

## 12 Flockung

Die Flockenbildung ist ein Schlüsselvorgang bei der Papierherstellung. In allgemeiner Form versteht man unter einer Flocke, eine einfache Zusammenlagerung von Teilchen.

### 12.1 Spontane Flockungstendenz in Faserstoff-Suspensionen

In Faser-Suspensionen kommt es immer infolge der thermischen Bewegung oder durch Fließvorgänge in der Flüssigkeit immer wieder zu Zusammenstößen der Fasern und dabei zur Bildung temporärer Assoziate, die mehr oder weniger stabil sind. Diese natürliche Flockungstendenz von Faserstoffsuspensionen nimmt mit der Konzentration an Fasern (steigender Stoffdichte) zu. Dies kann durch Zuhilfenahme des Begriffs des *Crowding-Faktors* besser verstanden werden. Der Crowding factor (CF) bezeichnet die mittlere Zahl von Fasern pro Einzelstörvolumen. Die Fasern haben einen sehr großen Volumenbedarf (Störvolumen), wobei man unter dem Störvolumen einer Faser das Volumen der umgeschriebenen Kugel versteht (Abbildung 1).

Für  $CF \gg 1$  besteht schon ohne die unterstützende Wirkung eines Additivs eine Tendenz zur Flockenbildung. Die treibenden Kräfte der Flockenbildung sind die Dichtefluktuationen (temporäre lokale Anhäufungen von Fasern) in der Suspension und die Kapillarwirkung bei engem Faserkontakt. So entstehende Natur-Flocken sind instabil (leicht durch Scherung zerstörbar).

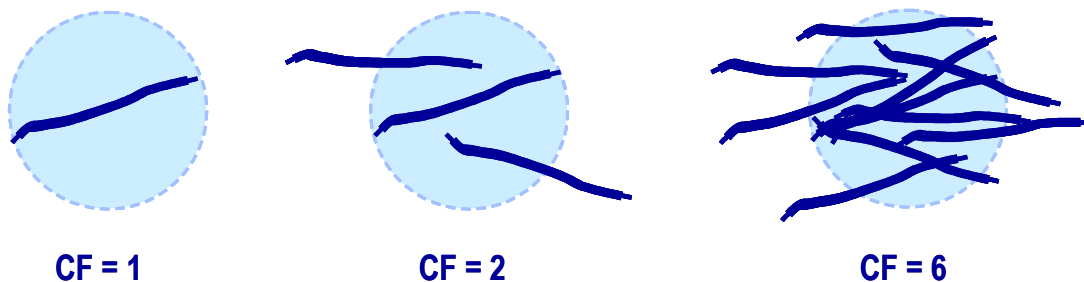


Abbildung 1: Zur Erläuterung des „Crowding factors“ (CF)

Bei der Blattbildung (Konzentrationserhöhung) bilden sich automatisch Flocken, auch ohne die Hilfe von speziellen Additiven. Diese an sich instabilen Flocken können aber bei der Vliesbildung und anschließender Trocknung fixiert werden.

### 12.2 Flockung unter Mitwirkung von polymeren Additiven

Die meisten Papier-Additive wirken im Wesentlichen dadurch, dass sie mit den Fest- und Schwebstoffen der Papiersuspension Flocken bilden.

Zu diesen Additiven gehören:

- Entwässerungs-Chemikalien
  - Beschleunigen die Entwässerung
  - Verringern den Restwassergehalt nach Entwässerung
  - Verringern den Restwassergehalt nach dem Abpressen

- Fixiermittel
  - Binden (vorwiegend niedermolekulare) Störstoffe an die Faser
  - Entlasten das Prozesswassers, verringern den Gehalt an gelösten Substanzen und Schwebstoffen (Verringerung des chemischen und biologische Sauerstoffbedarfs). Die fixierten Stoffe werden mit dem Papier aus dem System ausgetragen
  - Verringerung der Störstoffwirkung (vor allem Beeinträchtigung der Effektivität der anderen Additive)
- Retentionsmittel
  - Binden Füll- und Feinstoffe an die Faser
- Flockungsmittel
  - Flockung von Schwebstoffen vorwiegend zur Prozesswasser-Klärung

Die Übergänge zwischen diesen Stoffgruppen sind fließend, weil alle diese Mittel durch Bildung von Flocken wirken. Die Unterschiede liegen in der Zusammensetzung und Struktur der gebildeten Flocken. Abbildung 2 veranschaulicht die wichtigsten Flockungsvorgänge.

