

Verfolgung und dynamische Simulation der Adsorption und Verteilung von Nassfestmitteln im Herstellungsprozess hochnassfester Papiere

W. Dietz, R. Grenz

Inhalt

	Seite
Zusammenfassung	2
Abstract	3
1 Ausgangssituation: Nassfestigkeit und Nassfestmittel	5
2 Forschungsziel und Vorgehen	6
3 Material und Methoden	7
4 Nachweismethoden für Nassfestmittel in Stoffsusensionen	7
5 Beschreibung der Adsorption und Verteilung in Stoffsusensionen	9
5.1 Adsorptionsisothermen für Faserstoff und Faserstofffraktionen	10
5.2 Verteilung des Nassfestmittels auf Fraktionen	12
5.3 Einfluss des Suspensionsmediums	12
5.4 Reversibilität, Wirksamkeit an Feinfraktion und Grobfraktion sowie Migration	13
6 Betriebsuntersuchungen und Messung der Verteilung von Nassfestmittel im Prozess	15
7 Messung der Verteilung von Nassfestmittel im Technikum	18
8 Simulation	21
8.1 Simulationsmodell.....	21
8.2 Statische Simulationsszenarien.....	23
8.3 Dynamische Szenarien.....	24
9 Schlussfolgerungen	28
9.1 Diskussion.....	28
9.2 Ansätze zur Optimierung des Nassfestmitteleinsatzes	29
9.3 Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung	29
Ansprechpartner für weitere Informationen und die Langfassung des Berichts	30
Abkürzungen und Formelzeichen	31
Literaturverzeichnis	31

Zusammenfassung

Zielstellung	<p>Ziel des Forschungsvorhabens war, neue Wege aufzuzeigen, um bei der Herstellung hochnassfester Spezialpapiere die qualitätskonforme Produktionsmenge zu steigern, bei Umstellvorgängen Sollwerte schneller zu erreichen und Überdosierungen von Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Nassfestmitteln zu vermeiden, die zu Ablagerungen führen und die Additivkosten erhöhen.</p>
Adsorption	<p>Die Adsorption von Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Nassfestmittel an Zellstoff konnte durch Freundlich-Isothermen beschrieben werden. In störstofffreien Systemen zieht das Nassfestmittel bei üblichen Konzentrationen vollständig auf den Faserstoff auf. Die Beladung der Faserstoffe steigt stetig mit der Dosierung, auch bei hohen Dosierungen. Das Zeta-Potential erlaubt dabei keine Aussage darüber, wie hoch das weitere Adsorptionspotential des Faserstoffs ist. Anionische Störstoffe im Suspensionsmedium konkurrieren indes als Bindungspartner und mindern die Adsorption erheblich.</p> <p>Die Adsorption an Zellstofffraktionen wurde geprüft. Gegenüber der Feinfraktion erwies sich das Nassfestmittel wesentlich reaktiver als gegenüber der Grobfraktion. Adsorbiertes Nassfestmittel desorbiert nicht in relevanter Geschwindigkeit, jedoch kann es zwischen den Faserstofffraktionen migrieren.</p>
Dynamische Effekte	<p>Bei Änderungen der Nassfestmitteldosierung konnte in Technikumsversuchen, Betriebsmessungen und Simulation eine Depotwirkung des im Wasserkreislauf angereicherten Feinstoffs quantifiziert werden. Der Nassfestmittelgehalt im Papier weicht nach Umstellungen vorübergehend vom Zielwert ab. Ein Fließgleichgewicht wird über den Gesamtwasserkreislauf erst im Bereich von 1–2 Tagen erreicht. Die dynamischen Effekte wurden erstmalig durch Prozesssimulation beschrieben. Sie sind bislang für den Anlagenbetreiber nicht transparent.</p>
Schlussfolgerung	<p>Ansätze zur Steigerung der qualitätskonformen Produktionsmenge liegen insbesondere in der Störstoffkontrolle und in einer dynamischen Optimierung durch Prozessmonitoring, Umstellregimes oder modellprädiktive Regelung.</p>

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 16064N der AiF-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.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

Abstract**Theme**

Tracing and dynamic simulation of adsorption and distribution of wet strength agents in the production of wet strength papers to reduce additive costs and to increase in-spec production.

Objectives

The objective of the research project was to suggest new approaches for increasing in-spec volume in the production of high-wet-strength specialty paper, to more quickly achieve target values after changeover and to prevent overdosing polyaminoamide-epichlorohydrin wet strength agents which give rise to deposits and raise the costs of additives.

Adsorption

The adsorption of polyaminoamide-epichlorohydrin wet strength agents to chemical pulp was able to be described by Freundlich adsorption isotherms. In normal concentrations, the wet strength agent adsorbs completely on the pulp in non-contaminated systems. The quantity adsorbed increases constantly together with the dosage, even at high dosages. The zeta potential, however, does not indicate how great the full adsorption potential of the pulp is. Anionic trash competes as a bonding partner in the suspension medium, thus decreasing adsorption significantly.

The adsorption on pulp fractions was tested. The wet strength agent showed a stronger reaction with the fines fraction than with the coarse fraction. Adsorbed wet strength agent does not desorb at a relevant rate, although it did migrate between the pulp fractions.

Dynamic effects

A depot effect of the fines enriched in the water circuit was able to be demonstrated after step changes in the dosage of the wet strength agent in pilot plant trials and in mill measurements. This was quantified in simulation scenarios. The content of wet strength agent in the paper temporarily deviated from the target value. A dynamic equilibrium was not achieved throughout the entire water circuit until 1-2 days had passed. This was the first time that the dynamic effects were able to be described by process simulation. They have not been transparent to the plant operator up to now.

Conclusions

Approaches designed to increase in-spec production volume are to be found in particular in the control of anionic trash and in dynamic optimisation by means of process monitoring, changeover regimes or model-predictive control.

Acknowledgement

The IGF 16064 N research project of the research association PTS was funded within the programme 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.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

We would also like to thank the companies involved for supporting the project.

1 Ausgangssituation: Nassfestigkeit und Nassfestmittel

Nassfestigkeit	<p>Die Festigkeit von Papier im trockenen Zustand resultiert im Wesentlichen aus der Festigkeit der Einzelfasern sowie der Anzahl und der Festigkeit von Zwischenfaserkontakten. Nach verschiedenen Theorien binden Fasern aneinander durch die Verhakung und Verfilzung von Fibrillen [1] und/oder durch Wasserstoffbrückenbindungen und andere schwache chemische Bindungen [2, 3]. Bei Einwirkung von Wasser beginnen die Fibrillen zu quellen, die mechanischen und chemischen Bindungen lösen sich. Das Papier verliert seine Festigkeit.</p> <p>Um die Festigkeit des Papiers im nassen Zustand zu erhalten, werden Nassfestmittel eingesetzt. Ein behandeltes Papier wird als nassfest bezeichnet, wenn seine mechanische Widerstandsfähigkeit im nassen Zustand höher ist als die vergleichbare Nassfestigkeit eines unbehandelten Papiers.</p>
Mechanismen	<p>Für die Wirkung der Nassfestmittel wurden klassisch zwei Mechanismen postuliert [3, 4]. Nassfestmitteln wirken,</p> <ul style="list-style-type: none">• indem sie Fasern kovalent verbinden („Reinforcement“) oder• bestehende Faser-Faser-Bindungen durch ein wasserunlösliches Polymer Netzwerk schützen („Protection“). <p>Für einen effizienten Einsatz ist ein möglichst hoher Anteil des eingesetzten Additivs an die Faser zu adsorbieren und in die Papierbahn zu überführen. Die chemische Bindung (Adsorption) und der Rückhalt durch mechanische Filtration (Retention) sind aufeinander aufbauende Phänomene, die in der Vergangenheit häufig summarisch erfasst wurden.</p>
Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harz	<p>Als Nassfestmittel werden heute vorrangig Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harze eingesetzt; im Niedrigpreissegment auch Formaldehydharze, in Spezialfällen Polyisocyanate oder Polyvinylamine.</p> <p>Im Folgenden bezieht sich der Begriff Nassfestmittel (abgekürzt NFM) stets auf Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harze.</p>
Probleme des Einsatzes	<p>Die Nassfestigkeit und die Nassfestmitteldosierung sind für den Papiermacher schwierig genau einstellbar. Das Adsorptions- und Retentionsverhalten des eingesetzten Additivs ist unbekannt und bei der Anwendung nicht analytisch verfolgbar. Zudem kann die erzielte Nassfestigkeit erst am fertigen Tambour bei geringer Probenfrequenz gemessen werden. Dies bedingt mehrstündige Verzögerungen, bis Abweichungen verlässlich erkennbar sind. Unterschreitungen des Qualitätsziels bedeuten Ausschussproduktion, Überschreitungen unnötige Additivkosten.</p>

**Prozess-
wirkungen**

Die Dosiermengen, die für hoch nassfeste Papiere eingesetzt werden, haben dabei nachteilige Prozesswirkungen: Die Dosier-Wirk-Kurve flacht bei hohen Dosierungen ab. Eine Steigerung der Nassfestigkeit ist dann nur mit deutlicher Erhöhung der Dosierung oder gar nicht mehr erreichbar. Die Nassfestmittel können zudem die Stoffsuspension in ungewünschtem Ausmaß kationisieren. Dadurch wird die für Retention und Entwässerung notwendige Flockung behindert. Nicht zuletzt neigen Nassfestmittel zur Agglomeration mit anionischen kolloidalen Störstoffen in der Stoffsuspension. Ein erhöhter Gehalt an Nassfestmittel im Primärkreislauf verstärkt die Agglomerationsbildung. Ablagerungen können die Folge sein. Es kommt zu Beeinträchtigungen der Produktqualität durch Schmutzpunkte und Papierdefekte und zu Produktionszeitverlusten durch Bahnabriss und Reinigungsstillstände. Diese Effekte können erheblichen wirtschaftlichen Schaden verursachen.

Das Problem einer korrekten Einstellung der Nassfestmitteldosierung verschärft sich bei diskontinuierlichen Vorgängen wie Abrissen, Sortenwechseln und Anfahrphasen.

2 Forschungsziel und Vorgehen

Aufgabe

Um den Einsatz von Nassfestmitteln besser beherrschbar zu machen, waren in der vorliegenden Forschungsarbeit geeignete analytische Verfahren bereitzustellen und Adsorptions- und Verteilungsvorgänge dieser Additive im Produktionsprozess zu untersuchen. Erst dieses Wissen erlaubt unter Beachtung der Kreislaufführungen eine Prognose des Verbleibs und der Wirkung.

Ziel

Ziel des Forschungsvorhabens war, neue Wege aufzuzeigen, um bei der Herstellung hochnassfester Spezialpapiere die qualitätskonforme Produktionsmenge zu steigern. Bei Sortenwechseln, Abrissen und Anfahrvorgängen soll der Anfall von Qualitätsausschuss durch schnelleres Erreichen der Sollwerte reduzierbar werden. Überdosierungen von Nassfestmitteln, die sowohl zu Ablagerungen führen als auch die Additivkosten erhöhen, sollen vermeidbar werden.

Vorgehen

Nachweismethoden für Nassfestmittel wurden erarbeitet und validiert. Diese wurden dazu genutzt, zunächst im Labormaßstab das Verhalten von Nassfestmitteln in der Papiererzeugung modellierend zu beschreiben.

