlenswert ist auch, nach der Deckenpapier – Produktion, höhere Grammaturen zu fahren. So säubert sich das hoch feinstoffbeladene System wieder und etwaige Festigkeitsprobleme in der Umstellungsphase zurück auf Kraftliner – Produktion können vermieden werden, bzw. kann dadurch die kritische 40 Stunden – Phase nach Deckenpapierproduktion zeitlich verkürzt werden.

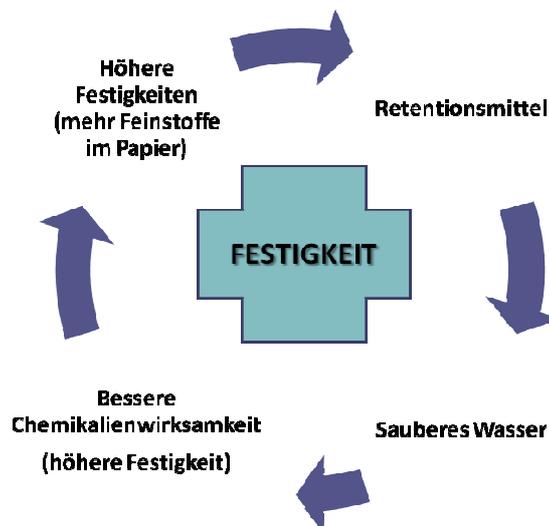


Abbildung 25: Verbesserungskreislauf bei Retentionsmittelverwendung

- Kationische Massenstärke
 - Feststellung

In Versuchen im Labor, aber auch an der PM 6 wurde immer wieder festgestellt, dass, bei Verdünnung des Stoffes mit Rückwasser, die Wirksamkeit der kationischen Stärke herabgesetzt wird. Dies hängt damit zusammen, dass bei hohem Feinstoffangebot die Affinität der Stärke

gegenüber den Feinstoffen höher ist, als gegenüber den Fasern. Dies lässt sich in Zeta – Potential – Messungen und Stärkenachweisen deutlich feststellen. Außerdem kommt noch hinzu, dass sich schon im Rückwasser kationisches Material befindet, welches die Faser blockiert. Dies lässt sich auf die stark schwankenden Wasserqualitäten zurückführen und die dadurch nicht immer optimalen Einsatzmengen an Chemikalien.

- Verbesserungsvorschlag

Empfehlenswert ist auch hier, um eine Konstanz in der Effizienz der Stärke zu bekommen, die Verwendung eines Retentionssystems. Nimmt man an, das Wasser hat fast immer die gleiche Zusammensetzung (Inhaltsstoffe), dann ist das Handling der Einsatzmengen für alle Chemikalien viel einfacher. Natürlich muss auch klar sein, dass mit einem Retentionsmittel noch immer Schwankungen der Zusammensetzung des Rückwassers auftreten werden, da Unsicherheitsfaktoren, wie zum Beispiel die Altpapierqualität, hier mitspielen, die sich aber nicht beeinflussen lassen. Zusätzlich würden zur Festigkeitssteigerung auf Grund einer höheren Feinstoffbeladung des fertigen Papiers, auch noch die Festigkeiten, vor allem der Berstwiderstand in Folge besserer Stärkewirkung, weiter ansteigen.

- Schlechter Waschgrad des Zellstoffes

- Feststellung

Es wurde festgestellt, dass eine höhere organische Restbeladung des Zellstoffes, der an die PM 6 geht, eine höhere Papierfestigkeit bedeutet. Dies ist mit Hilfe von Braincube klar ersichtlich, wurde aber auch im Labor immer wieder festgestellt. Außerdem ließ die Tatsache, dass höhere Stärkemengen im Zellstoff im Vergleich zum Altpapier und auch höhere PCD – Werte im Zellstoff, darauf schließen, dass sich Hemizellulosen im

Zellstoff befinden, die bei schlechterem Waschgrad mit an die Maschine kommen und eine Festigkeitssteigerung bedingen, weil sie wie ein natürlicher „Kleber“ wirken.

