

## Titel

# REDUZIERUNG DER KOSTEN BEI DER PRODUKTION VON NASSFESTEN PAPIEREN DURCH ERHÖHUNG DER ADDITIVEFFIZIENZ UNTER PRAXISBEDINGUNGEN AUF DER BASIS VON LADUNGSBILANZEN

R. Grenz und D. Stumm

## Inhalt

|   | Seite     |
|---|-----------|
| <b>1 Zusammenfassung</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>2 Abstract</b> .....   | <b>3</b>  |
| <b>3 Einleitung</b> .....   | <b>4</b>  |
| <b>4 Versuchsdurchführung</b> .....   | <b>9</b>  |
| <b>5 Ergebnisse</b> .....   | <b>13</b> |
| 5.1 Optimierung der Messmethoden: Bestimmung des Faser-Zetapotentials .....                                 | 13        |
| 5.2 Ermittlung der für die Polyelektrolyttitration relevanten Rahmenparameter .....                         | 16        |
| 5.3 Vereinfachung und Optimierung der Methode für die Ermittlung der wirksamen Faseroberflächenladung ..... | 23        |
| 5.4 Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe und chemischen Additive .....                               | 27        |
| 5.5 Additivbewertung im Labor .....   | 28        |
| 5.6 Untersuchungen an der Versuchspapiermaschine .....  | 31        |
| 5.7 Erstellung von Ladungsbilanzen.....   | 36        |
| 5.8 Untersuchungen in Papierfabriken .....  | 38        |
| 5.8.1 Untersuchungen in Papierfabrik A.....   | 39        |
| 5.8.2 Untersuchungen in Papierfabrik B.....   | 40        |
| 5.8.3 Untersuchungen in Papierfabrik C .....  | 45        |
| 5.9 Vergleich mit den Technikumsversuchen.....  | 47        |
| 5.10 Erarbeitung einer systematischen Vorgehensweise .....  | 47        |
| <b>6 Schlussfolgerungen</b> .....   | <b>51</b> |
| <b>7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung</b> .....   | <b>52</b> |
| <b>8 Literaturverzeichnis</b> .....   | <b>55</b> |

## 1 Zusammenfassung

---

|  |   |
|--|---|
| <b>Thema</b>                               | Reduzierung der Kosten bei der Produktion von nassfesten Papieren durch Erhöhung der Additiveffizienz unter Praxisbedingungen auf der Basis von Ladungsbilanzen   |
| <b>Ziel des Projektes</b>                  | Das Ziel dieses Forschungsprojekts der PTS München war die Erhöhung der Additiveffizienz durch eine verbesserte Beherrschung des Wet Ends auf der Basis von Ladungsbilanzen unter Praxisbedingungen am Beispiel des Nassfestmitteleinsatzes bei der Spezialpapiererzeugung. Die in der Praxis gemessenen Werte von kationischem Bedarf und Faser-Zetapotential sollten dem Oberflächenladungspotential der Faser zugeordnet werden. Diese Zuordnung sollte durch systematische Untersuchungen an einer Versuchspapiermaschine erfolgen. Aus den Ergebnissen sollten Ladungsbilanzen erstellt werden, die für Optimierungsmaßnahmen des Nassfestmitteleinsatzes in der Praxis der Papierherstellung genutzt werden können. |
| <b>Optimierung der Ladungsmessmethoden</b> | Im ersten Schritt der Forschungsarbeiten wurden die einschlägigen Ladungsmessmethoden eingehend überprüft, hinsichtlich ihrer Anwendungsbereiche validiert und vereinheitlicht. Mögliche Störeffekte sowohl bei der Probenvorbereitung als auch der eigentlichen Messung wurden so weit wie möglich eliminiert. Dadurch wurden die Messgenauigkeit erhöht und die Zuverlässigkeit verbessert. Die Durchführung der ursprünglichen, aufwändigen Labormethode zur Erfassung der Faseroberflächenladung konnte stark vereinfacht und beschleunigt werden, ohne dabei die Aussagefähigkeit zu beeinträchtigen.  |
| <b>Erfassung der Ladungsparameter</b>      | Im Anschluss an die Optimierung der Messmethoden wurden umfangreiche, systematische Messungen im Labor und an der Versuchspapiermaschine durchgeführt. Hierbei wurden die in der Praxis gemessenen Ladungsparameter den Oberflächenladungen der eingesetzten Faserstoffe zugeordnet. Die Ladungsverhältnisse wurden vor und nach der Dosierung von Additiven im Papiermaschinenkreislauf erfasst. Außerdem wurden weitere prozess- und produktionsrelevante Summen- und Einzelparameter bestimmt.   |
| <b>Ladungsbilanzierung</b>                 | Die Ergebnisse der Oberflächenladungsmessungen wurden mit den Messergebnissen der Prozessparameter korreliert. Aus den Untersuchungsergebnissen wurde eine Massen- und Ladungsbilanzierung durchgeführt.  |
| <b>Validierung in der Praxis</b>           | Um die an der Pilotpapiermaschine durchgeführten Messungen zu validieren, wurden Untersuchungen in drei Papierfabriken durchgeführt, die hoch nassfeste Papiere unter Verwendung von Nassfestmitteln auf Epichlorhydrinbasis produzieren. Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurde eine systematische Vorgehensweise zur Erstellung gezielter Messprogramme für Betriebsuntersuchungen im Vorfeld der Einsatzoptimierung von Nassfestmitteln erarbeitet.  |

---

---

**Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)**

Der Nutzen der Forschungsergebnisse für deutsche kleine und mittlere Unternehmen der Papierwirtschaft besteht bei der Optimierung des Nassfestmitteleinsatzes in einer höheren Produktivität und Produktqualität sowie in einer Kosteneinsparung durch Verminderung von Ausschuss und Chemikalieneinsatz.

Davon profitieren vor allem die stark kmU-geprägten Branchen der Spezialpapierhersteller und deren Zulieferindustrie sowie die Messtechnikbranche. Angesichts der geringen eigenen Forschungs- und Entwicklungskapazitäten von kmU in diesem Bereich, sind die Ergebnisse dieses Projektes von größter Bedeutung für deren Wettbewerbsfähigkeit. Durch die angestrebte Weiterentwicklung im Stand der Technik erschließt sich für kmU aus der Spezialpapierbranche und deren Zulieferindustrie sowie Messgeräteherstellern ein neuer, höchst attraktiver Absatzmarkt innerhalb der Papierindustrie.

---

**Danksagung**

Das Forschungsvorhaben IGF 15023 N der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen für die freundliche Unterstützung bei der Projektdurchführung.

---

**2 Abstract**

---

**Theme**

Increasing the additive efficiency under practical conditions by means of charge balances to reduce the cost of wet-strength paper production

---

**Project objective**

The research project of PTS Munich was intended to increase the additive efficiency by improving the management of wet end processes with the help of charge balances under practical conditions, using wet strength agents in specialty paper production as an example. Practical measurements of cationic demand and zeta potential of fibres were to be related to the surface charge potential of fibres. These relationships were to be established by means of systematic tests on a pilot paper machine. Charge balances were to be obtained from the results which can later be used for optimisation measures leading to improved wet strength agent use in industrial papermaking.

---

**Optimisation of charge measurement methods**

As a first step, relevant methods of charge measurement were examined in detail, validated with regard to their application areas, and harmonised. Possible disturbing effects in both sample preparation and the measurements themselves were eliminated as far as possible to improve the measuring accuracy and reliability. The original, rather complicated and time-consuming laboratory determination of fibre surface charges could be made much easier and faster without compromising its informative value.

---

|   |   |
|---|---|
| <b>Measurement of charge parameters</b>   | The optimisation of measuring methods was followed by extensive, systematic measurements in the laboratory and on the pilot paper machine. The charge parameters measured in practice were related to the surface charges of the pulps used. Charge distributions were measured in the paper machine circuit before and after additive dosing. Further cumulative and individual parameters relevant to process and production were determined as well.   |
| <b>Charge balancing</b>   | The results of surface charge measurements were correlated with the measuring results of process parameters. The test results were then used to draw up mass- and charge balances.  |
| <b>Practical validation</b>   | The measurements of the pilot paper machine were validated by tests in three paper mills producing high wet strength papers by means of epichlorohydrin-based wet strength agents. This served as a basis for developing a systematic procedure to draw up targeted measurement programmes for mill tests ahead of the optimisation of wet strength agent use.  |
| <b>Economic relevance of this research subject for small and medium-sized enterprises (SME)</b> | <p>Small and medium-sized companies of the German paper industry benefit from the project results when optimising their wet strength agent use: they will be able to improve their productivity and product quality and save costs due to broke reduction and reduced chemical consumption.</p> <p>This benefits especially manufacturers of specialty papers and their suppliers, a sector dominated by SME, and the metrology sector. The project results are of prime importance to their competitiveness because these SME tend to have little research and development capacity of their own. The envisaged improvement of state-of-the-art technology will open up new, highly attractive markets within the paper industry for SME of the specialty paper sector, their suppliers and for metrology manufacturers.</p> |
| <b>Acknowledgement</b>  | <p>The IGF 15023 N research project of the research association PTS was funded within the program of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” 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 warm gratitude for this support.</p> <p>We would also like to express our thank to the involved companies for supporting project performance.</p>   |

### 3 Einleitung

|  |  |
|--|--|
| <b>Probleme bei der Herstellung nassfester Papiere</b> | Viele Papiere benötigen aufgrund ihres Verwendungszwecks eine hohe Nassfestigkeit, z. B. Etiketten-, Dekor-, Filtrier-, Teebeutel-, Landkarten-, Banknoten-, Verpackungs-, Tapeten- und Photopapiere sowie Tissuepapiere für die Verwendung als Hand- oder Wischtücher. Zur nassfesten Ausrüstung dieser Papiere werden kationische Nassfestmittel eingesetzt, meist auf Basis von Epichlorhydrinharzen. |
|--|--|

---

Zur gezielten Beeinflussung von technologischen Vorgängen bei der Papiererzeugung oder zur Einstellung von funktionalen Produkteigenschaften im erzeugten Papier werden den Faserstoffsuspensionen **Prozessadditive** (z.B. Retentions-, Fixier- und Entwässerungsmittel) oder **Funktionale Additive** (z.B. Nassfestmittel, Trockenfestmittel, Farbstoffe) zugegeben. Prozessadditive sind meist kationisch und entwickeln ihre Eigenschaften in Abhängigkeit von der Molmasse und kationischen Ladungsdichte in Wechselwirkung mit der anionischen Faseroberfläche. Im Gegensatz dazu sollen funktionale Additive durch Wechselwirkung mit der Faseroberfläche Papiereigenschaften gezielt verbessern oder nicht vorhandene Eigenschaften, wie z. B. Nassfestigkeit, ausbilden und müssen dazu auf der Faseroberfläche verankert werden.

Beim Einsatz funktionaler Additive müssen gezielt geeignete Faserstoffe und chemische Additive ausgewählt und optimal aufbereitet werden, um die maximal mögliche Eigenschaftsverbesserung zu erreichen und die Kosten zur Erzielung einer angestrebten Papiereigenschaft zu optimieren [1, 2].

Im Wet End der Papiermaschine stehen die erwünschten Wechselwirkungen zwischen den zugesetzten Funktions- und Prozessadditiven und den Stoffkomponenten in Konkurrenz zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen den Additiven selbst und zwischen den Additiven und Störstoffen. Folgen sind in der Regel schlechte Wirkungsgrade der eingesetzten chemischen Additive und eine reduzierte Produktivität durch ablagerungsbedingte Produktionsstörungen und verminderte Papierqualität. Der vermehrt anfallende Ausschuss ist zudem nur schwer aufschließbar und verursacht so höhere Kosten beim Recycling.

---

#### **Chemische Fasereigenschaften**

Die chemischen Eigenschaften der Faserstoffe, die für das Verhalten gegenüber Additiven von Bedeutung sind und zur Ausbildung funktionaler Papiereigenschaften führen, sind in der industriellen Praxis meist wenig oder nicht bekannt. Die Ladungseigenschaften der Faserstoffe und chemischen Additive sind im Ganzstoffsystem von entscheidender Bedeutung für die Herstellung von Bindungen zwischen beiden, meist gegensinnig geladenen Komponenten und damit letztendlich für die angestrebten Verbesserungen der Papiereigenschaften [3].

---

#### **Nassfestmittel**

Als Nassfestmittel werden heute vor allem chemische Additive auf der Basis von Epichlorhydrinharzen eingesetzt. Daneben werden auch in geringem Umfang Melamin- und Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Polyvinylamine und Polyisocyanate verwendet.

---

#### **Optimierung der Nassfestigkeit**

Die bei der Papierherstellung eingesetzten Faserstoffe und Füllstoffe tragen in der Regel eine negative Oberflächenladung. Die bei den Rohstoffen vorliegenden Ladungsverhältnisse haben einen starken Einfluss auf die beim Einsatz chemischer Additive ablaufenden Reaktionen und spielen daher bei der Optimierung des Additiveinsatzes eine entscheidende Rolle. Auch die Verfahrensschritte der Faserstoffaufbereitung (z. B. Mahlung, Bleiche) haben einen Einfluss auf die Ladungsphänomene, der allerdings noch weitgehend unerforscht ist.

---

---

Bei der Optimierung des Einsatzes von Nassfestmitteln müssen mehrere Einflussparameter berücksichtigt werden, vor allem die Art des Zellstoffs [4], eine Anwesenheit von anionischen Störstoffen und die Anwesenheit anderer Stoffkomponenten, wie Füllstoffe und chemische Additive. Die Optimierungsmaßnahmen gestalten sich vor allem bei Dekorpapieren als besonders schwierig. Wegen der hohen Anforderungen an die Nassopazität wird hier Titandioxid in hohen Mengen (bis zu 40 %) als Füllstoff eingesetzt, für das die eingesetzten Nassfestmittel zugleich als Retentionsmittel dienen. Falls eine sehr hohe Nassfestigkeit angestrebt wird, müssen hohe Mengen der kationischen Nassfestmittel eingesetzt werden. Infolgedessen können der – üblicherweise leicht anionische – Papiermaschinenkreislauf und die Cellulosefasern in den kationischen Bereich umgeladen werden. Dadurch wird die Retention des Titandioxids beeinträchtigt.

---

**Wissensdefizite**

Bisher fehlen systematische Arbeiten zur Klärung der Abhängigkeiten von Ladungsverhältnissen mit den einzelnen Aufbereitungsschritten der Papierherstellung und den Wechselwirkungen von Additiven untereinander. Auch wurde bisher noch kein Leitfaden zur optimalen Auswahl der Messstellen und der richtigen Anwendung der Ladungsmessmethoden erarbeitet. Daher konnten aus Ladungsmessungen bisher keine eindeutigen, detaillierten Empfehlungen für Optimierungsmaßnahmen in der Praxis abgeleitet werden.

Um die optimale Wirkung von Nassfestmitteln trotz der Verwendung unterschiedlicher Rohstoffe (Faserstoffe und Pigmente) und chemischer Additive zu gewährleisten, ist als Grundlage systematischer Optimierungsarbeiten eine möglichst vollständige Erfassung der Beiträge aller Rohstoffe, Additive und Aufbereitungsprozesse auf die Ladungsbilanz des Papiermaschinenkreislaufs notwendig [5, 6, 7, 8]. Dabei müssen sowohl die Ladungsbeiträge aller Faserstoffe, chemischen Additive und Pigmente als auch der anionischen Störstoffe untersucht werden.

---

**Ladungsmessung mittels Partikelladungsdetektor**

Zur Beurteilung der Ladungsverhältnisse in den Kreisläufen der Papiermaschine wird meist der sogenannte kationische Bedarf herangezogen. Er ist ein Summenparameter für die Konzentration an anionischen gelösten oder kolloidal gelösten Polymeren im System, z. B. verursacht von anionischen Störstoffen, aber auch von anionischen chemischen Additiven. Der kationische Bedarf wird mittels Polyelektrolyttitration mit kationischen Polymeren ermittelt [9, 10]. Für die Endpunktanzeige der Titration wird in der Regel der sogenannte Partikelladungsdetektor (PCD) verwendet.

Als Grundlage der Messmethode dient die Annahme, dass das anionische Polymer stöchiometrisch mit dem kationischen Titriermittel unter Bildung definierter Polyelektrolytkomplexe (Symplexe) abreagiert. Bei der Titration werden nur die Polyelektrolyte erfasst, die dem kationischen Titriermittel zugänglich sind. Niedermolekulare anionische Verbindungen werden generell nicht erfasst. Die Molmasse des Titriermittels spielt eine entscheidende Rolle bei der Reaktion mit anionischen Polymeren. Um anionische Störstoffe möglichst quantitativ erfassen zu können, werden als Titriermittel vor allem niedermolekulare kationische Polymere, meist auf Basis von Poly-DADMAC, eingesetzt.

---

---

**Messung des Faser-Zeta-potentials mittels Faserpfropfenmethode**

Das Zetapotential von Fasern wird mittels der sogenannten Strömungspotentialmethode (Faserpfropfenmethode) bestimmt. Sie wird vor allem zur Untersuchung des Adsorptions-/Desorptionsverhaltens von Additiven an Faserstoffen (Messung vor und nach Zugabe des Additivs) eingesetzt. Mit dieser Methode lässt sich z. B. eine kationische Überladung des Faserstoffs durch den Einsatz zu hoher Nassfestmittelmengen erkennen [4].

---

**Beschränkungen bei der Anwendung der einzelnen Methoden zur Ladungsmessung**

Bei der Messung des kationischen Bedarfs muss berücksichtigt werden, dass in der Praxis keine oder nur schlechte Korrelationen zum Zetapotential existieren. Im Labor können zwar unter definierten Bedingungen zum Teil Korrelationen gefunden werden [9]. Diese Ergebnisse sind bei den in den Papiermaschinenkreisläufen vorliegenden, komplexen Bedingungen jedoch in der Regel nicht reproduzierbar. Zetapotential und Ladungsmenge haben unterschiedliche Ursachen [11]: das Zetapotential ist eine Eigenschaft einer Phasengrenze und drückt aus, welche elektrischen Kräfte bei einer Wechselwirkung eine Rolle spielen. Die Ladungsmenge (bestimmt mittels PCD) hingegen ist ein Maß dafür, wie viele Teilchen in Wechselwirkung treten können [5, 11].

Bei der Zetapotentialmessung wird die gesamte Ladung der Faseroberfläche inklusive aller anhaftenden Pigmente, Hydrokolloide usw. erfasst. Mit dieser Information lässt sich der Einsatz chemischer Additive optimieren, die bestimmungsgemäß auf die Fasern aufziehen sollen, z. B. bei der Füllstoffretention. Eine Zetapotentialmessung vor und nach der Zugabe eines Hilfsmittels zeigt, ob das Additiv in ausreichendem Maß an die Faser gebunden wird oder vorher mit anionischen Störstoffen in unerwünschter Weise abreagiert hat [12].

Bei Messungen im Papierstoffsystem werden sowohl das Zetapotential als auch die Ladungsmenge immer als Summenparameter erfasst. Das Zetapotential wird immer am Gesamtstoff, die Ladungsmenge dagegen am Siebwasser gemessen.

Beide Methoden ergänzen sich damit in optimaler Weise. Mittels Ladungsmessungen können u. a. folgende Vorteile erreicht werden [13, 14]: Reduzierung der durch Stickys verursachten Produktionsstörungen und Qualitätsmängel des Produkts, Optimierung der First Pass-Retention, Reduzierung der für eine bestimmte Nassfestigkeit notwendige Nassfestmittelmenge bzw. Erhöhung der durch eine bestimmte Additivmenge erreichbaren relativen Nassfestigkeit, bessere Farbstoff-Fixierung, höherer Papiermaschinen-Wirkungsgrad und Kostenreduktion.

---

**Probleme bei der Anwendung der verschiedenen Ladungsmessmethoden in der Praxis**

Die beschriebenen Ladungsmessmethoden werden heute in der Papierindustrie zum Teil unkritisch angewandt und meist nicht auf die akuten Gegebenheiten des Systems abgestellt: Messungen im Dünn- und Dickstoff liefern unterschiedliche Aussagen, die Messungen werden nicht an den richtigen Messstellen im System durchgeführt, oder eine zu hohe Leitfähigkeit des Kreislaufwassers wird nicht ausreichend berücksichtigt [9, 15].

Die Komplexität der Ladungsproblematik wird zusätzlich dadurch erhöht, dass die Gesamtladung als stoffliche Eigenschaft aufgrund ihrer Zugänglichkeit in der Faserwand nicht für alle chemischen Additive erreichbar ist. Nur die Oberflächenladung, die sich mit fortschreitender Mahlung erhöht, ist für die Wechselwirkungen gegenüber Additiven verantwortlich. Für eine zuverlässige Messung

---



---

muss die Entwicklung der Ladungszustände vom Pulper bis zum Siebwasser verfolgt werden.

---

**Forschungsbedarf**

Es werden ein Parameter und eine Messmethode benötigt, mit denen das Adsorptionspotential von Faserstoffen beschrieben und erfasst werden kann. Die Faser-Oberflächenladung beschreibt dabei die Anzahl der Ladungsstellen, die für ein polymeres, kationisches Additiv zugänglich sind

Die Erstellung von Ladungsbilanzen in Realsystemen als Basis zur Optimierung der Additiveffizienz (z. B. Nassfestmittel) ist erforderlich, um zu klären, wo das Additiv verbleibt und ob das Additiv geeignet ist oder Verbesserungspotential besteht.

Die Messmethoden PCD und Faser-Zetapotential müssen hinsichtlich einer Erhöhung der Messgenauigkeit und Zuverlässigkeit optimiert werden, um als Basis für die Bestimmung der Oberflächenladung dienen zu können.

Die in der Praxis gemessenen Werte von kationischem Bedarf und Faser-Zetapotential müssen dem Faserladungspotential zugeordnet werden, um in der Praxis zur Optimierung des Nassfestmitteleinsatzes genutzt werden zu können.

---

**Ziel**

Ziel des Projektes war die Erhöhung der Additiveffizienz durch eine verbesserte Beherrschung des Wet Ends auf der Basis von Ladungsbilanzen unter Praxisbedingungen am Beispiel des Nassfestmitteleinsatzes bei der Spezialpapiererzeugung.

Anhand der Forschungsergebnisse sollte eine auf das Additiv abgestimmte Faserstoffauswahl und Aufbereitung gewährleistet werden, um Faserstoff- und Additivkosten zu senken und die Papierqualität zu verbessern. Die bisher zur Verfügung stehenden Werkzeuge können dies unter Praxisbedingungen nicht leisten.