Nach Prozessanalysen wurde eine Erzeugungsanlage als Vorlage für die Modellierung ausgewählt. Weiterhin wurde der Produktionsprozess im Technikußmaßstab dynamisch nachgestellt. Die Verteilung des Nassfestmittels über alle Prozessstufen der Anlagen wurde analytisch verfolgt. Im Ergebnis standen Daten zum Aufbau und zur Kalibrierung eines Simulationsmodells zur Verfügung. Typische Prozessereignisse wurden in dynamischen Simulationsszenarien nachgestellt.

3 Material und Methoden

Materialien	Als Faserstoff wurde in den Labor- und Technikumsversuchen eine Mischung aus gebleichtem Kraftzellstoff, 60 % Langfaser und 40 % Kurzfaser gemahlen verwendet, genannt ZS-S. Neben dem fluoreszenzmarkierten (NFM-fm) wurden zwei kommerzielle Nassfestmittel (NFM-G und NFM-K) eingesetzt. Die Adsorption wurden in verschiedenen Suspensionsmedien geprüft, insbesondere 0,01 M-HCO ₃ -Puffer, Leitungswasser und verschiedenen Prozesswässer.
Adsorptionsreaktion	<p>Der Faserstoff wurde im Suspensionsmedium bei Stoffdichten von 5-50 g/l desintegriert. Die Suspension wurde mit Nassfestmittel versetzt und 10 min gerührt. Zur Trennung von suspendierten und gelösten Bestandteilen der Suspension wurden bindemittelfreie Glasfaserfilter mit einer Porenweite von 1,6 µm verwendet.</p> <p>Dosierangaben erfolgen als Anteil Nassfestmittel-Trockensubstanz (gleichgesetzt mit Wirksubstanz) bezogen auf Faserstoff-Trockensubstanz.</p>
Kreislaufblattbildung	Die Rapid-Köthen-Blattbildung erfolgte nach ISO 5269-2 und ISO 5269-3. Eine flächenbezogene Masse von 80 g/m ² wurde eingestellt. Es wurde stets mit Kreislaufblattbildung gearbeitet.
Faserstofffraktionierung	Die Fraktionierung des Faserstoffs in die Fraktionen Grobfraktion (GF) und Feinfraktion (FF) erfolgte mittels Verdrängungswäsche in einer Labor-Waschzelle. Als Sieb kam ein 200 mesh-Gewebe zum Einsatz.

4 Nachweismethoden für Nassfestmittel in Stoffsuspensionen

Messaufgaben	<p>Zur Verfolgung von Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harzen in Papierstoffsuspensionen stellte sich die Aufgabe der Bestimmung der Additive und ihrer Adsorption an Faserstoffe in folgenden Ausprägungen:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Nachweis der Adsorption an Faserstoff (gesamt) nach Dosierung im Laborversuch – mit definierten additivfreien Suspensionsmedien2. Nachweis der Adsorption an Faserstoffkomponenten, in erster Linie an Grobfraktion und Feinfraktion; auch an Füllstoff.3. Nachweis der Beladung von Faserstoff und Faserstoffkomponenten im Betriebsmaßstab. <p>Für die Laboruntersuchungen wurde ein Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harz mit einem Fluoreszenzlabel synthetisiert.</p>
---------------------	--

Fluoreszenzspektrometrie in Filterblättern

Filterblätter wurden bei der Anregungswellenlänge 366 nm in einem Fluoreszenzspektrometer mit Festprobenhalter untersucht. Die Auswertung erfolgte anhand der Fluoreszenzemission im Bereich 440-480 nm.

Aufgrund einer deutlichen Matrixabhängigkeit konnte das Verfahren über separat erzeugte Standards nicht korrekt kalibriert werden. Durch Kalibrierung anhand der Referenzverfahren konnte eine richtige Messung gewährleistet werden.

PCD-Verfahren

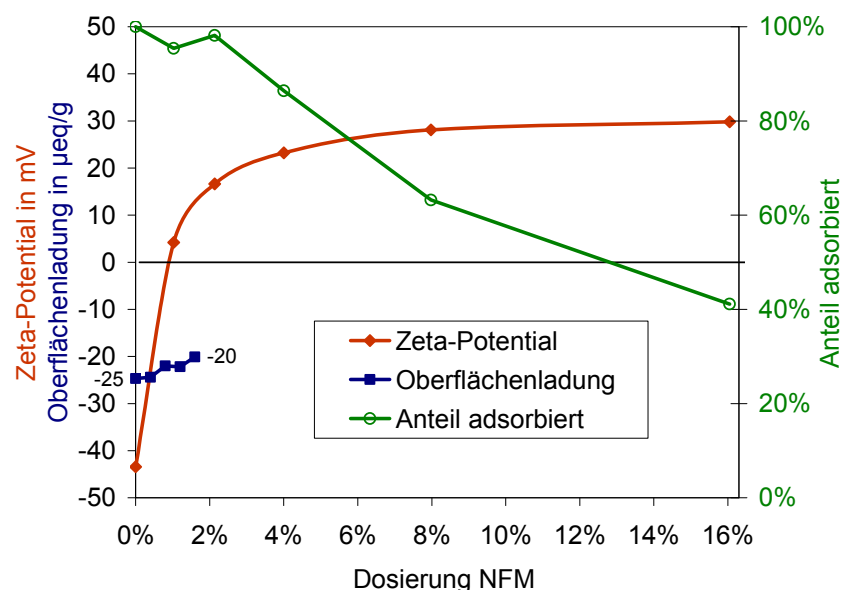
Anhand der Ladungsmenge, die durch Adsorption des kationischen Polyelektrolyts an den Faserstoff der Lösung entzogen wird, kann die adsorbierte Menge bestimmt werden. Gemessen wird die Ladung in Lösung durch Polyelektrolyt-Titration mit Strömungsstrom-Endpunktkontrolle (PCD-Wert).

Oberflächenladung

Die Oberflächenladung gibt den Gehalt an anionischen Ladungsstellen eines Faserstoffs wieder, der für hochmolekulare Polyelektrolyte zugänglich ist [5, 6]. Die Bestimmung erfolgt nach der PTS-Methode [7].

Ergebnisse Oberflächenladung und Zeta-Potential

Den Einfluss einer steigenden Dosierung von Nassfestmittel NFM-fm auf die Oberflächenladung der Grobfraktion von Zellstoff ZS-S in Leitungswasser zeigt folgende Abbildung. Auch das Zeta-Potential wurde erfasst.



Mit steigender Dosierung verringert sich erwartungsgemäß der Betrag der Oberflächenladung. Obwohl das Nassfestmittel bis zu einer typischen hohen Dosierung von 1,6 % fast vollständig an den Zellstoff adsorbiert, ist die Änderung der Oberflächenladung gering im Vergleich zur Reproduzierbarkeit der Messmethode von 4 % (Variationskoeffizient [6]). Die Oberflächenladung wurde daher als nicht ausreichend empfindlich eingestuft, um eine Beladung des Faserstoffs mit Nassfestmittel über den Vergleich von Messstellen im Prozess zu quantifizieren.

Aussagen des Zeta-Potentials

Die Zeta-Potential-Ergebnisse zeigen:

- Das Zeta-Potential reagierte im niedrigen Dosierbereich sensitiv auf die Nassfestmitteldosierung.
 - Nassfestmittel adsorbiert auch bei positivem Zeta-Potential in deutlichem Ausmaß am Faserstoff. Die am Zeta-Potential festgemachte „kationische Überladung“ oder „Umladung“ eines Wet-End-Systems führt keineswegs dazu, dass eine weitere Adsorption des kationischen Additivs am (laut Zeta-Potential) gleich geladenen Faserstoff unterbunden würde.
 - Desgleichen ist anhand dieser Ergebnisse auch die gelegentlich geäußerte Auffassung in Frage zu stellen, bei einem Zeta-Potential nahe Null wäre das Wet-End-System instabil, weil Komponenten zwischen Abstoßung und Anziehung schwanken.
-

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl erfasst organisch gebundenen Stickstoff. Ein Rückschluss auf den Gehalt an Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harz ist möglich, wenn andere Stickstoffverbindungen vernachlässigt werden können. Dies war in den Versuchen stets und ist in Proben aus der Papierherstellung zumeist der Fall.

Methodenbewertung

- Die Kjeldahlmessung ist als zuverlässiges Referenzverfahren anzusehen.
- Auch das PCD-Verfahren wurde anhand von Blindwert-, Matrix- und Standardadditionsuntersuchungen intensiv geprüft und unter Berücksichtigung der suspensionsabhängigen Ladungsdichte als richtig bewertet.

Diese beiden Verfahren ergaben annähernd gleiche Ergebnisse. Die Fluoreszenzspektrometrie ist ebenso einsetzbar und dann weniger aufwändig, muss aber zuerst über Referenzverfahren kalibriert werden.

5 Beschreibung der Adsorption und Verteilung in Stoffsuspensionen

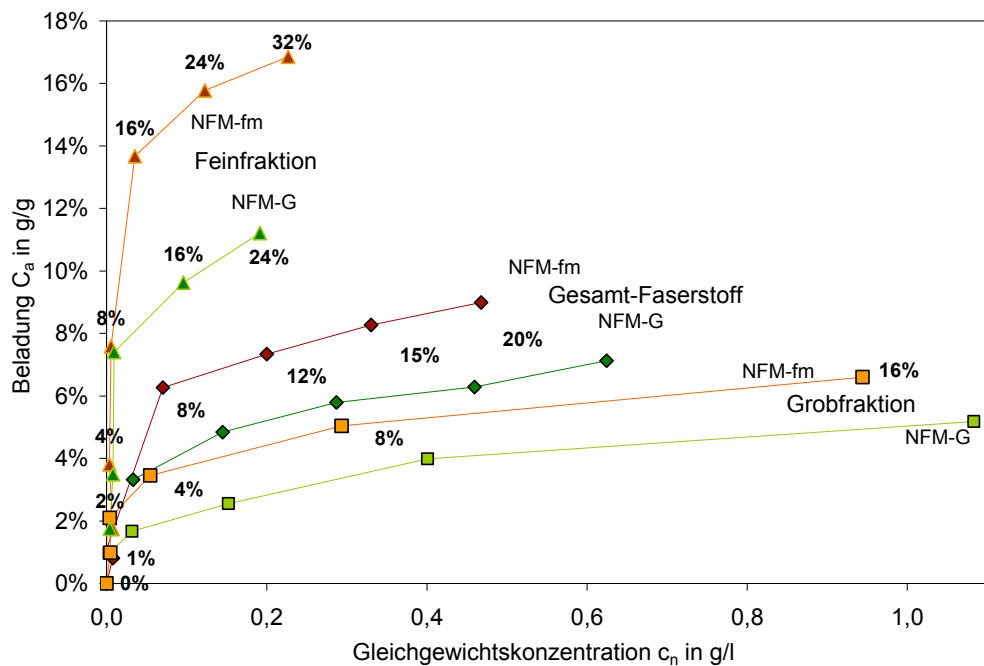
Adsorption und Verteilung im Prozessverlauf

Im Produktionsprozess durchläuft ein Nassfestmittel eine Reihe von Prozessstufen und wird in Stoff- und Wasserkreisläufen anteilig rezirkuliert. Dabei ändern sich die physikalisch-chemischen Randbedingungen. Um auf die Verteilung des Nassfestmittels im Prozessverlauf schließen zu können, galt es zu bestimmen, wie es an Faserstoff- und Faserstoffkomponenten adsorbiert und welche Randbedingungen Einfluss auf diese Adsorption nehmen.

