

Wolf-Christoph Heilmann

Fachhochschule München
Fachbereich 05, Verfahrenstechnik Papiererzeugung

PWA Grafische Papiere GmbH, Stockstadt am Main

Vergleichende Untersuchungen verschiedener
Ladungsmeßsysteme für Papierstoff- und
Hilfsmittelsuspensionen

Diese Arbeit wurde im Fachbereich 05 – Verfahrenstechnik Papiererzeugung der Fachhochschule München in Zusammenarbeit mit der PWA Grafische Papiere GmbH, Stockstadt am Main in der Zeit vom Januar bis September 1990 ausgeführt.

Besonderen Dank möchte ich aussprechen Herrn Hock, Herrn Greiner und Herrn Elbert der PWA Stockstadt für die Betreuung der Arbeit, fachlichen Diskussionen und Hinweise, sowie Herrn Prof. Dr. Schweizer für die Betreuung. Ein herzlicher Dank gebührt auch Herrn Dr. Wolf für seine zahlreichen Ratschläge und Weitergabe seiner umfangreichen Erfahrungen.

Hiermit erkläre ich gemäß § 31 Abs. 5 RaPO, daß ich die Diplomarbeit selbständig verfaßt, noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benützt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

München, den 23. September 1990

1. Einleitung.....	5
2. Problemstellung	6
3. Theorie der Oberflächenladung	7
4. Bedeutung der Oberflächenladung in der Papierindustrie.....	13
5. Meßgeräte zur Bestimmung der Oberflächenladung.....	19
6. Grundlagenuntersuchungen Polyelektrolyttitration	29
7. Praxisanwendungen.....	36
8. Zusammenfassung.....	61
9. Tabellen.....	64
10. Abbildungsverzeichnis.....	71
11. Inhaltsverzeichnis	73
12. Literaturverzeichnis.....	75

1. Einleitung

Die Oberflächenladung spielt in vielen Bereichen der Papiererzeugung eine Rolle. Sie beeinflusst direkt oder indirekt für die Blattbildung wesentliche Vorgänge. Sowohl die Faser- als auch Füll- und Hilfsstoffe besitzen eine Ladung. Die elektrokinetischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten bestimmen wesentlich die Herstellung des Papiers. Insbesondere die Retention und damit alle von ihr abhängigen Parameter werden durch das Zetapotential mitbestimmt. Die Kenntnis dieser Oberflächenladung ist deshalb unerlässlich. Dies betrifft sowohl die Produktion als auch die Rohstoffkontrolle.

Die Oberflächenladung wird charakterisiert durch das Zetapotential. Dieses ist die Potentialdifferenz zwischen den an der Oberfläche eines gelösten Teilchens adsorbierten Ionen und der das Teilchen umgebenden flüssigen Phase. Das Zetapotential kann nicht direkt gemessen werden, sondern muß aus den durch das Potential bedingten elektrokinetischen Erscheinungen bestimmt werden. Diese Erscheinungen können durch unterschiedliche Meßverfahren erfaßt werden. Zusammen mit anderen Parametern kann die Oberflächenladung zur Charakterisierung der Faserstoffsuspension, aber auch der Einzelkomponenten herangezogen werden.

2. Problemstellung

Bisher wird die Oberflächenladung nur eingesetzt bei Störungen der Produktion, wo durch sporadische Zetapotentialuntersuchungen mittels Mikroelektrophorese die Ursache dieser Störungen eingekreist werden soll.

Mit dieser Arbeit soll die Grundlage geschaffen werden, die Oberflächenladung als einen Parameter bei der Rohstoff- und Hilfsstoffeingangskontrolle zu verwenden. Als zweiter Schritt soll die Eignung der Oberflächenladungsmessung zur Überwachung der laufenden Produktion aufgezeigt werden.

Erforderlich sind umfangreiche Literaturrecherchen über das Zetapotential und dessen Wechselwirkung mit den für die Papiererzeugung relevanten Parametern und Vorgängen. Die daraus gewonnenen Kenntnisse müssen durch Grundlagenuntersuchungen bestätigt werden. Gleichzeitig müssen dabei alle für die Versuche relevanten Einflüsse definiert und sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden.

Zur Verfügung steht ein Laser-Zee-Meter zur Bestimmung des Zetapotentials mittels Mikroelektrophorese sowie Polyelektrolyttitration mit Streaming-Current-Detector oder Photometer zur Endpunktbestimmung. Der Arbeitsplatz für die Polyelektrolyttitration mit Streaming-Current-Detector zur Endpunktbestimmung muß aufgebaut werden und die die Messung beeinflussenden Parameter ermittelt werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die Polyelektrolyttitration mit Endpunktbestimmung mittels Streaming-Current-Detector gelegt, da diese Methode bisher noch nicht im Einsatz war.

3. Theorie der Oberflächenladung

3.1. Grundlagen

Viele elektrokinetische Effekte - wie Strömungspotential, Elektrophorese oder Elektroosmose - belegen, daß an Phasengrenzen elektrische Ladungen auftreten. Diese Ladungen machen sich dadurch bemerkbar, daß kolloidal gelöste Teilchen sich bei einer angelegten Spannung bewegen. Positiv geladene Teilchen werden zur Anode, und negativ geladene Teilchen zur Kathode wandern. Helmholtz¹ stellte die Theorie der elektrischen Doppelschicht auf, nach der an der Phasengrenzfläche ein elektrokinetisches Spannungsgefälle zwischen den dispergierten Teilchen und dem Dispergator besteht. Dabei wird unterschieden zwischen der Ladung unmittelbar am festen Stoff selbst, der Ladung der fest an dem Teilchen haftenden Flüssigkeitsschicht, sowie der Ladung der beweglichen Flüssigkeit. Das Teilchen ist an der Grenzfläche zum Dispersionsmedium von einer Schicht adsorbierter Ionen umgeben, die wiederum von einer Schicht entgegengesetzt geladener Ionen. Auch in der Lösung selbst bildet sich eine aus Ionen bestehende Schicht aus. Von Gouy² und Chapman³ wurde erkannt, daß die von Helmholtz postulierte Doppelschicht sich tiefer in die Lösung erstreckt und deshalb von ihnen diffuse Doppelschicht benannt wurde. Die diffuse Doppelschicht unterliegt zwei entgegengesetzten Mechanismen: zum einen elektrische Kräfte, durch die die Ionen bestrebt sind, sich an die Teilchenoberfläche anzulegen, zum anderen molekulare Wärmebewegungen, durch die die geladenen Ionen gleichmäßig in der Lösung verteilt werden. Dadurch lagern sich die Gegenionen zur Ladungskompensation nicht flächenförmig um die Teilchenoberfläche, sondern die Konzentration verringert

sich mit dem Abstand vom Teilchen. Diese diffuse Doppelschicht bewirkt eine scheinbare Zunahme des Teilchenvolumens und seines Wirkungsradius. Dabei gehorchen die Ladungen bei kugelförmigen Teilchen der elektrostatischen Formel eines Kugelkondensators. Stern⁴ erweiterte die Gouy-Chapman-Theorie dahingehend, daß die innere Schicht in eine an der Teilchengrenzfläche

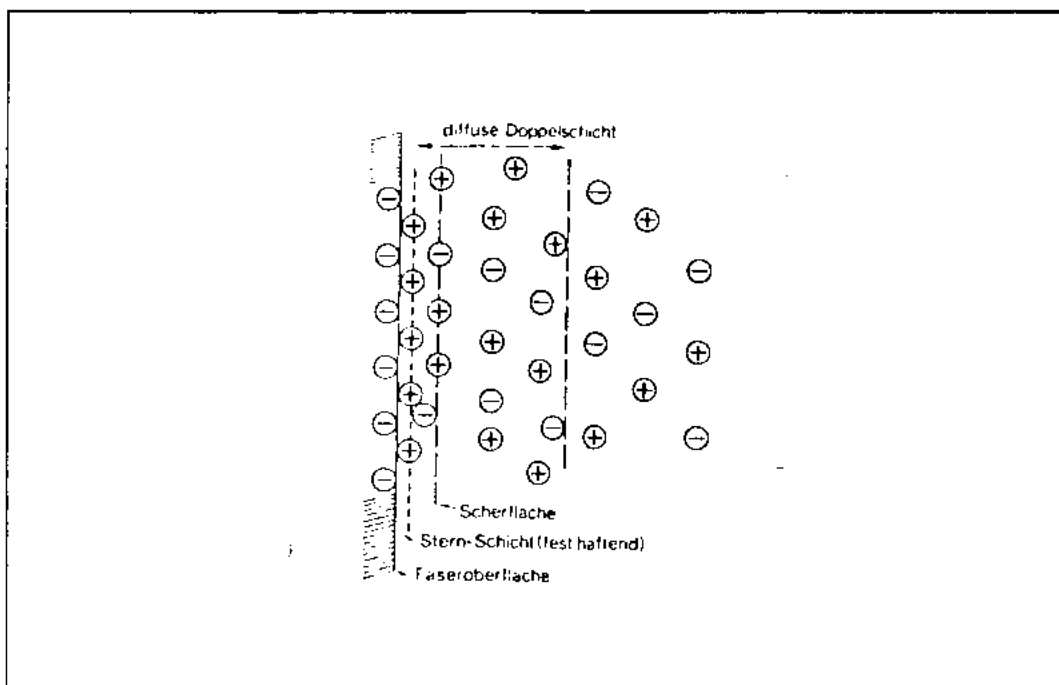


BILD 1 : OBERFLÄCHENLADUNG

haftenden Schicht der Dicke eines Ions und eine sie umgebende diffuse bewegliche Schicht unterteilt wurde. Dabei fällt das Potential in der inneren Schicht steil linear ab, während es in der diffusen Schicht in der Dispersion exponentiell abnimmt. Grahame⁵ wies nach, daß in der Sternschicht nur die Anionen wirklich chemisch unter teilweise Verlust ihrer Solvathülle adsorbiert

werden. Die Kationen hingegen werden nur durch elektrostatische Kräfte an die Oberfläche gebunden. Er unterscheidet somit zwischen der äußeren Helmholtz-Schicht (mit den elektrostatisch gebundenen Kationen) sowie der inneren Helmholtz-Schicht (mit adsorbierten Anionen). Diese Unterscheidung der Schichten läßt sich auch auf ihre Potentiale übertragen. Wichtig ist dabei vor allem die Potentialdifferenz der diffusen Schicht, da nur diese eine Rolle spielt bei allen Vorgängen mit Relativbewegung zwischen flüssiger und fester Phase. Dabei verschiebt sich aber nicht die Flüssigkeit längs der festen Oberfläche, vielmehr bleibt eine monomolekulare Ionenschicht mit adsorbierten Ionen an dem Teilchen haften. Die Scherfläche befindet sich genau zwischen der Helmholtz'schen und der diffusen Doppelschicht. Das dabei auftretende elektrokinetische Potential wurde von Freundlich⁶ als Zetapotential bezeichnet. Die gesamte Potentialdifferenz zwischen der Teilchenoberfläche und dem umgebenden Medium wird als Nernst'sches Potential bezeichnet. Meßbar ist allerdings nur das durch die tangentielle Verschiebung erzeugte Zetapotential, das jedoch die maßgebliche elektrokinetische Kraft des Teilchens darstellt. Die Größe des Zetapotentials läßt sich aber nur indirekt über die elektrokinetischen Effekte bestimmen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß man entweder durch eine äußere elektromotorische Kraft die Verschiebung der Phasen gegeneinander hervorruft, oder umgekehrt durch die erzwungene Verschiebung der Phasengrenze eine elektromotorische Kraft hervorruft. Eine Übersicht über die elektrokinetischen Effekte und den Grundlagen als Meßmethode sind in Bild 2 aufgeführt.

Name der Methode	gemessene Eigenschaft	mobile Phase	Beispiel
Elektrophorese	Beweglichkeit der Teilchen	Teilchen	Mikroelektrophorese "moving boundary" elektrophoret. Massetransport
Sedimentationspotential	Potential	Flüssigkeit	Sedimentationspotential
Strömungspotential	Potential	Flüssigkeit	Strömungspotential
Elektroosmose	Druck Geschwindigkeit	keine Flüssigkeit	Elektroosmose

BILD 2 : METHODEN ZUR ZETAPOTENTIALBESTIMMUNG⁷

3.2. Elektrokinetische Erscheinungen

3.2.1. Elektrophorese

Die Elektrophorese ist gekennzeichnet durch die Bewegung kolloidaler Teile im elektrischen Feld. Die Wanderungsgeschwindigkeit bei angelegter Spannung der Teilchen in der flüssigen Phase wird durch das Zetapotential erzeugt, was formal durch Helmholtz⁸ und Smoluchowski⁹ abgeleitet wurde. Kennt man die relevanten Parameter der kolloidal gelösten Teilchen, läßt sich daraus das

Zetapotential errechnen. Auf diesem Verfahren beruht die Messung bei dem weiter unten beschriebenen und in dieser Arbeit verwendeten Laser-Zeta-Meter. Die Elektrophorese ist für suspendierte Teilchen geeignet, die schnell und einfach untersucht werden können. Die Untersuchung von Faserstoffsuspensionen ist nicht möglich. Ein großes Problem ist die notwendige, starke Verdünnung der Probe, da hierbei Desorptionsvorgänge auftreten, die die Messung verfälschen.

3.2.2. Sedimentationspotential

Diese ist die Umkehrung der Elektrophorese. Kolloidal gelöste Teilchen haben die Tendenz zu sedimentieren. Durch die Bewegung relativ zur flüssigen Phase wird ein Potential induziert¹⁰.

3.2.3. Strömungspotential

Wird Flüssigkeit durch einen porösen Pfropfen gepreßt, entsteht eine Potentialdifferenz. Diese läßt sich mit zwei beiderseits angebrachten Elektroden abgreifen¹¹. Das Verfahren ist die Grundlage sowohl für den Streaming-Current-Detector (zur Endpunktbestimmung bei der Polyelektrolyttitration), als auch für diverse Apparate zur Untersuchung des Faserstoffes¹². Dabei wird mechanisch ein Faserpfropfen zwischen zwei Elektroden gebildet und dann die

flüssige Phase durch den Propfen gepreßt. Das erzeugte Potential ist eine Funktion des Zetapotentials, wobei auch Propfdichte und -größe, Fließgeschwindigkeit und andere Parameter einen Einfluß ausüben. Die Methode des Strömungspotential ist geeignet für Faserstoffuntersuchungen bei niedrigen Leitfähigkeiten. Die Werte sind dabei gut reproduzierbar, allerdings ist diese Messung überwiegend nur im Labor einsetzbar. Bei On-Line Messungen ergeben sich noch Schwierigkeiten, vor allem bei der Automatisierung des Meßverfahren, der Bildung des Propfens, sowie der Reinigung der Meßkammer^{13,14}.

3.2.4. Elektroosmose

Die Elektroosmose ist die Bewegung einer Flüssigkeit durch ein poröses Material aufgrund einer angelegten Spannung. Gemessen wird die dem Zetapotential proportionale Geschwindigkeit der Flüssigkeit durch den Propfen¹⁵. Die Elektroosmose liefert bei der Messung des Zetapotentials höhere Werte als das Strömungspotential^{16,17}. Ebenso wie das Strömungspotential ist sie geeignet zur Untersuchung von Faserstoffsuspensionen, vor allem bei höheren Leitfähigkeiten¹⁸. Allerdings ist sie schlechter reproduzierbar, da die Versuchsdurchführung erheblich aufwendiger ist als für die anderen Meßverfahren¹⁹.

4. Bedeutung der Oberflächenladung in der Papierindustrie

Die Oberflächenladung spielt bei der Papierherstellung und vielen damit verbundenen Vorgängen eine große Rolle²⁰. Schon die Zellstofffaser besitzt gegenüber dem sie umgebendem Wasser negatives Zetapotential. Auch die Füllstoffe wie z.B. Pigmente besitzen eine nach außen wirksame Ladung. Viele Hilfsstoffe, wie Retentionsmittel, wirken gerade aufgrund ihrer Ladung. Eine Kenntnis dieses Zetapotentials ist daher für das Verständnis vieler Vorgänge elementar. Wie erwähnt, besitzen die Zellstoff- und Holzstofffasern ein negatives Potential, hervorgerufen durch die $-COO^-$ Gruppen der Cellulose, sowie der Gruppen $-SO_3^-$ und $-S^-$ des Lignins im Holzstoff²¹. Dieses ist von vielen Faktoren abhängig. Sowohl Holzart als auch der Aufschluß und die Bleiche haben einen wesentlichen Einfluß^{22,23}, ebenso wie die Mahlung^{24,25} und die Trocknung^{26,27,28}. Das Zetapotential ist also eine zusätzliche Information über die Veränderung der Fasern beim Kochen, Bleichen und der mechanischen Behandlung. Im Wasser vorhandene Kationen beeinflussen ebenfalls das Potential des Zellstoffes²⁹.

Der Einfluß auf zwei bei der Blattbildung entscheidende technologische Vorgänge wird in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben. Weitere Parameter werden ebenfalls direkt oder auch indirekt über die Retention durch das Zetapotential beeinflusst. Wie wichtig dabei die Kenntnis des Zetapotentials und welchen Einfluß dieses auf die Blattbildung hat, läßt sich aus dem Abschnitt Produktionskontrolle ermesen.

4.1. Retention

Bei der Retention von Polymeren kommen mehrere Faktoren zur Geltung, zum einen die elektrostatischen Kräfte, die auf dem Zetapotential beruhen, zum anderen aber auch rein physikalische Adsorption³⁰. Bei einer Suspension aus Fasern allein wird sich keine Flocke bilden, da sich die Fasern durch ihr Zetapotential gegenseitig abstoßen. Auch wenn durch thermische und mechanische Energiezufuhr eine Flockung bewirkt wird, lösen sich diese Flocken wieder auf, sobald die Kraft schwächer wird. Wird das hohe Zetapotential erniedrigt, so werden die abstoßenden Kräfte im Verhältnis zu den anziehenden van-der-Waals'schen Kräften geringer und die Fasern können koagulieren. Im isoelektrischen Punkt, d.h. Zetapotential gleich Null, sind keine abstoßenden Kräfte mehr wirksam und die Teilchen flocken aus³¹. Eine maximale Flockung sollte deshalb in einem Bereich um den Ladungsnullpunkt stattfinden. Allerdings spielt hier die Natur der Retentionsmittel eine große Rolle. Es treten verschiedene Wirkmechanismen auf, abhängig von der Molekülgröße³²:

- Ladungsneutralisation
- Mosaikhaftung
- Brückenbildung

Die Ladungsneutralisation tritt auf bei einzelnen Ionen, wie z.B. das Aluminiumsulfat, wobei jede negative Ladung des Zellstoffes durch genau eine positive Ladung des Aluminiumions ausgeglichen wird. In diesem Falle wird die maximale Flockenbildung am isoelektrischen Punkt stattfinden. Jedoch ergeben sich wenig stabile Zellstoff-Füllstoff-Flocken, die auch nur ungenügende Retentionsverbes-

serungen bringen. Diese Flocken sind nicht scherestabil, bei Turbulenzen lösen sie sich sehr schnell auf. Nach Beendigung der Turbulenz können sie sehr schnell wieder reflockulieren. Bei einem System, in dem die Ladungsneutralisation Grundlage der Retention ist, ist diese eine Funktion des Zetapotentials. Um den isoelektrischen Punkt ergeben sich die größte Flockungsneigung und Festigkeit, und somit auch die beste Retention.