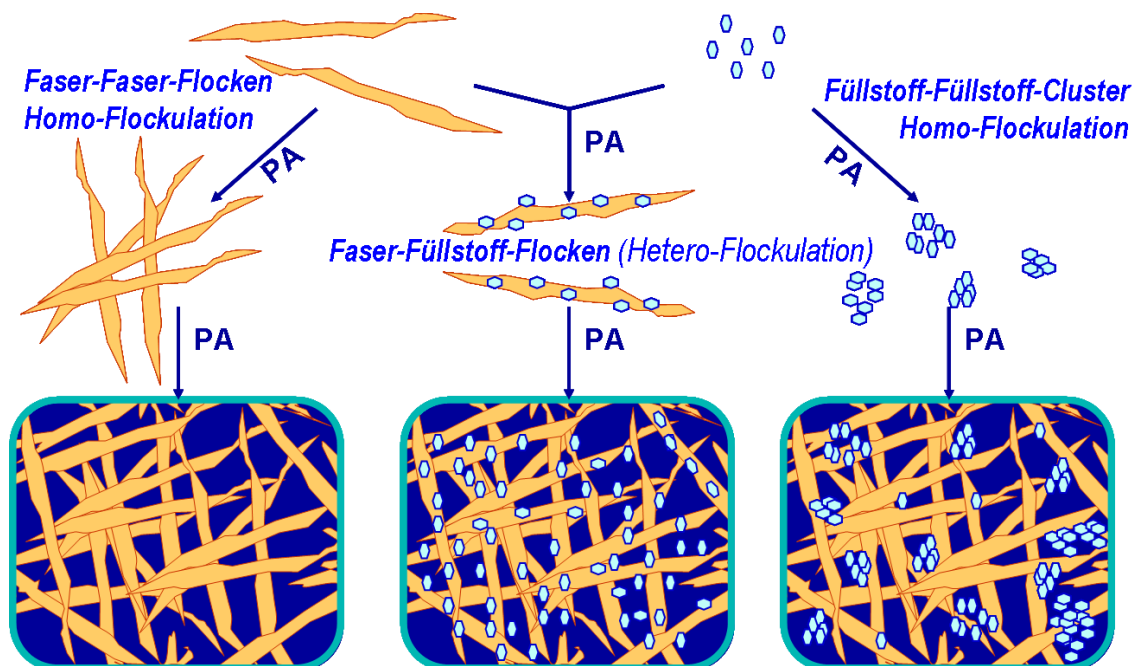


Abbildung 2: Dominierende Flockungsvorgänge bei der Papierbildung (PA = Polymere Additive)

Im Konstantteil und im Stoffauflauf der Papiermaschine können sich die Flocken immer wieder umbilden, sie werden teilweise zerschert und können neu gebildet werden. Während der fortschreitenden Vliesverdichtung wird die Faserbeweglichkeit immer geringer und die gebildeten Flocken werden im Wesentlichen in Form und Lage im Papier fixiert. Dadurch kommt es im Produkt zu einer mehr oder weniger ungleichmäßigen Verteilung Feststoffe.

Abbildung 3 lässt erkennen, wie sich das Vorhandensein von Faser-Flocken auf die Struktur des sich bildenden Faser-Vlieses auswirkt. In relativ stark geflockten Systemen entste-

hen neben recht dichten Bereichen zwangsläufig auch Zonen zwischen den Flocken, die recht offen sind.



Abbildung 3: Unterschiedlich gleichmäßige Papierstruktur und deren Auswirkung

Die Füllstoffretention geschieht durch Bildung von Heteroflocken, die sowohl Fasern als auch Füllstoffpartikel enthalten. Die Retentionsmechanismen unterscheiden sich in der Art, wie diese Flocken gebildet werden.

Tabelle 1 listet einige Wirkungen der unterschiedlichen Flockenbildung auf.

Tabelle 1: Hauptwirkung der verschiedenen Flockungsintensität

Flockenart	Vorteile	Nachteile
Dichte gleichmäßige Faser-Faser-Flockung	Gute Formation Hohe Festigkeit	Schlechte Entwässerbarkeit
Lockere, ungleichmäßige Faser-Faser-Flockung	Schlechte Formation geringe Festigkeit	Gute Entwässerbarkeit
Gleichmäßige Faser-Füllstoff-Flockung (Fixierung)	Hohe Opazität	Geringe Festigkeit

Zu starke Flockung kann zu Wolkigkeit (schlechte Formation) führen. Dabei handelt es sich um eine besondere, ungleichmäßige Massenverteilung in der Papierfläche. Es bilden sich größere dichtere Flächenbereiche, in der Größenordnung von Zentimetern. Dagegen spielt sich die normale Flockung in Millimeterdimensionen ab.