5.1 Adsorptionsisothermen für Faserstoff und Faserstofffraktionen

Verfahren Bereits in Vorversuchen stellte sich heraus, dass bei üblichen Dosiermengen bis zu 2 % in den sauberen Zellstoff-Systemen das Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harz fast vollständig adsorbiert. Um Adsorptionsisothermen aufzunehmen, wurden in den Laborversuchen daher bis zu 32 % dosiert.

Isothermen Die folgende Abbildung gibt die Isothermen der Adsorption der Additive NFM-G und NFM-fm an den Faserstoff ZS-S gesamt oder seine Fraktionen wieder (Datenpunktbeschriftung: spezifische Dosiermenge).

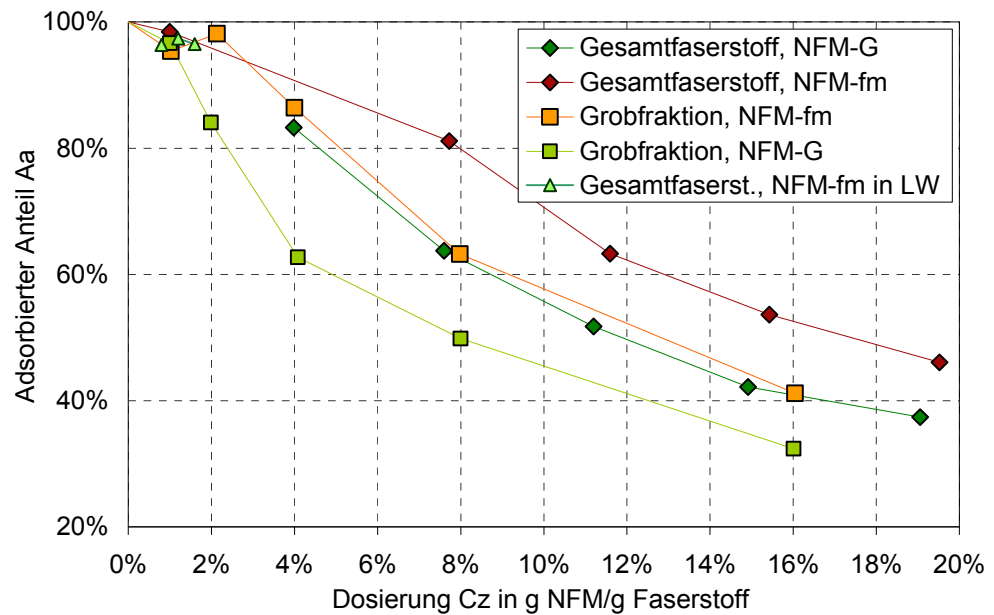


Die Grobfraction ist weniger reaktiv als der Gesamtfaserstoff, die Feinfraktion weitaus reaktiver. Entsprechend der höheren aktiven Oberfläche der Feinfraktion lässt sich diese also bei gleicher Nassfestmittelkonzentration in Lösung weitaus stärker beladen als die Grobfraction. Die beiden untersuchten Nassfestmittel verhalten sich dabei ähnlich.

Bis zu einer Dosierung von ca. 2 % auf Gesamt-Faserstoff bei einer Stoffdichte von 5 g/l oder höher bleibt die Nassfestmittel-Gleichgewichtskonzentration bei Null, das Additiv zieht fast vollständig auf.

Adsorbierter Anteil

Der Effekt ist deutlicher in der Auftragung adsorbierter Anteil A_a gegen Dosierung C_z zu sehen:

**Diskussion**

Der adsorbierte Anteil nach dem PCD-Verfahren liegt bei Dosierungen bis 2 % geringfügig unter 100 %. Als Ursache hierfür plausibel ist der Gehalt des Zellstoffs an löslichen anionischen Bestandteilen. Die Filtrate des reinen Zellstoffs wiesen PCD-Werte um $-7 \mu\text{eq/l}$ auf. Ein Störstoffgehalt von $-7 \mu\text{eq/l}$ entspricht gut ein adsorbierter Anteil von 97 % (Kap. 5.3).

Publikationen zur Nassfestmitteladsorption berichten für reine Faserstoffe bei 1 % Dosiermenge ebenso über eine fast vollständige Adsorption [8] oder nehmen eine vollständige Adsorption an [9]. Aber auch über deutlich niedrigere Werte wurde berichtet. Dabei wurde allerdings entweder an Feinstoff adsorbiertes Nassfestmittel im Filtrat miterfasst [10], oder der kombinierte Effekt von Adsorption und Retention (ohne Kreislaufblattbildung) wurde bestimmt [5, 11].

Adsorptionsgleichungen

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen legt die Annäherung der Daten durch eine Freundlich-Isotherme nahe:

$$C_a = K_F \cdot c_n^n \quad (1)$$

mit:	C_a	Beladung in g NFM/g Faserstoff
	c_n	Gleichgewichtskonzentration in g NFM-WS/l Suspension
	K_F	Konstante
	n	Exponent

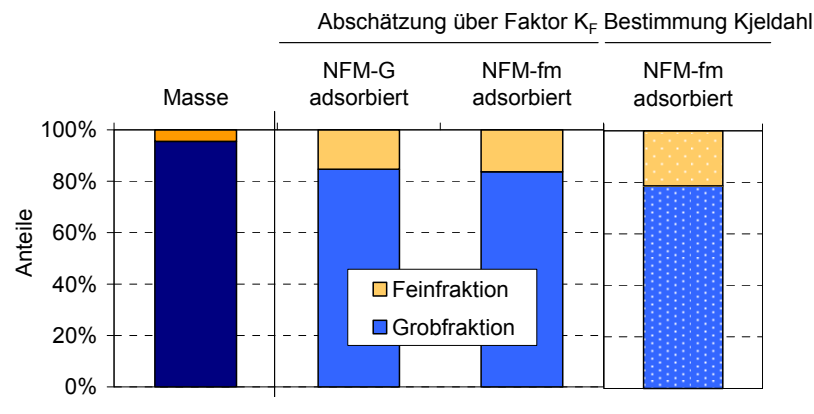
5.2 Verteilung des Nassfestmittels auf Fraktionen

Relative Reaktivität

Bewertet anhand des Faktors K_F der Freundlich-Gleichung war die Feinfraktion in den Versuchen viermal reaktiver als die Grobfraktion.

Verteilung auf die Fraktionen

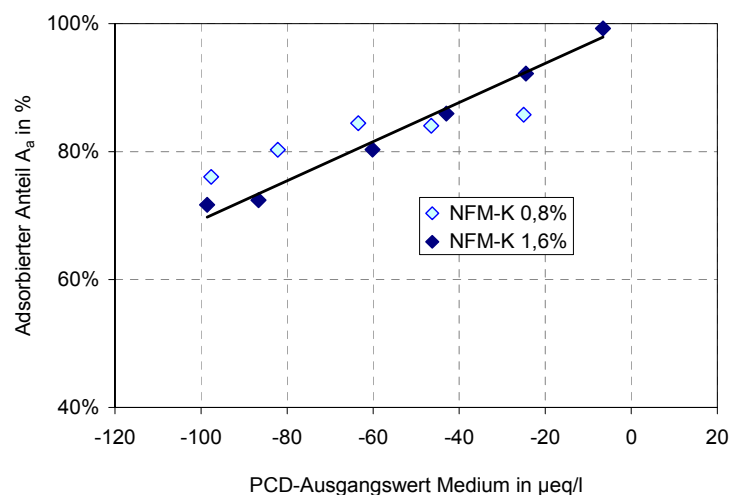
Anhand der Reaktivität gegenüber den zwei Fraktionen, gemessen an der Konstanten K_F , sollte die Verteilung des Nassfestmittels an die einzelnen Fraktionen bei Adsorption prognostiziert werden können. Die Annahme wurde geprüft, indem der mit 0,8-1,6 % NFM-fm in drei Ansätzen beladene Faserstoff jeweils fraktioniert wurde. Die Beladungen wurden einzeln per Kjeldahl bestimmt:



5.3 Einfluss des Suspensionsmediums

Störstoffe

Der Einfluss von Störstoffen im Suspensionsmedium wurde untersucht. Zur Einstellung des PCD-Werts wurden Mischungen aus Prozesswasser und Leitungswasser hergestellt. Die Adsorption fällt mit steigendem kationischen Bedarf bzw. Betrag des PCD-Werts:



Es muss gefolgert werden, dass das Nassfestmittel an Störstoffe bindet und nicht mit der Fasermatrix retendiert wird. Störstoffe haben somit einen wesentlichen Einfluss auf die Nassfestmittel-Effizienz.

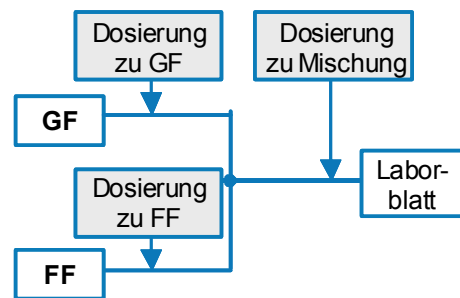
5.4 Reversibilität, Wirksamkeit an Feinfraktion und Grobfraktion sowie Migration

Reversibilität der Adsorption Ein Ausgangspunkt der Versuchsgestaltungen war der Befund, dass sich die Adsorption von hochmolekularen Polyelektrolyten innerhalb von Minuten vollzieht, wogegen die Desorption langsam vonstatten geht. Eine Adsorptionszeit von wenigen Minuten wurde berichtet [10].

Die Zeiträume bei den Versuchsführungen ermöglichten wie die Zeiten in Bütten einer Papiererzeugung somit eine vollständige Adsorption und verhinderten eine relevante Desorption. Kinetische Effekte waren nicht zu betrachten. Es erscheint plausibel, ein solches Verhalten auch für die Adsorption an Störstoffen anzunehmen.

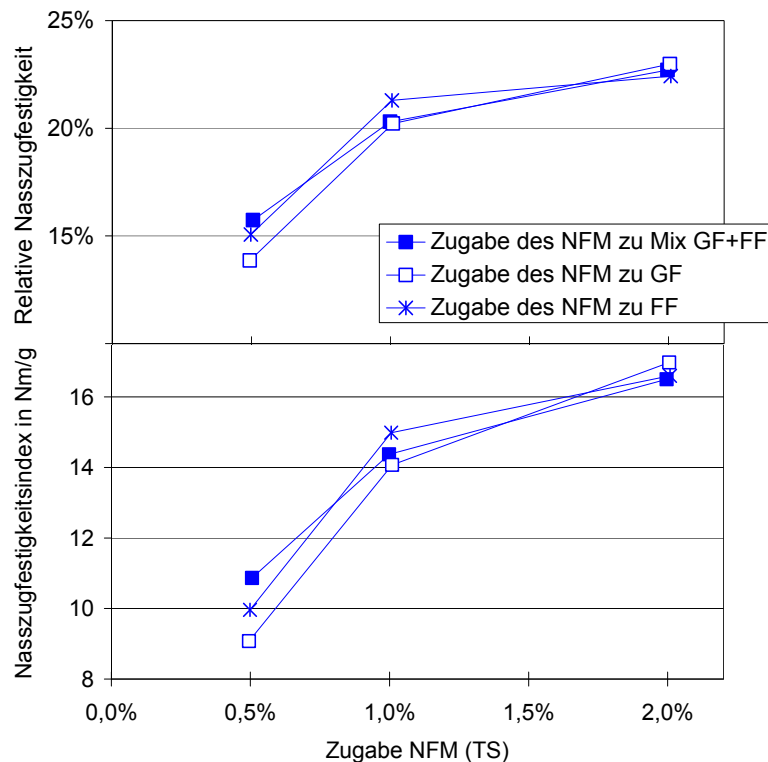
Vorgehen Wirksamkeit

Um die Wirkung von an Feinfraktion und an Grobfraktion adsorbiertem Nassfestmittel zu differenzieren, wurde Faserstoff fraktioniert. Die Fraktionen wurden in Originalanteilen wieder zusammengefügt, wobei Nassfestmittel alternativ in die Feinfraktion, in die Grobfraktion oder in die Mischung dosiert wurde. NFM-G wurde zu 0,5-2,0 % bezogen auf die Mischung dosiert.



