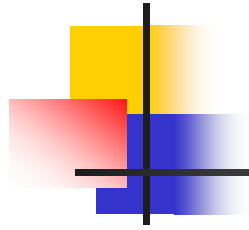


# Stärkeinsatz im Papier und deren Dosiereinrichtungen

Roquette GmbH  
Dr. Mano Wolf





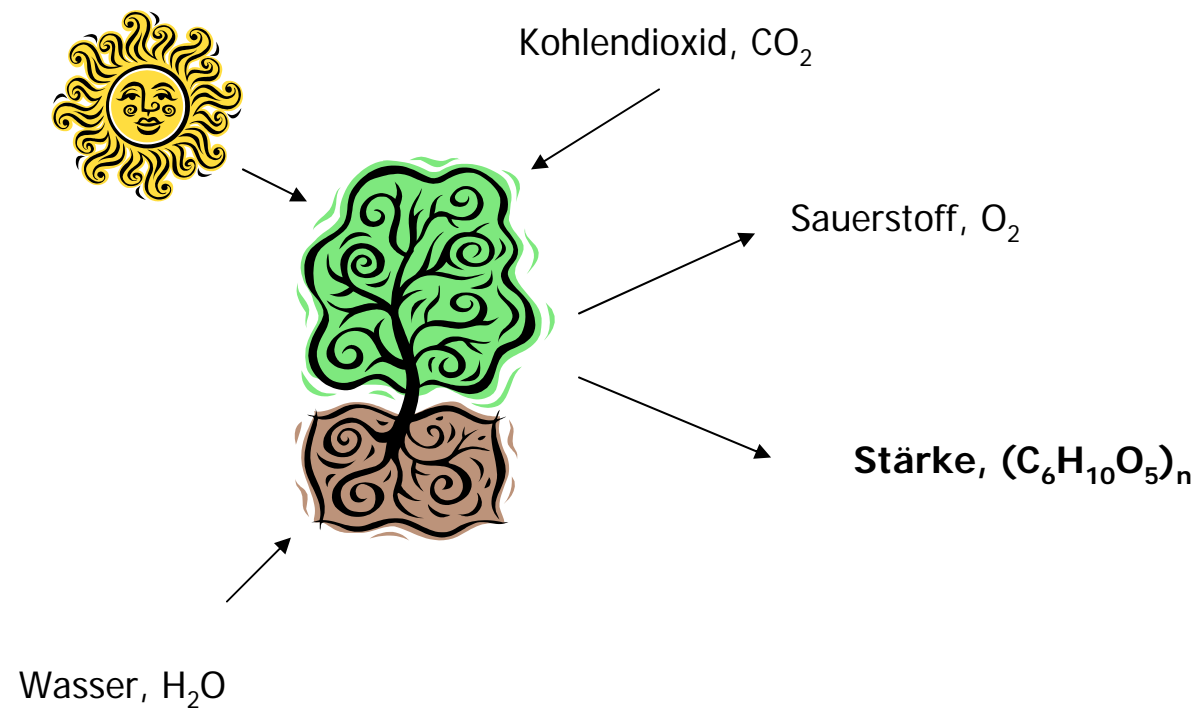
# Gliederung

---

- Was ist Stärke?
- Massestärken
- Sprühstärken
- Oberflächenstärken für LP / FP
- Streichstärken

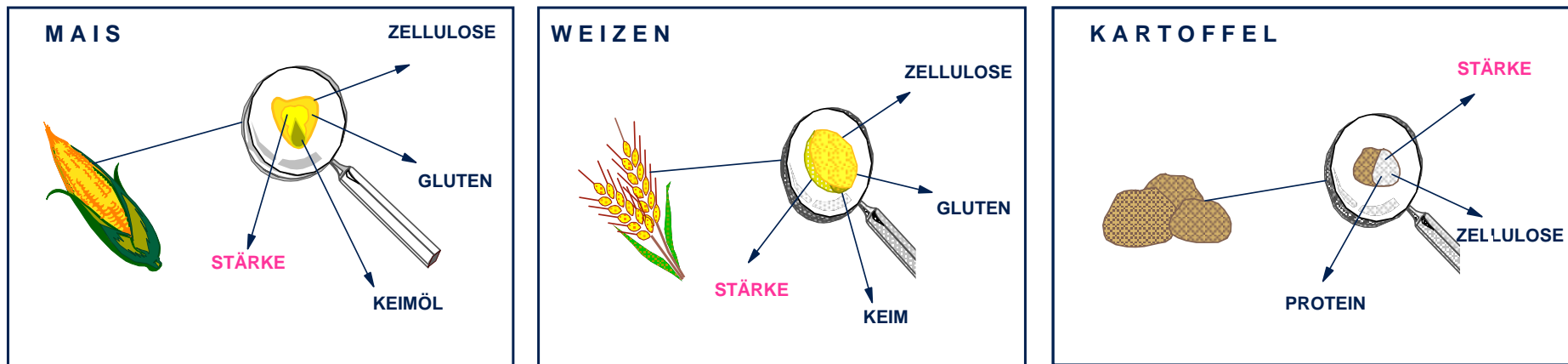
# Was ist Stärke?

Pflanzen speichern die Energie der Sonne in Form von Stärke → Photosynthese

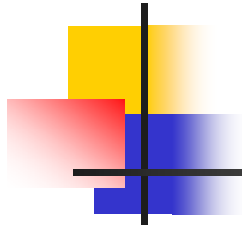


# Was ist Stärke?

In Europa wird Stärke hauptsächlich aus den Rohstoffen Mais, Weizen und Kartoffeln gewonnen.

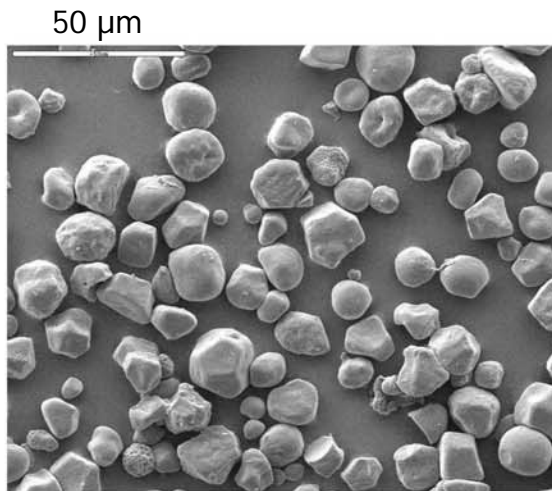


Neben Stärke fallen dabei auch Proteine, Öle und Zellulosefasern an, die in der Lebensmittel- und Tierfutterindustrie verarbeitet werden.

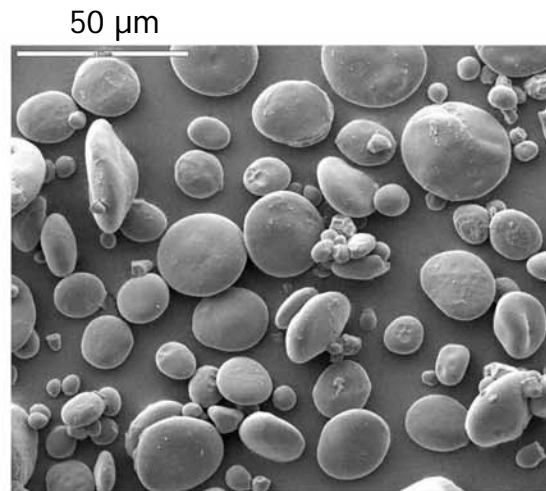


# Was ist Stärke?

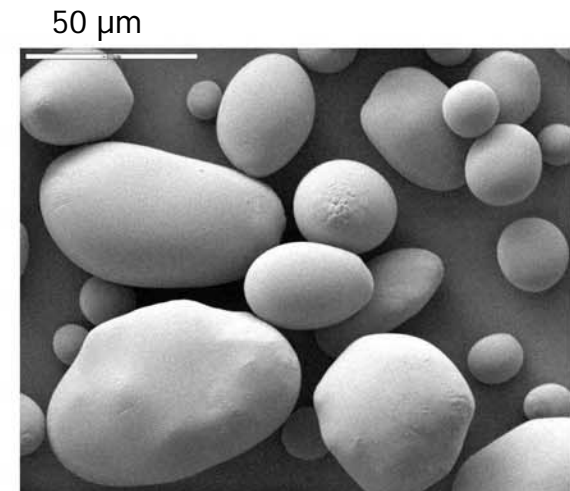
Stärke besteht aus Körnern und bildet ein weißliches Pulver. Es ist in kaltem Wasser nicht löslich. Größe und Form der Stärkekörner hängen von der Stärketype ab.



