

19 Tenside und Biocide

Biocide (Desinfektionsmittel) und Tenside (Waschmittel) sind ausgesprochene Prozesshilfsmittel. Man braucht sie, damit die Maschinen und Anlagen und deren Teile sauber gehalten werden können. Sie sollen eigentlich nicht in das Papier gelangen und sind daher nicht im engeren Sinn als Additive anzusprechen.

Auch im Abwasser sind sie nicht erwünscht. Daher muss man darauf achten, dass sie während der Abwasserreinigung gut abgebaut werden können.

19.1 Biocide

Stoffaufbereitungs- bzw. Kreislaufwassersysteme sind durch eine Vielzahl gelöster organischer Komponenten (Kohlenhydrate, Lignin u. a.) z. T. stark belastet (CSB¹-Werte von mehreren Tausend mg O₂/l). Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang auch der BSB-Wert, der die Menge an Sauerstoff angibt, der durch Mikroorganismen verbraucht wird.

Diese gelösten Komponenten, insbesondere die organischen Inhaltsstoffe, sind eine günstige Basis für das Wachstum von Mikroorganismen (Bakterien, Pilzen). Gefördert wird dieses Wachstum („Schleimbildung“) zusätzlich durch wesentliche Randbedingungen moderner Fahrweisen (neutraler pH-Bereich, Temperaturen zwischen 40 und 60 °C, chlorfrei gebleichte Faserstoffe).

Dass man früher viel Alaun (bzw. Al-Salze) verwendete, hatte ebenfalls mitgeholfen, das System sauber zu halten (Austragen von störenden Stoffen durch Fixierung am Faserstoff und die direkte, milde biostatische Wirkung von Al-Ionen). Auch chlorgebleichte Zellstoffe hemmen durch die in ihnen enthaltenden chlororganischen Verbindungen das Wachstum einer Mikroflora.

¹ CSB Biologischer Sauerstoffbedarf (engl. COD chemical oxygen demand), ein Maß für die Menge an im Wasser enthaltenen chemisch oxidierbaren Verbindungen

Heute hat man häufig mit ernststen Beeinträchtigungen durch Schleimbildung zu kämpfen (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: Schleimablagerungen an Teilen der Papiermaschine (links); abgelöster Schleimbatzen (rechts)

Die Schleimbildung führt zu diversen Problemen einerseits bei der Produktion, andererseits bezüglich der Qualität der Endprodukte.

Zu den ersteren zählen u. a.

- Schleimbildung
- Ablagerungen im Maschinenkreislauf
- Bahnabrisse/Maschinenstillstände
- Geruchsbelästigung
- Verschlechterung der Entwässerung
- Verstopfen von Filtern und Sieben
- Beeinträchtigung der Wasseraufnahme der Trockenfilze
- Bläh- und Schwimmschlamm im Abwasser

- verstärkte mikrobiell beeinflusste Korrosion

Qualitätseinbußen im Endprodukt ergeben sich durch

- Flecken und Löcher
- Fehlgerüche
- erhöhte Keimbelastung

Gerüche werden wahrgenommen, wenn sich im System leicht flüchtige (bei Umgebungstemperatur verdampfende) organische Substanzen bilden, die in der Regel alle einen besonderen Eigengeruch aufweisen. Am unangenehmsten sind Organoschwefelverbindungen, aber auch organische Säuren und Carbonylverbindungen riechen unangenehm. Diese können sich leicht aus Kohlenhydraten nach den in Abbildung 2 gezeigten Wegen bilden:

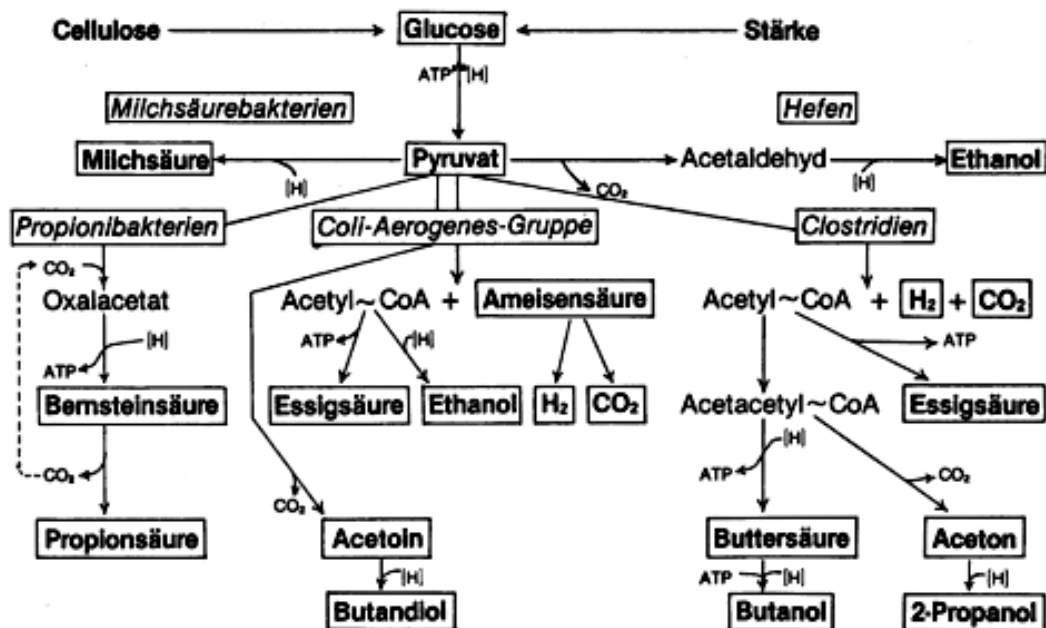


Abbildung 2: Bildung flüchtiger, geruchsaktiver Substanzen durch mikrobielle Verdauung von Glucose (Quelle: Oekophil)

Im Wasserkreislauf und an den Oberflächen, die mit dem Fabrikationswasser in Kontakt stehen, bilden sich verschiedene Arten von Kolonien von Mikroorganismen

- Biofilme
- Flocken
- Schleimbatzen

Eine Biokolonie besteht aus einer Matrix aus extrazellulären Polymeren (EPS) (Kohlenhydrate, Proteine) und den darin eingebetteten (lebenden) Zellen (überwiegend Bakterien). Im Innern der Biokolonie herrscht ein besonderes, für die Mikroorganismen besonders günstiges Milieu. Dadurch, dass der Sauerstoff durch die Mikroorganismen innerhalb der Kolonie veratmet wird, können auch anaerobe Bereiche entstehen. Dort können sich die urtümlichen anaeroben Bakterien gedeihen, die ihren Sauerstoffbedarf dadurch decken, dass sie diesen anderen chemischen Verbindungen entziehen (zum Beispiel indem sie Sulfationen zu Sulfiden reduzieren). So entstehende Sulfide tragen erheblich zum unangenehmen Geruch bei.

Auf den Belägen können schließlich auch niedrigere Pilze wachsen.

Arten von Mikroorganismen und die durch sie hervorgerufenen Probleme:

<i>Organismen-Gruppe</i>	<i>Beispiel</i>	<i>Problem</i>
Schleimbildner	gramnegative ² Stäbchen	Schleimbildung "Klebstoff" für Partikel Habitat für Anaerobier
Fadenbakterien	Sphaerotilus Leptothrix u. a.	Blähschlamm Schwimmschlamm sehr fester Schleim
Sporenbildner	Bazillen Clostridien	Geruchsbildung Kontamination durch hitzeresistente Sporen
Sulfatreduzierende Bakterien (SRB)	Desulfovibrio Desulfomaculum	H ₂ S-Entwicklung Geruchsbildung Korrosion
Schimmelpilze	Aspergillus Penicillium	Verfärbung von Roh und Hilfsstoffen
Algen	Chlorella Scenedesmus Navicula	Verfärbungen im Produkt Schleimbildung
Metazoen	Nematoden (Fadenwürmer)	Flecken, unappetitlich