Weiters wurde festgestellt, dass diese Hemizellulosen mit Hilfe von Alaun sehr gut auf der Faser fixiert werden. Auf der Basislinie wird der Zellstoff besser gewaschen und somit ist auch das Angebot an Hemizellulosen geringer. Deshalb ist auch die Wirkung des Alauns auf der Deckenlinie klarer ersichtlich.

- Verbesserungsvorschlag

Es wäre vom Vorteil den Zellstoff etwas schlechter zu waschen, falls Probleme in den Festigkeiten an der PM 6 auftreten. Dies ist vor allem nach der Deckenpapierproduktion empfehlenswert, weil sich da das System mit Feinstoffen aus dem Altpapier anreichert und an Hemizellulosen verarmt. Dies ist doppelt bitter in Hinblick auf die Festigkeitsprobleme in der kritischen Phase nach der Umstellung zurück auf Kraftlinerproduktion.

An dieser Stelle sollen aber auch die nicht untersuchten Auswirkungen des schlechter gewaschenen Zellstoffs auf die Wasserqualität Richtung Kläranlage erwähnt werden. Ein Anstieg des CSBs kann nicht ausgeschlossen werden. Wobei eine bessere Wirksamkeit der kationischen Stärke den CSB senken würde und hier dann wieder mehr Spielraum in Hinblick auf schlechtere Waschgrade wäre.

Festigkeitssteigerungen, vor allem aber Steigerungen des SCT – Wertes, konnten in den Laborversuchen beobachtet werden, was bisher immer die Kennzahl war, die schwieriger zu regeln ist.

Außerdem würde eine Veränderung der Alaundosierung einen Vorteil in der Fixierung der Hemizellulosen bringen. Der Vorschlag ist mehr Alaun in der Deckenlinie einzusetzen, allein aus dem Grund, weil der Zellstoff der Deckenlinie schlechter gewaschen ist. Hier ist die Idee absolut die gleiche Alaunmenge wie bisher einzusetzen, jedoch 20% mehr auf der Deckenlinie.

Bezüglich der Basis wäre es auch sinnvoll die Alaundosierung im Prozess weiter Richtung Zellstoff zu verlagern. Alaun wird derzeit in der Mischbütte dosiert, wo bereits Altpapier und Zellstoff vermischt sind. Es würde Sinn machen, den Alaun nur zum Zellstoff zu dosieren, d.h. zum Beispiel in der Zuführbütte Basis, weil durch die Beimengung von Altpapier die Faser beladen wird (kationisches Material) und die Wirksamkeit des Alauns herabgesetzt wird. Außerdem sind im Zellstoff weniger Feinstoffe, die die Effizienz des Alauns herabsetzen können.

5 Schlussfolgerungen

Es konnte definitiv ein Zusammenhang zwischen Ladung und Papierfestigkeit festgestellt werden. Vor allem in Hinblick auf die Effizienz der Chemikalien können mit Hilfe der Ladungsmessung (Zeta – Potential und PCD) Veränderungen in den Festigkeiten prognostiziert werden.

Stark schwankende Gesamtretention an der PM 6 bei Smurfit Kappa Nettingsdorfer, d.h. stark schwankende Feinstoffgehalte, bedeuten Probleme bezüglich der Regelung der Chemikalieneinsatzmengen bzw. –wirksamkeit. Eine Steigerung der Festigkeitswerte SCT und Berstwiderstand ist nur kontrolliert möglich, wenn eine konstante Rückwasserqualität erreicht wird. Der Einsatz eines Retentionsmittelsystems wäre in dieser Hinsicht zu empfehlen. Allein eine Erhöhung der Feinstoffbeladung im Papier bringt eine Festigkeitssteigerung, diese liegt im Durchschnitt bei 10% SCT und 5% Berstwiderstand. In weiterer Folge ist auch die Wirksamkeit der kationischen Massenstärke besser, wenn die Rückwasserqualität konstant ist. Sonst wird durch kationisches Material und hoher Feinstoffbeladung die Effizienz der kationischen Stärke herabgesetzt, weil dadurch das Zeta – Potential herabgesetzt wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Festigkeiten kann durch einen schlechteren Waschgrad aus der Zellstofffabrik und einer Optimierung der Alaundosierung erreicht werden.