Maisstärke



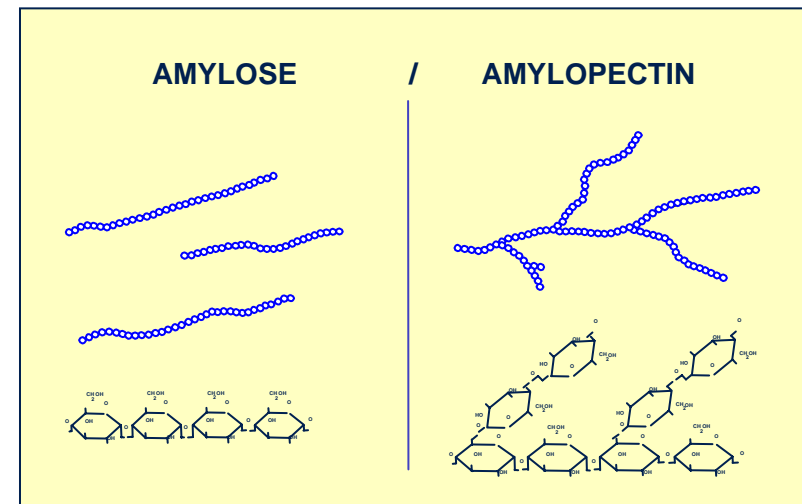
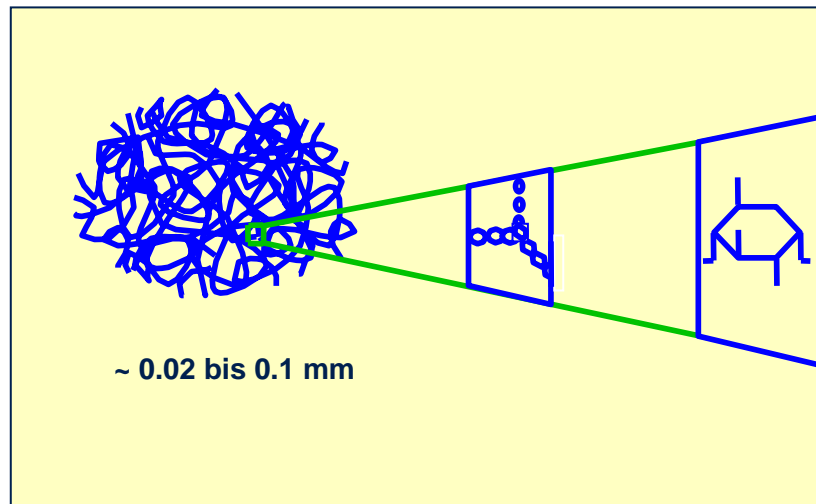
Weizenstärke

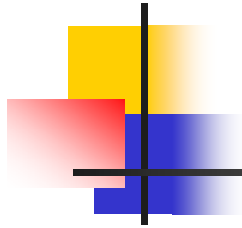


Kartoffelstärke

# Was ist Stärke?

Jedes Stärkekorn besteht aus verknäulten, polymeren Molekülen.  
Es gibt zwei Arten von Molekülen: Amylose und Amylopektin.





# Was ist Stärke?

Jede Stärke hat unterschiedliche Eigenschaften:

Stärke	Amylose [%]	Amylopectin [%]	Gelierungspunkt [°C]	H* [J/g]	Korngröße [µm]	Quellvermögen (X-fach)
Mais	23 - 27	73 - 77	65 – 75	2,3	7 – 25	24
Weizen	23 - 28	72 - 77	55 – 65	2,0	4 – 35	21
Kartoffel	19 - 24	76 - 81	60 - 65	3,4	15 - 80	> 1000

Stärke	Proteine [%]	Fette [%]
Mais	0,3 – 0,4	0,5 – 0,9
Weizen	0,3 – 0,5	0,5 – 1,1
Kartoffel	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2

\* H = Verkleisterungsenthalpie

# Stärkeinsatz in der Papierindustrie

- Massestärke
- Sprühstärke
- Oberflächenstärke
- Streichstärke
- Retention und Entwässerung
- Festigkeiten
- Störstoffbekämpfung
- Schutzkolloid für Leimungsmittel





# Massestärken

---

**Wir unterscheiden:**

**in Pulverform:**

- Kationische Stärken
- Anionische Stärken
- Biionische Stärken
- Spezialstärken

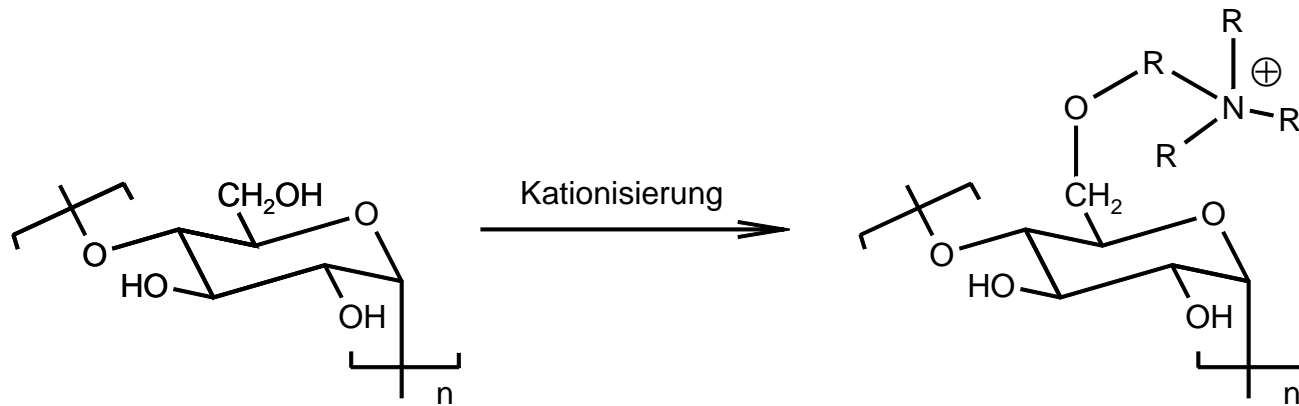
**als Flüssigpolymere:**

kationische Polymerlösungen  
anionische Polymerlösungen

Mehr als 90 % der Massestärken sind kationisch. In besonderen Fällen wird anionische Stärke verwendet. Biionische Stärken haben nur einen geringen Marktanteil.

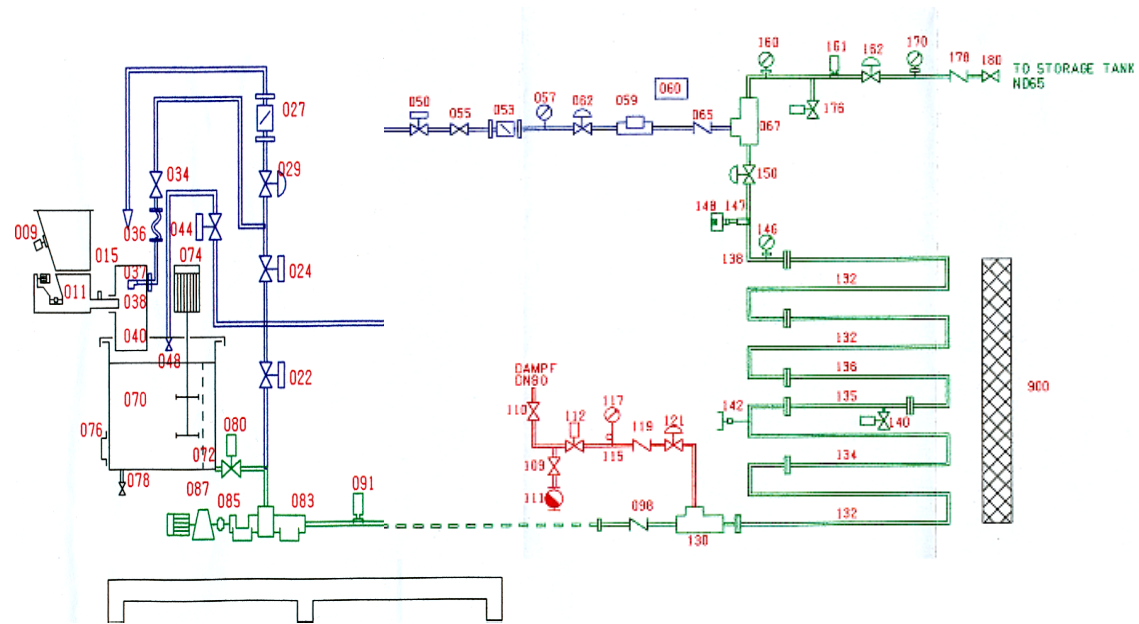
Spezialstärken werden dort eingesetzt, wo hohe Einsatzmengen den Ladungshaushalt der PM stören können.

# Kationische Stärke



DS (degree of substitution) = Anteil der substituierten Glucoseeinheiten  
Beispiel: DS = 1 F Alle Glucoseeinheiten wurden substituiert  
Üblicherweise liegt der DS zwischen 0,03 und 0,1