Neben verschiedenen anderen Maßnahmen zur Vermeidung von Schleimproblemen (regelmäßige mechanische Reinigung des Fabrikationssystems, Vermeidung „toter“

² Gramnegativ bedeutet, dass die Bakterien durch eine Behandlung nach Gram (Anfärbung mit Gentianaviolett /I₂ – Lösung) nicht dauerhaft angefärbt werden. Sie werden durch Anfärbung mit Fuchsin oder Eosin sichtbar gemacht

Räume in Rohrleitungssystemen, durch Belüftungsaggregate Unterdrückung anaerober Stoffwechselprozesse) werden heute in Papierfabriken regelmäßig Biozide („Mikrobizide“) eingesetzt, von deren Vielzahl handelsüblicher Produkte die folgende Tabelle eine Auswahl darstellt (Tabelle 1):

Tabelle 1: Gängige Inhaltsstoffe von Mikrobiziden

Verbindung
<i>2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid (DBNPA)</i>
<i>2-Brom-2-nitropropandiol (BNPD)</i>
<i>Methylenbisthiocyanat (MBT = MTC)</i>
<i>Na-N,N-dimethyldithiocarbamat bzw. Di-Na-N,N-ethylenbisdithiocarbamat</i>
<i>Isothiazolone, z. B. 2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on</i>
<i>Quaternäre Ammoniumverbindungen (Quats)</i>
<i>1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT)</i>
<i>3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,2,5,2 H-thiadizin-2-thion (Dazomet)</i>
<i>Bromhydroxyacetophenon (BHAP)</i>
<i>Glutaraldehyd</i>
<i>Peressigsäure</i>

Darüber hinaus gibt es eine große Anzahl geeigneter chemischer Verbindungen. Produkte auf der Basis dieser oder weiterer Substanzen stellen oft die Kombination eines bioziden (abtötenden) mit einem biostatischen (wachstumshemmenden) Wirkstoff

dar. Die meisten Biozide haben ihr Wirkungsmaximum bei pH 5, so dass bei einer Neutralfahrweise mit einer geringeren Wirkung gerechnet werden muss.

Problematisch beim Einsatz von Bioziden ist, dass Bakterien, Pilze oder Hefen zur Resistenzbildung gegenüber bestimmten Produkten neigen, so dass es günstig ist, mehrere verschiedene Produkte im Wechsel einzusetzen.

Man kann auch nicht dauernd geringere Mengen von Biociden dosieren, weil sich dabei die nicht abgetöteten Mikroorganismen sehr schnell adaptieren und gegen das Mittel resistent würden. Daher müssen solche Mittel immer stoßweise angewandt werden, wobei kurzfristig eine relativ hohe Dosis eingesetzt wird, bei der die ganze Population der Bioorganismen abgetötet und ausgewaschen wird. Dann ist das ganze Papiermaschinen-System wieder weitgehend biologisch sauber und kommt für eine gewisse Zeit ohne Biocide aus.





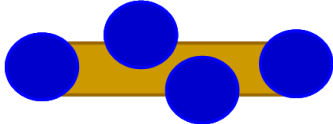
Unterstützt wird die Biocidbehandlung durch Anwendung von Tensiden, die helfen, die Rückstände der sesshaften Keime aufzulösen.

19.2 Verwendung von grenzflächen-aktiven Verbindungen (Tensiden)

19.2.1 Wirkung von Tensiden

Tensidmoleküle besitzen immer sowohl hydrophile als auch hydrophobe Abschnitte (Tabelle 2). Den hydrophoben Molekülteil bilden fast immer entweder Kohlenwasserstoffe oder Silikone. Zusätzlich tragen sie hydrophile Gruppen, wobei es sich um ionische (positiv oder negativ geladen) oder nur stark polar Gruppen handelt.

Tabelle 2: Funktionaler Aufbau von Tensidmolekülen

Molekülteil	Hydrophile Gruppe -OH-, COO^- , -SO_3^- , -NH_4^+	
	Hydrophob Alkyl, Silikon	
Molekül	hydrophob	
	amphoter	
	hydrophil	

Tenside entfalten ihre Wirkung dadurch, dass sie sich an Grenz- und Oberflächen ansammeln Abbildung 3 und dort die Grenzflächenspannung verringern.