Schlüssel für die Erreichung dieses Ziels war die Nutzung der Ergebnisse eines früheren Forschungsprojekts [16]. Das im Rahmen dieses Projekts nachgewiesene Potential zur Erhöhung der Additiveffizienz konnte infolge des hohen Aufwands bei der Messung der Faserladung durch das verwendeten Laborverfahren bisher nicht für zeitnahe Optimierungsarbeiten in der Praxis genutzt werden.

Ziel war daher die Zuordnung der in der Praxis gemessenen Werte von kationischem Bedarf und Zetapotential zu dem mit dem Laborverfahren ermittelten Ladungspotential der Faser und damit die Erschließung neuer Interpretationsmöglichkeiten durch systematische Untersuchungen an einer Versuchspapiermaschine.

Die Anwendung der Praxisverfahren sollte durch Verbesserung der Probenvorbereitung und die Beherrschung der Störeinflüsse abgesichert werden. Für Optimierungsmaßnahmen in der Praxis der Papierherstellung sollten schließlich die durch die Praxismessungen charakterisierten Randbedingungen zur Erhöhung der Nassfestmitteleffizienz ermittelt und im Rahmen der Umsetzung gezielt eingestellt werden.

---



## 4 Versuchsdurchführung

---

### Optimierung der Messmethoden

Zur Beurteilung der Ladungsphänomene wurden die Bestimmung des Zetapotentials von Feststoffen und die Polyelektrolyttitration eingesetzt. Um eine verlässliche Ladungsmessung zu gewährleisten, wurden standardisierte Labormethoden verwendet, um Fehlerquellen durch eine nicht sachgerechte Anwendung der Messmethoden oder unterschiedliche Messbedingungen zu vermeiden. Dabei wurden die Ursachen von gerätebedingten oder auf die Messbedingungen zurückzuführenden Artefakten (Störeinflüsse) bei den einzelnen Messmethoden untersucht und beseitigt (z. B. bei zu hoher Leitfähigkeit der Probe). Die Untersuchungen wurden an geeigneten, im Labor hergestellten Modellwässern durchgeführt. Die Probenahme wurde zur Gewinnung möglichst störungsfreier Messergebnisse optimiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen sollten eine weitgehende Vermeidung von Artefakten bei der Anwendung der Messmethoden gewährleisten.

---

### Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe und Additive

Zunächst wurden geeignete Nassfestmittel auf Epichlorhydrinbasis, Flockungsmittel auf Polyacrylamidbasis (kationisch und anionisch), Zellstoffe, Füllstoffe und andere für die Herstellung nassfester Papiere notwendige chemische Additive für die Versuche ausgewählt. Als Faserstoffe wurden ausschließlich Zellstoffe eingesetzt, um ein möglichst reines System ohne Einflüsse von undefinierten Störstoffen zu gewährleisten. Mit dem Einsatz dieser Additive sollte ein möglichst repräsentatives Eigenschaftsspektrum bezüglich chemischer Zusammensetzung, Ladungsart und -dichte erfasst werden.

Die ausgewählten Rohstoffe und chemischen Additive wurden in Laborversuchen eingehend hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert. Dazu wurden u. a. die durch sie verursachten Ladungsbeiträge durch die Messung ihres Zetapotentials bzw. kationischen Bedarfs ermittelt. Auch die Abgabe wasserlöslicher Anteile (Störstoffe) aus den Faserstoffen unter praxisnahen Bedingungen wurde berücksichtigt. Analog wurde die durch Feststoffe verursachte Ladung durch die Messung des Zetapotentials ermittelt. In die Charakterisierung der Faserstoffe wurden auch die spezifischen Kennzahlen nach [16] einbezogen. Die Faserstoffe wurden jeweils vor und nach der Mahlung untersucht.

Zur Beschreibung des konkreten Adsorptionsverhaltens der chemischen Additive gegenüber Faserstoffen unterschiedlichem Charakters wurden Adsorptionsisothermen für ausgewählte Faserstoff-Additiv-Systeme aufgenommen. Dazu wurden die Faserstoffe jeweils mit einem Überschuss an kationischem Polyelektrolyt in steigenden Mengen versetzt. Nach der Abtrennung des Faserstoffs wurde der jeweilige Überschuss in der überstehenden Lösung mittels einer Polyelektrolyttitration mit Polyethylensulfonat (PES) bestimmt. Das Verhalten der Nassfestmittel gegenüber einem Langfaserstoff und einem Kurzfaserstoff wurde an jeweils 2 Mahlpunkten untersucht. Zur Beschreibung des Ladungs- und Quellungszustands der eingesetzten Faserstoffe wurden der Entwässerungswiderstand, die Alkalilöslichkeit und die Oberflächenladung gegenüber Poly-DADMAC herangezogen.

---

### Versuche an der Technikumpapiermaschine

An der Versuchspapiermaschine der Forschungsstelle wurden Untersuchungen mit einer Standardrezeptur nassfester Papiere durchgeführt. Diese Versuche wurden durch Messungen an verschiedenen Punkten der Papiermaschine begleitet. Die Ladungsverhältnisse wurden über die Bestimmung der an der

---

---

Faseroberfläche verfügbaren, der Faser-Gesamtladung und über den kationischen Bedarf und das Zetapotential erfasst. Zur Bestimmung der Oberflächenladung wurde die modifizierte Methode zur Ermittlung von Adsorptionsisothermen eingesetzt. Die Bestimmung der Ladung sowie des Zetapotentials der Faserstoffe und des kationischen Bedarfs erfolgte sowohl vor als auch nach Dosierung der eingesetzten kationischen Additive. An verschiedenen Messstellen der Versuchspapiermaschine wurden neben den Ladungsparametern weitere prozess- und produktionsrelevante Summen- und Einzelparameter bestimmt.

---

### **Erstellung der Ladungsbilanz**

Zunächst wurde eine geschlossene Massenbilanz als Grundlage der Ladungsbilanz erstellt. Auf Basis des Massenbilanzmodells wurde anschließend mit Hilfe der Ergebnisse der durchgeführten Ladungsbestimmung eine quasi stöchiometrisch richtige Ladungsbilanz erstellt. Als nächstes wurden die im Wet End der Pilotpapiermaschine durch die Additivdosierung induzierten Ladungsverschiebungen anhand der Ladungsbilanzen nachvollzogen. Ziel war hierbei eine möglichst vollständige Zuordnung der Änderung der Ladungsverteilung zu den Additivdosierungen und weiteren wirksamen ladungsverschiebenden Einflüssen.

Die Ergebnisse der Ladungsmessungen wurden mit den Messergebnissen der Produkt- und Prozessparameter verglichen und mit den Kennzahlen für die Faserladung überprüft. Anhand der einzeln variierten Einflussparameter und den jeweiligen Messergebnissen an den einzelnen Messstellen der Versuchspapiermaschine sowie der Kennzahlen wurden die relevanten Messstellen und die aussagefähigen Messverfahren definiert. Nur diese wurden für die weiteren Arbeiten verwendet, speziell die in Papierfabriken durchgeführten Messungen.

Aus den Ergebnissen wurden Maßnahmen für die Erstellung von Ladungsbilanzen im Rahmen von Systemaufnahmen in Papierfabriken abgeleitet. Die bei den Pilotversuchen ermittelten Untersuchungsergebnisse wurden dazu benutzt, um die bei den Praxisversuchen zu ermittelnden, relevanten Parameter auszuwählen, um den Aufwand bei den Praxisversuchen zu begrenzen.

---

### **Messungen in Papierfabriken**

Um die Messungen an der Pilotpapiermaschine zu validieren, wurden Messungen in mehreren Papierfabrik durchgeführt, die nassfeste Papiere unter Verwendung von Additiven auf Epichlorhydrinbasis produzieren. Dabei wurden Ladungsmessungen in den Papiermaschinenkreisläufen mit den optimierten Ladungsmessmethoden an den im Rahmen der vorhergegangenen Arbeiten identifizierten Messstellen vorgenommen. Die in der Praxis eingesetzten Rohstoffe und Additive wurden vor den Untersuchungen an der Papiermaschine anhand von Ladungsmessungen charakterisiert. Wie bei den Versuchen an der Pilotpapiermaschine wurden Ladungsmessungen sowie Messungen weiterer relevanter Parameter vor und nach der Dosierung der einzelnen Additive sowie nach verschiedenen Faserstoffaufbereitungsschritten durchgeführt. Die Auswertung erfolgte analog zu den Pilotversuchen.

---

### **Vergleich der Technikums- papiermaschine mit der Praxis**

Die aus den in den Messungen in Papierfabriken und die an der Versuchspapiermaschine gewonnenen Daten wurden miteinander verglichen, um die an der Versuchspapiermaschine gefundenen Mechanismen den Praxiswerten zuzuordnen, Abweichungen zwischen dem Technikums- und Betriebsmaßstab zu erkennen und die für Maschinenversuche getroffene Auswahl der geeigneten Messmethoden und Messstellen zu validieren. Anhand der Resultate wurden

---

nochmals weitere Optimierungsarbeiten der eingesetzten Messmethoden vorgenommen.

Aus dem Vergleich der Werte im Pilot- und Betriebsmaßstab und den vorgefundenen Mechanismen wurden Optimierungsmaßnahmen erarbeitet. Die auf Grundlage der Maßnahmen optimierten Parameter wurden mittels eines weiteren Versuchs in einer zusätzlichen Papierfabrik überprüft.

#### **Systematische Vorgehensweise**

Anhand der mittels der durchgeführten Labor-, Pilot- und Praxisversuche gewonnenen Daten und Erfahrungen wurde eine systematische Vorgehensweise zur Erarbeitung gezielter Messprogramme für Betriebsuntersuchungen im Vorfeld von Optimierungsarbeiten beim Einsatz von Nassfestmitteln erarbeitet. Folgende Aspekte wurden berücksichtigt: Auswahl der optimalen Messstellen, Einsatz geeigneter Messmethoden, Vermeidung von Störeinflüssen bei der Durchführung der Messungen etc. Dabei wurden die Vor- und Nachteile der entsprechenden Messmethoden und damit die Anwendbarkeit bzw. Aussagefähigkeit für Optimierungsmaßnahmen herausgearbeitet.

#### **Faserstoffe**

Zur Durchführung der Laborversuche wurden sowohl Kurzfaser- als auch Langfaserzellstoff eingesetzt. Bei dem Kurzfaserzellstoff (KF) handelte es sich um einen Eukalyptus-Sulfatzellstoff. Der Langfaserzellstoff (LF) war ein Nadelholz-Sulfatzellstoff, der aus einer Mischung aus Fichte und Kiefer besteht. Beide Zellstoffe waren elementarchlorfrei gebleicht. Die Zellstoffe (ZS) wurden vor den Versuchen im Pulper aufgelöst und im Refiner gemahlen (2 Mahlpunkte: 100 und 200 kWh/t ZS bei zellstofftypischer Mahlkantenbelastung).

#### **Füllstoffe**

Es wurden handelsübliche Titandioxide als Füllstoffe verwendet.

#### **Chemische Additive**

Als Additive wurden vier verschiedene Nassfestmittel (NFM) und zwei unterschiedliche Retentionsmittel (RM) eingesetzt. In Tabelle 1 sind die eingesetzten Additive aufgelistet:

Tabelle 1: Übersicht der eingesetzten Additive

| Additiv       | Ladungscharakter | Polymertyp         | Lieferform      |
|---------------|------------------|--------------------|-----------------|
| NFM 1 – NFM 4 | Kationisch       | Epichlorhydrinharz | Wässrige Lösung |
| RM 1 – RM 2   | Kationisch       | Polyacrylamid      | Pulver          |

#### **Faserstoffaufbereitung**

50 g (otro) Faserstoff wurden in einen Desintegrator überführt, mit Leitungswasser auf 2 Liter aufgefüllt und 2 min desintegriert. Diese Suspension wurde in einem Verteiler auf eine Stoffdichte von 0,5 % bzw. 0,25 % eingestellt und für einen Teil der Laborversuche die Leitfähigkeit eingestellt.

#### **Füllstoffaufbereitung**

Zur Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Suspension wurden 400 ml deionisiertes Wasser vorgelegt, mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und anschließend 100 g TiO<sub>2</sub>-Pulver eingerührt. Mit verdünnter Salzsäure wurde der pH-Wert auf 9,5 gesenkt und die Suspension 2 h bei 1.500 U/min dispergiert. Anschließend wurde der pH-Wert erneut auf 9,5 nachgestellt und der Trockengehalt mittels Trockenwaage bestimmt.

**Additivaufbereitung** Für die Laborversuche wurden die Additive mit deionisiertem Wasser bzw. mit einer definierten Salzlösung verdünnt bzw. gelöst. Die Nassfestmittel wurden nach der Verdünnung 1 – 2 h lang gerührt. Die Retentionsmittel wurden, gelöst in deionisiertem Wasser bzw. in einer definierten Salzlösung, über Nacht gerührt. Die Lösungen sollten nach Möglichkeit innerhalb der nächsten 24 Stunden verbraucht werden.

**Herstellung der Modell-Störstoff-suspensionen** Zur Herstellung der Modellstörstoffsuspensionen wurde gestrichener Ausschuss verwendet. Es handelte sich um ein zweiseitig gestrichenes LWC-Papier (60 g/m<sup>2</sup>). 40 g Ausschuss wurden in 1.960 ml heißem Leitungswasser 90 min bei 60 °C desintegriert. Der Faserstoff wurde mit einem Schopper-Riegler-Sieb abgetrennt. Dem Filtrat wurde erneut gestrichener Ausschuss zugesetzt, wieder 90 min bei 60 °C desintegriert und der Faserstoff entfernt.

**Proben für die Oberflächen-ladungs-bestimmung** Die Papiersuspensionen, die im Labor erzeugt bzw. entsprechend der Probenahmepläne an der Versuchpapiermaschine und den Produktionspapiermaschinen gesammelt wurden, wurden über ein feines Sieb (Mesh 230) auf einen Trockengehalt von 25 – 30 % entwässert.

**Messverfahren** Die folgenden Messmethoden wurden zur Charakterisierung der Faserstoffe und Faserstoffsuspensionen angewandt (Tabelle 2):

Tabelle 2: Angewendete Messmethoden

| Parameter  | Messmethode   |
|--|---|
| Zetapotential  | Gerätevorschrift SZP 06 (Mütek)                                       |
| Kationischer Bedarf  | Gerätevorschrift PCD 03 (Mütek)                                       |
| Elektrische Leitfähigkeit                                      | DIN EN 27888  |
| pH-Wert  | DIN 38404 T.5   |
| Temperatur   | DIN 38404 T.4   |
| Sulfat, Chlorid, CSB   | Dr. Lange Küvettentest  |
| Schopper-Riegler-Wert  | DIN ISO 5267 Teil 1   |
| Faserlängenverteilung  | TAPPI T 271 om-98<br>Gerätevorschrift FiberLab 3.0                    |
| Wasserrückhaltevermögen  | ZM IV/33/57   |
| Glührückstand bei 525°C  | ISO 1762  |
| Kolorimetrische Bestimmung der sauren Gruppen von Faserstoffen | Versuchsvorschrift nach DAVIDSON [17]                                 |
| Oberflächenladung  | Polymeradsorption an der Faseroberfläche nach WAGBERG und ÖDBERG [18] |

**Gesamtladungsbestimmung von Faserstoffen – Einleitung** Der Gehalt an Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen in den Faserstoffen ist für das Adsorptionsvermögen von kationischen Additiven von Bedeutung. Die quantitative Versalzung der Carboxylgruppen wird durch einen Ionenaustausch mit bestimmten Kationen, z. B. Methylenblau, erzielt. Bei der direkten Bestimmung

werden die Kationen wieder abgelöst und bestimmt. Bei der indirekten Methode wird die Verarmung der Maßlösung an den Austauschungen bestimmt. Eine der indirekten Methoden ist die Bestimmung des Farbaufnahmevermögens nach Davidson, die in modifizierter Form eingesetzt wurde [17].

#### Gesamtladungsbestimmung von Faserstoffen – Durchführung

Zu einer definierten Menge (ca. 0,5 g otro) feuchten Zellstoffs wurden genau 50 ml einer Boratpuffer-Lösung zudosiert (1,240 g Borsäure und 21 ml 0,1 N Natronlauge wurden mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt). Der Probe wurden 50 ml einer 3 mM wässrigen Methylenblau-Lösung zudosiert und 1 h in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben mehrmals geschwenkt. Ein Teil der Probe wurde zentrifugiert und 5 ml des Überstandes wurden entnommen. 10 ml einer 0,1 N Salzsäure wurden zugegeben und mit deionisiertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Die Extinktion dieser Lösung wurde mit einem UV/VIS-Spektrometer bei einer Wellenlänge von 663 nm bestimmt. Die Menge der sauren Gruppen errechnet sich aus der Menge des adsorbierten Methylenblaus.

$$SG = \frac{(E_0 - E_m \cdot x) \cdot 2500}{m \cdot e_f} \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{kg}} \right] \text{ mit:}$$

$SG$  Gehalt an sauren Gruppen [mmol/kg]

$E_0$  Extinktion der Blindprobe

$E_m$  Extinktion des Probenüberstandes

$x$  Feuchtigkeitskorrekturfaktor,  $x = [(100 + H_2O_{\text{in der Probe}}) \text{ ml} / 100 \text{ ml}]$

$m$  Einwaage otro Faserstoff [g]

$e_f$  Extinktionsfaktor Methylenblaulösung

#### Faseroberflächenladung Einleitung

Zur Bestimmung der wirksamen Oberflächenladung wurde die Adsorptionsisotherme der zu untersuchenden Probe aufgenommen. Diese wurde nach der Masse-Adsorptions-Methode bestimmt, d. h. es wurde bei vier verschiedenen Stoffdichten desselben Stoffes jeweils eine Polyelektrolyttitration mittels PCD durchgeführt und darüber die Oberflächenladung bestimmt.

#### Faseroberflächenladung Durchführung

Es wurden 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g und 2,0 g Faserstoffprobe eingewogen, in 270 ml Natriumhydrogencarbonatlösung (1 mM) suspendiert und 30 ml hochmolekulares Poly-DADMAC (5 meq/l) zugegeben. Die Proben wurden 1 h geschüttelt, der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und die nicht adsorbierte Polymermenge mittels Polyelektrolyt-Rücktitration mit PESNa und einem PCD-Messgerät bestimmt.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Optimierung der Messmethoden: Bestimmung des Faser-Zetapotentials

#### Zetapotentialmessung mittels Faserpfropfenmethode

Das Zetapotential von Fasern wird mittels Faserpfropfenmethode vor allem zur Untersuchung des Adsorptions-/Desorptionsverhaltens von Additiven an Faserstoffen (Messung vor und nach Zugabe des Additivs) eingesetzt. Das

Zetapotential errechnet sich aus folgender Gleichung:

$$\xi = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot \frac{U \cdot \chi}{\Delta p} \cdot G \text{ [mV]}$$

mit

|               |                                 |
|---------------|---------------------------------|
| $\zeta$       | Zetapotential [mV]              |
| $H$           | Viskosität [Pas]                |
| $\varepsilon$ | Dielektrizitätskonstante [F/m]  |
| $U$           | Strömungspotenzial [V]          |
| $\chi$        | elektrische Leitfähigkeit [S/m] |
| $\Delta p$    | Druckdifferenz [Pa]             |
| $G$           | Gerätefaktor                    |

In der Praxis lässt sich eine kationische Überladung des Faserstoffs durch Additive erkennen.

Es wurden Stoffdichte, Leitfähigkeit und Additive untersucht, um eine gute methodische Basis für die weiteren Untersuchungen zu legen:.

### Einfluss der Stoffdichte

In Abbildung 1 ist der Verlauf des Zetapotentials bei unterschiedlichen Stoffdichten dargestellt. Das Potential bleibt relativ konstant, lediglich geringe Messchwankungen von höchstens 2 mV sind zu verzeichnen.

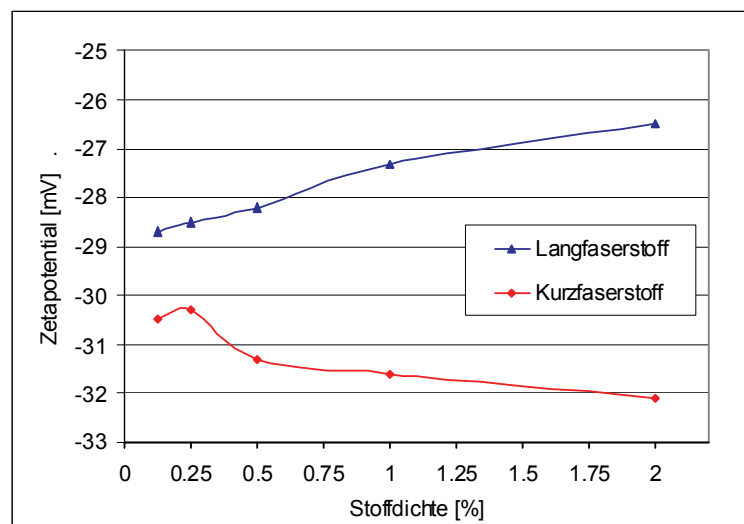


Abbildung 1: Einfluss der Faserstoffdichte auf das Zetapotential

Aufgrund des höheren Anteils an Hemicellulose besitzt der Kurzfasernstoff mehr Carboxylgruppen als der Langfasernstoff, was ein höheres Zetapotential von ca. -31,5 mV bzw. -27,5 mV zur Folge hat.

### Einfluss der Leitfähigkeit bei Nassfestmitteldosierung

Die Wirkung der Leitfähigkeit zeigt sich am Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit von der eingesetzten Nassfestmittelmenge (Abbildung 2).