# Stärkekochung

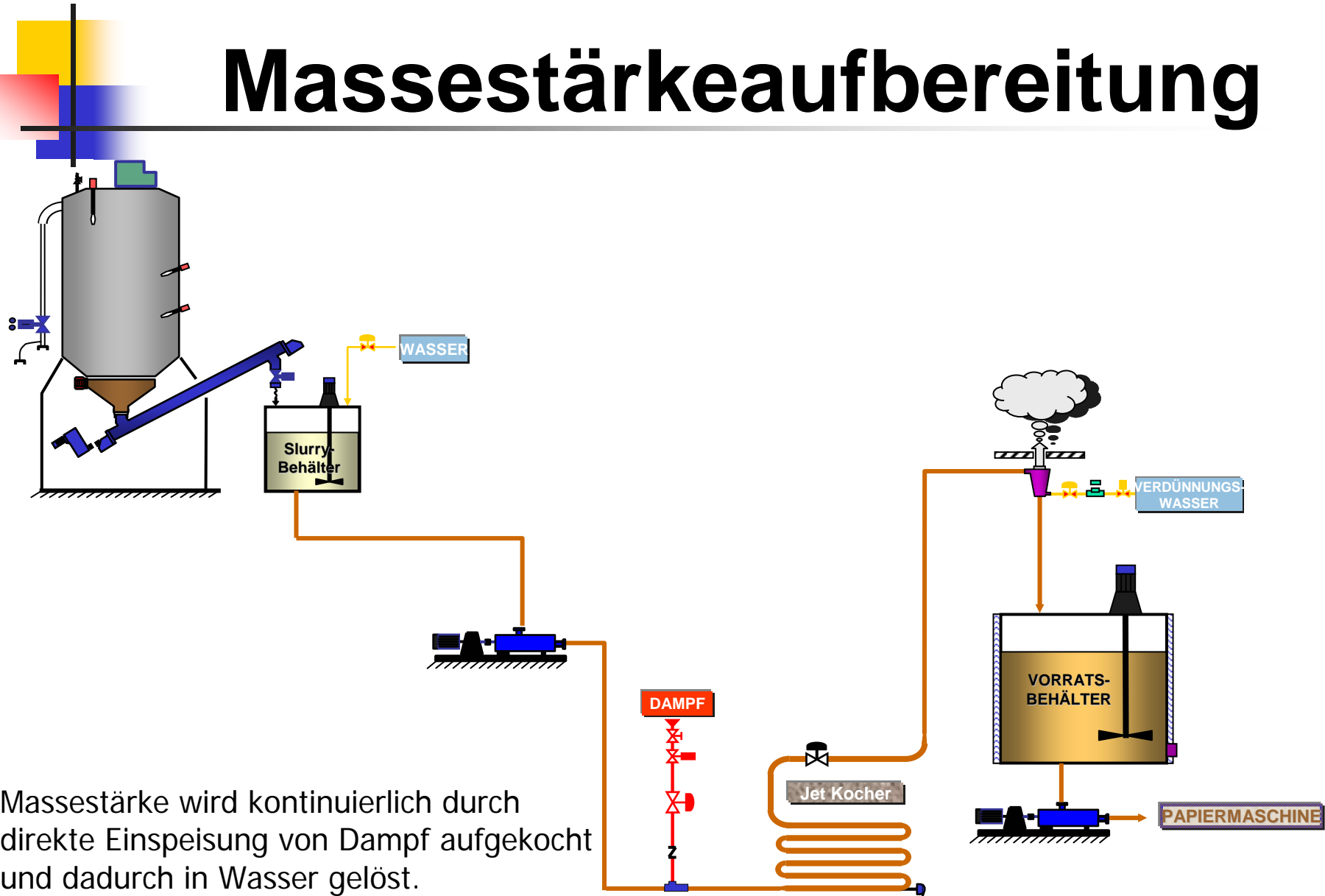


Massestärke wird kontinuierlich durch direkte Einspeisung von Dampf gekocht und dadurch in Wasser gelöst.

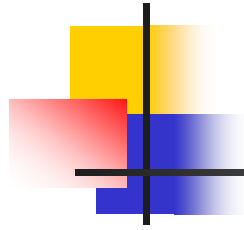
# HI-CAT Kocher mit Big-Bag Station



# Massestärkeaufbereitung



Massestärke wird kontinuierlich durch direkte Einspeisung von Dampf aufgeköcht und dadurch in Wasser gelöst.



# Massestärken

## Flüssige Polymerlösungen

Wir unterscheiden:

kationisch:

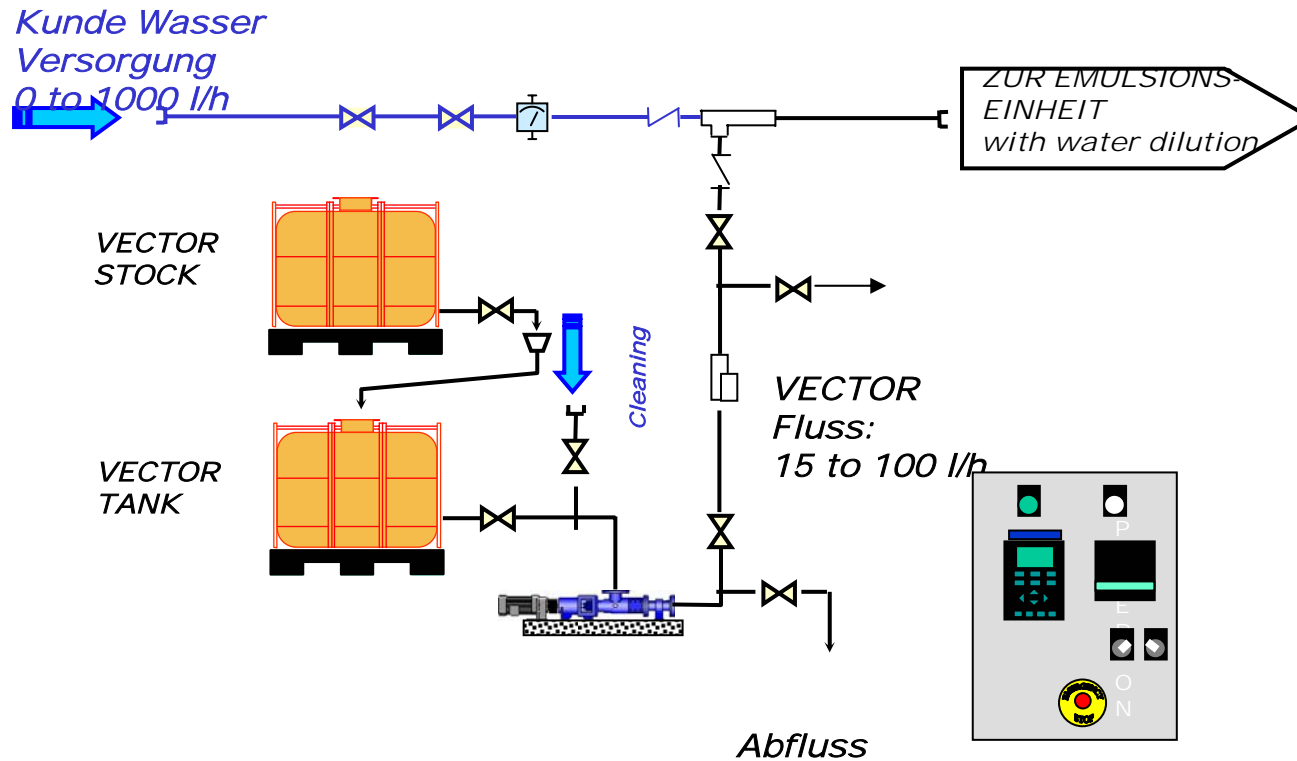
- Für die Tissueherstellung
- für die ASA-Emulgierung
- für die Steigerung der Effizienz von Pulverstärken
- als kationische Komponente für Dualtechnik

anionisch:

- für die Balancierung des Ladungshaushaltes der PM bei kationischer Überladung
- als anionische Komponente für die Dualtechnik

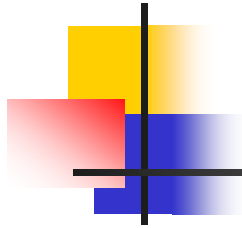
# Massestärken

## Dosierschema - Flüssigpolymer



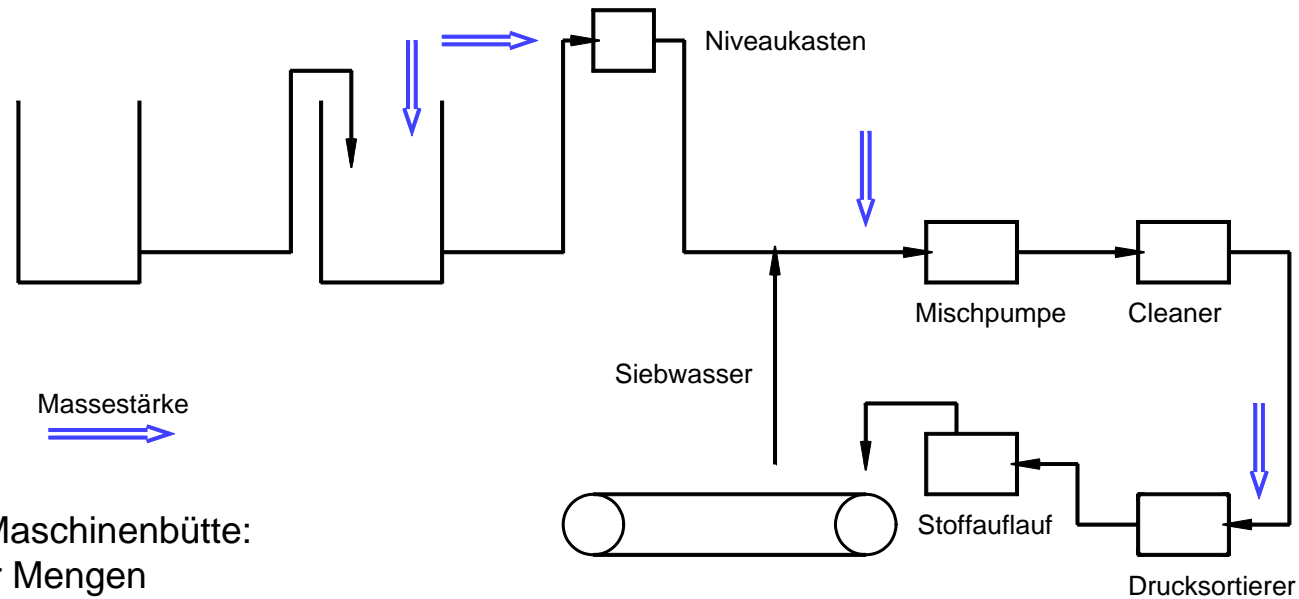
# Dosierstation für Flüssigpolymere





# Massestärken

## Dosierstellen



Dosierung nahe Maschinenbütte:

- Fixierung großer Mengen
- Geringerer Retentionseffekt

Dosierung nahe Stoffauflauf:

- Fixierung geringer Mengen
- Stärkerer Retentionseffekt



# Massestärken

---

## Einsatzmengen:

- in der Regel: 0,4 % - 2 % max.
- Bei hohen Einsatzmengen an kationischer Stärke besteht Gefahr des Retentionsrückganges durch Überkationisierung
- Durch Kombination von kationischen mit anionischen Stärken können auch höhere Einsatzmengen gefahren werden. Ladungskontrolle notwendig.
- Gesamtstärkegehalt im Papier: max. 5-6 %



# Massestärken

---

## Festigkeiten

Hauptziel des Massestärkeeinsatzes ist die Steigerung der Papierfestigkeiten. Neben den rein kationischen Stärken auf Basis Kartoffel werden heute aus Kostengründen zunehmend kationische Maisstärken bzw. deren Abmischungen mit Kartoffelstärke nachgefragt.