Zu den Festigkeitsproblemen im Zeitrahmen von 40 Stunden bei der Umstellung von Deckenpapier ist zu sagen, dass hier zwei große festigkeitshemmende Faktoren mitspielen. Einerseits reichert sich das System auf Grund der hohen Altpapiereinsatzmenge mit Feinstoffen an und andererseits verarmt das System an Hemizellulosen. Wird nach der Umstellung von Deckenpapier auf Kraftliner eine hohe Grammaturn gefahren, dann stabilisiert sich das System schneller, weil die Feinstoffe im dichteren Faservlies auf dem Sieb im Papier ausgetragen werden und sich das Wassersystem schneller reinigen sollte.

6 Ausblick

Diese Master Thesis zeigt etwaige Angriffspunkte für Optimierungsthemen an der PM 6 in Nettingsdorf auf. Natürlich gibt es, ausgehend von den Versuchen dieser Master Thesis, weitere Fragestellungen, die in Zukunft an der PM 6 untersucht werden können, um die Festigkeiten nachhaltig zu steigern.

Vieles wurde im Labor hinreichend getestet und steht vor der Umsetzung. Einiges bedarf aber noch weiteren Untersuchungen, für die die 4 Monate Versuchsphase dieser Master Thesis zu kurz waren.

Tabelle 18: Ausblick für mögliche weitere Versuche

Themenfeld	Ort	Versuch
Alaun	PM 6 MiBü D	Mehr Alaun Richtung MiBü D
Alaun	PM 6 MiBü B	Nicht in MiBü B dosieren, sondern vorher (z.B. Zuführbütte B)
Retentionsmittel	Labor	Festigkeitssteigerung bei unterschiedlichen Rückwässern mit unterschiedlichen Retentionsmitteldosierungen
Retentionsmittel	PM 6	Nach Laborversuchen auch an die Maschine gehen
Kationische Stärke: Optimierung aller Chemikaliendosierungen	PM 6	Wenn Retentionsmittel eingesetzt wird, noch einmal Wirksamkeit der Chemikalien mittels Ladungsmessung prüfen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Elektrische Doppelschicht [2].....	4
Abbildung 2: Änderung der Ladungszustände im Papierherstellungsprozess [1].....	5
Abbildung 3: Die unterschiedlichen Potentiale [5]	6
Abbildung 4: Ladungsbilanz [7]	12
Abbildung 5: Störstoffneutralisierung [18].....	14
Abbildung 6: Störstofffixierung [18]	14
Abbildung 7: Fixiermittelüberdosierung [18]	15
Abbildung 8: pH – Abhängigkeit der Aluminiumchloridlösung [10].....	17
Abbildung 9: Struktur der Amylose [12].....	18
Abbildung 10: Struktur des Amylopektins [12]	18
Abbildung 11: Die Helix – Struktur der Amylose [13].....	19
Abbildung 12: Herstellung von kationischer Stärke [14].....	20
Abbildung 13: Ladungsbilanz mit 0,6% Stärke [15]	22
Abbildung 14: Ladungsbilanz ohne Stärke [15]	22
Abbildung 15: schematische Prozessübersicht	30
Abbildung 16: Mütek SZP (links) und Detailaufnahme Elektroden (rechts)	33
Abbildung 17: Mütek PCD (links) und Detail Verdrängerkolben und Messzylinder (rechts)	35
Abbildung 18: Laborblattbildung: Blattbildner – Presse mit Doppelfilz – Trockenzylinder	38
Abbildung 19: Feinstoffgehalter in [mg/l] bei Kraftliner - Produktion (Sorte: 90 275) (B = Basislinie, D = Deckenlinie).....	56
Abbildung 21: Feinstoffgehalter in [mg/l] bei Deckenpapierproduktion (Sorte: 80 135)...	57
Abbildung 22: Braincube: Leitfähigkeit Waschfiltrat Decke im Verhältnis zum Altpapiereintag.....	95
Abbildung 23: Braincube: Leitfähigkeit Waschfiltrat Basis im Verhältnis zum Altpapiereintag.....	95
Abbildung 24: Leitfähigkeit Waschfiltrat Basis versus Waschgrad Waschpresse Basis	96
Abbildung 25: Stark schwankende Gesamtretenion (rot= Decke, blau = Basis).....	98
Abbildung 26: Verbesserungskreislauf bei Retentionsmittelverwendung	99

Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Zeta - Potential Deckenlinie (KL + DP)	49
Diagramm 2: Zeta - Potential Basislinie (KL + DP)	49
Diagramm 3: PCD – Werte der Deckenlinie	51
Diagramm 4: PCD – Werte der Basislinie	51
Diagramm 5: Zeta - Potential der Deckenlinie im Vergleich (Zeitraum: März bis Mai 2011)	53
Diagramm 6: Retention korreliert mit der Sorte an der PM 6	54
Diagramm 7: SCT - Index Versuch 1, 2 und 3 DECKE	60
Diagramm 8: Berstwiderstand – Index, Versuch 1, 2, und 3 DECKE	61
Diagramm 9: Luftdurchlässigkeit der Laborblätter	63
Diagramm 10: Zeta - Potential bei unterschiedlichen Verdünnungen (DECKE).....	64
Diagramm 11: SCT – Index (BASIS)	66
Diagramm 12: Berstwiderstand – Index (BASIS)	66
Diagramm 13: Luftdurchlässigkeit von Laborblättern (BASIS)	67
Diagramm 14: Zeta - Potential (BASIS)	68
Diagramm 15: Zeta - Potential mit vielen Feinstoffen (Versuch 1).....	72
Diagramm 16: Zeta - Potential mit wenigen Feinstoffen (Versuch 2).....	72
Diagramm 17: SCT – Index Versuch 1.....	74
Diagramm 18: SCT – Index Versuch 2.....	74
Diagramm 19: Berstwiderstand – Index Versuch 1.....	76
Diagramm 20: Berstwiderstand – Index Versuch 2.....	76
Diagramm 21: Korrelation Stärkekonzentration - CSB.....	77
Diagramm 22: Stärkebestimmung des Versuchs 2.....	78
Diagramm 23: Zusammenhang zwischen Feinstoffbeladung und Stärkemenge im „Filtrat trüb“	79
Diagramm 24: Stärke auf den Feinstoffen mit Bildung eines Deltas der Stärkewerte „Filtrat trüb“ und „Filtrat klar“	80
Diagramm 25: Zeta – Potentiale des gewaschenen Zellstoffes mit unterschiedlichen Stärkedosiermengen.....	81

Diagramm 26: Stärkekonzentrationen (freie Stärke über Schwarzbandfilter)	82
Diagramm 27: Vergleich Stärkekonzentration Altpapier und Zellstoff.....	85
Diagramm 28: PCD – Werte der laufenden Messungen der Deckenlinie	85
Diagramm 29: Zeta – Potential – Sprung auf Grund der Alaundosierung	87
Diagramm 30: PCD – Werte trüb (100 mesh – Sieb) und klar (Schwarzbandfilter)	87
Diagramm 31: Stärkekonzentration im Trüb- und Klarfiltrat nach Alaundosierung.....	88
Diagramm 32: Zeta – Potential Laugenversuch.....	90
Diagramm 33: Stärkekonzentrationen im Laugenversuch.....	90
Diagramm 34: SCT – Index des Laugenversuchs	91
Diagramm 35: Berstwiderstand – Index des Laugenversuchs	92
Diagramm 36: SCT – Index der Wiederholung des Laugenversuchs.....	93

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Charakterisierung der elektrokinetischen Erscheinungen [6]	8
Tabelle 2: Verwendete Chemikalien, Dosierstellen und ungefähre Dosiermengen.....	29
Tabelle 3: Verdünnungswässer und Verdünnungsorte.....	31
Tabelle 4: Probennummern und Probenahmestellen.....	37
Tabelle 5: Zellstoffprüfung	39
Tabelle 6: Standardabweichungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit.....	44
Tabelle 7: Zusatzmessungen Kraftliner	45
Tabelle 8: Zusatzmessungen Deckenpapier	46
Tabelle 9: Feinstoffgehälter der Verdünnungswässer (DECKE)	60
Tabelle 10: Feinstoffe im Siebwasser (DECKE)	62
Tabelle 11: PCD – Werte und Feinstoffgehälter vom 26.05.2011.....	65
Tabelle 12: Feinstoffgehälter der Verdünnungswässer (BASIS).....	65
Tabelle 13: Feinstoffgehälter des RWS bei beiden Stärkeversuchen.....	70
Tabelle 14: Stärkeretention	80
Tabelle 15: Berechnung der Differenzen bei unterschiedlichen Stärkedosiermengen	82
Tabelle 16: Zusammenhang Stärkekonzentration und Zeta - Potential	83
Tabelle 17: SCT – Steigerungen auf Grund Verdoppelung der Organik.....	93