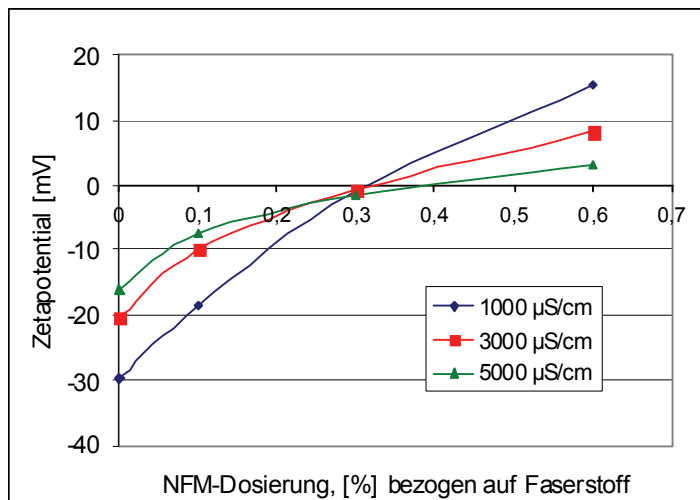


Abbildung 2: Zetapotential bei Einsatz von Nassfestmittel in NaCl-Lösung

Mit zunehmender Leitfähigkeit nimmt das betragsmäßig gemessene Zetapotential ab. Dieser Befund folgt der Theorie (vgl. Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung). Bei einer bestimmten Menge an Nassfestmittel (hier bei 0,3 %) wird unabhängig von der Leitfähigkeit ein Zetapotential von 0 gemessen. Vergleichbare Ergebnisse wurden mit den anderen Nassfestmitteln erhalten.

**Einfluss der Leitfähigkeit bei kationischem Retentionsmittel**

Bei Zudosierung des kationischen PAM ist der Verlauf des Zetapotentials vergleichbar mit den Nassfestmitteln. Auch hier ist eine abnehmende Leitfähigkeit mit einem betragsmäßigigen Anstieg des Zetapotenzials verbunden (Abbildung 3).

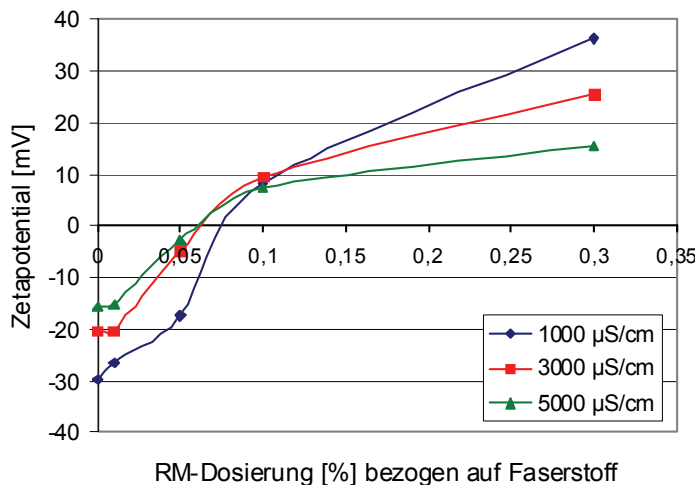


Abbildung 3: Zetapotential bei Einsatz von kationischem Polyacrylamid

**Einfluss der Leitfähigkeit bei anionischem Retentionsmittel**

Wird ein anionisches Retentionsmittel zudosiert (Abbildung 4), nimmt das Zetapotential ab. Auch hier ist der Einfluss der Leitfähigkeit erkennbar. Das Zetapotential ist bei geringer Leitfähigkeit deutlich negativer als bei hohen Leitfähigkeiten.



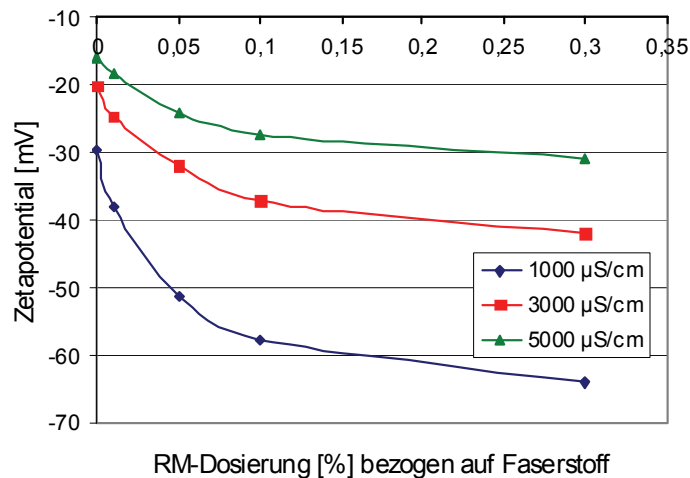


Abbildung 4: Zetapotential bei Einsatz von anionischem Polyacrylamid

#### Empfehlungen für die Zetapotentialbestimmung

Um die Messgenauigkeit und Zuverlässigkeit der Zetapotentialmessung (SZP) zu verbessern, sind folgende Punkte zu beachten:

- Die Proben sollen gut homogenisiert sein und eine Stoffdichte von 0,5–3 % haben
- Die Leitfähigkeit und der pH-Wert der Proben sollen im Bereich von 1000–2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und pH 6–8 liegen
- Die Temperatur der Proben muss konstant sein
- Einige Additive ändern ihre Konformation auf der Faseroberfläche, so dass das Zetapotential zeitabhängig ist

## 5.2 Ermittlung der für die Polyelektrolyttitration relevanten Rahmenparameter

#### Polyelektrolyttitration

Zur Beurteilung der Ladungsverhältnisse in Suspensionen wird die Polyelektrolyttitration herangezogen. Der Endpunkt der Titration wird in der Regel mit einem sogenannten Partikelladungsdetektor (PCD) angezeigt.

Bei Zugabe von Titriermittel entgegengesetzter Ladung bilden sich stöchiometrisch Komplexe aus anionischem und kationischem Polyelektrolyt, sogenannte Symplexe. Dadurch nimmt der Betrag der gemessenen Ladung ab. Beim Äquivalenzpunkt ist die Ladung gleich Null.

Als Titrationsreagenzien eignen sich starke Polyanionen bzw. -kationen, deren Ladungsverhalten praktisch pH-unabhängig ist sowie aus möglichst unverzweigte Polymere mit eng verteilten Molmasse bestehen.

Typische Titrationspolymere sind anionisches Natrium-Polyethylensulfonat (PESNa) und kationisches Poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid (Poly-DADMAC) bewährt.

#### Einflüsse auf die Polyelektrolyt-

Das Ergebnis der Polyelektrolyttitration kann prinzipiell durch eine Vielzahl von Rahmenbedingungen beeinflusst werden. Der Einfluss der folgenden Parameter

**titration**

wurde anhand von Modellwässern mit definiertem Gehalt an anionischen Störstoffen untersucht:

- Lagerzeit und Lagerbedingungen
- Probenvorbereitung (Abtrennung vom Faserstoff)
- Elektrolytkonzentration (Leitfähigkeit) und Elektrolytart in der Probe
- pH-Wert
- Art der Titration (direkte und indirekte Titration)
- Titrationsgeschwindigkeit (kontinuierlich oder inkrementell)
- Temperatur bei der Messung
- Geräteinflüsse
- Titrand (Polymerart, Molmasse)

**Lagerzeit und -bedingungen Realstörstoff-suspension**

Der Einfluss der Lagerdauer auf den kationischen Bedarf wurde anhand von Kreislaufwässern aus einer Papierfabrik ermittelt (Abbildung 5).

Die hochbelasteten Kreislaufwässer waren selbst bei geeigneter Kühlung nur 2 – 3 Tage haltbar.

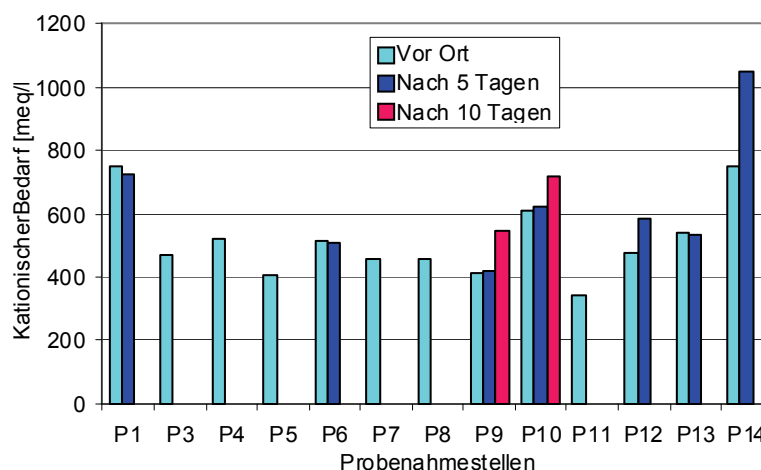


Abbildung 5: Einfluss der Lagerdauer bei Kreislaufwässern einer Papierfabrik

**Mechanische Probenvorbereitung**

Vor der Polyelektrolyttitration müssen die Feststoffe abgetrennt werden, um eine störungsfreie Messung zu gewährleisten. Dies kann prinzipiell durch ein Sieb, Filtration (Papier- oder Membranfilter) oder durch Zentrifugation erfolgen. Die Modellstörstoff-suspension wurde nach verschiedenen Methoden aufgetrennt und untersucht (Abbildung 6):

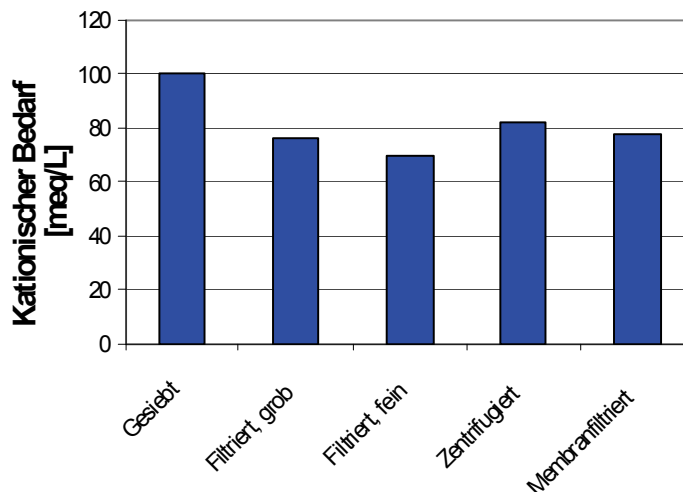


Abbildung 6: Einfluss der Probenaufbereitung auf die Polyelektrolyttitration

Die gesiebten Proben wiesen mit 100 meq/L den höchsten kationischen Bedarf auf, da Poly-DADMAC neben kolloidal gelösten, anionischen Stoffen auch an Füll- und Feinstoffen adsorbiert wird. Werden die Proben über grobporige oder feinporige Filter filtriert, werden die Füll- und Feinstoffe, aber auch kolloidal gelöste Substanzen zurückgehalten. Als die am besten geeignete Probenaufbereitung erscheint die Zentrifugation, da nur Füll- und Feinstoffe abgetrennt werden, die kolloidalen Bestandteile im Filtrat zurückbleiben und keine oder geringe Interaktionen mit dem Trennmedium zu erwarten sind.

**Einfluss der Leitfähigkeit**

Der Elektrolytgehalt einer Probe kann das Messergebnis durch eine Wechselwirkung mit dem Titranten beeinflussen. Um den Einfluss des Salzgehalts auf das Ergebnis der Polyelektrolyttitration zu ermitteln, wurden definierte Polyelektrolytlösungen und Modellwässer mit unterschiedlichem Gehalt an verschiedenen Salzen untersucht. Exemplarisch sind die Titrationskurven einer kationischen Polyelektrolytlösung mit steigender NaCl-Konzentration dargestellt (Abbildung 7).

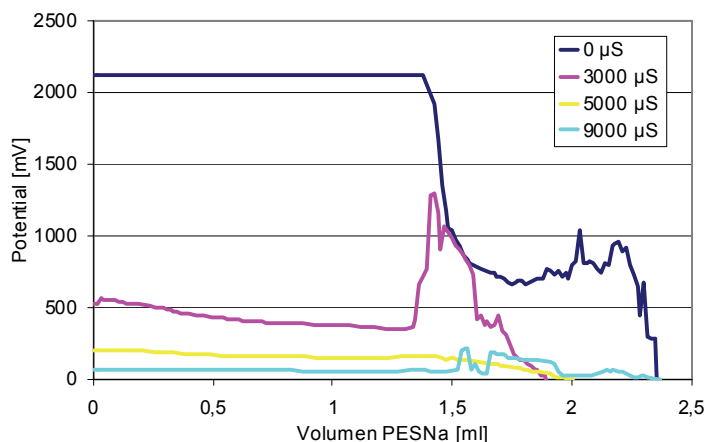


Abbildung 7: Titrationskurven einer kationischen Polyelektrolytlösung

**Wirkung der Elektrolyte**

Prinzipiell führen höhere Elektrolytkonzentrationen zu einer Absenkung des gemessenen Signals im PCD. Neben der Konzentration beeinflusst die Art der Salze das Ergebnis der Polyelektrolyttitration.

So wird zum einen die Symplex-Bildung gestört und zum anderen nimmt die Verknäuelung der Polyelektrolyte (Aussalzen) bei Titrand und Titrator zu (Abbildung 8).

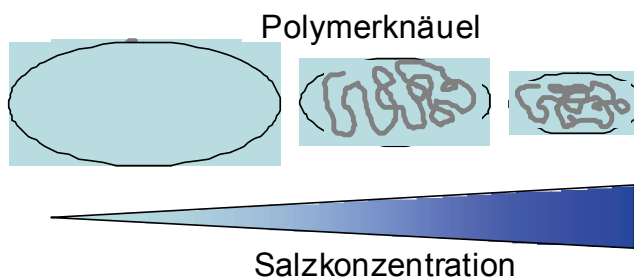


Abbildung 8: Verknäuelung der Polyelektrolyte

Diese Verknäuelung verringert den Raumbedarf die zugängliche Ladung der Polymere. Damit wird je nachdem, ob Titrand oder Titrator stärker beeinflusst wird, eine niedrigere oder höhere Ladungsdichte erfasst. Dieser Effekt nimmt mit der Wertigkeit der Ionen zu:



In Lösung kommt eine Besonderheit der Aluminiumionen hinzu. Sie können oligomere bzw. polymere Aluminium-Spezies bilden, die sich wie Polymere verhalten.

**Optimaler Leitfähigkeitsbereich**

Für eine ungestörte Polyelektrolyttitration erwies sich ein Bereich von 300 bis 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  als geeignet (Abbildung 9).

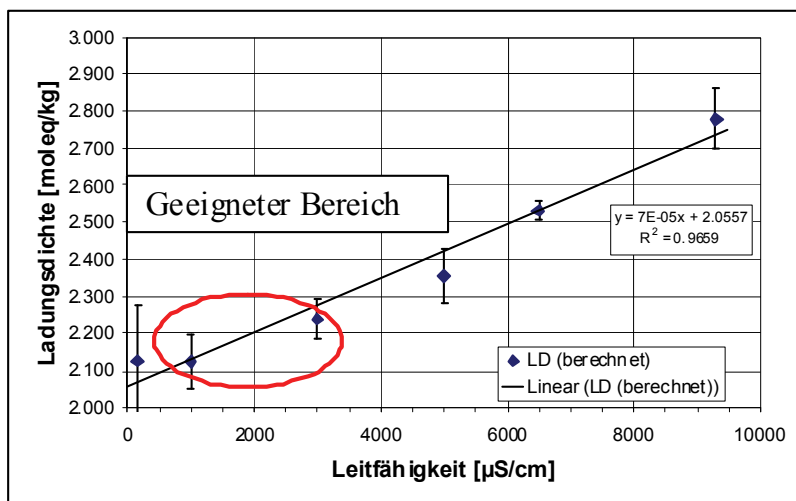


Abbildung 9: Ladungsdichte von kationischem Polyacrylamid

**Einfluss des pH-Werts**

Bei den Polyelektrolyten handelt es sich in den meisten Fällen um Polysäuren bzw. Polybasen. In Abbildung 10 ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Ladungsdichte der Polyelektrolyte dargestellt.

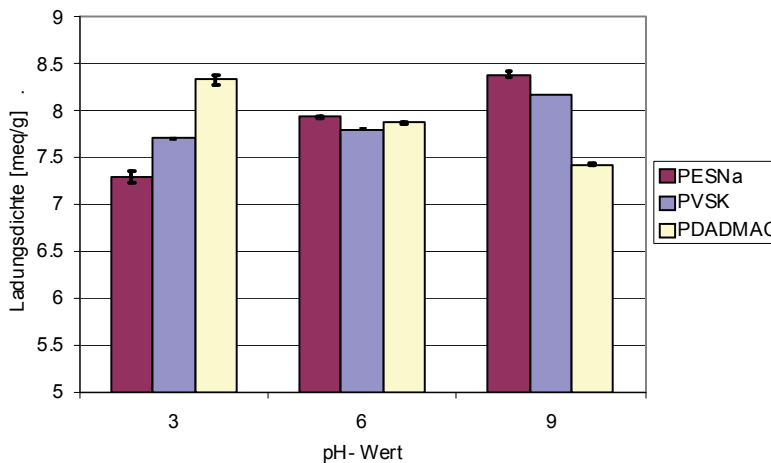


Abbildung 10: Einfluss des pH-Werts auf die Ladungsdichte von Polymeren

Beispielsweise weist Poly-DADMAC im stark sauren Milieu eine höhere Ladungsdichte auf als im basischen. Die Größe dieser Veränderung ist abhängig von den  $pK_s$ -Werten der sauren bzw. basischen Gruppen der Polyelektrolyte.

**Art der Titration**

Prinzipiell kann die Polyelektrolyttitration als direkte Titration oder Rücktitration durchgeführt werden. Der Vergleich beider Titrations ergab gleiche Ergebnisse (Abbildung 11).

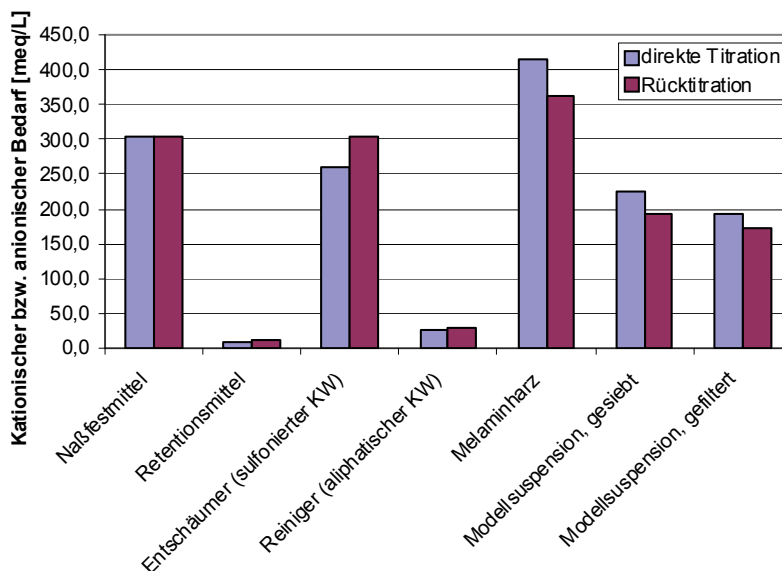


Abbildung 11: Einfluß der Titrationsart

**Titrationsgeschwindigkeit**

Um den Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit zu überprüfen, wurden Polyelektrolyttitrations im kontinuierlichen und inkrementellen Modus („dynamisch“) durchgeführt (Abbildung 12). Beim kontinuierlichen Modus bleibt die zugegebene Menge des Titranden über die gesamte Titration konstant, beim inkrementellen

Modus wird die Menge des Titranden bei Annäherung an den Titrationsendpunkt vermindert. Bei beiden Modi wurden keine signifikanten Unterschiede des Meßergebnisses gefunden.

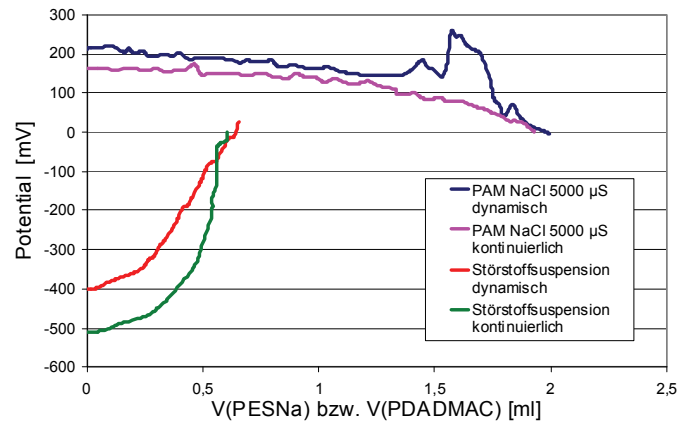


Abbildung 12: Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit

#### Einfluss der Temperatur

Verschiedene Modellwässer wurden bei Temperaturen von 20, 40 und 60°C untersucht. In diesem Temperaturbereich war kein Einfluss messbar.

#### Messgeräteeinfluss

Um die Vergleichbarkeit beim Einsatz verschiedener Meßgeräte des gleichen Typs zu überprüfen, wurden Polyelektrolyttitrations des Modellwassers mit zwei PCD-Geräten durchgeführt (Abbildung 13). Die Messungen zeigten keine signifikanten Unterschiede.

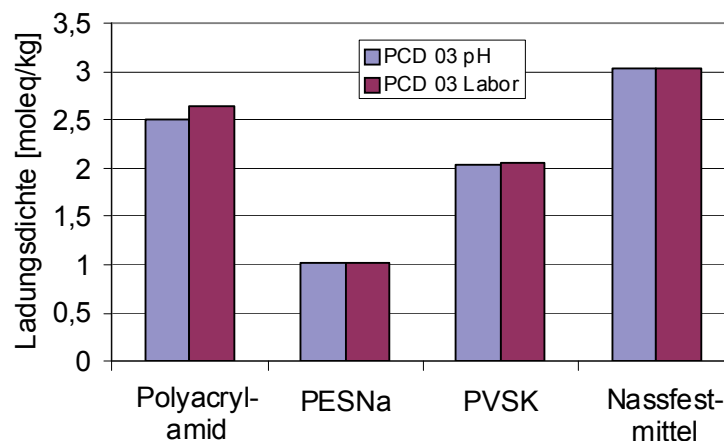


Abbildung 13: Messungen mit zwei PCD-Meßgeräten des gleichen Typs

#### Fazit: Einflüsse auf die Polyelektrolyttitration

Aus der Gesamtheit der durchgeführten Untersuchungen lassen sich die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

Die Probenaufbereitung ist einer der kritischen Einflussfaktoren. Das Ergebnis der Titration kann je nach Aufbereitung bis zu 25 % abweichen.

