

Titel

Retentionsbewertung durch spektroskopische Quantifizierung von Inhaltsstoffen nach zeitnaher Aufbereitung von Suspensionsproben

E. Pigorsch

Inhalt

	Seite
1 Zusammenfassung	2
2 Abstract	3
3 Ausgangssituation	4
4 Forschungsziel	5
5 Gesamtvorgehen	5
6 Entwicklung einer Probenpräparationsmethode	6
6.1 Vorgehensweise	6
6.2 Filtrationsversuche	6
6.3 Optimierung der Filtration	8
6.4 Trocknung des Faservlieses mit einer Heizplatte	9
6.5 Beschreibung der Probenpräparationsmethode	10
7 Herstellung und Zusammenstellung von Referenzproben	12
8 Entwicklung von NIR-Bestimmungsmethoden	14
8.1 Vorgehensweise	14
8.2 Entwicklung der NIR-Bestimmungsmethoden	14
8.3 Validierung der NIR-Bestimmungsmethoden	15
9 Laboruntersuchungen an Suspensionen	16
9.1 Untersuchungen zur quantitativen Filtration	16
9.2 Untersuchungen mit verdünnten Stoffsusensionen	17
10 Erprobung der Präparationsmethode mit Stoffsusensionen aus der Praxis	19
10.1 Vorgehensweise	19
10.2 Bestimmung der AKD-Retention bei der Herstellung von Fotopapieren	20
10.3 Versuche mit Holzstoffpapieren (PTS-Technikum)	21
10.4 Versuche mit Wellpappenroh papieren (Papierfabrik A)	22
10.5 Versuche mit Kartonpapieren (Papierfabrik B)	23
10.6 Zusammenfassung der Ergebnisse	23
Literaturverzeichnis	25

1 Zusammenfassung

Zielstellung	<p>Ziel des FuE-Vorhabens war es, eine Methode zu entwickeln, die die prozessnahe Bewertung der Zusammensetzung von Suspensionen am Stoffauflauf und in der Siebpartie ermöglicht. Aus den dort gewonnenen Daten kann dann sofort und bezogen auf die jeweiligen Bestandteile (Faserstoffe, Füllstoffe und chemische Additive) eine Aussage über deren Retention getroffen werden. Als Messmethode zum Erreichen dieses Zieles sollte die NIR-Spektroskopie eingesetzt werden.</p>
Ergebnisse	<p>Die wesentlichen Ergebnisse des Forschungsprojekts sind::</p> <ul style="list-style-type: none">• Entwicklung einer Präparationsmethode zur schnellen Gewinnung von trockenen festen Proben aus Stoff Suspensionen, die NIR-spektroskopisch untersucht werden können• Entwicklung von NIR-Methoden zur Bestimmung der Papierinhaltsstoffe Lignin, Kaolin, Kreide und AKD• Nachweis der Einsatzmöglichkeit des entwickelten Verfahrens, bestehend aus Probenpräparationsmethode und NIR-Methoden zur Bestimmung von spezifischen Retentionen der Papierinhaltsstoffe im Wet-End
Zielerreichung	<p>Mit den Ergebnissen aus dem Forschungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, mit einer schnellen Probenpräparation aus Suspensionen und einer sich sofort anschließenden analytischen Bewertung mittels der NIR-Spektroskopie, Aussagen zur spezifischen Retention von Papierinhaltsstoffen zu gewinnen. Stoff Suspensionen aus dem Stoffauflauf können zeitlich prozessnah innerhalb von nur 8 min qualitativ und quantitativ analytisch bewertet werden. Damit wurden die Ziele des Forschungsprojektes erreicht. Um auch eine zeitlich prozessnahe Bewertung von Siebwasser-Suspensionen vornehmen zu können, muss die Probenpräparationsmethode weiter verbessert werden.</p>
Schlussfolgerung	<p>Das Verfahren ist für die NIR-spektroskopische Bewertung von Stoff Suspensionen in der Papierindustrie sofort anwendbar. Weiterhin soll das Verfahren in Folgeprojekten, auch in Kooperation mit Industriepartnern, weiterentwickelt werden. Die zu bearbeitenden Fragestellungen dabei sind:</p> <ul style="list-style-type: none">• Verbesserung der Präparationsmethode für Siebwässer• Entwicklung einer standardisierten Probenpräparationsmethode• Erweiterung der NIR-Bestimmungsmethoden für weitere Papierinhaltsstoffe• Integration der NIR-Bestimmungsmethoden und einer entsprechenden Auswertesoftware in ein transportables Diodenarray-Prozessspektrometer.
Danksagung	<p>Das Forschungsvorhaben IGF 14410BR wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie BMWi über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.</p>

2 Abstract

Subject	Evaluation of the specific retention of paper components by NIR spectroscopic measurements of samples prepared from pulp suspensions.
Objectives of the project	The aim of the research project was the development of a measuring method for the determination of specific retentions of paper components in the wet end. The measurements with an NIR spectrometer must be carried out on dry samples. Therefore, it was necessary to develop a preparation method for samples from head box suspensions and the white water.
Results	The main results of the research project are <ul style="list-style-type: none">• Development of a fast preparation method for samples from pulp suspensions• Development of NIR calibration models for the quantitative determination of the content of the paper components clay, calcium carbonate, lignin (mechanical pulp) and AKD in the samples• Demonstration of the application of the whole measuring procedure on industrial samples from the head box and white water
Objectives achieved	The results of the research project demonstrated the possibility to get information of the specific retention of paper components using the developed sample preparation method and NIR spectroscopy. With the samples preparation method a sample from head box suspensions is ready for the NIR-measurements in about 8 minutes. The sample preparation from white water takes longer due to the high content of fines and must be further improved.
Conclusions	The NIR measuring method is ready for use in the wet end. In cooperation with industrial partners the method will be further developed and extended. The next working steps will be <ul style="list-style-type: none">• Further Optimization of the preparation of white water samples• Development of standardized sample preparation method• Extending of the calibration models including other paper components• Integration of the calibration models in software of a portable diode array process spectrometer
Acknowledgement	The IGF 14410 research project was funded by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warmly gratitude for this support. Also we would like to thank the involved mills for supporting the research works.

3 Ausgangssituation

Retention	Bei der Papierherstellung möchte man aus den Papierrohstoffen (Faserstoffe, Füllstoffe und Additive) ein möglichst einheitliches und homogenes Produkt erzeugen. Einer der wichtigsten Prozessabschnitte ist dabei die Entwässerung der Faserstoffsuspension in der Siebpartie. Unter dem Gesichtspunkt einer wirtschaftlichen Produktion sollte dabei darauf geachtet werden, die Retention der einzelnen Papierbestandteile nicht nur so hoch wie möglich zu gestalten, sondern diese auch bei Schwankungen in der Rohstoffzusammensetzung auf einem konstanten Niveau zu halten. Voraussetzung dafür ist eine prozessnahe Erfassung der Stoffströme direkt am Stoffauflauf, am Sieb oder in deren unmittelbarer Nähe.
Retentionsbewertung	Die gegenwärtig online, d. h. direkt in den Stoffströmen durchgeführten Retentionsmessungen sind in der Lage, die Gesamtfeststoff-, Gesamtfaserstoff- und Gesamtfüllstoffretention zu bestimmen. Eine zeitnahe Bewertung der spezifischen Retention von einzelnen Papierinhaltsstoffen ist derzeit aber noch nicht technisch realisiert. Neben der Gesamtfracht bzw. -retention ist die spezifische Betrachtung der verschiedenen Papierinhaltsstoffe aber wichtig, um Papiermaschinen in ihren Stoffsuspensionen und am Stoffauflauf so zu beschreiben, dass die Papierproduktion im Hinblick auf die Retentionsoptimierung in geeigneter Weise gesteuert werden kann.
Einsatz der NIR-Messtechnik	In den letzten Jahren hat sich mit voranschreitender Messtechnikentwicklung gezeigt, dass es mittels NIR-spektroskopischer Verfahren möglich ist, Papierinhaltsstoffe spezifisch und mit Genauigkeiten von z. T. weit unterhalb 1 % (bezogen auf den Feststoffgehalt) quantitativ in Papieren oder Faserstoffen zu bestimmen. Die Schnelligkeit der Messung und die einfache Probenvorbereitung machen diese Messtechnik zu einem geeigneten Werkzeug, auch prozessnah Papierbestandteile zu bestimmen. Gelingt es, an Stoffauflauf und Sieb die relevanten Papierbestandteile zu quantifizieren, so kann damit direkt und spezifisch die Retention dieser Stoffe bestimmt und beeinflusst werden.
NIR-Spektroskopie	Die Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie wird in vielen Bereichen für die qualitative und quantitative Analyse von Stoffsystemen angewendet [1]. Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Lichtstrahlung im nahen Infrarot im Wellenlängenbereich von 1000 bis 2500 nm (10.000 bis 4000 cm^{-1}). Die Messung erfolgt in der industriellen Praxis fast ausschließlich in diffuser Reflexion. Dabei wird das zu untersuchende Material mit infrarotem Licht bestrahlt. Das Licht dringt in das Material ein und wird teilweise bei bestimmten Wellenlängen absorbiert, wieder reflektiert und als NIR-Spektrum registriert.

