Schlussbericht

Zuwendungsempfänger:

Papiertechnische Stiftung (PTS), Heidenau

Förderkennzeichen:

07NR133 (22013307)

Vorhabensbezeichnung:

VERBESSERUNG DER FESTIGKEITEN VON WELLPAPPENROHPAPIEREN DURCH DEN EINSATZ PHYSIKALISCH UND CHEMISCH MODIFIZIERTER STÄRKEN IN DER PAPIERMASSE

(Kurztitel: Festigkeiten / Wellpappenrohpapiere)

Laufzeit: **01.05.2008 – 31.12.2010**

Berichtszeitraum: **01.05.2008 – 31.12.2010**

Bearbeiter: **Papiertechnische Stiftung (PTS), Heidenau**

Dr. Eckehard Möller +49-3529 – 551 640
Dipl.-Ing. Birgit Kießler

Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)

Dr. Sylvia Radosta +49-331 – 568 1608
Dr. Waltraud Vorwerg
Dr. Johannes Ganster
Dr. Andreas Bohn

Industriepartner:

Smurfit Kappa GmbH, Hoya	Olaf Truppner
Südzucker AG	Dr. Alireza Haji Begli
Ceresan Erfurt GmbH	Dr. Rolf Schirner
Hosokawa Alpine AG	Sylvia Bräunlein
Netzsch-Condux Mahltechnik GmbH	Claus Simon
Ashland Deutschland GmbH	Klaus Reinartz

Heidenau / Potsdam, 20.04.2011

Inhalt

Seite

ZUSAMMENFASSUNG 5

I KURZDARSTELLUNG 7

1 Ziel und Aufgabenstellung 7

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde / Wissenschaftlich-technischer Stand 8

3 Planung und Ablauf des Vorhabens 11

3.1 Auswahl der Stärkeprodukte 11

3.2 Physikalische Behandlung der modifizierten Stärkeprodukte 13

3.3 Charakterisierung der Stärkeprodukte 15

3.4 Einsatz der physikalisch behandelten Stärkeprodukte in Sekundärfaserstoff-Systemen auf drei Fertigungsniveaus 18

3.4.1 Laboruntersuchungen 18

3.4.2 Versuche auf der Pilotpapiermaschine (Technikumsmaßstab) 20

3.4.3 Praxisversuch 21

4 Verwendete Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste 25

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 26

II EINGEHENDE DARSTELLUNG 27

1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens 27

1.1 Physikalische Behandlung der modifizierten Stärken 27

1.2 Analytik der Stärkeprodukte 34

1.2.1 Kristallinität 34

1.2.2 Molmassenverteilung 37

1.2.3 Löslichkeit 40

1.2.4 Quellvermögen 41

1.2.5 Wasserbindevermögen 42

1.2.6 Partikelgrößenverteilung 45

1.2.7 Verkleisterungsverhalten 46

1.3 Einsatz der Stärkeprodukte in einem Sekundärfaserstoffsystem (Labor) 51

1.3.1 Einflüsse der Stärken/Mehle auf ausgewählte Wet-End-Parameter 51

1.3.2 Einflüsse der Stärken/Mehle auf ausgewählte Papiereigenschaften 56

1.4 Einsatz ausgewählter Stärkeprodukte in einem Sekundärfaserstoffsystem (Pilotmaßstab) 67

1.5 Einsatz einer physikalisch und chemisch modifizierten Stärke in einem Sekundärfaserstoffsystem (Praxismaßstab) 75

1.6 Gesammelte wesentliche Erfahrungen 82

2 Verwertung 86

2.1 Voraussichtlicher Nutzen (Kosten-Nutzen-Analyse) 86

2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende 89

2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten 90

3 Erkenntnisse von Dritten 90

4 Veröffentlichungen 91

ANHANG 93

Literatur 103

ZUSAMMENFASSUNG

Projektziel

Das Projekt verfolgte als Ziel das Einbringen und die nahezu vollständige Retention chemisch-physikalisch modifizierter Stärke im Wellpappenrohpapierfaserstoff in Mengen, die etwa um den Faktor 2-3 über den bisher üblichen Zusatzmengen in der Masse liegen und die Festigkeitseigenschaften der Papiere entscheidend verbessern sollen.

Aufgabenstellung

Durch geeignete Vorbehandlung von granulärer Stärke sollte eine Modifizierung der Stärkekörner bezüglich deren Partikelgestalt erzielt werden, welche die filtrative Retention der Stärke im Faservlies deutlich erhöht. Diese Wirkung sollte summiert werden mit einer vor der physikalischen Modifizierung aufgebrachten chemischen Modifizierung, insbesondere durch Kationisierung.

Es wurde angenommen, dass weniger der Partikelgröße als vielmehr der Oberflächenbeschaffenheit eine zentrale Bedeutung zukommt. Durch eine Zermahlung entsteht eine kantige Morphologie und die spezifische Oberfläche erhöht sich im Vergleich zu den runden Stärkekörnern, so dass eine erhöhte mechanische Retention im Fasergefüge zu erwarten ist.

Wesentliche Ergebnisse

- ➔ Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Trockenmahlverfahren angewandt. Unter Berücksichtigung des Mahlerfolgs (in Richtung der Erzeugung einer kantigen Struktur) und des Energieeintrags wurde die Prallmahlung mit anschließender Sichtung favorisiert. Eine kaltquellende vernetzte Maisstärke hingegen benötigt für eine zielführende Aufbereitung lediglich eine weniger intensive Behandlung in einer Rührwerkskugelmühle.
- ➔ Durch eine Mahlung von Stärke werden Kristallinitätsgrad und Kristallitgrößen verringert, wobei die Intensität der Beeinflussung in der Reihenfolge Prallmühle → Rührwerkskugelmühle abnahm.
- ➔ Unabhängig vom angewandten Mahlverfahren wurde bei allen untersuchten Stärken und Mehlen lediglich ein moderater molekularer Abbau beobachtet, was bedeutet, dass die Mahlung in der Regel nicht zu einer Verringerung der Bindekraft führt.
- ➔ Partikelgröße und Wasserbindevermögen (WBV) geben gleichermaßen Hinweise auf eine Kornschädigung durch Mahlung: Das WBV wird gesteigert, während sich die Partikelgröße verringert. Vorverkleisterte vernetzte Stärken führen zu einem deutlichen Anstieg des WBV.
- ➔ Durch eine Mahlung kationischer Stärken wird deren Peakviskosität reduziert, und dies umso deutlicher je höher der Substitutionsgrad ist. Eine intensive Sichtung von Stärke verringert die Peakviskosität ebenso stark.
- ➔ Die Entwässerbarkeit eines Faserstoffsystems wird durch den Zusatz gemahlener Stärken/Mehle im granulären sowie kaltquellenden Zustand nur unwesentlich beeinflusst. Es treten keine negativen Auswirkungen auf die Stoffentwässerung auf dem Sieb einer Papiermaschine auf.
- ➔ Bezüglich einer positiven Festigkeitsentwicklung bietet die gemahlene vernetzte vorverkleisterte Maisstärke gute Voraussetzungen und wurde deshalb als Versuchsstärke für den Praxisversuch ausgewählt.

- ➔ Durch die im Praxismaßstab angewandte Mischtechnologie mittels einer Rotor-Stator-Einrichtung und einem Leitstrahlmischer wird die Stärke optimal dispergiert und kann auf Grund ihrer Kaltquellbarkeit homogene Strukturen ausbilden, die in einem Faserstoffsystem eingesetzt die Faser-Stärke-Retention begünstigt und zu höheren Festigkeiten beiträgt.
- ➔ Die Ergebnisse des Projekts zeigen, dass die hypothetisch angenommene Wirkungssummierung von chemischer (Kationisierung, Vernetzung) und physikalischer Modifizierung (Mahlung) nicht in erwartetem Umfang eingetreten ist. Den unterschiedlichen Derivatisierungsverfahren der Stärken/Mehle und den damit verbundenen unterschiedlich erzielten Effekten auf die Ladung durch die Mahlbehandlung wird der wesentliche Grund hierfür beigemessen.
- ➔ Vorverkleisterte vernetzte Waxy-Stärken sind durch ihre Ausbildung von hochgequollenen Partikelstrukturen besser geeignet, ladungsunabhängig in belasteten Faserstoffsystemen festigkeitsbildend zu wirken. Voraussetzung hierfür ist die Anpassung der Papierherstellungstechnologie zum Einsatz dieser Stärken im Dünnstoffbereich bei geringem Schereinfluss.

Zielerreichung

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben 22013307 wurde im Rahmen des Förderschwerpunkts „Stärke für die Papierindustrie“ aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMVEL) über die Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Ebenso danken die Bearbeiter den Partnern aus den beteiligten Unternehmen für die Bereitstellung des Versuchsmaterials, die mechanische Modifizierung der Stärken und Mehle, die Möglichkeit einen Praxisversuch durchführen zu können sowie die jederzeit engagierte Begleitung des Projekts durch zielführende Anregungen und Diskussionen.

I KURZDARSTELLUNG

1 Ziel und Aufgabenstellung

Projektziel

Das Projekt verfolgte als Ziel das Einbringen und die nahezu vollständige Retention chemisch-physikalisch modifizierter Stärke im Wellpappenrohpapierfaserstoff in Mengen, die etwa um den Faktor 2-3 über den bisher üblichen Zusatzmengen in der Masse liegen und die Festigkeitseigenschaften der Papiere entscheidend verbessern sollen.

Aufgabenstellung

Die Herstellung von Wellpappenrohpapier erfolgt traditionell aus 100% Altpapier, und hierbei aus einem Rohstoff, der der Gruppe 1 „Untere Sorten“ gemäß europäischem Standard EN 643 zuzuordnen ist. Damit verbunden und infolge nahezu vollständiger Schließung des Wasserkreislaufs ist dieser in aller Regel so stark belastet, dass die Fixierung selbst hochkationischer Stärke stark erschwert oder unmöglich ist. Deshalb müssen Alternativen für den Einsatz des Trockenverfestigers Stärke in hochbelasteten Kreisläufen gefunden werden.

Durch geeignete Vorbehandlung von granulärer Stärke sollte eine Modifizierung der Stärkekörner bezüglich deren Partikelgestalt erzielt werden, welche die filtrative Retention der Stärke im Faservlies deutlich erhöht. Diese Wirkung sollte summiert werden mit einer vor der physikalischen Modifizierung aufgebrachten chemischen Modifizierung, insbesondere durch Kationisierung.

Dabei wird angenommen, dass weniger der Partikelgröße als vielmehr der Oberflächenbeschaffenheit eine zentrale Bedeutung zukommt. Durch eine Zermahlung entsteht eine kantige Morphologie und die spezifische Oberfläche erhöht sich im Vergleich zu den runden Stärkekörnern, so dass eine erhöhte mechanische Retention im Fasergefüge zu erwarten ist.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde / Wissenschaftlich-technischer Stand

Stärke als Trockenverfestiger

Die wichtigste Funktion der Stärke bei der Herstellung von Papier und Karton resultiert in deren Eigenschaften als der am weitesten verbreitete und preisgünstigste Trockenverfestiger. Der Mechanismus der Papierverfestigung ist immer wieder Gegenstand von teilweise kontroversen Diskussionen. Es gilt aber als gesichert, dass nach Adsorption des hochmolekularen, hydrophilen Biopolymers Stärke als fester Film auf den Fasern eine Addition der Filmeigenschaften zu denen der Fasern und Fibrillen hinzukommt, welche eine Steigerung der Festigkeit des Papiers im trockenen Zustand hervorrufen. Dieser Vorgang ist reversibel: nach Anfeuchten quellen die Faserkomponenten und die durch die Stärke erhöhte Verfilzung der Fasern wird wieder aufgehoben [1].

Einsatz nativer Stärke in der Papiermasse

Während die Stärke in den drei dem Oberflächenauftrag zuzuordnenden Prozessschritten (Sprühen auf die initialfeuchte Bahn im Wet-End, Oberflächenauftrag in der Leimpresse/Filmpresse, Streichfarbenbinder) nahezu quantitativ auf der Papierbahn retendiert wird, ist die Ausbeute beim Einsatz in der Papiermasse zum Teil weitaus geringer und beträgt z. B. beim Einsatz nativer Stärke nur etwa 40 %. Aufgrund der in der modernen Papierproduktion auftretenden hohen Scherraten verbleibt nur sehr wenig davon auf der Faser. Nichtretendierte Stärke wirkt sich nachteilig auf die Entwässerung aus und belastet zudem den Kreislauf der Papiermaschine.

Kationische Stärken

Man behilft sich gegenwärtig damit, aufbereitete Lösungen von kationisch modifizierten Stärkeprodukten, welche deutlich teurer als die nativen Stärken sind, dem anionischen Papierfaserstoff zuzusetzen. Die Aufnahmefähigkeit ist jedoch aufgrund der auftretenden Umladung der Fasern bei Primärfaserstoffen auf ca. 2 % Stärke bezogen auf otro Faserstoff begrenzt [2]. Bei belasteten Kreisläufen – wie sie insbesondere bei der Erzeugung von Verpackungspapieren die Regel sind – wird dieser Wert nochmals z. T. auf die Hälfte reduziert, da der „Wettlauf“ der miteinander konkurrierenden Additive um eine freie Valenz am Faserstoff hier besonders hoch ist. Die hohe Störstoffbelastung (anionic trash) führt zusammen mit den hohen Wasserhärten zu einer deutlich verringerten Adsorptionskapazität der Fasern. Eine Studie von BROUWER zeigte 1997 [3], dass durch eine Erhöhung der Leitfähigkeit von 1000 auf 4000 µS/cm die Adsorptionsfähigkeit kationischer Stärke um 40 % und durch eine Erhöhung der Wasserhärte von 40 auf 80 °dH um 50 % reduziert wird. Aus diesen Gründen wird nach neuen Wegen gesucht, Stärke im Faserstoff zu fixieren.

Binäre Systeme

Eine kombinierte Applikation von anionischer und kationischer Stärke [4, 5] oder von Dualsystemen (z. B. Stärke/Polyvinylamin bzw. Stärke/Polyvinyl-formamid) [6] erlaubt zwar einen größeren Eintrag, verkompliziert allerdings den Ladungshaushalt des Stoffsystems oder erfordert den Einsatz kostspieliger, synthetischer Komponenten. Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass diese binären Systeme sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Wet-end-Parameter sind und einer präzisen Dosierung und Prozesskontrolle bedürfen.