Wolkigkeit ist mit freiem Auge, besonders im Durchlicht, sichtbar. Das Papier zeigt einen hier unerwünschten Büttenspapier-Effekt.

Mögliche Ursachen für Wolkigkeit

- Zu starke Flockungstendenz, besonders wenn die Flockenbildung irreversibel verläuft, denn dann können einmal gebildete Flocken nicht mehr zerteilt und so auch verteilt werden
- Zu schwache Turbulenz bei Blattbildung kann zur Massierung von Flocken führen
- Der optische Effekt wird verstärkt, wenn die physikalische Retention der Füllstoffe gegenüber der molekularen (kolloidalen) überwiegt. Dabei lagern sich Füllstoffteilchen bevorzugt in die Flocken ein, während sie bei chemischer Bindung an alle Fasern angeheftet werden. Diese großen Bereich erscheinen dann besonders undurchsichtig.

Ohne Flockenbildung könnten wir kein gutes Papier bilden. Flockung ist daher erwünscht. Allerdings sollte sie gut kontrolliert werden, denn zu starke Flockung kann auch zu unerwünschter Wolkigkeit führen. Ideal wäre es, wenn überwiegend Mikroflocken entstünden. Als Merkregel mag gelten.

*So sollten Flocken sollten immer sein:*

*Nicht zu groß und nicht zu klein*

## 12.2 Phasen der Flockenbildung

Damit sich Flocken bzw. Aggregate oder Assoziate aus mehreren Teilchen bilden können, müssen sich diese zuerst sehr nahe kommen. Dies kann durch Strömungskräfte, durch Eigenbewegung (thermische Diffusion) oder durch die elektrostatische Anziehung positiver und negativer Ladungen geschehen.

Erst wenn sich die Teilchen sehr nahe gekommen sind, sich also praktisch berühren, kann die Flocke durch Kräfte zwischen den Teilchen fixiert werden. Das kann z.B. die elektrostatische Anziehung bei unterschiedlicher Ladung bewirken, oder es kommen H-Brücken (beim Vorhandensein von (Hydroxyl- oder Aminogruppen) zustande. Immer treten Oberflächenkräfte (Van der Waalsche Kräfte) auf, wenn die Oberflächen sich eng berühren. Bei gelartigen Oberflächen kann noch der Gelklebeffekt hinzu kommen.

Die Kräfte zwischen zwei Teilchen hängen sehr stark von deren Abstand ab. Elektrostatische Kräfte nehmen relativ langsam mit dem Abstand ab, Oberflächenkräfte wirken praktisch nur bei sehr kleinem Abstand. Quantitativ wird der Verlauf des Anziehungs- und Abstoßungspotentials durch die DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) beschrieben. Danach ziehen sich selbst gegenamig geladene Teilchen bei sehr geringem Abstand an. Abbildung 1 Abbildung 4 zeigt das etwas vereinfachte Ergebnis der DLVO Theorie.

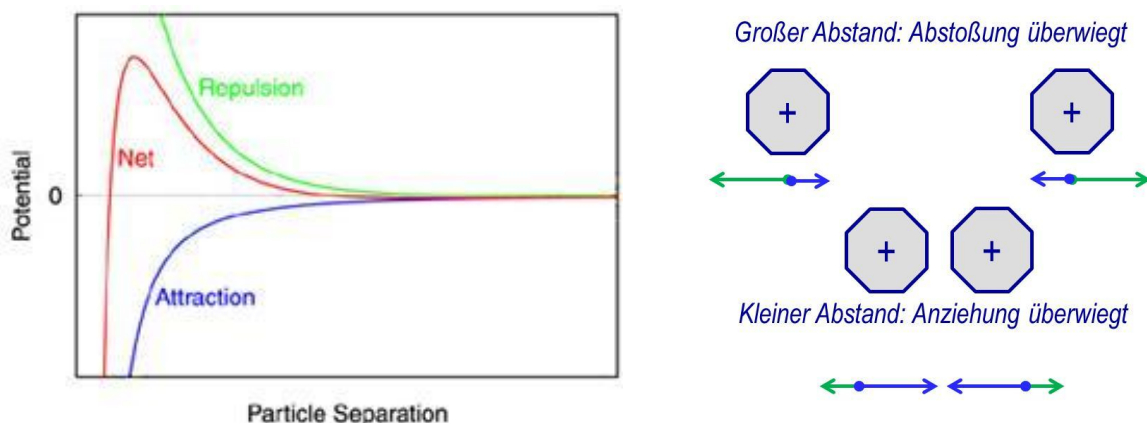


Abbildung 4: Abstoßung und Anziehung gleich geladener Teilchen nach der DLVO-Theorie

Die so entstehenden Aggregate in wässrigem Milieu sind allerdings nicht sehr stabil und können durch starke Scherung oder turbulente Strömung zerschert werden.