Informationen aus dem NIR-Spektrum

Die Absorptionsbanden im NIR-Spektrum enthalten im Wesentlichen qualitative und quantitative Informationen. Die Wellenlängenlage einer Absorptionsbande ist charakteristisch für bestimmte Molekülschwingungen und ermöglicht daher die qualitative Identifizierung von bestimmten chemischen Verbindungen.

Die Intensität der Absorptionsbanden ist abhängig vom quantitativen Gehalt einer chemischen Verbindung in der untersuchten Probe.

Einsatz der NIR-Spektroskopie in der Papierindustrie

Die NIR-Spektroskopie findet seit einigen Jahren als qualitative und quantitative Analysemethode eine immer größere Verbreitung auch in der Papierindustrie [2, 3, 4, 5]. Ihre wesentlichen Vorteile, wie die Möglichkeiten der direkten Messung von festen und flüssigen Stoffen ohne Probenvorhandlung und der online-Messung [3], machen diese Messmethode besonders geeignet für die Bearbeitung von analytischen Fragestellungen bei der Wareneingangskontrolle, der Prozessüberwachung und der Qualitätskontrolle des Endprodukts.

4 Forschungsziel

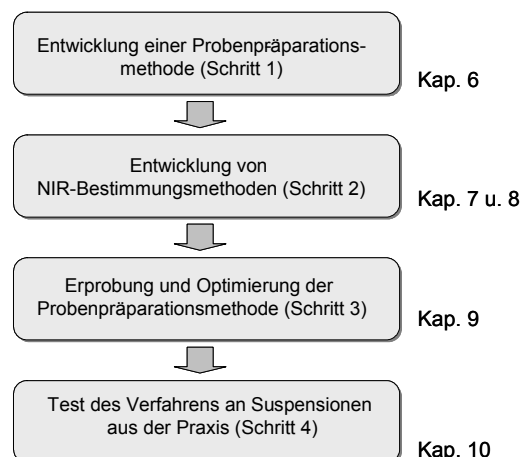
Prozessnahe Bewertung von Stoff Suspensionen

Ziel des FuE-Vorhabens war es, eine Methode zu entwickeln, die die prozessnahe Bewertung der Zusammensetzung von Suspensionen am Stoffauflauf und in der Siebpartie ermöglicht. Aus den dort gewonnenen Daten kann dann sofort und bezogen auf die jeweiligen Bestandteile (Faserstoffe, Füllstoffe und chemische Additive) eine Aussage über deren Retention getroffen werden. Als Messmethode zum Erreichen dieses Zieles sollte die NIR-Spektroskopie eingesetzt werden.

5 Gesamtvorgehen

Übersicht

Die Bearbeitung des Projektes untergliederte sich in vier Teilschritte, in denen die Arbeitspakete entsprechend dem Projektantrag bearbeitet wurden. Das folgende Schema gibt eine Übersicht über die Arbeitsschritte und die zugehörigen Kapitel des Berichts:



6 Entwicklung einer Probenpräparationsmethode

6.1 Vorgehensweise

Ziel der Untersuchungen	Ziel der Untersuchungen war es, eine Probenpräparationsmethode zu entwickeln, mit der aus einer Faserstoffsuspension in wenigen Minuten eine NIR-spektroskopisch messbare Probe (Faservlies) hergestellt werden kann.
Anforderungen an Probe	Für die spektroskopischen Messungen muss die Probe folgende Mindestanforderungen erfüllen: <ul style="list-style-type: none"> • Probendurchmesser mindestens 2 cm • Flächengewicht mindestens 80 g/m² • Feuchtegehalt < 10 % • homogene Verteilung der Inhaltsstoffe im Faservlies
Anforderungen an die Probenpräparationsmethode	An die Probenpräparationsmethode werden folgende Forderungen gestellt: <ul style="list-style-type: none"> • Filtration muss in wenigen Minuten erfolgen • alle Feststoffe (Partikelgröße > 0,5 µm) werden vollständig quantitativ zurückgehalten • schnelle Trocknung der Probe (Feuchtegehalt < 10 %)
Auswahl von Filtriertechniken	Die verwendete Filtriertechnik sollte möglichst einfach sein und mit den standardmäßig im Labor verwendeten Geräten und Materialien durchgeführt werden können. Deshalb wurden verschiedene routinemäßig im Labor genutzte Papierfilter und Membranfilter sowie Filtriergeräte für die Filtration von Modellfaserstoffsuspensionen getestet.
Trocknung der Probe	Für die Trocknung des bei der Filtration erhaltenen noch feuchten Faservlieses wurde eine entsprechende Technik entwickelt.
Überprüfung der quantitativen Filtration	Die Überprüfung, inwieweit alle Inhaltstoffe der Stoffsuspension auch in der Probe quantitativ wieder gefunden werden, erfolgte an allen hergestellten Modellsuspensionen bzw. Proben anhand von Stoffbilanzen (Vergleich der Ein- und Auswaage).

6.2 Filtrationsversuche

Vorgehen	Zur Auswahl einer geeigneten Filtriertechnik wurden systematisch Filtrierversuche mit verschiedenen Filtermaterialien und Filtriertechniken durchgeführt. Ziel war es, eine schnelle aber auch quantitative Filtration zu erreichen.
-----------------	--

Herstellung von Modellsuspensionen Für die Durchführung der Filtrationsversuche wurde eine 1,2 %ige Modellfaserstoffsuspension nach der Tappi-Methode T 205 hergestellt. Die Faserstoffsuspension enthielt 25% Füllstoff (Kreide, Hydrocarb 60) auf den Faserstoff bezogen.

Filtermaterialien Es wurden verschiedene Filtermaterialien erprobt, die im Labor für analytische und gravimetrische Verfahren verwendet werden. Das waren Papierfilter mit unterschiedlicher Porengröße, die durch eine so genannte Bandcodierung gekennzeichnet wird, sowie Glasfaserfilter und Membranfilter. Die Membranfilter besitzen die geringste Porengröße und können selbst kleinste Partikel und kolloidal gelöste Stoffe zurückhalten. Sie werden deshalb auch in biologischen und medizinischen Anwendungen für Kalt- und Sterilfiltrationen eingesetzt.