Speziell vorbehandelte Stärkeprodukte

„Chart-Bi“

Neuere Entwicklungen gehen daher in Richtung einer Verwendung von Suspensionen von unverkleisterten oder partiell verkleisterten, granulären Stärkeprodukten. So wurde im Jahre 2001 ein Konzept namens „Chart-Bi“ vorgestellt [7], bei dem kristalline Stärkekörner durch eine Vorbehandlung in einem Fibrator in Gegenwart von Ammoniumsulfat in flockenartige, amorphe Partikel umgewandelt werden, welche aufgrund physikalischer Effekte eine hohe Eigenretention aufwiesen. Die Partikelgrößen, die dabei einen optimalen Effekt erzielten, bewegten sich im Bereich von 50-70 µm. Diese Partikel sind nahezu ladungsneutral und so treten bei deren Verwendung keine elektrostatischen Wechselwirkungen auf, die den Ladungshaushalt im wet-end Bereich beeinflussen. In der Trockenpartie der Papiermaschine verfließen die Partikel und bilden multiple Faserbindungen aus, welche eine signifikante Festigkeitssteigerung erzeugen. Ein Masseneinsatz von 8% konnte ohne Retentionsprobleme realisiert werden.

Fragmentierte Stärken

Ein weiteres Verfahren stellen die sog. „fragmentierten Stärken“ dar, welche durch Extrusion vorvernetzter, feuchter Stärkekörner und anschließender mechanischer Zerkleinerung hergestellt werden [8, 9, 10]. So behandelte Teilchen haben eine Größe von etwa nur 10 µm im gequollenen Zustand [9].

Fällungsreaktionen

Im Rahmen eines vorangehenden PTS-Forschungsprojekts [17] und darüber hinaus wurden native Kartoffel- und Weizenstärken durch chemische Verfahren (Fällung aus organischen Lösungsmitteln oder konzentrierten Salzlösungen) oder mechanisch-physikalische Behandlung modifziert. Die entstandenen Modifikate wiesen im Vergleich zu den runden nativen Stärkekörnern eine veränderte Morphologie auf.

Nassmahlung granulärer Stärke

In einer weiteren Forschungsrichtung wurden native Stärken in wässrigen oder wasserfreien Medium in einer Kugelmühle nass gemahlen. Diese vorbehandelte Stärke wurde auf Grund ihrer kantigen Korngestalt erheblich stärker filtrativ im Fasergefüge retendiert, so dass eine im Vergleich zum Einsatz verkleisterter kationischer Stärken höhere Stärkemenge ins Papier eingebracht werden konnte (siehe ***Abb. 1***, [17, 11]).

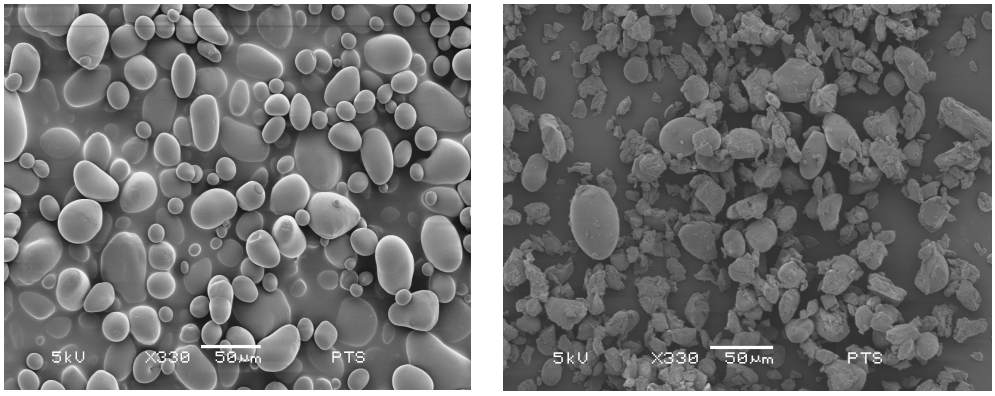


***Abb. 1**: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (330fach) von nativer ungemahlener (links) und nass gemahlener Kartoffelstärke (rechts) [17]*

Trockenmahlung granulärer Stärke

Da die Nassmahlung mit einem erheblichen technologischen und energetischen Aufwand zur Suspendierung, Mahlung und anschließenden Trocknung verbunden ist, wurde in einem weiteren Forschungsprojekt [12] der Weg der Trockenmahlung nativer Stärken gegangen. Es wurden verschiedene Mühlen unterschiedlicher Beanspruchungsarten getestet und festgestellt, dass der größte Mahlerfolg mit einer Fließbettstrahlmühle zu erzielen ist, die jedoch eines erheblichen energetischen Aufwands bedarf. Durch eine Mahlung von Kartoffelstärke auf einer Prallmühle (siehe ***Abb. 2***) wurde jedoch deren Partikelgestalt auch so verändert, dass deren Eigenretention im Faserstoff bei granulärem Einsatz erhöht wurde.

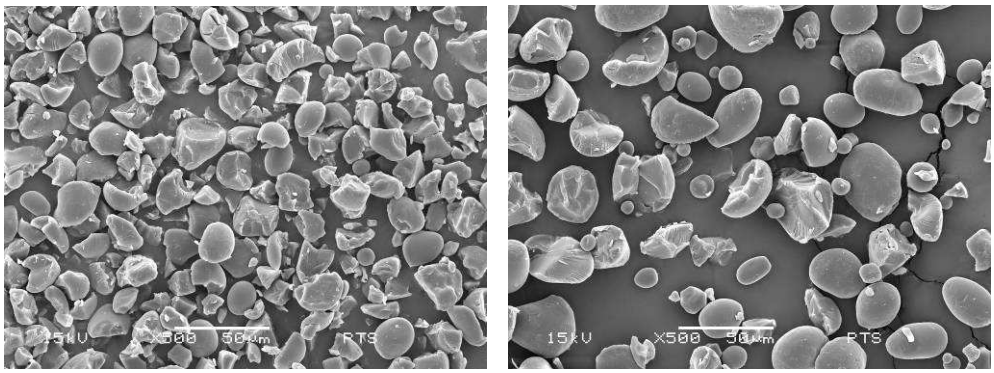


Abb. 2: *Auf einer Fließbettstrahlmühle (links) bzw. einer Prallmühle (rechts) gemahlene native Kartoffelstärke (REM-Aufnahmen, 500-fach) [12]*

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

3.1 Auswahl der Stärkeprodukte

Auswahlkriterien

In einem PTS-Vorgängerprojekt wurden native Kartoffel- und Maisstärken in ausgewählten Mahlmaschinen einer mechanischen Behandlung unterzogen [12]. Im Ergebnis des Projekts wurde festgestellt, dass der erhoffte Festigkeitszuwachs nur zum Teil eingetreten war. Als Grund hierfür wurde angesehen, dass die rein auf filtrativer Wirkung basierende Stärkeretention wider Erwarten die ladungsinduzierte Retention nur zum Teil ersetzen kann.

Deshalb wurde im vorliegenden Projekt ein anderer Weg gegangen. Als Rohstoffe dienten

- kationisch derivatisierte Stärken/Mehle in zwei Kationisierungsstufen
- je eine vernetzte bzw. vorverkleisterte vernetzte Stärke
- eine native Weizenstärke.

Hintergrund für diese Auswahl war die Absicht, Synergieeffekte zwischen der ladungsinduzierten und filtrativen Stärkeretention bei granulärem Zusatz zum Faserstoff zu nutzen.

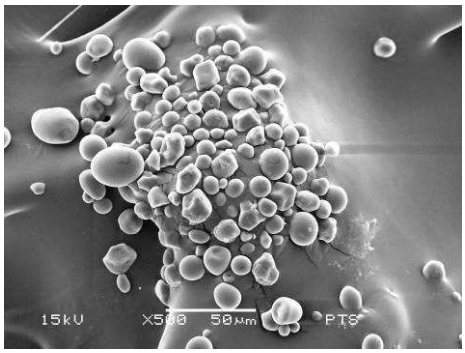
Probenauswahl

Für die Trockenmahlbehandlungen wurden folgende Produkte ausgewählt:

• KMS-c03	Kartoffelstärke, kationisch	DS ≈ 0,03	(nur Serie 1)
• KMS-c05	Kartoffelstärke, kationisch	DS ≈ 0,05	(nur Serie 1)
• KS-c03	Kartoffelstärke, kationisch	DS ≈ 0,03	
• KS-c05	Kartoffelstärke, kationisch	DS ≈ 0,05	
• MS-c03	Maisstärke, kationisch	DS ≈ 0,03	(nur Serie 1)
• MS-c05	Maisstärke, kationisch	DS ≈ 0,05	(nur Serie 1)
• MS-kv	Maisstärke, vorverkleistert, vernetzt		
• MS-v	Maisstärke, leicht vernetzt		
• WM-c03	Weizenmehl, kationisch	DS ≈ 0,03	
• WM-c05	Weizenmehl, kationisch	DS ≈ 0,05	
• WMwx-c05	Waxy-Weizenmehl, kation.	DS ≈ 0,05	
• WS-n	Weizenstärke, nativ		

Dokumentation der eingesetzten Stärken/Mehle

(REM / 500-fach)



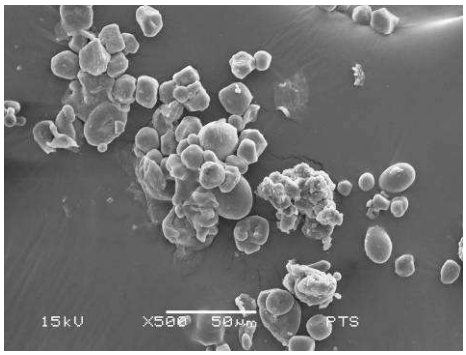
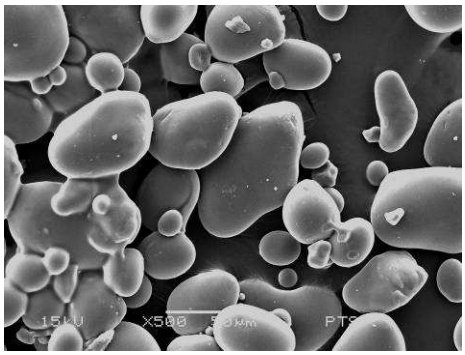


***Abb. 3**: Kationische Kartoffelstärke, DS ≈ 0,03 (KMS-c03_0, links)*
***Abb. 4**: Kationische Kartoffelstärke, DS ≈ 0,05 (KMS-c05_0, rechts)*



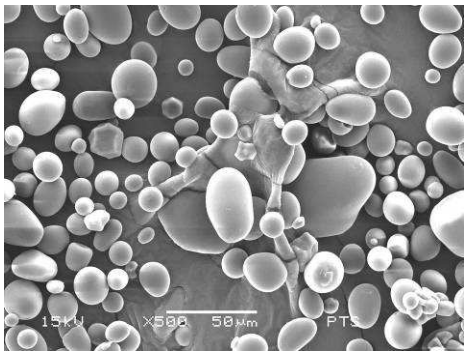
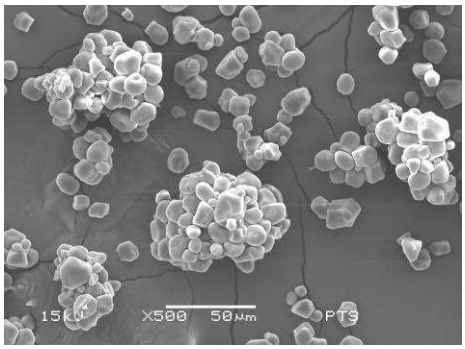


***Abb. 5**: Kationische Kartoffelstärke, DS ≈ 0,03 (KS-c03_0, links)*
***Abb. 6**: Kationische Kartoffelstärke, DS ≈ 0,05 (KS-c05_0, rechts)*



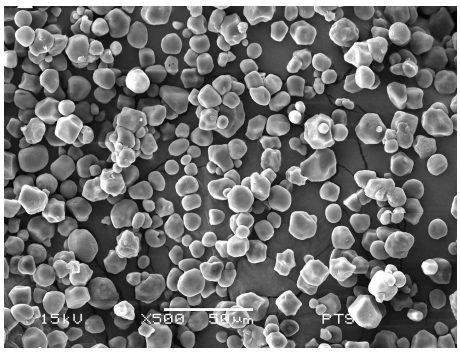
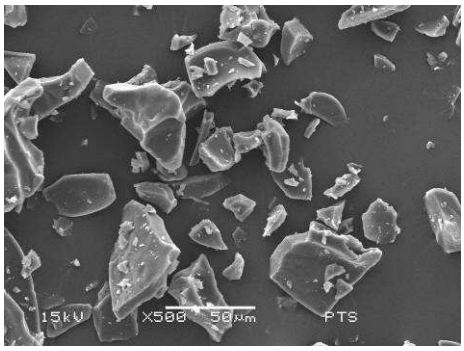


***Abb. 7**: Kationische Maisstärke, DS ≈ 0,03 (MS-c03_0, links)*
***Abb. 8**: Kationische Maisstärke, DS ≈ 0,05 (MS-c05_0, rechts)*



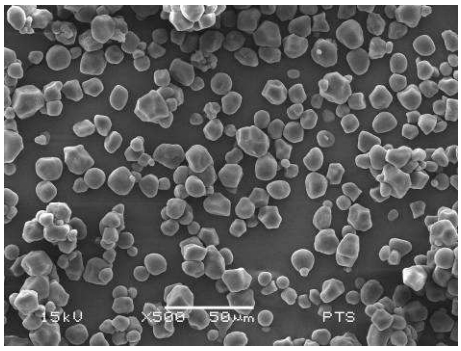
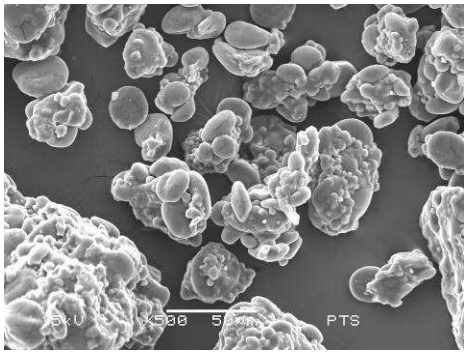


***Abb. 9:** Vorverkleisterte vernetzte Maisstärke (MS-kv_0, links)*
***Abb. 10**: Leicht vernetzte Maisstärke (MS-v_0, rechts)*