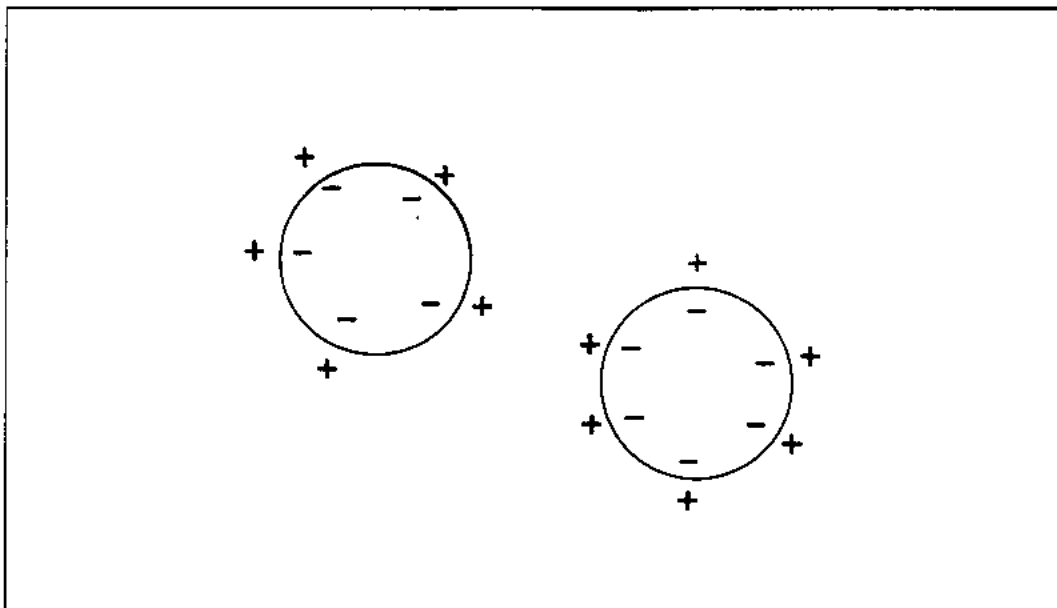


BILD 3 : LADUNGSNEUTRALISATION, ZETAPOTENTIAL = 0 mV

Bei Polymeren mittlerer Molgewichte kommt der Wirkmechanismus der Mosaikhaftung zu tragen. Diese Polymere, wie Polyamidamin (PAM) und Polyethylenimin (PEI), besitzen ein Molgewicht kleiner 10^6 . Durch die größere Moleküllänge werden sich nicht jeweils die positiven und negativen Ladungen des Polymeres und des Zellstoffes neutralisieren. Vielmehr legt sich das Molekül auf die

Faseroberfläche, wobei es einen erheblichen Teil der Faserladung physikalisch abschirmt, obwohl es selbst nicht die entsprechende positive Ladungsmenge aufweist. Die elektrostatische Wirkung der Zellstofffaser gegenüber der Umgebung

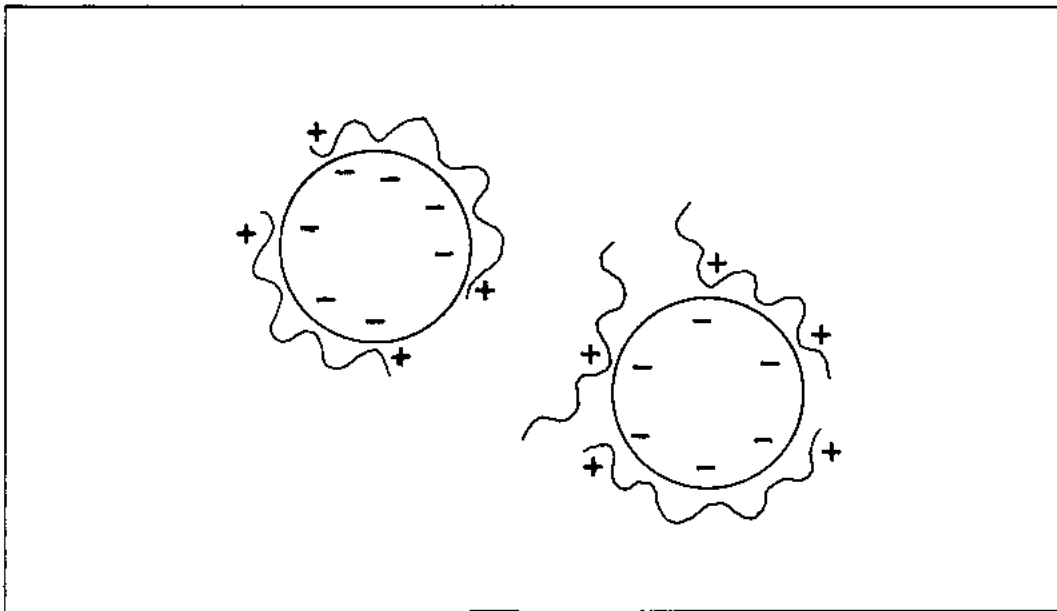


BILD 4 : MOSAIKHAFTUNG, ZETAPOTENTIAL $\neq 0$ MV

ist dennoch aufgehoben. Das Zetapotential der Faserstoffsuspension hat dabei noch einen großen Einfluß auf die Retention, allerdings muß die optimale Flockung nicht am isoelektrischen Punkt stattfinden^{33,34,35}. Dabei sind auch die Flocken relativ scherstabiler als bei der Ladungsneutralisation.

Polymere sehr hoher Molekulargewichte wie die Polyacrylamide PAA reagieren nach dem Mechanismus der Brückenbildung³⁶. Bei ihnen ist die mittlere Moleküllänge groß genug zur Überwindung der elektrostatischen Abstoßungsbarriere. Das Molekül kann sich mit jeweils einem Ende an eine Faser anlegen und diese dadurch verbinden, obwohl keinesfalls die Ladungen ausgeglichen werden.

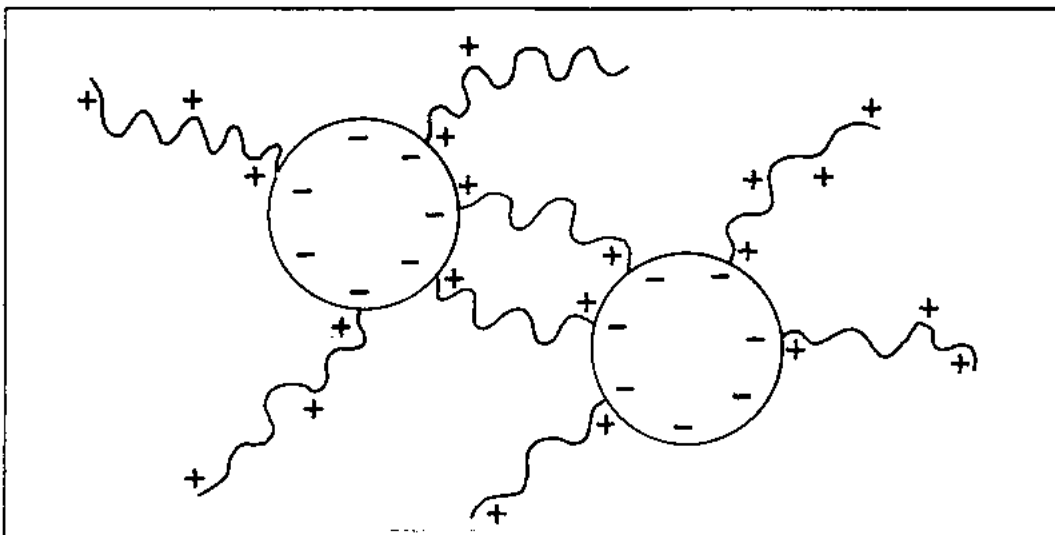


BILD 5 : BRÜCKENBILDUNG, ZETAPOTENTIAL \neq 0 mV

Hier muß das Zetapotential ebenfalls nicht gleich Null sein um eine optimale Flockung zu erreichen. Die so gebildeten Flocken haben eine sehr hohe Scherstabilität, die, wenn sie durch sehr hohe Turbulenzen zerstört wurden, nicht wieder ihre initiale Festigkeit erreichen. Die Retention wird auch nicht mit dem Zetapotential korrelieren³⁷.

4.2. Leimung

Für die Leimung des Papierses wichtig ist die Adsorption von Aluminiumionen an den Zellstoffasern³⁸. Die Ionen bringen das Zetapotential der Fasern an den Nullpunkt und können sogar eine Umladung der Fasern erreichen. Am isoelektrischen Punkt, d.h. bei Ladungsausgleich, wird die Entwässerungsgeschwindigkeit³⁹ maximal, ebenso die Flockenfestigkeit⁴⁰. Auch Trocken- sowie Naßbreißlänge weisen dort maximale Werte auf⁴¹. Allerdings gilt dies nur bei Aluminiumsalzen, wo der entscheidende Reaktionsmechanismus die Ladungsneutralisation ist und wird die negative Ladung der Faser genau im Verhältnis eins zu eins durch die positive Ladung des Aluminium kompensiert wird. Es ergibt sich auch ein linearer Zusammenhang zwischen dem Zetapotential und dem Leimungsgrad^{42,43,44}, wobei das Potential der Komponenten der entscheidende Einflußfaktor für das Aufziehen des Harzkomplexes auf die Zellstoffaser⁴⁵ ist. Die Adsorption des Harzes beruht auf dem entgegengesetzten Vorzeichen der Ladung und den dadurch hervorgerufenen elektrostatischen Kräften. Die Retention des Leimungsmittel auf die Faser nimmt mit wachsendem Zetapotential zu⁴⁶. Bei einer elektropheretischen Bewegung nahe dem Nullpunkt zeigen die entscheidenden Parameter ein Maximum, während die Trübung des Filtrates ein Minimum⁴⁷ aufweist. Das Zetapotential kann also als Maß für die Qualität der Leimung angesehen werden.

5. Meßgeräte zur Bestimmung der Oberflächenladung

5.1. Laser-Zee-Meter zur Zetapotentialbestimmung

Verwendet für die Messung des Zetapotentials wurde ein Laser Zee-Meter der Firma Pen Kem. Dieses Gerät arbeitet auf der Basis der Mikroelektrophorese⁴⁸. Das Gerät besteht aus einer Kammer für die Probe, an deren Enden Elektroden angebracht sind. Der Beobachtung der Teilchen dient ein Mikroskop mit integrierter Videokamera, zur Beleuchtung ein Laser. Angeschlossen ist eine Geräteeinheit zur Berechnung des Zetapotentials und Anzeige für Temperatur, Leitfähigkeit und Zetapotential. Ein Transformator stellt die Spannung bereit.

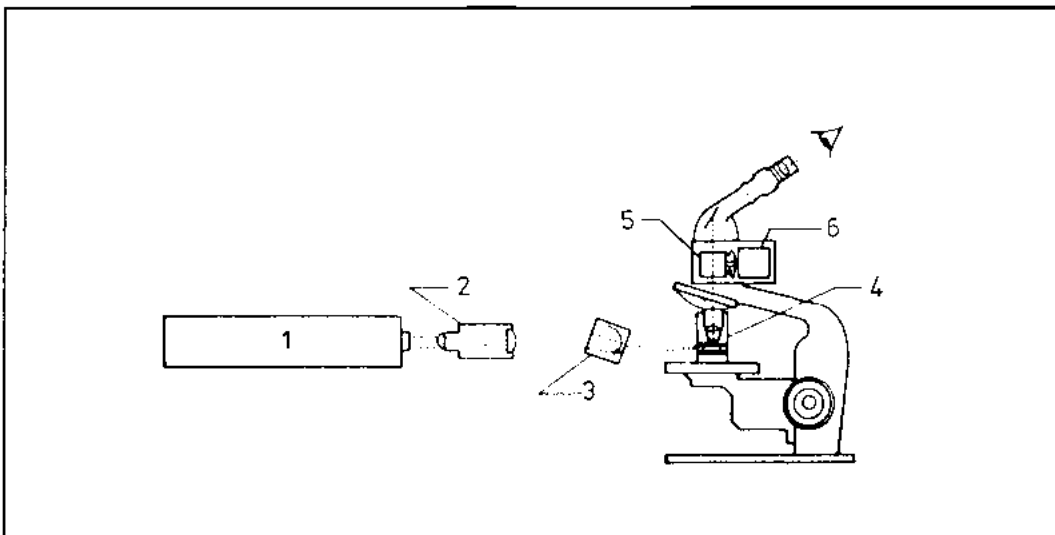


BILD 6 : PRINZIPSKIZZE STRAHLENGANG LASER-ZEE-METER⁴⁹

- | | | | |
|---------|----------------------|---------|----------------|
| 1 | Laser | 4 | Kapillarkammer |
| 2 | Fokussieroptik | 5 | Prisma |
| 3 | Vertikale Justierung | 6 | Galvanometer |

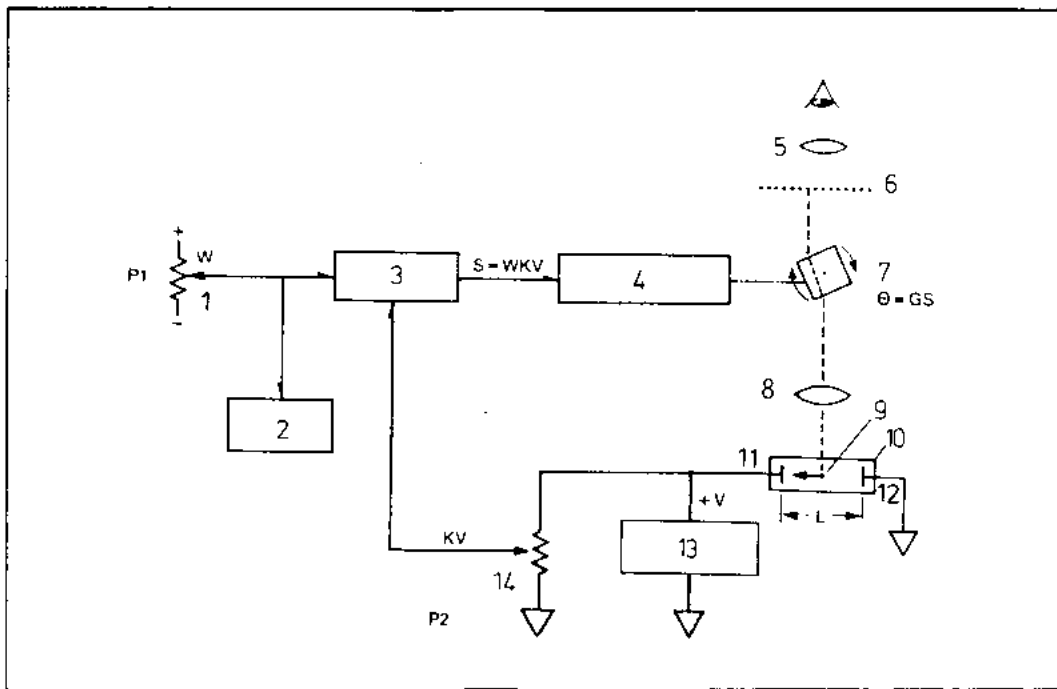


BILD 7 : SCHALTSCHHEMA LASER-ZEE-METER⁵⁰

1	Abgleichpotentiometer	8	Objektiv
2Digitalanzeige	9Partikel
3Multiplexer	10Kapillarkammer
4Galvanometer	11Anode
5Okular	12Kathode
6Rastermaske	13Spannungsversorgung
7Prisma	14Kalibrierpotentiometer

Zur Messung wird an die zu untersuchende Probe in der Kapillarkammer eine Spannung angelegt und die kolloidal gelösten Teilchen wandern entsprechend dem Vorzeichen ihrer Ladung mit einem dem Zetapotential proportionalen Geschwindigkeit zu der entgegengesetzt geladenen Elektrode. In der Kapillarkammer bilden sich dabei Strömungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus. Die Umrechnung der Geschwindigkeit ist nur für eine genau definierte

Schicht der Kapillare gültig. Daher wird das Mikroskop, durch das man die Probe betrachtet, mit der Schärfe auf genau diese Ebene justiert, so daß man die anderen Schichten eliminiert. Um die notwendige Trennschärfe zu erhalten, wird zur Beleuchtung der Teilchen ein Laser verwendet. Dieser ist horizontal und vertikal justierbar, um das Bildfeld des Mikroskopes exakt auszuleuchten. In dem Mikroskop ist ein Prisma eingebaut, das mit einer justierbaren

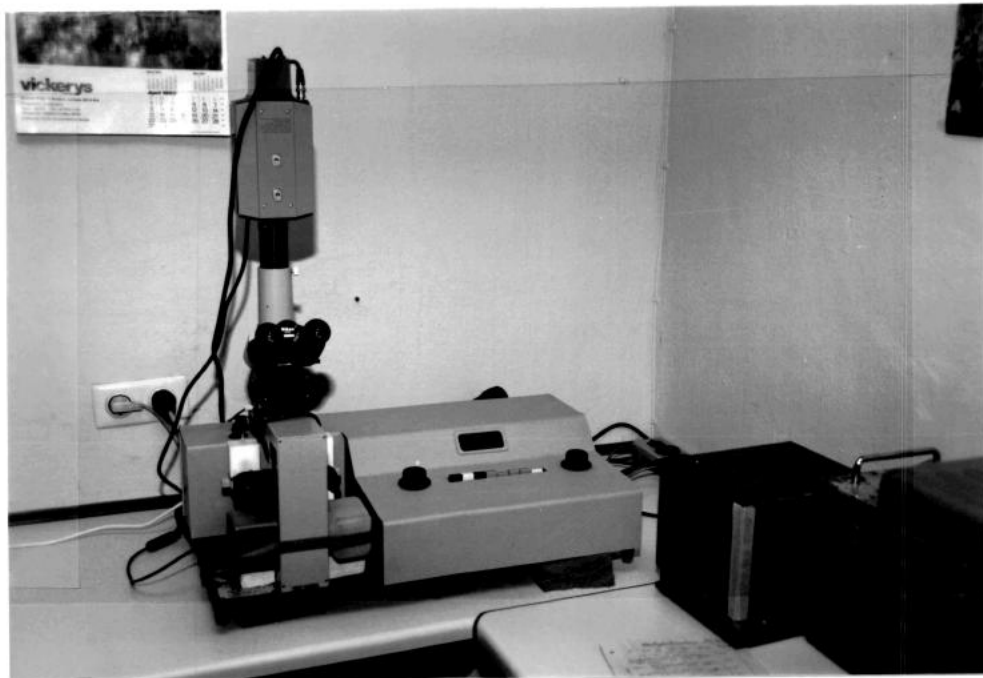


BILD 8 : LASER-ZEE-METER

Geschwindigkeit rotiert. Diese kann über das Abgleichpotentiometer und Galvanometer so eingestellt werden, daß sie der Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen proportional ist. Die Drehzahl des Prismas ist dann auch dem Zeta-potential proportional. Auf dem angeschlossenen Bildschirm scheint das Bild in

seiner Gesamtheit zu stehen. Digital wird das aufgrund der physikalische Daten errechnete Zetapotential angezeigt. Theoretisch können mit dem Laser-Zeemeter sowohl Partikel zur Bestimmung des Einzelpotentials als auch Partikelhaufen für Mischpotentiale beurteilt werden. Je nachdem wird auf dem Bildschirm ein einzelnes Teilchen fixiert, oder das gesamte Bild festgehalten, wobei sich manche Teile noch nach rechts und links bewegen, je nachdem, ob deren Zetapotential höher oder niedriger als der Durchschnitt ist.