Filtrationstechnik Für die schnelle Entwässerung der Suspension wurde generell eine Vakuumfiltration mit einer Membran-Vakuumpumpe (Saugvermögen 1,7 m³/h) eingesetzt. Die Filtration über die Papier- und Glasfilter erfolgte mit einem Büchner-Trichter (Ø 5 cm) und einer Saugflasche. Für die Membranfiltration wurde ein Vakuumfiltrationsgerät (S&S, Schleicher & Schüll) mit einer Glasritze verwendet.

Durchführung der Versuche Die Durchführung der Filtrationsversuche erfolgte für alle Filtermaterialien in der gleichen Weise. Es wurden jeweils ca. 50 g der Stoff suspension genau abgewogen und filtriert. Dabei wurde die Filtrierzeit gemessen. Das erhaltene Faserflocken wurde mit dem Filter in einem Schnellrockner (Satorius M 40) bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Trockenmasse ermittelt. Durch Abzug der vorher ermittelten Masse des Filters konnte die Auswaagemasse des filtrierten Feststoffs ermittelt und ins Verhältnis zur Feststoffeinwaage gesetzt werden.

Kriterien für die Auswahl der Filtriertechnik Das entscheidende Kriterium für die Auswahl einer geeigneten Filtriertechnik sollte die möglichst 100 %ige Ausbeute an den eingewogenen Feststoffen sein. Erst in zweite Linie wurde die Länge der Filtrierzeit betrachtet.

Ergebnisse In der Tabelle sind die wesentlichen Ergebnisse der Filtrationsversuche für die verschiedenen Filtermaterialien zusammengefasst. Bei den Werten handelt es sich um Mittelwerte aus drei Versuchen.

Filtermaterial	Porengröße µm	Filtrierzeit min	Verhältnis Feststoffaus- und einwaage in %
Schwarzbandfilter	12 - 25	2	73,0
Weissbandfilter	4 - 12	3	88,6
Rotbandfilter	2 - 4	3	87,2
Blaubandfilter	< 2	4	97,0
Glasfaserfilter	< 1	5	95,6
Cellulosenitratfilter	< 1	6	92,0
Celluloseacetatfilter	< 0,45	6	98,3

Schlußfolgerungen

Die besten Filtrationsergebnisse in Bezug auf die Feststoffausbeute wurden mit einer Membranfiltration unter Verwendung eines Celluloseacetatfilters mit einer Porengröße von 0,45 µm erreicht. Die für diesen Filter registrierte Filtrationszeit war nicht wesentlich länger als für andere vergleichbare Filter. Deshalb wurden alle weiteren Versuche mit der Vakuumfiltrationsgerät und dem Celluloseacetat-Membranfilter durchgeführt.

Weitere Erkenntnisse aus den Versuchen

Während der Durchführung der Versuche und bei deren Auswertung wurde festgestellt, dass die relativ langen Filtrationszeiten hauptsächlich durch eine Phasentrennung des Faserstoffs und des Füllstoffs in den Modellsuspensionen während der Filtration hervorgerufen wird. Dies ist bedingt durch die schlechte Haftung der Füllstoffteilchen an den Fasern, wodurch die kleineren Feststoffpartikel sich schneller als die Fasern auf dem Filter absetzen und die Filtration verlangsamen. Durch diese Trennung kommt es auch zu einem starken Unterschied in der Füllstoffverteilung zwischen der Ober- und Unterseite des Faservlieses, was die vorgesehene anschließende NIR-Bestimmung erschwert und ungenau macht.

Maßnahmen

Zur Verhinderung einer zu starken Trennung von Faser- und Füllstoff und der Sicherstellung einer möglichst homogenen Verteilung der Inhaltsstoffe im Faservlies werden Versuche zum Einsatz von chemischen Additiven als Retentions- bzw. Flockungsmittel durchgeführt. Diese sollen die Haftung der Füllstoffe verbessern und die Bildung eines wasserdurchlässigeren Filterkuchens aus den Fasern begünstigen.

6.3 Optimierung der Filtration

Vorgehen

Eine bessere Haftung der Füllstoffe an die Fasern sollte durch die Zugabe eines chemischen Additivs erreicht werden. In Frage kamen dafür kationische Additive, die die sich gegenseitig abstoßenden negativen Ladungen auf der Oberfläche der Fasern und der Füllstoffe ausgleichen können. Solche Additive sind z. B. alle Retentionsmittel, aber auch Nassfestmittel zeigen solche Wirkungen.

Es wurde daher in mehreren Versuchen die Wirkung eines Retentionsmittels und eines Nassfestmittels auf die Filtration der Stoffsuspensionen untersucht. Die Beurteilung der Verteilung des Füllstoffs erfolgte anhand von NIR-Messungen auf der Ober- und Unterseite der Faservliesproben.

Flockungswirkung

Der Ladungsausgleich auf der Faseroberfläche durch das Additiv bewirkt auch eine stärkere Haftung der Fasern untereinander und führt zu einer Flockenbildung der Fasern, was wesentlich die homogene Verteilung der Inhaltsstoffe im Faservlies und die Filtrationszeit günstig beeinflusst.

Zugabe von Flockungsmittel	<p>Es wurden folgende Additive als Flockungsmittel eingesetzt:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Retentionsmittel Polymin 215 (Dosierung ca. 0,1 % Wirkstoff auf Faserstoff) • Nassfestmittel Kymene 625 (Dosierung ca. 0,1 % Wirkstoff auf Faserstoff) <p>Die Zugabe des Flockungsmittels soll möglichst schnell und einfach durchgeführt werden können. Deshalb wurde die Dosierung der entsprechenden Lösung so berechnet, dass zu jeweils etwa 30 g einer 1 %igen Stoffsuspension (25 % Füllstoff) drei Tropfen einer 0,1 %igen Flockungsmittelösung zugegeben werden müssen, um eine Dosierung von ca. 0,1 % Wirkstoff auf den Faserstoff bezogen zu erreichen.</p>
Versuche	<p>Es wurden mehrere Filtrationsversuche mit einer 0,7 %igen Stoffsuspension mit einem Füllstoffgehalt von 10 % auf den Faserstoff bezogen durchgeführt. Bei dem Füllstoff handelte es sich diesmal um Kaolin.</p>
Verbesserung der Filtrierzeit	<p>Für beide Flockungsmittel wurde eine gute Flockung des Faserstoffs in der Suspension beobachtet werden. Das Retentionsmittel und das Nassfestmittel verhielten sich ähnlich. Die Filtrationszeit für 30 ml der Stoffsuspension reduzierte sich von 5 min ohne Flockungsmittel auf jeweils 1, 5 min mit Flockungsmittel.</p>
Verbesserung der Füllstoffverteilung	<p>Die Verteilung des Füllstoffs Kaolin wurde mit Hilfe von NIR-Messungen untersucht. Dazu wurde das erhaltene Faservlies vom Filter gelöst und im Schnell-trockner (105 °C) getrocknet. Die Messungen erfolgten mit dem FT-NIR-Laborspektrometer auf der dem Filter zugewandten Seite und auf der Oberseite der Probe. Die Proben, die ohne Flockungsmittel hergestellt wurden zeigten Unterschiede von bis zu 10 % in der Verteilung des Füllstoffs auf beiden Seiten. Dagegen zeigten die mit Flockungsmittel hergestellten Proben eine fast gleiche Verteilung. Nur bei Gesamtfüllstoffgehalten von über 30 % wurden größere Unterschiede zwischen der Filter- und Oberseite erkennbar.</p>
Schlußfolgerungen	<p>Die Untersuchungen zeigten, dass mit den gewählten Flockungsmitteln eine wesentliche Verbesserung der Filtration erreicht werden konnte. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass das Nassfestmittel (Polyamid-Epichlorhydrin) in der vorliegenden geringen Wirkstoffkonzentration die NIR-spektroskopische Bestimmung anderer Stoffe wenig stört [6]. Deshalb wurde für die weiteren Untersuchungen das Nassfestmittel Kymene 625 als Flockungsmittel eingesetzt.</p>

6.4 Trocknung des Faservlieses mit einer Heizplatte

Trocknung mit Heizplatte	<p>Die schnelle Trocknung der Probe kann prinzipiell auch durch eine Heizplatte erzielt werden. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um festzustellen bei welchen Trocknungstemperaturen und in welcher Zeit die erforderlichen Restfeuchten von < 10 % erreicht wird.</p>
---------------------------------	---

Proben für Trocknungsversuche

Für die Trocknungsversuche wurden Faservliese verwendet, die aus einer 1%igen Faserstoffsuspension (mit 25 % Füllstoff) mit der oben beschriebenen Filtrationsmethode gewonnen wurden. Die Faservliese hatten einen Durchmesser von 4 cm und ein Trockengewicht von ca. 250 mg.