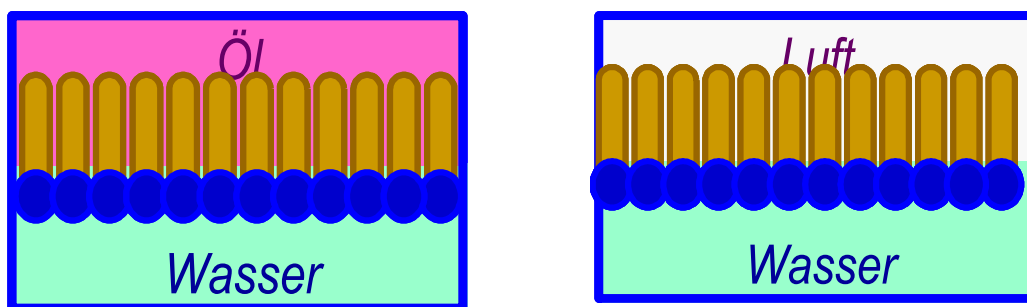


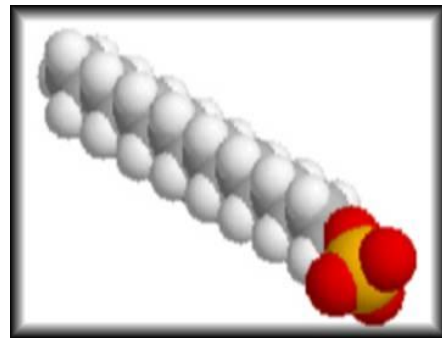
Abbildung 3: Wirkung von Tensiden

19.2.2 Netz- und Dispergiermittel³

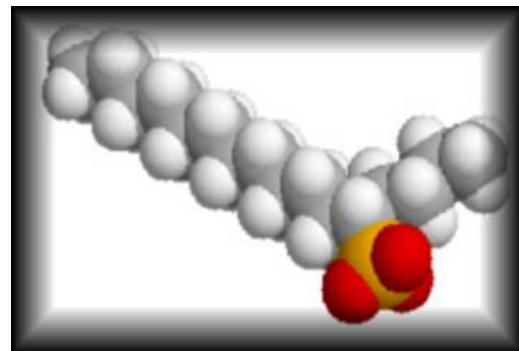
Diese werden für die Dispergierung von Pigmenten und Füllstoffen, als Bleichhilfsmittel, als Weichmacher und für die Altpapieraufbereitung eingesetzt.

Netz- und Dispergiermittel gehören oft denselben chemischen Verbindungsgruppen an, ihre spezifische Wirkung hängt aber von ihrem Molekulargewicht und ihrem Hydrophilie/Hydrophobie-Verhältnis ab. Folgende chemische Substanzklassen werden verwendet:

- Sulfatierte Öle
- Alkylsulfate



- Alkylsulfonate
- Alkylarylsulfonate
- Alkylsulfobernsteinsäure



- Oxyalkylierungsprodukte
- Sulfoniertene Naphthtalin-Formaldehyd-Kondensate

heute werden am häufigsten sg. lineare Alkylarylsulfonate (Abbildung 4) verwendet, die leichter biologisch abbaubar sind als stärker verzweigte.

³ W. Baumann und B. Herberg-Liedtke: Papierchemikalien. Springer Verl.1993

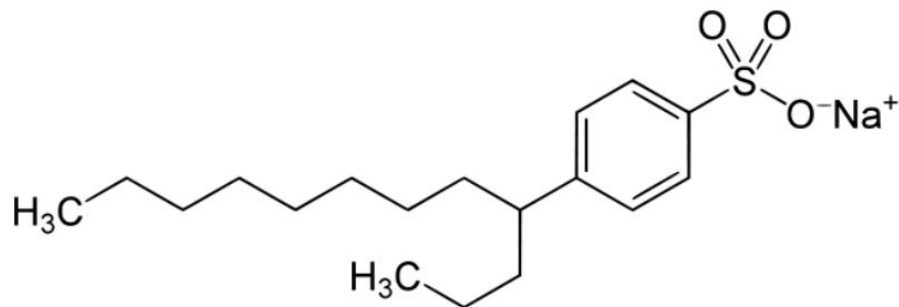


Abbildung 4: Struktur des häufigsten „linearen“ Alkylarylsulfonats (Alkylbenzosulfonat)