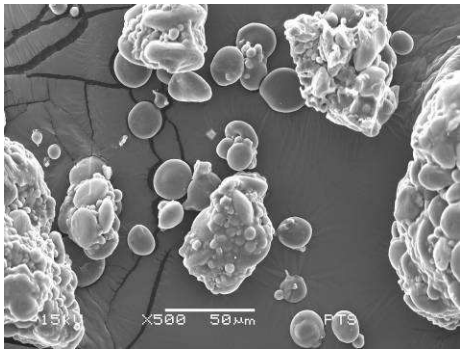
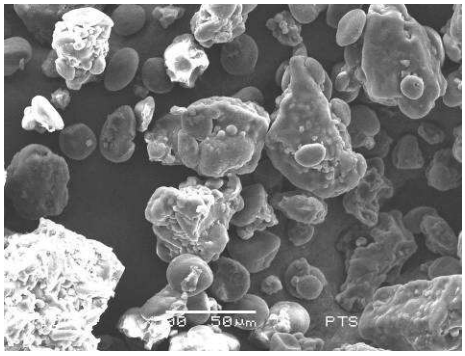


***Abb. 11**: Kationisches Weizenmehl, DS ≈ 0,03 (WM-c03_0, links)*
***Abb. 12**: Kationisches Weizenmehl, DS ≈ 0,05 (WM-c05_0, rechts)*



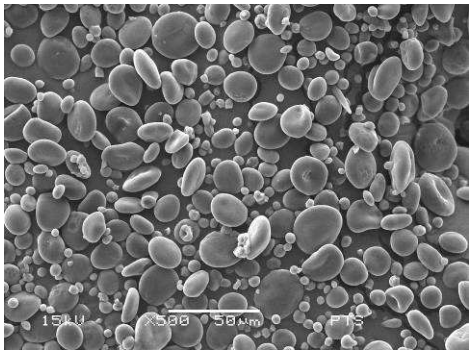


***Abb. 13**: Kationisches Waxy-Weizenmehl, DS ≈ 0,05 (WMwx-c05_0, links)*
***Abb. 14**: Native Weizenstärke (WS-n_0, rechts)*

3.2 Physikalische Behandlung der modifizierten Stärkeprodukte

Auswahl der Mahlverfahren

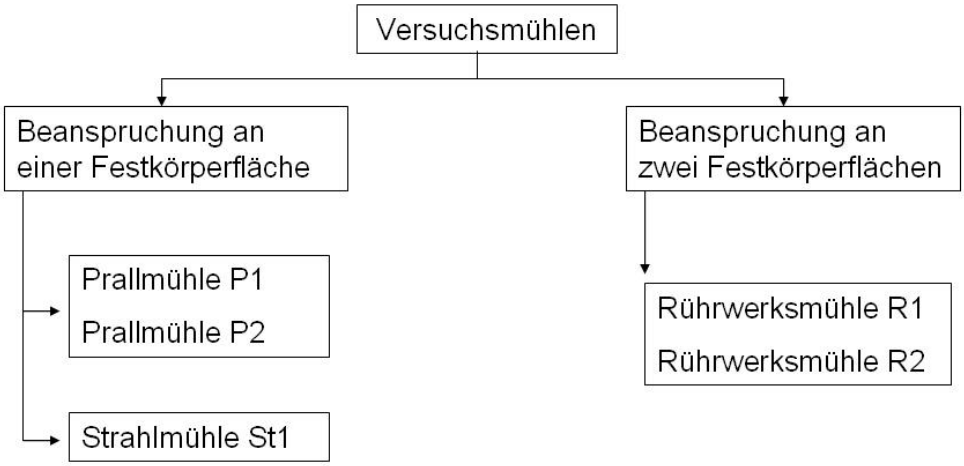
Nach ersten Erfahrungen, die bei der Mahlung nativer Stärkeprodukte in einem Vorläuferprojekt [12] gesammelt wurden, kamen die dabei angewandten mechanischen Zerkleinerungsverfahren auch im Rahmen des vorliegenden Projekts zur Anwendung.

Dabei wurde von der Überlegung ausgegangen, dass eine chemische oder anderweitige vorausgegangene Modifizierung das Stärkekorn so verändert haben könnte, dass die Kosten insbesondere bei den energieintensiven aber zielorientierte Ergebnisse liefernden Mahlverfahren reduziert werden.

Eingesetzte Mahlapparate

Für die mechanische Behandlung der Stärken und Mehle im vorliegenden Projekt wurden nachstehend aufgeführte Mahlapparate (***Tab. 1***) und deren zu variierende Prozess- bzw. Produktparameter (***Tab.2***) ausgewählt:

***Tab. 1**: Eingesetzte Mahlapparate*



Variierte Parameter

***Tab.2**: Prozess- / Produktparameter der eingesetzten Mahlapparate bzw. Stärkeprodukte*

P1 - Prallmühle			
Stiftscheibe	**Drehzahl / Umfangsgeschw. Mahlscheibe** [min^{-1}] / [$m\ s^{-1}$]	**Kaskadenmahlung**	**Feuchtegehalt**
	22.000 / 115,2 - **H**	1. Durchgang: R2 2. Durchgang: P1	Handelsware - (ohne) Vortrocknung - **T**
P2 - Prallmühle			
Mahlscheibe / Mahlbahn	**Drehzahl / Umfangsgeschw. Mahlscheibe** [min^{-1}] / [$m\ s^{-1}$]	**Drehzahl / Umfangsgeschw. Sichterrad** [min^{-1}] / [$m\ s^{-1}$]	**Feuchtegehalt**
	12.000 / 114,4 - **H** 8.000 / 76,2 - **N**	7.000 / 31,1 - **h** 5.000 / 22,2 - **m** 3.500 / 15,6 - **n**	Handelsware - (ohne) Vortrocknung - **T**
R1 - Rührwerkskugelmühle			
Stahlkugeln (2 mm)	**Drehzahl / Umfangsgeschw. Rührer** [min^{-1}] / [$m\ s^{-1}$]	**Mahldauer** [min]	
	1.300 / 12,2 - **H** 1.000 / 9,4 - **N**	15 min - **h** 10 min - **m** 5 min - **n**	
R2 - Rührwerkskugelmühle			
Stahlkugeln (6,3 mm)	**Leistung** [kW]	**Drehzahl / Umfangsgeschw. Rührer** [min^{-1}] / [$m\ s^{-1}$]	**Feuchtegehalt**
	15 - **H** 11 - **N**	180 / 3,0	Handelsware - (ohne) Vortrocknung - **T**
St1 - Strahlmühle			
Luftstrahl	**Düsendruck** [bar]	**Drehzahl / Umfangsgeschw. Sichterrad** [min^{-1}] / [$m\ s^{-1}$]	
	7,0 - **h** 4,0 - **m** 2,5 - **n**	5.000 / 22,2 - **H** 3.500 / 15,6 - **M** 2.000 / 8,9 - **N**	

Optimierung des Versuchsumfangs

Die Stärke-/Mehlprodukte wurden in drei Serien gemahlen. Dabei sollte im Rahmen der 1. Serie eine Optimierung hinsichtlich der Anzahl der eingesetzten Mahlmaschinen sowie der Produkte vorgenommen werden.

Auswahlkriterien für die Eingrenzung der Mahlmaschinen waren

- die Verringerung der Partikelgröße an Hand von Messergebnissen zu Korngrößenverteilungen
- die Veränderung der Partikelform durch die Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen sowie
- der Energieaufwand zur Mahlung.

Für die Untersuchungen der 1. Mahlserie standen je zwei handelsübliche Kartoffelstärken und Maisstärken mit unterschiedlichem Kationisierungsgrad zur Verfügung:

• KMS-c03	Kartoffelstärke, kationisch	DS ≈ 0,03
• KMS-c05	Kartoffelstärke, kationisch	DS ≈ 0,05
• MS-c03	Maisstärke, kationisch	DS ≈ 0,03
• MS-c05	Maisstärke, kationisch	DS ≈ 0,05

3.3 Charakterisierung der Stärkeprodukte

Auswahl der Analyseverfahren

Die nach einer Zerkleinerungsbehandlung erhaltenen Stärkepartikel wurden einer umfangreichen physikalisch-chemischen Analyse unterzogen, um Synergien zwischen den Stärke-/Mehleigenschaften und den Stoff- und Papierparametern erkennen zu können.

Da die Stärken / Mehle einer intensiven mechanischen Behandlung unterzogen wurden, sind Aussagen zur Beeinflussung der Partikelgröße aber auch zur Kristallstruktur sowie der Molmassenverteilung von Bedeutung.

Die Zugabe der Stärken / Mehle zur Faserstoffsuspension in der Slurryform bedingt die Kenntnis des Löslichkeits- und Quellungsverhaltens, was Auswirkungen auf die filtrative Retention im Faservlies hat. Ebenso kann über die Bestimmung des Wasserbindevermögens eine Aussage zur mahlungsabhängigen Stärkekornschädigung getroffen werden.

Das Verkleisterungsverhalten gibt Auskunft über die Dynamik des Quellens des Stärkekorns im Faserstoffvlies unter dem Einfluss der Trocknungswärme.

Partikelgrößenverteilung

Um den Mahlerfolg der einzelnen Stärken vergleichbar machen zu können, wurden die mittels Laserbeugungsverfahren ermittelten Verteilungskurven aufgenommen und aus diesen der Masseanteil mit einer mittleren Partikelgröße x_{50} µm abgeleitet. Diese Daten bildeten die Grundlage für die Bewertung des Mahlerfolgs der einzelnen Mühlen.

Kristallinität

Stärkekörner sind polymere Festkörper mit einem hohen Ordnungsgrad der inneren Stärkekornstruktur. Nach heutigen Vorstellungen sind Stärkekörner aus alternierenden 120 –500 nm dicken kristallinen und amorphen Schichten aufgebaut, welche im Polarisationsmikroskop als sogenannte Wachstumsringe beobachtet werden können. Die einzelnen Schichten sind zentrisch oder exzentrisch um den Bildungskern (Hilum) angeordnet. Aufgrund der regelmäßigen, radialen Verteilung von Strukturelementen im Submicron-Bereich innerhalb der Stärkekörner tritt im polarisierten Licht Doppelbrechung auf. Es wird angenommen, dass das Amylopektin, welches in normalen Stärken einen Anteil von 75% hat, für die Kristallinität verantwortlich ist.

Strukturuntersuchungen an Stärkekörnern betreffen hauptsächlich den kristallinen Anteil, da die quantitative Beschreibung der amorphen Struktur mit analytischen Methoden schwierig ist. Mittels Röntgenweitwinkelstreuung kann der kristalline Anteil in den Stärkekörnern, die Kristallitgröße und Kristallmodifikation bestimmt werden. Durch die Mahlung können kristalline Anteile zerstört werden, so dass der Kristallinitätsgrad sinkt und/oder die Kristallitgröße verringert wird. Diese Veränderungen können mittels Röntgenweitwinkelmessungen unter standardisierten Bedingungen untersucht werden.

Molmassenverteilung

Durch die Mahlung werden Stärkekörner in kleinere Partikel gebrochen. Bei einem hohen Energieeintrag kann es dabei auch zur Spaltung molekularer Bindungen und somit zu einem molekularen Abbau der Stärkepolysaccharide kommen. Die molekulare Zusammensetzung von Stärken und Stärkederivaten kann mittels GPC-MALLS (Gel-Permeations-Chromatographie gekoppelt mit Multi-Angle-Laser-Light-Scattering) bestimmt werden. Diese Methode wird angewendet, um zu untersuchen, ob die Mahlung mit einem molekularen Abbau verbunden ist. Die Molmasse der im Wet-End eingesetzten Stärkepolysaccharide kann einen Einfluss auf die Festigkeit der erzeugten Papiere haben.

Löslichkeit und Quellvermögen

Stärkekörner sind in kaltem Wasser unlöslich. Bei der Suspension von lufttrockenen Stärkekörnern bei Raumtemperatur in Wasser diffundiert das Wasser in die Stärkekörner hinein, es wird in den amorphen Bereichen aufgenommen, wobei die Stärkekörner hydratisieren, etwas quellen, aber ihre Form und die Doppelbrechung behalten. Bei Erhöhung der Temperatur in wässrigem Medium tritt eine starke Quellung und oberhalb einer für jede Stärkeart typischen Temperatur die Verkleisterung der Stärkekörner ein. Während des Aufheizens einer verdünnten Stärkekornsuspension bleiben die Stärkekornform und die optischen Eigenschaften bis zu einer bestimmten, für jede Stärkeart typischen Temperatur erhalten. Diese Quellungsanfangstemperatur, die abhängig von der Stärkeart zwischen 45 und 60℃ liegt, beginnt die irreversible Veränderung der Stärkekörner.

Die Körner quellen zunächst unter Erhalt der Stärkekorngrenzen sehr stark, verlieren ihre Doppelbrechung und ihre semikristalline Ordnung löst sich auf, wobei die Doppelbrechung einige Grad früher verschwindet, als die Kristallinität. Über einen Temperaturbereich von ca. 10 ℃ zeigen alle K örner dieses Verhalten und „verkleistern“ oder gelatinisieren. Oberhalb der Quellungsanfangstemperatur beginnt zunächst überwiegend die Diffusion der Amylose aus den Stärkekörnern. Bei Erhitzung quellen die Körner weiter und verlieren mehr und mehr ihre Form, bis sie schließlich zerplatzen. In der Suspension befinden sich nun hochgequollene Stärkekornpartikel, Stärkekornhüllen und gelöste Moleküle. Parallel mit der Erhitzung nehmen die optische Transparenz, die Löslichkeit und die Viskosität zu. Die Viskosität erreicht ein Maximum, wenn die Stärke ihr größtes Quellvolumen erreicht hat. Bei weiterer Erhitzung auf Temperaturen über 100℃ werden die hochgequollenen Partikel in kleine re Strukturen aufgebrochen, wobei die Viskosität stark abnimmt. Für die vollständige Auflösung der Stärkekornstruktur ist eine Druckkochung bei Temperaturen zwischen 120 ℃ und 170°C erforderlich. [13]

Durch die Mahlung werden Stärkekörner in kleinere Partikel gebrochen, wodurch ihr Quellverhalten und die Löslichkeit beeinflusst werden können. Es werden die Löslichkeit und das Quellvermögen bei einer Temperatur von 35℃ untersucht, weil dies den Bedingungen im Wet-End relativ nahe kommt.