Insgesamt gesehen hängen die Meßwerte stark vom jeweiligen Beobachter ab. Vor allem Ungeübte werden in ihren Messungen erhebliche Abweichungen in Kauf nehmen müssen. Man muß stets davon ausgehen, daß der angegebene Wert nur einen Richtwert darstellt, und auch die Schwankungsbreite der Messungen berücksichtigen. Bei der Probennahme und Probenvorbereitung muß immer nach derselben Maßgabe vorgegangen werden, da sich das Zetapotential in Abhängigkeit von der Zeit ändert. Auch sollte die Bestimmung der Meßwerte innerhalb einer maximal vorgegeben Zeit durchgeführt werden, da sich die Probe durch die angelegte Spannung erwärmen kann. Die dadurch hervorgerufene Wärmebewegung der Teilchen überlagert die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit. Schon mit bloßem Auge kann die Änderung der Brownschen Molekularbewegung bei zunehmender Erwärmung der Probe in der Kapillare erfaßt werden.

5.2. Polyelektrolyttitration

Bei der Polyelektrolyttitration wird die Ladungsdichte der Probe ermittelt, indem der Verbrauch eines als Titer eingesetzten Elektrolytes bekannter Ladung und Struktur ermittelt wird. Dabei macht man sich zunutze, daß entgegengesetzt geladene Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 Simplexe bilden⁵¹. Als Standardelektrolyte geeignet sind Substanzen, deren Ladungsdichte über einen großen pH-Bereich konstant ist, z.B. Salze starker Polysäuren bzw. Polybasen. Dadurch wird bei pH abhängigen Messungen vermieden, daß Dissoziationseffekte der Standardreagenzien einen Einfluß auf die Messung haben. Durch Monomere wird die Messung nicht beeinflusst. Für die Versuche in dieser Arbeit wurden verwendet Calfloc C als kationisches Polymer, und KPVS als anionisches Polymer. Die Konzentration des Polyelektrolyten wurde entsprechend dem erwarteten kationischen Verbrauch gewählt. Standardmäßig war dies eine 10^{-3} n Lösung, bei sehr geringen Verbräuchen wurde auch eine 10^{-4} n Lösung verwendet, um eine Übertitration zu vermeiden. Bei der Polyelektrolyttitration gibt es mehrere Möglichkeiten zur Bestimmung des Ladungsausgleichs. Die beiden bei dieser Arbeit in Betracht gezogenen Verfahren werden unten beschrieben.

5.2.1. Endpunktbestimmung mittels Streaming-Current Detector

Der Streaming-Current Detector besteht aus einem Teflonzylinder, in dem sich ein Teflonkolben mit einer Hubfrequenz von 4 Hertz axial bewegt. Die Probe, die sich in dem Zylinder befindet, wird bei der Abwärtsbewegung nach oben verdrängt. Zwischen Zylinder und Kolben erlaubt ein enger Spalt die vertikale Strömung der Probe. Die in der Probe kolloidal gelösten Polymere lagern sich auf der Teflonoberfläche des Kolbens und Zylinders an und werden adsorbiert. Durch die starke Strömung der Probe in dem Spalt werden die an das Teilchen angelagerten Gegenionen von diesem abgeschert und durch diese Ladungsverschiebung eine Spannung erzeugt. Grundlage ist dabei die Strömungspotentialmethode. Der enge Spalt zwischen Zylinder und Kolben bildet hierbei die sonst in den Propfen vorhandenen Kapillaren. Die erzeugte Spannung wird an zwei Elektroden am oberen Rand und am Boden des Zylinders abgegriffen. Da die Spannung durch die Auf- und Abbewegung des Kolbens eine Frequenz von 4 Hertz besitzt, wird sie gleichgerichtet und verstärkt. Die Spannung entspricht nicht dem Zetapotential, sondern steht in einem unbekanntem Verhältnis zu diesem. Entscheidenden Einfluß haben die Leitfähigkeit und der pH Wert der Probe. Beim Ansäuern verschiebt sich der angezeigte Meßwert ins Positive, bzw. ein negativer Wert wird reduziert, wobei dieses Phänomen vollkommen reversibel ist. Allgemein spielt der Ioneneinfluß eine große Rolle, wobei die Wertigkeit der Ionen der entscheidende Einflußfaktor ist⁵². Auch spielt das Adsorptionsverhalten des Polymers der Probe gegenüber dem Teflon eine Rolle. Bei einem Ladungsausgleich liegt keiner Spannung mehr zwischen den Elektroden an, da dann die Polymere stöchiometrische Simplexe

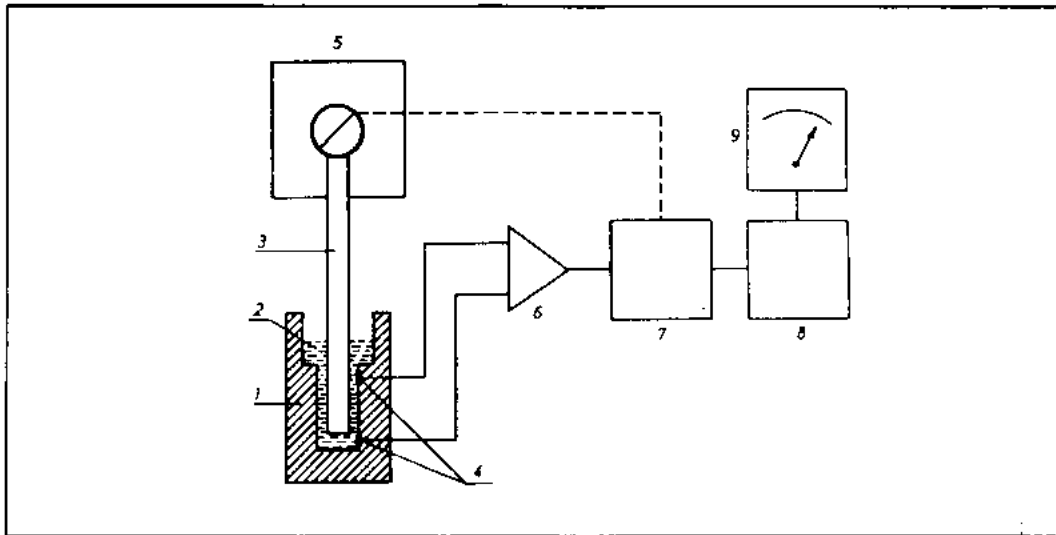


BILD 9 : SCHEMA STREAMING-CURRENT-DETECTOR⁵³

- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1.....Teflonzylinder | 6.....Verstärker |
| 2.....Probe | 7.....Gleichrichter |
| 3.....Teflonkolben | 8.....Dämpfungsglied |
| 4.....Silberelektroden | 9.....Voltmeter |
| 5.....Synchronmotor | |

ausbilden und die vorliegenden Gegenionen sich in der Ladung ausgleichen. Der Streaming-Current-Detector kann so zur Endpunktbestimmung dann bei einer Polyelektrolyttitration benutzt werden⁵⁴. Haben sich bei der Titration die Ladungen ausgeglichen, pendelt die Ladungsanzeige um den Nullpunkt. Der Vorteil gegenüber der kolometrischen Endpunktbestimmung ist die Einsatzfähigkeit bei Systemen, die um den Nullpunkt ausflocken. Auch lassen sich Systeme untersuchen, die für die Kolometrie erheblich verdünnt werden müßten. Nachteil ist,

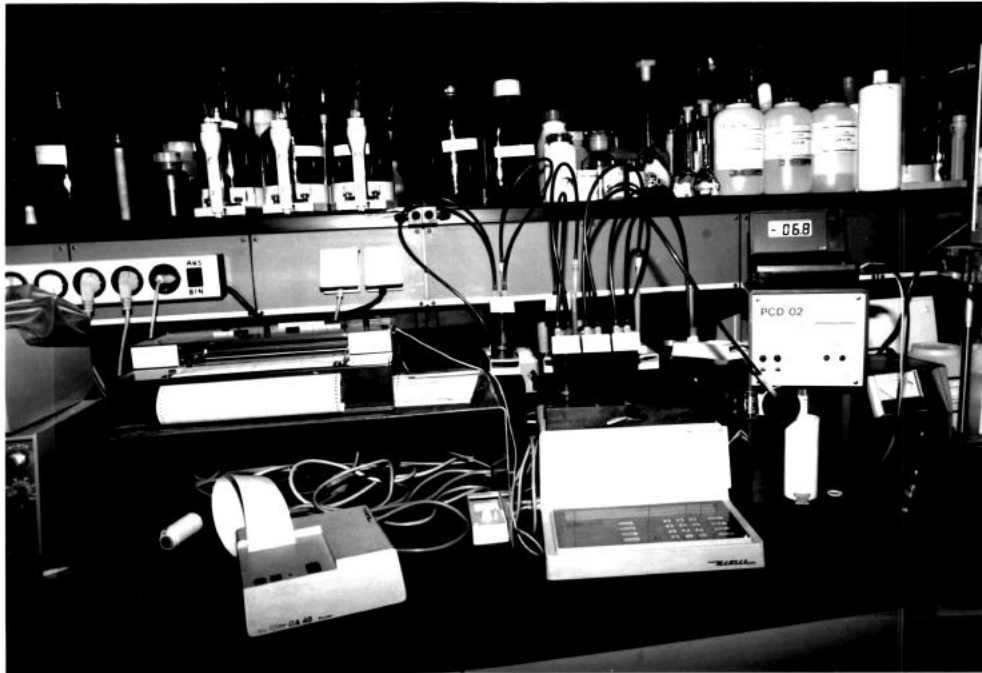


BILD 10 : STREAMING-CURRENT-DETECTOR

daß während der Titration durch die Verdrängungsbewegung des Kolbens eine erhebliche Scherbelastung auf die Probe einwirkt. Bei Systemen, die sich unter Schereinfluß verändern, ist deshalb eine Direktbestimmung nur beschränkt möglich. Bei Pigmentdispersionen z.B. ändert sich unter dem Scherkräfteinfluß die spezifische Oberfläche sowie die Korngrößenverteilung. Beide haben einen sehr starken Einfluß auf die Adsorption des Polyelektrolyten an der Pigmentoberfläche und damit den Verbrauch⁵⁵. Die ladungsverändernde Wirkung der Scherkraft wird weiter unten noch dargestellt. Bei Faserstoffen darf die Fasergröße die maximal zulässige Größe nicht überschreiten⁵⁶. Auch muß die Stoffdichte innerhalb vorgegebener Grenzwerte liegen. Beim Siebwasser kann eine Direkttitration erfolgen. Beim Stoffauflauf sollte die Probe nicht direkt

gemessen werden, so daß man ein Filtrat benötigt. Dieses stimmt in seiner Ladung nicht mit dem des Originals überein^{57,58}. Allerdings kann eine kontinuierliche Messung eines Filtrates Aufschluß geben, da sich Ladungsänderungen im Filtrat bemerkbar machen. Beim Zentrifugieren mit anschließendem Rückverdünnen muß berücksichtigt werden, daß sich durch die Verdünnung und damit reduzierter Wechselwirkung der Teilchen die elektrokinetischen Verhältnisse und der kationische Verbrauch ändern. Bei einigen Problemstellungen ist eine Rücktitration der Probe vorzuziehen. Dabei wird einer Probe mit einem kationischen Bedarf ein erheblicher Überschuß an kationischem Polyelektrolyt zugesetzt, abfiltriert, und dieser anionisch zurücktitriert. Zur Berechnung des kationischen Bedarfs sind dann das Reaktionsverhältnis der beiden Standardpolyelektrolyten, das Filterverhalten der Probe, und das Adsorptionsverhalten der Probe zu berücksichtigen. Dadurch wird eine Interpretation der Ergebnisse erheblich erschwert, so daß eine Rücktitration nur bei unumgänglichen Problemstellungen in Betracht gezogen werden sollte. Diese sollte nur bei Einzelstoffsystemen vorgenommen werden. Nur dann ist eine Interpretation der Ergebnisse statthaft.

5.2.2. Kolometrische Endpunktbestimmung

Bei der kolometrischen Endpunktbestimmung werden metachromatische Farbstoffe wie o-Toluidinblau verwendet. Diese Farbstoffe enthalten eine positive Ladung im Molekül und treten in Wechselwirkung zu den Polyelektrolyten. Mit anionischen Polyelektrolyten werden Komplexe gebildet, deren Adsorptionsspektrum gegenüber dem des monomeren Farbstoff eine charakteristische

Bandenverschiebung aufweist. Das o-Toluidinblau bildet mit dem anionischen Polyelektrolyt einen violetten Komplex, während beim Ladungsausgleich sofort das Blau des freien Farbstoffes überwiegt. Dieser Umschlag kann entweder durch optische Beurteilung oder photometrisch bestimmt werden⁵⁹. Allerdings ist bei den meisten Titrationen der Farbübergang so fließend, daß eine optische Beurteilung auch für geübte Beobachter sehr schwer fällt^{60,61}. Durchgeführt werden kann diese Messung nur, wenn man zum Vergleich zwei Proben unterschiedlichen Ladungsvorzeichen hat, deren Ladung gerade auf beiden Seiten des Umschlagpunktes liegt. Aber auch in diesem Falle hat die Beleuchtung noch einen entscheidenden Einfluß. Sonnenlicht stört erheblich die Beurteilung, ein abgedunkelter Arbeitsplatz mit künstlicher Neonbeleuchtung ist vorzuziehen⁶². Bei der photometrischen Beurteilung des Umschlagpunktes ergibt sich das Problem, daß bei vielen Stoffsystemen gerade im Umschlagpunkt eine intensive Flockung der kolloid geladenen Teilchen auftritt und die Messung durch eine Trübung überlagert wird. Auch muß bei Direkttitrationen die Probe erheblich verdünnt werden, um eine photometrisch Beurteilung zu ermöglichen. Deshalb ist die Kolorimetrie nur eingeschränkt einsetzbar. In dieser Arbeit wurde diese Methode, da sie ähnliche Ergebnisse wie der Streaming-Current-Detector liefert, aufgrund der oben aufgeführten Einschränkungen nicht eingesetzt. Vor allem bei den wichtigsten Untersuchungen dieser Arbeit waren nach den ersten Vorversuchen erhebliche Mängel zu erwarten, so daß sich der Einsatz erübrigte.

6. Grundlagenuntersuchungen Polyelektrolyttitration

6.1. Verhältnis kationischer zu anionischem Verbrauch

Bei der Polyelektrolyttitration muß als erstes überprüft werden, ob die vorschriftsgemäß angesetzten Konzentrationen des anionischen und kationischen Polymers stöchiometrisch übereinstimmen. Eine definierte Menge kationischen

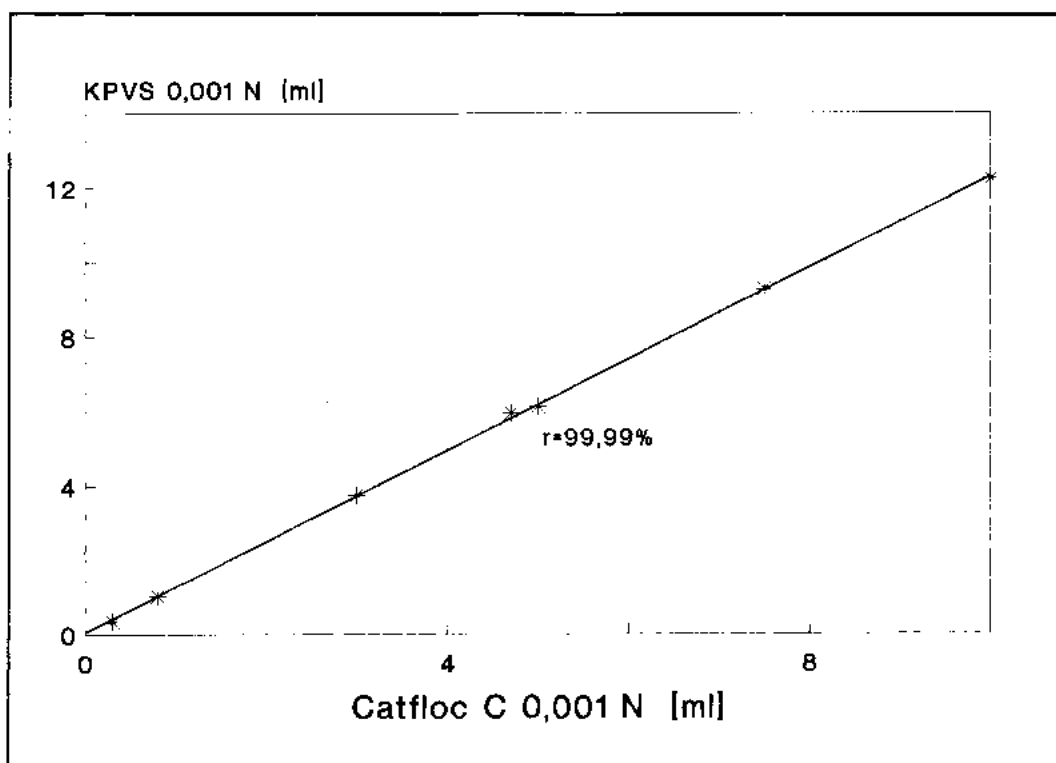


BILD 11 : VERHÄLTNIS KATIONISCHES ZU ANIONISCHEM POLYELEKTROLYT

(WERTE SIEHE TABELLE 1, SEITE 64)

Polymers (Calfloc C) wird vorgelegt und mit anionischem Polymer (KPVS, Kaliumpolyvinylsulfat) ausfiltriert. Der so ermittelte Faktor wird benötigt für Rücktitrationen. Das Verhältnis der beiden Polymere beträgt 1:1,225 (siehe Bild 11). Dies bedeutet einen Verbrauch von genau 1,225 ml 10^{-3} N anionisches Polymer pro ml 10^{-3} N kationisches Polymer. Dabei betrug die statistische Varianz 0,8%. Auch bei einer Veränderung der Konzentration der Polyelektrolyte war das Reaktionsverhältnis innerhalb normaler Schwankungen dasselbe.