---

Die Lagerstabilität einer Probe ist bei geeigneter Kühlung abhängig von ihrer Herkunft:

- Proben mit hoher biologischer Belastung sind zwei bis drei Tage haltbar, stabilisierte Proben bis zu zwei Wochen.
- Biologisch unbelastete Modellstörstoff Suspensionen lieferten bis zu fünf Wochen konstant stabile Werte bei kühler Lagerung.

Für die Probenaufbereitung eignet sich – wie dargestellt – am besten die Zentrifugation.

Die Elektrolytkonzentration und der pH-Wert beeinflussen durch ihre Wechselwirkung mit dem Titranden (Salze führen zu einer Knäuelung der Polymere und gleichzeitig einer Abschirmung der geladenen Gruppen, eine Veränderung des pH-Werts führt zu einer Protonierung bzw. Deprotonierung) maßgeblich das Ergebnis der Titration. Bei einer Leitfähigkeit von 300 bis 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und einem pH-Wert zwischen 6 und 8 sind die Einflüsse klein, so dass dieser als optimaler Bereich bezeichnet werden kann. Dies gilt für Lösungen mit einwertigen Ionen, wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$ . Mehrwertige Ionen, wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$ , können Abweichungen von 100 % und mehr verursachen und sollten daher vermieden werden.

Die Probentemperatur hat bis 60 °C keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis.

Direkte und indirekte Polyelektrolyttitrationen ergeben gleiche Ergebnisse, wenn der Analyt frei von Feststoffen ist.

Die Messgeräte zeigten keinen Unterschied bei der Endpunktsbestimmung der Titrationen.

---

### Empfehlungen für die Polyelektrolyttitration

Empfehlungen zur Verbesserung der Messgenauigkeit und Zuverlässigkeit der Polyelektrolyttitration:

- Zur Probenaufbereitung sollte bevorzugt die Zentrifugation eingesetzt werden
  - Die Lagerung der Proben sollte in Glas- anstelle von PE-Behältern erfolgen
  - Die Lagerstabilität ist abhängig von der Art des Analyten: bei Prozesswässern 2 – 3 Tage, bei Modellwässern bis zu 35 Tage
  - Die Temperatur hat keinen Einfluss bis zu ca. 60 °C
  - Die Leitfähigkeit und der pH-Wert sollen eingestellt werden: optimal sind 1000 – 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und ein pH-Wert zwischen 6 – 8
  - Bei der Titration müssen die gleichen polymeren Titranden verwendet werden, da die Molmasse das Titrationsergebnis beeinflusst
  - Bei Verwendung verschiedener Messgeräte ist zu beachten, dass eine Messzelle mit engem Spalt die Messempfindlichkeit erhöht
  - Das Ergebnis beider Titrationsverfahren (Direkt- und Rücktitration) ist in partikelfreien Analyten identisch
-



### 5.3 Vereinfachung und Optimierung der Methode für die Ermittlung der wirksamen Faseroberflächenladung

#### Prinzip der Oberflächenladungsbestimmung

Mit der Polyelektrolyttitration werden primär gelöste bzw. kolloidal gelöste Verbindungen charakterisiert. Grundsätzlich können auch indirekt die Ladungsmengen von Papierinhaltsstoffen wie Faserstoffe oder Füllstoffe bestimmt werden. Gerätebedingt lassen sich Partikel größer 200 – 300 µm nicht direkt titrieren, da Fasern die oszillierende Bewegung des Messkolbens blockieren können. Um dies zu vermeiden, bedient man sich der indirekten Titration, bei der die Fasern zunächst mit einem Überschuss des kationischen Polyelektrolyten versetzt und nach Abtrennung der Fasern der nicht verbrauchte Anteil zurücktitriert wird (Abbildung 14).

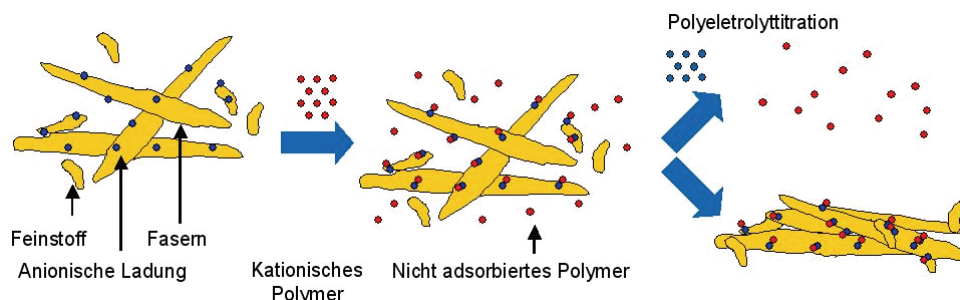


Abbildung 14: Prinzip der Oberflächenladungsbestimmung

#### Methoden zur Bestimmung der Oberflächenladung

In vorangegangenen Arbeiten [16] wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Oberflächenladung entwickelt, miteinander verglichen und bewertet. Prinzipiell stehen drei unterschiedliche Modelle zur Verfügung, die im Folgenden kurz dargestellt werden. Untersuchungen ergaben, dass die Ergebnisse der verschiedenen Methoden nur geringfügig voneinander abweichen und somit vergleichbar sind. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrem Arbeits- und Materialaufwand, ihrer Handhabung und der Messgenauigkeit.

#### Methode 1: Adsorptionsisotherme

Die Beschreibung des Adsorptionsvorganges erfolgt bei dieser Methode unter Verwendung der Langmuir-Isotherme. Sie kann dann verwendet werden, wenn die Polymere als Monoschicht angelagert werden, zwischen den adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkungen bestehen und die Wahrscheinlichkeit der Polymeradsorption nicht vom Belegungsgrad der benachbarten Adsorptionsplätze abhängt. Zur Erstellung der Isotherme wird bei der Polyelektrolytadsorption am Faserstoff die adsorbierte Polymermenge über der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentration aufgetragen (Abbildung 15).

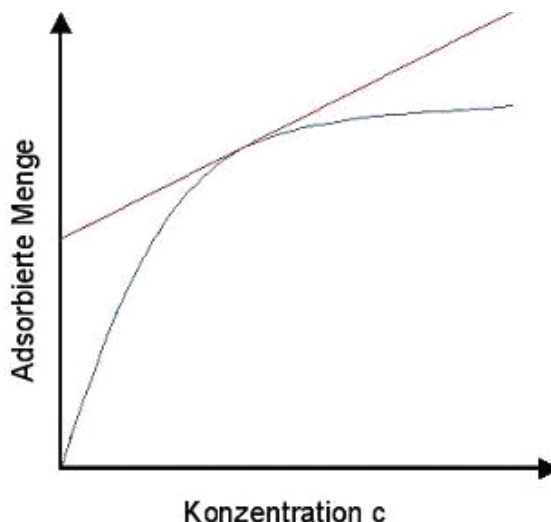


Abbildung 15: Adsorptionsisotherme (Langmuir-Isotherme)

Bei der Adsorption von Polymeren kommt es zunächst zur flächigen Adsorption der Additive an den Ladungszentren der Faseroberfläche, was einen starken Anstieg der Kurve hervorruft. Mit fortschreitender Adsorptionsdauer diffundieren die Additive in die Poren der Zellstofffasern ein, so dass der Belegungsgrad der Carboxylgruppen des Faserstoffes steigt. Die Polymerpenetration wird durch einen flachen Kurvenanstieg charakterisiert und ist sowohl von der Polymergröße und ihrer Ladungsdichte, sowie von den Ausmaßen der Faserstoffporen abhängig. Bei einem Belegungsgrad von eins sind alle zugänglichen Ladungszentren des Faserstoffes durch Polymerladungen besetzt, dieser Zustand wird aufgrund von sterischen Behinderungen jedoch nicht erreicht.

#### **Methode 2: Masse- Adsorptions- System**

Bei dieser Methode werden unterschiedliche Faserstoffmengen eingewogen und die adsorbierten Polymermengen über den Faserstoffmengen aufgetragen. Die ermittelten Oberflächenladungen hängen von der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentration ab, so dass dieser Einfluss mitberücksichtigt werden muss. Der Anstieg der Regressionsgeraden stellt das Verhältnis von adsorbierter Polymermenge und Faserstoffmasse dar und gibt die Oberflächenladung des Zellstoffes wieder.

Abbildung 16 zeigt die grafische Ermittlung der Oberflächenladung bei vier unterschiedlichen Faserstoffmengen. Die Menge an adsorbiertem Polymer wird über der Menge an zugegebenem Polymer aufgetragen. Legt man an die vier Adsorptionsisothermen jeweils im gleichen Punkt die Tangenten an, lassen sich die Oberflächenladungen an den Schnittpunkten der Tangenten mit der y-Achse ablesen. Teilt man die adsorbierte Menge an Polymer und die Menge an Faserstoff durch die Menge an nicht umgesetztem Polymer und trägt diese entsprechend übereinander auf, entsteht eine Gerade, deren Steigung die Oberflächenladung des Faserstoffes angibt.

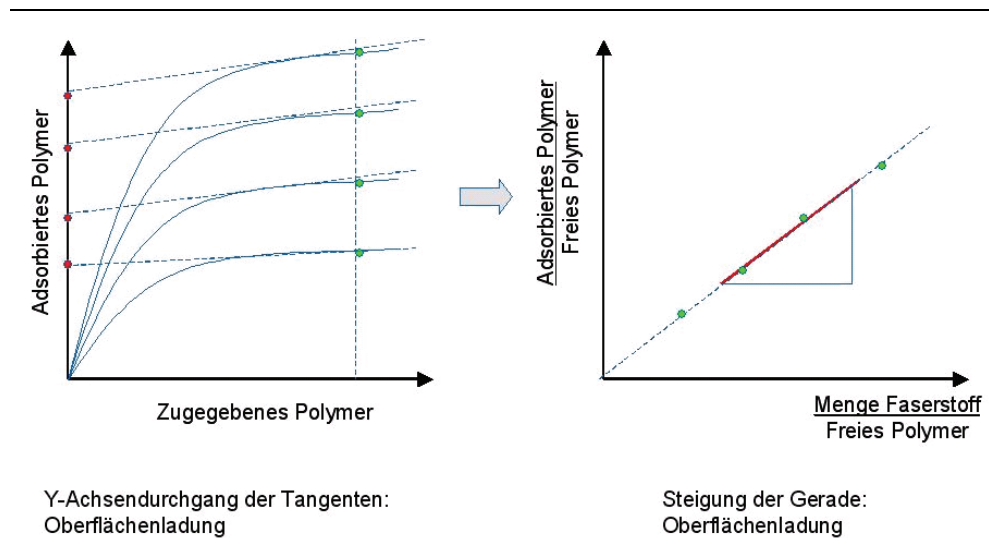


Abbildung 16: Bestimmung der Oberflächenladung bei vier unterschiedlichen Faserstoffmengen

### Methode 3: Direkte Zellstofftitration

Bei der Methode der direkten Faserstofftitration werden im Gegensatz zu der Masse-Adsorptions-Methode die Stoffdichten konstant gehalten. Die Ermittlung der Additivadsorptionsgeraden kann wegen der konstanten Stoffdichten mit verschiedenen PCD-Volumina geschehen. Durch die Punktwolke  $(x_i; y_i)$  wird eine Ausgleichsgerade  $y = a + bx$  gelegt, deren Konstante  $b$  die Adsorptionsrate symbolisiert. Die Differenz der Anstiege zwischen den Zellstoff- und der Blindprobe gibt die zellstoffspezifische Polymeradsorption wieder (Abbildung 17).

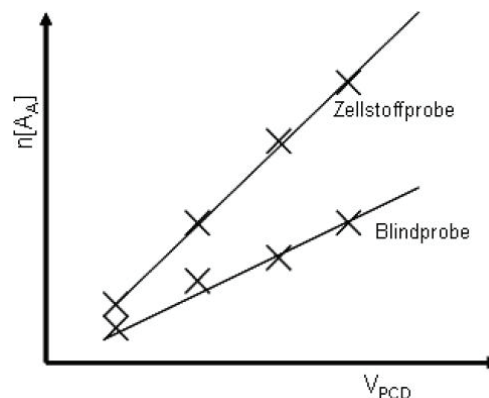


Abbildung 17: Adsorptionsgeraden im DT-System

### Optimierung der Methode 2

Der Methodenvergleich ergab, dass die Messgenauigkeit der zweiten Methode etwas besser als die der beiden anderen war, wobei der Arbeitsaufwand bei allen drei Methoden sehr hoch ist. Folgende Punkte wurden weiter optimiert, um die Messmethoden für Praxisuntersuchungen einsetzbar zu machen:

- Verkürzung des Zeitbedarfs
- Vereinfachung und Standardisierung der Probenvorbereitung
- Standardisierung des Suspensionsmediums (Elektrolyte: ohne, mit NaCl oder  $\text{NaHCO}_3$ )
- Auswahl und Standardisierung des Adsorptionspolymers (Poly-DADMAC, unterschiedliche Molmassen)

**Zeitbedarf**

In der ursprünglichen Form wurden bis zu 10 Punkte einer Adsorptionsisotherme aufgenommen, so dass pro Tag nur die Oberflächenladung einer Probe ermittelt werden konnte. In systematischen Versuchen wurde die Zahl der Punkte auf 2 bzw. 4 reduziert, ohne die Messgenauigkeit merklich zu reduzieren. Dadurch wurde die Charakterisierung von 2 bis 5 Proben pro Tag möglich, was ein weiterer Schritt hin zur Anwendung in die Praxis bedeutet.

**Proben-  
aufbereitung**

Die Papiersuspensionen wurden über ein feines Sieb (Mesh 230) auf einen Trockengehalt von 25 – 30 % entwässert. An den Papiermaschinen gesammelte Proben wurden kühl gelagert und dann entwässert. Eine Entwässerung und Lagerung waren führte zu fehlerhaften Analyseergebnisse.

**Suspensions-  
medium**

Der Einfluss von verschiedenen Salzlösungen als Suspendiermedium auf die Methode zur Bestimmung der Oberflächenladung wurde untersucht. Wie in Abbildung 18 dargestellt, ist die Oberflächenladung der Faserstoffe und Faserstoff-Mischungen in einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung besser differenzierbar als in einer  $\text{NaCl}$ -Lösung. Wie anfangs erwähnt, bewirkt die leicht alkalische  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, dass die Carboxylgruppen, die die anionische Ladung im Faserstoff darstellen, deprotoniert vorliegen.

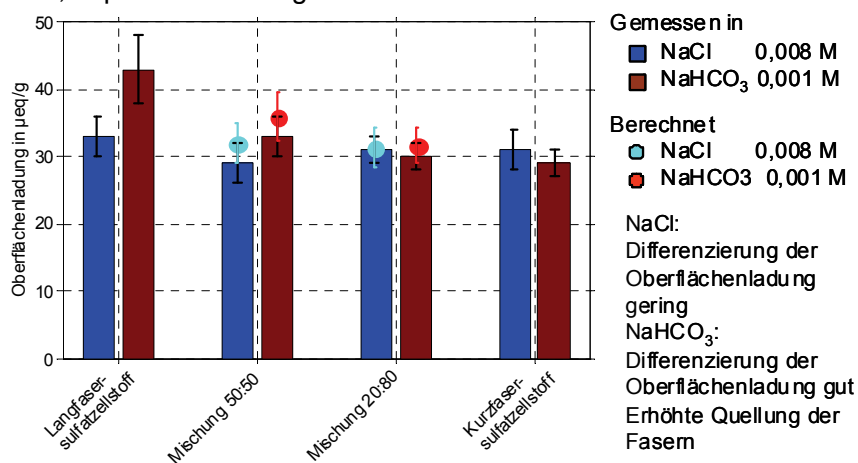


Abbildung 18: Einfluß des Suspensionsmediums auf die gemessene Oberflächenladung

**Adsorptions-  
polymer**

Als Adsorptionspolymer wird Poly-DADMAC verwendet, das durch seinen Aufbau eine definierte, wenig vom pH-Wert abhängige Ladung trägt. Wichtig für die Bestimmung der Oberflächenladung sind eine hohe Molmasse und eine enge Molmassenverteilung. Wie in Abbildung 19 dargestellt, ist der Grad der Ladungsneutralisation abhängig von der Molmasse [18, 19, 20]. Kleine Moleküle bzw. Polymere können in das Faserinnere eindringen und alle Carboxylgruppen erreichen. Polymere mit einer Molmasse über 100.000 g/mol können nur mit den Carboxylgruppen an der Faseroberfläche reagieren. Die Befunde konnten mit vier Poly-DADMAC-Typen mit folgenden Molmassen bestätigt werden:

- $M_w = 50.000 - 100.000$  g/mol
- $M_w = 100.000 - 200.000$  g/mol
- $M_w = 300.000 - 400.000$  g/mol
- $M_w = 500.000 - 600.000$  g/mol, sehr enge Verteilung

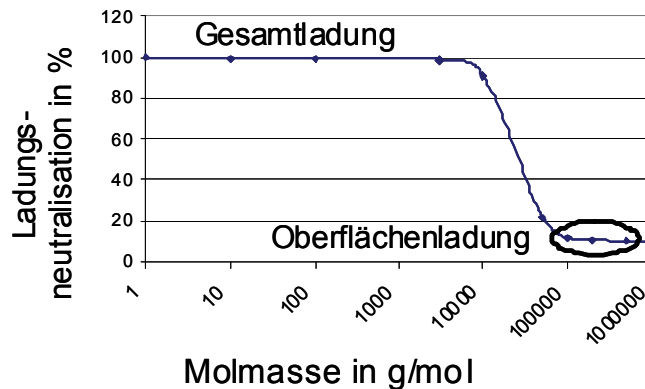


Abbildung 19: Einfluss der Molmasse auf die Oberflächenladungsbestimmung

**Zusammenfassung**

Durch die Forschungsarbeiten konnten die Arbeitsschritte bei der Durchführung der Adsorptionsmethode deutlich verkürzt werden. Die Adsorptionsmethode ist gut geeignet für Faserstoffe (Gesamtstoff, Faser- und Feinstofffraktion), trockene Füllstoffe (GCC, Kaolin, TiO<sub>2</sub>), Faserstoffmischungen und Faserstoff-Füllstoffmischungen. Sie ist anwendbar bei hoch dosierten kationischen Additiven.

Die Anwendung der Adsorptionsmethode ist problematisch bei Füllstoff-Formulierungen, bei denen Dispergiermittel miterfasst werden und eine höhere Oberflächenladung vortäuschen. Für Prozesse mit niedrig dosierten Additiven ist die Methode nur eingeschränkt einsetzbar.

**5.4 Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe und chemischen Additive**

**Faserstoffe**

Die Faserstoffe wurden folgendermaßen charakterisiert:

- Mahlgrad
- Gesamtladung
- Wasserrückhaltevermögen (WRV)
- McNett-Fraktionierung

Tabelle 3: Analyse der eingesetzten Faserstoff

| Faserstoff    | Mahlgrad [SR] | Gesamtladung [mmol/g] | WRVt [%] |
|---------------|---------------|-----------------------|----------|
| Langfaser 100 | 27            | 28,9                  | 201,0    |
| Langfaser 200 | 62            | 23,2                  | 243,2    |
| Kurzfaser 100 | 26            | 46,2                  | 181,6    |
| Kurzfaser 200 | 30            | 44,6                  | 197,3    |

**Füllstoffe**

Es wurden für den genutzten Füllstoff Titandioxid folgende Daten ermittelt (Produktdatenblatt):

|                          |  |
|--------------------------|--|
| TiO <sub>2</sub> -Gehalt | 88 %   |
| Andere Bestandteile      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Spezifische Dichte       | 0,5 kg/L   |

Das Zetapotential wurde mit dem Malvern Zetasizer Nano ZS bestimmt.

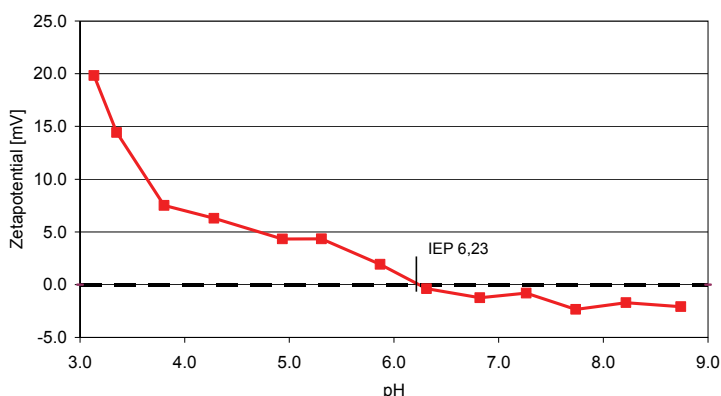


Abbildung 20: Zetapotential des TiO<sub>2</sub>

**Chemische Additive**

Die Additive wurden hinsichtlich des Trockengehalts, der Ladungsdichte und des AOX-Gehalts untersucht.

Tabelle 4: Analyse der eingesetzten Additive

| Additiv | Trockengehalt [%] | Ladungsdichte [meq/g] | AOX-Gehalt [g/l] |
|---------|-------------------|-----------------------|------------------|
| NFM 1   | 12,8              | 3,05                  | 1,3              |
| NFM 2   | 22,8              | 3,02                  | 1,2              |
| NFM 3   | 15,1              | 3,07                  | 1,0              |
| NFM 4   | 14,3              | 3,01                  | 0,92             |
| RM 1    | 100               | 1,40                  | n. bestimmt      |
| RM 2    | 100               | -4,56                 | n. bestimmt      |

**5.5 Additivbewertung im Labor**

**Adsorption von Additiven auf Zellstoff**

Neben der Optimierung der Methodik war die prinzipielle Frage zu klären, ob die Adsorption des Poly-DADMAC sowie der Nassfestmittel den Annahmen einer Langmuir-Adsorption folgt und ob mögliche Verdrängungs- bzw. Austauschreaktionen zwischen auf der Faser adsorbiertem Nassfestmittel und dem für die Bestimmung der Oberflächenladung zugegebenen Poly-DADMAC auftreten.

In der Abbildung 21 ist das Adsorptionsverhalten von Poly-DADMAC und eines Nassfestmittels (NFM) auf einen Langfasersulfatzellstoff dargestellt.