Wasserbindevermögen (WBV)

Durch die mechanische Behandlung der granulären Stärkekörner tritt eine Kornschädigung ein, die bei Anwendung einer Rührwerkskugelmühle weniger stark ausfallen wird als beim Einsatz einer Prallmühle. In jedem Fall wird jedoch das Aufnahmevermögen der geschädigten Stärkekörner für Wasser erhöht. Bei einer sehr feinen Vermahlung von Stärke wird als unerwünschter Effekt ebenfalls eine schnelle Aufnahme von Wasser beobachtet, das jedoch auch schnell wieder abgegeben wird [14].

Bei der Bestimmung des WBV wird die von einer definierten Stärkemenge (i.d.R. ca. 1 g otro) aufgenommene Wassermenge (i.d.R. 10 g Vorlage mit einer Temperatur von 20℃) bestimmt, die nach einem Zentr ifugieren in der Stärkeprobe verbleibt. Das Wasserbindevermögen (WBV) wird berechnet als

$$WBV = \frac{m_{Wasser}}{m_{otro}} \quad \text{[g Wasser / g otro Produkt]}$$

Verkleisterungsverhalten

Die Ausgangsstärken sowie alle gemahlenen Stärken wurden hinsichtlich ihres Verkleisterungsverhaltens untersucht. Dazu wurde die temperaturabhängige Veränderung der Viskosität über der Zeit mittels eines geeigneten Messgeräts (Rapid Visco Analyzer super 4, RVA) ermittelt. Wesentliche Parameter sind

- die Verkleisterungstemperatur / *Pasting temperature* (= Temperatur, bei der die Viskosität erstmals um ≥ 25 mPas über einen Zeitraum von 20 s ansteigt),
- die Spitzen-Viskosität / *Peak viscosity* (= maximale Viskosität während oder nach der Aufheizphase),
- die Spitzen-Temperatur / *Peak temperature* (= Temperatur, bei der die maximale Viskosität erreicht wird)

- der Viskositätsabfall / *Breakdown* (= Differenz zwischen Peak- und Halte-Viskosität als Hinweis auf das Spreitungsvermögen der Stärke) sowie
- die Endviskosität / *Final viscosity* (= Viskosität nach Rückkühlung am Ende der Messung) [15].

Optimal für den Papiermaschinenbetrieb beim Einsatz granulärer Stärkeprodukte ist eine geringe Verkleisterungstemperatur bei ausreichend hoher Feuchte und/oder ein ausreichend hoher Viskositätsabfall bei konstanter Temperatur in der Trockenpartie.

3.4 Einsatz der physikalisch behandelten Stärkeprodukte in Sekundärfaserstoff-Systemen auf drei Fertigungsniveaus

Auswahl der Proben

Nach der Charakterisierung der Ausgangsprodukte und gemahlenen Stärken erfolgte der Einsatz aller gemahlenen Stärkevarianten in einem Sekundärfaserstoffsystem im Labor. Ausgewählte Varianten wurden auf der Pilotpapiermaschine getestet und daraus eine Variante für einen Praxiseinsatz selektiert.

Um die Wirkung der gemahlenen Stärken auf die Wet-end-Eigenschaften und die Papierfestigkeiten bewerten zu können, wurden auch die ungemahlenen Ausgangsstärken in granulärer (Slurry) sowie thermisch aufbereiteter Form (Lösung) als Referenzprodukte im Sekundärfaserstoffsystem eingesetzt.

3.4.1 Laboruntersuchungen

Faserstoffvorbehandlung

Als Faserstoffgrundlage für alle Laborversuche wurde ein industriell gefertigter Testliner 3 ohne Stärke-Oberflächenauftrag eingesetzt.

Vor der Blattbildung wurde der Faserstoff in einem Desintegrator vorbehandelt, um das Freilegen der Einzelfasern für die Herstellung einer homogenen Suspension zu gewährleisten. Dazu wurde der Faserstoff in 2 Liter Leitungswasser für mindestens 12 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde dieser im Desintegrator 2 Minuten lang bei 3.000 min^{-1} zerkleinert und homogenisiert. Danach wurde die Faserstoffsuspension in ein Verteilgerät überführt, auf ein Volumen von 10 l mit Leitungswasser aufgefüllt und erneut ca. 3 Minuten bei 1.000 min^{-1} homogenisiert.

Zu der für die Wet-End-Prüfung bzw. Laborblattbildung benötigten Menge Faserstoffsuspension wurde anschließend die vorher vorbereitete 2,5%ige Stärkeslurry zugegeben und die Mischung durch Stirren homogenisiert.

Laborblattbildung mit „Feuchterwärmung“

Die Laborblätter wurden in Anlehnung an DIN ISO 5269-2 nach dem Rapid-Köthen-Verfahren [16] gebildet.

Beim Einsatz granulärer Stärken im Faserstoff wurde in Anlehnung an eine in [17] als sogenannte „Feuchterwärmung“ entwickelte Verfahrensweise gearbeitet. Dabei wurde das nasse Laborblatt vom Sieb auf einen Gautschkarton (Trägerkarton) übertragen, mit einem Deckblatt versehen und zunächst 3 Minuten ohne Vakuum bei einer konstanten Temperatur von 94 ℃ getrocknet, damit die granulären Stärken bei einer noch vorhandenen Feuchte und ausreichend hohen Temperatur quellen und im Papier verkleistern können. Anschließend wird für 7 Minuten mit Vakuum (konstanter Unterdruck von 950 mbar) bei 94 ℃ getrocknet.

Die Laborblätter, die kationische Referenzstärken enthielten, wurden sofort mit Vakuum getrocknet.

Wet-End-Eigenschaften

Es wurden folgende Wet-End-Parameter auf der Grundlage entsprechender Normen oder Gerätevorschriften ermittelt:

- das Entwässerungsverhalten
- das Zetapotenzial
- die elektrische Leitfähigkeit
- der chemische Sauerstoffbedarf (CSB).

Orientierungsmäßig wurden ermittelt

- die elektrische Leitfähigkeit
- der pH-Wert
- die Wasserhärte sowie der Gehalt an Calcium- und Magnesium-Ionen

Papiereigenschaften

Die Laborblätter wurden hinsichtlich der für Wellpappenrohpapiere üblichen Qualitätsparameter untersucht.

Folgende Papierparameter wurden weiterhin ermittelt:

- die flächenbezogene Masse
- die Berstfestigkeit
- der Streifenstauchwiderstand (SCT)
- der Flachstauchwiderstand (CMT)
- der Mineralstoffgehalt

Die Ermittlung des im Papier retendierten Anteils der zugesetzten Stärke erfolgte auf der Grundlage der dazu entwickelten PTS-Testmethode [18].

3.4.2 Versuche auf der Pilotpapiermaschine (Technikumsmaßstab)

Versuchsanordnung

In einem zweiten Schritt wurden ausgewählte Stärken, die beim Einsatz im Labor zu hohen Papierfestigkeiten führten, in einem Technikumsversuch auf der PTS-Pilotpapiermaschine geprüft. ***Abb. 15*** zeigt den Aufbau der Versuchsanordnung.

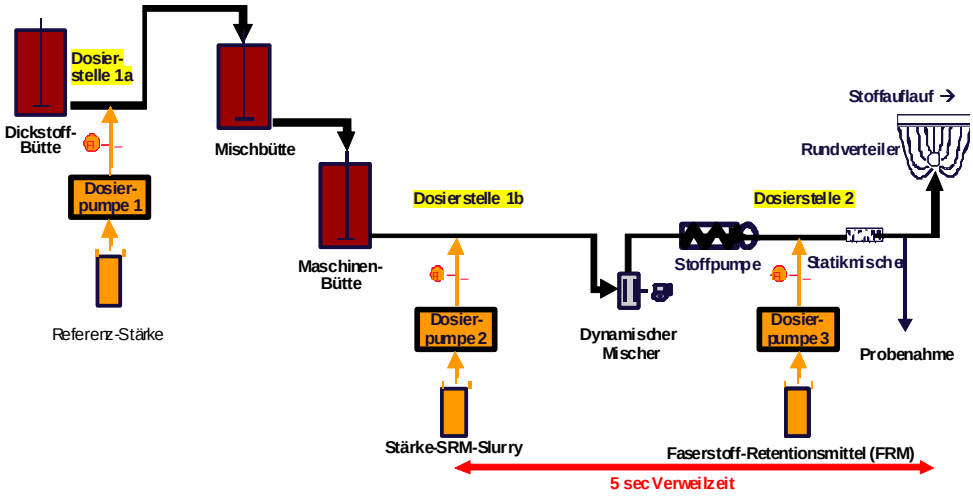


Abb. 15*: Versuchsanordnung zum Eintragen gemahlener Stärke*

(SRM – Stärke-Retentionsmittel)

Prozessablauf

Es werden die folgenden Prozessschritte durchlaufen:

Tab.3: *Prozessschritte bei der Blattbildung auf der Pilotpapiermaschine*

Schritt	Vorgang	Ort
1	Stoffansatz	Dickstoffbütte
2a	Dosierung der Referenz-Stärken	Stoffstrom zur Mischbütte; Dosierstelle 1a
2b	Einstellung der Stoffdichte	Mischbütte
3	Dosierung der Stärke-SRM-Slurry	Stoffstrom nach Maschinenbütte; Dosierstelle 1b
4	Intensive Durchmischung	Dynamischer Mischer
5	Dosierung des Faserstoff-Retentionsmittels	Dosierstelle 2
6	Egalisierung	Statischer Mischer
7	Blattbildung	Langsieb

Prozess- und Produktparameter

Es wurden folgende Prozess- und Produktparameter bei der Fertigung der Papiere auf der Pilotpapiermaschine eingestellt:

- Faserstoffbasis: industriell gefertigter Testliner 3
- Stoffverdünnung: Modellwasser 5.000/40 (elektr. Leitfähigkeit = 4.870 µS/cm, Wasserhärte = 40°dH)
- Stärke-Slurry: 2,0%-ig
- Einsatzmenge Versuchs-Stärken: 1% und 4% / otro Faserstoff
  Referenz-Stärke: 1% und 2% / otro Faserstoff
- Stärke-Retentionsmittel (SRM): Hochkationisches Polyvinylamin (0,5% HW / otro Stärke)
- Faserstoff-Retentionsmittel (FRM): Polyethylenimin (0,1% HW / otro Faserstoff)
- Stoffdichte bei der Blattbildung: ca. 0,35 %
- Flächenbezogene Masse der einlagig gefertigten Papiere: 110 g/m²
- Trockenzylindertemperaturen: 90 / 90 / 90 / 90 / 100 / 100 / 115 °C

Wet-End-Eigenschaften

Siehe unter „Laboruntersuchungen“, Seite 19

Papiereigenschaften

Siehe unter „Laboruntersuchungen“, Seite 19

3.4.3 Praxisversuch

Vorgehen

Die im Labor und Technikum gewonnenen Erfahrungen mit dem Einsatz restrukturierter Stärken sollten in einem Praxistest überprüft werden. Dieser Versuch wurde in einer Papierfabrik durchgeführt, die über langjährige Erfahrungen bei der Herstellung von Wellpappenrohpapieren verfügt.

Dosierung der Stärke-Slurry

Der Versuch erstreckte sich bei der Produktion von zweilagig erzeugtem Testliner 3 über einen Zeitraum von ca. 6 Stunden. Die Dosierung der Stärke-Slurry erfolgte sowohl in den Ganzstoffstrom der auf dem Untersieb als auch auf dem Obersieb gebildeten Papierbahn, wobei 2/3 der flächenbezogenen Masse auf das Untersieb und 1/3 auf das Obersieb entfielen. In ***Abb. 16*** wird ein vereinfachtes technologisches Schema der Stoffaufbereitung und des Konstantteils ab dem Ort der Stärkedosierung gezeigt.

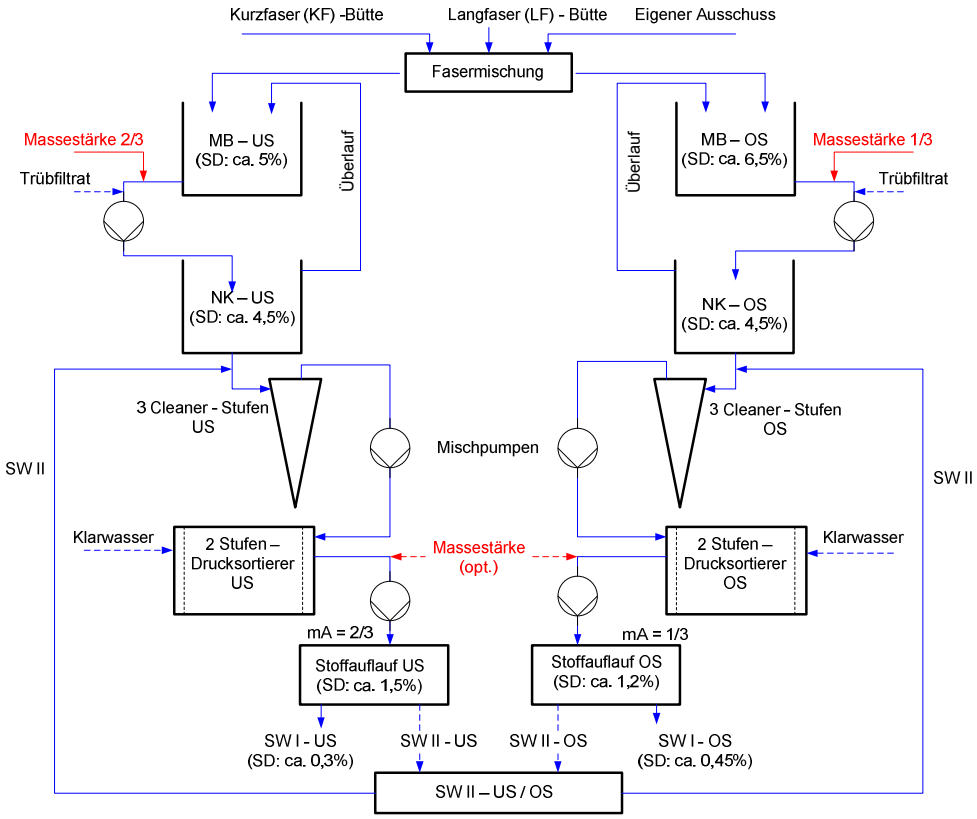


***Abb. 16**: Technologisches Schema beim Betriebsversuch*

Stärkeparameter

Zum Einsatz kam eine kaltwasserlösliche vernetzte Maisstärke, die auf einer Rührwerkskugelmühle mechanisch modifiziert wurde. Mit dieser Stärke wurden bei den Technikumsversuchen sehr gute Papierfestigkeiten erzielt. Ein Stärke-Retentionsmittel wurde nicht eingesetzt.