6.2. Zeiteinfluß

Bei den Untersuchungen zum Verhältnis der Verbräuche wurde beobachtet, daß die Anzeige des Potentials beim Beginn des Versuches nicht stabil war und sogar teilweise über den Nullpunkt hinaus ging. Deshalb wurde die Zeit ermittelt, die es dauert, bis sich ein konstanter Wert einstellt. Bis zu diesem Zeitpunkt kann nicht von einem stationären Zustand im Probengefäß ausgegangen werden, erst danach kann angenommen werden, daß der zugegebene Titer mit der Probe reagiert hat. Dieser stationäre Zustand trat bei den Versuchen nach 65 bis 72 Sekunden ein. Diese Zeit muß bei Untersuchungen mit dem Streaming-Current-Detector berücksichtigt werden. Bei einer laufenden Messung muß nicht so lange zwischen zwei Titerzugaben gewartet werden, da bereits eine stabile Strömung besteht. Bei einer maximalen Titrationsgeschwindigkeit von 0,3 ml/min (siehe 6.4) ist ausreichend Zeit für eine Verteilung der Polymere in der Probe und Ausgleich der Ladung.

6.3. Scherkrafteinfluß

Innerhalb der Meßzelle des Streaming-Current-Detector verändern sich die elektrokinetischen Eigenschaften einer Kalziumkarbonatslurry so stark, daß das auch das abgegriffene Potential beeinflusst wird. Als Anfangspotential wurde der Wert nach 60 Sekunden abgelesen. Allein durch die Rührbewegung, ohne Zugabe von Polyelektrolyt, sinkt der Anzeigewert innerhalb einer halben Stunde auf ungefähr die Hälfte des Anfangswertes ab. Wird der abgelesene Anzeigewert über der Zeit aufgetragen, läßt sich ein exponentieller Zusammenhang erkennen. Dies könnte hervorgerufen werden durch ein durch Scherkrafteinfluß verändertes Adsorptionsverhalten. Am Beginn wird das Kalziumkarbonat durch die größere Teilchengröße stärker gemahlen. Dadurch steigt die spezifische Oberfläche stärker und sinkt in gleichem Maße die durchschnittliche Korngröße. Je länger der ungewollte Mahlvorgang im Meßgefäß dauert, desto weniger machen sich physikalische Veränderungen des Kalziumkarbonates bemerkbar. Wird der kationisch dispergierten Slurry zusätzlich kationisches Polymer zugegeben, ist das Potential zu Beginn der Titration noch im selben Größenbereich wie das der Originalslurry, fällt aber nicht in demselben Maße. Da hierbei die anderen Einflüsse, wie Leitfähigkeit, pH-Wert, und Adsorptionsverhalten nicht verändert werden, kann beim Vergleich mit der Originalslurry angenommen werden, daß sich die Oberflächenladung des Karbonates langsamer ändert. Es wird angenommen, daß zu Beginn der Messung der kationische Dispergator in leichtem Überschuß vorlag. In der Originalslurry wird dieser geringe Überschuß durch die sich rasch vergrößernde spezifische Oberfläche schnell adsorbiert, daher auch die schnell abfallende Anzeige. Bei Zugabe von kationischem

Polymer zu der Slurry fällt die Anzeige weniger stark, da für die Adsorption der größeren Menge kationischer Ladung eine größere Oberfläche notwendig ist. Allerdings darf keinesfalls angenommen werden, daß das angezeigte Potential direkt mit dem Zetapotential oder der Oberflächenladung in Zusammenhang steht. Ein Vergleich ist hier nur insofern zulässig, da alle anderen die Messung beeinflussenden Parameter nicht verändert wurden und so ein qualitativer Vergleich gezogen werden kann. Eine quantitative Aussage läßt sich keinesfalls treffen. Diese Beeinflussung des Potentials trifft auch für andere Proben zu, wenn diese aufgrund des Scherkräfteinflusses ihre Struktur ändern.

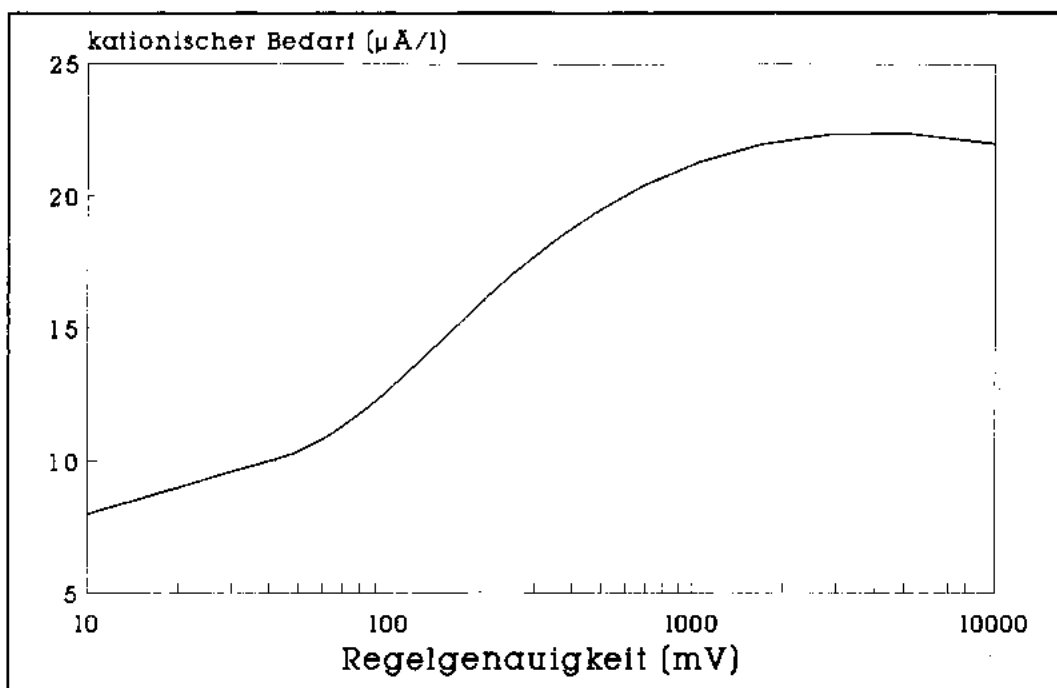


BILD 12 : ABHÄNGIGKEIT DER POTENTIALANZEIGE VON DER RÜHRDAUER

(WERTE SIEHE TABELLE 2. SEITE 64)

6.4. Einfluß Titriergeschwindigkeit

Die Titriergeschwindigkeit sollte relativ genau 0,3 ml/min betragen⁶³. Der Einfluß kann aus Bild 13 erschen werden. Die auf der x-Achse aufgetragene Regelgenauigkeit ist einer der veränderbaren Parameter des verwendeten Titroprozessors. Sie steht in einem reziproken Verhältnis zur Titriergeschwindigkeit, diese hängt allerdings auch noch davon ab, welche Potentialdifferenz noch zum Endpunkt der Titration besteht. Je höher die Regelgenauigkeit liegt, desto langsamer wird die Probe austitriert. Dabei wird durch die Regelgenauigkeit ausgedrückt, ab welcher Differenz in mV zum Endpunkt der

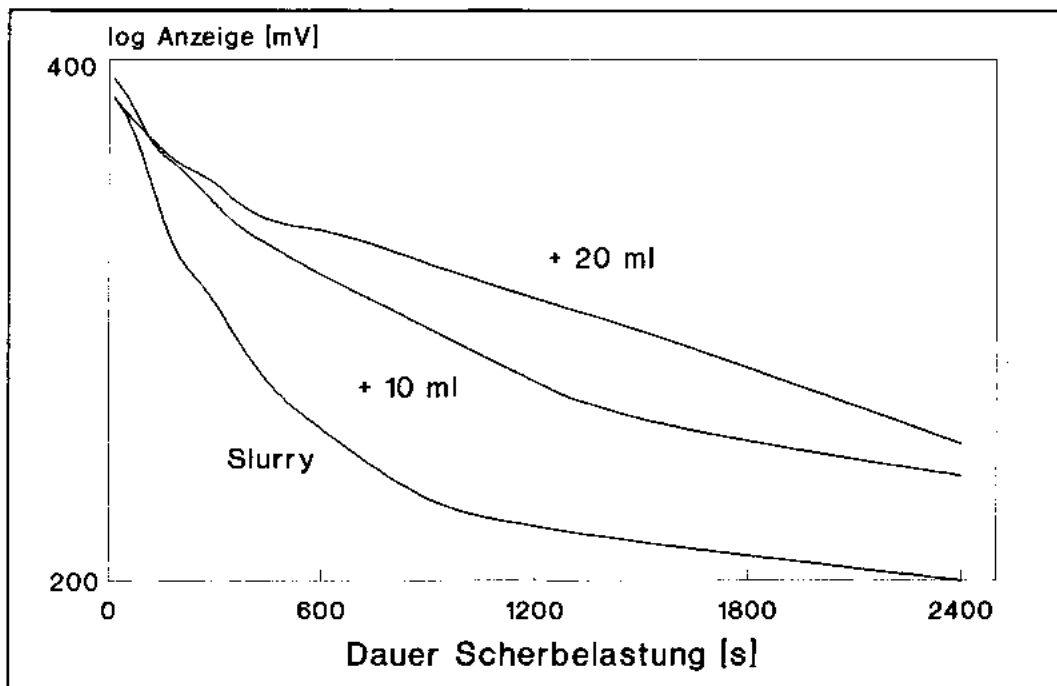


BILD 13 : EINFLUß DER TITRIERGESCHWINDIGKEIT (REGELBEREICH) AUF DEN KATIONISCHEN BEDARF (WERTE SIEHE TABELLE 3. SEITE 65)

Titration die Titriergewindigkeit linear bis auf Null reduziert wird. Untersucht wurden die Filtrate einer Probe vom Stoffauflauf. Der Titroprozessor wurde so programmiert, daß als Randbedingung die Regelgenauigkeit variiert wurde, die anderen Parameter wurden nicht verändert. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß am linken Bildrand die Titrationsgeschwindigkeit erheblich über, am rechten Bildrand erheblich unter der vorgeschriebenen Geschwindigkeit liegt. Der Verbrauch kann sich allein durch die Variation der Geschwindigkeit verdoppeln. Der korrekte Wert der Messung muß hier ungefähr in der Mitte liegen. Bei zu hoher Geschwindigkeit kann sich kein stationärer Zustand zwischen zwei Titerzugaben ausbilden, der Titrator schaltet sehr schnell ab, da ja bereits ein Überschuß an Titer vorliegt. Bei zu langsamer Titration können sich die oben genannten Scherkräfteinflüsse bemerkbar machen.

6.5. Verdünnungseinfluß

Abhängig von der jeweiligen Verdünnung der Slurry werden Unterschiede im kationischen Bedarf bemerkt. Je höher die Verdünnung ist, desto weiter sind die einzelnen Pigmentpartikel in der Slurry voneinander entfernt und üben deshalb weniger Einfluß aufeinander aus. Deshalb sinkt die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration der Kalziumkarbonatteilchen. Durch die sich daraus ergebende größere wirksame Oberfläche erhöht sich der kationische Bedarf der Slurry. Ist die Slurry über ein bestimmtes Maß verdünnt, wirkt sich eine noch stärkere Verdünnung auf den kationischen Bedarf nicht mehr aus. Die Pigmentpartikel liegen dann bereits soweit voneinander entfernt, daß sie sich gegenseitig nicht mehr elektrostatisch beeinflussen. Auch spielen dann Desorptionsmechanismen

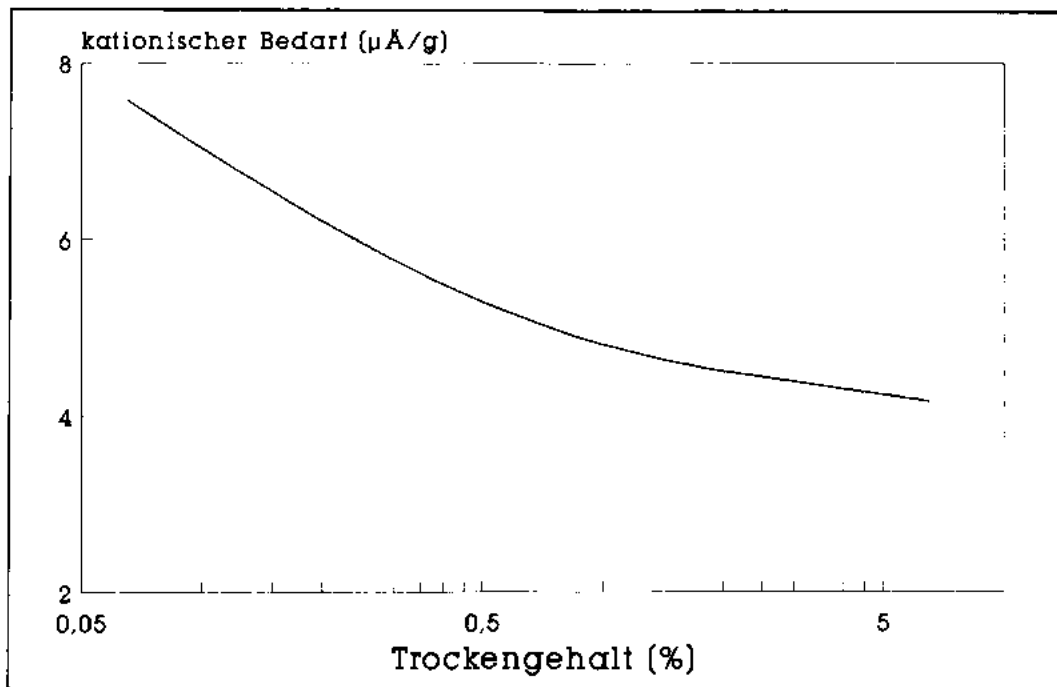


BILD 14 : EINFLUß DER VERDÜNNUNG AUF DEN KATIONISCHEN BEDARF

(WERTE SIEHE TABELLE 4. SEITE 65)

keine Rolle mehr. Dies trifft auch auf Messungen am Laser-Zee-Meter zu, bei denen die Slurry so stark verdünnt werden muß, daß eine optische Beobachtung möglich ist. Deshalb konnten beim Laser-Zee-Meter keine Abhängigkeit von der Verdünnung festgestellt werden, die außerhalb des Schwankungsbereiches dieser Messung liegt. Die Konzentration des Tilers hingegen beeinflusst den kationischen Bedarf nur unwesentlich. Die Schwankungen liegen innerhalb der für die Polyelektrolyttitration anzusetzenden Toleranzen.

7. Praxisanwendungen

7.1. Rohstoffeingangskontrolle

7.1.1. Stärke

7.1.1.1. Theoretische Grundlagen

In dem bestehenden System wird bionische Stärke verwendet. Diese besitzt sowohl anionische als auch kationische funktionelle Gruppen. Dadurch soll ein positives Überladen des Stoffsystems bei hohem Stärkeeinsatz vermieden werden. Die verwendete Stärke wird in zwei Schritten modifiziert : im ersten wird sie kationisiert, im zweiten dann die anionischen Ladungen aufgebracht. Die Nettoladung der Stärke wird dadurch bestimmt, welche funktionelle Gruppen, und damit auch Ladungen, überwiegen. Die verschiedenen funktionellen Gruppen zeichnen sich durch unterschiedliche Dissoziationsverhalten aus. Dabei ist die Stärke im sauren Bereich stärker kationisch. Je höher der pH steigt, desto stärker nähert sich die Ladung der Stärke dem Nullpunkt. Je nach Art der Modifikation der Stärke ist diese pH-Abhängigkeit mehr oder weniger ausgeprägt. Für die Eingangskontrolle genügt es, die Ladung der Stärke bei einem pH-Wert zu untersuchen und mit einem Standard zu vergleichen. Da die Art der Modifikation übereinstimmt mit der des Standards, können Produktionsfehler mit dieser Einpunktmessung aufgedeckt werden.

7.1.1.2. Meßverfahren

Als Untersuchungsmethode wurde die Polyelektrolyttitration mit Endpunktbestimmung über Streaming-Current-Detector verwendet, da die Stärkesuspension direkt gemessen werden kann. Bei der kolometrischen Endpunktbestimmung kann es Probleme mit der Trübung der Suspension geben. Außerdem kann es durch Retrogradation und Phasentrennung bei der Untersuchung zu Problemen mit der optischen Erfassung des Umschlagpunktes geben. Die Mikroelektrophorese kann nicht verwendet werden, da man keine Festteilchen zur Wanderungsbeobachtung in der Lösung hat. Bei Zugabe eines Indikators zum Beispiel CaCO_3 müssen wiederum die Einflüsse der Ladung des Indikators berücksichtigt werden, so daß Ladungsdifferenzen der Stärke nur indirekt berechnet werden können. Dies ist in der Praxis bei Untersuchung der Stärkeladung als Funktion des pH-Wertes nicht exakt durchführbar.

7.1.1.3. Auswertung und Interpretation

Da während der Untersuchungen sowohl ein saures als auch ein neutrales System gefahren wurde, ist interessant, die Ladung der eingesetzten Stärke bei beiden pH-Werten zu kennen. Außerdem lassen sich erheblich genauere Aussagen über die Wechselwirkung der Stärke mit dem System treffen, wenn nicht nur der kationische Bedarf bei einem Wert bekannt ist. Gleichzeitig wird dadurch auch die Dissoziationsfähigkeit der funktionellen Gruppen der Stärke erfaßt. Rein kationische Stärken unterliegen kaum dem Einfluß des pH-Wertes. Die Ladung verschiebt sich zwar auch geringfügig, allerdings bleibt der positive

ladungscharakter erhalten. Bei biionischen Stärken mit sowohl positiven als auch negativen Ladungsträgern ergibt sich eine starke Ladungsverschiebung aufgrund des Dissoziationsverhalten der unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Relevant ist dies, wenn eine andere Stärke als bisher eingesetzt wird.