Die bestimmte Oberflächenladung lag mit dem Poly-DADMAC bei 43 µeq/g und mit dem Nassfestmittel bei 39 µeq/g. Die Unterschiede sind auf die Molekulargewichte der beiden Polymere zurückzuführen. Das höhermolekulare Nassfestmittel kann weniger tief in die Faserstruktur eindringen. Bei beiden Messungen erkennt man, dass das Zetapotential des behandelten Faserstoffs oberhalb der Neutralisation der Oberflächenladung nicht weiter ansteigt. Daraus folgt, dass kein weiteres kationisches Polymer auf der Faseroberfläche adsorbiert wird.

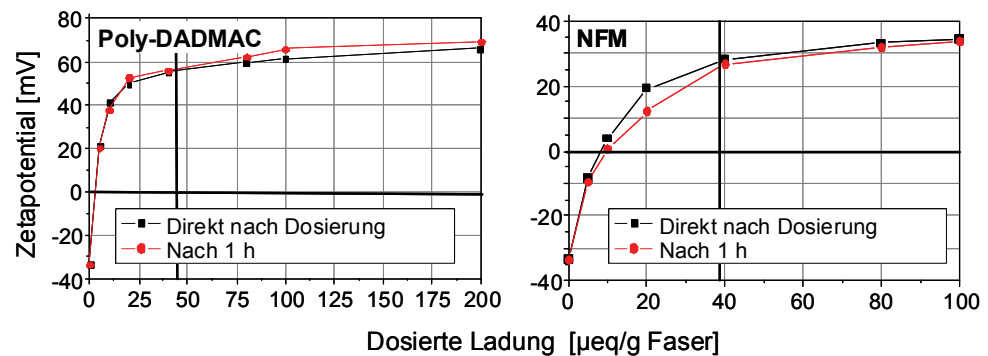


Abbildung 21: Vergleich des Adsorptionsverhalten von Poly-DADMAC (links) und eines Nassfestmittels (rechts)

### Ladungs- bilanzierung im Labor

In Vorversuchen im idealen Laborsystem wurde die Ladungsbilanzierung getestet. Als Modell wurde eine Dekorpapierherstellung imitiert (Abbildung 22). Zunächst wurde eine konstante Menge des Nassfestmittels mit Wasser verdünnt und unter Rühren zu der Faserstoffrezeptur gegeben. Nach 20 Minuten wurden Titandioxid und Säure zugegeben. Nach einer weiteren Minute wurde eine variable Menge des Nassfestmittels zudosiert und Suspension im DFR04 entwässert. Die Oberflächenladung sowie das Zetapotential des Papierstoffs wurden bestimmt.

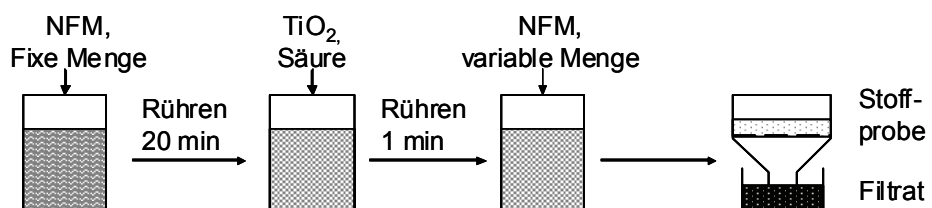


Abbildung 22: Ladungsbilanzierung im Labor

### Ladungsbilanz und Korrelation zwischen Zeta- potential und Oberflächen- ladung

In Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Ladungsbilanzierung zusammengestellt. Unter Laborbedingungen könnte das dosierte Nassfestmittel komplett auf die Faser- und Füllstoffe aufziehen, sodass die gemessene mit der berechneten Oberflächenladung übereinstimmt. Darüber hinaus kann eine gewisse Korrelation zwischen der Oberflächenladung und dem Zetapotential modellhaft darstellen. Bei einem frischen Stoff sind alle anionischen Gruppen frei und ein hohes, negatives Zetapotential wird gemessen. Dosierte man ein kationisches Additiv bis zu einem Zetapotential der Suspension von Null, liegen in der diffusen Doppelschicht äquivalente Mengen von positive und negative Ladungsträger vor. Dies bedeutet aber nicht zwingend, dass die Hälfte der zugänglichen Oberflächenladung neutralisiert ist. Bei positivem Zetapotential wird eine Mehrheit der Oberflächenladungszentren neutralisiert sein.



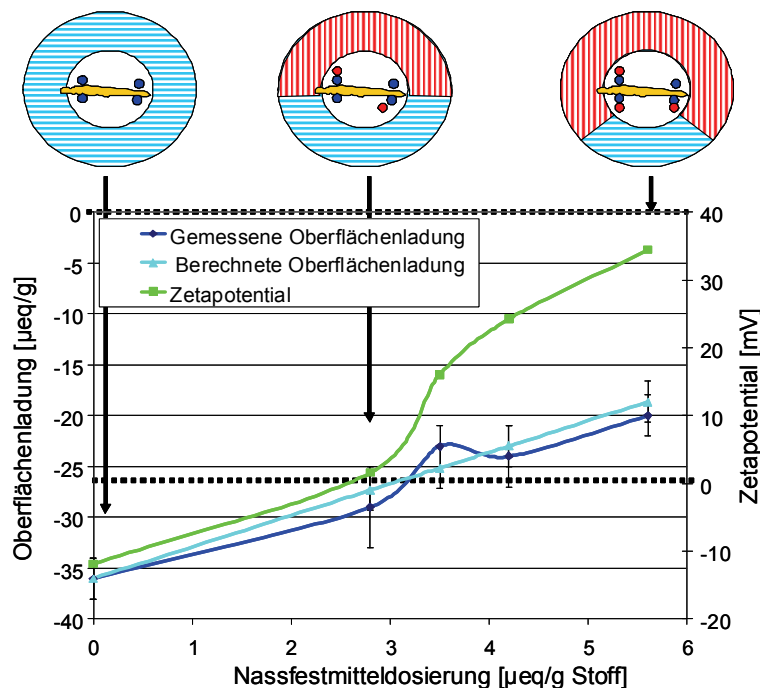


Abbildung 23: Ladungsbilanzierung und Korrelation zum Zetapotential

### Retention und Zetapotential

In Abbildung 24 sind die Verläufe der Füllstoff- und der Gesamtretention sowie des gemessenen Zetapotentials in Abhängigkeit von der zudosierten Nassfestmittelmengung dargestellt.

Die Gesamtretention beinhaltet die Retention aller Feststoffe (in diesem Fall Faserstoff, Füllstoff und Feinstoffe), die Füllstoffretention macht hingegen lediglich Aussagen über die Retention der Füll- und Feinstoffe.

Die Füllstoffretention liegt erwartungsgemäß deutlich unter der Gesamtretention, woran erkennbar ist, dass die Füllstoffe durch das Sieb deutlich schlechter zurückgehalten werden als die Faserstoffe. Sowohl die Füllstoffretention als auch die Gesamtretention steigen bei Erhöhung der Nassfestmitteldosierung bis zum Erreichen eines Maximums erwartungsgemäß an und fallen dann wieder leicht ab. Ursache für diesen Effekt ist die vergleichbare chemische Struktur und damit ähnliche Wirkung von Retentionsmitteln und Nassfestmitteln. Nassfestmittel erhöhen also nicht nur die Nassfestigkeit, sondern führen außerdem zu einem Anstieg der Retention.

Bei der Zugabe von kationischen Nassfestmitteln ziehen diese auf die Fasern auf, wodurch ein Teil der auf der Faseroberfläche vorhandenen negativen Ladungen neutralisiert wird. Dies führt zu einem Anstieg des Zetapotentials, was in der Abbildung 24 deutlich erkennbar ist. Ab einer bestimmten Menge an zudosiertem Nassfestmittel kommt es zu einer Verlagerung des negativen Zetapotentials in den positiven Bereich. Vorangegangene Untersuchungen ergaben, dass die Retention bei einem Zetapotential von ca. 0 mV am höchsten ist. Bei den Messergebnissen steigt die Retention bei einem Zetapotential von 0 mV an, erreicht ihr Maximum aber erst bei einem Wert von ca. +20 mV.

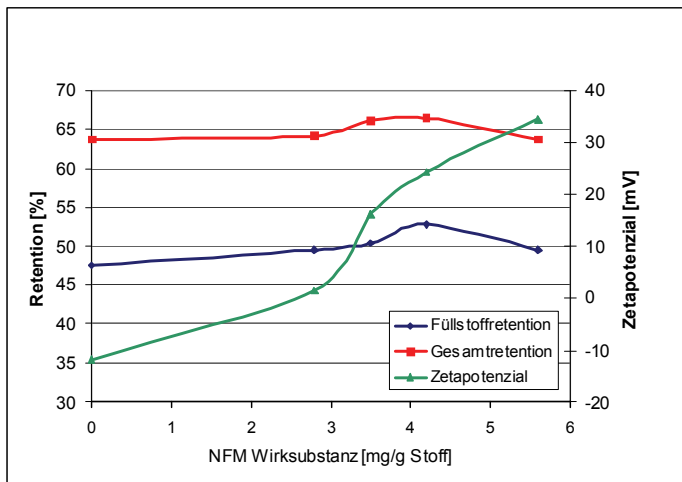


Abbildung 24: Retention und Zetapotenzial

### 5.6 Untersuchungen an der Versuchspapiermaschine

#### Aufbau

Abbildung 25 und Abbildung 26 geben den Aufbau der Versuchspapiermaschine der Forschungsstelle mit Dosierstellen und Mischtechnik schematisch wieder:

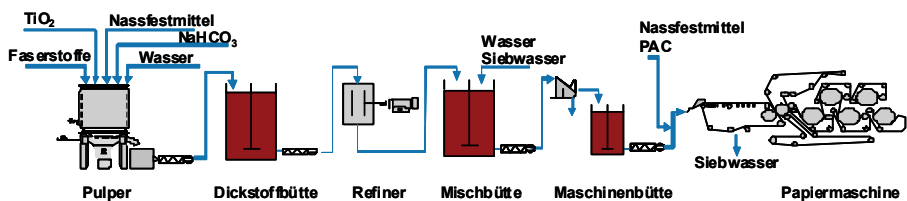


Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Versuchspapiermaschine: Übersicht

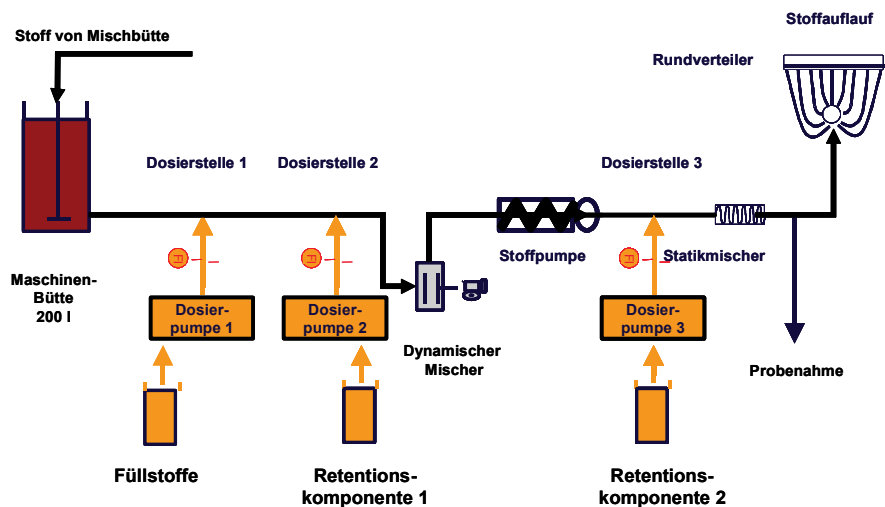


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Versuchspapiermaschine: Dosierstellen und der Mischtechnik

**Probenahme-stelle** Während der Versuche an der Technikumsanlage wurde die folgenden Stellen hinsichtlich der Wet-End-Parameter und der Oberflächenladung beprobt:

- Dickstoffbütte (nur einmal in der Versuchsserie)
- Mischbütte bzw. Maschinenbütte
- Stoffauflauf (Abbildung 26)
- Siebwasser

**Versuchsreihen** Zwei Versuchsreihen wurden an der Pilotanlage durchgeführt. In der ersten Serie wurden die Dosierorte der Additive und Füllstoffe variiert. In der zweiten Serie wurde der Wasser-Stoff-Kreislauf der Versuchspapiermaschine nahezu komplett geschlossen und die kationischen Additive konstant dosiert.

**Charakterisierung der Rohstoffe** Für die Versuche wurden Papierrezepturen vergleichbar zu der untersuchten Papierfabrik B verwendet. In Tabelle 5 und Tabelle 6 sind die relevanten Daten der Rohstoffe und Additive zusammengestellt.

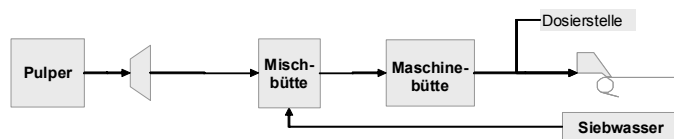
Tabelle 5: Oberflächenladung und isoelektrische Punkte der Rohstoffe

| Rohstoffe                                | Oberflächenladung [ $\mu\text{eq/g}$ ] | Isoelektrischer Punkt |
|--|--|-----------------------|
| Zellstoff, ungemahlen                    | $24 \pm 2$                             |                       |
| TiO <sub>2</sub> (neutral dispergiert)   | $28 \pm 3$                             | 6,23                  |
| TiO <sub>2</sub> (alkalisch dispergiert) | $36 \pm 4$                             |                       |

Tabelle 6: Trockengehalt und Ladungsdichte der Additive

| Additiv              | Trockengehalt [%] | Ladungsdichte [ $\text{meq/g Wirksubstanz}$ ] |
|----------------------|-------------------|---|
| Nassfestmittel       | 20,6              | 3,59  |
| Polyaluminiumchlorid | 62,8              | 5,06  |

**Versuchsprogramm 1** In der ersten Untersuchung wurden 4 Dosiervariationen durchgeführt:



| Serie | Dosierung von ... in ... |             |                |
|-------|--------------------------|-------------|----------------|
| A, B  | Nassfestmittel           |             | Nassfestmittel |
|       | Füllstoff 1 + 2          |             | pH-Wert-Regler |
| C     | Nassfestmittel           | Füllstoff 2 | Nassfestmittel |
|       | Füllstoff 1              |             | pH-Wert-Regler |
| D     | Nassfestmittel           |             | Nassfestmittel |
|       | Füllstoff 1              |             | pH-Wert-Regler |
|       |                          |             | Füllstoff 2    |

**Prozessdaten der Versuchspapiermaschine:  
1. Untersuchung**

An den Probenahmestellen Mischbütte, Stoffauflauf und Siebwasser wurden die Wet-End-Parameter und die Oberflächenladung der Faserstoffsuspensionen bestimmt. In Abbildung 27 ist die Oberflächenladung und in Abbildung 28 das Zetapotential dargestellt. Der kationische Bedarf lag an allen Probenahmestellen zwischen 0 und 40 µeq/l.

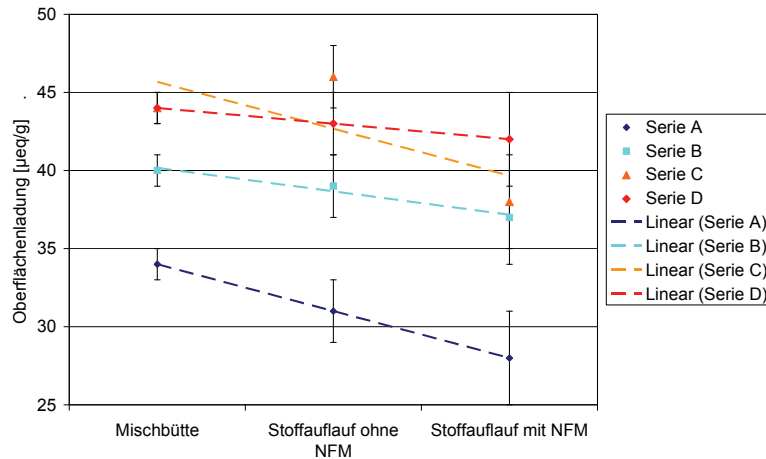


Abbildung 27: Oberflächenladung der Versuchsserien A – D

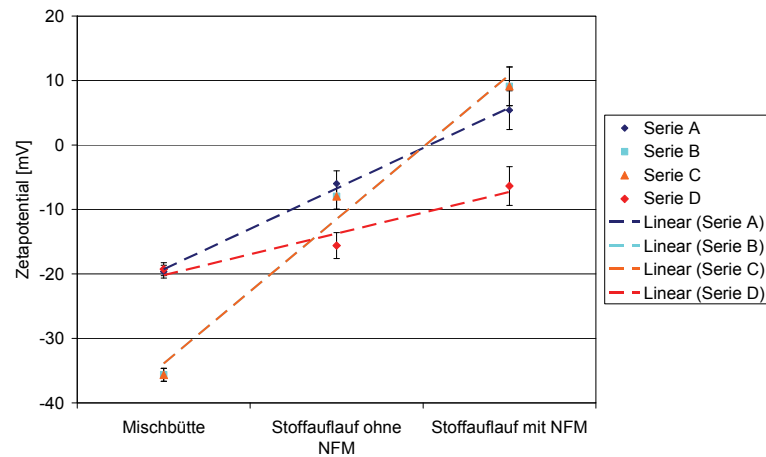


Abbildung 28: Zetapotentiale der Versuchsserien A – D

**Korrelation zwischen Oberflächenladung und Zetapotential**

In Abbildung 29 ist die Korrelation zwischen Oberflächenladung und Zetapotential dargestellt.

In den Serien A, B und D ist eine starke Korrelation zwischen beiden Messgrößen zu erkennen ( $r^2 = 0,89 - 0,98$ ). Werden die Messergebnisse aller Serien gemeinsam korreliert, liegt die Korrelation bei  $r^2 = 0,2$ . Eine Korrelation ist hier auch nicht zulässig, da sich die Leitfähigkeiten der Papiersuspensionen zum einen unterschieden und als pH-Regler entweder Schwefelsäure oder verschiedene Aluminiumverbindungen eingesetzt wurden.

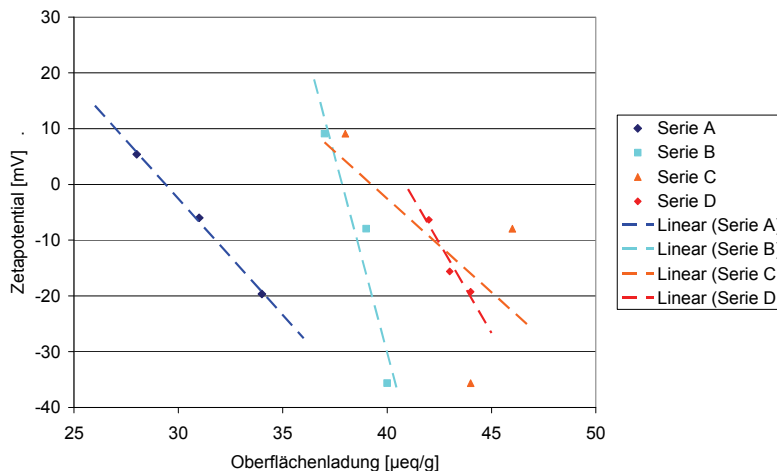


Abbildung 29: Korrelation zwischen Oberflächenladung und Zetapotential

**Versuchsprogramm 2**

In der zweiten Untersuchung wurde der Wasser-Stoff-Kreislauf der Versuchspapiermaschine nahezu komplett geschlossen. Ziel war neben der Ladungsbilanzierung zu ermitteln, in welchen Zeitraum sich im System bei konstanter Additivdosierung eine Sättigung einstellt. Der Versuch dauerte insgesamt 180 min, wobei nach 90 min der Versuch unterbrochen wurde. Bei der Wiederaufnahme des Versuches musste Frischwasser ergänzt werden.

**Prozessdaten der Versuchspapiermaschine: 2. Untersuchung**

Wie in der ersten Untersuchung wurden an den Probenahmestellen die Wet-End-Parameter und die Oberflächenladung der Faserstoffsuspensionen bestimmt. In Abbildung 30 ist das Zetapotential und in Abbildung 31 der kationische Bedarf dargestellt.

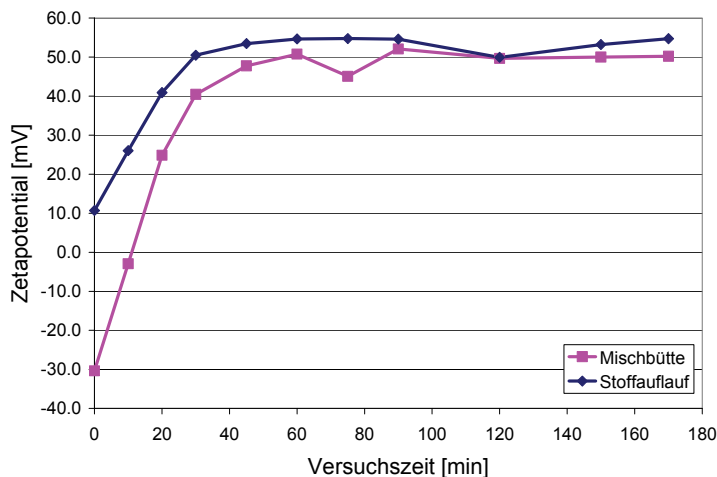


Abbildung 30: Zetapotentiale während des Sättigungsversuchs

Nach ca. 30 min ist der Kreislauf mit kationischen Additiven gesättigt. Der Faserstoff wird umgeladen und kann die Additive nicht mehr adsorbieren. Da aber kontinuierlich Additive zudosiert werden, liegen sie frei in Suspension vor und können als „anionischer Bedarf“ gemessen werden.

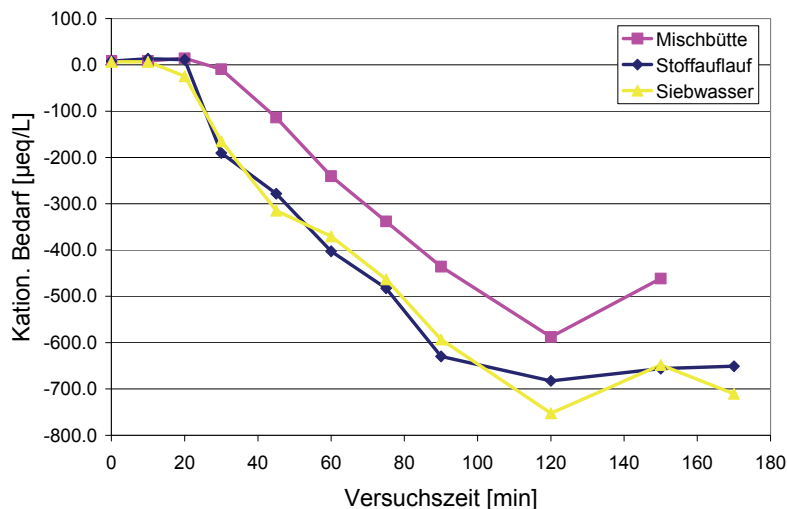


Abbildung 31: Kationischer Bedarf während des Sättigungsversuchs

**Verlauf der Oberflächenladung**

Die zur Verfügung stehende Oberflächenladung wurde mit zunehmender Sättigung mit kationischen Additiven neutralisiert (Abbildung 32).