## 12.3 Flockung und Dispergierung mit Hilfsmitteln

Die Flockenbildung kann im Einzelnen ganz unterschiedlich verlaufen. Nach dem dominierenden Mechanismus unterscheiden wir unter anderem:

- Elektrostatische Clusterbildung
- Koagulation
- Mosaikhaftung
- Brückenbildung
- Direktadsorption
- Fällungsflockung (induziert)
- Komplexadsorption
- Heteroflockung
- Netzwerkflockung
- Verdichtungsflockung (ohne Additive)

Hier werden nur die allgemeinen Mechanismen erläutert, die verschiedenen speziellen Mechanismen werden bei der Anwendung besprochen, wo sie die wichtigste Rolle spielen.

Der umgekehrte Vorgang zur Flockenbildung ist die Auflösung einer Flocke in kleinere Aggregate oder Einzelpartikel (Dispergierung). Dieser Vorgang ist sehr wichtig bei der Stoffvorbereitung, um eine gleichmäßige Verteilung der Teilchen in der Suspension zu erreichen. Er wird durch Scherkräfte gefördert und kann durch gleichnamige elektrostatische Ladungen oder durch Schutzkolloide stabilisiert werden. Während der Blattbildung kommt es zwangsläufig zur Ausbildung von Flocken. Oft werden zunächst aber großvolumige, lockere und daher sehr schwache Flocken gebildet, die durch die Scherkräfte wieder dispergiert werden, so dass sich anschließend dichtere Sekundärflocken bilden können.

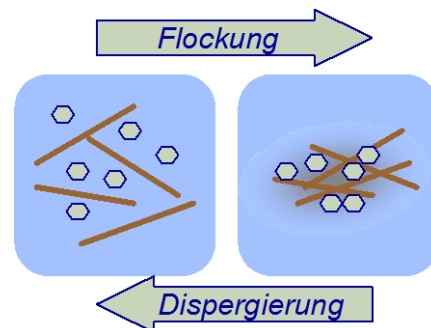


Abbildung 5: Flockung und Dispergierung

Haupt-Mechanismen, die für Dispergierung verantwortlich sind:

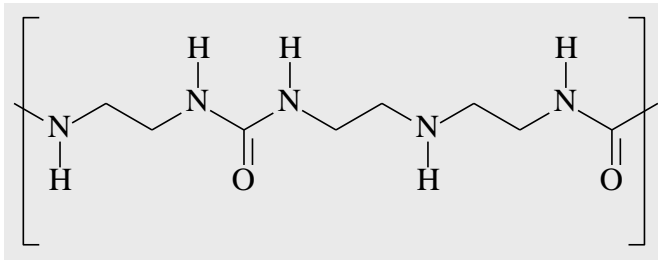
- Elektrostatische Stabilisierung
- Sterische Stabilisierung (Schutzkolloid)

## 12.4 Polymere als Flockungsmittel

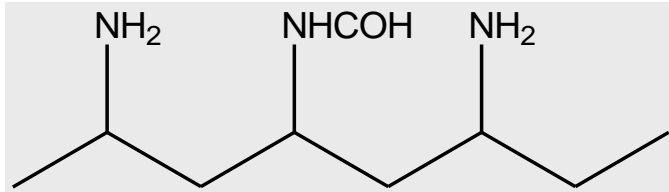
Ein Flockungsmittel besteht im Wesentlichen aus langen gut wasser-löslichen Makromolekülen, die über ihre chemischen Gruppen mit den dispersen (nicht echt gelösten) Komponenten der Papiersuspension in Wechselwirkung treten können.

Im Folgenden werden die wichtigsten flockenden Polymerklassen angeführt, wobei jeweils das Vorzeichen der Ladung angegeben ist, das sie im Papierstoff annehmen.

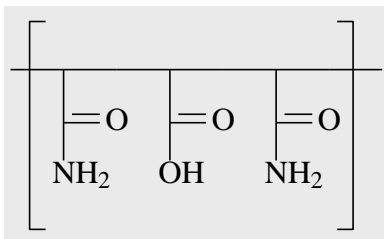
Polyamidoamin (+)



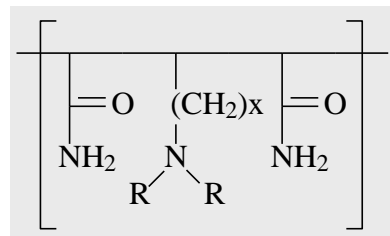
Polyvinylamin (+)



Polyacrylamid anionisch (-)



Polyacrylamid kationisch (+)



Die kationischen Ladungen entstehen durch Reaktion von Aminogruppen mit den Hydroniumionen des Wassers:



Anionische Ladungen entstehen aus schwachen Säuregruppen (überwiegend Carboxylgruppen -COOH)



Der Ladungszustand ändert sich mit dem pH-Wert.