Tabelle 18: Ausblick für mögliche weitere Versuche 104

Literaturverzeichnis

1 Thiele, B.; Kopp, J.W.; „Ladungsbilanzen von Papiermaschinen – Systemen – Ein Weg zur Prozessoptimierung“, Wochenblatt für Papierfabrikation, Vol. 11/12, 1997, Seite 542 – 556

2 Stenius P., “Papermaking Science and Technology”, Fapet Oy, Book 3, Forest Products Chemistry, Chapter 4, (4.8.3.2 und 4.8.6.2),

3 Bobu, E.; Popa, V. I.; Morau, T.; “Control of Colloidal Dissolved Materials in Papermaking Systems with High Content of Secondary Fibers”, Wochenblatt für Papierfabrikation, Vol. 20, 1999, Seite 1334 – 1341

4 Bhardwaj, NK.; Kumar, S.; Bajpai, PK; “Effect of zeta potential on retention and drainage of secondary fibres”, Colloids and Surfaces a – physicochemical and engineering aspect, Vol. 260 (1-3), June 2005, Seite 245 – 250

5 [http:// www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm), 27.02.2011

6 Dörfler, Hans – Dieter; „Grenzflächen und colloid – disperse Systeme“; Springer Verlag; 2002; Seite 574

7

<http://www.btg.com/products.asp?langage=12&appli=5&cat=prod&numProd=550&cases=&langSelection=12>; 28.06.2011

8 Wirth, B; Welt, T; Hege, J.; Kerman, N.; „Retentionsmittelloptimierung an der PM6 der Papierfabrik Palm/Werk Wörth“, Wochenblatt für Papierfabrikation, Vol. 131 (23 – 24), 2003, Seite 1477 – 1480

9 Willmes, Arnold; „Taschenbuch chemische Substanzen“, Verlag Harri Deutsch, 3. Auflage 2007, Seite 80 – 81

10 Raimo Alèn, “Papermaking Science and Technology”, Paperija Puu Oy (Fapet Oy), 2007, Book 4, Papermaking chemistry, Chapter 5, Chemistry of Aluminium in Papermaking, Seite 142 - 143

11 Tegge, G.; „Stärke und Stärkederivate“, Behr’s Verlag, 3. Auflage 2004, Seite 220

12 Tegge, G.; „Stärke und Stärkederivate“, Behr’s Verlag, 3. Auflage 2004, Seite 13 – 18

13 Tegge, G.; „Stärke und Stärkederivate“, Behr’s Verlag, 3. Auflage 2004, Seite 22 – 23

14 Tegge, G.; „Stärke und Stärkederivate“, Behr’s Verlag, 3. Auflage 2004, Seite 204

15 Rantala, T.; Kumpulainen, H.; Mäkinen, J.; Nokelainen, J.; „Comprehensive wet end control“, Appita Journal, Vol. 62 (1), 2009, Seite 13 – 15 + 22

16 Nikkinen, J.; Bley, L.; Berger, R.; „Prozessoptimierung durch kontinuierliche Ladungsmessung an verschiedenen Stellen im Dickstoff“, Wochenblatt für Papierfabrikation, Vol. 13, 2001, Seite 893 – 897

17 Gruber, S.; Berger, R.; Reichert, A.; „Prozessoptimierung und automatische Regelung von Fixiermittel durch online Ladungsmessung“, Wochenblatt für Papierfabrikation, Vol. 131 (11/12), 2003, Seite 700 – 711