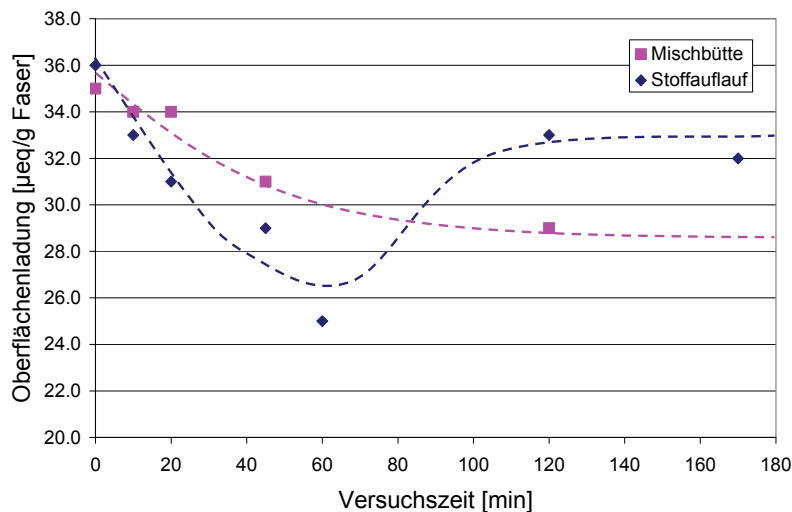


Abbildung 32: Verlauf der Oberflächenladung während des Sättigungsversuchs

**Korrelation zwischen Oberflächenladung und Zetapotential**

In Abbildung 33 ist die Korrelation zwischen Oberflächenladung und Zetapotential dargestellt.

Die Korrelation zwischen beiden Messgrößen liegt für die Mischbütte bei  $r^2 = 0,66$  und für den Stoffauflauf bei  $r^2 = 0,45$ .

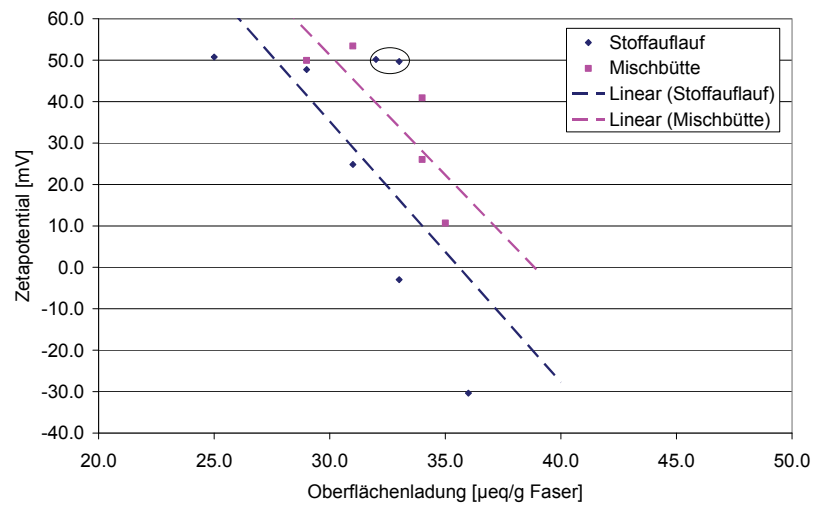


Abbildung 33: Korrelation zwischen Oberflächenladung und Zetapotential

### Fazit der Untersuchungen an der Versuchspapiermaschine

Insgesamt konnten bei den Untersuchungen an der Versuchspapiermaschine zwischen Mischbütte und Stoffauflauf deutliche Einflüsse auf das Zetapotential und auf die Faseroberflächenladung nachgewiesen werden. Dabei konnten sowohl die Einflüsse der Mahlung als auch der Zugabe der Nassfestmittel und der Füllstoffe verfolgt und quantifiziert werden.

Die Mahlung führte zu einer deutlichen Steigerung der negativen Faseroberflächenladung. Bei der Zugabe des kationischen Nassfestmittels konnte eine signifikante Verminderung des negativen Faser-Zetapotentials und der Oberflächenladung beobachtet werden. Dabei wurde auch eine starke Korrelation zwischen Zetapotential und Oberflächenladung gefunden.

In einem weiteren Versuch konnte erwartungsgemäß eine Sättigung der Faseroberfläche mit kationischem Nassfestmittel nachgewiesen werden, die in der Praxis der Papierherstellung zu einer starken Verminderung der Wirksamkeit des Nassverfestigers führen kann.

Damit wurde gezeigt, dass die Versuchspapiermaschine durchaus geeignet ist, die Einflüsse der Mahlung und Additivdosierung nachzustellen und damit einen wichtigen Beitrag zur Planung von Optimierungsarbeiten beim Einsatz von Nassfestmitteln in der Praxis zu leisten.

## 5.7 Erstellung von Ladungsbilanzen

### Prinzipielle Vorgehensweise

Anhand der Abbildung 34 soll die Standard-Vorgehensweise zur Erstellung einer Ladungsbilanz in einzelnen Schritten dargestellt werden. Diese Vorgehensweise wurde für die Erstellung der Ladungsbilanzen an den verschiedenen Papiermaschinen eingesetzt.



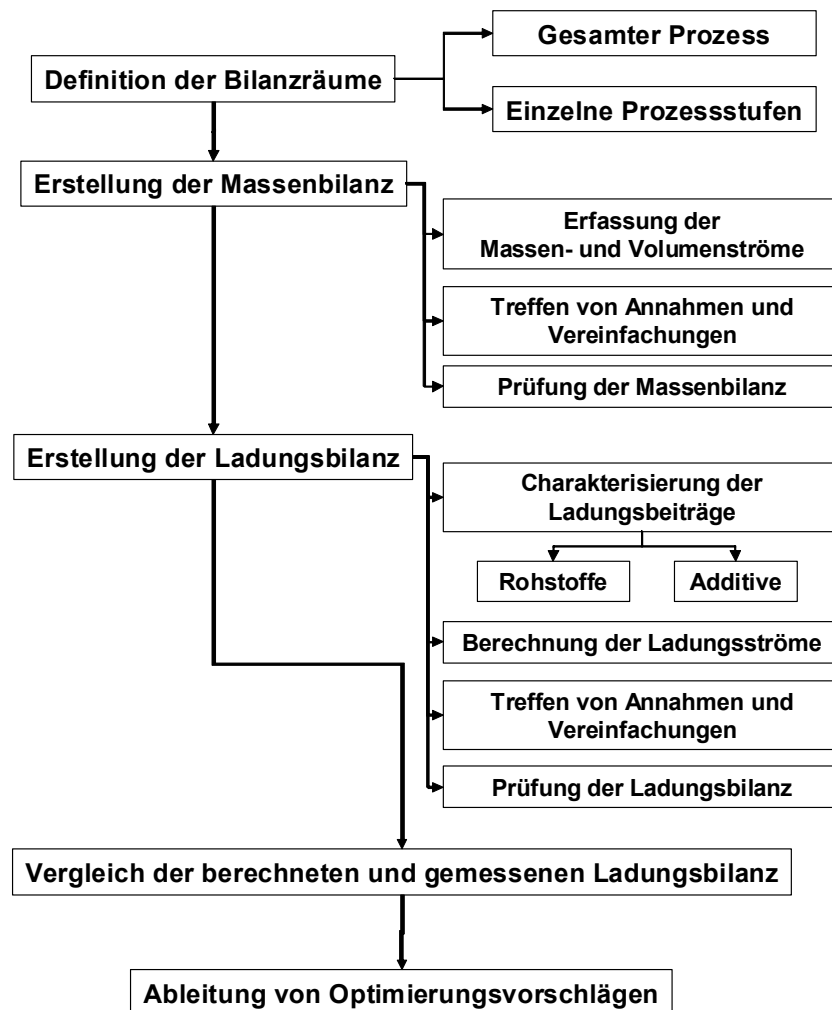


Abbildung 34: Vorgehensweise zur Erstellung einer Ladungsbilanz

**Definition der Bilanzräume**

Zentraler Bestandteil jeder Bilanzierung ist die exakte Definition des Bilanzraums. Er ist abhängig davon, welche Fragestellung mit der Bilanzierung beantwortet werden soll. Der Aufwand für die Bilanzierung wird durch die Größe des Bilanzraums, die Anzahl der Ein- und Ausgänge sowie der Detailierungsgrad im Bilanzraum bestimmt.

**Erstellung der Massebilanz**

Für die Erstellung der Massebilanz sind die Massen- bzw. Volumenströme zu erfassen. Insbesondere in Papierfabriken ohne leistungsfähiges Prozessleitsystem kann eine detaillierte Aufnahme sehr aufwändig werden. Dieser Aufwand kann durch geeignete Annahmen und Vereinfachungen minimiert werden.

So wurde für die Bilanzierung der Papierfabriken B und C ausgehend von der Produktionsmenge an fertigem Papier auf den Rohstoffeinsatz zurückgerechnet. Des Weiteren wurden einige Prozessschaltungen vereinfacht, z. B. Verluste von Rohstoffen an unterschiedlichen Stellen zu einem Ausgang gebündelt oder Ströme, die intern zirkulieren, nicht berücksichtigt.

---

**Erstellung der Ladungsbilanz** Neben der geschlossenen Massebilanz stellen die Ladungsbeiträge der eingesetzten Rohstoffe und Additive den zweiten Bestandteil der Ladungsbilanz dar. Durch Verknüpfung der Massenströme mit den jeweiligen Ladungsbeiträgen lässt sich der Ladungsstrom berechnen. Bei Mahlaggregaten und Additivdosierstellen ist ein besonderes Augenmerk auf die Charakterisierung der Ladungsbeiträge zu legen.

---

**Vergleich und Optimierung** Vergleicht man die berechnete mit der gemessenen Ladungsbilanz, können Wirkungsweisen von Prozessstufen auf den an Feststoff gebundenen Ladungshaushalt oder Störungen der Wirkung von Additiven aufgezeigt werden.

---

## 5.8 Untersuchungen in Papierfabriken

**Einführung** In drei Papierfabriken wurden Betriebsuntersuchungen durchgeführt:

- Papierfabrik A (PM A): Bilanzraum „Mischbütte“
- Papierfabrik B (PM B): Herstellung hoch nassfester Dekorpapiere
- Papierfabrik C (PM C): Herstellung hoch nassfester Spezialpapiere

---

**Papierfabrik A** PM A stellt auf einer Langsiebpapiermaschine aus Zellstoffen und Eigenausschuss hochwertige Offsetdruck- und Spezialpapiere her.

---

**Papierfabrik B** PM B produziert hochgefülltes, weißes Dekorpapier. Als Rohstoffe werden Zellstoff und Titandioxid, als Additive Nassfestmittel auf Basis von Epichlorhydrinharzen eingesetzt.

---

**Papierfabrik C** PM C stellt auf einer Langpapiermaschine hochwertige nassfeste Spezialpapiere aus Zellstoff her.

---

**Prozess und Additiveinsatz** Im ersten Schritt der Betriebsuntersuchungen wurden vorhandene Daten wie Prozessschemata und Produktionsprotokolle gesichtet und grundlegende Betriebsabläufe erfragt (Sortenprogramm, Stillstandsphasen etc.). Die im Wet-End eingesetzten Additive wurden durch Einsatzzweck, Vorverdünnung und Verdünnungsanlagen, Dosiermengen und Dosiertechnologie und Einsatzort charakterisiert. Auf dieser Grundlage wurden den Additivhaushalt beschreibende Fließbilder erstellt.

---

**Probenahme** Auf der Grundlage der Fließbilder wurden Probenahmestellen festgelegt und Probenahmepläne erarbeitet. Probenahmen und Messungen erfolgten über mehrere Tage. Bei eng aneinander liegenden Dosierstellen der Additive war eine getrennte Beprobung direkt vor und nach jeder einzelnen Additivdosierung nicht in jedem Fall möglich.

---

**Prozessdaten** Folgende grundlegende Daten der untersuchten Produktionen wurden erfasst:

- produzierte Papiersorten,
- eingesetzte Rohstoffe und Additive,
- Bruttoproduktionsrate, flächenbezogene Massen, Arbeitsbreiten,
- Qualitätsdaten der Papiermuster,
- Stoffdichten entlang der Prozessstufen
- Suspensionsparameter: Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, kationischer Bedarf und Zetapotential
- Gesamt- und Füllstoffretention,
- verfügbare Online-Daten und analytische Messwerte.

### 5.8.1 Untersuchungen in Papierfabrik A

**Einleitung** Für einen ersten Praxistest der Ladungsbilanzierungsmethode wurde eine Feinpapiermaschine ausgewählt, die in einem unbelasteten Prozesskreislauf aus Zellstoff und gemischtem Eigenausschuss Spezialpapier herstellt. Für die Ladungsbilanzierung wurde die Mischbütte der Anlage gewählt.

**Produktion** Während der Untersuchung wurde ein geleimtes Spezialpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 70 g/m<sup>2</sup> aus Langfaser- und Kurzfasern Zellstoff produziert. Als Füllstoff kam Kaolin zum Einsatz.

**Fließschema und Prozessdaten** In Abbildung 35 ist ein vereinfachtes Prozessschema der Anlage inklusive der Additivdosierstellen und der Probenahmestellen dargestellt.

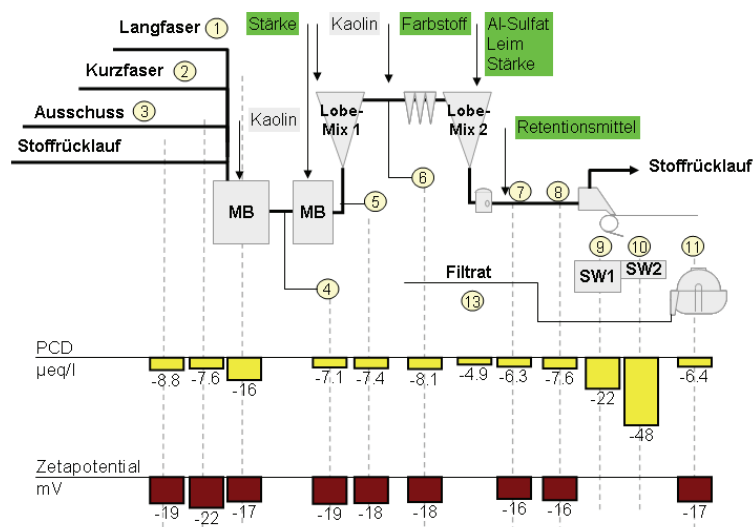


Abbildung 35: Fließschema und Prozessdaten der PM A

Aus den Daten kann abgeleitet werden, dass es sich um ein sehr sauberes System handelt und dass die Faserstoffe durch den Additiveinsatz nicht überladen werden.

**Massen- und Ladungsbilanz**

Als Bilanzraum wurde die Mischbütte gewählt, da an diesem Punkt – mit Ausnahme des Rücklaufs aus dem Stoffauflauf – den einzelnen Stoffströmen keine Additive zugesetzt wurden. Es wurden von allen Zuströmen der Massenstrom und die Oberflächenladung bestimmt. Aus allen Zuströmen ließ sich für den Stoff in der Mischbütte eine Oberflächenladung von 48 µeq/g errechnen. Der gemessene Wert in der Mischbütte lag bei 44 µeq/g. Eine Abweichung von 9 % liegt im Rahmen der methodischen Messgenauigkeit.

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse der Bilanzierung zusammengestellt.

**Untersuchung der Faserstoffströme ohne Berücksichtigung der Additive**

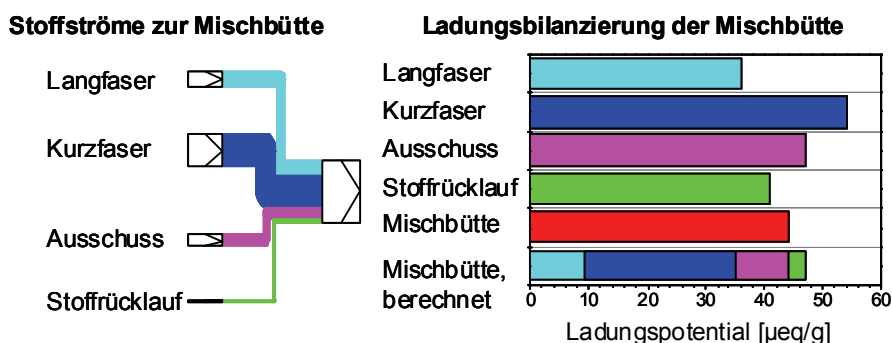


Abbildung 36: Massen- und Ladungsbilanz der Mischbütte der PM A

**5.8.2 Untersuchungen in Papierfabrik B**

**Einleitung**

Für einen zwischen Versuchspapiermaschine und Produktionsmaschine wurde die Ladungsbilanzierungsmethode auf den gesamten Prozess einer Dekorpapiermaschine angewendet. Das Hauptaugenmerk lag bei dieser Untersuchung auf der Bilanzierung der kationischen Additive, dem Nassfestmittel und der Aluminiumverbindung.

**Produktion**

Während der beiden Untersuchungen wurde weißes Dekorpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 88 und 140 g/m<sup>2</sup> und einem Titandioxidgehalt von 40 % produziert. Als Faserstoff kam Kurzfaserstoff zum Einsatz.

**Probenahmestellen und Bilanzräume**

An den Probenahmestellen 1 – 7 wurden die Wet-End-Parameter und die Oberflächenladung der Faserstoffsuspensionen bestimmt. Als Bilanzräume wurden die Dosierorte der Additive, die Mischbütte und die Stelle vor den Cleanern bestimmt (Abbildung 37).

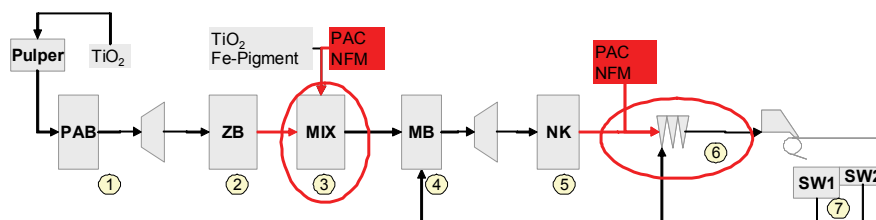


Abbildung 37: Probenahmestellen und Bilanzräume

**Prozessdaten:  
Zetapotential und  
kationischer  
Bedarf**

Die Abbildung 38 zeigt die Ergebnisse der Prozessuntersuchung an verschiedenen Stellen der Papiermaschine für die Parameter Zetapotential und kationischer Bedarf.

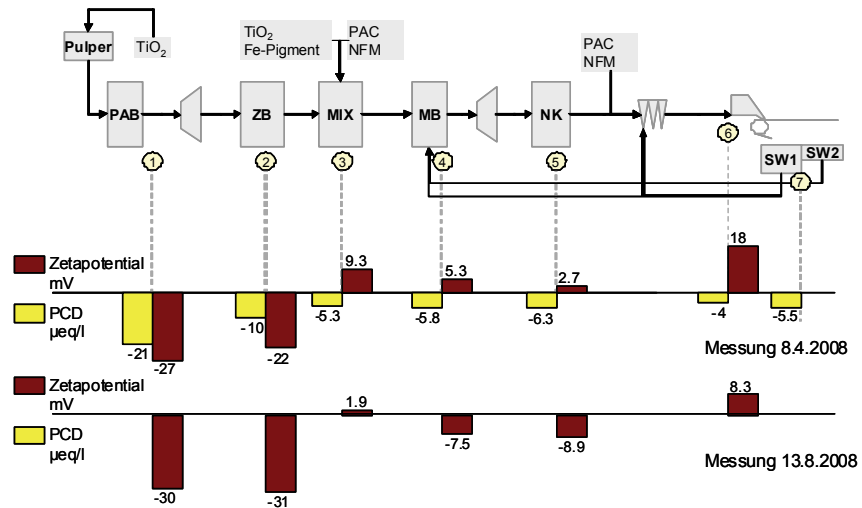


Abbildung 38: Prozessuntersuchung: Zetapotential und kationischer Bedarf

**Entwicklung der  
Oberflächenla-  
dung entlang der  
Prozessstufen**

In Abbildung 39 ist die Entwicklung der Oberflächenladung entlang der verschiedenen Prozessstufen dargestellt.

Die Entwicklung der Oberflächenladung verlief bei beiden Probenahmen vergleichbar, wobei die Oberflächenladungen während der zweiten Probenahme an den Probenahmestellen 3 und 5 sehr hoch waren.

Der Anstieg der Oberflächenladung von 1 zu 2 ist durch die Mahlung verursacht, da die Faser fibrilliert werden. Es wird mehr Oberflächen erzeugt und innenliegende Ladung freigelegt. Von 2 nach 3 ziehen kationische Nassfestmittel und PAC auf die Faser auf und reduzieren die Oberflächenladung.

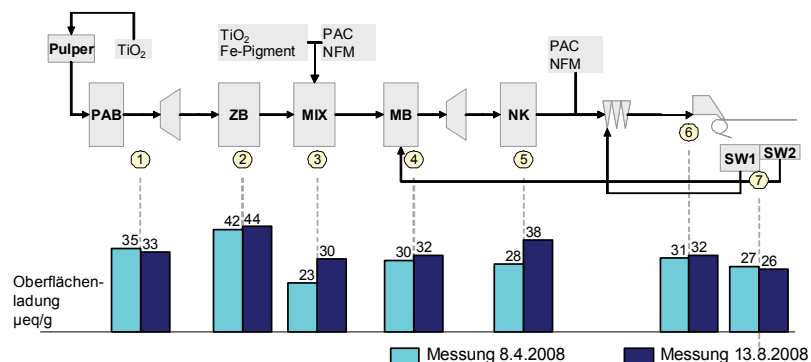


Abbildung 39: Entwicklung der Oberflächenladung entlang der Prozessstufen

**Optimierung der  
Oberflächenla-  
dungsmessung:  
Probenaufberei-  
tung und Stabili-  
tät der Proben**

Bei der ersten Untersuchung wiesen die Ergebnisse der Oberflächenladungsmessung ungewöhnliche Schwankungen auf. In der zweiten Untersuchung wurde die Oberflächenladungsmessung an eingedickten und nicht eingedickten Proben nach unterschiedlich langer Lagerdauer vor der Messung durchgeführt, um mögliche Lagerungseffekte aufzudecken (Abbildung 40).