Vorgehen und Geräte für Trocknungsversuche

Die Faservliese wurden vom Filter getrennt und zwischen zwei Papierfiltern vorgetrocknet und gepresst. Die Trocknung erfolgte auf einer Labor-Heizplatte (12 x 12 cm). Die Probe wurde dabei durch eine vorher auf der Heizplatte erwärmte Metallplatte beschwert. Dadurch wurde auch die Oberseite erwärmt und eine Wellung der runden Probe während der Trocknung verhindert. Die Bestimmung der jeweiligen Ausgangs- und Restfeuchten erfolgte mit einem Schnelltrockner (Satorius MA 40, bei 105 °C).

Ergebnisse

Die Tabelle zeigt die wesentlichen Ergebnisse der Trocknungsversuche.

Temperatur °C	Ausgangsfeuchte %	Feuchte nach 1 min %	Feuchte nach 2 min %	Feuchte nach 5 min %
100	66	35	11,0	4,0
120	63	28	3,3	2,4
150	65	23	1,8	1,5

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Temperatur von 120 °C innerhalb von 2 min eine Trocknung der feuchten Faservliese auf die erforderliche Restfeuchte von < 10 % erreicht wird. Die erhaltenen Proben haben einen Durchmesser von 4 cm und besitzen durch das Pressen eine gleichmäßige, glatte Oberfläche.

Schlußfolgerungen

Auf Grund der erzielten Ergebnisse zu den Trocknungsversuchen für die Probenpräparationsmethode wurde die Trocknung mit einer Heizplatte bei einer Temperatur von 120 °C und einer Trocknungszeit von 2 min ausgewählt.

6.5 Beschreibung der Probenpräparationsmethode**Anforderungen und Lösungen für Präparationsmethode**

In der Tabelle sind noch einmal die Anforderungen an die Probenpräparationsmethode und die entsprechend gefundenen Lösungen zusammengefasst.

Anforderungen an die Probenpräparation	Lösungen
Quantitative Filtration aller Feststoffe	Membranfiltration (0,45 µm)
Zeitaufwand von wenigen Minuten für Filtration und Trocknung	Vakuumfiltration Zugabe von Nassfestmittel Trocknung auf Heizplatte bei 120 °C
Homogene Verteilung der Inhaltsstoffe im Faservlies	Zugabe von Nassfestmittel
Probendurchmesser mind. 2 cm Flächengewicht mind. 80 g/m ²	Proben mit Ø 4 cm und einem Flächengewicht von ca. 240 g/m ²

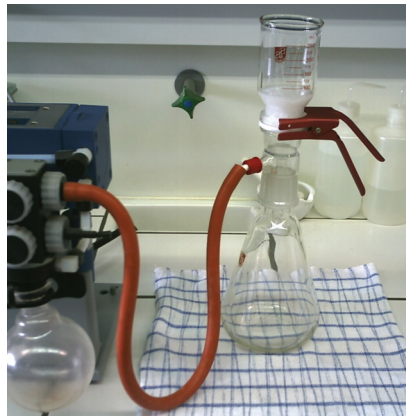
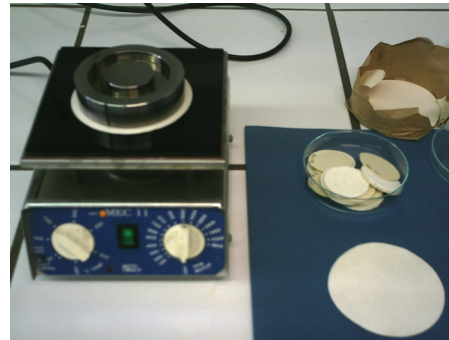
**Beschreibung
des Ablaufs der
Präparations-
methode**

Die Probenpräparation erfolgt in folgenden Schritten:

1. Abwägen einer Stoffsuspensionsprobe mit 250 bis 300 mg Feststoff (für 1 %ige Suspension ca. 30 g)
2. Zugabe unter Rühren von 3 Tropfen einer 0,1% Nassfestmittellösung
Rühdauer: ca. 1 min
3. Membranfiltration mit Vakuumfiltrationsgerät und Celluloseacetatfilter (Porengröße 0,45 µm)
Dauer: ca. 1,5 min
4. Abtrennung des Faservlieses vom Filter
5. Vortrocknung des Faservlieses zwischen zwei Papierfiltern unter Pressen
6. Trocknung des Faservlieses zwischen zwei Papierfiltern auf einer Heizplatte bei 120 °C und unter Beschwerung mit einer aufgeheizten Metallplatte
Dauer: ca. 2 min
7. Restfeuchte der fertigen Probe ≤ 6 %

**Aufbau der
Filtration und
Trocknung**

Die beiden Abbildungen zeigen die wesentlichen Geräte für die Probenpräparation und deren Aufbau.

Vakuumfiltrationsgerät

Trocknung auf Heizplatte

**Erhaltene
Probenform**

Die mit der Präparationsmethode erhaltenen Faservliesproben haben einen Durchmesser von ca. 4 cm und ein Flächengewicht von ca. 240 g/m². Durch das Pressen während der Trocknung sind beide Seiten der Probe gleichmäßig und glatt. Diese Probenform erwies sich für die anschließende Messung der NIR-Spektren mit dem Laborspektrometer (FT-NIR) und dem Prozessspektrometer (Diodenarray) als bestens geeignet.