Die Wirkung der polymeren Additive, insbesondere der Flockungsmittel in weitestem Sinn, hängt von vielen Faktoren ab.

Dazu gehören:

Die Stoffzusammensetzung, wobei die unmittelbar beteiligten Partner Faser- und Füllstoffe, deren Art, Menge und Zusammensetzung die Hauptrolle spielen. Ganz entscheidend ist auch der Feinstoffanteil, insbesondere die Fraktion des Schleimstoffes und außerdem hängt

die Wirkung auch vom Gehalt an gelösten Substanzen (Salze und organische Verbindungen) ab.

Auch verfahrenstechnische Parameter sind wesentlich an den Flockungsvorgängen beteiligt. Die wichtigsten sind die Strömungsverhältnisse, denen der Papierstoff unmittelbar vor und während des Aufbringens auf das Sieb und entlang der Entwässerungsstrecke ausgesetzt ist. Der Filtrationseffekt hängt natürlich auch in erster Linie stark von der Dicke des Faservlieses, also vom Flächengewicht des erzeugten Papiers, ab. Im Einzelnen kann im Rahmen dieser Betrachtung aber auf die Wirkung der verschiedenen Verfahrensparameter nicht eingegangen werden.

## **12.5 Flockenbildungsmechanismen**

Das wichtigste Wirkprinzip ist die Flockung durch Brückenbildung. Dazu sind Polymere mit einer hohen Molmasse und geringer Ladungsdichte notwendig.

### **12.5.1 Einfacher Brückenbildungs-Mechanismus**

Lange Kettenmoleküle können auf Teilchenoberflächen so adsorbieren, dass noch ein langes Ende oder ein Loop in die Flüssigkeit hineinragt. Wenn an diesen freien Segmenten ein zweites Partikel adsorbiert wird, wirkt das Makromolekül wie eine Brücke und verhindert, dass sich die beteiligten Teilchen von einander entfernen. Durch langsames Adsorbieren der noch freien Molekülsegmente an beide Oberflächen werden die Teilchen weiter zueinander gezogen und fixiert.

Dazu müssen die Makromoleküle sehr lange Ketten (entsprechend einer hohen Molmasse) besitzen mit und eine geringe Ladungsdichte aufweisen. Eine hohe Ladungsdichte würde dazu führen, dass die Molekülkette am ersten Teilchen an dem sie andockt sehr schnell mit allen Segmenten so stark angezogen, dass sie sich flach an die Oberfläche anlegen würde, so dass kein frei bewegliches Ende oder eine große Schleife für das Überbrücken der Distanz zu einem zweiten Teilchen zur Verfügung stünde.

Flocken, die nach diesem Mechanismus gebildet werden, sind voluminös und zunächst anfällig gegenüber Scherkräften. Dabei werden die bindenden Moleküle entweder von einer Kontaktfläche abgelöst oder einfach zerrissen.

Wenn die gebildeten Flocken durch Scherung zerstört wurden, dann ist dies meist irreversibel und sie können nicht mehr neu gebildet werden. Die zerrissenen Makromoleküle sind entweder nicht mehr lang genug, um eine wirksame Brücke zu bilden oder sie haben sich inzwischen vollständig an eine Oberfläche dicht angelegt.

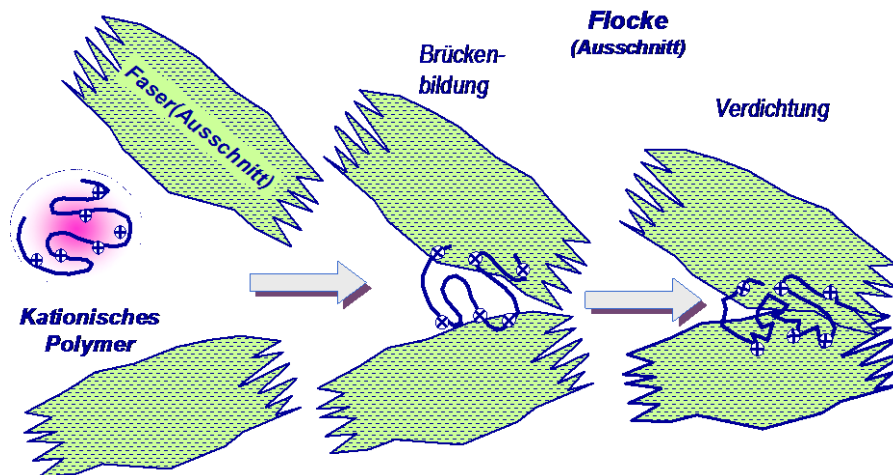


Abbildung 6: Einfacher Brückenbildungs-Mechanismus

Besonderheiten des Brückenbildungsmechanismus

- Hohe Molmassen, sehr geringe Ladungen
- Empfindlich gegen gelöste Stoffe
- Irreversible Flockung (geringe Entwässerungswirkung)
- Starker Elektrolyteinfluss