Für besonders hohe Festigkeiten sind spezielle Techniken notwendig:

- Kombination von kationischer und anionischer Stärke (Roquette-Patent)
- Kombination von kationischer und anionischer Stärke mit synthetischen Polymeren
- Kombination von anionischer Stärke mit PAC

# Massestärken

## Retention

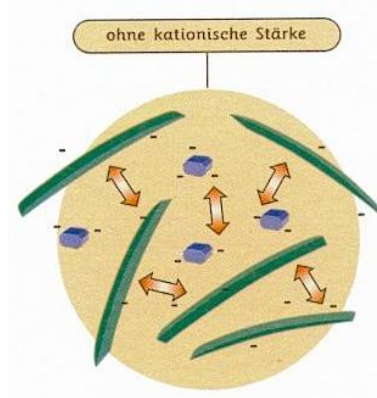
Kationische Stärken unterstützen die Retention. In Mikropartikelsystemen kann sie die Funktion des kationischen Polymers übernehmen. In einigen Fällen erhöht kationische Kartoffelstärke die Retention effizienter als kationische Maisstärke.

Als Alternative zu reiner Kartoffelstärke werden zunehmend Mischungen aus Kartoffel- und Maisstärken eingesetzt.

Folgende Stärkeeigenschaften beeinflussen die Retention:

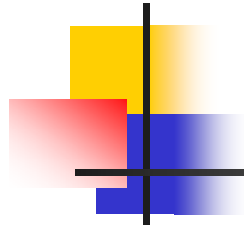
- Substitutionsgrad
- Dosierstelle
- Viskosität
- Rohstoffbasis

without cationic wet end starch



with cationic wet end starch





# Massestärken

---

## Funktion als ATC (Anionic Trash Catching)

Kationische Stärke fixiert anionische Störstoffe im Kreislauf wirkungsvoll und trägt diese mit dem Papier aus. Hierdurch können die Laufeigenschaften der Papiermaschine und auch die Effizienz anderer Additive verbessert werden.

Besonders effizient für die Störstoff-Eliminierung ist bei belasteten Systemen ein hoher DS der Stärke. Hierfür stehen auch spezielle hochkationische Flüssigpolymere zur Verfügung.



# Massestärken

---

## Leimung

Bei der AKD- und ASA-Leimung wird kationische Stärke als Schutzkolloid bzw. Emulgator eingesetzt. Sie soll eine vorzeitige Hydrolyse verhindern. Die AKD-Emulsion wird beim Leimungshersteller hergestellt. ASA wird vor Ort in der Papierfabrik emulgiert und heute ohne Zwischenlagerung in den PM-Kreislauf dosiert.

Bei der klassischen Harzleimung werden oftmals in Gegenwart von kationischer Stärke deutliche Leimungseinsparungen erzielt.

Folgende Papiersorten werden heute mit ASA-Leimung hergestellt:

- Liner für Gipsplattenkarton
- Kopier- und Offsetpapiere
- Kraftliner
- Selbstdurchschreibpapiere
- Weißgedeckter Liner



# Massestärken

---

## Risikofaktoren

Bestimmte Bedingungen an der PM haben einen negativen Einfluss auf die Effizienz von Massestärken.

### Kreislaufbelastung

- hohe spezifische Leitfähigkeiten (geschlossener Kreislauf)
- Hohe Wasserhärte
- Bakteriologischer Abbau durch Bakterien und Enzyme; dies gilt auch für die Stärkeaufbereitung.

### Ladungshaushalt PM

- positives Zetapotential der Faser (z.B. durch Naßfestmittel)
- Hohe Fracht an anionischen Störstoffen (Holzschliff, gestrichener Ausschuß etc.)

### Gegenmaßnahmen:

- hoher DS, Sauberkeit und Biozideinsatz bei der Stärkeaufbereitung, Kombination von anionischen Stärken mit z.B. PAC

# Stärkeeinsatz in der Papierindustrie

- Massestärken
- Sprühstärken
- Oberflächenstärken  
LP/FP
- Streichstärken
- Spaltfestigkeit



# Sprühstärken

In der Regel wird ein Slurry von nativer Stärke zwischen die Lagen gesprüht. Diese verkleistert in der Trockenpartie und verbessert die Spaltfestigkeiten.

Maximale Einsatzmenge ca. 2-3 g/m<sup>2</sup>.

Bei höheren Einsatzmengen:  
Kombination mit Flüssigpolymer sinnvoll. Flüssigpolymer benötigt keine Verkleisterungsenergie.

Beispiel: Faltschachtel Karton

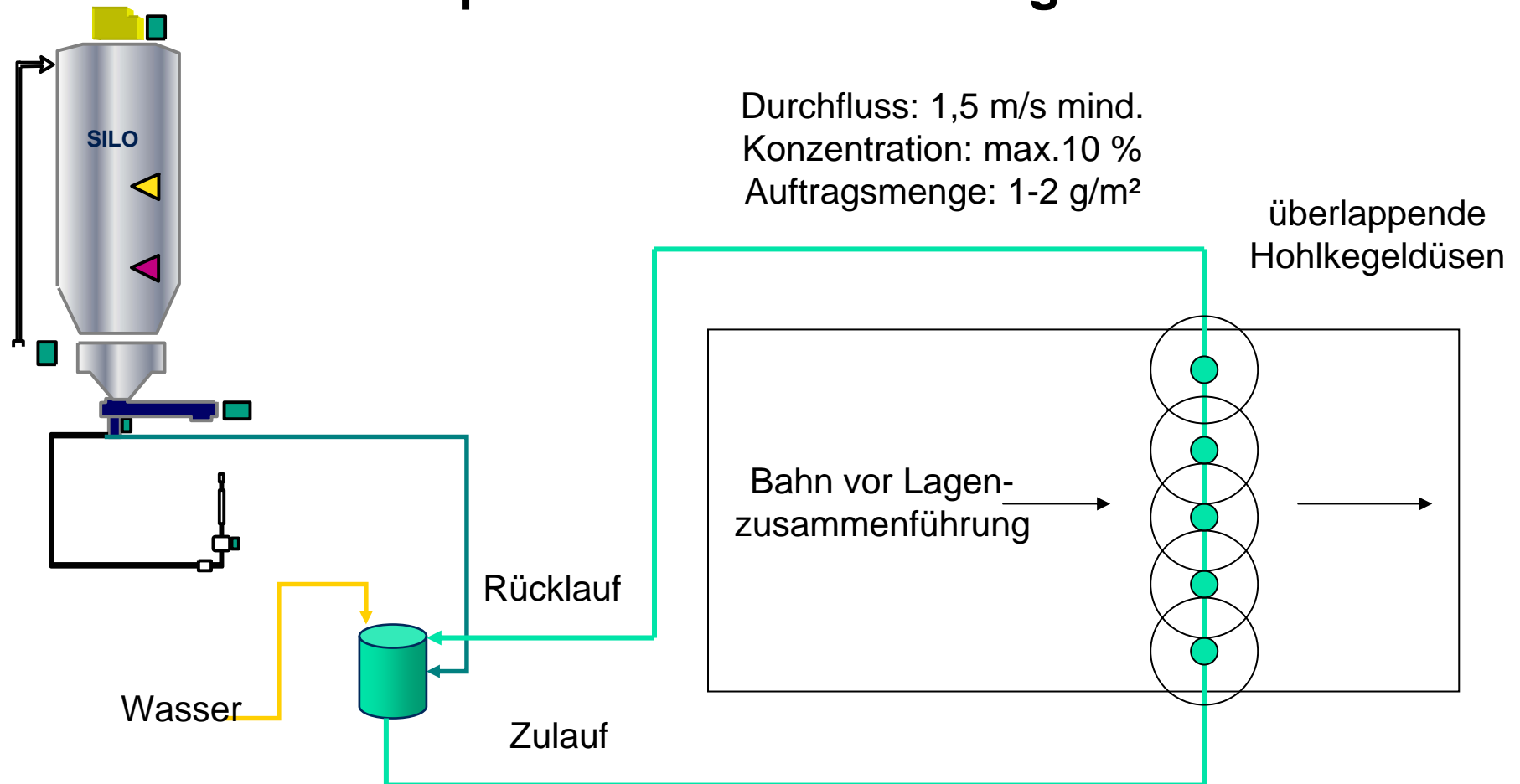
Korrekte Sprühstärkenanwendung

Fehlende Sprühstärke –  
mangelhafte Lagenfestigkeit



# Sprühstärken

## Sprühstärkeaufbereitung





# Sprühstärken

Erste Sprühversuche mit Flüssigpolymeren zeigen neue Aspekte der Festigkeitssteigerung auf.

Beispiel (VPM): Duplex Liner 135 g/m<sup>2</sup>

	mit Flüssigpolymer		
	ohne Stärke	5 gr/m <sup>2</sup>	10 gr/m <sup>2</sup>
Mullen	2,1	2,7	2,7
Scott Bond (J/m <sup>2</sup> )	121	183	227
CMT (N)	123	191	210
SCTq (kN/m)	1,83	2,22	2,4

# Stärkeeinsatz in der Papierindustrie

- **Massestärke**
- **Sprühstärke**
- **Oberflächenstärke**
- **Streichstärke**
- **Festigkeit**
- **Steifigkeit**
- **Bedruckbarkeit**



# Oberflächenstärken

## Stärkeaufbereitung in der Papierfabrik

In nativer Form kann Stärke nicht eingesetzt werden. Sie muss während des Kochprozesses durch Enzyme oder Oxidationsmittel abgebaut werden. Hierdurch kann die Viskosität der Stärke den PM-Bedingungen angepasst werden. Aus chemischer Sicht werden durch den Abbauprozess die Stärkekettens verkürzt.