18 <http://www.btg.com/products.asp?langage=12&appli=5&numProd=358&cat=prod;>
22.02.2011

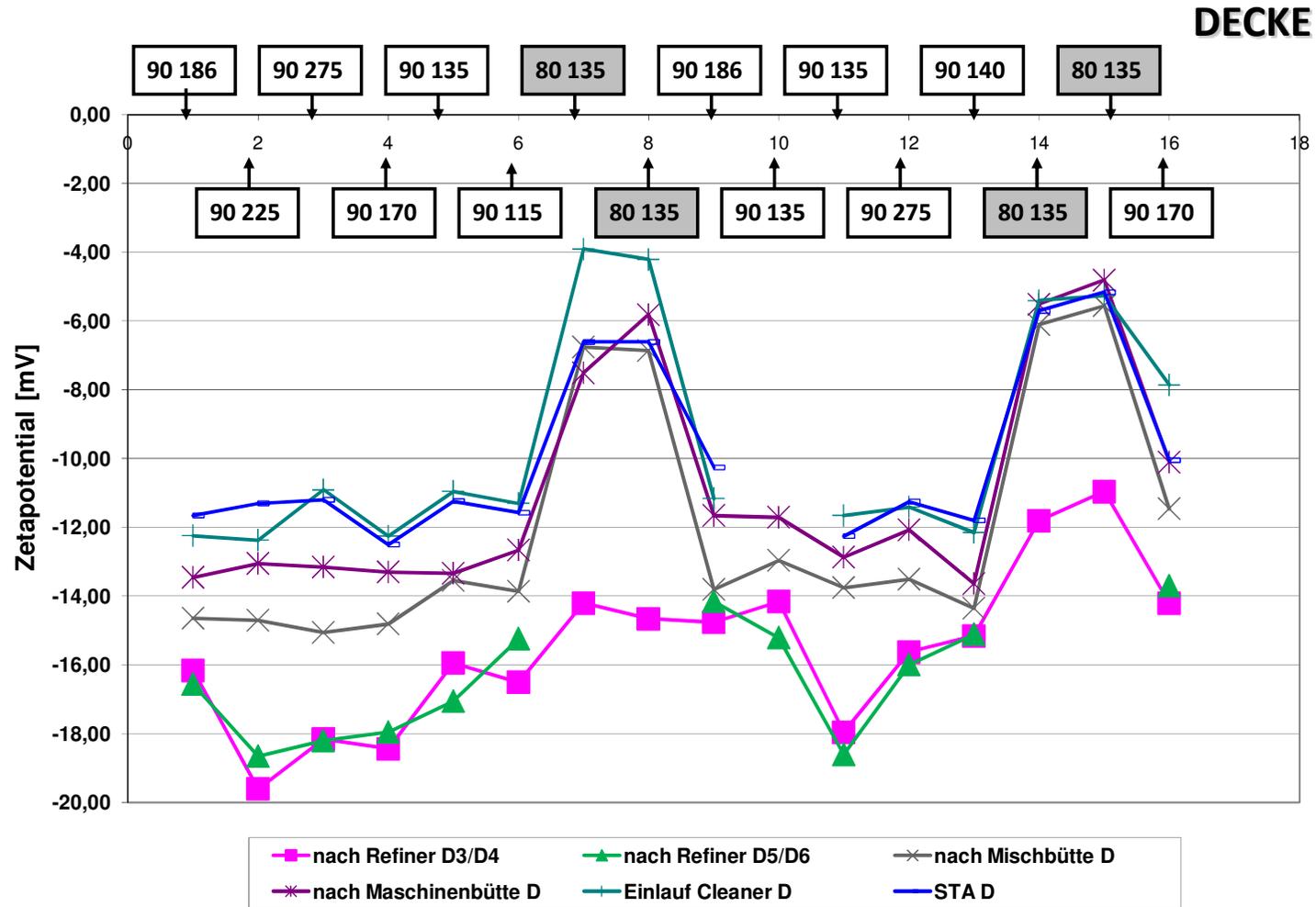
19 <http://www.btg.com/products.asp?langage=12&appli=5&numProd=357&cat=prod;>
22.02.2011

