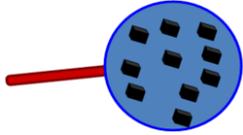
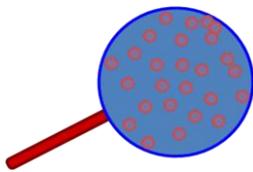
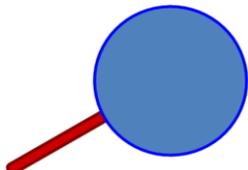


7 Chemische Verfahrenstechnik der Papierherstellung

7.1 Handelsformen der chemischen Additive

Chemische Additive werden in unterschiedlichen Erscheinungsformen gehandelt:

Pulver		gemahlenes oder original feinkörniges Festmaterial	
Suspensionen (Slurries)		in Flüssigkeit (meistens Wasser) suspendiertes Festmaterial Stabilisiert durch Schutzkolloide, sedimentiert leicht (Rühren!)	
Emulsionen <ul style="list-style-type: none"> • Öl in Wasser • Wasser in Öl 		emulgierte weiche oder flüssige Stoffe, stabilisiert durch Tenside	
Lösungen		molekular gelöste Chemikalien (Lösungsmittel häufig Wasser)	

Suspensionen und Emulsionen sind weißlich, milchig trüb, Lösungen dagegen weitgehend klar, farblos (eventuell schwach gelblich) und transparent.

Bei der Papierproduktion wird die Ware häufig nicht direkt in der Lieferform zugegeben, sondern sie wird zuerst in Wasser dispergiert oder auf die gewünschte Dosier-Konzentration verdünnt. Bei Lösungen unterscheidet man zwischen Stammlösungen, die vor der Anwendung weiter verdünnt werden müssen und Dosierlösungen, die in unmittelbar dosierfähiger Konzentration vorliegen.

Die Menge an Ware entspricht meistens nicht der Menge an wirksamem Additiv, weil die Lieferform noch andere Stoffe enthält, die den Transport, die Lagerfähigkeit und die Handhabbarkeit verbessern. Ein solches Gemisch von Stoffen nennt man eine Zubereitung oder Formulierung. Bei der Anwendung muss jeweils berücksichtigt werden, wie hoch deren Wirkstoffanteil ist.

Flüssige Rohstoffe haben gegenüber festen Pulvern Vorteile:

- Gut pumpbar, mischbar und dosierbar
- Direkt anwendbar
- Keine Staubexplosionsgefahr

Dem stehen auch Nachteile gegenüber:

- Hohe Transportkosten (Transport von Wasser bzw. inertem Lösungsmittel)
- Schlechtere Lagerfähigkeit (durch z.B. Absetzen oder Klumpen)

Bei flüssigen Zubereitungen verwendet man verschiedene Konzentrationsangaben:

- Trockengehalt: Trockenmasse in der Handelsware (die Trockenmasse kann auch für den Einsatzzweck unwirksame Begleitstoffe z.B. Salze enthalten)
- Wirkstoffgehalt: Massenanteil des Wirkstoffs in der Handelsware (ohne unwirksame Begleitstoffe)

Die Additiv-Lösung wird oft mit Hilfe einer speziellen Verdünnungs- und Pumpstation in sehr genauer Menge direkt in eine zur Papiermaschine bzw. zu einem entsprechenden Aggregat zuführende Rohrleitung oder direkt in den Stoffauflauf dosiert (Abbildung 1). Klassisch werden die Additive in einer Mischbütte eingemischt.