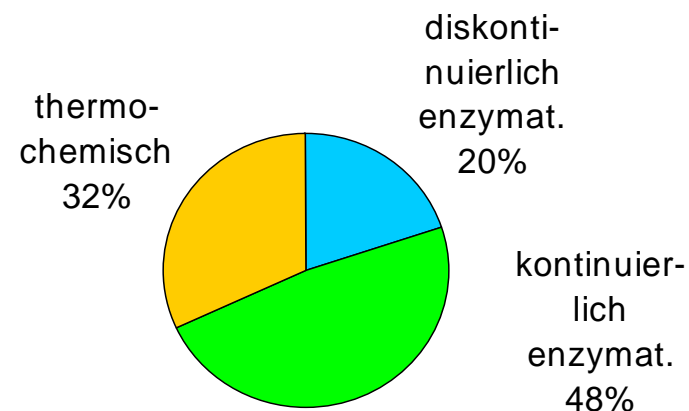
### Enzymatischer Abbau

- ☞ diskontinuierlich
- ☞ kontinuierlich

### Thermochemischer Abbau

- ☞ kontinuierlich

## Abbauprozesse in Europa



**ROQUETTE**



# Oberflächenstärken

---

## Enzymatischer Abbau

### Funktionsprinzip

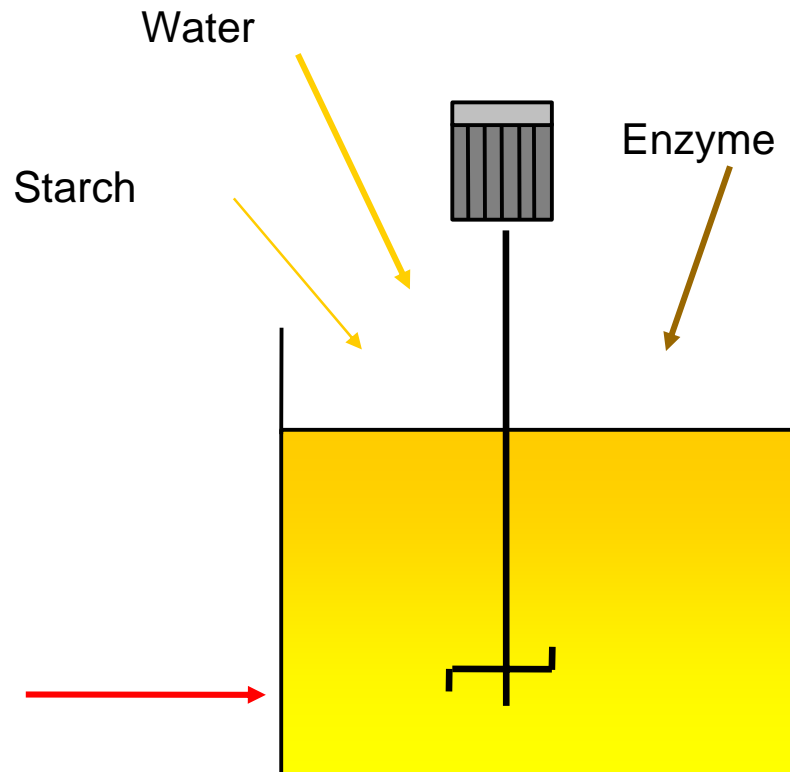
Das Enzym  $\alpha$ -Amylase kürzt die Kettenlänge der Stärke. Daher nimmt die Viskosität ab. Enzyme sind Katalysatoren und werden bei der Umsetzung nicht verbraucht. Sie müssen daher nach der Reaktion zerstört werden. Dies erfolgt durch Hitze oder chemische Additive sobald die gewünschte Viskosität erreicht ist.

### Einflussparameter

- pH-Werte zwischen 6 und 7
- Abbautemperatur zwischen 85 and 88 °C
- Die Einwirkzeit und Enzymmenge werden eingestellt.
- Inhibierung der Enzyme durch Hitze oder chemische Additive wie z.B. Zinksulfat [ZnSO<sub>4</sub>]

# Oberflächenstärken

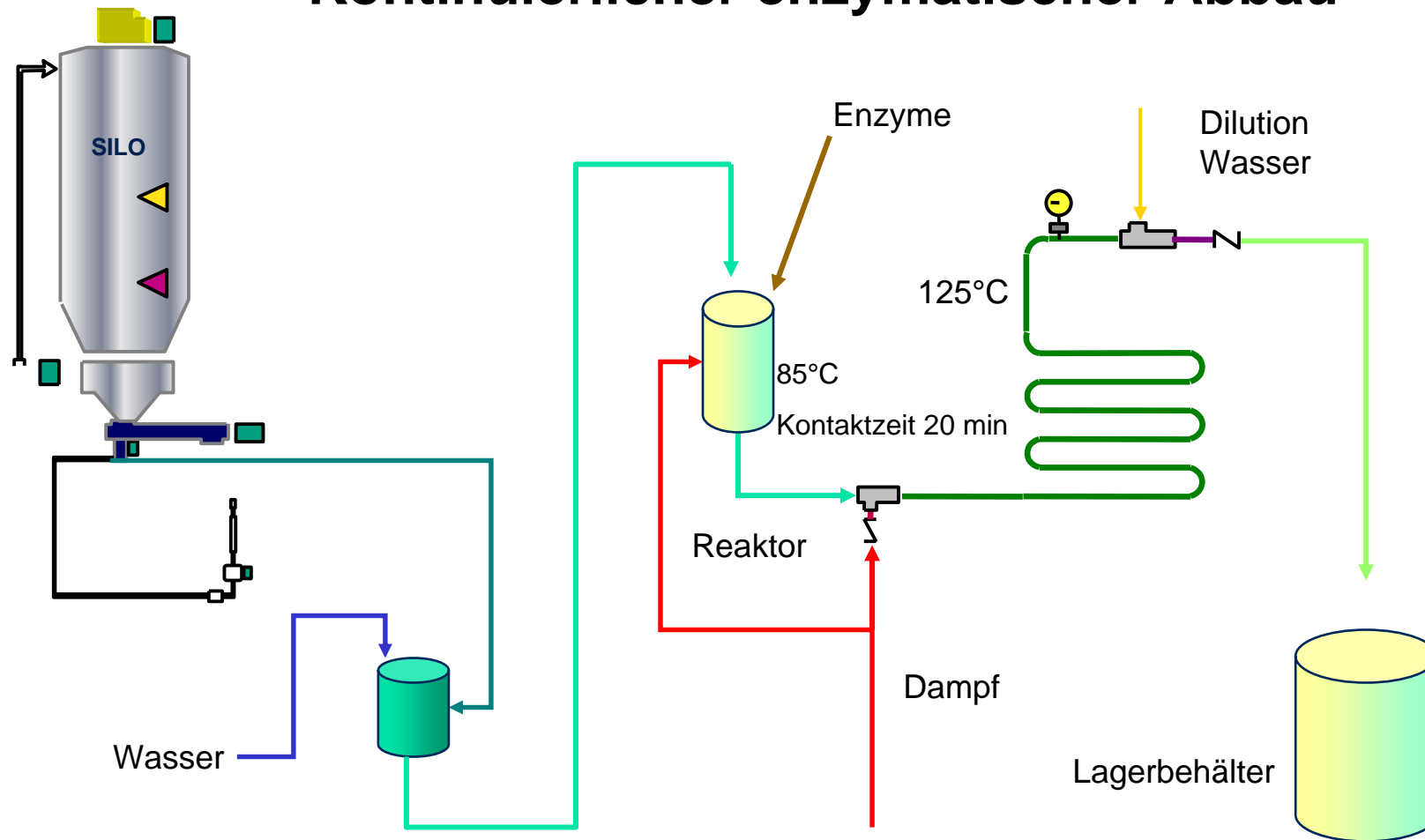
## Diskontinuierlicher enzymatischer Abbau



1. Stärke in kaltes Wasser einrühren
2. Enzym zugeben, Aufheizen auf 85°C
3. Temperatur 10-15 Minuten halten
4. Zinksulfat zugeben und weiter aufheizen bis 95°C
5. Bei 95°C 15 Minuten Temperatur halten
6. Verdünnungswasser zugeben und zum Vorratsbehälter pumpen.

# Oberflächenstärken

## Kontinuierlicher enzymatischer Abbau





# Oberflächenstärken

---

## Reaktortypen

z.B. Es gibt verschiedene Reaktortypen, die sich nach den praktischen Erfahrungen im Ergebnis aber nicht stark voneinander unterscheiden, z.B. zwei hintereinander geschaltete Rohrreaktoren sollten eigentlich eine sehr einheitliche Molekulargewichtsverteilung aufzeigen.