## 12.5.2 Dual-Polymer-Systeme

### 12.5.2.1 Gleichnamig geladene Polymeren

Befinden sich neben den Flockungsmitteln noch hoch geladene kationische Polymere im System werden diese bevorzugt an die negativ geladenen Teilchenoberflächen angelagert und können von dort sogar schon aufgezoogene Makromolekül des Flockungsmittels verdrängen, die Verbrückung also wieder rückgängig machen. Dies ist ein Beispiel dafür wie wichtig es ist die Verweilzeit der verschiedenen Komponente im System genau zu steuern (durch die Lage der Dosierstelle).

### 12.5.2.2 Induzierter Brücken-Mechanismus

Ungeladene Polymere können dagegen mit schwach ionischen günstig zusammenwirken. Kationische Makromoleküle können als Carrier (Transportmittel) für ungeladene Moleküle wirken und mit diesen zusammen ein gequollenes Gel an der Teilchen Oberfläche bilden, wie dies in Abbildung 7 gezeigt ist. Ein solches Gel besteht aus einer lockeren Schicht langer Polymerketten zwischen denen Wasser eingeschlossen ist. Die Ketten, bewegen sich angestoßen durch die thermische Brownsche Molekularbewegung der benachbarten Wassermoleküle wie Tangarme in der Brandung. Berühren sich solche schwammige Schichten, werden Molekülfäden auch ins Nachbargel getrieben und verhängen und verhaken sich dort. Die Teilchen kleben dann aneinander. Dieser Mechanismus entspricht einem Klett-Effekt in molekularen Dimensionen.



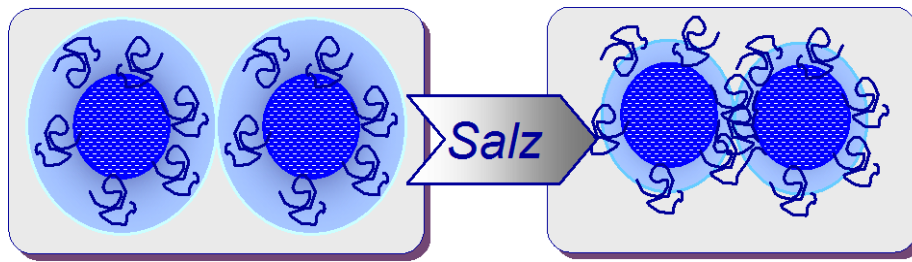


Abbildung 7: Flockung durch induzierte Brückenbildung

In diesem Fall wirkt sich eine hohe Salzkonzentration in der Lösung günstig für die Verbrückung aus. Durch die Ionenkonzentration schrumpft die geladene Schicht und die durch die Ionen nicht beeinflussten neutralen Makromoleküle ragen dann aus dieser Schicht heraus und bilden ein „klebriges“ Hydrogel, in das sich die klebrige Schicht eines anderen Teilchens verfangen kann. Die Assoziation wird also erst durch den Fremdelektrolyten induziert. Man spricht in einem solchen Fall daher von induzierter Brückenbildung.

### 12.5.2.3 Dualer-Polymer-Brücken-Mechanismus

Gegennamig geladene Polymere im System führen immer zu einer starken Wechselwirkung. Bei gleichzeitiger Dosierung bilden sich schließlich unlösliche und auch weitgehend unwirksame Polymer-Assoziate (Polymer-Simplexe) aus kationischen und anionischen Makromolekülen (siehe Polyelektrolyt-Titration). Unter bestimmten Nebenbedingungen könne aber kationische und anionische Polymer günstig zusammen wirken.

### 12.5.2.4 Mosaik-Mechanismus

Dosiert man zuerst ein hoch geladenes, relativ kurzkettiges kationisches Polymer, dann bildet dieses auf den Teilchenoberflächen Domänen mit einer kationischen Überschussladung (Positiv geladene Inseln auf einer ansonsten negativ geladenen Oberfläche). Setzt man dann schwach anionisches, langkettiges Polymer zu, dann kann dieses hervorragend verbrückend wirken, wie in Abbildung 8 dargestellt ist.