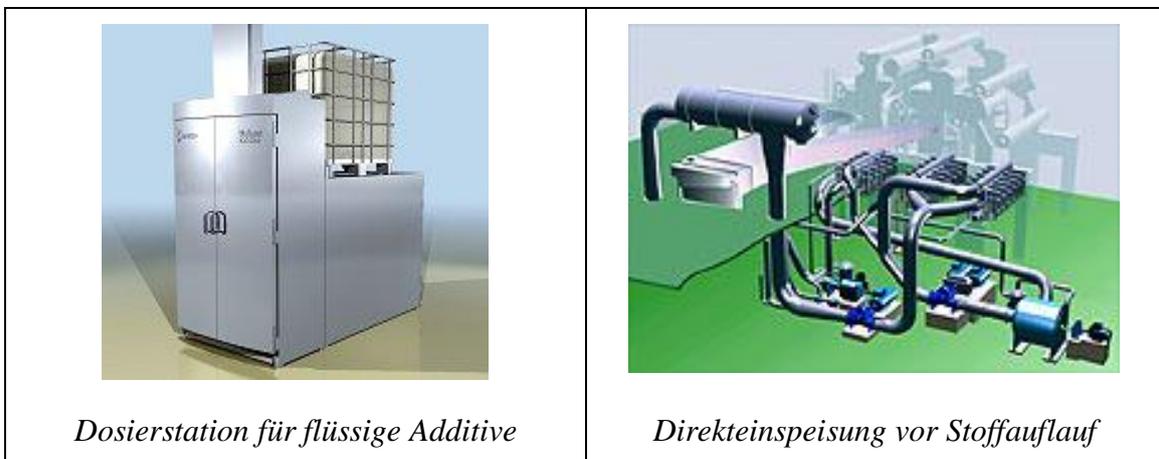


Abbildung 1: Aggregate zur Dosierung flüssiger Additiv-Zubereitungen

Feste Lieferformen (Pulver, Granulate) zeichnen sich durch folgende Vorteile aus:

- Hohe Wirkstoffkonzentration
- Geringere Transport und Lagerkosten
- Längere Lagerbeständigkeit

Ihre Nachteile sind:

- Schwieriger zu fördern und zu dosieren

- Müssen meistens vor der Anwendung gelöst oder dispergiert werden

Die festen Additive müssen zunächst mit Hilfe einer Abfüllstation entleert, dann entweder im Falle unlöslicher Produkte dispergiert, oder im Fall von löslichen Substanzen gelöst werden (Abbildung 2).

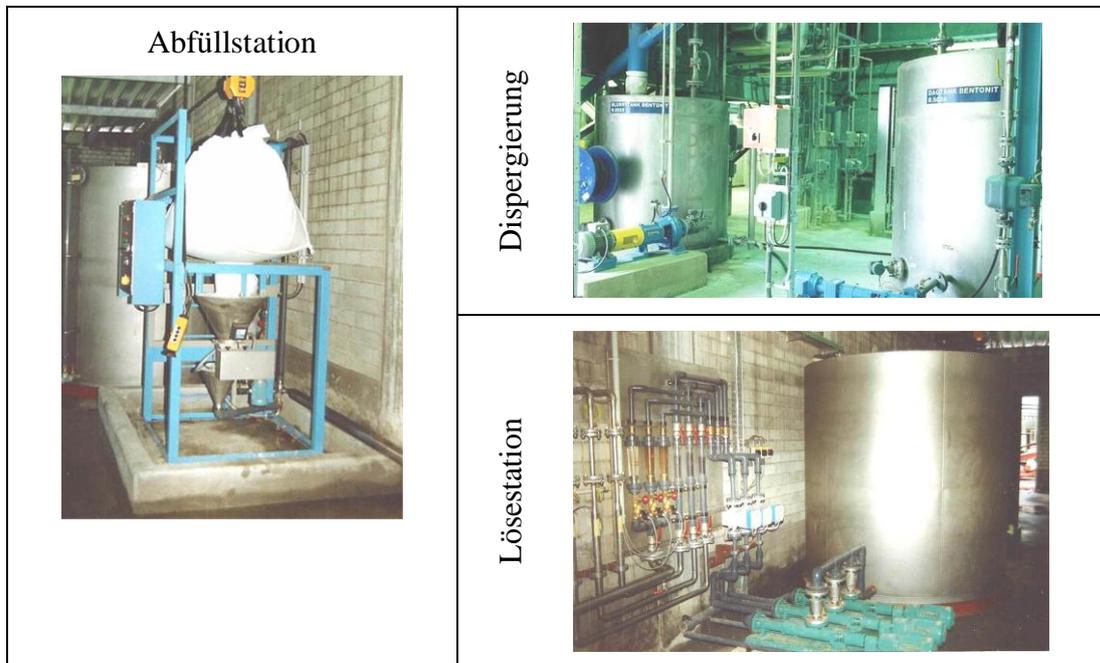
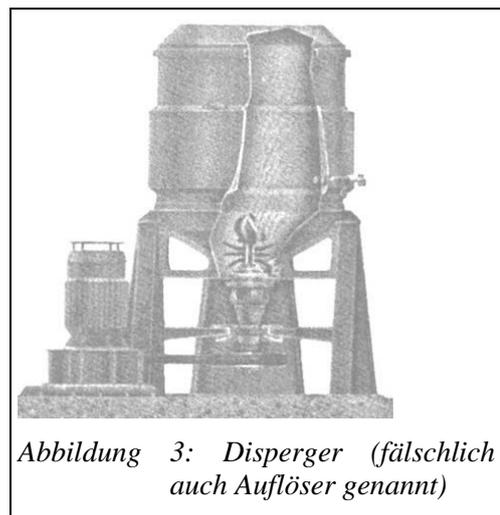