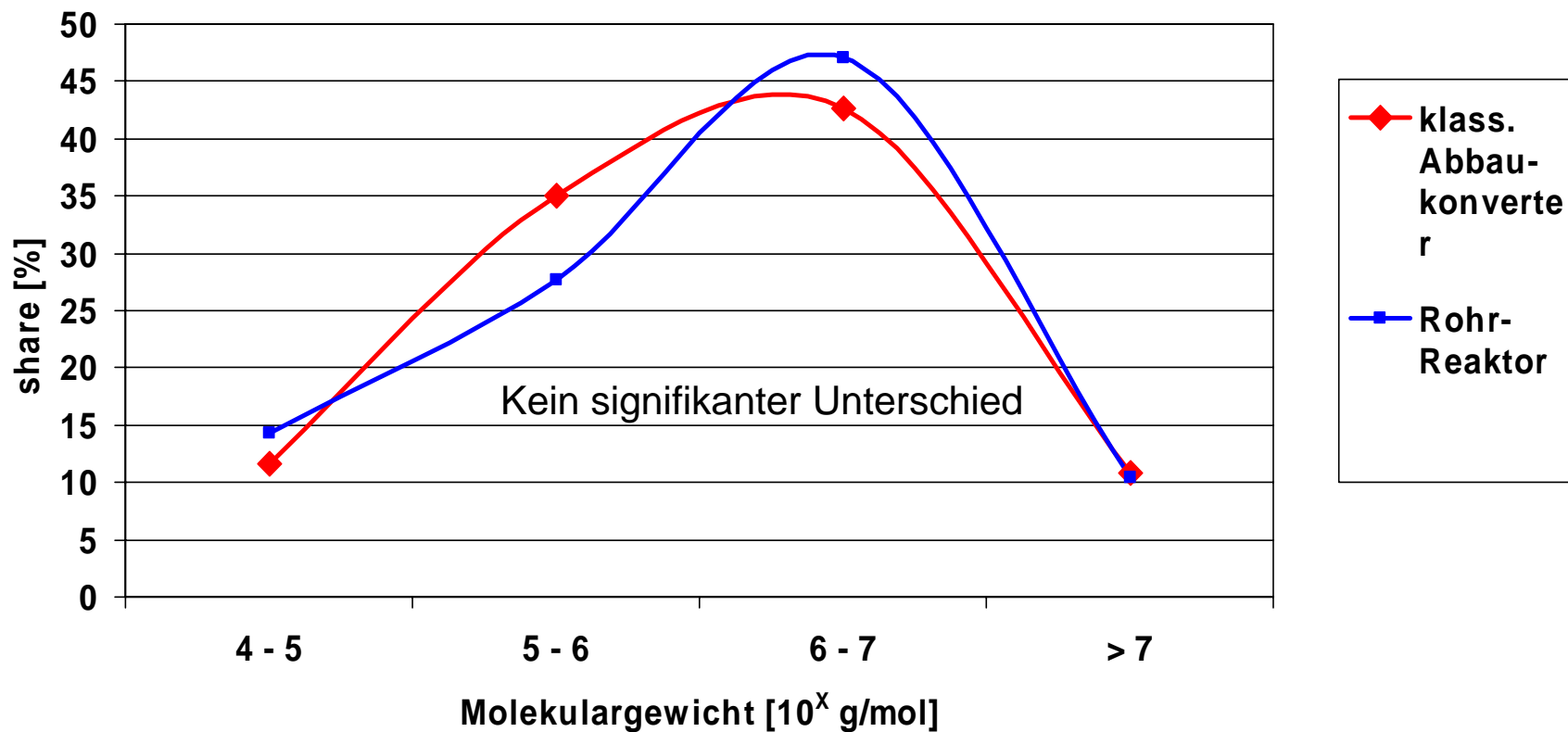
### Aber:

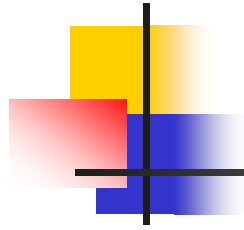
- Native Stärke selbst hat von Natur aus einen breiten Molekulargewichtsbereich.
- Hinzu kommt:  
Bei hohen Viskositäten kann im Rohr kein laminarer Fluss entstehen. Man hat immer einen sog. turbulenten Fluss, d.h. es erfolgt Rückvermischung