Ergebnis

Die bei den Versuchsvarianten erhaltene absolute und relative Nasszugfestigkeit gibt folgende Abbildung wieder.



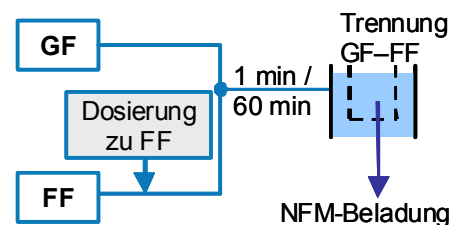
Die Verläufe der Einzelkurven folgen einem bekannten Sättigungsverhalten der Nassfestmitteldosierung [12, 13]. Es traten indes keine signifikanten und systematischen Unterschiede zwischen den Varianten auf. Erklärungen hierfür sind:

- Die Unterschiede lassen sich innerhalb der Messgenauigkeit nicht aufzeigen.
- Es erfolgt ein Nassfestmittel-Übergang zwischen Feinfraktion und Grobfraktion (Migration).
- Nassfestmittel adsorbiert an Grobfraktion oder an Feinfraktion ist gleichermaßen wirksam für die Nassfestigkeit.

Die These der Migration wurde im Weiteren geprüft.

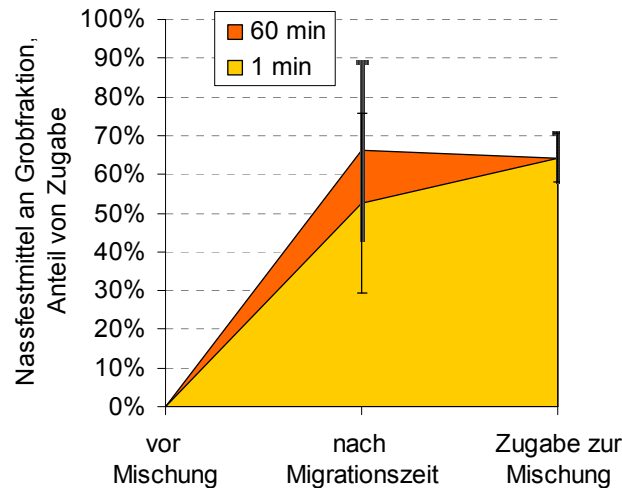
Vorgehen Migration

NFM-fm wurde zur Feinfraktion dosiert. 10 Teile Feinfraktion wurden mit 90 Teilen Grobfraktion vermischt und nach minimaler Verweilzeit (ca. 1 min) und alternativ nach 60 min fraktioniert. In der Grobfraktion wurde der Nassfestmittelgehalt über Fluoreszenzspektrometrie bestimmt.



Ergebnisse Migration

Deutlich zeigt sich eine weitgehende Angleichung der Verteilung des Nassfestmittels an die Werte, die sich nach den Ergebnissen von Kap. 5.2 für eine Mischung FF/GF 10:90 berechnen:



Diskussion

Die Ergebnisse belegen eine Nassfestmittelmigration von der Feinfraktion auf die Grobfraktion. Dass der Rückweg ebenso möglich ist, ist plausibel.

Stratton [12] wies dagegen aus, dass eine alleinige oder bevorzugte Dosierung zur Grobfraktion nach Wiederausammenfügen des Faserstoffs zu höherer Trocken- und Nassfestigkeit führt. Die relative Nasszugfestigkeit differierte in dieser Arbeit indes nicht. Die abweichende Aussage kann durch die Einwirkzeit (Rekonformation des Polymers) bedingt sein, durch die bei Stratton eingesetzte Carboxymethylcellulose oder durch Retentionseffekte. Stratton nutzte keine Kreislaufblattbildung, wodurch Retentionseinflüsse verstärkt werden.

Bei einer kurzfristigen Migration des Nassfestmittels zwischen den Faserstoffkomponenten ist die Fragestellung, an welchen Bindungspartnern das Nassfestmittel seine höchste Nassfestigwirkung erzielt, nicht praxisrelevant.

6 Betriebsuntersuchungen und Messung der Verteilung von Nassfestmittel im Prozess

Vorgehen

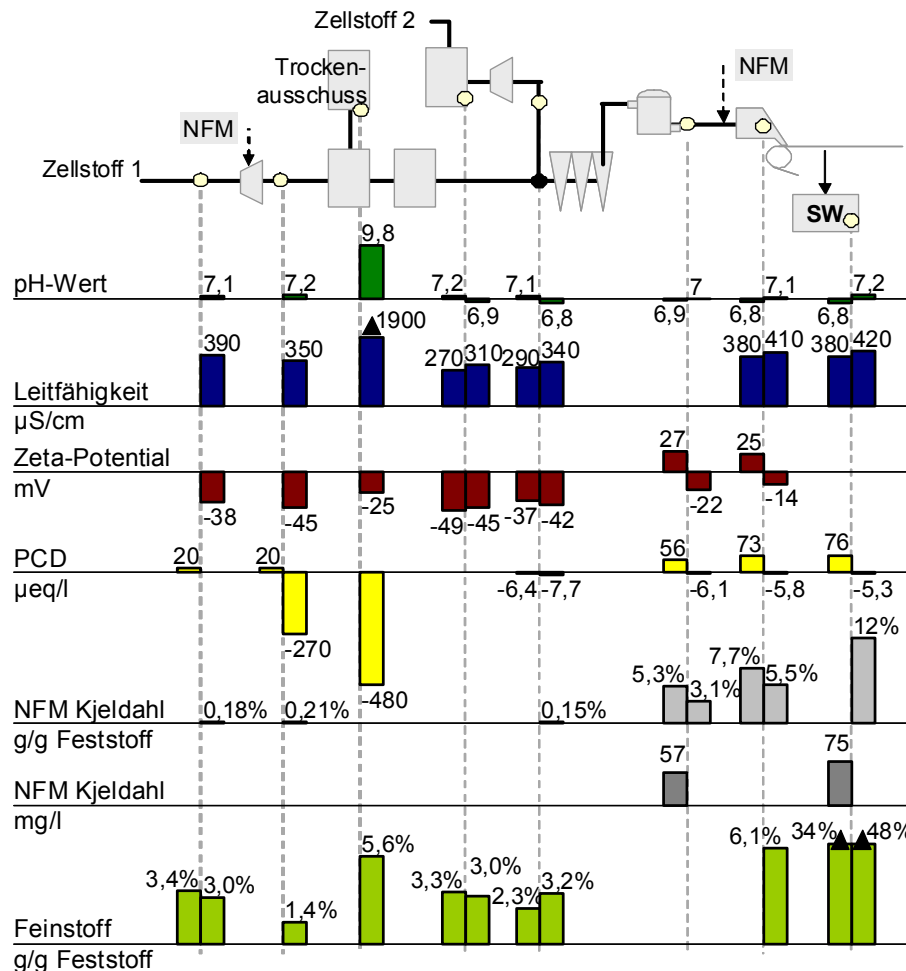
Betriebsuntersuchungen in Papiererzeugungsanlagen, die hoch nassfeste Papiere herstellen, wurden durchgeführt. Eine Anlage (Anlage B) wurde für die Modellierung ausgewählt und hierzu weitergehend dynamisch charakterisiert.

Anlage B

Anlage B produziert ungestrichene nassfeste Spezialpapiere. Die Anlage umfasst zwei Zellstoffaufbereitungen. Bei den chemischen Additiven ist nur ein Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harz als relevant anzuführen. Füllstoffe werden nicht eingesetzt.

Anlage B

Die Messungen aus dem stabilen Lauf zweier Sorten an Anlage B sind folgend wiedergegeben (Sorte 1 linke Balken, Sorte 2 rechte Balken). Bei Sorte 1 wurde eine hohe Nassfestmittelmenge gesplittet dosiert (Stoffaufbereitung 1,9 %; Konstantteil 0,56 %), bei Sorte 2 eine niedrigere Nassfestmittelmenge von 0,44 % nur im Konstantteil.



Die Nassfestmitteldosierung führt zu einer Anhebung des Zeta-Potentials; bei Sorte 1 werden dabei positive Werte erreicht. Auch die PCD-Werte werden durch die Dosierungen angehoben, bei Sorte 1 bis ins Positive.

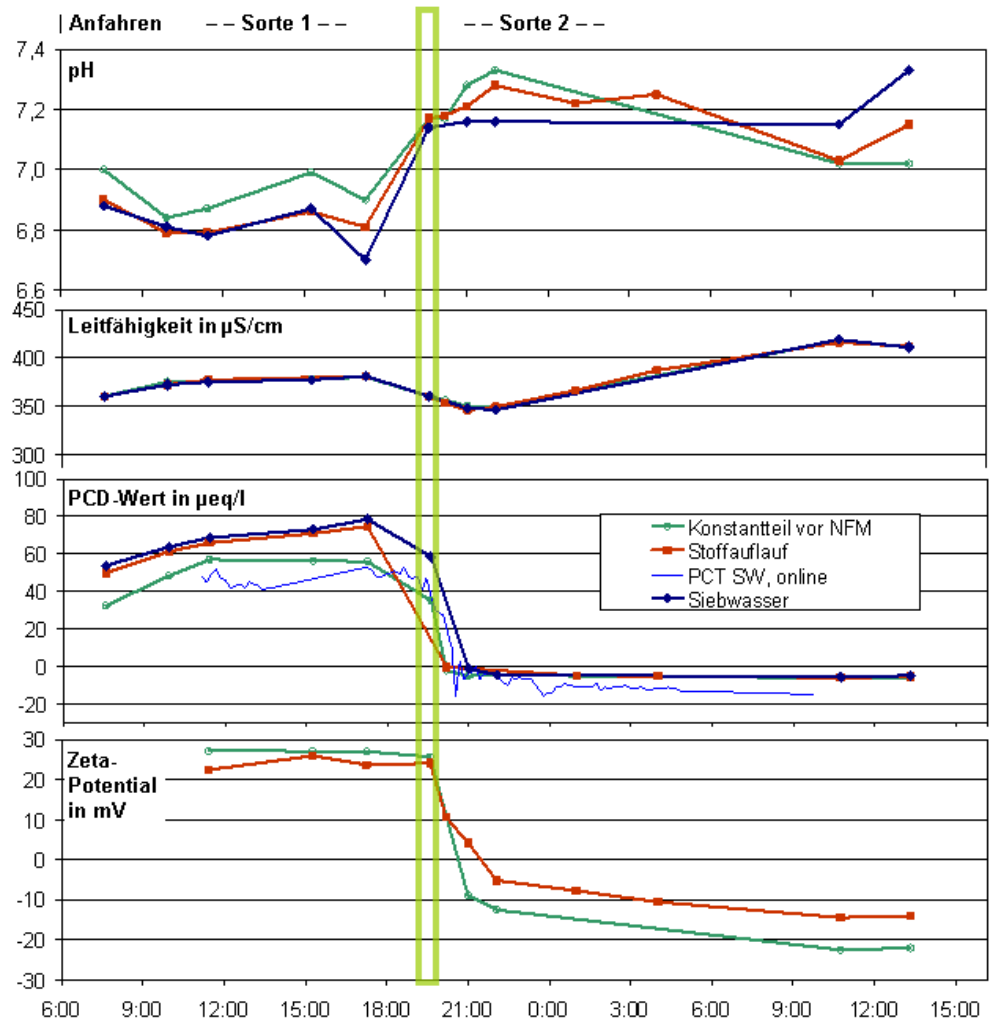
Prozessereignisse

Um die Dynamik des Prozesses zu charakterisieren, wurden Prozessereignisse in zeitlichen Folge analytisch verfolgt:

- Anfahren von Sorte 1 ausgehend von Frischwasser
- Produktion von Sorte 1
- Umstellung auf Sorte 2
- Produktion Sorte 2

Messwerte im Zeitverlauf

Folgende ist der Zeitverlauf ausgewählter Messwerte dargestellt. Produktionsstart war ca. um 5 Uhr, Sortenwechsel um 19 Uhr. Zudem dargestellt ist die Online-Messung des PCD-Werts im Siebwasser (PCT SW). Die Papierfestigkeitswerte wiesen keine interpretierbaren Verläufe auf, da überlagernd Stoffauflauf-einstellungen verändert wurden.



Bewertung der Zeitverläufe

Die Umstellung begann in der Stoffaufbereitung bereits Stunden vor dem Wechsel an der Papiermaschine um 19 Uhr, indem Bütte für Bütte leer gefahren und der mit Frischwasser aufgelöste Folgestoff nachgeführt wurde. Durch dieses Vorgehen wird eine Vermischung der Stoffeinträge im Papier vermieden.

In der Leitfähigkeit wie auch im PCD-Wert zeigte sich ein Anstieg bis zu einem Sättigungswert sowohl während Sorte 1 als auch während Sorte 2. Gemessen an der Leitfähigkeit und für Sorte 1 auch am PCD-Wert bedarf die Anreicherung von Substanzen in diesem Wasserkreislauf mehr als 12 Stunden. Das Fließgleichgewicht wurde in den aufgezeichneten Phasen nicht erreicht.

Die Umstellung selbst bewirkt einen vorübergehenden Abfall der Leitfähigkeit durch den Frischwasseranteil im neuen Stoff. Trotz der Trennung von Vor- und Folgestoff zeigt sich ein kurzer An- und Abreicherungsprozess – die Rückwasserpuffer wurden nicht geleert. So vollzieht sich der Umschwung im Zeta-Potential weitgehend innerhalb von drei Stunden. Hier darf angenommen werden, dass im Sinne einer Depotwirkung beladener, in den Wasserbüetten gespeicherter Feinstoff das Zeta-Potential mitbestimmt.

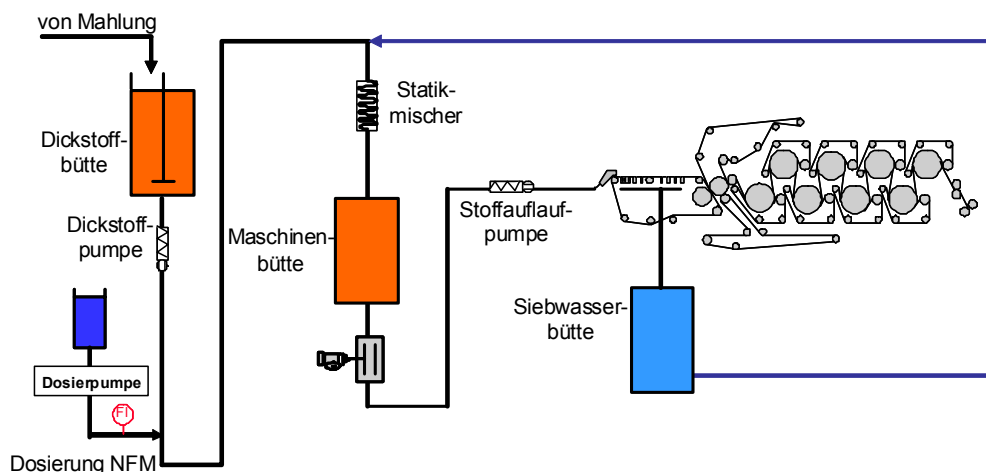
Die Labor- und Online-Messungen für den PCD-Wert stimmen im Zeitverlauf gut überein. Unterschiede im Niveau müssen den unterschiedlichen Probenaufbereitungen und Messgeräten zugeschrieben werden.

7 Messung der Verteilung von Nassfestmittel im Technikum

Aufbau

An der Versuchspapiermaschine im PTS-Technikum wurden die dynamischen Effekte von Prozessänderungen vertiefend studiert.

Die Versuchspapiermaschine der Forschungsstelle mit Nassfestmittel-Dosierstelle und Mischtechnik ist folgend schematisch dargestellt.



Vorgehen

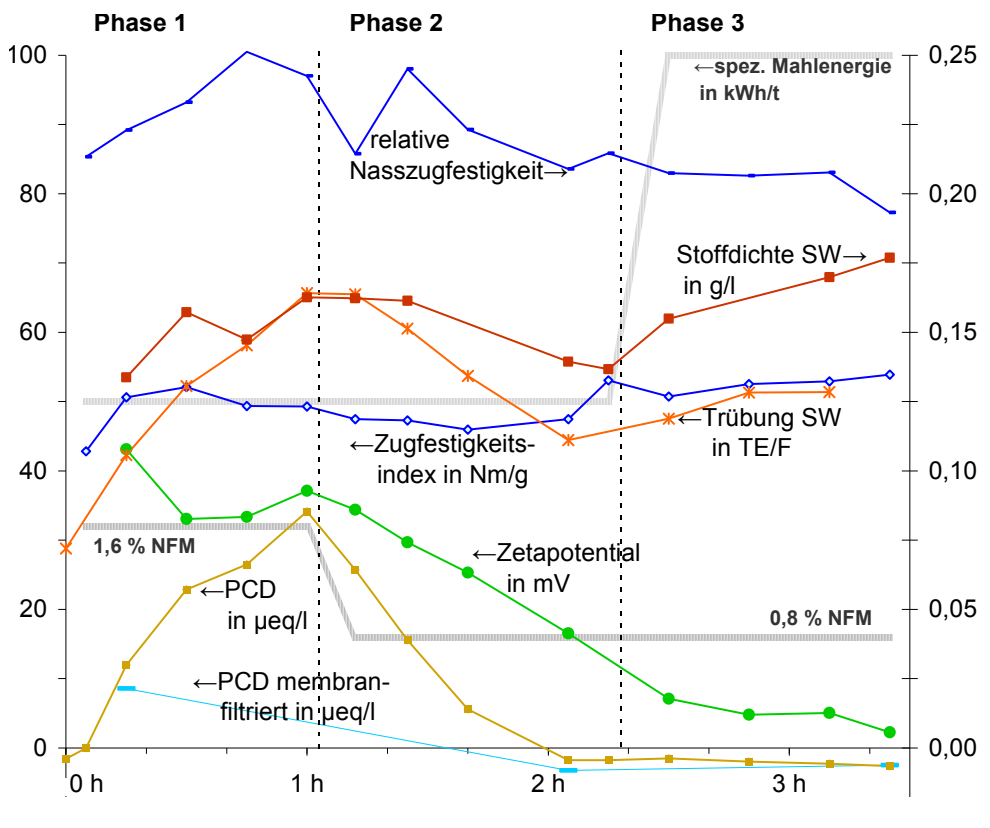
Der Versuchsablauf wurde wie folgt festgelegt:

Phase 1	Anfahren mit Leitungswasser und Papierherstellung bei Nassfestmitteldosierung 1,6 % und Mahlpunkt 50 kWh/t
Phase 2	Nassfestmitteldosierung 0,8 %, Mahlpunkt 50 kWh/t
Phase 3	Nassfestmitteldosierung 0,8 %, Mahlpunkt 100 kWh/t

Das Siebwasser wurde weitgehend zur Stoffverdünnung wiederverwendet, um die Verhältnisse einer Realanlage anzunähern und Kreislaufeffekte nachstellen zu können.

**Ergebnisse:
Zeitverlauf**

Der Verlauf ausgewählter Messgrößen während des kontinuierlichen Versuchs ist in folgend wiedergegeben. Der PCD-Wert des Stoffes für Phase 1 betrug -13 µeq/l, das Zeta-Potential -47 mV.



**Bewertung
Phase 1 und 2**

In den Trends sind die An- und Abreicherungsverläufe erkennbar, beispielsweise an Trübung, Stoffdichte im Siebwasser und PCD-Wert. Die Gleichgewichtswerte wurden innerhalb der Phasen nicht erreicht.

Das Zeta-Potential am Stoffauflauf ist durchgehend positiv. Es hat dabei in Phase 1 keinen erkennbaren Sättigungsanstieg, jedoch in Phase 2 einen verzögerten Abfall. Dies kann der Depotwirkung des in Phase 1 angereicherten Feinstoffs im Siebwasser zugeschrieben werden.

Der Anstieg der relativen Nasszugfestigkeit während Phase 1 spiegelt den steigenden Nassfestmittelgehalt des Papiers. Sowohl Trockenzugfestigkeit als auch Nasszugfestigkeit steigen in Phase 1 deutlich an. In Phase 2 fällt die relative Nasszugfestigkeit entsprechend der geringeren Nassfestmitteldosierung ab.

Mit der hohen Dosierung in Phase 1 tritt ein positiver PCD-Wert auch in der membranfiltrierten Probe auf.

**Bewertung
Phase 2 auf 3**

Von Phase 2 zu Phase 3, mit Anheben der Mahlenergie, setzen sich die Trends von Zeta-Potential, PCD-Wert, und Leitfähigkeit ohne erkennbaren Sprung fort.

Der (Trocken-)Zugfestigkeitsindex steigt durch die erhöhte Mahlung erwartungsgemäß an, die relative Nasszugkraft ändert sich gegenüber dem letzten Messpunkt von Phase 2 jedoch nicht mehr.