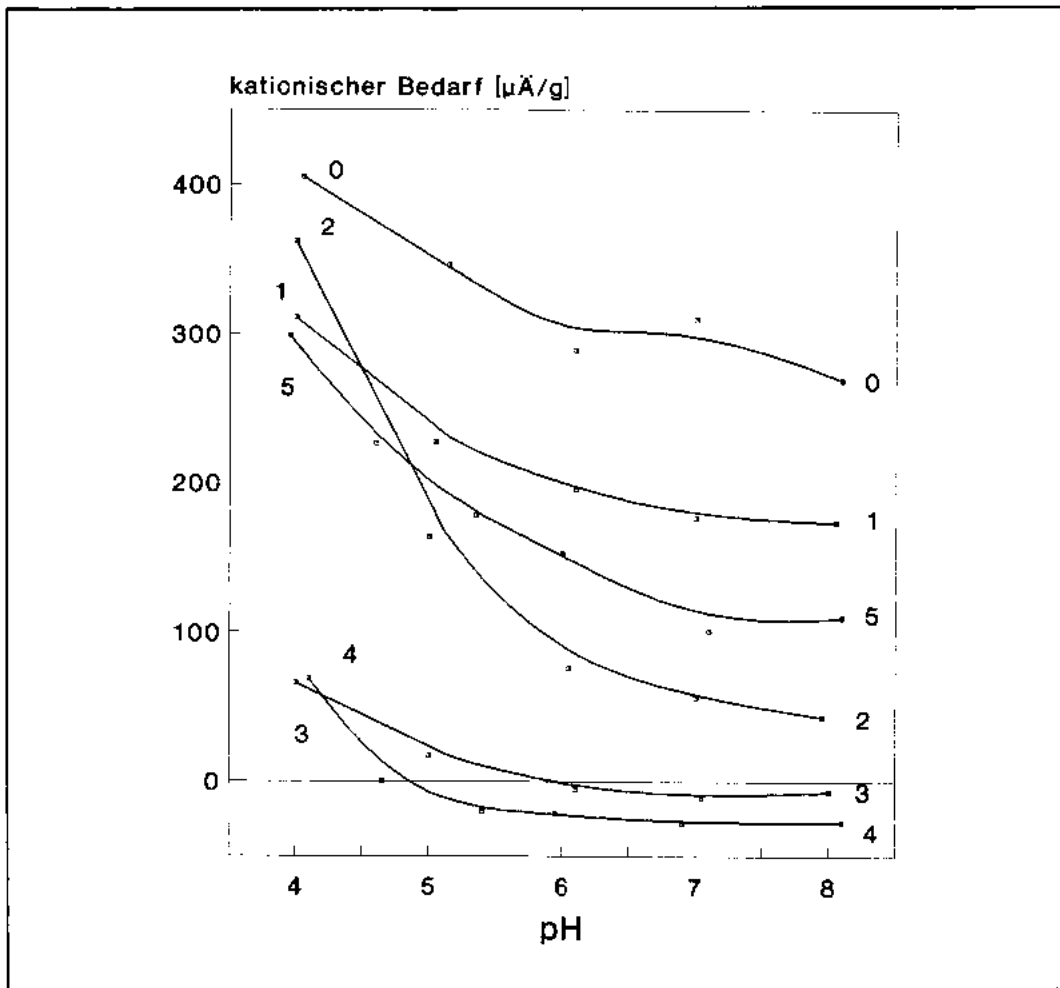


BILD 15 : KATIONISCHER BEDARF ALS FUNKTION DES pH- WERTES

(WERTE SIEHE TABELLE 5, SEITE 58)

und ermittelt werden muß, ob die Probe diesem Standard entspricht. Dabei kann es ohne weiteres vorkommen, daß bei einem gegebenen pH-Wert sich identische Ladungen ergeben, die durch unterschiedliche Herstellungsverfahren verschiedener Ausgangsstärken bedingt sind. Diese unterschiedlichen Modifikationen der Stärke ergeben verschiedene elektrokinetische Reaktionsverhalten. Die Gesamtladung der Stärke kann an dem gegebenen Punkt identisch sein, so daß derselbe kationische Bedarf ermittelt wird. Allerdings können sich die funktionellen Gruppen in Art und Anzahl stark unterscheiden. Diese haben bei verschiedenen pH-Werten unterschiedliche Auswirkungen, bedingt durch ihr Dissoziationsverhalten. Bei tertiären und quaternären Aminen z.B. unterscheidet sich dieses Verhalten erheblich. Wenn die untersuchte Stärke nicht nur an einem Punkt der pH-Skala der Ladung des Standards entspricht, sondern an mehreren, kann davon ausgegangen werden, daß die Charakteristiken der verglichenen Stärken weitgehend identisch sind und damit auch das Reaktionsverhalten der Stärke im Stoffsystem.

Für die tägliche Eingangskontrolle der gewählten Stärke ist es ausreichend, wenn diese nur bei dem für den Einsatz relevanten pH-Wert gemessen wird. Diese Einpunktmessung sollte mindestens doppelt durchgeführt werden. Weichen die Messungen zu stark voneinander ab, muß noch eine dritte Probe bestimmt werden. Als Richtwert für die Abweichung zwischen Minimum und Maximum sollten 10 % angenommen werden. Bei den hier durchgeführten Versuchen konnte die Varianz unter 5 % gehalten werden. Dadurch ist eine Festlegung von Toleranzgrenzen eindeutig möglich.

7.1.2. Kalziumkarbonat

7.1.2.1. Theoretische Grundlagen

Bei der Umstellung auf Neutralfahrweise kommt Kalziumkarbonat als Füllstoff zum Einsatz. Es wird dispergiert angeliefert. Bei der Herstellung und Aufbereitung des Karbonates wird ein kationisches Polymer zur Mahlung des Karbonats und als Dispergator verwendet. Die Untersuchung verfolgt zwei Ziele : herauszufinden, ob Schwankungen des Dispergatorgehaltes festzustellen sind, und falls ja, mit welchem Verfahren. Dabei kommt es hauptsächlich darauf an, ob man für den Dispergatorgehalt Obergrenzen festlegen kann, die nicht überschritten werden dürfen. Problematisch wird es, wenn der Anteil nichtadsorbierten Dispergators zu hoch liegt. Nicht der Dispergatorgehalt ist relevant, sondern nur der überschüssige nichtadsorbierte Anteil, der zu Wechselwirkung mit anderen Stoffkomponenten führen kann. Dabei ist es irrelevant, ob bereits vor der Mahlung ein Überschuß vorlag, oder ob der Dispergator erst nachträglich zur Stabilisierung der Slurry eingebracht wurde. Liegt zuviel Dispergator frei vor, wird der Ladungszustand am Stoffauflauf gestört. Die Auswirkung einer kationischen Überladung des Stoffes werden im Abschnitt Produktionskontrolle dargestellt.

7.1.2.2. Verwendete Meßverfahren

Für die Untersuchung wurde die Polyelektrolyttitration mit Streaming-Current-Detector zur Endpunktbestimmung ausgewählt. Sie wurde als Rücktitration ausgeführt. Die Entscheidung für die Titration und gegen die Mikroelektrophorese

wurde getroffen, da in der verwendeten Konzentration (Feststoffgehalt 60 %) eine Untersuchung ohne Verdünnung im Laser-Zee-Meter nicht möglich ist. Wird die Probe verdünnt, treten Desorptionserscheinungen auf, da sich das Sorptionsgleichgewicht zwischen dem Teilchen und dem in der Slurry befindlichen Dispergator verändert. Gleichzeitig kann durch die geringere Teilchenkonzentration auch die spezifische Oberfläche vergrößert werden, was einer Desorption entgegenwirkt und steigenden kationische Bedarf bedingt. Da hier Einflüsse auftreten, die weder qualitativ noch quantitativ bestimmt werden können, kann auf den Ladungszustand der unverdünnten Slurry nicht geschlossen werden. Diese Einflüsse sind theoretisch auch bei der Polyelektrolyttitration vorhanden, können aber ausgeschlossen werden, wenn eine Rücktitration durchgeführt wird. Dabei wird der kationischen Slurry anionisches Polymer im Überschuß zugegeben. Nach exakt definierter Einwirkzeit und Scherbelastung wird die Probe abfiltriert. Der anionische Überschuß wird dann mit einem kationischen Polymer austitriert, so daß die im Filtrat noch vorhandene Menge anionischer Ladung bestimmt ist.

7.1.2.3. Auswertung und Interpretation

Aus der Vorlage sowie Faktoren, die die Reaktionsverhältnisse bestimmen, kann die verbrauchte Menge anionischen Polymers bestimmt werden. Die grundlegende Untersuchung zielt darauf hin ab, die vorhandene Standardslurry mit steigenden Mengen kationischen Dispergators zu versetzen und den anionischen Verbrauch zu bestimmen. Bei der Rücktitration sinkt dann parallel zu dem steigenden Ladungsgehalt der Slurry der kationische Verbrauch, wobei

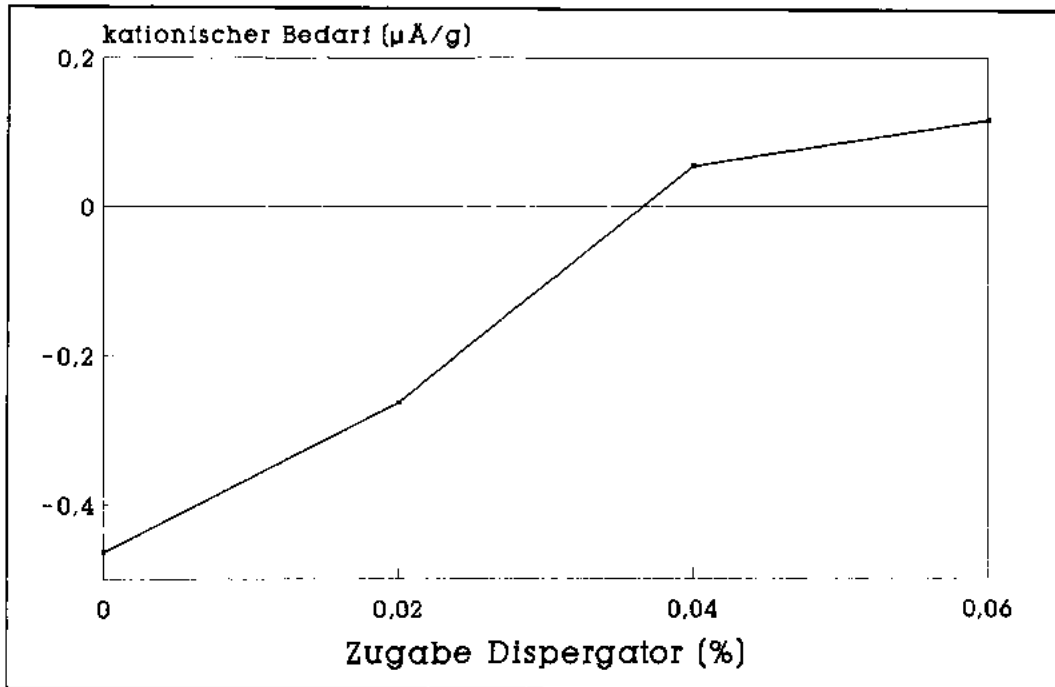


BILD 16 : KATIONISCHER BEDARF ALS FUNKTION DES DISPERGATORGEHALTES

(WERTE SIEHE TABELLE 6, SEITE 67)

theoretisch - unter Berücksichtigung aller beeinflussenden Faktoren - die Summe aus vorgelegtem Dispergator und kationischen Titer gleich der Menge zugesetzten anionischen Polymer ist. Ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, liegt eindeutig ein Zusammenhang zwischen dem Dispergatorgehalt der Probe und dem Titrationsergebnis vor. Wie aus Bild 16 hervorgeht, ist dieser Zusammenhang eindeutig vorhanden. Bei der Untersuchung wurden an jedem Punkt mindestens 5 Messungen durchgeführt, die Schwankungsbreite war dabei gering und lag innerhalb der angestrebten 5%. Die Grenzen sind allerdings scharf genug, um den Dispergatorgehalt ausreichend genau zu bestimmen. Eine Grenze für den maximalen Dispergatorgehalt läßt sich ziehen. Berücksichtigt

werden muß bei Auswertung der Grafik, daß nur die Zugabe an anionischem Dispergator zu der Slurry angegeben ist. Die Originalslurry hat bereits einen Dispergatoranteil von 0,09 % (bezogen auf Trockengehalt Kalziumkarbonat). Eine Zugabe von 0,06 % entspricht also einem Gesamtgehalt von 0,15 %. Unter den gewählten Bedingungen ergibt es sich, daß beim maximal zulässigen Dispergatorgehalt genau die gesamte Menge anionisches Polymer ausreicht um die Ladung auszugleichen. Liegt der Dispergatoranteil höher, zeigt die Anzeige trotz anionischer Vorgabe noch einen kationischen Ladungszustand der Slurry an. Zeigt der Streaming-Currant-Detector eine anionische Gesamtladung des Filtrates an, liegt die Ladung der Slurry unterhalb des Grenzwertes im zulässigen Bereich. Bei Betriebsversuchen hat es sich ergeben, daß bei einem Dispergatoranteil von 0,13% Probleme in der Produktion auftreten, die verwendeten Hilfsmittel müssen dann in erheblich erhöhter Konzentration eingesetzt werden.

7.2. Produktionskontrolle

Viele papiertechnologische Vorgänge sind bedingt durch das elektrokinetische Verhalten der Rohstoffe und damit eine Funktion des Zetapotentials. Viele Hilfsstoffe reagieren aufgrund ihrer Ladung. Diese Aussagen treffen auf Laboruntersuchungen zu. In einer Papiermaschine kommen allerdings noch andere, in ihrer Wirkung erhebliche Einflüsse hinzu.

Deshalb wurde anlässlich eines Betriebsversuches in regelmäßigen Abständen das Zetapotential mittels Mikroelektrophorese sowie der kationische Bedarf durch Polyelektrolyttitration und Streaming Current -Detector bestimmt. Das System war vor Versuchsbeginn stationär, während des Versuches stieg das Zetapotential in erheblichen Maße in den positiven Bereich. Es sollte untersucht werden, ob bei Neutralfahrweise die vorhandene bijonische Massestärke durch eine kationische ersetzt werden kann. Dabei blieben alle Parameter, außer dem Stärkeeinsatz unverändert.

Der Versuch wurde um 8.⁴⁰ h begonnen. Die vorher eingesetzten 0,6% bijonische Stärke wurden zu diesem Zeitpunkt durch 0,35% kationische Stärke ersetzt. Um 9.⁴⁶ h wurde der Einsatz der kationischen Stärke auf 0,6% erhöht. Um 12.²⁵ h wurde der Versuch abgebrochen. Die Proben für die Bestimmung des kationischen Bedarfs und des Zetapotentials wurden regelmäßig am Stoffauflauf gezogen.

Es wurde untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen der Ladung der Oberfläche und den bei der Blattbildung relevanten Parametern besteht. Ein eindeutiger Zusammenhang konnte gefunden werden bei den in den

nachfolgenden Abschnitten aufgeführten Kriterien. Diese wurden direkt durch den Anstieg des Zetapotentials oder indirekt durch die Retentionsveränderungen negativ beeinflusst. Andere Parameter wurden teilweise auch beeinflusst, ein Zusammenhang mit der Oberflächenladung läßt sich aber nicht nachweisen, da die Abweichungen nicht größer waren als die normalerweise bei der Produktion auftretenden Schwankungen.

Die positive Überladung des Systemes beeinflusst die darin vorhandenen Hilfsstoffe und stört empfindlich papiertechnologisch relevante Vorgänge bei der Blattbildung. Da sowohl bei der Retention als auch bei der Leimung die elektrokinetischen Kräfte wesentlichen Einfluß haben, ist hier auch der größte Einfluß zu erwarten. Dies wurde eindeutig bestätigt.

Zur Verdeutlichung der Parallelität der Änderungen, die in den folgenden Grafiken über die Zeitdauer des Betriebsversuches aufgetragen sind, sind die technologischen Parameter auf dem Kopf stehend aufgetragen. Dies bedeutet, daß im unteren Bildbereich der normale positive - Zustand des Systemes liegt, und die negativen Änderungen nach oben aufgetragen werden, parallel zum angestiegenen Zetapotential. Ein hoher Wert bedeutet hier also eine negative Tendenz.

7.2.1. Zetapotential und kationischer Bedarf

Gemäß der Theorie sollten Zetapotential und kationischer Bedarf qualitativ parallel laufen, allerdings können sich im Detail Unterschiede ergeben. Diese sind bedingt dadurch, daß beim kationischen Bedarf die Gesamtsumme der Ladungen berechnet wird, beim Laser-Zee-Meter per Mikroelektrophorese hingegen ein Mittelwert von Einzelladungen bestimmt werden. Mit Beginn des Einsatzes der kationischen Stärke ergab sich eine sehr starke Verschiebung des Zetapotentials und des kationischen Bedarfs. Ersteres war vor Betriebsversuch bei einem Wert um -6 mV gelegen. Innerhalb kürzester Zeit verschob es sich in den neutralen Bereich. In der zweiten Phase des Betriebsversuches, bei Erhöhung des Stärkeeinsatzes, erreichte es Werte von $+4$ bis $+6$ mV. Nach Abbruch des Versuches ging es auf Werte von $+1$ bis $+2$ mV zurück. Da es nicht unmittelbar auf den Ausgangswert zurück ging, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich noch relativ lang positive Überschußladung im Kreislauf befand.