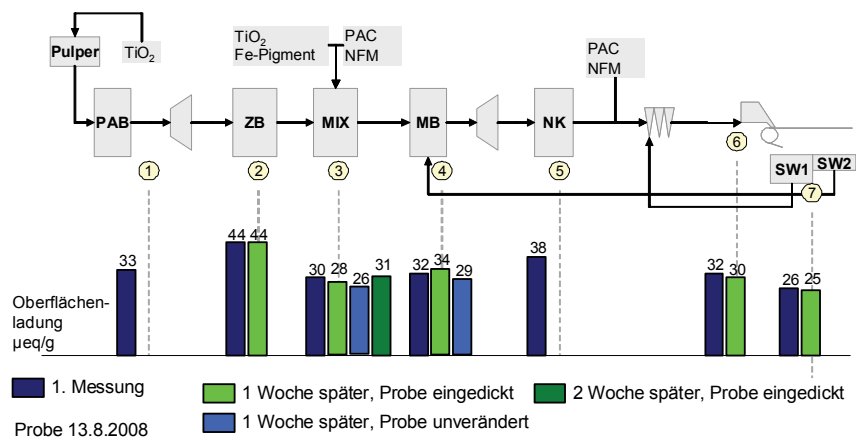


Abbildung 40: Optimierung der Oberflächenladungsmessung: Probenaufbereitung und Stabilität der Proben

Insgesamt soll die Bestimmung der Oberflächenladung zeitnah durchgeführt werden. Eine Entwässerung der Proben gewährt eine erhöhte Lagerstabilität.

**Basis für die Ladungsbilanzierung**

Für die Ladungsbilanzierung sind folgenden Punkte zu ermitteln:

- Charakteristik der Rohstoffe und Additive
- Massenströme der in den Bilanzraum führenden Ein- und Ausgangsgänge
- Oberflächenladung der Ein- und Ausgangsströme

**Charakterisierung der Rohstoffe**

In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die relevanten Daten der Rohstoffe und Additive zusammengestellt.

Tabelle 7: Oberflächenladung und isoelektrische Punkte der Rohstoffe

| Rohstoffe                                | Oberflächenladung [µeq/g] | Isoelektrischer Punkt |
|--|---------------------------|-----------------------|
| Zellstoff, ungemahlen                    | 24 ± 2                    |                       |
| TiO <sub>2</sub> (neutral dispergiert)   | 28 ± 3                    | 6,23                  |
| TiO <sub>2</sub> (alkalisch dispergiert) | 36 ± 4                    |                       |

Tabelle 8: Trockengehalt und Ladungsdichte der Additive

| Additiv              | Trockengehalt [%] | Ladungsdichte [meq/g Wirksubstanz] |
|----------------------|-------------------|------------------------------------|
| Nassfestmittel       | 20,6              | 3,59                               |
| Polyaluminiumchlorid | 62,8              | 5,06                               |

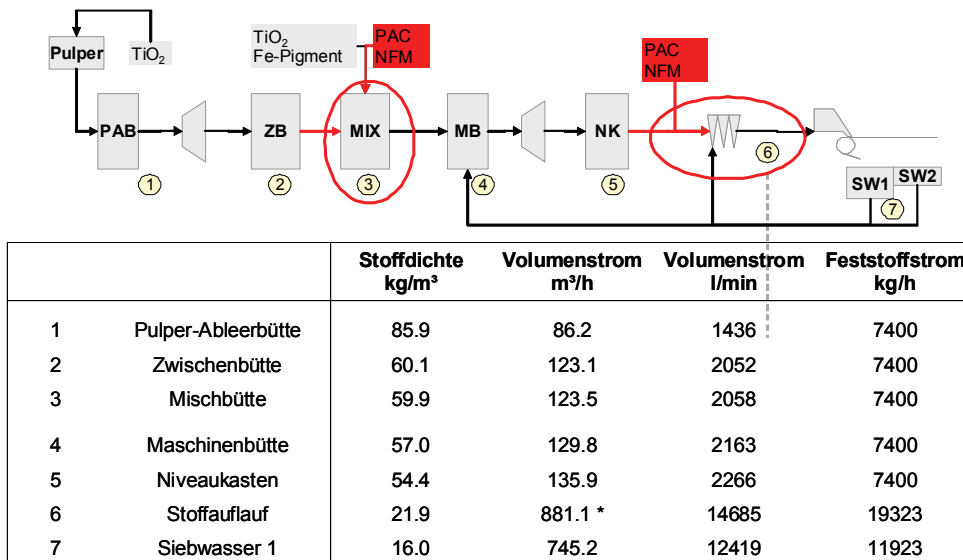
**Erstellung der Massenbilanz**

Für die Berechnungen der Massenbilanzen wurden folgende Annahmen bzw. Vereinfachungen durchgeführt:

- eine konstante Produktionsmenge von 7400 kg/h
- Verluste durch Sortierstufen sowie Siebwasserüberlauf werden nicht berücksichtigt

- Die Volumenströme werden aus der Stoffdichte berechnet
- Additive werden wie Wasser behandelt

In Abbildung 41 sind die Volumen- und Feststoffströme zusammengestellt.



\* Volumenstrom des Stoffauflauf berechnet mittels Mischungskreuz

Abbildung 41: Volumen- und Feststoffströme

**Sankey-Darstellung der Volumenströme**

Basierend auf der Produktionsmenge und den Stoffdichten wurden die Massenströme bilanziert. Abbildung 42 zeigt die berechneten Volumenströme in Form eines Sankey-Diagrammes.

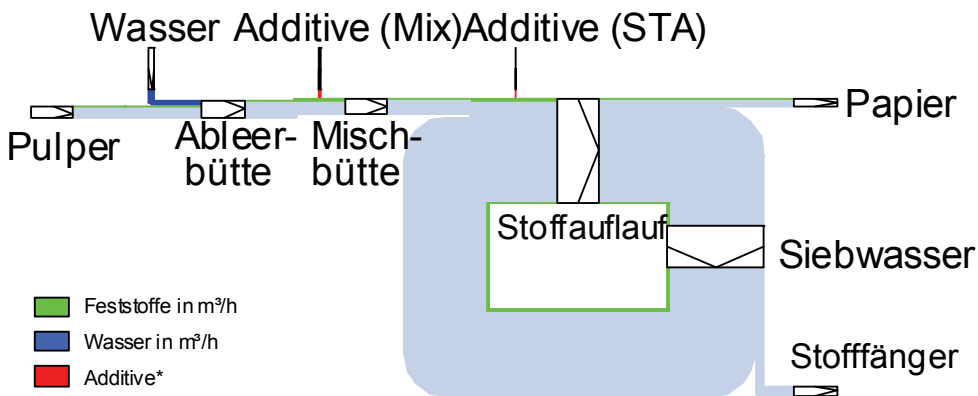


Abbildung 42: Sankey-Darstellung der Volumenströme

**Erstellung der Ladungsbilanzen**

Die Basis für die Berechnung der Ladungsbilanz waren die Massebilanz, die Oberflächenladung der einzelnen Ströme sowie die Dosiermengen und Ladungsdichte der Additive.

Für die Berechnungen der Ladungsbilanzen wurden folgende Annahmen bzw. Vereinfachungen durchgeführt:

- Die Oberflächenladung des Stoffes ändert sich nicht durch pH-Änderungen
- Die Oberflächenladung des Papiers ist gleich dem Stoff am Stoffauflauf
- Die Oberflächenladung im Siebwasser ist konstant bei stabiler Produktion
- Andere Prozessadditive werden nicht berücksichtigt

**Gesamtladungsbilanz der PM B**

Abbildung 43 zeigt die Gesamtladungsbilanz der ersten Untersuchung.

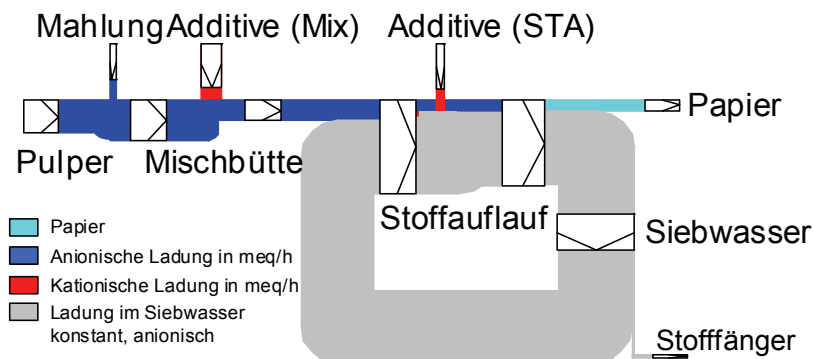


Abbildung 43: Sankey-Darstellung der Ladungsströme

Wie im Labor beobachtet, erhöht die Mahlung die spezifische Oberfläche der Fasern und legt gleichzeitig anionische Ladung frei, die als Oberflächenladung detektiert wird. Die zugegebenen kationischen Additive neutralisieren erwartungsgemäß die anionische Oberflächenladung.

**Fehlerbetrachtung zur Massen- und Ladungsbilanz**

Die Genauigkeit der Ergebnisse der Massen- und Ladungsbilanzierung kann durch mehrere Fehlerquellen in unterschiedlichem Ausmaß beeinträchtigt werden:

Bei der Massenbilanzierung wurde eine konstante Produktionsmenge angenommen. Außerdem wurde die Stoffdichte zur Berechnung der Massenströme herangezogen. Abweichungen bei beiden Parametern können die Ergebnisse deutlich beeinflussen. Durch Vereinfachungen des Bilanzmodells (Verluste in Sortierern und Cleanern wurden nicht berücksichtigt) werden die Ergebnisse dagegen nur wenig beeinträchtigt.

Die Ergebnisse der Ladungsbilanzierung können prinzipiell dadurch signifikant beeinflusst worden sein, dass die Wirkung des Flockungsmittels aus der Mikroflotationsanlage und die Auswirkungen des pH-Werts nicht berücksichtigt wurden.

**Korrelation zwischen Oberflächenladung und Prozessparametern**

In Abbildung 44 ist die Korrelation zwischen Oberflächenladung und Prozessparametern, Zetapotential und kationischer Bedarf, dargestellt. Zwischen Oberflächenladung und Zetapotential ist eine schwache Korrelation ( $r^2 = 0,51$ ) für das Stoffsystem feststellbar. Zwischen Oberflächenladung und kationischen Bedarf ist keine Korrelation ( $r^2 = 0,05$ ) feststellbar



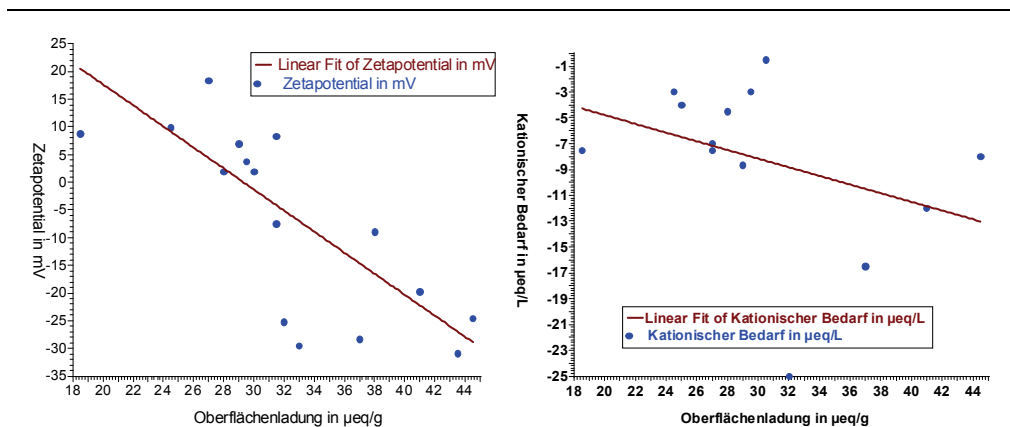


Abbildung 44: Korrelation zwischen Oberflächenladung und Prozessparametern

**Fazit**

Bei den Prozessuntersuchungen war die Produktion stabil. Bei beiden Probenahmerunden wurden vergleichbare Messergebnisse gefunden. Die Messmethode für die Oberflächenladung wurde an Praxisstoff erfolgreich überprüft. Die Probenvorbereitung konnte verbessert werden. Die Probenbearbeitung ist zeitkritisch. Die Proben sollten entwässert und max. 1 Woche gelagert werden. Zwischen Oberflächenladung und Zetapotentzial wurde eine schwache Korrelation festgestellt. Die Korrelation wird insbesondere durch unterschiedliche Leitfähigkeiten verschlechtert.

**5.8.3 Untersuchungen in Papierfabrik C**

**Einleitung**

Für weitere Validierungsarbeiten der Ladungsbilanzierungsmethode wurde der gesamte Prozess eines hochnassfesten Spezialpapiers angewendet. Der Fokus dieser Untersuchung lag auf der Bilanzierung des kationischen Nassfestmittels.

**Produktion**

Während der beiden Untersuchungen wurde Spezialpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 70 g/m<sup>2</sup> aus Zellstoff und einem Aschegehalt von 15 % produziert.

**Probenahmestellen und Bilanzräume**

Wie bei Papierfabrik B wurde der Herstellungsprozess analysiert und ein Probenahmeplan erstellt. An den Probenahmestellen wurden die Wet-End-Parameter und die Oberflächenladung der Faserstoffsuspensionen bestimmt. Die Bilanzräume Mischbütte und Stoffauflauf wurden genauer untersucht (Abbildung 45).

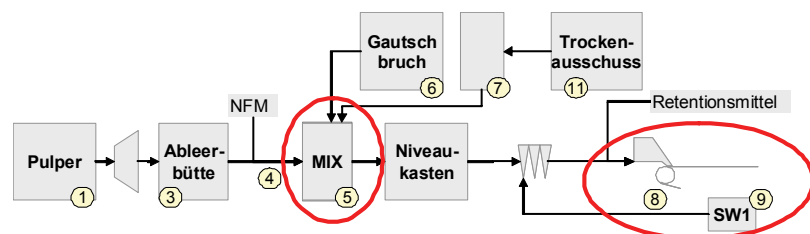


Abbildung 45: Probenahmestellen und Bilanzräume

**Entwicklung der Oberflächenladung entlang der Prozessstufen**

In Abbildung 46 ist die Entwicklung der Oberflächenladung entlang der verschiedenen Prozessstufen dargestellt.

Der Anstieg der Oberflächenladung durch die Mahlung (1 nach 3 und 11 nach 7) konnte wiederum beobachtet werden. Von 3 nach 4 zieht kationisches Nassfestmittel auf die Faser auf und reduziert die Oberflächenladung.

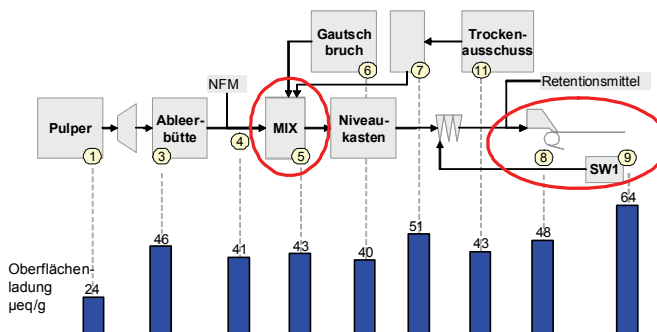


Abbildung 46: Entwicklung der Oberflächenladung entlang der Prozessstufen

**Erstellung der Massenbilanz**

Für die Berechnungen der Massenbilanzen wurden folgende Annahmen bzw. Vereinfachungen durchgeführt:

- eine konstante Produktionsmenge von 6900 kg/h
- alle Verluste werden an den Sortierstufen zusammengefasst
- Siebwasser-1-Überlauf wird nicht berücksichtigt
- In Abbildung 47 sind die Feststoffströme in Form eines Sankey-Diagramms zusammengestellt.

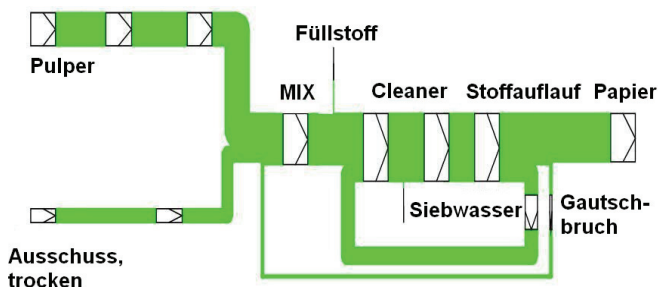


Abbildung 47: Feststoffströme

**Gesamtladungsbilanz der PM C**

Abbildung 43 zeigt die Gesamtladungsbilanz des Prozesses.

Mahlung und Dispergierung erhöhen die Oberflächenladung. Bei der Bilanzierung wurde deutlich, dass das Nassfestmittel am Dosierort nicht komplett auszieht sondern erst in der Mischbütte an den Papierstoff adsorbiert.

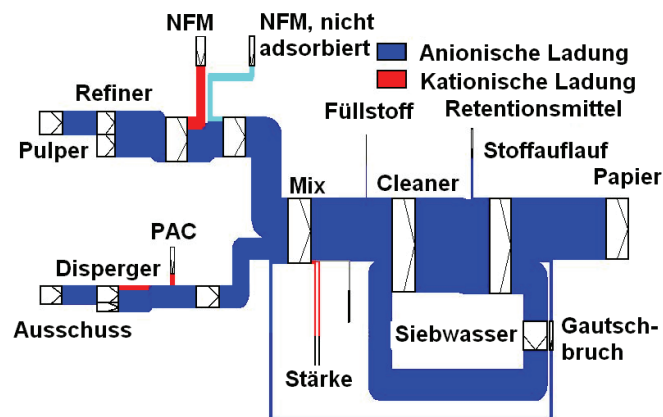


Abbildung 48: Sankey-Darstellung der Ladungsströme

**Fazit**

Die Oberflächenladungsmessmethode wurde an Praxisstoff erfolgreich validiert und die verbesserte Probenvorbereitung hat sich bewährt. Mit der Methode konnten erste Schritte für einen effektiveren Einsatz von Nassfestmittel gemacht werden.

**5.9 Vergleich mit den Technikumsversuchen****Vergleich von Zetapotential und Oberflächenladung an ausgewählten Messstellen**

Da es sich bei der Versuchspapiermaschine um eine offene Anlage ohne Kreislaufschließung handelt, ist eine vollständige Vergleichbarkeit der Stoffströme mit einer Betriebsmaschine mit geschlossenen Wasserkreisläufen prinzipiell nicht möglich. Die einzelnen signifikanten Prozessschritte und ihre Einflüsse auf den Ladungshaushalt sind allerdings vergleichbar, wie die der Mahlung und der Dosierung des Nassfestmittels. Daher wurden die Einflüsse von Mahlung und Nassfestmitteldosierung auf Zetapotential und Oberflächenladung bei der Versuchspapiermaschine und Papierfabrik B miteinander verglichen.

Die Mahlung führte bei beiden Anlagen zu einer Zunahme der negativen Oberflächenladung (um 10 – 20  $\mu\text{eq/g}$  bei den einzelnen Versuchen an der Versuchspapiermaschine und um ca. 10  $\mu\text{eq/g}$  bei der Papiermaschine B).

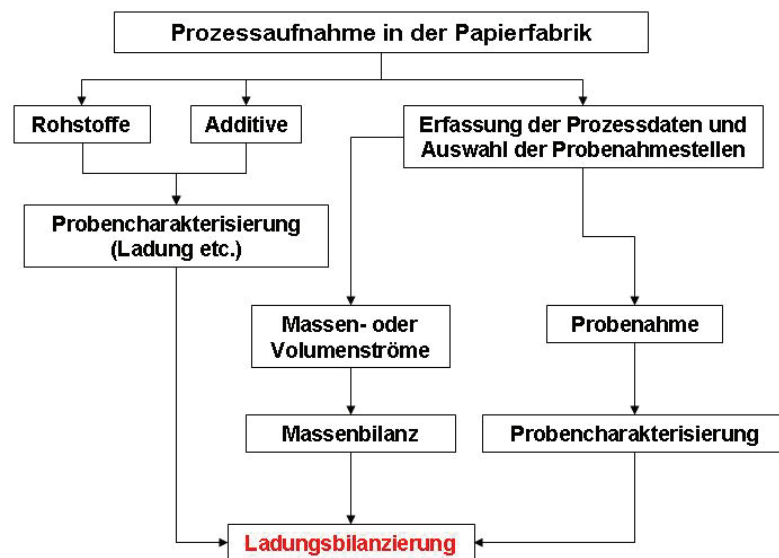
Sowohl bei der Versuchspapiermaschine als auch bei der Papiermaschine B war die Umladung des Faserstoffs durch das kationische Nassfestmittel deutlich erkennbar (Anstieg des Zetapotentials und Abnahme der Oberflächenladung). Die Zunahme des Zetapotentials um ca. 15 mV und die Abnahme der Oberflächenladung um ca. 5  $\mu\text{eq/g}$  lag bei beiden Maschinen dabei in einem vergleichbaren Bereich. Von der Größenordnung der Veränderungen des Zetapotentials und der Oberflächenladung sind die beiden Papiermaschinen daher durchaus vergleichbar.

**5.10 Erarbeitung einer systematischen Vorgehensweise****Übersicht über die notwendigen Einzelschritte**

Anhand der Forschungsergebnisse wurde eine systematische Methode zur Ladungsbilanzierung erarbeitet. Sie basiert auf einer strukturierten Vorgehensweise. Bei den einzelnen Schritten sind jeweils wichtige Randbedingungen zu

beachten. In der folgenden Abbildung sind die wichtigsten Einzelschritte dargestellt. Die detaillierten Einzelarbeitsschritte müssen dem jeweiligen Einzelfall angepasst werden.