Man spricht hier von einem Dual- Polymer-System.

Die Brückenbildung erfolgt hier also in zwei Schritten:

- Erster Schritt: Adsorption des kationischen Polymeren → lokale Umladung
- Zweiter Schritt: Brückenbildung durch das anionische Polymer

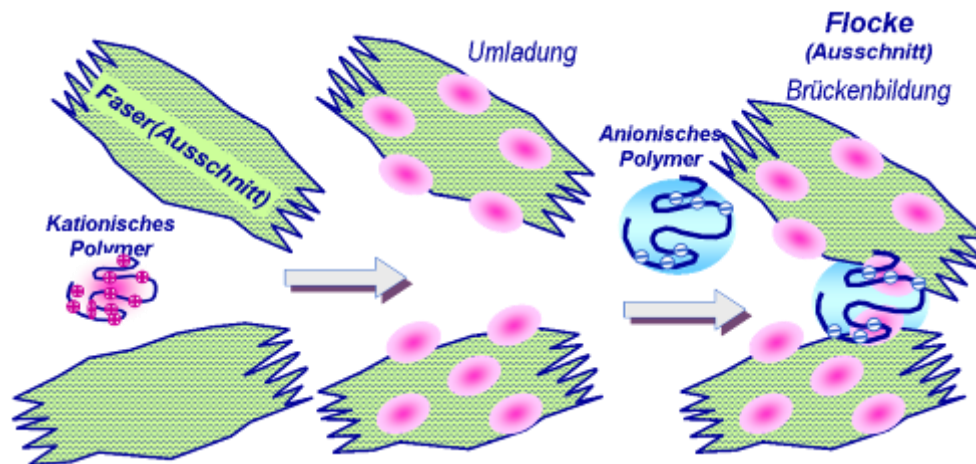


Abbildung 8: Dualer Brückenbildungsmechanismus

#### Besonderheiten des dualen Brückenbildungsmechanismus

- Kationisches Polymer
  - Wirkt selbst nicht als Verbrückungs- sondern als Fixiermittel
  - Relativ niedrige Molmasse
  - Kann auch aus verzweigten Molekülen bestehen
- Hohe Ladungsdichte (es entstehen positiv geladene Domänen)
  - Anionisches Polymer
  - Bildet die Brücken
  - Sehr hohe Molmasse (lange Ketten)
  - Überwiegend unverzweigt
  - Niedrige Ladungsdichte (darf nicht zu einer neuerlichen Umladung der Fasern führen, sonst Abstoßung)

Damit Makromoleküle in der Lage sind, Brücken zwischen Teilchen auszubilden, müssen sie sehr lange Molekülketten und damit hohe Molmassen aufweisen. Dies gilt sowohl für die kationischen Polymeren, die nach dem einfachen Brückenmechanismus wirken, als auch für die anionische Polymeren in einem Dual-Polymer-System. Ihre Ladung darf nicht zu hoch sein, damit sie nur locker an den Oberflächen andocken. Damit sind sie aber empfindlich gegen Scherung und gelöste Stoffe, insbesondere Elektrolyte.

Diese Flockung ist weitgehend irreversibel, weil sich einmal gebildete Brücken durch fortschreitendes Anlegen der Makromoleküle an den Oberflächen verstärken, die Flocken können sich nicht re-arrangieren um eingeschlossenes Wasser frei zu geben. Auch ist das sich bildende Blatt weitmaschig vernetzt und enthält kaum größere offene Bereiche, die als Kanäle für die Entwässerung wirken können. Additive, die nach diesem Mechanismus wirken, zeigen also nur eine geringe Entwässerungsbeschleunigung.

Man beobachtet einen starken Elektrolyteinfluss. Gegennamig geladene Polymere aber auch Neutralsalze verringern die Knäuelexpansion und neutralisieren die Kettenladung

oder schirmen diese ab, so dass die gebundenen Kettenmoleküle sogar wieder desorbiert werden können.

Umgekehrt können niedermolekulare Salze bei neutralen Brückenbildungspolymeren die Abstoßung zwischen den darin eingehüllten gleichnamigen Teilchen unterdrücken, so dass sie sich so nahe kommen können, dass die adsorbierten Moleküle den verengten Spalt zwischen den Teilchenoberflächen überbrücken können ( induzierte Brückenbildung).