# Oberflächenstärken

## Reaktortypen

Mittleres MGW:  $3,6 \cdot 10^6$  g/mol





# Oberflächenstärken

## Kontinuierlicher enzymatischer Abbau



2 Abbaukonverter: Die Inaktivierung ist um den eigentlichen Reaktor gewickelt.



# Oberflächenstärken

## Kontinuierlicher enzymatischer Abbau



automatische Enzymdosierstation



# Oberflächenstärken

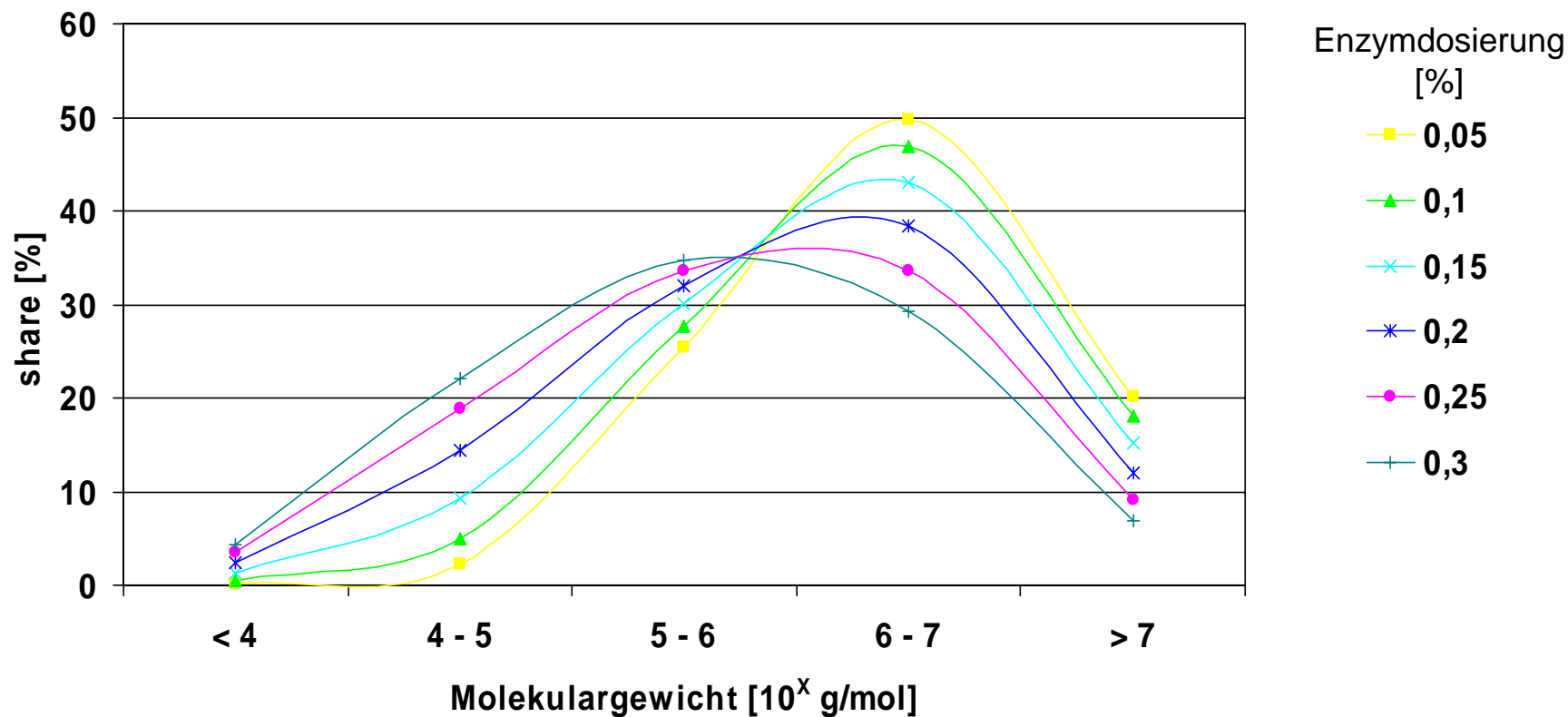
## Kontinuierlicher enzymatischer Abbau



Leimpumpen mit  
Vorratstank

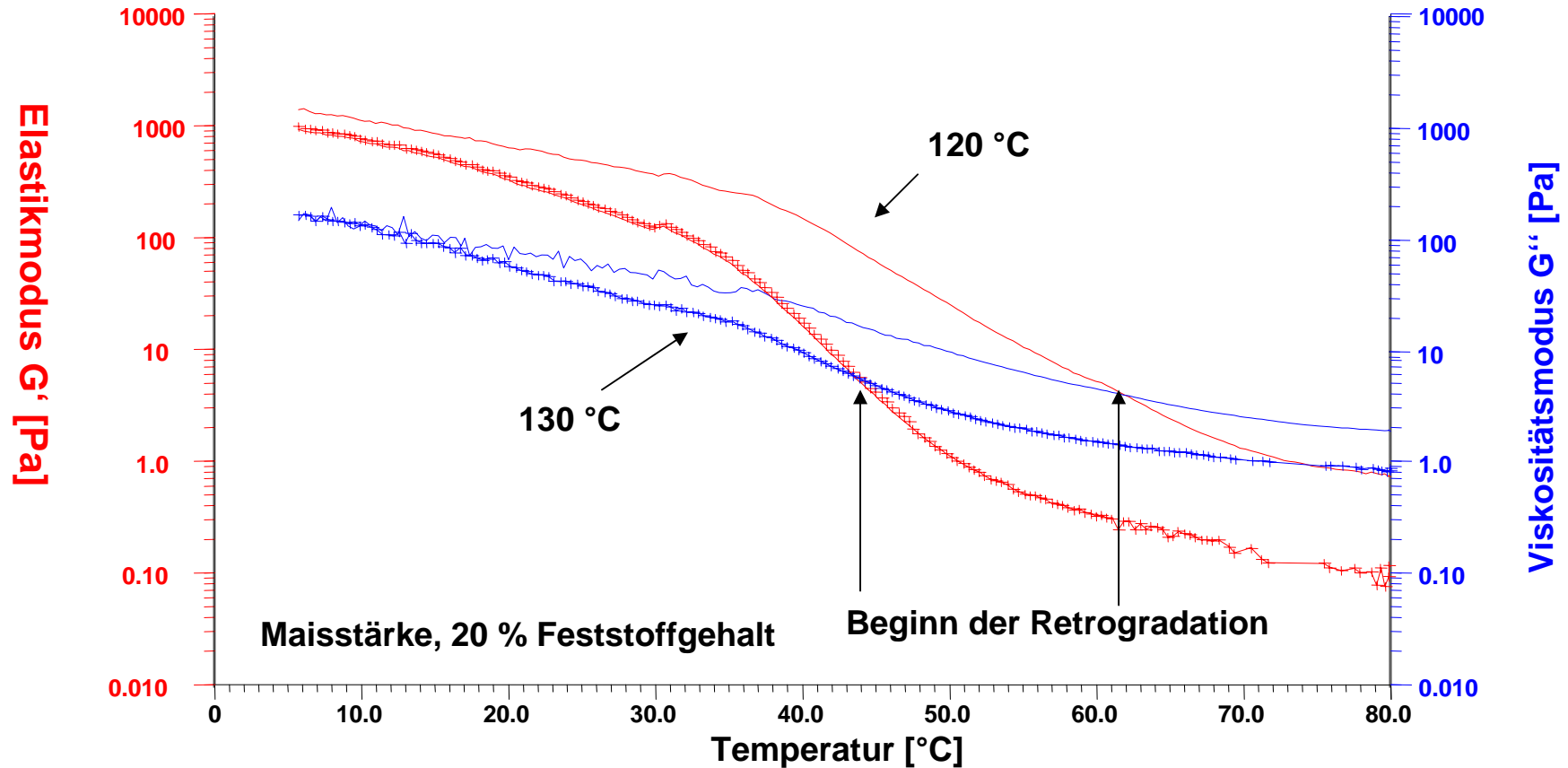
# Oberflächenstärken

## Einfluss der Enzymdosierung



# Oberflächenstärken

## Einfluss der Inaktivierungstemperatur auf die Retrogradation





# Oberflächenstärken

## Thermochemischer Abbau

### Funktionsprinzip

Das Oxidationsmittel, z.B. Ammoniumperoxodisulfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  kürzt die Kettenlängen der Stärke; die Viskosität fällt. Das Oxidationsmittel wird während der Reaktion verbraucht.

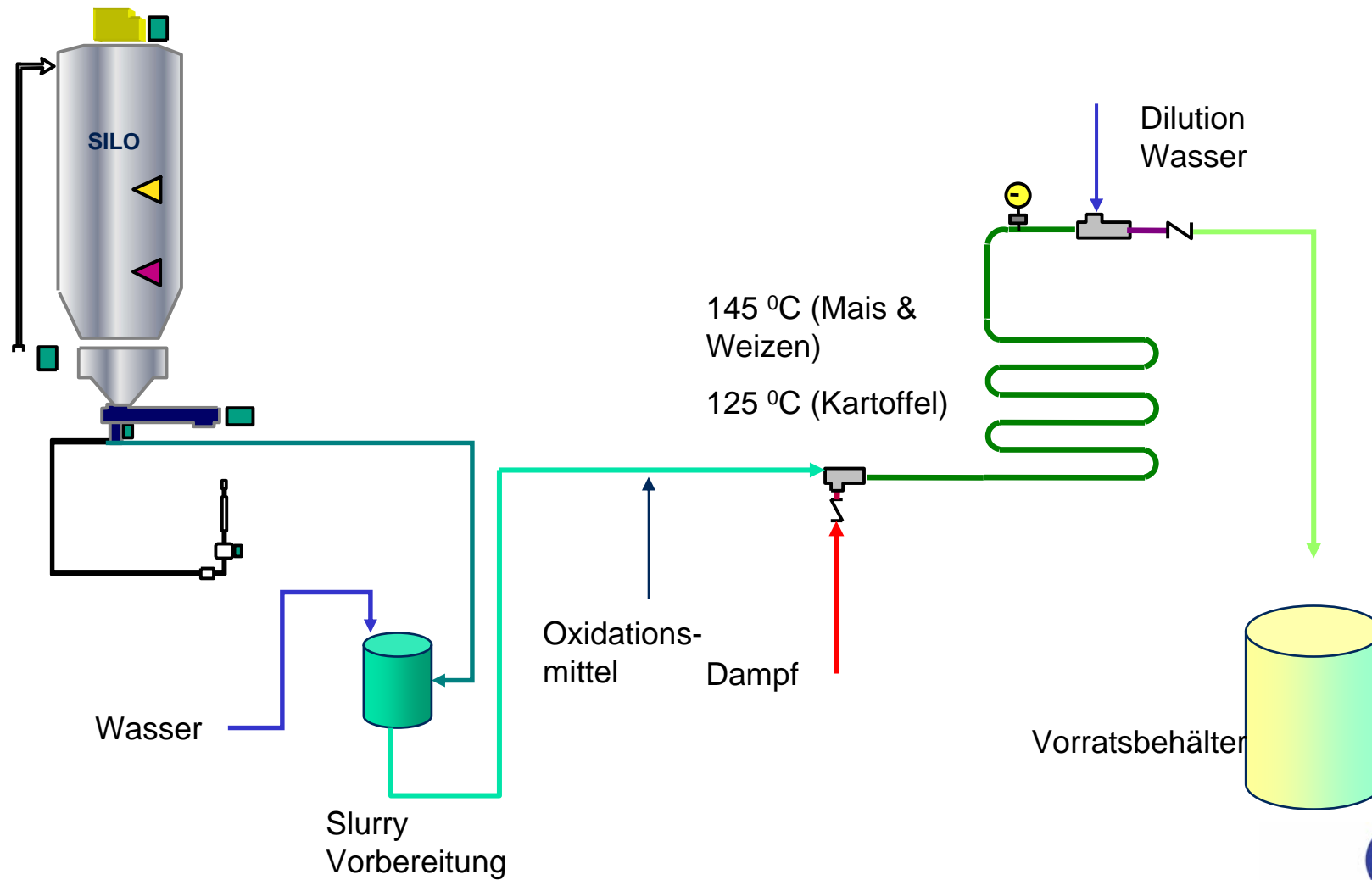
Bei dem Abbauprozess entstehen zusätzliche Amylaseketten. Diese sind Ursache der hohen Retrogradationsempfindlichkeit des Stärkeleims.

### Prozessparameter

- Temperatur 145 °C, 125 °C für Kartoffelstärke
- Kontaktzeit ca. 3 min
- Menge Oxidationsmittel

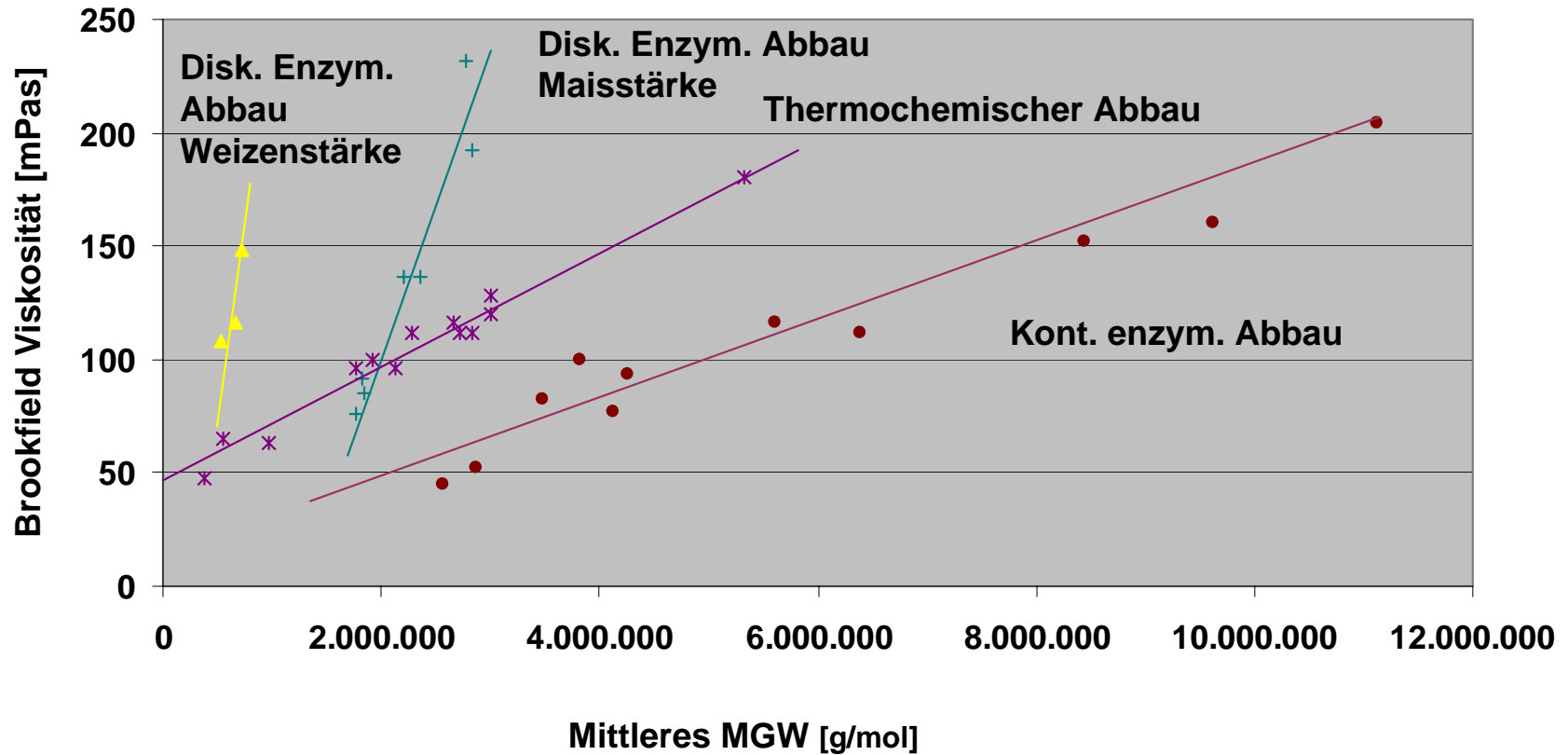
# Oberflächenstärken

## Thermochemischer Abbau



# Oberflächenstärken

## Beziehung Viskosität – Molekulargewicht



# Oberflächenstärken

## Zusammenfassung Stärkeaufbereitung i.d. PF

Thermochemischer Abbau	
👍 Vorteile	👎 Nachteile
nur ein Reaktor 👉 niedrige Investitionskosten	hoher Verbrauch an Oxidationsmittel 👉 hohe Chemikalienkosten
Kontaktzeit nur 3 min 👉 Schnelle Verfügbarkeit des Stärkeleims; geringe Vorratshaltung	geringe Selektivität 👉 geringe Viskositätsstabilität
	nur die Oxidationsmittelmenge kann verändert werden.
	hohe Energiekosten durch Verwendung von 6 bar Dampf