Stärkeprodukt:	ZFT 1683 (MS-kv_R2_N)
Stärkemahlung:	Rührwerkskugelmühle R2, Leistungsaufnahme = 11 kW
Slurrykonzentration:	5 %

Slurryaufbereitung

Die Dispergierung der pulverförmigen Stärke mit dem Wasser erfolgte in einem speziellen Rotor-Stator-System (YTRON-ZC der Fa. YTRON Process Technik GmbH & Co. KG, siehe ***Abb. 17***) bei extrem kurzer Scherkrafteinwirkung und nachträglicher Homogenisierung mittels Leitstrahlmischturbine YTRON-Y (siehe ***Abb. 18***). Eine schematische Darstellung der Slurryaufbereitung ist in ***Abb. 19*** enthalten.

Abb. 17*: Rotor-Stator-System YTRON-ZC (links) [19]*

Abb. 18*: Leitstrahlmischer YTRON-Y (rechts) [19]*

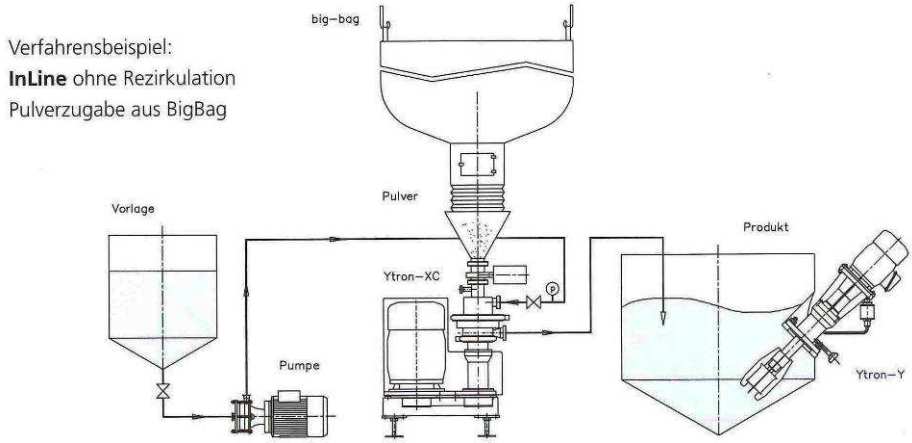


Abb. 19*: Schematische Darstellung der Slurryaufbereitung [19]*

Papierherstellung

Der Einsatz der Stärke bei der Papierherstellung erfolgte in beiden Lagen des zweilagig erzeugten Papiers.

Papiersorte: Testliner 3 (T-23.135)

Stoffeintrag: 14 % Altpapier Sorte 1.02
32 % Altpapier Sorte 1.04
32 % Altpapier Sorte 1.04SK (enthält Kraftzellstoff)
22 % Altpapier Sorte 4.01

Grammatur: 135 g/m², davon ca. 90 g/m² auf Untersieb (US)
ca. 45 g/m² auf Obersieb (OS)

PM-Geschwindigkeit: 660 m/min

Brutto-Produktion: 40.400 kg/h

Masseeinsatz:

MS-kv_R2_N 0,9 % otro / Bruttoprod. otro (Tamb. *609…*612)
1,8 % otro / Bruttoprod. otro (Tamb. *616…*618)
Dosierort der Stärke:
Ausgang Maschinenbütte Untersieb (MB-US) bzw. Maschinenbütte Obersieb (MB-OS) (siehe *Abb. 16*)

Synth. Trockenfestmittel: 0,22% hü auf Faserstoff

Oberflächenauftrag: Native Leimpressenstärke

Versuchsdurchführung

Die Stärke-Slurry wurde dem Papierstoff über einen Gesamtzeitraum von etwa 4,7 Stunden zugesetzt (***Tab. 4***).

***Tab. 4**: Versuchsablauf / Dosierung der Stärke-Slurry*

	Tamb. Dim.	***607 / *608** Vergl.	***609**	***610**	***611**	***612**	***613** Vergl.	***614** Vergl.
Sorte		Testliner 3, 135 g/m²						
Uhrzeit		08:31/ 08:55	**08:55** - 09:36	09:36 - 10:13	10:13 - 11:17	11:17 - **11:58**	12:40	13:22
MS-kv _R2_N	**SOLL** % otro / otro Prod.		0,90	0,90	0,90	0,90		
MS-kv _R2_N	**IST** % otro / otro Prod.		**1,06**	**1,06**		**1,21**		

	Tamb. Dim.	***615** Vergl.	***616**	***617**	***618**	***619** Vergl.	***620** Vergl.
Sorte		Testliner 3, 135 g/m²					
Uhrzeit		14:03	**14:03** - 14:45	14:45 - 15:12	15:12 - **15:42**	16:24	17:05
MS-kv _R2_N	**SOLL** % otro / otro Prod.		1,80	1,80	1,80		
MS-kv _R2_N	**IST** % otro / otro Prod.			**2,27**			

4 Verwendete Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste

Fachliteratur

Siehe Ende des Berichts (ab Seite 103)

Informations- und Dokumentationsdienste

An der PTS steht die DIALOG-Plattform für Recherchen in rund 600 Datenbanken bereit. Sehr häufig genutzt wird die Datenbank der PIRA. Diese Datenbank ist aus einer Zusammenarbeit der internationalen Papierinstitute CTP (Frankreich), KCL (Finnland), PIRA International (UK) und STFI (Schweden) entstanden. Dadurch wird ein sehr weit gefasster Überblick bestehend aus über 1.000 Fachzeitschriften, Tagungsbänden, Patenten etc. ermöglicht.

Der „BIRKNER“ versteht sich als Handbuch der Papierindustrie. Darin sind jährlich aktualisierte Angaben zu Firmen in der Papierbranche, über Marktinformationen und Entwicklungen sowie Messen und Konferenzen zu finden.

Mit Hilfe von ESPACENET ist eine Suche nach Schlüsselworten, Personen oder Organisationen von Patenten in Europa oder weltweit möglich.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Projektkonsortium

Im Projektkonsortium waren insgesamt sechs Unternehmen der gewerblichen Wirtschaft, ein Institut der Fraunhofer-Gesellschaft sowie die Papiertechnische Stiftung vertreten.

Neben der Bereitstellung der Untersuchungsmaterialien (Stärkederivate, Retentionsmittel), der mechanischen Modifizierung der Stärken sowie der Durchführung eines Betriebsversuchs haben die Partner aus der Industrie das Projekt von Anfang an im Rahmen der 2x jährlich durchgeführten Arbeitstreffen oder darüber hinaus gehender Konsultationen durch fundierte Hinweise und engagierte Mitarbeit wesentlich mit gestaltet.

Forschungsinstitutionen

Die Papiertechnische Stiftung (PTS) war Antragsteller des Projekts. Die Arbeiten wurden in der Forschungsstelle Heidenau durchgeführt. Die PTS verfügt über langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet des Einsatzes von Stärke bei der Herstellung und Verarbeitung von Papier. Insbesondere der Einsatz in der Papiermasse, beim Sprühen und beim Oberflächenauftrag steht im Fokus der Forschungsstelle Heidenau. Im Rahmen des Projekts wurde die physikalische Modifizierung der Stärken koordiniert sowie deren Einsatz in einer Altpapier basierten Faserstoffmatrix im Labor und Faserstofftechnikum der PTS sowie bei einem Betriebsversuch in einem Wellpappenrohpapier herstellenden Unternehmen von den Projektbearbeitern der PTS Heidenau federführend geleitet.

Im Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) der Fraunhofer-Gesellschaft liegen jahrzehntelange Erfahrungen in der Modifizierung, Anwendung und Charakterisierung von Polysacchariden, insbesondere Stärke und ihren Derivaten, vor. Deshalb wurden alle molekularen Untersuchungen der Stärken, wie die Bestimmung der Molmassenverteilung sowie der übermolekularen Struktur (Kristallinitätsgrad, Kristallitgrößen) und Untersuchungen zur Löslichkeit und zum Quellvermögen der Ausgangsstärken und gemahlenen Produkte von dieser Einrichtung durchgeführt.

Stärke-/Mehl modifizierende Unternehmen

Die im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten modifizierten Stärken bzw. Mehle wurden von den Firmen Südzucker AG und Ceresan Erfurt GmbH bereitgestellt.

Neben kationisierten bzw. vernetzten Produkten herkömmlicher Stärken / Mehle kamen auch Waxy-Produkte zum Einsatz, die fast ausschließlich aus Amylopektin bestehen und nur einen äußerst geringen Anteil an Amylose enthalten.

Unternehmen der Zerkleinerungstechnik

Die mechanische Behandlung der Stärken/Mehle erfolgte nach verschiedenen Prinzipien auf Maschinen der Firmen Hosokawa Alpine AG und Netzsch-Condux Mahltechnik GmbH.

Unternehmen der chemischen Industrie

In einigen Versuchsreihen des Projekts wurden Retentionsmittel zur besseren Fixierung der granulären Stärken auf dem Faserstoff eingesetzt, die von der Fa. Ashland Deutschland GmbH zur Verfügung gestellt wurden.

Papier herstellende Unternehmen

Als Partner aus der Papierindustrie hat die Fa. Smurfit Kappa Hoya Papier und Karton GmbH die Arbeiten begleitet und die Durchführung des Betriebsversuchs ermöglicht.

II EINGEHENDE DARSTELLUNG

1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

1.1 Physikalische Behandlung der modifizierten Stärken

Ziel

Ziel der physikalischen Behandlung bereits modifizierter Stärken war es, das Bindungspotenzial ionischer bzw. vernetzter Stärken durch eine mechanische Trockenmahlbehandlung weiter zu verstärken. Zur ladungsinduzierten Retention kommt dabei eine auf der Filtrationswirkung basierende Retention auf Grund der morphologischen Gestalt der gemahlenen Stärkepartikel hinzu.

Durchführung der Mahlungen

Raserelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Ausgangsstärken sind in ***Abb. 3*** bis ***Abb. 14*** enthalten.

Die Mahlungen der Stärken verliefen weitgehend komplikationslos. Das Mahlergebnis war bei den kationischen Maisstärken auf Grund ihrer geringeren mittleren Partikelgröße generell schlechter als bei den Kartoffelstärken. Das Mahlen der handelsüblich trockenen leicht vernetzten Maisstärke MS-v in der Mühle P2 musste abgebrochen werden, da starke Stromspitzen auftraten, die zur Überlastung des Mahlaggregats hätten führen können.

Eingrenzung der Anzahl Mahlmaschinen

Die 1. Mahlserie wurde unter Einbeziehung von fünf Mahlmaschinen aus drei verschiedenen Mahlprinzipien (siehe ***Tab. 1***) durchgeführt. Es war das Ziel, die weiteren Arbeiten mit zwei Mahlmaschinen aus unterschiedlichen Mahlprinzipien fortzuführen.

Diskontinuierliche Arbeitsweise

Auf den Einsatz der Rührwerkskugelmühle R1 wurde bei den Mahlserien 2 und 3 von vornherein verzichtet, da diese nur eine diskontinuierliche Arbeitsweise gestattete und das Mahlprinzip im Wesentlichen der Rührwerkskugelmühle R2 entsprach, weshalb mit der letztgenannten Mühle weiter gearbeitet wurde.

Energieaufwand

Der Energieverbrauch bei der Mahlung der Stärken der Serie 1 ist für die Mühlen Prallmühle P1 (ohne Sichtung), Prallmühle P2 (mit Sichtung) und Fließbettstrahlmühle St1 (mit Sichtung) im Anhang aus den ***Tab. 13*** bis ***Tab. 15*** ersichtlich.

Es wurde entschieden bei den Prallmühlen mit der Mühle P2 weiter zu arbeiten, obwohl der Energieaufwand für Mahlung+Sichtung weit höher als bei der Mühle P1 lag, jedoch der Einfluss einer Sichtung auf das Mahlergebnis in die Betrachtungen einbezogen werden konnte.

Auf Grund des äußerst hohen Energieverbrauchs der Fließbettstrahlmühle St1+ Sichtung wurde diese Mühle bei den Mahlserien 2 und 3 nicht eingesetzt.

Eingrenzung der Produktanzahl

REM-Aufnahmen

Bei der Bearbeitung des Vorgängerprojekts wurde erkannt, dass native Maisstärken hinsichtlich ihrer Oberflächengeometrie durch eine Mahlbehandlung nur marginal beeinflusst werden [12]. Im Rahmen der Mahlung der Serie 1 sollte diese Aussage für kationische Maisstärken überprüft werden.