Abbildung 2: Aggregate zur Dosierung fester Additive

7.2 Aufbereitung

Pulver werden mit Hilfe von speziellen Mischern („Dispergern“) in Wasser fein und gleichmäßig verteilt. Zunächst wird das Sekundärkorn (Aggregate von kleineren Teilchen) durch Rühren in Wasser isoliert, wobei die Benetzung durch zugesetzte Netzmittel (Tenside) gefördert wird. Durch starke Scherung im Disperger (siehe Abbildung 3) wird dann das Grobkorn in ein Feinkorn zerteilt, das aus den eigentlichen nicht aggregierten Teilchen des Pulvers besteht. Die Stabilisierung dieses Primärkorns erfolgt durch Schutzkolloide, die zusammen mit den noch vorhandenen Tensiden wirken. Bei den Schutzkolloiden handelt es sich um geladene Polymere, die auf der Kornoberfläche adsorbiert werden, wodurch die Teilchenoberflächen alle eine gleichnamige (meistens negative Oberflächenladung) erhalten und sich gegenseitig abstoßen. Dadurch wird eine Re-Aggregation verhindert. Die Dispergierung wird fälschlicherweise auch oft „Auflösung“ genannt.



Vor der Dispergierung wird das Pulver zunächst durch Trockensiebe von übergroßen Teilchen befreit. Auch nach der Dispergierung wird die Pigmentslurry meistens noch filtriert, um nicht vollständig zerteilte Sekundärkörner zu entfernen. Ein entsprechendes Verfahrensschema ist in Abbildung 4 zu sehen:

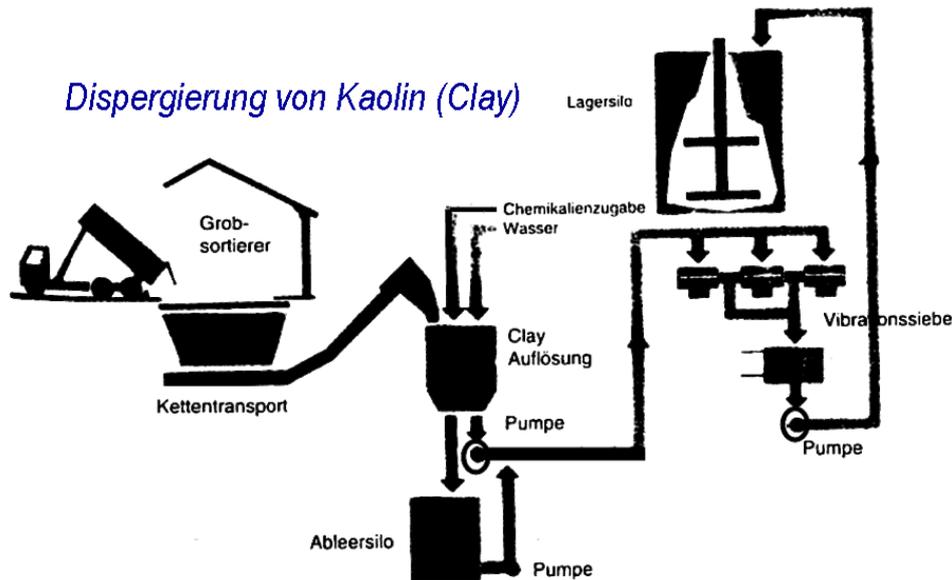


Abbildung 4. Zubereitung einer Pigmentslurry am Beispiel von Kaolin

7.3 Dosierung

7.3.1 Dosierung von Feststoffen

Füllstoffe, die nicht so fein zerteilt werden müssen, können auch als Pulver direkt in eine Mischbütte eingetragen werden. Dies kann im getakteten Wechselbetrieb erfolgen, in dem abwechselnd die Mischung in einer Bütte hergestellt wird, während eine zweite für die laufende Produktion benutzt wird (siehe Abbildung 5).