7 Herstellung und Zusammenstellung von Referenzproben

Referenzproben	<p>Für die Entwicklung von NIR-Bestimmungsmethoden ist es erforderlich, Datensätze von Referenzproben zu erstellen, für die die Konzentrationen an den zu bestimmenden Inhaltsstoffen als Referenzwerte bekannt sind.</p> <p>innerhalb des Projektes wurde eine Anzahl von Referenzproben mit der entwickelten Probenpräparationsmethode hergestellt. Außerdem konnte auf eine größere Anzahl von bereits vorhandenen Referenzproben zurückgegriffen werden.</p>
Zu bestimmende Inhaltsstoffe	<p>Im Forschungsprojekt sollte die quantitative Bestimmung von Bestandteilen in Stoffsuspensionen mittels der NIR-Spektroskopie beispielhaft an folgenden vier Inhaltsstoffen demonstriert werden:</p> <p>Faserstoffe: Lignin (Holzstoff) Füllstoffe: Kreide Kaolin Additiv: AKD (Leimungsmittel)</p> <p>Für diese Inhaltsstoffe wurden Referenzproben hergestellt. Die entsprechenden Referenzwerte wurden in der unten beschriebenen Weise ermittelt.</p>
Herstellung der Referenzproben mit Füllstoffen und AKD	<p>Für die Herstellung der Referenzproben mit Füllstoffen und AKD wurde eine Faserstoffsuspension aus einer 30/70 %-Mischung aus Kurzfaser (Birke)- und Langfaser (Kiefer)- Zellstoff verwendet. Die Stoffdichte der Suspension wurde je nach geringem oder hohem Anteil an Füllstoff angepasst, um eine Gesamtstoffdichte von ca. 0,7% zu erreichen.</p> <p>Die Präparation der Referenzproben erfolgte mit abgewogenen Aliquoten dieser Suspension und der Zugabe einer definierten Menge an Füllstoff oder Additiv. Die gesamte Mischung (ca. 30 g) wurde jeweils vollständig filtriert und das erhaltene Faservlies getrocknet.</p>
Bestimmung der Referenzwerte	<p>Die Referenzwerte für den Füllstoffgehalt (Kreide bzw. Kaolin) der Proben wurde nach der erfolgten Messung des NIR-Spektrums der Probe durch Veraschung bestimmt (LECO TGA 701).</p> <p>Als Referenzwert für das Leimungsmittel wurde die abgewogene Masse des Wirkstoffs genommen und damit der Gehalt bezogen auf den Faserstoff berechnet.</p>
Herstellung der Referenzproben für Lignin-Bestimmung	<p>Für die Herstellung jeder einzelnen Referenzprobe für Lignin wurden definierte Mengen an Zellstoff (Eucalyptus) und Holzstoff (TMP Fichte) genau abgewogen (gesamt 300 mg) und in ca. 35 ml Wasser über Nacht vorgequollen und dann suspendiert. Die Suspension wurde vollständig filtriert und aus dem Faservlies die Probe gewonnen.</p> <p>Der Referenzwert für den Ligningehalt wurde aus der Einwaage der Faserstoffe und dem aus der Literatur bekannten Ligningehalt von TMP-Holzstoff (Fichte) von 28,2 % [2] berechnet.</p>

Hergestellte Referenzproben

In der Tabelle sind alle hergestellten Referenzproben für die verschiedenen Inhaltsstoffe zusammengefasst.

Probenbezeichnung	Inhaltsstoff	Anzahl der Proben	Wertebereich %
KC-Proben	Kreide (GCC)	45	0 - 56 %
	Kaolin		0 - 55 %
HZ-Proben	Lignin (Holzstoff)	21	0 - 28,2 % (0 - 100 %)
AKD-Proben	AKD	20	0 - 0,77 %

Referenzprobensätze

Voraussetzung für die Entwicklung einer genauen und stabilen NIR-Bestimmungsmethode ist es, eine möglichst große Anzahl von Referenzproben zusammenzustellen, deren Referenzwerte den gewünschten bzw. erwarteten Wertebereich gleichmäßig abdecken. Die Genauigkeit der Methode hängt auch vom Abstand zwischen den Referenzwerten ab. Hat man einen entsprechenden Probensatz zusammengestellt, wird dieser unterteilt in einen größeren Teil Kalibrierproben (etwa 2/3) und den restlichen Teil als Validierproben.

Kalibrierproben

Mit den NIR-Spektren der Kalibrierproben werden die Kalibriermodelle, auch NIR-Bestimmungsmethoden genannt, erstellt.

Validierproben

Die Validierproben dienen dazu, die Vorhersagegüte einer entwickelten NIR-Bestimmungsmethode mit unabhängigen Proben, die nicht in der Kalibrierung verwendet wurden, zu testen.

Verwendung weiterer Referenzproben

Neben den im Projekt hergestellten Referenzproben wurden zur Entwicklung der Bestimmungsmethoden auch noch weitere Referenzproben verwendet, die bereits vorlagen und deren Referenzwerte bekannt waren.

Zusammenstellung der Kalibrier- und Validierproben

Aus den vorhandenen Referenzproben wurden jeweils zwei Sätze von Kalibrier- und Validierproben zusammengestellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass in beiden Probensätzen der zu bestimmende Wertebereich möglichst vollständig und gleichmäßig abgedeckt ist.

8 Entwicklung von NIR-Bestimmungsmethoden

8.1 Vorgehensweise

Messung der NIR-Spektren Für die Entwicklung der NIR-Bestimmungsmethoden wurden zunächst die NIR-Spektren der Kalibrierproben gemessen. Die Messungen erfolgten mit dem FT-NIR-Laborspektrometer Vector 22/N (Bruker) und dem Diodenarray-Prozessspektrometer KUSTA 4004M (LLA).

Erstellung der NIR-Bestimmungsmethoden Mit den NIR-Spektren der Kalibrierproben und den Referenzwerten wurden für jedes der beiden NIR-Spektrometer mit der dazugehörigen Auswertesoftware OPUS (Bruker) und KustaSpec (LLA) die NIR-Bestimmungsmethoden berechnet. Die Berechnung erfolgte jeweils mit dem PLS-Verfahren (Partial Least Square Regression). Durch Variation der Methodenparameter wurden die Methoden optimiert und die besten Methoden mit dem kleinsten Methodenfehler (SEC - Standard Error of Calibration) für die Validierung ausgewählt.

Validierung der Methoden Die Validierung der NIR-Methoden erfolgte mit den NIR-Spektren der Validierproben. Die Methoden mit den besten Validierungsergebnissen, d. h. mit dem kleinsten Vorhersagefehler (SEP- Standard Error of Prediction) wurden für die Untersuchungen mit Suspensionsproben aus der Praxis ausgewählt.

8.2 Entwicklung der NIR-Bestimmungsmethoden

Vorgehen In den folgenden zwei Abschnitten sind die Ergebnisse für die NIR-Bestimmungsmethoden dargestellt. Bei der Entwicklung der Methoden mit dem PLS-Verfahren wurden die verschiedenen Methodenparameter variiert. Die dargestellten Parameter repräsentieren die besten erhaltenen Ergebnisse.

Methodenparameter für FT-NIR-Laborspektrometer Die Tabelle zeigt die Parameter der Bestimmungsmethoden für das FT-NIR-Laborspektrometer.

Methodenparameter	Kreide	Kaolin	Lignin	AKD
Messbereich cm ⁻¹	4480 - 3800	7615 - 5400	6000 - 5525	5800 - 4200
Spektrenvorbehandlung	1. Ableitung	Vektor- normierung	1. Ableitung	1. Ableitung
Faktoren	5	5	5	4
R ²	0,99	0,99	0,99	0,98
SEC in %	1,5	0,3	0,5	0,02

SEC - Standard Error of Calibration

Anmerkungen Die Anmerkungen im vorherigen Abschnitt zu den Parametern der Methoden für das FT-NIR-Spektrometer treffen auch für die Methoden des Prozessspektrometers zu. Der wesentlichste Unterschied bei diesem Spektrometer ist der eingeschränkte Messbereich (Spektralbereich).

Methodenparameter für Prozessspektrometer

Die Tabelle zeigt die Parameter der Bestimmungsmethoden für das Diodenarray-Prozessspektrometer.

Methodenparameter	Kreide	Kaolin	Lignin	AKD
Messbereich nm	1676 - 1860	1405 - 1436	1650 - 1895	1673 - 1865
Spektrenvorbehandlung	1. Ableitung	Vektornormierung	1. Ableitung	1. Ableitung
Faktoren	4	2	4	2
R ²	0,93	0,98	0,99	0,93
SEC in %	4,2	1,2	0,7	0,07

SEC - Standard Error of Calibration

8.3 Validierung der NIR-Bestimmungsmethoden

Vorgehen

Die Validierung der NIR-Bestimmungsmethoden erfolgte mit den Validierproben, die vorher aus dem Referenzprobensatz ausgewählt wurden. Von den Proben wurden die NIR-Spektren gemessen und auf diese die NIR-Methoden angewandt. Aus der Abweichung der bestimmten Konzentrationen der Inhaltsstoffe von den Referenzwerten und der Anzahl der verwendeten Validierproben wurde dann der Vorhersagefehler SEP bestimmt.