Diskussion

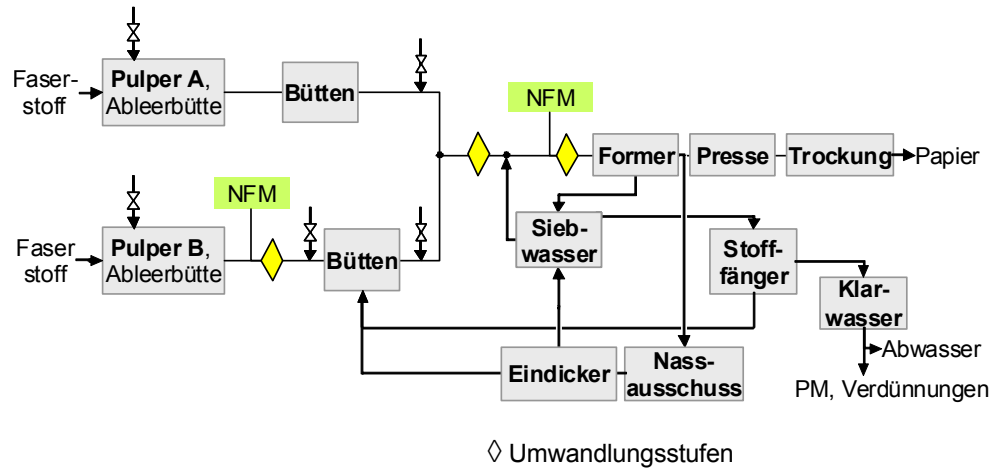
Die relative Nasszugfestigkeit wird durch die Nassfestmitteldosierung beeinflusst, jedoch nicht signifikant durch die Mahlung.

Ein gewisser Einfluss des Mahlgrads auf die relative Nassfestigkeit wurde berichtet [4]. Wie bei vielen anderen publizierten Arbeiten wurde auch hier vermutlich nicht mit Kreislaufblattbildung gearbeitet, so dass ein Großteil der Feinstoffe, die die Blattfestigkeit maßgeblich beeinflussen, bei der Blattbildung verloren geht, und die Aussagen auf die Papiermaschine begrenzt übertragbar sind.

8 Simulation

8.1 Simulationsmodell

Aufbau Zur Modellierung des Verbleibs von Nassfestmittel wurde Anlage B in einem dynamischen Prozesssimulationsmodell abgebildet.



Stoffstrom-komponenten

Folgende Stoffstromkomponenten wurden definiert: Grobfraktion und Feinfraktion des Faserstoffs, freies Nassfestmittel, Nassfestmittel reversibel adsorbiert an Grobfraktion oder Feinfraktion, Nassfestmittel irreversibel adsorbiert an Gesamtfaserstoff, Nassfestmittel irreversibel adsorbiert an Störstoffe sowie Störstoffe.

Retention

Wichtigstes Trennaggregat im Modell ist das Papiermaschinensieb. Die Retention wurde im Realprozess gemessen. Retentionen (Trenngrade) wurden anhand dieser Werte für das Modell festgelegt, wobei eine lineare Abhängigkeit der Feinfraktionsretention vom Nassfestmittelgehalt hinterlegt wurde.

Umwandlungsregeln

Folgende Aussagen und Annahmen wurden den implementierten Umwandlungsregeln zugrunde gelegt.

- Zugewetztes Nassfestmittel reagiert vollständig mit Störstoffen oder Faserstoff. Nach Umsetzung liegt mithin kein freies Nassfestmittel mehr vor.
- Anionische Störstoffe können summarisch durch ihre Ladung wiedergegeben werden. Nassfestmittel reagiert irreversibel mit Störstoffen.
- Der PCD-Wert stellt die Summe aus negativer Ladung von freien anionischen Störstoffen und positiver Ladung der durch Nassfestmittel kationisch umgeladenen Störstoffe dar.
- Die Reaktion mit Störstoffen vollzieht sich vorrangig zur Reaktion mit Faserstoffkomponenten. Einflüsse auf die konkurrierenden Reaktivitäten von Störstoffen und Faserstoff(-fraktionen) werden nicht betrachtet.
- Verbleibendes, nicht an Störstoffe gebundenes Nassfestmittel wird auf Grobfraction und Feinfraktion entsprechend deren relativer Reaktivität verteilt.
- An Grobfraction und Feinfraktion adsorbiertes Nassfestmittel kann sich nach deren Anteilen und Reaktivität umverteilen (migrieren).
- An Grobfraction und Feinfraktion adsorbiertes Nassfestmittel kann nicht mehr in die Wasserphase desorbieren, jedoch auf Störstoffe übergehen, ist also auch in dieser Hinsicht reversibel.
- Hierzu wurde eine Ausnahme implementiert: In der Stoffaufbereitung eingesetztes Nassfestmittel hat aufgrund von Zwischenbüten mehrere Stunden Zeit für eine Konformationsänderung, welche die Bindung festigt [14]. Dem wird Rechnung getragen, indem ein Anteil des hier eingesetzten Nassfestmittels irreversibel adsorbiert. Dieser Anteil steht weiteren Reaktionen nicht mehr zur Verfügung.

Störstoffeinfluss

Die Versuchsergebnisse ließen für die Störstoffreaktionen folgende Schlüsse zu:

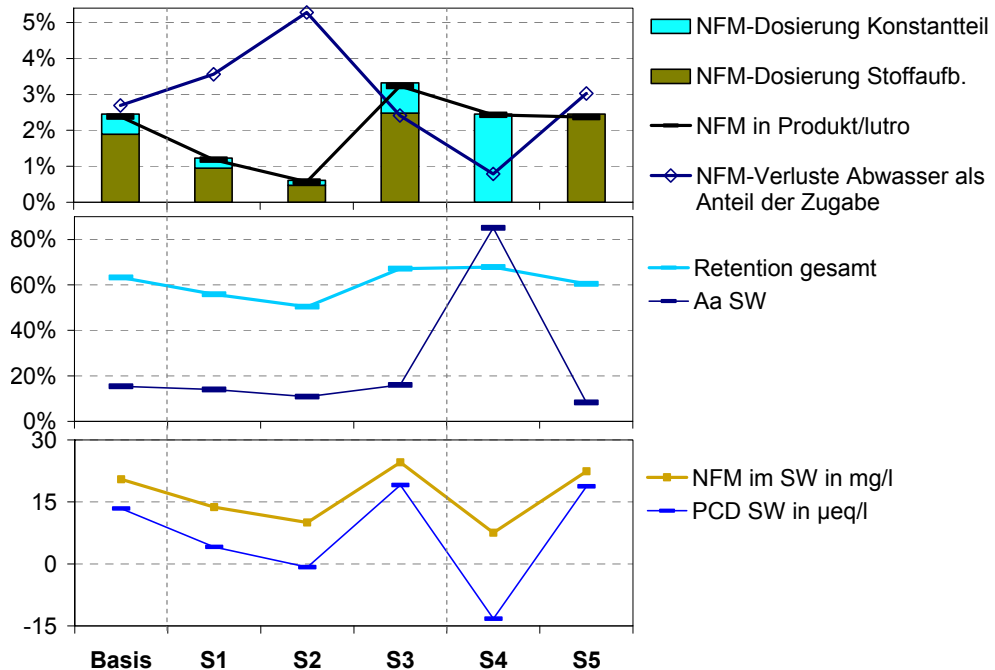
- Mit steigendem anionischen Störstoffgehalt fällt der Anteil an Nassfestmittel, der für die Adsorption an den Faserstoff zur Verfügung steht, linear ab.
- Der an Störstoff gebundene Nassfestmittelanteil ist nicht abhängig von der absoluten Dosiermenge. Die Störstoffe binden einen relativen Anteil des zugewetzten Nassfestmittels.
- Da in den Untersuchungen auch positive PCD-Werte auftraten (auch in membranfiltrierter Probe), kann Störstoff mehr Nassfestmittel binden, als der Ladungsstöchiometrie entspricht. Der Störstoff wird dabei umgeladen.

Anhand dieser Erkenntnisse wurde Gleichungssysteme zur Beschreibung der die Bindung an Störstoffe und an Faserstoffkomponenten formuliert und im Modell implementiert.

8.2 Statische Simulationsszenarien

Szenarien

In den statischen Szenarien wurde die Menge der gesplitteten Nassfestmittel-Dosierung variiert (Szenarien S1–S3) sowie die gesamte Menge nur in der Stoffaufbereitung (S4) oder nur im Konstantteil dosiert (S5):



Bewertung

Mit fallender Dosierung steigt in S1 und S2 der Anteil an Nassfestmittel, der mit dem Abwasser verloren geht. Bei hoher Dosierung (S3) sind Störstoffe weitgehend umgeladen und binden relativ wenig des dosierten Nassfestmittels.

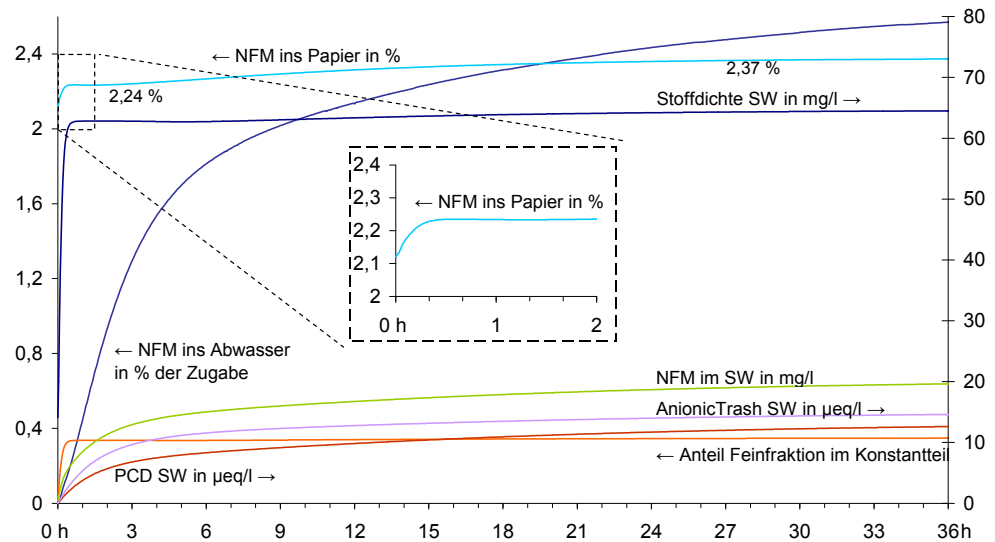
Der Nassfestmittelgehalt im Abwasser von 15 mg/l im Basisszenario entspricht bei einem Stickstoffgehalt des Additivs von 12 % einer N-Konzentration von 1,8 mg/l. Dieser Wert liegt im Bereich von bis zu 10 mg/l organisch gebundenem Stickstoff, der nach anderen Quellen Nassfestmittel-Verlusten zugeschrieben wird ([15] und eigene Messungen der Forschungsstelle). Der Verlustanteil von 2,7 % entspricht ebenso in der Größenordnung einem anderen publizierten Wert von 5,5 % [16].

Eine vollständige Dosierung im Konstantteil (S4) erzielt im Modell niedrigere Verluste als eine vollständige Dosierung in der Stoffaufbereitung (S5). Als Ursache anzunehmen sind die durch hohen Frischwassereinsatz an der Papiermaschine gegenüber der Stoffaufbereitung reduzierten Störstoffgehalte. Hierbei kommt die hinterlegte irreversible Bindung an Störstoffe zum Tragen. Entsprechend ist in Szenario S4 das Nassfestmittel im Siebwasser zu $A_a = 85\%$ an den Faserstoff adsorbiert, also nur zu 15 % an Störstoffe – in den anderen Szenarien dagegen zu rund 90 % an Störstoffe. Dieser Effekt sollte mit fallendem Frischwassereinsatz weniger ausgeprägt sein.