20 Holmborn M., "Papermaking Science and Technology", Paperija Puu Oy (Fapet Oy), 1999, Book 4, Papermaking Chemistry, Paper machine water chemistry, Seite 205 - 221

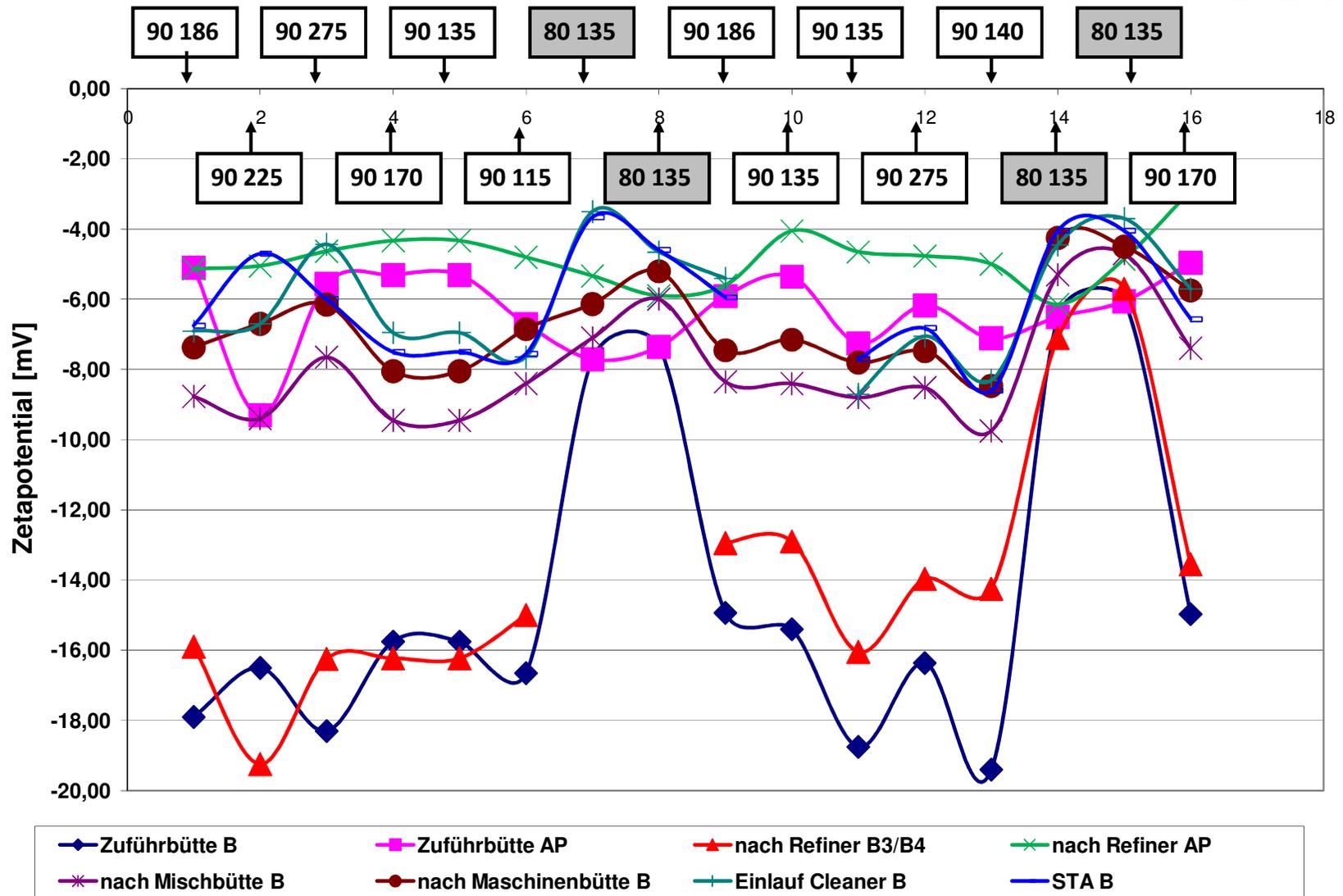
21 Grenz R.; Stumm, D.; „Reduzierung der Kosten bei der Produktion von nassfesten Papieren durch Erhöhung der Additiveffizienz unter Praxisbedingungen auf der Basis von Ladungsbilanzen“; PTS – Forschungsbericht