Validierung der NIR-Methoden

In Tabelle sind die Ergebnisse der Validierung der NIR-Bestimmungsmethoden für die beiden NIR-Spektrometer zusammengefasst.

Methode	FT-NIR-Laborspektrometer Vector 22/N		Prozessspektrometer KUSTA 4004M	
	Anzahl Validierproben	SEP	Anzahl Validierproben	SEP
Kaolin	45	0,8 %	20	1,3 %
Kreide	45	2,8 %	20	3,2 %
Lignin	83	0,8 %	83	1,3 %
AKD	14	0,05 %	10	0,05 %

R² - Korrelationskoeffizient

SEP - Standard Error of Prediction

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Validierungsergebnisse der NIR-Bestimmungsmethoden zeigen, dass für die verwendeten Validierproben der Vorhersagefehler im Bereich der Methodenfehler liegt, was ein wichtiges Kriterium für die Güte der Methoden darstellt. Insbesondere mit dem FT-NIR-Laborspektrometer können die Inhaltsstoffe Kaolin, Lignin und AKD mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Dagegen wird der Kreidgehalt aus den bereits vorher genannten Gründen nur mit einer Genauigkeit von ca. 3 % bestimmt.

Für eine weitere Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit der Methoden wäre es erforderlich, mehr Referenzproben mit dichter beieinander liegenden Referenzwerten in die Kalibrierung mit einzubeziehen.

9 Laboruntersuchungen an Suspensionen

9.1 Untersuchungen zur quantitativen Filtration

Vorgehen

Für eine genaue Bestimmung der Inhaltsstoffe von Stoffsuspensionen durch aus der Filtration gewonnen Proben ist es Voraussetzung, dass alle zu bestimmenden Stoffe auch vollständig im Filterkuchen (Faservlies) zurückgehalten werden. Die Einhaltung dieser Voraussetzung für die entwickelte Probenpräparationsmethode und die untersuchten Inhaltsstoffe wurde überprüft durch:

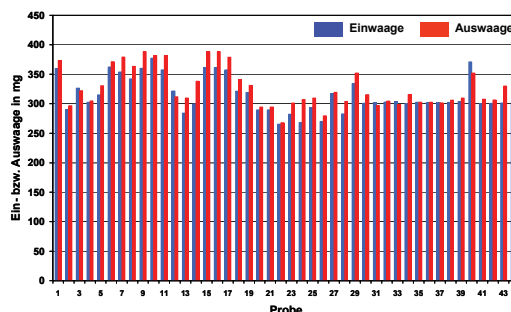
- Aufstellung von Massebilanzen für die im Arbeitspaket 3 hergestellten Referenzproben
- Vergleich von filtrierten mit eingedampften AKD-Proben

Aufstellen von Massebilanzen

Zur Überprüfung der quantitativen Filtration aller Feststoffe durch die Probenpräparationsmethode wurde für die in Arbeitspaket 3 hergestellten 45 Referenzproben mit den Füllstoffen Kreide und Kaolin Massebilanzen zwischen den ein- und ausgewogenen Feststoffen erstellt. Die entsprechenden Werte wurden in der in Kap. 7.1 beschriebenen Weise ermittelt.

Ergebnisse der Massebilanzen

In dem Diagramm sind die Ein- und Auswaagen für 44 Proben, die mit der Probenpräparationsmethode hergestellt wurden, miteinander verglichen. Die Proben enthielten Faserstoff und verschiedene Konzentrationen an Kreide und Kaolin.



Die Ergebnisse zeigen, dass, bis auf eine Ausnahme, in allen Fällen die eingewogenen Feststoffe in der Auswaage auch wiedergefunden werden. Die leicht höher Auswaagemassen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Faservliese der Proben trotz Trocknung etwas mehr Wasser adsorbieren

AKD-Proben

Zur Überprüfung inwieweit bei der Filtration auch das Leimungsmittel AKD im Faservlies vollständig zurückgehalten werden kann, wurden Modellstoffsuspensionen mit abgewogenen Mengen an AKD sowohl filtriert, als auch eingedampft (bei 60 °C in Umlufttrockenschrank [7]). Die AKD-Gehalte in den verschiedenen Proben wurden mit der NIR-Methode bestimmt und mit den Referenzwerten und untereinander verglichen.

Ergebnisse

In der Tabelle sind die NIR-Werte der filtrierten und eingedampften AKD-Proben und die Referenzwerte zusammengefasst.

Probenname	Referenzwert AKD %	Filtrierte Probe AKD (NIR be- stimmter Wert) %	Eingedampfte Probe AKD (NIR bestim- mter Wert) %
AKD 1	0,11	0,10	0,14
AKD 2	0,21	0,16	0,18
AKD 3	0,42	0,37	0,38
AKD 4	0,53	0,50	0,48

Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der bestimmten AKD-Gehalte für die filtrierten und eingedampften Proben. Dies bedeutet, dass das AKD bei der Filtration nahezu vollständig im Faservlies haften bleibt. Dies gilt für den betrachteten Konzentrationsbereich in dem jedes AKD-Molekül genügend Adsorptionsstellen auf den Fasern findet [7].

**Schluß-
folgerungen**

Aus den Ergebnissen der oben beschriebenen Versuche ist ersichtlich, dass mit der verwendeten Probenpräparationsmethode die Inhaltsstoffe, Faserstoff, Füllstoffe und AKD, aus einer Stoffsuspension nahezu vollständig abfiltriert werden und in den erhaltenen Faservliesproben NIR-spektroskopisch nachgewiesen werden können.

9.2 Untersuchungen mit verdünnten Stoffsuspensionen**Stoffdichten**

Bei der Untersuchung von Stoffsuspensionen aus der Praxis muss man mit oft sehr verschiedenen Stoffdichten rechnen. Der größte Unterschied besteht zwischen den Stoffdichten am Stoffauflauf und im Siebwasser. Diese können Werte von ca. 1 % bis weniger als 0,1 % annehmen.

**Feststoffgehalt
und Proben-
volumen**

Die Stoffdichte der Suspension bestimmt die benötigte Probenmenge zur Präparation einer Probe von ca. 250 mg und damit auch die Filtrationszeit. Dieser Zusammenhang sollte in einer Versuchreihe getestet werden.

Vorgehen

Es wurden Modellsuspensionen verschiedener Stoffdichten hergestellt, die jeweils 10 % Kreide, 10 % Kaolin und 0,3 % AKD enthielten. Die Suspensionen wurden entsprechend der Probenpräparationsmethode behandelt und die Filtrierzeit gemessen. Für die erhaltenen Proben erfolgte anschließend eine Bestimmung der Inhaltsstoffe mit den NIR-Methoden des FT-NIR-Laborspektrometers.

Bestimmung der Filtrierzeit

In der Tabelle sind die untersuchten Stoff Suspensionen mit den entsprechenden Stoffdichten, den verwendeten Probenmengen und den registrierten Filtrierzeiten aufgeführt.

Probenname	Stoffdichte %	Probenmenge g	Filtrationszeit s
S 1	0,1	250	58
S 2	0,2	130	58
S 3	0,3	80	60
S 4	0,4	60	62
S 5	0,5	50	65
S 6	0,6	40	70
S 7	0,7	35	75

Entgegen der allgemeinen Erwartung wurde für die größte Probenmenge von 250 g (ca. 250 ml) die geringste Filtrierzeit registriert. Dies zeigt, dass die angewandte Membranfiltration mit Vakuum auch für die Probenpräparation aus Stoff Suspensionen geringer Stoffdichte gut geeignet ist. Diese Aussage trifft für Suspensionen zu, die als Feststoff zum größten Teil Faserstoff enthalten. Dieser ist in der Lage, einen lockeren Filterkuchen zu bilden, der sich gut entwässern lässt. Wie in den nachfolgenden Untersuchungen zu sehen ist (Kap. 9.2 und 10), lassen sich Suspensionen, die hauptsächlich Füllstoffe bzw. Feinstoffe enthalten, schlechter filtrieren.