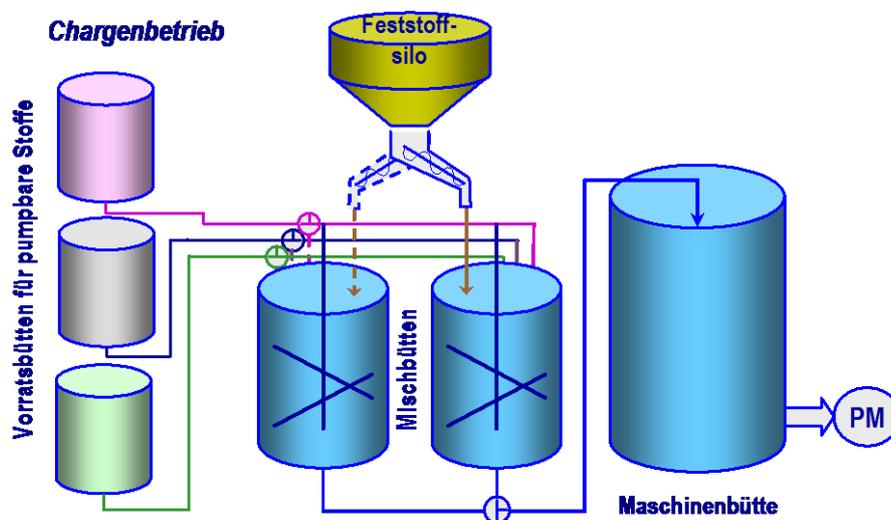
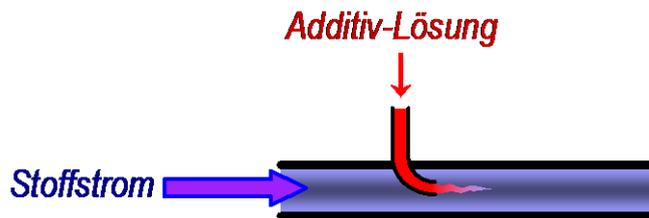


Abbildung 5: Diskontinuierlich Einbringung von Füllstoff in den Papierstoff

7.3.2 Dosierung von flüssigen Zubereitungen

Flüssigkeiten können kontinuierlich in den Stoffstrom eingemischt werden.



Bei einer direkten Einleitung über ein besonders geformtes Rohr (Lanzette oder Pfeife) wird häufig keine sehr gute, gleichmäßige Mischung erreicht. In diesem Fall empfiehlt es sich, besondere Mischaggregate einzusetzen.

Hierzu bedient man sich entweder eines Mischkastens oder spezieller Mischpumpen (siehe Abbildung 6)

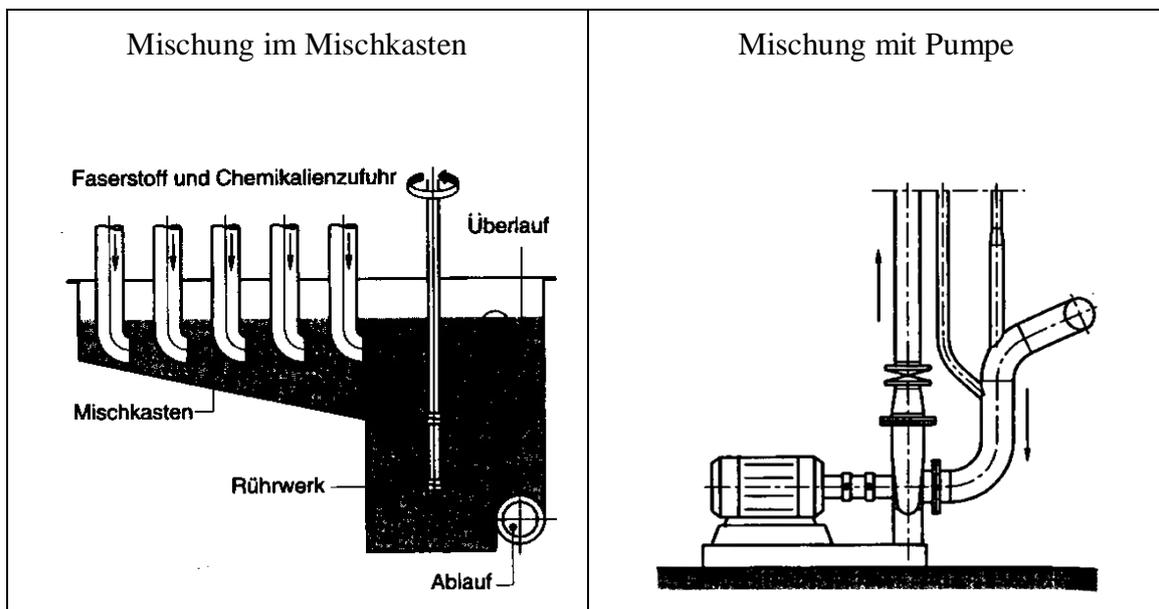
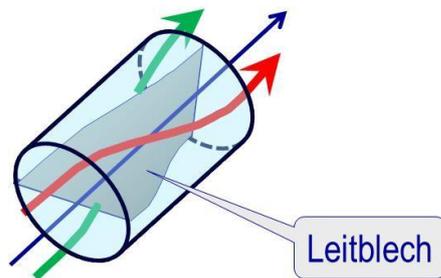