#### 12.5.2.5 Polymer-Knäuelketten-Mechanismus

Schwach gegennamig geladene, langkettige Makromoleküle bilden zuerst kettenförmige Knäuelassoziat, erst bei längerer Kontaktzeit erfolgt Ausfällung unter Simplexbildung. Dies ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

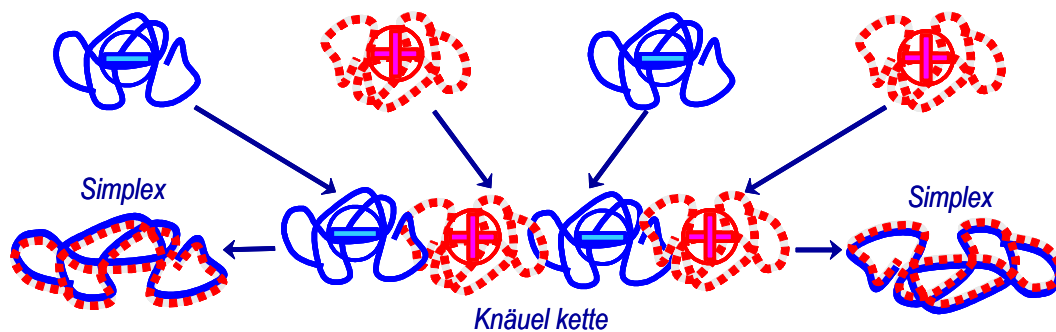


Abbildung 9: Interaktion von gegennamig geladenen Polymeren

Die Erklärung ist leicht nachzuvollziehen, wenn man sich vorstellt, dass sich die gleichnamigen Moleküle aus dem Weg gehen, aber gleichzeitig die entgegengesetzt geladenen suchen. Somit ist es am wahrscheinlichsten, dass sich zwei Polyanionen von der gegenüberliegenden Seite einem polykationischen Knäuel nähern, sich am Rande verbinden und den Knäuel nach beiden Seiten hin strecken. Das verhindert zunächst ein vollständiges Ineinandergleiten zweier Knäuel. Schließlich zerfällt die Superkette aber doch unter Bildung vieler Molekülpaare (Simplexe) die eigentlich stabiler sind, weil ein engerer Ladungskontakt besteht.

Die zunächst gebildeten Knäuelketten sind in der Lage, große Abstände zu überbrücken. Solche Systeme wirken also zunächst stark flockend, bei längerer Verweildauer deaktivieren sich aber die Polymeren gegenseitig.

Die längsten „Superketten“ können sich bei gleicher Anzahl an kationischen und anionischen Makromolekülen ausbilden, weil dann immer eine kationische und eine anionische Domäne abwechseln (Abbildung 10).

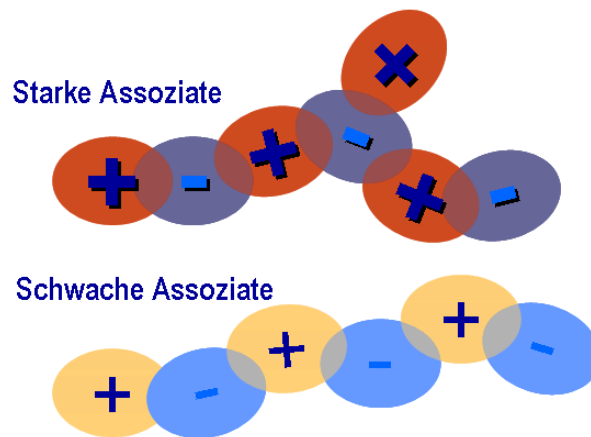


Abbildung 10: Bildung von unterschiedlich stabilen Knäuelketten

Ladungsneutralität ist nicht erforderlich, aber je höher die absolute Differenz zwischen positiver und negativer Nettoladung ist, desto fester ist die Superkette.

Dieser Mechanismus ist sehr wirksam, reagiert aber auch sehr empfindlich auf Verfahrensparameter und daher verlangt diese Fahrweise viel Know-how und technisches Verständnis.

### 12.5.3 Polymer-Mikropartikel-Systeme

In jüngster Zeit setzt man auch Mehrkomponenten-Systeme ein, die neben einer anorganischen Komponente (praktisch entweder Kieselgel oder Bentonit) sowohl ein lösliches, als auch ein kolloidales Polymer enthalten. Letzteres nennt man ein organisches Mikropartikel. Es besteht aus einem vernetzten Polymeren mit hohem Molekulargewicht, das aber wegen seiner dichteren Netzstruktur keine sehr hohe Viskosität verursacht. Die Oberfläche solcher kolloidaler Teilchen ist locker und haftet aufgrund ihrer Gelstruktur besonders gut.

In Systemen mit drei Komponenten kann man durch unterschiedliche Dosierung die Wirkung in einem weiten Bereich anpassen. Angeblich kann man dadurch sowohl eine sehr gute Retention bei gleichzeitig guter Formation und Entwässerung erreichen.