Bestimmung der Inhaltsstoffe mit NIR

In der Tabelle sind für die einzelnen Proben die Ergebnisse der Bestimmung der Inhaltsstoffe mit den NIR-Methoden zusammengefasst.

Probe	Referenzwert Kreide %	NIR-Wert Kreide %	Referenzwert Kaolin %	NIR-Wert Kaolin %	Referenzwert AKD %	Referenzwert AKD %
S 1	9,8	9,4	9,8	10,1	0,31	0,26
S 2	10,1	10,7	10,2	10,7	0,31	0,26
S 3	10,0	10,6	10,0	10,6	0,31	0,25
S 4	9,9	9,0	9,9	9,8	0,30	0,25
S 5	11,0	9,5	11,0	10,5	0,34	0,23
S 6	11,0	9,5	10,6	10,5	0,30	0,21
S 7	10,0	8,9	10,0	10,4	0,31	0,22
		SEP= 1,1		SEP= 0,6		SEP= 0,08

SEP - Standard Error of Prediction

Die mit NIR bestimmten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten. Die hier errechneten Vorhersagefehler liegen im Bereich der bei der Validierung der Methoden bestimmten Fehler (Kap. 8.3)

Schlußfolgerungen

Aus den Ergebnissen der Filtrationsuntersuchungen an verschiedenen Modellsuspensionen ergibt sich, dass mit der Probenpräparationsmethode auch Stoffsuspensionen mit sehr kleiner Stoffdichte (bis 0,1 %) sehr schnell entwässert werden können. Voraussetzung dafür ist ein hoher Faserstoffanteil im Feststoff.

Die NIR-Bestimmungsmethoden für das FT-NIR-Laborspektrometer zeigten eine hohe Genauigkeit für die Bestimmung von Kaolin und AKD. Die Bestimmung von Kreide ist mit einem Fehler über $\pm 3 \%$ behaftet.

10 Erprobung der Präparationsmethode mit Stoffsuspensionen aus der Praxis

10.1 Vorgehensweise

Versuche

Zur Testung der Probenpräparationsmethode mit Stoffsuspensionen aus der Praxis wurden Proben von zwei Industriepartnern untersucht. Außerdem Proben, die während verschiedener Versuche in anderen Projekten an der Pilot-Papiermaschine im Technikum der PTS genommen wurden.

Herkunft der Proben

Mit folgenden Proben wurden Versuche durchgeführt:

Proben von der Pilot-Papiermaschine des PTS-Technikums:

- AKD-Bestimmung an Fotopapieren
- Versuche mit Holzstoffpapieren

Proben von der Industriepartnern

- Versuche mit Wellpappenrohpapieren (Papierfabrik A)
- Versuche mit Kartonpapieren (Papierfabrik B)

Berechnung der Retention

Die aus der NIR-Bestimmung erhaltenen Gehalte der Inhaltsstoffe in den Stoffsuspensionen des Stoffauflaufs und des Siebwassers sollen dazu genutzt werden, die spezifische Retention dieser Stoffe zu ermitteln. Folgende Berechnungsformeln werden zur Bestimmung von Retentionen angewandt:

Gesamtfeststoffretention

$$R [\%] = \frac{\text{Konz. STA} [\%] - \text{Konz. SW} [\%]}{\text{Konz. STA} [\%]} \times 100 \%$$

spezifische Retention eines Stoffes X

$$R_x [\%] = \left[1 - \frac{\text{Konz. SW} [\%] \times \text{spez. Konz. } X_{\text{SW}}}{\text{Konz. STA} [\%] \times \text{spez. Konz. } X_{\text{STA}}} \right] \times 100 \%$$

STA - Stoffauflauf

SW - Siebwasser

10.2 Bestimmung der AKD-Retention bei der Herstellung von Fotopapieren

Angaben zu den Proben Die verwendeten Proben wurden während eines Versuches an der Pilot-Papiermaschine zur Herstellung von Fotopapieren genommen. Dabei sollte die Effektivität der Leimung mit AKD untersucht werden. Im folgenden sind die genommen Proben mit entsprechenden Angaben aufgeführt:

Dickstoff	reiner Zellstoff (Aracruz) ohne AKD Stoffdichte 4,8 %
Stoffauflauf	Stoffdichte 1,3 % AKD-Dosierung 0,3 % (auf Faserstoff)
Siebwasser	Stoffdichte 0,1 %
Papier	

Proben- präparation

Die Präparation der Proben aus dem Dickstoff dauerte weniger als 5 min mit einer Filtrationszeit von 1 min. Für die Suspension vom Stoffauflauf (24 g) verlief die Filtration mit 1,5 min ebenfalls sehr schnell, so dass die Proben innerhalb von ca. 8 min vorliegen konnten. Hingegen erwies sich die Filtration des Siebwassers auch hier als schwierig und dauerte ca. 1 h.

Von allen Versuchsproben wurden auch Aliquote in Petrischalen eingedampft (bei 60 °C im Umlufttrockenschrank [7]) und die erhalten Faservliese ebenfalls mit dem FT-NIR-Laborspektrometer gemessen.

Ergebnisse

In der Tabelle sind die Ergebnisse der AKD-Bestimmung mit der NIR-Methode dargestellt.

Probe	NIR-Bestimmung nach Filtration AKD in %	NIR-Bestimmung nach Eindampfen AKD in %
Dickstoff (ohne AKD)	0,05	0,06
Stoffauflauf	0,28	0,30
Papier	-	0,23
Siebwasser	-	-
Retention	82,1 %	76,7 %

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der NIR-Bestimmung zeigen innerhalb des Vorhersagefehlers der Methode von $\pm 0,05$ % eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten für den Dickstoff (0 %) und den Stoffauflauf (0,3 %). Auch die Werte für die filtrierten und die eingedampften Proben liegen sehr dicht beieinander. Dies zeigt zum einen die Güte der NIR-Bestimmungsmethode. Zum anderen bestätigt dieses Ergebnis die gute Anwendbarkeit der Präparationsmethode für den quantitativen Nachweis des Leimungsmittels AKD in Suspensionen.

Der AKD-Gehalt des Siebwassers lag deutlich über dem mit der NIR-Methode maximal bestimmbaren Wert von 0,7 %. Es können daher keine verlässlichen Werte angegeben werden.

Die Retention des AKD wurde aus dem bestimmten Gehalt im Papier und im Stoffauflauf berechnet. Die Werte liegen für die vorliegende Konzentration im erwarteten Bereich [7].

10.3 Versuche mit Holzstoffpapieren (PTS-Technikum)**Angaben zu den Proben**

Die untersuchten Proben stammten aus der Herstellung stark holzstoffhaltiger Papiere an der Pilot-Papiermaschine der PTS. Folgende Proben wurden genommen:

Stoffauflauf Stoffdichte 0,26 %
67 % Holzschliff
33 % DIP-Stoff

Siebwasser Stoffdichte 0,03 %

Papier

Probenpräparation

Für die Filtration der Stoffauflaufproben von ca. 120 g wurden 2 min benötigt. Dies zeigte erneut, dass die Präparationsmethode auch bei sehr geringen Stoffdichten für Stoffsuspensionen mit hohem Faserstoffanteil sehr gut geeignet ist. Dagegen wurden für die Filtration von ca. 800 ml der Siebwässer etwas mehr als 2 h benötigt.

Ergebnisse

In der Tabelle sind die erzielten Ergebnisse des Versuchs dargestellt.