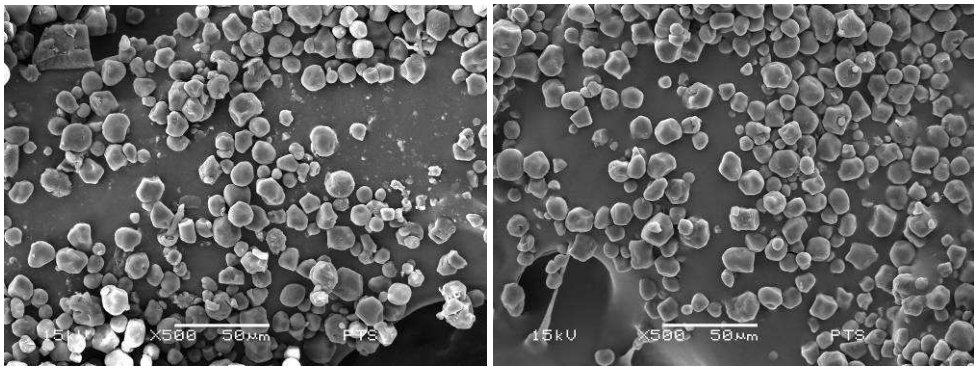


Abb. 20*: Kationische Maisstärke (MS-c03), gemahlen auf Prallmühle P1 (links)*
Abb. 21*: Kationische Maisstärke (MS-c05), gemahlen auf Prallmühle P1 (rechts)*

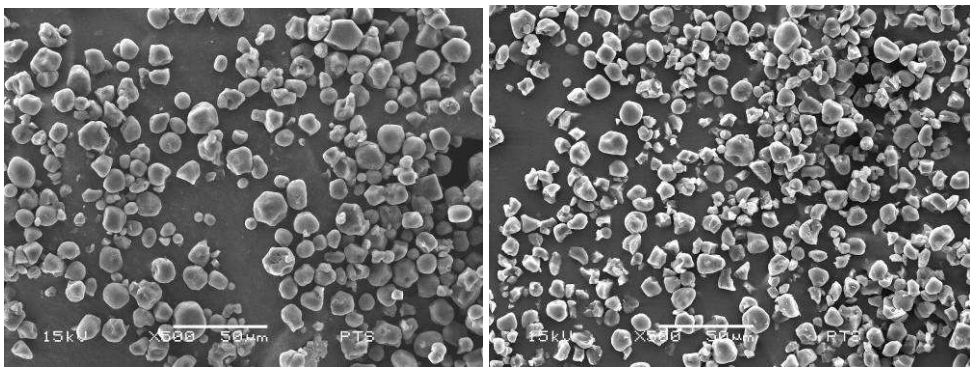


Abb. 22*: Kationische Maisstärke (MS-c03), gemahlen auf Strahlmühle St1 mit niedriger Sichterdrehzahl (links)*
Abb. 23*: Kationische Maisstärke (MS-c03), gemahlen auf Strahlmühle St1 mit hoher Sichterdrehzahl (rechts)*

Die Auswertung von REM-Aufnahmen ergab, dass die gleichen Aussagen wie nach einer Mahlung nativer Maisstärken auch auf kationische Produkte dieser Stärkesorte übertragen werden können. Die Partikel der ungemahlenen Maisstärken sind auch nach einer Kationisierung wesentlich kleiner als die von Kartoffelstärken und werden durch eine Mahlung auf einer Prallmühle nur unwesentlich in ihrer Kornform verändert (siehe ***Abb. 20*** und ***Abb. 21***). Damit wurde das Ziel, eine kantige Oberflächenstruktur durch die Mahlung zu erzeugen, nicht erreicht. Lediglich die Mahlung auf einer Fließbettstrahlmühle mit anschließender Sichtung bei hoher Drehzahl und damit hohem Energieeintrag zeigte einen Mahlerfolg (siehe ***Abb. 22*** und ***Abb. 23***).

Die kationischen Maisstärken wurden deshalb in die weiteren Untersuchungen nicht mit einbezogen.

Ergebnisse der Mahlungen der Serien 2 und 3

Prallmühle P2

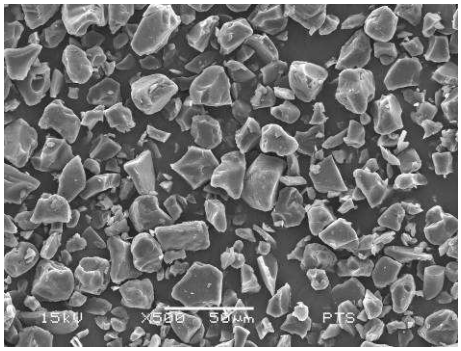
An ausgewählten Beispielen sollen nachfolgend die Mahlergebnisse der Serien 2 und 3 mit reduzierter Mühlenanzahl dargestellt werden.

Aus ***Abb. 24*** ist zu entnehmen, dass im Fall der Mahlung von vorverkleisterter vernetzter Maisstärke MS-kv mittels Prallmühle P2 eine deutliche Teilchengrößenverringerung eingetreten ist. Die schon im ungemahlenen Zustand bestehende Kantigkeit ist dabei erhalten geblieben.

Die Mahlbehandlung der kationischen Weizenmehle WM-c03 und WM-c05 hat bewirkt, dass die im Ausgangszustand in aggregierter Form vorliegenden Teilchen weitgehend vereinzelt wurden. Eine Veränderung der Kornform ist jedoch kaum festzustellen.

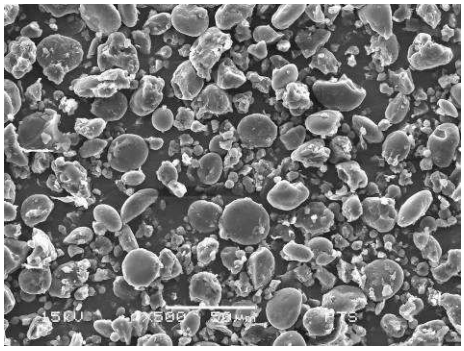
Bei der Weizenstärke WS-n ist aus den REM-Aufnahmen kein Mahleinfluss erkennbar.

Mahlung nicht möglich, da erhebliche Stromspitzen

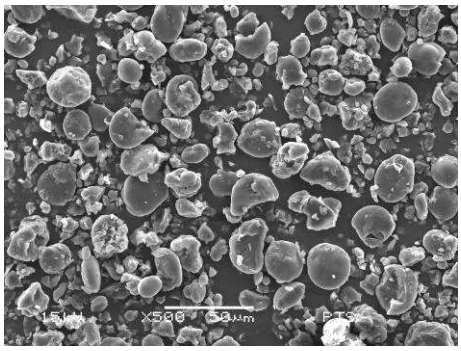


MS-v_P2
Maisstärke, leicht vernetzt

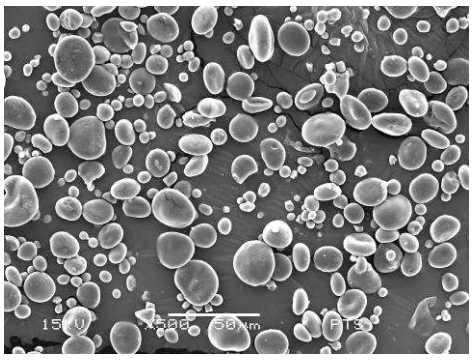
MS-kv_P2-H-n
Maisstärke, vorverkleistert, vernetzt



WM-c03_P2-H-n
Weizenmehl, kationisch (DS = 0,03)



WM-c05_P2-H-n
Weizenmehl, kationisch (DS = 0,05)



WS-n_P2-H-n
Weizenstärke, nativ

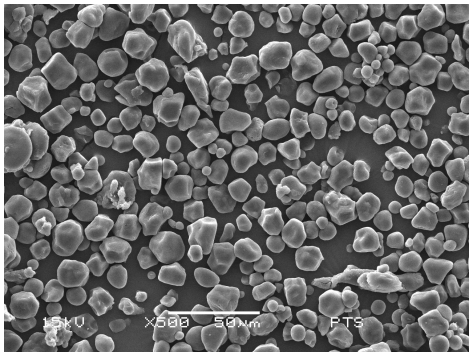
***Abb. 24**: REM-Aufnahmen von mittels Prallmühle P2 gemahlenen Stärkeprodukten (Beispiel)*

Rührwerkskugelmühle R2

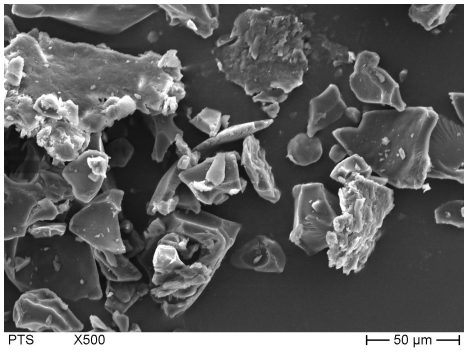
Abb. 25 zeigt REM-Aufnahmen der mit der Rührwerkskugelmühle R2 behandelten Stärkeproben. Der Einfluss der Mahlung auf eine Veränderung der Kornform und Korngröße ist äußerst marginal. Selbst die relativ großen Teilchen der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke MS-kv haben keine sichtbare Veränderung erfahren.

Die kationischen Weizenmehle WM-c03 und WM-c05 sind teilweise desaggregiert worden, wobei der Effekt nicht so groß ist wie bei der Behandlung in der Prallmühle.

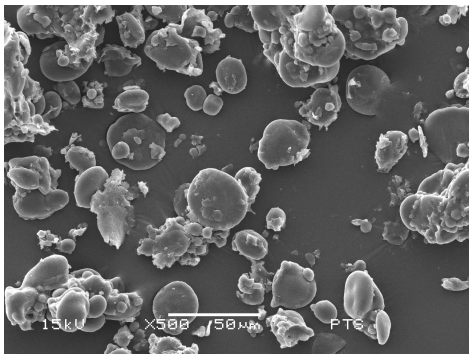
Ein Einfluss der Mahlung auf die Korngröße und die Kornform der nativen Weizenstärke WS-n ist auch beim Einsatz der Mühle R2 nicht erkennbar.



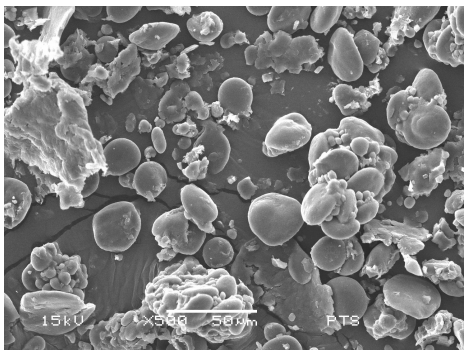
MS-v_R2-N
Maisstärke, leicht vernetzt



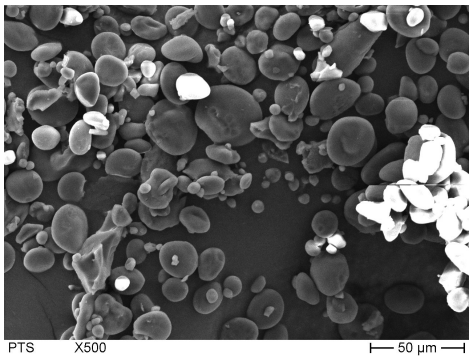
MS-kv_R2-N
Maisstärke, vorverkleistert, vernetzt



WM-c03_R2-N
Weizenmehl, kationisch (DS = 0,03)



WM-c05_R2-N
Weizenmehl, kationisch (DS = 0,05)



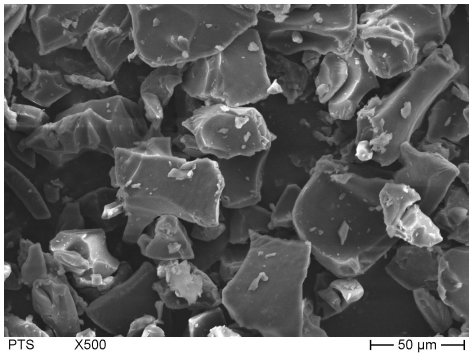
WS-n_R2-N
Weizenstärke, nativ

***Abb. 25**: REM-Aufnahmen der mittels Kugelmühle R2 gemahlenen Stärkeprodukte*

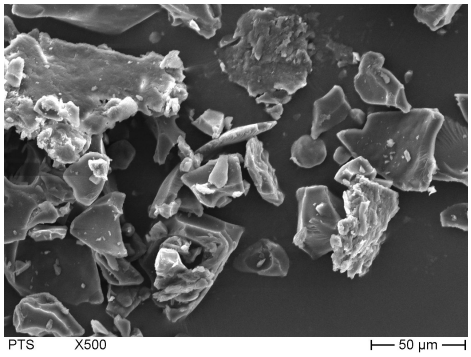
Einfluss der Mahlkörperleistung der Mühle R2

In ***Abb. 26*** sind beispielhaft REM-Aufnahmen der modifizierten Maisstärke MS-kv sowie des derivatisierten Weizenmehls WM-c03 zu sehen, die von Proben stammen, die mit unterschiedlicher Leistung der Rührwerkskugelmühle R2 behandelt wurden. Eine dadurch bedingte Veränderung der Oberflächengeometrie des Weizenmehls konnte nicht festgestellt werden. Bezüglich der modifizierten Maisstärke ist ein größerer Einfluss auf die Korngrößenveränderung bei niedrigerer Mahlkörperleistung erkennbar.

Maisstärke, vorverkleistert, vernetzt

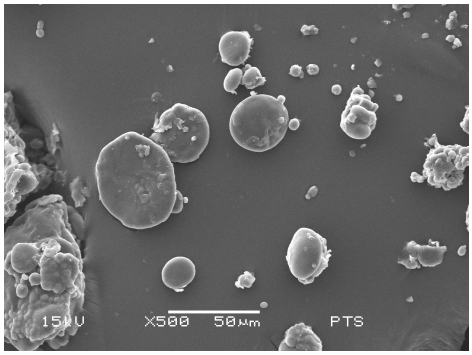


MS-kv_R2-H
P (Mahlkörper) = 15 kW

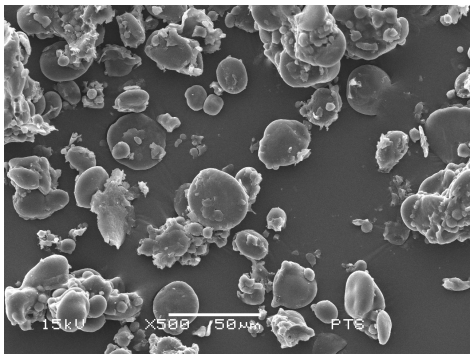


MS-kv_R2-N
P (Mahlkörper) = 11 kW

Weizenmehl, kationisch (DS = 0,03)



WM-c03_R2-H
P (Mahlkörper) = 15 kW



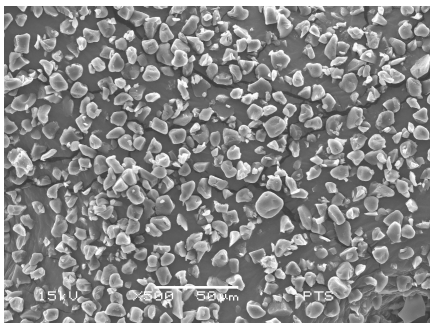
WM-c03_R2-N
P (Mahlkörper) = 11 kW

***Abb. 26**: Einfluss der Mahlkörperleistung der Mühle R2*

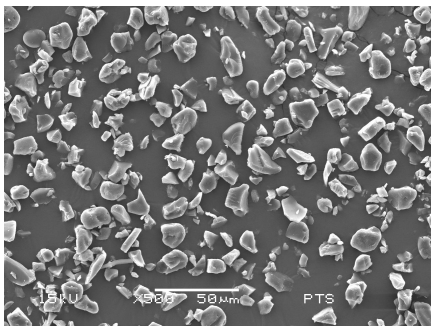
Einfluss der Sichterraddrehzahl der Mühle P2

In ***Abb. 27*** wird ebenfalls beispielhaft an den Proben MS-kv und WM-c03 der Einfluss der Sichterraddrehzahl auf das Mahlergebnis gezeigt. Mit der Erhöhung der Drehzahl werden die kleineren und spezifisch leichteren Teilchen aus der Mahlmaschine ausgetragen. Es tritt also eine Klassierung ein. Somit nimmt die Sichterradgeschwindigkeit mittelbaren Einfluss auf das Mahlergebnis, indem bei hohen Drehzahlen die für einen Austrag zu großen Teilchen wieder in den Mahlraum der Maschine zurückgeführt und erneut beaufschlagt werden.