19.2.3 Entschäumer³

Durch die offene, turbulente Fahrweise wird Luft in das Prozesswasser eingetragen und durch den hohen Gehalt der Fabrikationswässer an organischem Material besteht immer die Gefahr, dass sich Schaum bildet, der zu Fehlern im Papier und zu Produktionsstörungen führt. Zusätzlich kann durch saure Bedingungen aus dem in immer größeren Mengen als Füllstoff eingesetzten Calciumcarbonat CO₂ gebildet werden. Entschäumer bewirken, dass die gelösten Gase austreten können, ohne dass sich Schaumblasen bilden.

Es handelt sich dabei durchwegs um überwiegend hydrophobe Verbindungen mit sehr wenigen polaren Gruppen. Solche Verbindungen wirken weniger stark als die herkömmlichen ausgesprochenen Tenside, man nennt sie auch quasi-tensidisch.

Folgende Substanzklassen finden Verwendung als Entschäumer:

- Natürliche Fette und Öle
- Fettsäuren und Fettalkohole (auch Dimere)
- Fettsäurederivate
 - Metallseifen mit mehrwertigen Kationen
 - Amide
 - Ester mit mehrwertigen Alkoholen
- Polyglykole
- Polyetherglykole
- Organopolysiloxane
- Schwach oxidierte Kohlenwasserstoffe

Der Übergang zwischen Entschäumern, Schaumverhütern, Stoffentlüfter und Netzmittel ist fließend.

Chemismus	Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}	Modifizierung durch polare Gruppen wie - O - - OH - COOH - SO ₃ H - NR ₂	
Eigenschaften	hydrophob unlöslich	amphiphil selbst emulgierend	hydrophil oberflächenaktiv
Produkte	Mineralöle	Entschäumer Schaumverhüter	Stoffentlüfter Netzmittel Tenside
		Synth. Öle	wässrige Emulsionen

Abbildung 5: Übersicht über quasi-tensidische Hilfsmittel

Klassen von Stoffentlüfter/Schaumverhütern:

•Wässrige Emulsionen

- ca. 25% höhere Fettalkohole (ab C₁₆)
- ca. 1 - 2% Emulgatoren
- ca. 73% Wasser

•Synthetische Öle

- 100% Alkylalkoxylate z.B.: R - O - (CH₂-CH₂-O)_n - H
oder
- 100% Acylalkoxylate z.B.: R - COO - (CH₂-CH₂-O)_n - H

•Mineralöle

- Gemisch aliphatischer, cycloaliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe

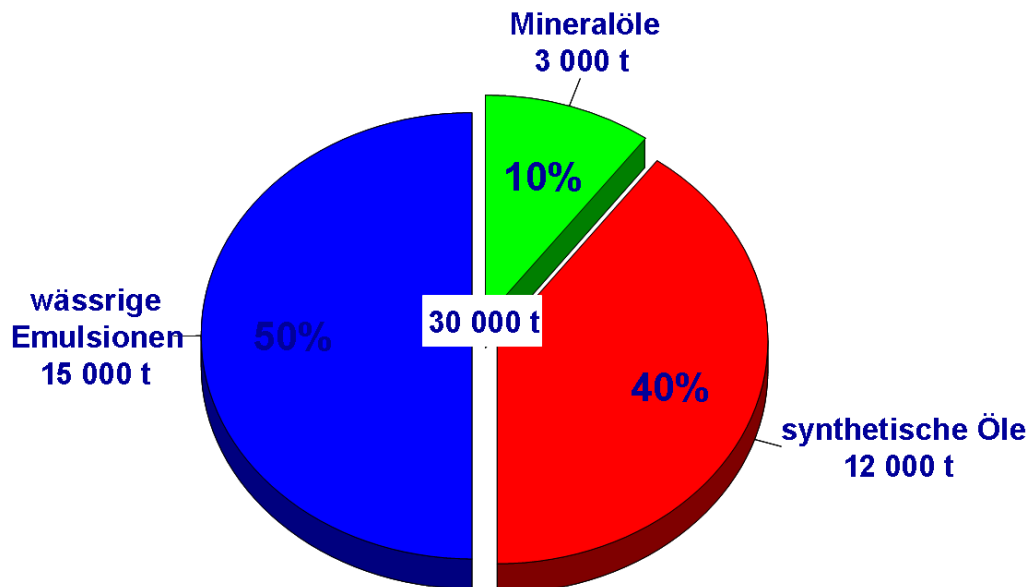


Abbildung 6: Anteile der Produktklassen an Schaumverhütern/Stoffentüftern

19.2.4 Tenside bei der eigentlichen Papierherstellung

Tenside dienen bei der eigentlichen Papierbildung vor allem zur Bekämpfung von Schleim und Schaum und gegen die Bildung von Ablagerungen. Im Einzelnen handelt es sich um

- Schleimverhinderungsmittel

- Mittel gegen Harzschwierigkeiten
- Schaumdämpfungsmittel
- Mittel zur Vermeidung von Ablagerungen
- Wasch- und Reinigungsmittel

Nicht unerhebliche Probleme bei der Papierherstellung bereiten Ablagerungen. Durch Zusatz von Chemikalien kann der Bildung von solchen Störungen entgegengewirkt werden.

Als Mittel zur Vermeidung von anorganischen Ablagerungen, die aus schwer löslichen Salzen wie z.B. Gips bestehen, stehen zur Verfügung:

- Polyphosphonate
- Polyphosphate
- Polyacrylate
- Polyvalente Aminocarbonsäuren

Eine andere wichtige Problemgruppe bilden die kolloidalen Harz-Bestandteile, die vor allem in Stoffsuspensionen vorkommen, die mechanischen Holzstoff enthalten. Bei der thermo-mechanischen Defibrillierung gehen die Harze kolloidal in Lösung und bilden zunächst eine instabile Mikroemulsion, aus der sich Harze an teilweise hydrophoben Oberflächen wie dem Papiermaschinensieb abscheiden⁴. An bereits mit Harz kontaminierten Stellen können dann weitere Bestandteile der Stoffsuspension angelagert werden, so dass sich größere Ablagerungen aufbauen.

Gegen Harzablagerungen können verschiedene Strategien verfolgt werden:

- Fixierung durch kationische Polymere
- Kationische Tenside (zur Emulgierung)
- Maskierung durch hydrophobe Füllstoffe (z.B. Talkum, spezielle Kieselsole)

⁴ A.-L. Sihvonen und B. Holmbom: Stability and deposition tendency of colloidal wood resin. Nordic Pulp Paper Res. J., Band 13, 64-67 (1998)

Eine reine Emulgierung durch niedermolekulare Tenside ist offensichtlich nicht spezifisch genug, so dass in der Praxis tensidisch wirksame, kationische Polymere verwendet werden, die nach einem kombinierten Fixier- und Dispergiermechanismus wirken.⁵ Dispergatorsysteme, die zusätzliche Lösemittel enthalten, können die Harzkolloide quellen und für die Dispergierung zugänglich machen, dadurch sind solche Kombinationen besonders wirksam

19.2.5 Tenside bei der Kreislauf-Wasserbehandlung

Kreislaufwässer werden durch verschiedene Technologien gereinigt. Eine gängige Methode der Wiedergewinnung von Faserstoffen in den Kreislaufwässern der Stoffaufbereitung oder der Papiermaschine ist die Flockung mit anschließender Flotation. Hier ist es wichtig, dass die Flotationstenside mit den meist kationischen Flockungsmitteln verträglich sind. Man muss aber bei dieser Technik nicht unbedingt solche Tenside einsetzen.