Kontinuierlicher enzymatischer Abbau	
👍 Vorteile	👎 Nachteile
geringer Bedarf an Enzymen 👉 niedrigere Betriebskosten	Zwei Reaktoren 👉 Höhere Investitionskosten
Hohe Selektivität 👉 Hohe Viskositätsstabilität	Kontaktzeit 20 min 👉 Größerer Vorratstank notwendig
Sowohl die Enzymmenge, als auch die Reaktionszeit können variiert werden	
👉 Leistungsabhängige Fahrweise möglich	

# Oberflächenstärken

## Was ist der optimale Abbaugrad ?

Papierfabrik	LP / FP	durchschnittl. Molekulargewicht (g/mol)	Stärkedosierung (g/m <sup>2</sup> )	spezifische Steigerung durch Stärke	
				Scott Bond (J/g)	Reißfestigkeit (kPa m <sup>2</sup> /g)
A	Speed sizer	10 x 10 <sup>6</sup>	2.5	58	35
B	Speed sizer	4.8 x 10 <sup>6</sup>	2.8	40	21
C	Leimpresse	0.9 x 10 <sup>6</sup>	3.7	13	13

Beispiele: kontinuierlicher enzymatischer Abbau.  
 Produktion Offset Papiere 80-90 g/m<sup>2</sup>  
 Asche 18.5 – 19.5 %



# Oberflächenstärken

---

Am meisten werden heute native Stärken auf Mais, Weizen oder Kartoffel eingesetzt.

Spezielle Eigenschaften zeigen native kationische Stärken:

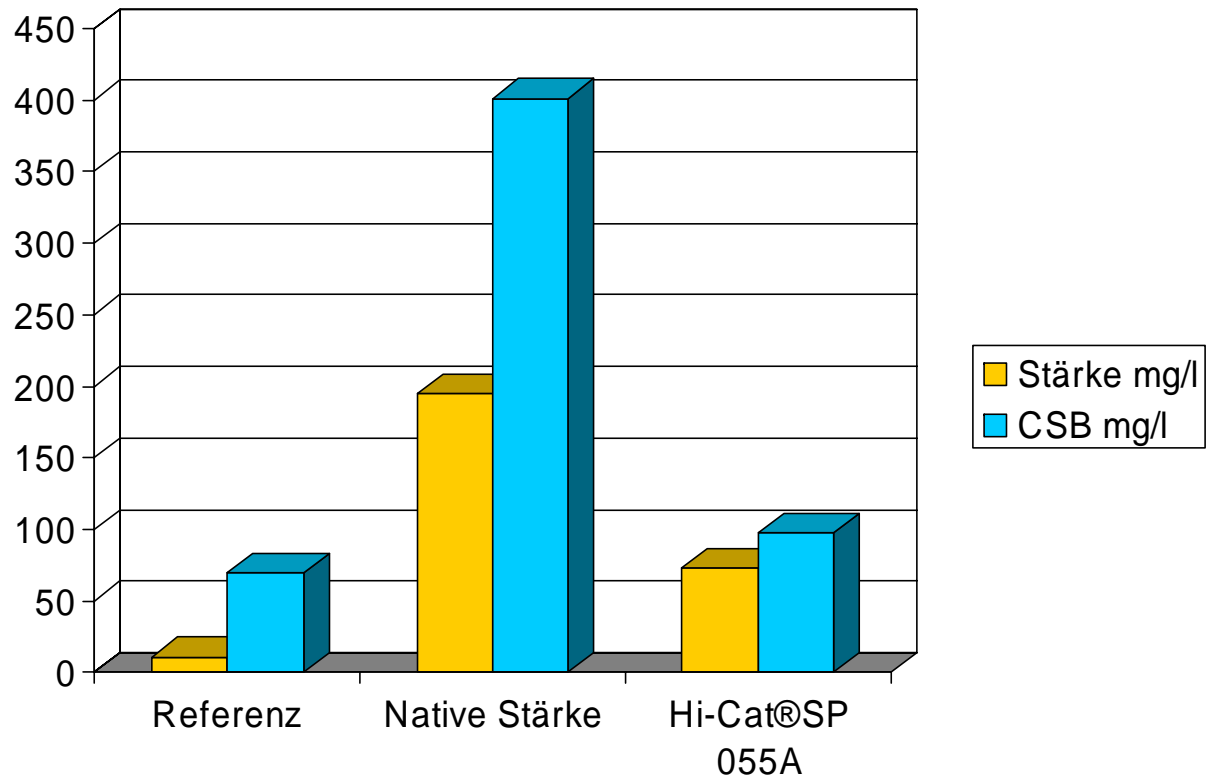
Diese können gleichfalls enzymatisch oder thermochemisch abgebaut werden.

Der Vorteil:

- Beim Wiederauflösen (recycling) geht nur wenig Stärke in Lösung und entlastet daher die Abwasseranlage.
- Bei hohen PM-Geschwindigkeiten und/oder hohen Aschegehalten erfolgt geringere  $\text{CaCO}_3$  Anreicherung im Arbeitsbehälter.
- Papiere neigen weniger zum Stauben  
→ stabilere Oberflächenfestigkeiten.

# Oberflächenstärken

## Kationische Oberflächenstärke





# Oberflächenstärken

---

## Weitere Oberflächenstärken

### Oxidierte Stärken

- leicht zu handhaben, Aufkochen in der Papierfabrik genügt
- umweltbelastende Herstellung
- AOX Eintrag in PM-Kreislauf möglich

### Dextrine

werden durch saure Hydrolyse von Stärke und nachfolgender Repolymerisation von Stärkebruchstücken hergestellt.

- leicht zu handhaben, Aufkochen in der Papierfabrik genügt
- hohe Viskositätsstabilität
- umweltfreundliche Herstellung

# Stärkeeinsatz in der Papierindustrie

- **Massestärke**
- **Sprühstärke**
- **Oberflächenstärke**
- **Streichstärke**
- **Kostenreduzierung**
- **Festigkeiten**
- **Bedruckbarkeit**
- **Wasserretention**
- **Rheologie**





# Streichstärken

---

In Streichfarben hat Stärke die Funktion des Cobinders. Aufgrund stark steigender Kosten für Latex sind heute durch vermehrten Stärkeeinsatz hohe Kosteneinsparungen möglich.

Faustregel:

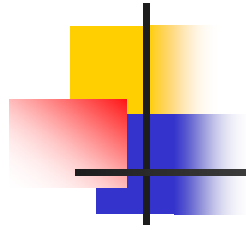
Wird 1. Teil Latex durch z.B. 1,5 T Dextrin ersetzt, so beträgt das Einsparpotential bei 100.000 T gestrichenem Papier

→ ca. € 140.000,--

eingesetzt werden in Streichfarben:

- Enzymatisch abgebaute Nativstärken; Leimkonz.: 30-35%
- Oxidativ abgebaute Stärken; Leimkonz.: 35-40%
- Dextrine; Leimkonz.: 35-50%

Letztere werden aufgrund ihrer größeren Flexibilität bei Einsatz in Hochkonsistentstreichfarben zunehmend stärker nachgefragt.



# Streichstärken

---

## Anforderungen

- Festigkeiten (IGT, Steifigkeit)
- hoher Feststoffgehalt des Stärkeleims
- geringe Hochscherviskosität
- geringe Retrogradationsneigung
- Funktion als rheologisches Additiv: kann z.B. Verdicker ersetzen
- Regulator für die Wasserretention der Streichfarbe

## Typische Anwendungen

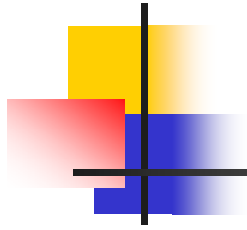
- Vorstriche bei Offset, LWC und auch Karton (zunehmend)
- Topstrich bei LWC-Offset



# Zusammenfassung

---

- Stärke ist das am meisten verwendete festigkeitssteigernde Additiv in der Papierherstellung.
- Neben den allgemeinen Festigkeitssteigerungen können zusätzliche Verbesserungen erzielt werden, wenn Massestärken eingesetzt werden.
- Steigende Füllstoffgehalte der Papiere sowie der zunehmende Einsatz von Sekundärfasern führen zwangsläufig zu einem weiter steigenden Stärkebedarf der Papierindustrie.
- Stärke als nachwachsender Rohstoff wird auch aufgrund seiner Kosteneffizienz in der Bedeutung für die Papierindustrie weiter zunehmen.



**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**



**Fragen ???**