Beim kationischen Bedarf ergibt sich ein ähnliches Bild. Wird dieser qualitativ parallel zum Zetapotential aufgetragen (siehe Bild 17), ergibt sich ein auffallend übereinstimmender Verlauf. Liegt der Bedarf am Anfang des Versuches noch in einem Bereich von $17 \mu\text{Äq/l}$, so fällt er sehr schnell auf Werte von $10 \mu\text{Äq/l}$, um bei der Erhöhung des Stärkeeinsatzes ein Minimum von $7 \mu\text{Äq/l}$ zu erreichen. Bis zu diesem Punkt sind die Werte beider Untersuchungen sowohl qualitativ als auch im Verhältnis der Änderung identisch. Nach dem Abbruch des Versuches steigt der kationische Bedarf wieder auf $15 \mu\text{Äq/l}$ an, liegt also im selben Bereich wie vor Versuchsbeginn. Allerdings

kann der erste Wert des kationische Bedarfs bereits durch den Ladungswechsel beeinflusst sein, da die Probe zeitversetzt zur Zetapotentialuntersuchung gezogen wurde. Die qualitative Änderung des kationischen Bedarfs kann als durchaus parallel zur Zetapotentialänderung angesehen werden, wenn

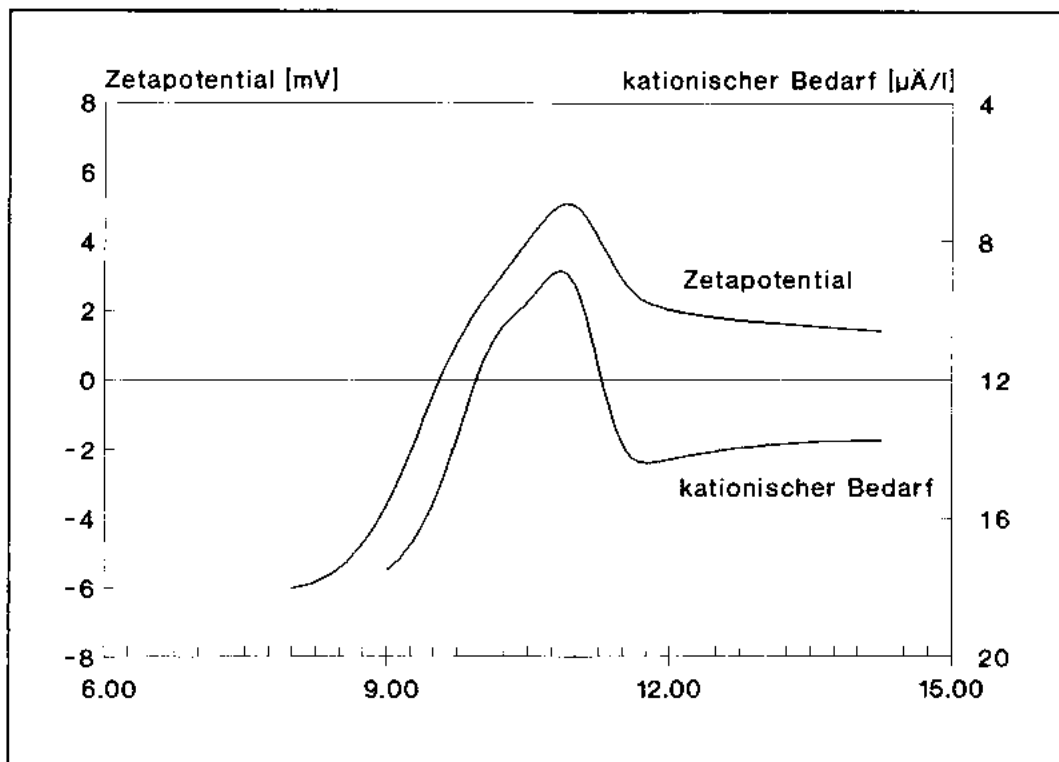


BILD 17 : ZETAPOTENTIAL UND KATIONISCHER BEDARF

(WERTE SIEHE TABELLE 7, SEITE 67)

angenommen wird, das der ursprüngliche Bedarf höher lag . Bei beiden Meßmethoden stimmen die Zeitpunkte der Veränderungen überein. Aus diesen Punkten konnten, noch bevor die anderen gemessenen Werte bekannt wurden,

eindeutig die Zeitpunkte für den Stärkeaustausch, die Erhöhung sowie den Abbruch des Versuches bestimmt werden. Bei dem Versuch ergab sich eindeutig eine positive Überladung des Systemes am Stoffauflauf. Dies war wahrscheinlich bedingt dadurch, daß die Stärke ebenso wie die biionische Stärke relativ kurz vor dem Stoffauflauf zudosiert wurde. Dabei ist es möglich, daß die Stärke nicht ausreichend Zeit hatte, auf die Zellstoffasern aufzuziehen und sich ein positiver Ladungsüberschuß im Stoff ergab. Diese Überladung macht sich sowohl bei der Messung des Zetapotentials, als auch der Bestimmung des kationischen Bedarfs bemerkbar.

7.2.2. Zetapotential und Retention

Wie aus Bild 18 ersichtlich, fiel die Retention um 10 Prozentpunkte von 74,2 auf 64,2 %, was relativ eine Verschlechterung um ein Achtel bedeutet. Nach Beendigung des Versuches stieg die Retention sogar auf Werte um 78,4 %, was gegenüber dem Ausgangswert eine Steigerung um 6 % bedeutet, gegenüber dem Minimum während des Versuches sogar eine Verbesserung um 22 %. Dies bestätigt eindeutig die aus Literaturrecherchen gewonnene Erkenntnis, daß das Zetapotential in fast allen Retentionssystemen eine wichtige Rolle spielt. Änderungen des Potentials bedingen immer eine Änderung - meist Verschlechterung - der Retention, unabhängig davon, bei welchem Potential die beste Retention erfolgt. Allerdings ist hier deutlich zu erkennen, daß bei einem

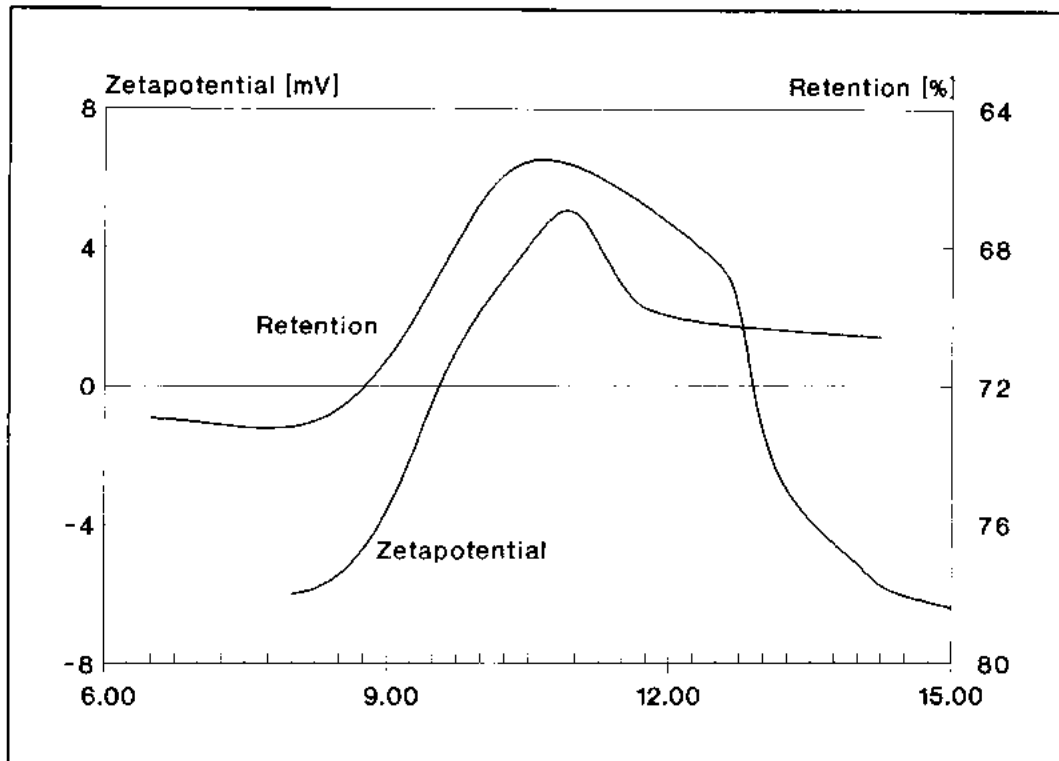


BILD 18 : ZETAPOTENTIAL UND RETENTION

(WERTE SIEHE TABELLE 8, SEITE 68)

Zetapotentia um den Nullpunkt die besten Retentionswerte erzielt werden. Besonders bei einer Abweichung ins Positive verschlechtern sich die Werte erheblich, während bei einer Verlagerung ins Negative die Toleranz größer erscheint.

7.2.3. Zetapotential und Stoffdichte

Auch die Stoffdichte veränderte sich ladungsbedingt erheblich. Vor Versuchsbeginn lag sie stationär bei Werten von 0,62 bis 0,64 %. Mit Beginn des Versuches stieg sie schlagartig auf 0,69 %, was eine relative Steigerung um 10 % bedeutet. Nach Erhöhung des Stärkeinsatzes stieg sie noch weiter an, um nach Beendigung des Versuches ebenso schnell wieder auf das Ausgangsniveau zurückzukehren. Das Niveau nach dem Versuch stabilisiert sich beim selben

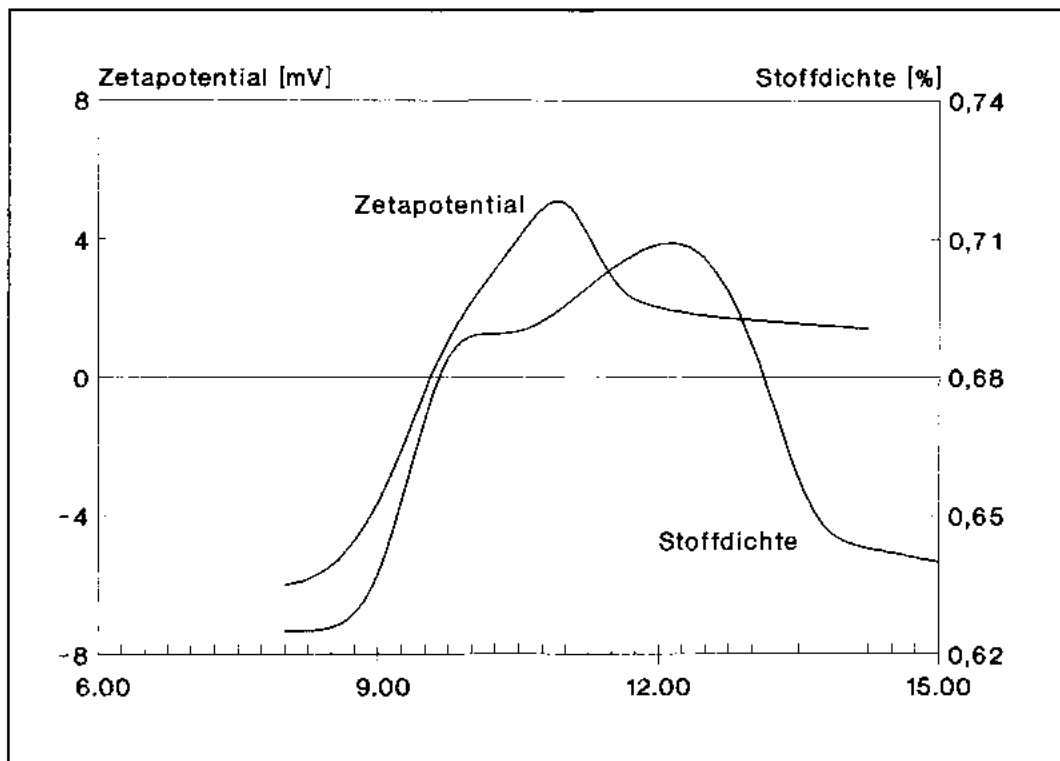


BILD 19 : ZETAPOTENTIAL UND STOFFDICHTE

(WERTE SIEHE TABELLE 9, SEITE 68)

Wert wie vor dem Versuch. Die erhöhte Stoffdichte wird darauf zurückgeführt, daß aufgrund des der Änderung des Feststoffgehaltes im Siebwasser | erhebliche Stoffmengen im Kreis und damit auch im Verdünnungswasser geführt werden. Gleichzeitig muß die Stoffdichte relativ hoch gehalten werden, da ein großer Anteil der Stoffe wiederum durch das Sieb fällt. Dies wiederum beeinträchtigt sowohl die Entwässerungsbedingungen auf dem Sieb als auch die Blattbildung.

7.2.4. Zetapotential und Feststoffgehalt im Siebwasser I

Mit Beginn des Versuches und der drastischen Veränderung des Zetapotentials verändert sich auch der Feststoffgehalt im Siebwasser I gravierend. Von knapp 1,7 g/l steigt er auf 2,4 g/l an, was eine Steigerung um gut 40 % relativ bedeutet. Ursache ist die mangelnde Retention. Mit Beendigung des Versuches ging der Feststoffgehalt wieder auf normale Werte zurück. Beim Vergleich der Bilder 18 und 20 fällt auf, dass die Änderungen der Retention und des

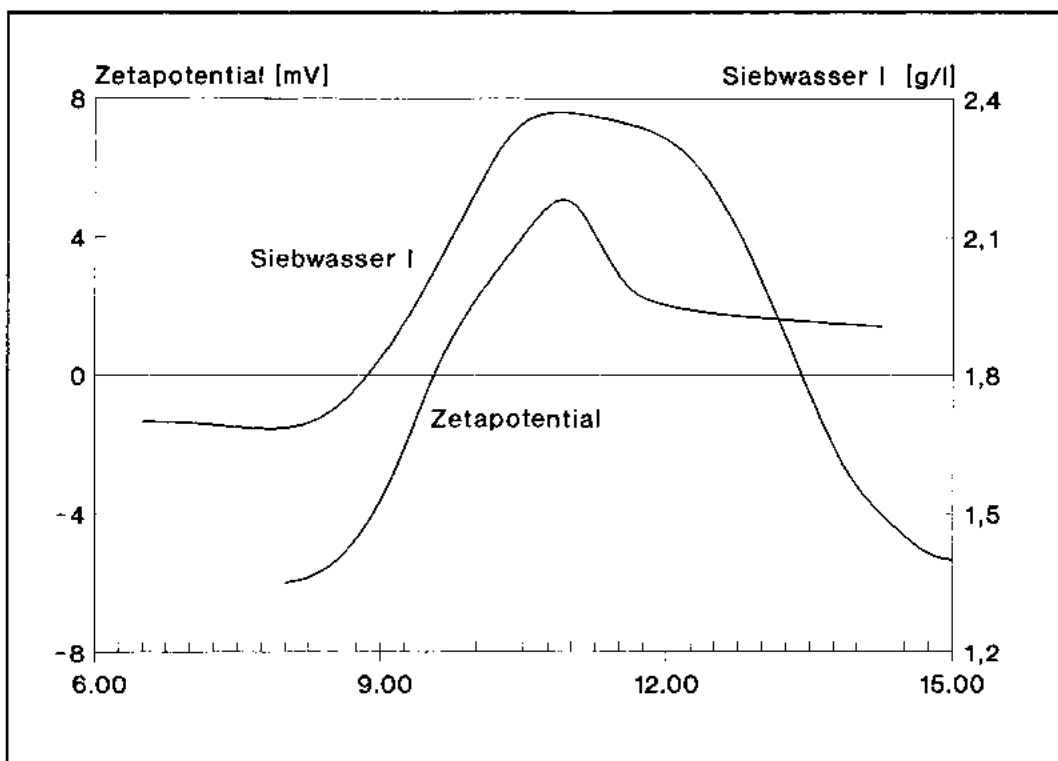


BILD 20 : ZETAPOTENTIAL UND FESTSTOFFGEHALT IM SIEBWASSER I

(WERTE SIEHE TABELLE 10, SEITE 69)

Feststoffgehaltes weitgehend parallel verlaufen. Dies ist im Grunde auch logisch, da alles, was nicht retendiert wird, durch das Sieb fällt und im Siebwasser landet. Dennoch ist die starke Übereinstimmung der Meßwerte, gerade auch mit den Änderungen des Zetapotentials, frappierend.

7.2.5. Zetapotential und Siebwassertrübung

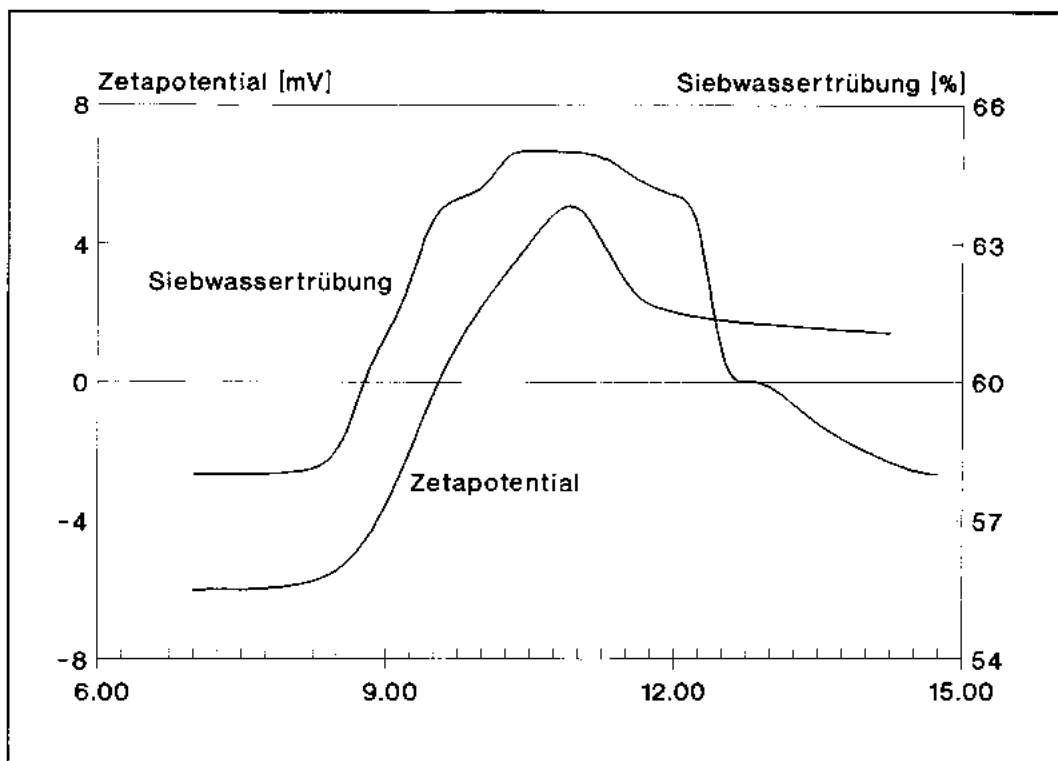


BILD 21 : ZETAPOTENTIAL UND SIEBWASSERTRÜBUNG

(WERTE SIEHE TABELLE 11, SEITE 69)

Ähnlich veränderte sich die Siebwassertrübung (Bild 21), die schlagartig mit Versuchsbeginn von 58 % anstieg auf 65 %, um nach Versuchsende wieder auf

den ursprünglichen Wert zu fallen. Dies entspricht einer prozentualen Steigerung um 12 %, die analog der Änderung der Retention und des Feststoffgehaltes im Siebwasser verläuft. Allerdings konnten hier die einzelnen Phasen des Versuches besser unterschieden werden, da die Meßwerte kontinuierlich vorlagen. Die Erhöhung des Stärkeinsatzes kann bei der Siebwassertrübung sehr genau erkannt werden. Zusammen mit der Retentionsänderung, dem Feststoffgehalt des Siebwassers I und der unten aufgeführten Konsistenz des Dickstoffes, daß aufgrund der Überladung des Systemes die Blattbildung nicht wie gewünscht erfolgte, sondern erhebliche Stoffmengen durch das Sieb fielen und im Kreise geführt wurden.