Abbildung 6: Anordnungen zum einmischen flüssiger bzw. dispergierter Additive

Man kann auch einen in die Rohrleitung eingebauten Statikmischer benutzen (Abbildung 7).

Ein solcher Statik-Mischer besteht in eingebauten, verdrehten Leitblechen in der Haupt-Rohrleitung.



Durch diese Leitbleche wird der Hauptstrom in Teilströme geteilt, diese werden abgelenkt und mit zuvor nicht benachbarten Teilströmen zusammengeführt.

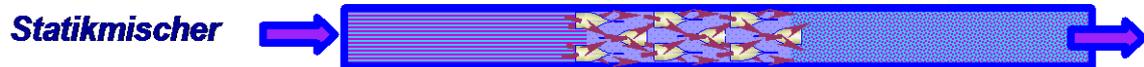


Abbildung 7. Prinzip eines Statik- Mischers in einer Rohrleitung

7.4 Besonderheiten von polymeren Additiven

Die meisten Additive sind Polymere. Diese zeigen gegenüber niedermolekularen Stoffen (z.B. Salzen) einige Besonderheiten, die bei der Anwendung berücksichtigt werden müssen.

- Polymere sind oft nicht gut löslich
 - Benötigen daher oft besondere Löseeinrichtungen (höhere Temperatur, stärkere Scherung, bei Stärke aufkochen)
 - Benötigen oft längere Lösezeit
- Geben schon bei geringen Stoffkonzentrationen hochviskose, teilweise scherempfindliche Lösungen
 - Anwendung spezieller Stoffpumpen
 - Größere Rohr- und Öffnungsquerschnitte
- sehr viele Additive sind zudem Polyelektrolyte
 - dies sind Polymere, die elektrische geladene (ionische) Gruppen tragen
 - ihre Eigenschaften und Wirkungen sind stark abhängig von Ionenkonzentration (Wasserhärte, Ionenkonzentration, Salzfracht (Maß für die gesamt Salzfracht: Leitfähigkeit))
 - besondere pH-Wert-Abhängigkeit der Löslichkeit und der Wirkung

7.5 Einflussgrößen auf die Wirkung

Allgemein ist die Wirkung von Additiven stark von den äußeren Bedingungen abhängig. Dies gilt in verstärktem Maß für Polymere. Folgende Faktoren sind zu berücksichtigen:

- Scherkräfte (durch Rührer, Pumpen und Stoffauflauf)

- Wirkung von Polymeren und Flockungsvorgänge sind allgemein stark scherabhängig
- Temperatur
 - Viskosität, Stabilität, Reaktionsgeschwindigkeit
- Einwirkungszeiten
- Lager- und Aufbereitungsbedingungen des Additivs
- Lösungszustand
- Dosierapparatur
- Dosierstelle
- Reihenfolge der Zugabe

7.6 Einflüsse auf Verbrauch an kationischen polymeren Additiven

Neben den äußeren Bedingungen ist die Wirkung eines polymeren Additivs auch sehr stark von den Details seiner Struktur abhängig. Neben der chemischen Natur des Polymers (Zugehörigkeit zu einer bestimmten Polymerklasse z.B. Polyacrylamid, Polyethylenimin, Polyvinylamin etc.) spielen vor allem die Kettenlänge (Polymerisationsgrad) und die Konzentration an ionischen Gruppen eine gravierende Rolle.

Zum Beispiel wirken sich bei einem Retentionsmittel, die inneren und äußeren Faktoren tendenziell so aus, wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist.