8.3 Dynamische Szenarien

Szenario „Anfahren“

Beim Anfahren der Anlage nach einem Produktionsstillstand werden die Rückwasserbütten mit Frischwasser gefüllt. Der Faserstoff wird zuerst mit Frischwasser aufgelöst. Folgende Abbildung zeigt wichtige Simulationsergebnisse.



Vergleich mit Messwerten

Die Simulation des PCD-Werts kann mit den Messdaten der Prozessanalyse in der Anfahrphase in Übereinstimmung gebracht werden. Das PCD-Niveau der Messwerte im Siebwasser ist allerdings höher. Hierbei ist zu beachten, dass die PCD-Labor- und Online-Messungen feinteilige Feststoffe miterfassen. Der simulierte Parameter hingegen bezieht sich nur auf kolloidale Stoffe.

Wenngleich an der Technikumsanlage andere Volumina und Volumenströme vorlagen, sind weitere Effekte der Simulation mit den Technikumsergebnissen vergleichbar: So steigt die Stoffdichte im Siebwasser in der ersten Stunde stark an. Verglichen werden können auch die relative Nasszugfestigkeit im Versuch und der Nassfestmittelgehalt in der Simulation. Beide steigen in den ersten 20–40 min noch deutlich an, um dann ein Plateau zu erreichen. Die Simulation weist aus, dass danach ein weiterer langsamer Anstieg zu erwarten ist (im Szenario von 2,24 auf 2,37 % Nassfestmittel im Papier).

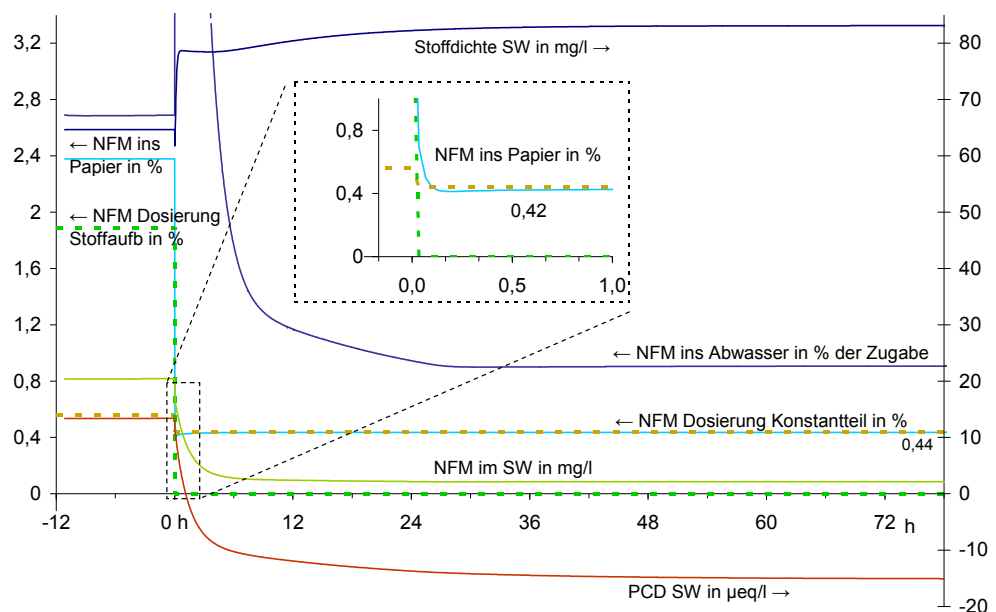
Effekte beim Anfahren

Alle dargestellten Parameter steigen in Sättigungskurven an. Dabei scheinen sich mindestens zwei Dynamiken zu überlagern: ein schnellerer Anstieg bis etwa 1 h und ein langsamerer Anstieg über ca. 2 Tage. Es darf angenommen werden, dass dem schnelleren Anstieg die Sättigung des Siebwasserkreislaufs entspricht, dem langsameren die Sättigung des Gesamt-Wasserkreislaufs. Folgende überlagernde Effekte können weiter interpretiert werden:

- Der kurze Kreislauf enthält anfangs noch keine Störstoffe, die Nassfestmittel abfangen. Daher wird das zugesetzte Additiv in hohem Maße adsorbiert. Dies bewirkt einen anfänglich schnellen Anstieg des Nassfestmittelgehalts im Papier und erstmal geringe Verluste mit dem Abwasser.
- Ein hoher Gehalt an adsorbiertem Nassfestmittel erzielt eine hohe Retention. Dies verstärkt weiterhin den Anteil des Nassfestmittels, der anfangs ins Papier geht.
- Die Anreicherung von Feinstoff im Siebwasserkreislauf ist entsprechend verzögert. Sobald sie sich verstärkt (innerhalb 1 h), verzögert sich auch der weitere Anstieg des Nassfestmittels im Papier.

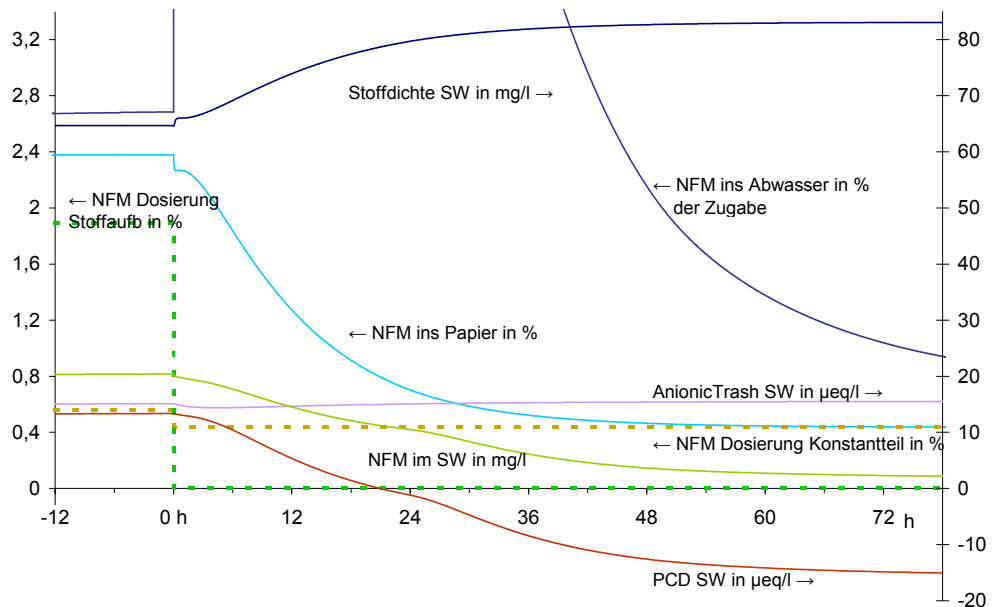
Szenario „Sortenwechsel mit Stoffaustausch“

Als weiteres dynamisches Prozessereignis wurde ein Sortenwechsel von hoher zu geringer Nassfestmittel-Dosierung modelliert. Dabei wurde von der gesplitteten Dosierung (Stoffaufbereitung und Konstantteil) zur Dosierung nur im Konstantteil umgestellt. Der Sortenwechsel erfolgte wie im Prozess mit Stoffaustausch.



**Szenario
„Fließender
Sortenwechsel „**

Alternativ hierzu wurde ein fließender Sortenwechsel simuliert, also eine Umstellung der Zugaben bei laufender Produktion:



**Bewertung der
Sortenwechsel-
strategien**

Erwartungsgemäß fallen nach den Sortenwechseln der Nassfestmittelgehalt im Papier und im Siebwasser, der PCD-Wert und andere Parameter wieder ab, um sich einem Gleichgewichtswert anzunähern. Bei fließendem Sortenwechsel sind am Nassfestmittel und am PCD-Wert im Siebwasser leicht gestufte Abfälle zu erkennen, die verschiedenen großen Kreisläufen (Siebwasserkreislauf, Stoffaufbereitungsstränge, Nassausschussstrang) zuzuschreiben sind.

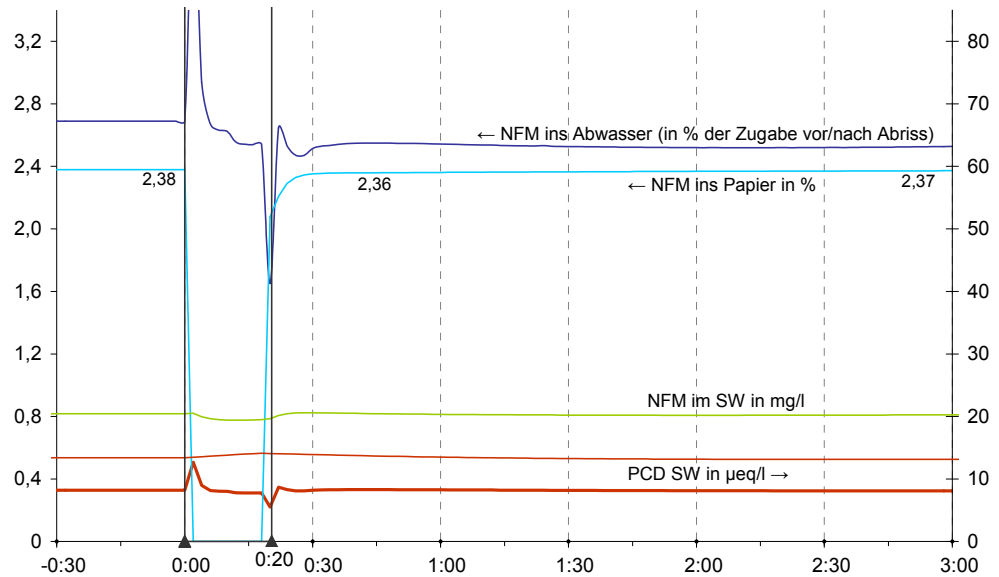
Der Nassfestmittelverlust ins Abwasser als Anteil der Zugabe weist jeweils bei Umstellung einen Peak auf; zuerst da die Dosiermenge als Bezug herabgesetzt wird. Folgend wird im Wasserkreislauf an Feinfraktion adsorbiertes oder an Störstoffe gebundenes Nassfestmittel abgebaut.

Das weitaus schnellere Erreichen der angestrebten Produktionsbedingungen, und somit ein geringerer Anteil an minderqualitativer Produktion, stellen den Sortenwechsel mit Stoffaustausch als wesentlich effizientere Strategie heraus.

Bei beiden Sortenwechselstrategien ist unmittelbar nach Umstellung der Nassfestmittelgehalt im Papier überhöht. Dies ist Folge des hoch beladenen Feinstoffs im Rückwasser beziehungsweise im Gesamtkreislauf, der als Depot wirkt.

**Szenario
„Abriss“**

Ein Papierbahnabriss (0:00 bis 0:20) wurde in der Simulation nachgestellt:

**Bewertung**

Dadurch, dass die Senke Papier für das Nassfestmittel fehlt, wird im Kreislauf gespeichertes Additiv nach Abriss über das Abwasser abgeleitet. Das System ist nach der Abrissphase nicht mehr gesättigt, erst nach ca. 10 min erreicht der Nassfestmittelgehalt im Papier wieder weitgehend das Niveau von vorher.

Zusammenfassung

Abweichungen zwischen Soll- und Istwert des Nassfestmittelgehalts im Papier über längere Zeit zeigten sich in den Simulationen in erheblichem Maß beim fließenden Sortenwechsel und beim Anfahren. Auch nach Sortenwechsel mit Stoffwechsel und nach Abrissen bedeutet ein noch circa 5 min deutlich abweichender Nassfestmittelgehalt im Papier Fehlproduktion.