7.2.6. ZelapotentiaI und Dickstoffkonsistenz

Wie aus Bild 22 ersichtlich, steigt die Konsistenz des Dickstoffes um gute drei Viertel von 5,4 auf 9,6 g/l. Die Änderung verläuft parallel zu der des Feststoffgehaltes des Siebwassers I. Dies bedeutet, daß auf der gesamten Länge des Siebes eine mangelhafte Blattbildung erfolgt. Die Änderung der Dickstoffkonsistenz wird wie die oben aufgeführten Parameter indirekt durch die ZelapotentiaIänderung über die Retentionsverschlechterung hervorgerufen.

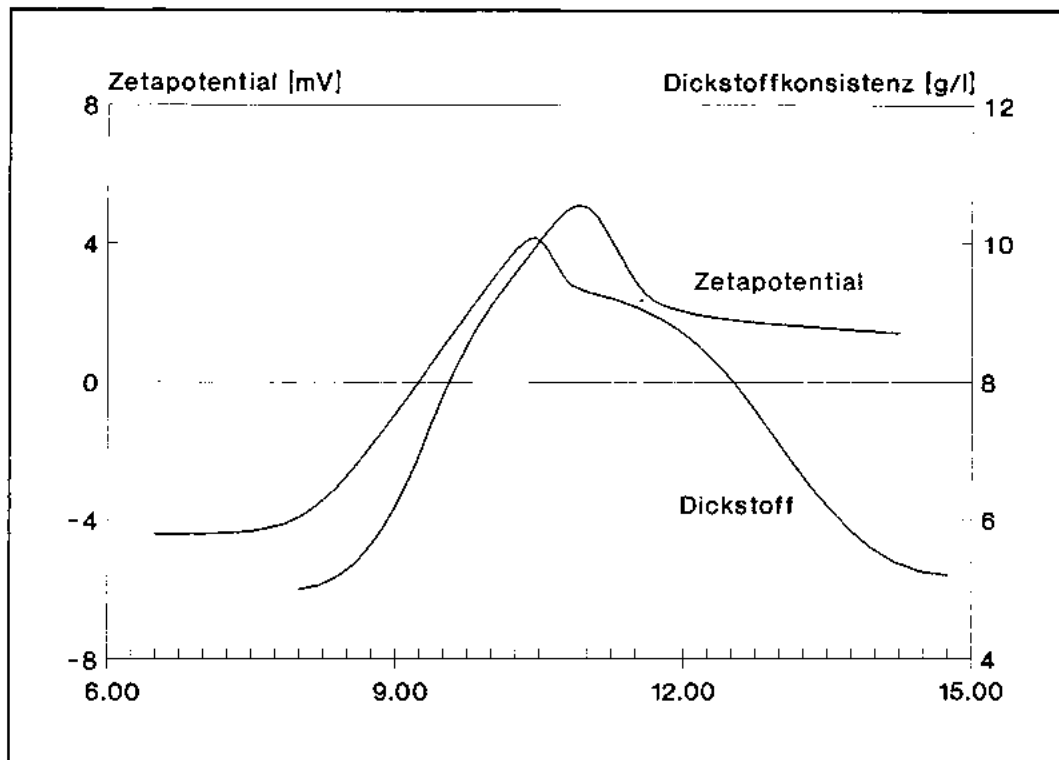


BILD 22 : ZETAPOTENTIAL UND DICKSTOFFKONSISTENZ

(WERTE SIEHE TABELLE 12, SEITE 70)

7.2.7. Zetapotential und Leimung

Der Leimungsgrad (Bild 23) fiel auf weniger als die Hälfte von 444 s auf 220 s. Nur das Gegensteuern mit Leimungshilfsmitteln verhinderte ein weiteres Abfallen des Wertes und die Einhaltung der Sollwerte. Ursache ist die mangelhafte Retention der Leimungsmittel auf den Fasern. Der Leimungsgrad wird direkt durch das Zetapotential beeinflusst.

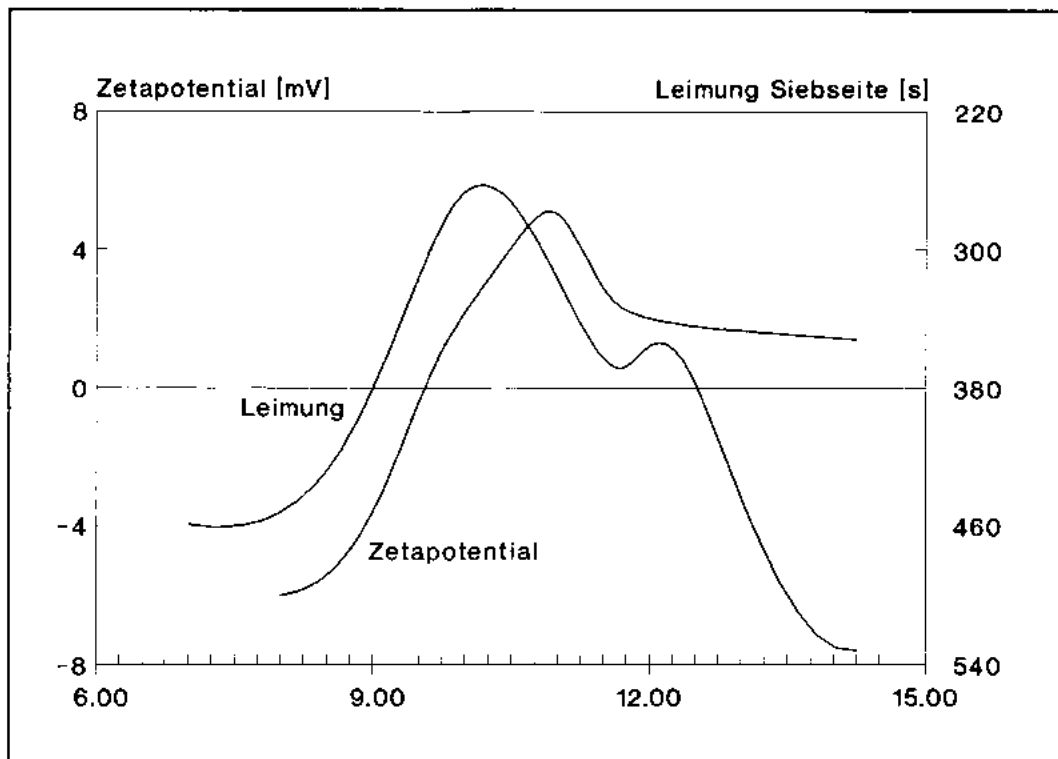


BILD 23 : ZETAPOTENTIAL UND LEIMUNGSGRAD (WERTE SIEHE TABELLE 13, SEITE 70)

7.2.8. Zetapotential und Dampfdruck

Der Dampfdruck der 1. und 2. Trockengruppe wurde jeweils um ein halbes bar angehoben, entsprechend 17 und 26 %. Dies bedeutet, daß aufgrund der schlechteren Retention ein erhöhter Energiebedarf in der Trockenpartie notwendig ist, um den geforderten Trockengehalt zu erreichen. Dies würde insbesondere verstärkt durch einen verminderten Aschegehalt, der auch korrelieren würde mit der festgestellten erhöhten Dickstoffkonsistenz. Allerdings war die Änderung des Aschegehaltes nicht so signifikant, sondern lag noch innerhalb der vorher im stationären Betrieb gemessenen Schwankungsbreite.

7.3. Rohstoffanpassung

Mittels der Untersuchungen können bestimmte Forderungen an den Rohstoff gestellt werden. Dessen Ladungscharakteristiken können den Erfordernissen des bestehenden Systemes angepaßt werden. Dies ist sinnvoll bei biionischen Produkten, die sowohl positive als auch negative Ladungen tragen. Die nach außen mit dem kationischen Bedarf erfassbare Gesamtladung ist dabei nur die Summe der vorhandenen Teilladungen. Diese können in Quantität und Qualität variieren, und dennoch gleiche Gesamtladung ergeben. Die Einzelladungen können durch unterschiedliche funktionelle Gruppen erreicht werden, was wiederum Auswirkungen auf die elektrokinetischen Wechselwirkungen hat. Diese Reaktionen können erfaßt werden wenn der kationische Bedarf als Funktion der Azidität / Alkalität gemessen wird. Es ergeben sich, wie aus Bild 24 ersichtlich, typische Kurven. Diese werden durch die erwähnten funktionellen Gruppen und deren Dissoziationsverhalten bedingt. Dabei bestimmt die Summe der Ladungen der funktionellen Gruppen die Höhe der Kurve, mithin den kationischen Bedarf an einem bestimmten Punkt. Die Steigung der Kurve ist bedingt durch das Dissoziationsverhalten der funktionellen Gruppen. Bei einer entsprechenden Untersuchung läßt sich also feststellen, ob die funktionellen Gruppen - und damit auch die Ladungscharakteristik - übereinstimmen. Dann ergibt sich auch ein ähnliches Verhalten bezüglich der elektrokinetischen Wechselwirkungen in einem System.

Im konkreten Fall sollte eine neue biionische Stärke als Alternative zur bisher benutzten Massesstärke (Probe 5) eingesetzt werden. Ein biionisches Produkt des Wettbewerbes liegt in der Summe der Ladungen erheblich niedriger und

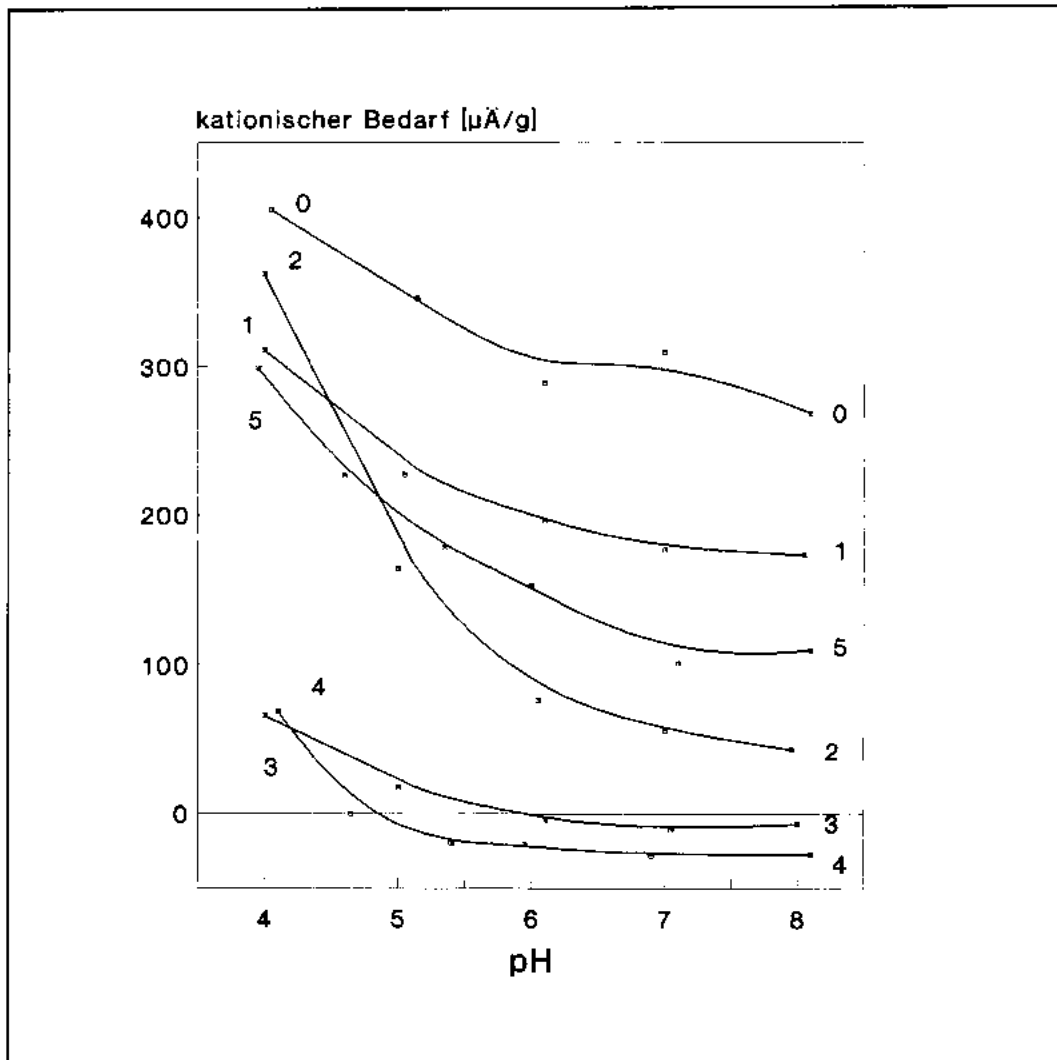


BILD 24 : KATIONISCHER BEDARF IN ABHÄNGIGKEIT VOM pH-WERT FÜR KATIONISCHE UND ANIONISCHE STÄRKEN (WERTE SIEHE TABELLE 5, SEITE 58)

Vorgegebene Charakterisierung

- | | | | |
|---------|---------------------------|---------|-------------------|
| 0 | kationische Ausgangstärke | 3 | amphoter, neutral |
| 1 | amphoter, eher kationisch | 4 | amphoter |
| 2 | amphoter, fast neutral | 5 | Vorgabe, amphoter |

bereits bei pH Werten über 5 anionisch geladen. Auch entspricht der Verlauf der aufgenommenen Kurve nicht dem der Probe 5, so daß davon ausgegangen werden muß, daß auch die Verteilung der funktionellen Gruppen nicht der der Probe 5 entspricht. Gleichzeitig wurden vom Wettbewerb 4 Laborproben (Probe 1 - 4) zur Verfügung gestellt, die in ihrer Ladung und Charakteristik bezüglich einer Ähnlichkeit zu Probe 5 untersucht werden sollten. Die Proben wurden blind untersucht, es wurde nur eine grobe Charakterisierung bekanntgegeben : Probe 0 ist die kationische Ausgangsstärke, während 1 bis 3 bilonische Stärken mittleren bis neutralen Wertes darstellen. Eindeutig kann festgestellt werden, daß Probe 1 und 3 in ihrer pH-Abhängigkeit analog zu Probe 0 liegen, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Vorgehensweise bei der Modifikation dieser beiden Stärken dieselbe war. Probe 2 hingegen zeigt einen sehr viel steileren Verlauf : Im Bereich von pH 4 bis 6 fällt der anionische Bedarf um knapp 80 %, während er sich darüber nur noch insignifikant ändert. Der Verlauf entspricht eher der Probe 4. Es ist wahrscheinlich, daß die Proben 2 und 4 durch andere Modifikationen gewonnen wurden als Probe 1 und 3. Es stellte sich heraus, daß Probe 2 und 4 eigentlich identisch sein mußten, die eine war aus der laufenden Produktion genommen, die andere im Labor nachgestellt worden. An die vorliegende Messung anschließende Untersuchung beim Stärkehersteller ergab, daß sich beide Proben erheblich unterscheiden, das Ergebnis der Polyelektrolyttitration wurde eindeutig bestätigt.

Wichtigstes Ergebnis der Untersuchung war, daß Probe 1 und 3 ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die vorgegebene Probe 5 besitzen, sich aber in der Summe der Ladung teilweise erheblich unterscheiden.

Mit den hier gewonnenen Erkenntnissen konnte eine weitere Stärke so produziert werden, daß sie sowohl in der Charakteristik, als auch in der Ladungssumme der vorgegebenen Stärke entspricht. Dies wurde nur erreicht durch Betrachtung der elektrokinetischen Wechselwirkungen. Die Zusammensetzung der vorgegebenen Stärke sowie Art und Anzahl ihrer funktionellen Gruppen war unbekannt.

8. Zusammenfassung

Die Oberflächenladung, charakterisierbar durch Zetapotential und kationischer Bedarf, spielt in der Papierproduktion eine wichtige Rolle. Für viele technologische Vorgänge wie z.B. Retention, Leimung, Dispergierung u.a., ist die Ladung ein maßgeblicher Faktor. Allerdings muß bei der Interpretation von gewonnenen Ergebnissen immer eine besondere Vorsicht an den Tag gelegt werden. Vor allem bei komplexen Systemen ist die Ursachenbestimmung oft sehr schwierig und nur nach zahlreichen Vergleichsmessungen können Aussagen getroffen werden.

Die zu berücksichtigenden Einflußfaktoren bei Messung des Zetapotentials oder des kationischen Bedarfs wurden untersucht, um diese Einflüsse soweit wie möglich zu eliminieren. Es wurde bestätigt, daß bei der Ermittlung des kationischen Bedarfs die Faktoren Zeit, Scherkraft, Titrationsgeschwindigkeit, und Verdünnung einen Einfluß ausüben.

Bei der Rohstoffeingangskontrolle konnten Prüfverfahren erstellt werden zur Ladungsmessung. Sowohl für die Untersuchung der Stärke, als auch dem Dispergatorgehalt der Kalziumkarbonatslurries wurde die Polyelektrolyttitration mit Streaming-Current-Detector zur Endpunktbestimmung gewählt. Die Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit liegt dabei innerhalb der Fehlergrenzen der Potentialbestimmung und ist geringer als die zu ermittelnden Differenzen der Rohstoffe. Die Verfahren können folglich zur Eingangskontrolle herangezogen werden.

Bei der Untersuchung von Kalziumkarbonaten konnte eindeutig ein Zusammenhang zwischen dem Dispergatorgehalt und dem kationischen Bedarf nachgewiesen werden. Obergrenzen können für die Eingangskontrolle festgelegt und so Schwierigkeiten bei der Produktion infolge Ladung vermieden werden.

Bei der Stärkeuntersuchung wurde allein durch Ladungsbestimmung in Abhängigkeit vom pH-Wert zwei den Angaben zufolge identische Stärken unterschieden. In anschließenden Untersuchungen beim Hersteller wurde bestätigt, daß die Stärken Unterschiede aufwiesen. Bei einer herkömmlichen Kontrolle wären die Unterschiede unbemerkt geblieben. Auch hier lassen sich die Rohstoffe eindeutig charakterisieren.