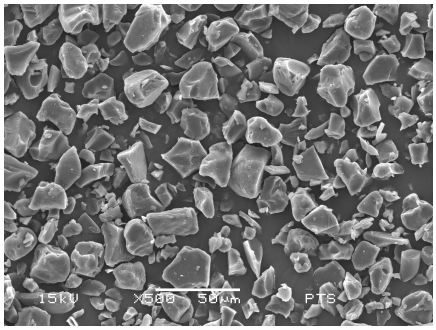
Maisstärke, vorverkleistert, vernetzt



MS-kv_P2-H-h
n (Sichterrad) = 7.000 min^{-1}

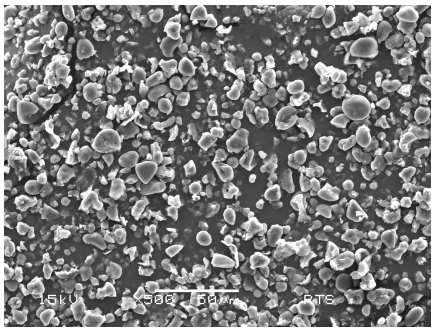


MS-kv_P2-H-m
n (Sichterrad) = 5.000 min^{-1}

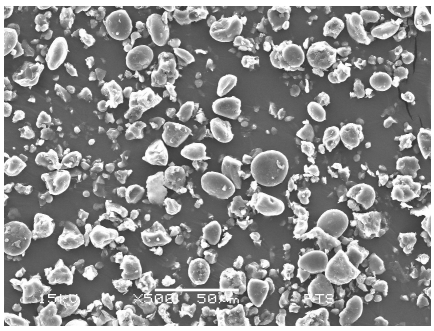


MS-kv_P2-H-n
n (Sichterrad) = 3.500 min^{-1}

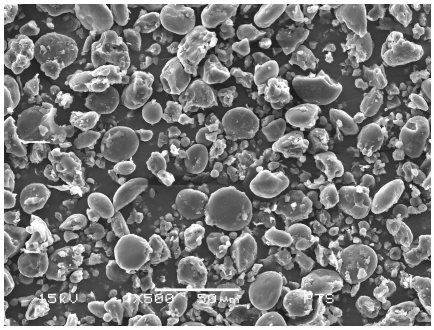
Weizenmehl, kationisch (DS = 0,03)



WM-c03_P2-H-h
n (Sichterrad = 7.000 min^{-1}



WM-c03_P2-H-m
n (Sichterrad = 5.000 min^{-1}



WM-c03_P2-H-n
n (Sichterrad = 3.500 min^{-1}

***Abb. 27**: Einfluss der Sichterraddrehzahl der Mühle P2*

Fazit der physikalischen Behandlung

- ➔ Durch die mechanische Behandlung der bereits modifizierten Stärkeprodukte wird deren Partikelgröße in Abhängigkeit vom verwendeten Stärketyp und dem angewandten Mahlverfahren mehr oder weniger stark beeinflusst.
- ➔ Die kationischen bzw. leicht vernetzten Maisstärken MS-c03, MS-c05 bzw. MS-v sowie native Weizenstärke WS-n und kationische Weizenmehle WM-c03 und WM-c05 bzw. WMwx-c05 werden in ihrer Korngeometrie durch eine Mahlung nur relativ wenig verändert. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Partikelgröße der Ausgangsmaterialien von denen der Kartoffelstärken KS-c03 und KS-c05 sowie der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke MS-kv erheblich abweichen.
- ➔ Bezüglich des Mahlverfahrens ist der größere Einfluss auf die Veränderung der Korngeometrie durch eine Prallmahlung (Mühle P2) gegenüber einer Kugelmahlung (Mühle R2) gegeben.

(siehe hierzu auch das Kapitel 1.2, Seite 34)

1.2 Analytik der Stärkeprodukte

Die nachstehenden Ausführungen zur Analytik der Stärken/Mehle im ungemahlenen und gemahlenen Zustand beziehen sich beispielhaft auf die Ergebnisse der in den Serien 1 bis 3 behandelten Produkte.

1.2.1 Kristallinität

Aufgabe

Der Einfluss der Mahlung auf die Kristallinität der Stärkeproben wurde an ausgewählten kationischen Kartoffelstärkemustern untersucht. Es ist zu erwarten, dass durch die mechanische Beanspruchung ein Abbau der kristallinen Struktur erfolgt. Die übermolekulare Struktur (Kristallinitätsgrad xc, Kristallitgröße D(hkl)) wurde mittels Röntgenweitwinkelbeugung charakterisiert.

Experimentelles

Probenpräparation:

Die Stärkeproben wurden vor der Röntgenuntersuchung auf einen konstanten Feuchtigkeitsgehalt von 66 % konditioniert. Dazu wurden die Proben im evakuierten Exsikkator mindestens 24 h über einer gesättigten Natriumnitritlösung gelagert.

Röntgenweitwinkeluntersuchungen (WAXS):

Die konditionierten Stärkeproben wurden zwischen zwei PET-Folien in einem 2 mm dicken Standard-Probenträger mit Silikon luftdicht abgeschlossen. Die Röntgenmessungen wurden mit einem D5000 Zweikreis-Diffraktometer der Fa. Bruker-AXS in symmetrischer Transmission unter Verwendung monochromatischer (Ge(111)-Monochromator) Cu-Kα-Strahlung durchgeführt.

Die Aufnahmen erfolgten bei 30 mA und 40 kV in dem 2θ-Winkelbereich von 3°-29° (Schrittweite Δ2θ = 0.1°) und 29.5°-104° (Schrittweite Δ2θ = 0.5°), Messzeit/Δ2θ: 60 s. Der gesamte Winkelbereich wurde zur Verbesserung der Statistik dreimal vermessen. Die Röntgenstreukurven der untersuchten Proben wurden bezüglich parasitärer Streuung, Absorption, Polarisation und Comptonstreuung korrigiert und auf Elektroneneinheiten [e.u.] normiert.

Ergebnisse

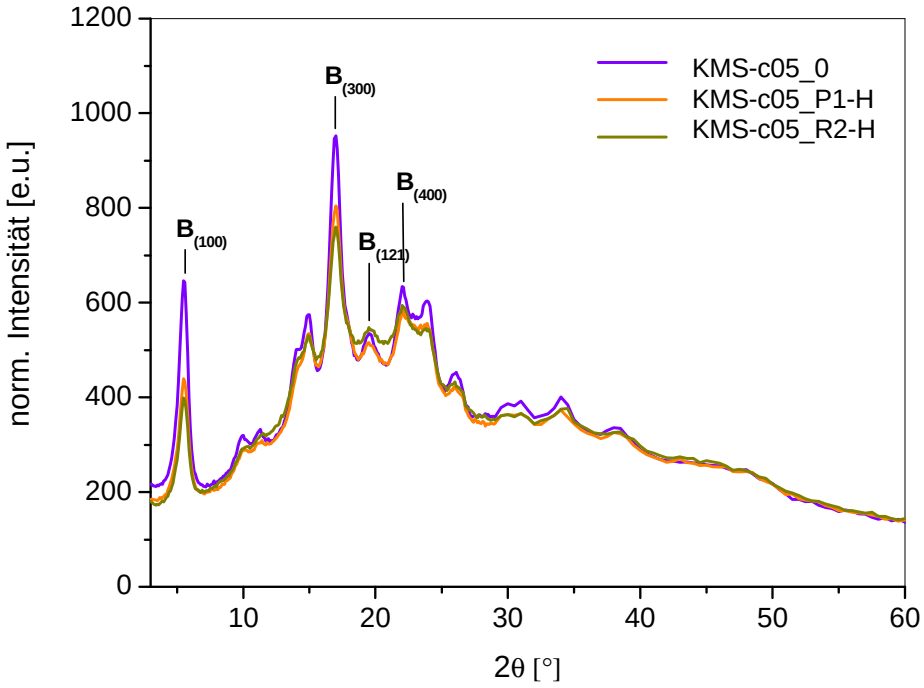


***Abb. 28**: Korrigierte Röntgenweitwinkelstreukurven für kationische Kartoffelstärke*

In ***Abb. 28*** sind als Beispiel die korrigierten Streukurven (ohne Abzug des amorphen Untergrundes) von einer ungemahlenen kationischen Kartoffelstärke (KMS-c05_0), sowie dieser Probe nach Mahlung mit der Prallmühle (KMS-c05_P1-H) bzw. der Rührwerkskugelmühle (KMS-c05_R2-H) dargestellt. Daneben ist die Indizierung der Hauptreflexe der Stärkemodifikation B(hkl) angegeben. Es wird deutlich, dass die Reflexe für die kristallinen Strukturen bei der ungemahlenen Probe deutlicher ausgeprägt sind, als bei den beiden Proben nach der Mahlung.

Bestimmung des Kristallinitäts-grades

Alle Stärkeproben bestehen vorwiegend aus der Stärkemodifikation B (hexagonal), die charakteristisch für den eingesetzten Rohstoff Kartoffelstärke ist. Dennoch gibt es Unterschiede zu dem Streudiagramm einer reinen nativen B-Stärke. Der Reflex (300) konnte nur schlecht oder gar nicht ausgewertet werden, da kein klares Reflexprofil vorhanden war und die Struktur in diesem Bereich gestört erscheint.

Mit Hilfe der IAP-eigenen Software WAXS 7, die auf der Methode von Ruland-Vonk [20] basiert, wurde aus den Streukurven der Kristallinitätsgrad xc, die Kristallitgrößen D(hkl) sowie ein Unordnungsparameter k ermittelt, der ein Maß für die Gitterstörungen in den Kristalliten ist (***Tab. 5***)

Durch Anwendung von Prall- und Rührwerkskugelmühle auf die kationischen Kartoffelstärken KMS-c03 und KMS-c05 ist ein abnehmender Kristallinitätsgrad zu beobachten. Dabei scheint der Einfluss der Prallmühle P1 geringer zu sein, als der von der Rührwerkskugelmühle R2. Die Proben KMS-c03_R2/P1-H/H und KMS-c03_R1-N besitzen beide nur einen geringen kristallinen Anteil < 10 %, die quantitative Auswertung stößt hier an ihre Grenzen, da kein linearer Fit mehr zur Ermittlung der Kristallinität möglich ist. Der Einsatz der Strahlmühle führte bei den Proben KMS-c03_St1_M-n und KMS-c03_St1_M-m trotz des sehr großen Energieeintrages nur zu einer relativ geringen Abnahme des Kristallinitätsgrades. Die Probe KMS-c03_St1_M-m, die mit einem höheren Düsendruck der Strahlmühle beaufschlagt wurde, zeigte eine etwas stärkere Abnahme der Kristallinität.

Tab. 5 *Bestimmung von Kristallinitätsgrad und Kristallitgrößen*

Codierung	DS	x_c [%]	K [10^{-2} nm^2]	$D_{(hkl)}$ [nm]		
				$D_{(100)}$	$D_{(300)}$	$D_{(400)}$
KMS-c03	**0**	**22**	**4.8**	**9.9**	**8.6**	**9.5**
KMS-c03_P1-H	0,03	18	3.5	9.3	8.1	7.9
KMS-c03_R2-H	0,03	12	3.5	8.6	7.6	-
KMS-c03_R2/P1-H/H	0,03	9*	3.7	8.4	7.3	-
KMS-c03_R1-N	0,03	9*	2.4	8.6	6.8	-
KMS-c03_St1-N-h	0,03	21	3.1	9.4	8.3	8.5
KMS-c03_St1-M-m	0,03	18	4.6	9.6	8.0	8.5
KMS-c05_0	**0**	**23**	**5.6**	**10.3**	**8.7**	**9.2**
KMS-c05_P1-H	0,05	19	4.6	9.4	7.7	8.8
KMS-c05_R2-H	0,05	14	4.1	9.6	7.9	8.0

* kein linearer Fit, ungefährer Wert

Kristallitgrößen-bestimmung

Die Kristallitgrößen wurden aus den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe der in ***Abb. 28*** gekennzeichneten Hauptreflexe ermittelt. Nach einer Peakseparation der korrigierten Diffraktometerkurven wurde mit Hilfe der Scherrer-Gleichung die mittleren Kristallitgrößen $D_{(hkl)}$ ermittelt (***Tab. 5***). Die Stärke B-Proben weisen Kristallitgrößen im Bereich von ca. 7 – 10 nm auf. Ähnlich wie beim Kristallinitätsgrad wurde auch eine Abnahme der Kristallitgrößen $D_{(100)}$ durch den Einsatz von Prall- und Rührwerkskugelmühle gefunden. Die Kristallitgröße $D_{(100)}$ der B-Modifikation ist am verlässlichsten, da es kaum Koinzidenzen mit anderen Reflexen gibt. Dennoch ist auch bei den anderen ermittelten Kristallitgrößen $D_{(300)}$ und $D_{(400)}$ eine Abnahme zu beobachten. Beim Einsatz der Strahlmühle wurden nur geringe Unterschiede im Vergleich zur Ausgangsstärke gefunden.

Fazit

➔ Die Stärkeproben bestanden vorwiegend aus der Stärkemodifikation B (hexagonal). Dies ist für Kartoffelstärke charakteristisch.

➔ Durch die Anwendung von einer Prallmühle und einer Rührwerkskugelmühle auf die Ausgangsstärken waren ein abnehmender Kristallinitätsgrad sowie abnehmende Kristallitgrößen zu beobachten. Die Intensität der Beeinflussung der Stärkekornstruktur im Sinne einer abnehmenden Kristallinität und abnehmenden Kristallitgröße nahm dabei in der Reihenfolge Prallmühle P1, Rührwerkskugelmühle R2 und Kombination beider Mühlen zu. Die Vermahlung mit der Strahlmühle hatte einen geringeren Einfluss auf den Kristallinitätsgrad und die Kristallitgröße, obwohl hier die höchsten Energieeinträge berechnet wurden.