*Tabelle 1: Einflussgrößen auf die Wirkung eines Retentionsmittels
 („+“ bedeutet einen Mehrverbrauch, ist daher ungünstig)*

	<i>Parameter (steigend)</i>	<i>Verbrauch</i>
<i>Polymerstruktur</i>	Molmasse	-
	Ladungsdichte	- -
<i>Chemische Umgebung</i>	pH-Wert	+
	Elektrolytgehalt	+
<i>Fasereigenschaften</i>	Carboxylgehalt	+
<i>Fasereigenschaften</i>	hydrodyn. Oberfläche	+
<i>Anionische Störstoffe</i> →	anion. Holzpolymere	+ +

Eine sehr ungünstige Wirkung auf kationische Additive üben so genannte Störstoffe aus. Dabei handelt es sich zunächst allgemein um alle Stoffe, die im Papierherstellungsprozess stören.

Im engeren Sinn werden darunter Stoffe verstanden, die den Verbrauch an (kationischen) Additiven erhöhen. Dazu gehören vor allem:

- Anionische Beimengungen (anionic trash)

- Oxidative Abbauprodukte von Lignin, Polyosen, Cellulose
- Anionische Hilfsmittel
- Harze

Harze sind auch deswegen gefährlich, weil sie heimtückische Ablagerungen bilden können. Insofern gehören sie zur Gruppe der klebenden Verunreinigungen.

Auch Klebstoffreste aus Altpapier (Stickys) können klebende Ablagerung bilden, ähnliches gilt auch für manche Polymere aus Ausschuss und Altpapier („white pitch“).

7.7 Folgen unterschiedlicher Fahrweisen

Da der pH-Wert allgemein einen starken Einfluss auf die meisten Polymeradditive zeigt, spielt es auch eine große Rolle, ob Papier in vorwiegend saurem oder neutralem Milieu hergestellt wird.

7.7.3 Saure Fahrweise

Nach Einführung der Harzleimung durch Illig im Jahre 1807 läuft die „klassische“ Papierherstellung im pH-Bereich zwischen 4,5 und maximal 6. Der saure pH-Wert beruht auf dem Einsatz saurer Aluminiumsalze (Alaun, Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid) als Fixiermittel.

Vorteile dieser Fahrweise sind:

- Möglichkeit der Leimung auf kostengünstiger Harzbasis
- Verminderung der Störstoffproblematik (Fixierung von Störstoffen an die Faser und Austrag mit dem Papier)
- geringere Schleimbildungsneigung (durch saureres Milieu und die Al-Ionen)
- Beitrag der Aluminiumverbindung zu Retention und Entwässerung
- gute Wirkung schwach kationischer Additive mit nicht permanenter Ladung

Es gibt aber auch Nachteile:

- keine Verwendung von preisgünstigem Calciumcarbonat als Füllstoff möglich
- Probleme bei der Aufbereitung von carbonathaltigem Ausschuss und Altpapier
- verstärkte Korrosion von metallischen Maschinenteilen
- beschleunigte Alterung der hergestellten Papiere

Insgesamt überwiegen die Nachteile, so dass heute immer seltener Papier sauer hergestellt wird. Man versucht heute möglichst neutral zu fahren.

7.7.4 Fahrweisen im Neutralbereich

Die Vor- und Nachteile einer neutralen Fahrweise sind weitgehend komplementär zur sauren Fahrweise.

Vorteile:

- erlauben den Einsatz von Calciumcarbonat als Füllstoff sowie die problemlose Verarbeitung von carbonathaltigem Ausschuss bzw. Altpapier

- Energieeinsparung bei der Stoffmahlung
- geringere Korrosion von Maschinenteilen
- erhöhte Alterungsbeständigkeit der so hergestellten Papiere

Nachteile:

- Primär bedingt durch den Verzicht auf Aluminiumsulfat verstärkte Kreislaufbelastung mit organischen „Störstoffen“
- schwerer steuerbare und teurere Leimung
- Stärkere Neigung zu Ablagerungen
- verstärktes mikrobielles Wachstum

7.7.5 Pseudoneutral-Fahrweise

Ein Versuch, Vor- und Nachteile der verschiedenen Fahrweisen zu verbinden, ist die so genannte Pseudo-Neutralfahrweise. Dabei fährt man zunächst für die Harzleimung sauer und neutralisiert dann mit Alkali und vermeidet, dass die säureempfindlichen Zusätze (z.B. Calciumcarbonat als Füllstoff) leiden, indem diese ganz spät unmittelbar vor der Blattbildung und damit kurz vor der Entwässerung dosiert werden, sodass sie nur ganz kurz mit dem sauren Milieu in Kontakt kommen. Da aber auch alle anderen Wirkungen der Additive sowohl pH-Wert- als auch zeitabhängig sind, ist es extrem schwierig die Dosierung so zu wählen, dass für alle Stoffe die optimale Verweilzeit im geeigneten Milieu herrscht.