Im Gegensatz zur normalen Flotation verwendet man bei dem Verfahren der so genannten Mikroflotation ein polymeres Tensid, das als Flockungsmittel wirkt. An diese durch das Hilfsmittel hydrophobierten Flocken lagern sich winzig kleine Gasbläschen an, die die Flocken nach oben tragen, welche dann dort abgeschöpft werden können. Derart kleine Gasbläschen bilden sich nur unter Druck, daher muss diese Flotation in einer Druckzelle durchgeführt werden.

19.2.6 Tenside zur Reinigung und Entfernung von Ablagerungen

Es lässt sich bis jetzt nicht ganz vermeiden, dass sich trotz vorbeugender Maßnahmen an den Aggregaten der Papiermaschine Ablagerungen bilden. Betroffen sind insbesondere die Trockenzylinder, das Papiermaschinensieb und die Filze, aber auch

⁵ K. L. Magee, J.L.Taylor: Pitch Fixation and Emulsification in Newsprint: Mechanisms and Mill Experiences. Tappi Papermakers Conf. S. 621-628 (1994)

des Weiteren in der Papiermaschine installierte Rollen⁶. Diese Teile müssen daher in regelmäßigen Abständen gereinigt oder ausgetauscht werden.

Als reinigungsaktive Substanzen werden eingesetzt:

- Alkylsulfate
- Alkylsulfonate
- Alkylarylsulfonate
- Fettsäurekondensate
- Oxyalkylierungsprodukte
- Amidobernsteinsäure
- Polypyrophosphate

Die Entfernung harziger, an den hochfesten synthetischen Geweben besonders zäh haftenden Verschmutzungen ist keine einfache Aufgabe und verlangt ein sehr wirksames Reinigungssystem.

Neben den grenzflächenaktiven Komponenten können diese noch Stoffe enthalten, die direkt chemisch mit den Ablagerungen reagieren (Laugen, Säuren, Bleichmittel, Enzyme). Dazu kommen Stoffe, die besondere Effekte bewirken (z.B. wasserunlösliche Ionenaustauscher, Elektrolyte).

⁶ J. Weigl et al. : Grundlegende Untersuchungen über klebende Verunreinigungen im wiederverwendeten Altpapier. Allg. Papier-Rundschau 109 (1985) Nr.9, s. 208 – 216, Nr.11/12 S. 256 - 260

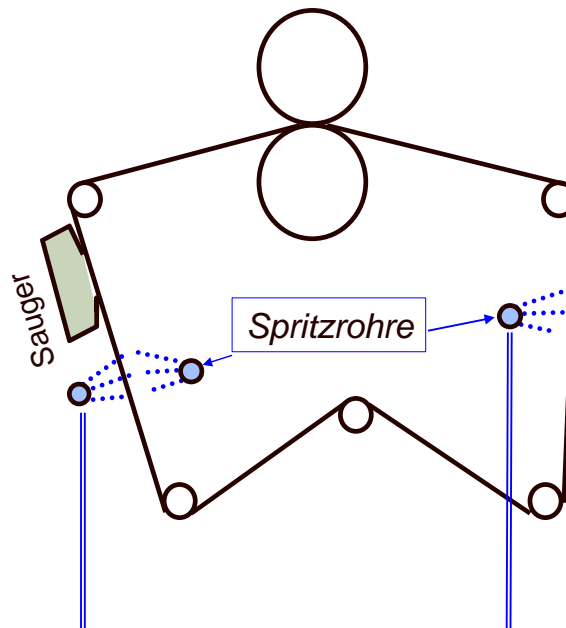


Abbildung 7: Kontinuierliche Anlage zur Filzreinigung

In besonderen Fällen kann deren Wirkung durch Zusätze von Lösemittel verstärkt werden. Eine wichtige Rolle beim Reinigungsprozess spielen auch die Builder (Natriumsalze der Polyphosphorsäuren, Citronensäure, Polyacrylsäure oder Alumokieselsäuren). Diese fördern durch bevorzugte Adsorption an den Trägermaterialien die Desorption und Dispergierung der Schmutzpartikel.