9 Schlussfolgerungen

9.1 Diskussion

Dynamische Effekte

Bei den Umstellungen von hohen auf niedrigen Nassfestmitteleinsatz konnte im Technikum und in Anlage B eine Depotwirkung des in Rückwasserbehältern gespeicherten Feinstoffs gezeigt werden. In den Simulationen konnte dieser Effekt bestätigt und den Umlaufzeiten der verschiedenen großen Prozesskreisläufe zugeschrieben werden. Es treten nach Anfahrvorgängen, Sortenumstellungen und Abrissen systematische vorübergehende Abweichungen des Nassfestmittelgehalts im Papier auf. Fließgleichgewichte werden über den Gesamtwasserkreislauf erst im Bereich von 1–2 Tagen weitgehend erreicht.

Optimierungspotentiale liegen in erster Linie in einer vorwegnehmenden Dosieranpassung, so dass durch gezielte vorübergehende Über- oder Unterdosierung die Zielwerte schneller erreicht werden. Allerdings sind dynamischen Effekte in ihrer anlagenspezifischen Ausprägung für den Anlagenbetreiber nicht transparent.

Ablagerungsbildung

Aus Praxisberichten ist bekannt, dass es einige Zeit nach dem Anfahren der Anlage bei konstant hohen Nassfestmitteldosierungen unvermittelt zu Ablagerungsproblemen kommen kann. Mit den Erkenntnissen des Forschungsvorhabens muss dies wie folgt diskutiert werden:

- Ablagerungen sind Nassfestmittel-Störstoff-Komplexen in der Wasserphase zuzuschreiben, zum Teil auch mit Nassfestmittel beladenem Feinstoff.
- Es gibt keine Hinweise auf ein plötzliches Einbrechen der Adsorption bei steigendem Gehalt an verfügbarem Nassfestmittel. Die Adsorption ist in üblichen Dosierbereichen vollständig; auch darüber hinaus wächst die Beladung stetig weiter an (wenngleich mit abnehmender Steigung).
- Entsprechend steigt der Gehalt an Nassfestmittel im Siebwasser stetig mit der Dosierung (vgl. statische Szenarien).
- Exponentiell ansteigend oder über einem Schwellwert plötzlich ansteigend – so darf angenommen werden – ist indes der Zusammenhang zwischen Nassfestmittelgehalt im Siebwasser und Ablagerungsneigung. Auch ein Mitfalleffekt ist denkbar: Sobald sich erste Agglomerationen bilden, folgen weitere Zusammenballungen schlagartig.

Somit erklären sich Ablagerungsprobleme Stunden bis Tage nach dem Anfahren durch den stetig ansteigenden Gehalt an Nassfestmittel im Siebwasser, der ab einem Schwellwert zu Ablagerungen führt.

9.2 Ansätze zur Optimierung des Nassfestmitteleinsatzes

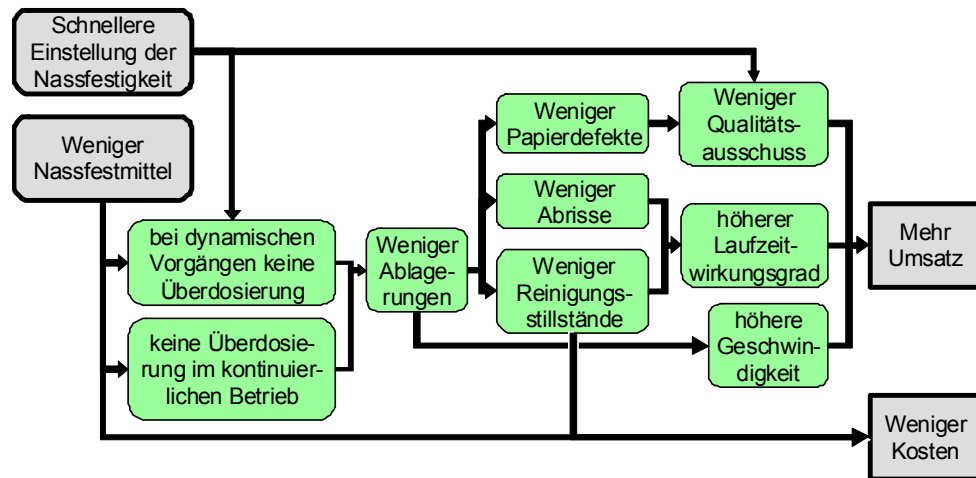
Nassfestmittel-Monitoring	Moderne automatische TNb-Analysatoren werden zur periodischen Kontrolle des Gehalts an organischem Stickstoff genutzt. In der Abwasseranalytik sind solche Applikationen zunehmend in Gebrauch [15]. Eine Anwendung im Siebwasser oder im Nassauschuss als Referenzstelle für die Papierbahn erlaubt ein Nassfestmittel-Monitoring. Auch eine NIR-Methode für die Papierbahn kommt in Frage. Solch ein Monitoring würde es gestatten, Nassfestmittel zielgenau zu dosieren.
Einsatz von Fixiermittel	Da Nassfestharze im Allgemeinen teurer sind als Fixiermittel, ist die Neutralisation von Störstoffen mit Fixiermitteln angesichts der Nassfestmittelverluste, welche die Störstoffe bewirken, eine Maßnahme zur Kostenoptimierung. Darüber hinaus darf aufgrund der Molekulargewichte davon ausgegangen werden, dass Agglomerate von Störstoffen mit Fixiermittel weniger zu Ablagerungen neigen als solche mit Nassfestmittel. Somit können ablagerungsbedingte Ausfallzeiten und Papierdefekte weitgehend vermieden werden.
Dynamische Optimierung	Die systematischen Abweichungen der Nassfestigkeit vom Zielwert nach Anfahrvorgängen, Abrissen oder Sortenumstellungen können durch dynamische Regelstrategien, etwa durch Umstellregimes oder modellprädiktive Regelung, abgefangen werden.

9.3 Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung

Nutzerkreis	Die Forschungserkenntnisse greifen insbesondere im Bereich hochnassfester Spezialpapiere. Spezialpapierproduktionen sind verbreitet geprägt durch häufige Sortenwechsel und stark divergierende Sortenanforderungen.
--------------------	--

Nutzenwege

Folgende Wege lassen sich darstellen, über die die Wirtschaftlichkeit der Anlagen gesteigert werden kann:



Der Hauptnutzen ist in einer gesteigerten Produktion qualitätskonformer Ware zu erwarten, also in einer Umsatzsteigerung. Für die Optimierungsmaßnahmen wurde bei Einsparung von 5 % Nassfestmittel und reduzierten Abrisszahlen ein Nutzen von 5 Euro/t Papier abgeschätzt.

Ansprechpartner für weitere Informationen und die Langfassung des Berichts

Dr. Wolfram Dietz
Tel. 089/12146-279
wolfram.dietz@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Heißstraße 134
80797 München
Tel. 089/12146-0
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Abkürzungen und Formelzeichen

A_a	an Faserstoffkomponenten adsorbierter Anteil des Nassfestmittels
B1, B2	Prozesswasserqualitäten
C_a	Beladung in g NFM/g Faserstoff
CMC	Carboxymethylcellulose
c_n	Gleichgewichtskonzentration in g NFM-WS/l Suspension
FF	Feinfraktion
fm	fluoreszenzmarkiert
GF	Grobfraktion
HW	Handelsware
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
K_F	Konstante
LW	Leitungswasser
n	Exponent
NFM	Nassfestmittel, im Speziellen: Polyaminoamid-Epichlorhydrin-Harz
NFM-G, -fm, -K	verwendete Nassfestmittelprodukte
p	Störstoffgehalt als Massenprozent des Gesamtmassenstroms
PCD	kolloidale Ladung, Partikelladung (Particle Charge Detector)
PCT	Online-Messgerät zur PCD-Bestimmung von BTG Instruments
PM	Papiermaschine
Poly-DADMAC	Polydiallyl-dimethyl-ammoniumchlorid
SW	Siebwasser
TNb	Gesamter gebundener Stickstoff (Total Nitrogen bound)
WS	Wirksubstanz, hier: Trockensubstanz
ZS-S	verwendete Zellstoffmischung

Literaturverzeichnis

- 1 Linhart F.
Überlegungen zum Wirkmechanismus der Papierverfestigung
Wochenblatt für Papierfabrikation 11/12, 662-672 (2005)
- 2 Tejado A, van de Ven T.G.M.
Why does paper get stronger as it dries?
Materials Today 13:9, 42-49 (2010)
- 3 Andreasson B., Wågberg L.
On the mechanisms behind the action of wet strength and wet strength agents
in: Paper Products Physics and Technology; Ek, Monica; Gellerstedt, Göran; Henriksson, Gunnar
(Hg.), Walter de Gruyter Berlin, New York 2009
- 4 Espy H.H.
The mechanism of wet-strength development in paper: a review
Tappi J. 78:4, 90 (1995)

- 5 Erhard K., Froberg K., Berger H.
Ermittlung des Faserstoff- und Additiveinflusses auf die Ausbildung optimaler Papiereigenschaften am Beispiel nassverfestigter Papiere
Vortrag, Internationale Österreichische Papiertagung, Graz (2006)
- 6 Dietz W.
Kontinuierliche Erfassung der Faserstoff-Oberflächenladung zur Optimierung des Ausschusseinsatzes bei der Papiererzeugung
PTS-Forschungsbericht zum Forschungsvorhaben AiF 15815N, München 2011, www.ptspaper.de
- 7 PTS-Methode RH-102/2009; Bestimmung der Oberflächenladung von Faserstoffen und Faserstoffsuspensionen, PTS, München 2009
- 8 Stratton R.A.
Dependence of sheet properties on the location of adsorbed polymer
Nordic Pulp Paper Res. J. (1988)
- 9 Yoon S.-H., Chai X.-S.
Retention rate phenomena for polyamide-epichlorohydrin polymer in papermaking fibrous colloidal suspension
J. Ind. Eng. Chem. 13:2, 237-243 (2007)
- 10 Yoon S.-H., Chai X.-S.
Adsorption kinetics for polymeric additives in papermaking aqueous fibrous media by UV spectroscopic analysis
Bull. Korean Chem. Soc. 27:11, 1819-1824 (2006)
- 11 Laine J., Lindström T., Nordmark G.G., Risinger G.
Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 3. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on wet-strength development by alkaline-curing polyamide-amine epichlorohydrin resins
Nordic Pulp Paper Res J. 17:1, 57-60 (2002)
- 12 Stratton R.A.
Dependence of sheet properties on the location of adsorbed polymer
Nordic Pulp Paper Res. J. (1988)
- 13 Su J. et al.
Paper strength development and recyclability with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE)
BioResources 7:1 (2012)
- 14 Hubbe M.A., Nanko H., McNeal M.R.
Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: a review
BioResources (2009)
- 15 Armbruster H.-T.
Einbindung TOC-TN_b-Onliner in ARA und Prozess
Folienpräsentation, in: Öller H.-J., Hutter A., Bierbaum S. (Hrsg.); PTS Umwelttechnik Symposium, WU 1108, PTS, München (2011)
- 16 Hamm U.
Wet strength resins in hygienic paper production
In: Zellcheming Technical Committee Chemical Additives (CHAD) (Ed.): Chemical additives for the production of pulp and paper
Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main 2008