Als erster Schritt der Arbeiten wird eine Prozessaufnahme durchgeführt. Sie dient zunächst zur Ermittlung der relevanten Prozessdaten und Randbedingungen des Wet Ends der Anlage, wie die detaillierten Wasser- und Stoffströme und die einzelnen Aggregate. Außerdem werden die eingesetzten Rohstoffe (Faser- und Füllstoffe) und Additive sowie ihre Dosierorte und -mengen erfasst. Aus den Prozessdaten wird nach Möglichkeit ein Fließschema des Stoff-Wasser-Systems der Papiermaschine erstellt. Anhand des Fließdiagramms der Anlage werden auch die Bilanzräume definiert und die geeigneten Probenahmestellen festgelegt. Die Prozessaufnahme stellt die Basis für alle weiteren Einzelarbeiten und Auswertungen dar. Sie sollte anhand von Checklisten erfolgen, um die möglichst vollständige Erstellung der Datenbasis zu ermöglichen.



#### Prozessdaten der Papiermaschine

Folgende Basisdaten werden erfasst:

- Produzierte Papiersorten,
- Eingesetzte Roh- und Halbstoffe,
- Stoffdichten,
- Volumenströme,
- Maschineneinstellungen,
- Bruttoproduktionsrate,
- Flächenbezogene Massen,
- Arbeitsbreiten,
- Verfügbare Online-Daten und analytische Messwerte.

#### Additiveinsatz und -dosierung

Der Additiveinsatz wird ebenfalls erfasst. Relevant sind Additivtyp, Einsatzzweck, Vorverdünnung, Dosiermengen, Dosiertechnologie und Dosierort. Diese Daten fließen in die Erstellung des Fließschemas der Papiermaschine ein.

---

**Charakterisierung der Rohstoffe und Additive**

Die bei der Produktion eingesetzten Rohstoffe und Additive werden hinsichtlich ihrer relevanten Eigenschaften charakterisiert. Besonders wichtig ist die Ermittlung der Ladungsbeiträge der einzelnen Stoffe (Ladungsdichte der chemischen Additive und Oberflächenladung der Faser- und Füllstoffe).

---

**Probenahme und Probenlagerung**

Aus dem Fließdiagramm der Papiermaschine werden die relevanten Probenahmestellen ermittelt. Bei diesen handelt es sich vor allem um die Orte vor und nach den Dosierstellen chemischer Additive, vor und nach Verdünnungsanlagen und vor und nach Prozessstufen mit hoher Schereinwirkung bzw. Mahlaggregaten.

Bei der Probenahme und -lagerung müssen die Randbedingungen beachtet werden, die im Rahmen der Forschungsarbeiten als entscheidend für die Messgenauigkeit ermittelt wurden:

- Lagerung in Glas- statt in Kunststoffgefäßen
- Kühlung der Proben
- Einhaltung der maximalen Lagerdauer.

Insgesamt soll die Bestimmung der Oberflächenladung zeitnah durchgeführt werden (Lagerdauer maximal eine Woche). Eine Entwässerung der Proben gewährt eine erhöhte Lagerstabilität.

---

**Probencharakterisierung**

Bei der Untersuchung der Rohstoffe, Additive und der an der Papiermaschine entnommenen Proben muss die Einhaltung der im Rahmen der Forschungsarbeiten ermittelten Randbedingungen beachtet werden.

Die Adsorptionsmethode eignet sich gut für folgende Stoffe:

- Faserstoffe (Gesamtstoff, Langfaser- und Feinstofffraktion),
- Trockene Füllstoffe (GCC, TiO<sub>2</sub>, Kaolin),
- Faserstoffmischungen,
- Faserstoff-Füllstoffmischungen.

Folgende Punkte sollten bei der Probenvorbereitung und der Durchführung der Messung beachtet werden:

- Zentrifugieren der Probe
- Nur gleiche Titranden verwenden
- Einstellen der Leitfähigkeit auf 1000-3000 µS/cm
- Einstellung des pH-Werts auf 6 – 8
- Die Temperatur hat bis 60 °C keinen Einfluss

Untersuchungen ergaben, dass die direkte Titration und die Rücktitration in partikelfreien Systemen vergleichbar sind. Bei richtiger Einstellung liefern die dynamische und die konstante Titrationsführung ebenfalls vergleichbare Ergebnisse. Bei geeigneter Einstellung des Regelbereiches am Titrator kann eine Zeitersparnis von 30 – 70 % pro Titration erreicht werden.

Bei der Zetapotenzialmessung ist darauf zu achten, dass eine gute Homogenisierung der Suspension stattfindet und die Stoffdichte zwischen 0,5 und 3 %

---

liegt. Die Leitfähigkeit sollte auf 1000 – 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eingestellt werden und der pH-Wert im Bereich von 6 – 8 liegen. Bis zu einer Temperatur von 50 °C ist mit keinem Temperatureinfluss zu rechnen. Erfolgt eine Zetapotenzialmessung an Faserstoffsuspensionen unter vorheriger Zugabe von Additiven, ist die Zeit zwischen der Dosierung der Additive und der Messung des Zetapotenzials möglichst klein zu halten.

### Erstellung der Massenbilanz

Basierend auf der Produktionsmenge, den Stoffdichten und den Volumenströmen wird anhand des Fließdiagramms der Papiermaschine eine Massenbilanz erstellt.

Für die Berechnungen der Massenbilanzen werden folgende Annahmen bzw. Vereinfachungen getroffen:

- Zugrundelegung einer konstanten Produktionsmenge
- Verluste durch Sortierstufen sowie Siebwasserüberlauf werden nicht berücksichtigt
- Die Volumenströme werden aus der Stoffdichte berechnet
- Additive werden wie Wasser behandelt

Die Massenbilanz wird durch ein Sankey-Diagramm dargestellt.

### Fließbild-Profil

Die Ergebnisse der Charakterisierung der in der Papiermaschine genommenen Proben werden den einzelnen Prozessschritten zugeordnet. Dieses Fließbild erlaubt die Beurteilung der Entwicklung des jeweiligen Parameters im Profil (siehe Abbildung 49).

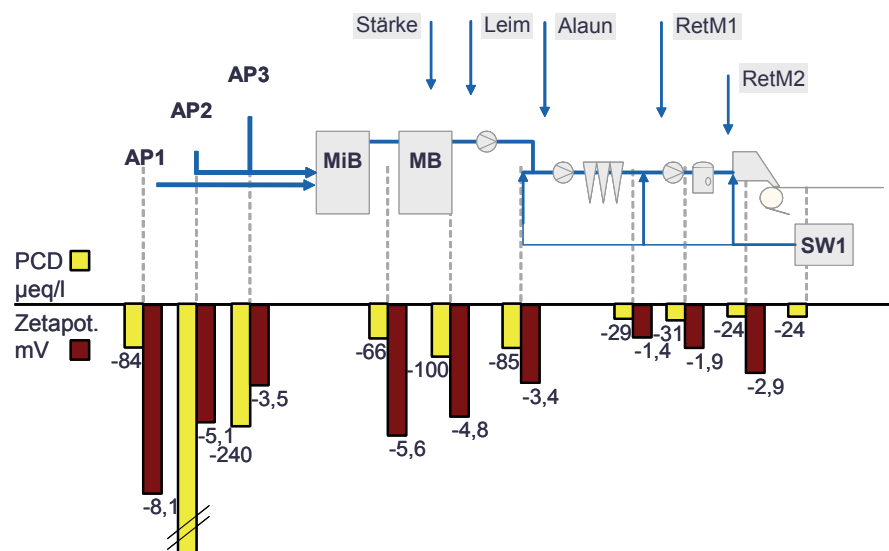


Abbildung 49: Beispiel für die Darstellung der Ladungsparameter im Profil

### Erstellung der Ladungsbilanz

Die Basis für die Berechnung der Ladungsbilanz sind die Massebilanz, die Oberflächenladung der einzelnen Ströme sowie die Dosiermengen und Ladungsdichte der Additive.

Für die Berechnungen der Ladungsbilanzen werden folgende Annahmen bzw. Vereinfachungen getroffen:

- 
- Die Oberflächenladung des Stoffes ändert sich nicht durch pH-Änderungen
  - Die Oberflächenladung des Papiers ist gleich dem Stoff am Stoffauflauf
  - Die Oberflächenladung im Siebwasser ist konstant bei stabiler Produktion
  - Andere Prozessadditive werden nicht berücksichtigt.

Die Ladungsbilanz wird ebenfalls durch ein Sankey-Diagramm dargestellt.

Abschließend werden die berechnete und die gemessene Ladungsbilanz gegenübergestellt, um Wirkungsweisen von Prozessstufen auf den an Feststoff gebundenen Ladungshaushalt oder Störungen der Wirkung von Additiven aufzuzeigen.

---

## 6 Schlussfolgerungen

### Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war die Erstellung von Ladungsbilanzen im Wet End von Papiermaschinen, um damit eine bessere Beherrschung des Wet Ends und eine Erhöhung der Effizienz von Nassfestmitteln zu erreichen.

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden die einschlägigen Ladungsmessmethoden eingehend überprüft, hinsichtlich ihrer Anwendungsbereiche validiert und vereinheitlicht. Mögliche Störeffekte sowohl bei der Probenvorbereitung als auch der eigentlichen Messung wurden so weit wie möglich eliminiert. Dadurch wurden die Messgenauigkeit erhöht und die Zuverlässigkeit verbessert. Die Durchführung der aufwändigen Labormethode zur Erfassung der Faserflächenladung konnte stark vereinfacht und beschleunigt werden, ohne dabei die Aussagefähigkeit zu beeinträchtigen.

Durch systematische Messungen im Labor und an der Versuchspapiermaschine wurden die in der Praxis gemessenen Ladungsparameter den Oberflächenladungen der eingesetzten Faserstoffe zugeordnet. Die Ergebnisse der Oberflächenladungsmessungen wurden mit den Messergebnissen der Prozessparameter korreliert. Aus den Untersuchungsergebnissen wurde eine Massen- und Ladungsbilanzierung durchgeführt, die abschließend durch Betriebsuntersuchungen in Papierfabriken validiert wurden, die hoch nassfeste Papiere unter Verwendung von Nassfestmitteln auf Epichlorhydrinbasis produzieren. Die Messungen in den Papierfabriken ergaben, dass die Methode auf reale Systeme gut übertragbar ist, sofern es sich dabei um relativ saubere Systeme handelt.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurde eine systematische Vorgehensweise zur Erstellung gezielter Messprogramme für Betriebsuntersuchungen im Vorfeld der Einsatzoptimierung von Nassfestmitteln erarbeitet.

Diese Vorgehensweise stellt einen wesentlichen Fortschritt bei der Planung und Durchführung von Optimierungsarbeiten beim Einsatz von chemischen Additiven dar. Die Anwendbarkeit wurde bisher beim Einsatz von Nassfestmitteln bei der Herstellung hoch nassfester Papiere gezeigt. Die Erkenntnisse sind prinzipiell auch auf Optimierungsarbeiten anderer kationischer chemischer Additive anwendbar. Zur Umsetzung sind hier für den jeweiligen Einsatzzweck weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erforderlich.

---



Der Nutzen für die kleinen und mittleren Unternehmen der Papierwirtschaft besteht bei der Optimierung des Nassfestmitteleinsatzes vor allem in einer höheren Produktivität und Produktqualität sowie in einer Kosteneinsparung durch Verminderung von Ausschuss und Chemikalieneinsatz.

## 7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In den Forschungsarbeiten wurden Randbedingungen herausgestellt, die bei der Erfassung von Ladungsphänomenen – sowohl bei der Probenvorbereitung als auch bei der Durchführung der Messung – berücksichtigt werden müssen, um eine optimale Aussagefähigkeit der Messmethoden in der Praxis zu gewährleisten.

Durch die Vereinfachung der aufwendigen Labormethode zur Bestimmung der Faserflächenladung und die Definition der geeigneten Ladungsmessmethoden sowie der relevanten Probenahmestellen wurde eine effiziente Anwendung bei Arbeiten zur Optimierung des Nassfestmitteleinsatzes in der Praxis ermöglicht. Insgesamt leisten die erzielten Ergebnisse einen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Transparenz bei der Optimierung der Produktion nassfester Papiere.

### Kostenbeispiel

Eine Optimierung des Nassfestmitteleinsatzes führt zu einer Erhöhung der Produktivität und der Produktqualität sowie zu einer Kosteneinsparung durch Verminderung des Ausschusses und des Chemikalien- und Energieeinsatzes sowie durch Entlastung der Abwässer und Vermeidung von Abfällen. Die im Rahmen des Projekts erarbeiteten Erkenntnisse ermöglichen die Nutzung von im vorangegangenen Projekt [16] erarbeiteten Einsparungspotentialen für Nassfestmittel bei der Produktion hoch nassfester Papiere.

In der Folge könnten bei der Produktion von hoch nassfesten Papieren mehr als 20 % des eingesetzten Additivs eingespart werden. Damit ergeben sich bei einem mittleren Additivpreis von 500 €/t in einer Papierfabrik mit einer angenommenen Produktionsmenge von 75.000 t/a Einsparungen durch geringeren Nassfestmittelverbrauch, Verminderung von Ausschuss und weniger Ablagerungen von ca. € 10/t bzw. ca. € 750.000/a .

### Nutzenaspekte

Die Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit betroffener Unternehmen wird insbesondere gefördert mit der Optimierung der Nassfestigkeit – durch verbesserte Auswahl und Dosierung chemischer Additive und damit durch Vermeidung von qualitätsgeminderten Produktchargen. Die gezielte Nutzung synergetischer Effekte innerhalb der Wet-End-Additive kann den notwendigen Additiveinsatz reduzieren. Die Forschungsergebnisse unterstützen zudem die Auswahl und den zielführenden Einsatz für in der Herstellungspraxis nutzbringende Online- und Offline-Messverfahren zur Prozesskontrolle.

### Hersteller aus dem Bereich Mess-, Regel- und Automatisierungstechnik

Neben der unmittelbaren Nutzung der Forschungsergebnisse durch die Hersteller von nassfesten technischen und Spezialpapieren ist eine indirekte Nutzung durch weitere Branchen möglich. Die Ergebnisse stellen die Basis für Weiterentwicklungen auf dem Sektor der Ladungsmesstechnik und der Prozessleittechnik für Papierfabriken dar. Durch die Nutzung der Forschungsergebnisse besteht



---

langfristig über die Entwicklung von Prozesssimulationssystemen und geeigneten Online-Messsystemen ein weiteres Entwicklungspotential für die entsprechenden Entwickler und Hersteller von Ladungsmessgeräten. Durch Nachfolgeprojekte zur Weiterentwicklung der Ergebnisse entsteht mittelfristig ein Entwicklungspotential für weitere kmUs aus dem Marktsegment Mess-, Regel- und Automatisierungstechnik mit der entsprechenden notwendigen Steuer- und Auswerte-Software, so dass auch in diesem Segment ein weiteres Entwicklungspotential durch die Erschließung neuer Märkte geschaffen werden kann.

---

**Bedeutung der Erzeugungskosten**

Der hohe prozentuale Anteil der Papiere und Pappen für technische und Spezialpapiere mit etwa 7 % verdeutlicht die Bedeutung für die deutsche Papierindustrie. Die Produktion von Spezialpapieren stellt für viele klein- und mittelständische Unternehmen eine attraktive Nische dar.

Aufgrund der hohen Qualitätsansprüche an diese Papiere müssen die eingesetzten Faserstoffe und chemischen Additive hohen Qualitätsanforderungen genügen und repräsentieren demzufolge auch einen hohen Kostenfaktor. Die relativ kleinen Produktionsmengen sind auf kleinen Papiermaschinen mit geringen bis mittleren Maschinengeschwindigkeiten erzeugbar, wobei die Qualität der erzeugten Papiere und die Erzeugungskosten im Vordergrund stehen. Da die Erzeugungskosten durch die Rohstoff- und Additivkosten dominiert werden, ist eine optimale Auswahl und Anwendung dieser Stoffe notwendig, um entweder durch Verbesserung der Papiereigenschaften höhere Erlöse zu erzielen oder die Beschaffungskosten für Faserstoffe und chemische Additive zu reduzieren.

---

**Vernachlässigte Zusammenhänge**

Insbesondere kleine und mittelständische Papierfabriken produzieren in Nischenmärkten mit hohen Anforderungen an Qualität und Flexibilität. Die Erfahrungen aus den Industriekontakten in vorliegendem Forschungsvorhaben zeigen, dass der Zusammenhang zwischen der Dosierung von Additiven auf der prozesstechnischen Seite sowie der Naßfestigkeit auf der Produktseite oft vernachlässigt wird. Dadurch kann die Produktqualität beeinträchtigt sein, Mindererlöse resultieren. Allein durch die Transparenz zu den Zusammenhängen schaffen die Forschungserkenntnisse einen Nutzen für betroffenen kleinen und mittleren Unternehmen.

---

**Effizienzsteigerung kleinerer Papierfabriken**

Gerade für kleine und mittlere Unternehmen, meist ohne eigene Forschung und Entwicklung, ist die erarbeitete Transparenz im Optimierungsfeld der Ladungsverhältnisse von großer Bedeutung. Kleine und mittelständische Unternehmen verkaufen ihre Produkte häufig über ganz spezielle aufwändige Qualitäten, wie z. B. eine besonders hohe Naßfestigkeit, und sind zu ständigen Produktivitätsverbesserungen und Kosteneinsparungen gezwungen. Die umfassende Kenntnis der für die Papiererzeugung grundlegenden Zusammenhänge zwischen Faser und Additiven und die vorgelegte Systematik zur Optimierung kommen der Effizienz auch kleinerer Papiermaschinen zugute.

---

**Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dr. Reinhard Grenz

Tel. 089/12146-272

[Reinhard.Grenz@ptspaper.de](mailto:Reinhard.Grenz@ptspaper.de)

Dr.-Ing. Dominik Stumm

Tel. 089/12146-251

[Dominik.Stumm@ptspaper.de](mailto:Dominik.Stumm@ptspaper.de)

Papiertechnische Stiftung PTS

Heißstraße 134

80797 München

Tel. (089) 1 21 46-0

Fax (089) 1 21 46-36

e-Mail: [info@ptspaper.de](mailto:info@ptspaper.de)

[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] CLARK J. und KNESEL T.  
Improve quality and reduce cost - How to be successful with online charge measurement and control  
2007 TAPPI Papermakers and PIMA International Leadership Conference, S. 7
- [2] BERGER R. und GRUBER S.  
Wet end optimization - An ongoing process with extensive benefits  
2005 TAPPI Practical Papermaking Conference, 253 – 266
- [3] RANTALA T., KUMPULAINEN H., MAKINEN J. und NOKELAINEN J.  
Comprehensive wet end control  
Appita Journal, 62 (2009), 13 – 15, 22
- [4] YOON S.-H.  
Analysis on adsorption equilibrium of polyamide-epichlorhydrin in aqueous fibrous suspension by colloid titration  
Journal of Industrial and Engineering Chemistry 13 (2007), 345– 351
- [5] THIELE B. und KOPP J.W.  
Ladungsbilanzen von Papiermaschinen-Systemen – Ein Weg zur Prozeßoptimierung  
Wochenblatt für Papierfabrikation 125; 542 – 556 (1997) Nr. 11/12
- [6] HUBBE M.A.; CHEN J. und HEITMANN J.A.  
Measurement and impact of charge: a practical guide  
Solutions! 87; 23 – 25 (2004) Nr. 11
- [7] RANTALA T., OJALA T., VANPEMBROOK K., GRUNDMANN M. und KUMPULAINEN H.  
Management of detrimental phenomena in wet end measurements and mill results  
Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC) (2006), C67 – C70
- [8] RANTALA T., OJALA T., GRUNDMANN M., KUMPULAINEN H. und RIIPPA T.  
Management of wet end chemistry-online measurements and mill results  
Appita Annual Conference, 2006, 407 – 411
- [9] HUBBE M.A. und CHEN J.  
Charge-Related Measurements – A Reappraisal, Part 1. Streaming Current  
Paper Technology 45; 17 – 23 (2004) Nr. 8
- [10] VEAL C.R.  
On-line Cationic Demand Measurement for Wet End Papermaking  
TAPPI Engineering & Papermakers Conference: Forming Bonds for Better Papermaking, Book 1  
Atlanta, 06.10. – 09.10.1997  
TAPPI Press 1997, S. 287 – 296
- [11] PHIPPS J.S.  
Some mechanistic insights for using the streaming current detector to measure wet-end charge  
Tappi Journal 82; 157 – 165 (1999) Nr. 8
- [12] KING K.  
Synergistic effects from performance chemicals  
Solutions! 87; 45 – 47 (2004) Nr. 4
- [13] STITT J.  
Achieving tissue product properties through control of process chemistry  
Paper Technology 42; 37 – 46 (2001) Nr. 8

- [14] STITT J.B.  
Charge Control Helps Tissue Producers Achieve Quality, Productivity Benefits  
Pulp and Paper (USA) 72; 109 – 114 (1998) Nr. 5
- [15] HUBBE M.A.  
Accurate charge-related measurements of samples from the wet-end: Testing at low electrical conductivity  
Paper Technology 49 (2008), 21 – 26
- [16] ERHARD K. und FROHBERG K.  
Verbesserung der Trocken- und Naßfestigkeit von Papier durch Charakterisierung der Faserstoff-Additiv-Wechselwirkung mittels einer neuen Kennzahl  
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben BMWA 1209/03, PTS-Forschungsbericht PTS-FB 30/05  
PTS München 2005
- [17] DAVIDSON G.F.  
The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II: The absorption of methylene blue  
Journal of Textile Institute, 39 (1948), T65 – T86.
- [18] WÄGBERG L. und ÖDBERG L.  
Polymer adsorption on cellulosic fibers  
Nordic Pulp and Paper Research Journal 4; 135 – 140 (1989) Nr. 2
- [19] LINDSTRÖM T. und WÄGBERG L.  
Effects of pH and electrolyte concentration on the adsorption of cationic polyacrylamides on cellulose; Tappi Journal / Vol. 66, No. 6; S. 83-85, 1993
- [20] SAIMI J., OSTERBERG M., STENIUS P. und LAINE J.  
Surface forces between cellulose surfaces in cationic polyelectrolyte solutions: The effect of polymer molecular weight and charge density  
Nordic Pulp and Paper Research Journal 22 (2007), 249 – 257