Eine gründliche Reinigung der Maschinenkomponenten kann nur während des Stillstandes der Papiermaschine erfolgen. Filze lassen sich aber auch durch eine kontinuierliche Sprühwäsche einigermaßen sauber halten (siehe Abbildung 7).

Je nach der Natur der Ablagerungen verwendet man verschiedene Formulierungen der Waschflüssigkeiten (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Wahl der Waschflüssigkeit für bestimmte Verschmutzungsarten

Lösliche Ablagerungen (nicht chemisch gebunden)	Reine Tensidsysteme
Anorganische Ablagerungen	Tensidsystem + Säure
Organische Ablagerungen	Tensidsysteme + Lauge

19.2.7 Tenside in Leimflotten und Streichfarben

Durch Auftragen einer Schicht von Stärke auf eine oder beide Papieroberflächen können diese geglättet, verdichtet und verstärkt werden. Dazu wird während der Produktion nach einer ersten Vortrocknung eine wässrige Lösung von Stärke über ein Auftragsaggregat auf die schnell-laufende Papierbahn aufgebracht. Tenside, können einerseits die Benetzung und Penetration verbessern, andererseits muss auch Schaumbildung vermieden werden.

Um hochwertige grafische Papiere zu erhalten, wird das fertige Rohpapier anschließend noch mit einem Oberflächenstrich versehen. Dazu wird eine wässrige Streichfarbe, deren Hauptbestandteil anorganisches Pigment (z.B. Calciumcarbonat) bildet und die noch Bindemittel und Viskositätsregler enthält, auf die mit hoher Geschwindigkeit laufende Papierbahn aufgebracht. Die Streichfarben enthalten Dispergiersysteme für die Pigmente und möglicherweise auch noch Tenside, die die Benetzung der Papieroberfläche und das Eindringen in die Netzwerkstruktur begünstigen. Auch hier sind zusätzlich Mittel nötig, um Schaumbildung zu verhindern.

19.3 Stoffentlüfter, Schaumverhütungsmittel, Entschäumer

In Faserstoffsuspensionen vorhandene Gase (Luft, CO₂ u. a.) führen bei der Papierherstellung zu diversen Problemen, z. B.

- Schmutzflotation (Flecken im Papier)
- schlechtere Entwässerung
- dünnere Stellen im Papier
- geringere Festigkeiten
- schlechterer Wirkungsgrad von Pumpen

Die Vermeidung bzw. Bekämpfung dieser Probleme geschieht in der industriellen Praxis meist auf zweierlei Weise:

- mechanisch (mit sog. Dekulatoren)
- chemisch (durch den Einsatz entsprechender Zusätze).

Bei diesen Zusätzen handelt es sich um Substanzen, die sich von Kohlenwasserstoffen ableiten und durch polare Gruppen modifiziert sind. Bezüglich ihrer Polarität reicht das Spektrum von unmodifizierten, d. h. völlig unpolaren Kohlenwasserstoffen (Beispiel: Mineralöl) bis zu völlig wasserlöslichen Verbindungen praktisch ohne hydrophobe Anteile. Mengemäßig dominieren weltweit heute wässrige Emulsionen höherer Fettalkohole (ab C₁₆), die mit Wirksubstanzgehalten von ca. 25% im Handel sind (Marktanteil ca. 50%). Synthetische Öle (z. B. Alkylalkoxylate) machen etwa 40% aus, die Mineralöle noch etwa 10%.

Die Wirksamkeit dieser Zusätze erklärt sich durch folgende Mechanismen:

- Verminderung der Wirksamkeit von Schaumbildnern
- Verdrängung der Schaumbildner von der Phasengrenze fest/flüssig
- Erhöhung der Oberflächenspannung

Je nach Belastung des Stoffsystems werden Stoffentlüfter/Schaumverhüter in Mengen ab ca. 0,01% Wirksubstanz (d. h. 100g pro t Papier) zugesetzt.