	Feststoff %	Lignin % NIR	Kaolin in %		Kreide in %	
			Referenz	NIR	Referenz	NIR
Stoffauflauf	0,26	21,0	3,0	2,4	0	1,1
Papier		24,0	2,3	1,6	0	0,8
Siebwasser	0,03	20,0	8,0	7,0	0	1,8
Retention	88,5 %	-	69,2 %	66,3 %	-	-

Die Referenzwerte für die beiden Füllstoffe wurden durch Veraschung nach der NIR-Messung ermittelt.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die mit den NIR-Methoden ermittelten Gehalte an Kaolin und Kreide zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten. Für Lignin standen keine Referenzwerte zur Verfügung.

Die spezifische Retention für Kaolin wurde hier aus den Stoffdichten und den ermittelten Kaolingehalten berechnet.

10.4 Versuche mit Wellpappenrohpapieren (Papierfabrik A)**Angaben zu den Proben**

Die Papierfabrik A ist Hersteller von Wellpappenrohpapieren. Die untersuchten Proben stammten aus der Herstellung von Wellenstoffpapieren. Folgende Proben standen zur Verfügung:

Stoffauflauf 1,5 %

Siebwasser 0,52 %

Papier

Probenpräparation

Die Filtration der Stoffauflaufssuspension bereitete auch hier keine Schwierigkeiten und dauerte für die Proben von ca. 20 g etwa 1,5 min. Das Siebwasser enthielt in diesem Fall sehr viel Feinstoff, da die Papiere aus 100 % Altpapier hergestellt werden. Deshalb dauerte die Filtration von ca. 55 g Suspension mehr als 1 h.

Ergebnisse

In der Tabelle sind die erzielten Ergebnisse des Versuchs dargestellt.

	Feststoff %	Kaolin in %		Kreide in %	
		Referenz	NIR	Referenz	NIR
Stoffauflauf	1,50	14,3	12,8	12,3	15,1
Papier		7,6	7,7	6,5	10,7
Siebwasser	0,52	17,1	16,5	16,3	18,5
Retention	65,3 %	58,5 %	54,2 %	54,1 %	57,5 %

Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Kaolingehalt in den einzelnen Proben konnte mit der NIR-Methode sehr genau bestimmt werden. Der Bestimmungsfehler für Kreide lag wieder etwas höher, aber immer noch im Bereich des Vorhersagefehlers.

Die spezifischen Retentionen der beiden Füllstoffe wurden auch hier aus den Stoffdichten und den ermittelten Füllstoffgehalten berechnet. Die erhaltenen Werte aus den Referenzwerten und den mit NIR ermittelten Werten zeigen eine gute Übereinstimmung.

10.5 Versuche mit Kartonpapieren (Papierfabrik B)

Angaben zu den Proben Die Papierfabrik B stellt unter anderem Kartonpapiere her. Die hier untersuchten Proben stammen aus der Produktion von grün eingefärbten Kartonpapieren (Flächengewicht 170 g/m²). Folgende Proben wurden untersucht:

Stoffauflauf 1,0 %

Siebwasser 0,35 %

Papier

Probenpräparation

Die Filtration von ca. 35 g der Proben aus dem Stoffauflauf dauerte 2 min. Diese Zeit ist etwas länger als bei den anderen Versuchen, liegt aber noch in dem für die Probenpräparation vorgesehenen akzeptablen Bereich. Trotz der relativ hohen Stoffdichte des Siebwassers von 0,35 % konnten die Proben (ca. 100 ml) auf Grund des hohen Feinstoffgehaltes nur in 1h filtriert werden.

Ergebnisse

In der Tabelle sind die erzielten Ergebnisse des Versuchs dargestellt.

	Feststoff %	Kaolin in %		Kreide in %	
		Referenz	NIR	Referenz	NIR
Stoffauflauf	1,0	4,0	3,3	11,8	18,0
Papier		2,4	1,8	6,3	9,2
Siebwasser	0,35	6,1	5,4	16,8	20,1
Retention	65,0 %	46,6 %	52,8 %	50,2 %	-

Zusammenfassung der Ergebnisse

Trotz der grünen Einfärbung der Proben wurde der Kaolingehalt der Proben mit der NIR-Methode sehr gut bestimmt. Die Abweichung der Werte für den Kreidegehalt war jedoch in diesem Fall zu hoch, um daraus einen sinnvollen spezifischen Retentionswert zu berechnen.

10.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Probenpräparationsmethode

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die im Projekt entwickelte Probenpräparationsmethode für praxisrelevante Suspensionsproben aus dem Stoffauflauf, d.h. mit hohem Faserstoffanteil, sehr gut geeignet ist. Innerhalb von 2 min ist die Filtration abgeschlossen und nach etwa 8 min kann die endgültige Probe vorliegen.

Im Laufe der Untersuchungen wurden dagegen für die Siebwässer sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Generell bewirkte der hohe Feinstoffanteil in den Suspensionen, dass sich kein durchlässiger Filterkuchen bilden konnte und der Filter schnell zugesetzt. Dadurch wurden die Filtrationszeiten erheblich verlängert. Die entsprechenden NIR-spektroskopisch messbaren Proben konnten erst nach ca. einer Stunde erhalten werden.

**NIR-
Bestimmungsmethoden**

Mit den spektroskopischen Untersuchungen konnte demonstriert werden, dass der Inhaltsstoff AKD mit sehr hoher Genauigkeit NIR-spektroskopisch bestimmt werden kann. Auch für den Füllstoff Kaolin konnte eine gute Vorhersagegenauigkeit gezeigt werden. Dies traf auch für die Proben zu, die sich in der Färbung und in der Partikelgrößenverteilung stark von den bei der Kalibrierung der NIR-Methoden verwendeten Referenzproben unterschieden. Der größte Vorhersagefehler wurde für den Füllstoff Kreide beobachtet, besonders bei den gefärbten Proben. Zur Verbesserung der NIR-Methoden müssen in die Kalibrierung mehr Referenzproben einbezogen werden, die aus Suspensionen aus der Produktionspraxis stammen.

Retentionsbewertung

In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung von spezifischen Retentionen einzelner Inhaltsstoffe mit dem aus den NIR-Messungen gewonnenen Daten prinzipiell möglich ist. Für eine zeitliche prozessnahe Bewertung ist es notwendig, die Probenpräparation aus den Siebwässern weiter zu beschleunigen.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dr. Gert Keller
Tel. 03529/551-623
gert.keller@ptspaper.de

Dr. Enrico Pigorsch
Tel. 03529/551-678
enrico.pigorsch@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Str. 37
01809 Heidenau
Tel. (03529) 551-60
Fax (03529) 551-899
e-Mail: info@ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 Near-Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications
H. W. Siesler (Ed.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2001
- 2 Applikation der NIR-Reflexions-Spektroskopie zur Charakterisierung gebleichter Zellstoffe während der Refiner-Mahlung
P. Plew, Dissertation, TU Dresden, 2002
- 3 Entwicklung eines spektroskopischen online-Messverfahrens mit räumlich verteilten Sonden zur gleichzeitigen Ober- und Unterflurmessung von schnelllaufende LWC-Papierbahnen
P. Behnsen, Forschungsbericht AiF KF 0028201FK4, PTS Heidenau 2007
- 4 The use of NIR spectroscopy in the paper industry
H. Lutz and D. Behmer, Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 11th International Conference, 2004, 993-997
- 5 Berührungslose Qualitätsbeurteilung von Faserstoffen und Papier durch onlin-fähige NIR-Spektroskopie
U. Lampe, Pulp Technology Symposium, PTS München 2005, 8-1 bis 8-18
- 6 PTS, unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse
- 7 Nachweis synthetischer Leimungsmittel im Papiererzeugungsprozess mittels NIR-Technik
P. Plew, PTS-Forschungsbericht 17/2001, Heidenau 2001