Besonders anschaulich konnte der Einfluß des Zetapotentials und des kationischen Bedarfes auf die wesentlichen Parameter bei der Blattbildung in einem Versuch dargestellt werden, in dem die verwendete biionische Stärke durch eine kationische Stärke ersetzt wurde. Dabei ergab sich eine Umladung des Systems, wahrscheinlich durch mangelnde Anlagerung der Stärke, bedingt durch zu kurze Einwirkdauer. Parallel zur Zetapotentialverschiebung in den kationischen Bereich veränderten sich signifikant die Retention, Leimung, Dickstoffkonzentration und Dampfdruck. Auch andere Parameter wurden ursächlich durch die Ladungsänderung in starkem Maße beeinflußt.

Bei der Untersuchung des kationischen Bedarfs in Abhängigkeit vom pH Wert lassen sich auch Aussagen treffen über die Dissoziation der funktionellen Gruppen. Dadurch wurde es möglich, nur anhand der aus den Meßergebnissen der Polyelektrolyttitration gewonnenen Erkenntnissen eine Stärke nach Vorgabe herstellen zu lassen.

Insgesamt wird die Bedeutung der Ladung anhand einzelner Bereiche der Papierherstellung aufgezeigt. Allerdings muß stets bedacht werden, daß die Ladung nur einer von mehreren Parametern ist und alleine nicht zur Charakterisierung von technologischen Vorgängen geeignet ist. Zusammen mit anderen Daten – insbesondere pH-Wert, Leitfähigkeit, sowie bei der Produktion Retention und Siebwassertrübung – können allerdings wichtige Rückschlüsse gezogen werden.

9. Tabellen

TABELLE 1 : VERHÄLTNIS KATIONISCHES ZU ANIONISCHEM POLYMER (BILD 11-SEITE 29)

Vorlage Catfloc C [ml]	Verbrauch KPVS [ml]
0,3	0,344
0,8	1,024
3,0	3,740
4,7	5,941
5,0	6,112
7,5	9,246
10,0	12,225

Die Konzentration der Polymere ist jeweils 10^{-3} . Bei einer Konzentration 10^{-4} ist das Verhältnis analog.

TABELLE 2 : POTENTIALANZEIGE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER RÜHRDAUER (BILD 12 - SEITE 32)

Rührzeit [s]	Anzeige 1 [mV]	Anzeige 2 [mV]	Anzeige 3 [mV]
15	380	390	380
60	370	380	370
120	340	355	360
180	310	350	350
240	300	340	345
300	290	330	340
360	275	320	330
480	255	310	320
600	245	300	320
900	220	280	305
1200	215	260	290
1500	210	245	280
2400	200	230	240

Anzeige 1: Kalziumkarbonatslurry (10 ml - 65 mg)

Anzeige 2 : Kalziumkarbonatslurry + 10 ml Catfloc C 10^{-3} N

Anzeige 3 : Kalziumkarbonatslurry - 20 ml Catfloc C 10^{-3} N

TABELLE 3 : EINFLUß DER TITRIERGESCHWINDIGKEIT (BILD 13 SEITE 33)

Regelgenauigkeit [mV]	kationischer Bedarf [$\mu\text{A/l}$]
10	8,10
50	9,15
100	11,55
1000	24,10
10000	22,25

Die Werte wurden gewonnen aus zwei Meßserien der gleichen Probe und sind Mittelwerte aus vier Messungen mit einer Varianz kleiner 5 %.

TABELLE 4 : EINFLUß DER VERDÜNNUNG AUF DEN KATIONISCHEN BEDARF (BILD 14 - SEITE 35)

Trockengehalt [%]	kationischer Bedarf [$\mu\text{A/g}$]
0,065	7,590
0,650	4,964
6,500	4,164

Der kationische Bedarf ist der Mittelwert aus 5 Messungen mit einer Varianz kleiner 5%.

TABELLE 5 : KATIONISCHER BEDARF ALS FUNKTION DES pH WERTES

(BILD 15 SEITE 38 UND BILD 24 SEITE 58)

pH-Wert	Stärke 0	Stärke 1	Stärke 2	Stärke 3	Stärke 4	Stärke 5
3.95						299
4.00		311	362	66	69	
4.05	405					
4.10						
4.60						226
4.65					0	
5.00			164	17		
5.05		227				
5.15	346					
5.35						178
5.40					-20	
5.95					-21	
6.00						153
6.05			76			
6.10	289	196		-5		
6.90					-28	
7.00	310	177	56			
7.05				-11		
7.10						101
7.95			43			
8.00				-7		
8.05		174				
8.10	269				-27	110

Angegeben ist der kationische Bedarf in $\mu\text{Ä}$ pro Gramm Trockensubstanz Stärke.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5 bis 15 Einzelmessungen und einer Varianz kleiner 2 % (ausgenommen Wert 310 der Stärke 0 bei pH 7.00. Hier war die statistische Varianz kleiner 8 %).

TABELLE 6 : KATIONISCHER BEDARF ALS FUNKTION DES DISPERGATORGEHALTES (BILD 16 SEITE 42)

Dispergatorzugabe [%]	kationischer Bedarf [$\mu\text{A}/\text{g}$]
0.00	-0.165
0.02	-0.264
0.04	0.054
0.06	0.115

Ein negativer kationischer Bedarf gibt an, daß mit anionischem Polymer (KPVS) titriert wurde. Der anionische Dispergator wurde komplett durch die Zugabe kationischem Polymers (Catfloc C) neutralisiert. Der positive kationischer Bedarf gibt an, das die Dispergatorzugabe (Polysalz S) durch das kationische Polymer nicht neutralisiert wurde und noch im Überschuß vorliegt.

Bei Dispergatorzugabe 0,00 % liegt in der Slurry ein Dispergatorgehalt von 0,9 % vor. Die Prozentangaben sind auf der Trockenmasse Kalziumkarbonat bezogen.

Die Meßwerte sind Mittelwerte aus 5 Werten mit einer Varianz kleiner 5 %.

TABELLE 7 : ZETAPOTENTIAL UND KATIONISCHER BEDARF (BILD 17 - SEITE 47)

Uhrzeit	Zetapotential [mV]	kationischer Bedarf [$\mu\text{A}/\text{l}$]
08:00	-6,0	
08:45	-5,9	
09:30	0,0	17,00
10:00	2,3	10,45
10:30	4,0	10,15
11:00	6,0	7,35
11:30	2,2	16,15
12:00	1,8	
14:15	1,4	13,75

TABELLE 8 : EINFLUSS DES ZETAPOTENTIALS AUF RETENTION (BILD 18 SEITE 49)

Uhrzeit	Zetapotential mV	Retention %
06:30		72,93
08:00	6,0	
08:30		74,10
08:45	-5,9	
09:30	0,0	
09:45		67,73
10:00	2,3	
10:30	4,0	64,17
11:00	6,0	
11:30	2,2	
12:00	1,8	
12:30		68,30
14:15	1,4	
14:45		78,23
16:55		78,42

TABELLE 9 : EINFLUSS DES ZETAPOTENTIALS AUF DIE STOFFDICHTE (BILD 19 SEITE 50)

Uhrzeit	Zetapotential mV	Stoffdichte %
08:00	6,0	
08:30		0,62
08:45	-5,9	
09:30	0,0	
09:45		0,70
10:00	2,3	
10:30	4,0	0,68
11:00	6,0	
11:30	2,2	
12:00	1,8	
12:30		0,73
14:15	1,4	
14:45		0,64

TABELLE 10 : ZETAPOTENTIAL UND FESTSTOFFGEHALT IM SIEBWASSER I (BILD 20 · SEITE 52)

Uhrzeit	Zetapotential [mV]	Siebwasser I [g/l]
06:30		1,7
08:00	-6,0	
08:30		1,6
08:45	-5,9	
09:30	0,0	
10:00	2,3	
10:30	4,0	2,4
11:00	6,0	
11:30	2,2	
12:00	1,8	
12:30		2,3
14:15	1,4	
14:45		1,4

TABELLE 11 : ZETAPOTENTIAL UND SIEBWASSERTRÜBUNG (BILD 21 - SEITE 53)

Uhrzeit	Zetapotential [mV]	Siebwassertrübung [%]
07:00		58
08:00	-6,0	58
08:45	-5,9	60
09:00		61
09:15		62
09:30	0,0	64
10:00	2,3	64
10:15		65
10:30	4,0	65
11:00	6,0	
11:30	2,2	61,5
12:00	1,8	64
12:30		60
13:30		59
14:15	1,4	
14:30		58

Die Werte der Siebwassertrübung wurden kontinuierlich gemessen. Eine Trübung von 0 % entspricht 0 g/l Feststoffgehalt, 100 % entsprechen 4,5 g/l Feststoffgehalt.

TABELLE 12 : ZETAPOTENTIAL UND DICKSTOFFKONSISTENZ (BILD 22 - SEITE 55)

Uhrzeit	Zetapotential [mV]	Dickstoffkonsistenz [g/l]
06:30		5,808
08:00	-6,0	
08:45	5,9	
09:30	0,0	
10:00	2,3	
10:30	4,0	10,348
10:45		9,428
11:00	6,0	
11:30	2,2	
12:00	1,8	
12:30		9,060
14:15	1,4	
14:45		5,384

TABELLE 13 : EINFLUSS DES ZETAPOTENTIALS AUF DEN LEIMUNGSGRAD (BILD 23 - SEITE 56)

Uhrzeit	Zetapotential [mV]	Leimung SS [s]
08:00	-6,0	469
08:45	-5,9	
08:55		405
09:45	0,0	
10:00	2,3	220
10:30	4,0	
11:00	6,0	315
11:40		399
12:00	1,8	
12:15		299
13:25		539
14:15	1,4	532

10. Abbildungsverzeichnis

Bild 1 :	Oberflächenladung.....	8
Bild 2 :	Methoden zur Zetapotentialbestimmung.....	10
Bild 3 :	Ladungsneutralisation, Zetapotential = 0 mV.....	15
Bild 4 :	Mosaikhaftung, Zetapotential \neq 0 mV.....	16
Bild 5 :	Brückenbildung, Zetapotential \neq 0 mV.....	17
Bild 6 :	Prinzipskizze Strahlengang Laser-Zee-Meter.....	19
Bild 7 :	Schaltschema Laser-Zee-Meter.....	20
Bild 8 :	LASER ZEE-METER.....	21
Bild 9 :	Schema Streaming-Current-Detector.....	25
Bild 10 :	Streaming-Current-Detector.....	26
Bild 11 :	Verhältnis kationisches zu anionischem Polyelektrolyt.....	29
Bild 12 :	Abhängigkeit der Potentialanzeige von der Rührdauer.....	32

Bild 13 :	Einfluß der Titriergewindigkeit auf den kationischen Bedarf	33
Bild 14 :	Einfluß der Verdünnung auf den kationischen Bedarf.....	35
Bild 15 :	Kationischer Bedarf als Funktion des pH- Wertes.....	38
Bild 16 :	Kationischer Bedarf als Funktion des Dispergatorgehaltes	42
Bild 17 :	Zetapotential und kationischer Bedarf	47
Bild 18 :	Zetapotential und Retention.....	49
Bild 19 :	Zetapotential und Stoffdichte.....	50
Bild 20 :	Zetapotential und Feststoffgehalt im Siebwasser f.....	52
Bild 21 :	Zetapotential und Siebwassertrübung	53
Bild 22 :	Zetapotential und Dickstoffkonsistenz.....	55
Bild 23 :	Zetapotential und Leimungsgrad	56
Bild 24 :	Kationischer Bedarf in Abhängigkeit vom pH-Wert für kationische und biionische Stärken	58

11. Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Problemstellung	6
3. Theorie der Oberflächenladung	7
3.1. Grundlagen	7
3.2. Elektrokinetische Erscheinungen	10
3.2.1. Elektrophorese	10
3.2.2. Sedimentationspotential	11
3.2.3. Strömungspotential	11
3.2.4. Elektrosmose	12
4. Bedeutung der Oberflächenladung in der Papierindustrie	13
4.1. Retention	14
4.2. Leimung	18
5. Meßgeräte zur Bestimmung der Oberflächenladung	19
5.1. Laser Zee- Meter zur Zetapotentialbestimmung	19
5.2. Polyelektrolyttitration	23
5.2.1. Endpunktbestimmung mittels Streaming -Current- Detector	24
5.2.2. Kolometrische Endpunktbestimmung	27
6. Grundlagenuntersuchungen Polyelektrolyttitration	29
6.1. Verhältnis kationischer zu anionischem Verbrauch	29
6.2. Zeiteinfluß	30
6.3. Scherkräfteinfluß	31
6.4. Einfluß Titriergeschwindigkeit	33

6.5. Verdünnungseinfluß	34
7. Praxisanwendungen	36
7.1. Rohstoffeingangskontrolle	36
7.1.1. Stärke	36
7.1.1.1. Theoretische Grundlagen.....	36
7.1.1.2. Meßverfahren.....	37
7.1.1.3. Auswertung und Interpretation.....	37
7.1.2. Kalziumkarbonat.....	40
7.1.2.1. Theoretische Grundlagen.....	40
7.1.2.2. Verwendete Meßverfahren.....	40
7.1.2.3. Auswertung und Interpretation.....	41
7.2. Produktionskontrolle	44
7.2.1. Zetapotential und kationischer Bedarf.....	46
7.2.2. Zetapotential und Retention.....	48
7.2.3. Zetapotential und Stoffdichte.....	50
7.2.4. Zetapotential und Feststoffgehalt im Siebwasserl.....	52
7.2.5. Zetapotential und Siebwassertrübung.....	53
7.2.6. Zetapotential und Dickstoffkonsistenz.....	54
7.2.7. Zetapotential und Leimung.....	55
7.2.8. Zetapotential und Dampfdruck.....	56
7.3. Rohstoffanpassung	57
8. Zusammenfassung.....	61
9. Tabellen	64
10. Abbildungsverzeichnis	71

12. Literaturverzeichnis

- ¹ v. Helmholtz H., Ann. Physik 7, 337 (1879)
- ²Gouy, G., J.Phys.Chem.4, 9 (1910)
- ³Chapman, D.L., Phil.Mag. (6) 25, 475 (1913)
- ⁴Stern, O., Z.Elektrochem. 30, 508 (1924)
- ⁵Grahame, D.C., Chem.Revs. 41, 441 (1947)
- ⁶Freundlich. H., Colloid and Capillary Chemistry, London , 242 (1922)
- ⁷Weigl, J., Elektrokin. Grenzflächenvorgänge. 26 (1977)
- ⁸v. Helmholtz, a.a.O.
- ⁹Smoluchowski, M.V., Graetz Handbuch d. Elektrizität u.d. Magnetismus II, 385 (1921)
- ¹⁰Sennett, P., Industrial Engeneering Chemistry, 57, 8, 32 (1965)
- ¹¹Mason, S.G.,TAPPI 33, 413 (1950)
- ¹²Schempp, W., Das Papier, 29, 12, 514 (1975)
- ¹³Beck, U., et al., Das Papier 41, 10A, V44 (1987)
- ¹⁴Sack, W., Das Papier 30, 10 A, 1976
- ¹⁵Sennett, P., a a.O.
- ¹⁶Mason, S. G., J.Colloid Sci., 9, 20 (1954)
- ¹⁷Bondarenko, W.S., et. al., Problemy Fiz. Chim.Mech. Wolok, 481 (1967)

-
- ¹⁸Jacobasch, H.-J., Faserforsch. u. Textiltechn., 20, 191. (1969)
- ¹⁹Schempp, W., a.a.O.
- ²⁰Melzer, J., Das Papier, 26, 7, 1972, 305
- ²¹Ayala Campinun, E., Com.tec.,43 (1985), Tolosa
- ²²Melzer, J., a.a.O.
- ²³Beck, U., et al., a.a.O.
- ²⁴Poppel, E., Bul.Inst.Politeh. Iasi 10 (14) 1-2, 155 (1964)
- ²⁵Poppel, E., et al., Das Papier 23, 672 (1969)
- ²⁶Balodis, V., Appita 21, 3, 96, (1967)
- ²⁷Jaquelin, G., Techn. Rech. Papetières, 3, 49 (1964)
- ²⁸Chase, J., TAPPI 43, 8, 175A (1960)
- ²⁹Hukki, R.T., et al., Paperi ja Puu, 36, 4a, 129 (1954)
- ³⁰Melzer, J., a.a.O.
- ³¹Huber, O., Wochenblatt für Papier, ... (1970)
- ³²Beck, U., et al., Wochenblatt für Papierfabrikation 11/12, 391 (1977)
- ³³Goodman, J.E.,Discuss. Faraday. Soc. 42, 64 (1966)
- ³⁴Kasper, D.R., California Institute of Technology, Pasadena. (1971)
- ³⁵Gregory, J., Journal Colloid Interface Science 42, 448, 2 (1973)

-
- ³⁶Beck, U., et al., a.a.O.
- ³⁷Beck, U., et al., a.a.O.
- ³⁸Melzer, J., a.a.O.
- ³⁹Carolane, K.C., Appita 15, 1,3 (1961)
- ⁴⁰Poppel, E., et al., Das Papier, 26, 162 (1972)
- ⁴¹Poppel, E., et al. a.a.O.
- ⁴²Thode, E.F., et al., TAPPI 36 ,310 (1953)
- ⁴³Thode, E.F., et al. TAPPI 38, 705 (1955)
- ⁴⁴Thode, E.F. et al., TAPPI 39, 710. (1955)
- ⁴⁵Poppel, E., Cel. si Hirtie, 14, 414 (1965)
- ⁴⁶Eklund, D., Norsk Skogind., 21 ,A , 140 (1967)
- ⁴⁷Strazdins, E., TAPPI 53, 80 (1970)
- ⁴⁸Goetz, P.J., et al., American Laboratory , 10 (1976)
- ⁴⁹Goetz, P.J., et al., a.a.O.
- ⁵⁰Goetz, P.J., et al., a.a.O.
- ⁵¹Heß, P., Dissertation, TH Darmstadt, (1983)
- ⁵²Melzer, J., Das Papier, 28, 10A, V33 (1974)
- ⁵³Schempp, W., et al., Wochenblatt für Papierfabrikation, 19, 726 (1981)

⁵⁴Heß, P., a.a.O.

⁵⁵Weigl, J., Das Papier, 33, 10A, V 105 (1979)

⁵⁶Schempp, W., Wochenblatt für Papierfabrikation ,36, 10A, V41 (1982)

⁵⁷Eklund, D.a.a.O.

⁵⁸Hinton, A.J., Paper Technology 5, 60 (1964)

⁵⁹Heß, P., a.a.O.

⁶⁰Schempp, W., Wochenblatt für Papierfabrikation 19, 726 (1981)

⁶¹Wolf, M., Wochenblatt für Papierfabrikation 11/12, 520 (1990)

⁶²Wolf, M., a.a.O.

⁶³Heß, P., a.a.O.