Anhang

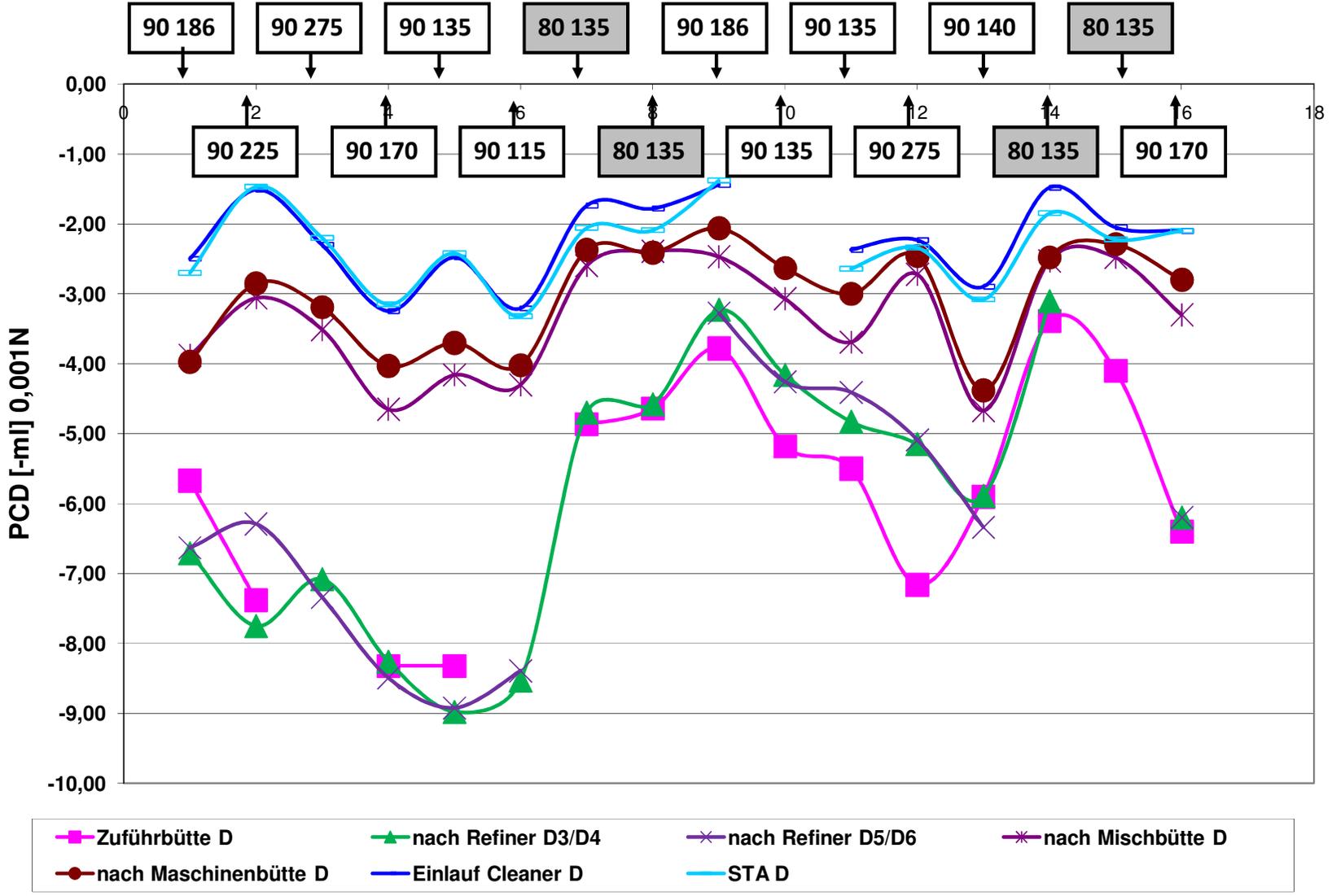
(Ergebnisse Systemuntersuchungen – Darstellung der Messergebnisse)



BASIS



DECKE



BASIS