1.2.2 Molmassenverteilung

Aufgabe

Es sollte der Einfluss unterschiedlicher Mahlbedingungen auf die molekulare Zusammensetzung der Stärkepolysaccharide untersucht werden.

Experimentelles

Die Stärkederivate wurden durch Druckkochung in Wasser in einem Miniautoklav in Lösung gebracht. Die heißen Lösungen wurden mit Dimethylsulfoxid verdünnt, filtriert und die Molmassenverteilung wurde über GPC-MALLS bestimmt.

Ergebnisse

Die mittleren Molmassen und Wiederfindungsraten der untersuchten Proben aus der GPC wurden in ***Tab. 16*** (im ANHANG A3) zusammengefasst. Im nachfolgenden werden die verallgemeinerten Aussagen für die untersuchten Produktgruppen zusammengefasst.

Kationische Kartoffelstärken
(KS-c03, KS-c05)

- Bei der Mahlung erfolgte ein mehr oder weniger stark ausgeprägter molekularer Abbau der untersuchten kationischen Kartoffelstärken.
- Zwischen dem Energieeintrag durch die Mahlung und dem molekularem Abbaugrad konnte keine Korrelation gefunden werden. Die mit der Strahlmühle mit einem sehr hohen Energieeintrag beaufschlagten Proben (Serie 1) waren nicht stärker abgebaut, als die Proben aus der Rührwerkskugelmühle oder aus der Prallmühle.
- Der Antrieb der Rührwerkskugelmühle -N (11kW) oder -H (15 kW) hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Molmassenverteilungen oder die Löslichkeit der Proben.
- Die Anwendung der Rührwerkskugelmühle führte zu einem geringeren molekularen Abbau als die Anwendung der Prallmühle.
- Der DS-Wert hatte keinen Einfluss auf die nach der Mahlung erzeugte Molmassenverteilung unabhängig davon, welche Mahltechnik eingesetzt wurde.

- Nach Mahlung waren die Wiederfindungsraten aus der GPC bei allen Mühlen deutlich höher. Es scheint so, dass die energieintensive Strahlmahlung (Serien _St1) zu einem geringeren molekularen Abbau führte, als die Mahlung mit der Rührwerkskugelmühle oder Prallmühle (Serien R2 und P1). Bei ähnlichen Wiederfindungsraten waren die Molmassen nach der Strahlmühle noch größer als nach Mahlung mit der Rührwerkskugelmühle oder Prallmühle.
- Die stark vorgetrockneten Proben (TS) zeigten nach der Mahlung tendenziell etwas größere Molmassen als die nicht vorgetrockneten Proben. Aus früheren Untersuchungen von Stärken ist bekannt, dass eine scharfe Trocknung zu einer verminderten Quellung, zu einer geringeren Löslichkeit und auch zu scheinbar größeren Molmassen führt.
- Ein deutlicher molekularer Abbau der kationischen Kartoffelstärkederivate wurde lediglich in einer Grobfraktion nach Siebung der gemahlenen Stärke gefunden (KMS-c0x_R2-H und –N-sg). Es könnte vermutet werden, dass eine thermische Belastung während der Mahlung hierfür die Ursache ist.

Kationisierte Weizenmehle (WM-c03, WM-c05)

- Das kationisierte Weizenmehl ließ sich im Autoklaven sehr gut aufschließen. Der Kationisierungsgrad von zwischen 0,03 und 0,05 hatte keinen Einfluss auf die molekulare Zusammensetzung der Stärkepolysaccharide.
- Bei der chromatographischen Untersuchung der kationischen Weizenmehle wurde nur der Stärkeanteil erfasst. Dadurch waren die Wiederfindungsraten im Vergleich zu kationischen Weizenstärken (ca. 90 %) mit 60 bis 80% deutlich kleiner.
- Bei den nicht vermahlenen kationischen Weizenmehlen WM-c03_0 und WM-c05_0 lagen die Wiederfindungsraten bei 63 bis 64 %. Bei WM-c03 stiegen die Wiederfindungsraten mit zunehmender Mahlintensität an und gleichzeitig stiegen die Molmassen an. Das bedeutet, dass bei dem sehr kleinen Kationisierungsgrad die Löslichkeit der Stärkefraktion durch die Vermahlung etwas verbessert wurde.
- Bei WM-c05 waren die Wiederfindungsrate und die Molmasse nach Mahlung mit der Rührwerkskugelmühle vergleichbar mit dem unvermahlenen Produkt. Die Vermahlung von WM-c05 mit der Prallmühle zeigte im Unterschied zu den anderen vermahlenen Weizenmehlen bereits einen klaren molekularen Abbau der Stärkekomponente, welcher mit einer deutlichen Zunahme der Wiederfindungsrate verbunden war. Die Molmassenverteilungen der Stärkepolysaccharide wurden in ***Abb. 29*** dargestellt.
- Die starke Verringerung der Partikelgrößen bei der Vermahlung der kationischen Weizenmehle war bei niedrigem DS nicht mit einem molekularen Abbau verbunden, während bei dem hohen DS-Wert schon ein deutlicher molekularer Abbau sichtbar wurde.

- Wie bereits bei der Untersuchung der kationischen Kartoffelstärken festgestellt wurde, erfolgte auch bei der Mahlung kationischer Weizenmehle ein mehr oder wenig stark ausgeprägter molekularer Abbau der Stärke. Am stärksten war der Abbau bei dem kationischen Weizenmehl mit DS 0,05 in der Prallmühle P2.
- Alle anderen Proben zeigten nur einen graduellen Einfluss der Mahlung. Die Vernetzung der verkleisterten Maisstärke spiegelte sich in den molekularen Daten deutlicher wider, als die Vernetzung der nativen Maisstärke.

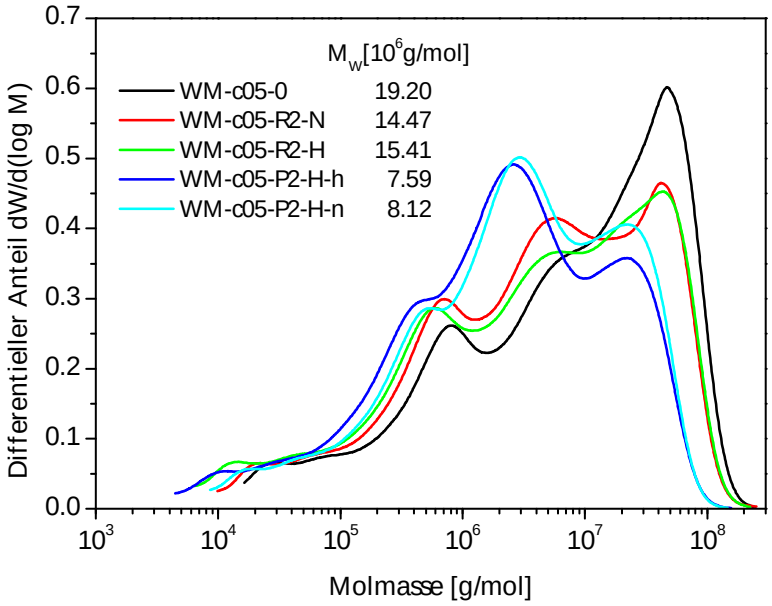


***Abb. 29**: Molmassenverteilungen der Stärkepolysaccharide aus kationischem Weizenmehl nach Vermahlung*

Maisstärke, vorverkleistert und vernetzt

(MS-kv)

- Durch die Vernetzung der verkleisterten Maisstärke wurde der molekular dispers lösliche Anteil verringert. Die verkleisterte und vernetzte Maisstärke hatte daher nur eine Wiederfindungsrate von 47 %. Im Vergleich dazu liegt die Wiederfindungsrate von nativer unvernetzter Maisstärke bei etwa 90%.
- Die Mahlung mit Rührwerkskugelmühle oder Prallmühle führte zu einer geringen Zunahme des molekular dispers gelösten Anteils und damit der Wiederfindungsrate. Die Molmasse dieses Anteils veränderte sich jedoch nicht signifikant. Die Mahlung mit der Rührwerkskugelmühle erhöhte die Molmasse stärker als die mit der Prallmühle, eine stärkere Kompaktierung wurde aus den GPC-Kalibrationskurven sichtbar.
- Die mittleren Molmassen des gelösten Anteils zeigten, dass es sich um hochmolekulare Stärke handelte. Ein signifikanter Einfluss der Mahlbedingungen auf die Molmasse wurde nicht festgestellt. Auch war die deutliche Verringerung der Partikelgröße nicht mit einem molekularen Abbau des molekular dispers gelösten Anteils verbunden.

Maisstärke vernetzt
(MS-v)

- Die leicht vernetzte Maisstärke hatte im Originalzustand eine Wiederfindungsrate von 86 %. Dies entspricht in etwa dem molekular dispersen Anteil auch bei unvernetzten Maisstärken. Es liegt somit eine sehr schwach vernetzte Stärke vor.
- Die mittlere Molmasse unterscheidet sich nicht von unvernetzter Maisstärke. Die Mahlung mit der Rührwerkskugelmühle R2 veränderte die molekularen Eigenschaften der vernetzten Maisstärke nicht signifikant.

Weizenstärke nativ
(WS-n)

- Bei nativer Weizenstärke wurde mit der Prallmühle eine graduelle Erhöhung der Wiederfindungsrate erzielt, während die Molmassen nahezu unverändert blieben. Mit der Rührwerkskugelmühle blieb die Wiederfindung konstant, während ein gradueller molekularer Abbau beobachtet wurde.

Fazit

➔ Unabhängig von den angewandten Mahlbedingungen wurde bei allen untersuchten Stärken, Stärkederivaten oder Mehlen lediglich ein moderater molekularer Abbau der Stärken erzeugt. Das bedeutet, dass die Mahlung nicht zu einer Verringerung der Bindekraft der Stärken führte. Ausnahmen bildeten hierbei das mit der Prallmühle behandelte kationische Weizenmehl WM-c05 und die Grobsiebfraktionen der kationischen Kartoffelstärken aus der Rührwerkskugelmühle. Diese Proben zeigten einen deutlichen molekularen Abbau.

➔ Es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen dem Energieeintrag durch die Mahlung und dem molekularen Abbau der Stärkepolysaccharide abgeleitet werden.

1.2.3 Löslichkeit

Aufgabe

Die gemahlenen Stärken werden bei der Papierherstellung als Slurry der Faserstoffsuspension zugesetzt. Für die Wirksamkeit könnten daher das Quellvermögen und die Löslichkeit von Bedeutung sein. Diese Parameter wurden unter praxisnahen Bedingungen bewertet.

Experimentelles

Für die Untersuchung der Löslichkeit wurde das Stärkepulver mit einer Konzentration von 1% in Reinstwasser in einem Rundkolben suspendiert und bei 35℃ für 60 Minuten mit einem mechanischen Flügelrührer bei 205 U/min gerührt. Die so erzeugte Suspension/Lösung wurde in einen Zentrifugenbecher überführt und 60 Minuten mit 15.000 U/min bei 15℃ zentrifugiert. Nach der Zentrifugation wurde vom klaren Überstand die Trockensubstanz gravimetrisch bestimmt sowie der molekular disperse gelöste Anteil und dessen Molmasse über GPC-MALLS ermittelt.

Das Quellvermögen der gemahlenen Stärkederivate wurde visuell beurteilt. Dazu wurden die Stärkederivate als 1%ige Suspension in Reinstwasser hergestellt und das Volumen des Sediments wurde nach 24h Standzeit bei Raumtemperatur ermittelt.

Ergebnisse

Die gemessenen Löslichkeiten wurden in ***Tab. 17*** (ANHANG A2) zusammengefasst.

Löslichkeit

Erwartungsgemäß waren die Löslichkeiten bei allen untersuchten gemahlenen Stärken mit Werten kleiner als 20% sehr niedrig. Lediglich bei Siebfraktionen mit der Bezeichnung -sg (Grobanteil) wurden Löslichkeiten zwischen 70 und 80% gefunden. Die ist durch den starken molekularen Abbau der Stärkepolysaccharide in dieser Fraktion bedingt.

Zwischen der Prallmühle und der Rührwerkskugelmühle wurde kein signifikanter Unterschied bei der Löslichkeit oder dem Quellvermögen der gemahlenen Muster ermittelt.

Die höchsten Löslichkeiten nach Prallmahlung wurden unter den Bedingungen _H-h, d.h. mit der Mahlscheibe 114,4 m/s und dem Sichterrad 31,1 m/s erzielt. Diese Feststellung gilt für alle die untersuchten Muster KS-c03_P2, KS-c05_P2 und WMwx-c05. Diese Mahlbedingungen hatten damit den stärksten Einfluss auf die Struktur der gemahlenen Produkte. In der Lösung wurden Moleküle mit Molmassen kleiner als $5 \cdot 10^6$ g·mol^{-1} und λ_{max}-Werten über 600 nm gefunden. Das bedeutet, dass überwiegend lineare Moleküle in Lösung gegangen waren.

Die Gesamtlöslichkeit der kationischen Weizenmehle war deutlich größer, als die Löslichkeit der übrigen Muster. Dies ist einerseits auf den Proteinanteil zurückzuführen, andererseits wurde auch die Löslichkeit der Stärkepolysaccharide durch die Kationisierung erhöht.

Bei den kationischen Weizenmehlen WMwx-c05 ist der Unterschied zwischen Gesamtlöslichkeit und molekular dispers gelöster Stärke besonders groß, da hier hauptsächlich das Protein in Lösung gegangen war.

Fazit

➔ Mit Ausnahme der kationischen Grobsiebfraktionen der mit der Rührwerkskugelmühle behandelten Kartoffelstärken war der über GPC bestimmte molekuar dispers gelöste Anteil an Stärkepolymeren bei allen Proben kleiner als 20 %. Die Molmassen des löslichen Anteils belegen, dass unter praxisnahen Bedingungen nur sehr kleine Moleküle in Lösung gegangen waren. Diese Ergebnisse bestätigen, dass bei der Mahlung nur ein geringer Einfluss auf die Stärkekornstruktur und die molekulare Zusammensetzung der Stärkepolysaccharide erfolgte.

1.2.4 Quellvermögen

Die Quellvolumina aller Proben in Wasser waren relativ gering (***Tab. 17***).

Mit zunehmendem DS-Wert der kationischen Kartoffelstärke nahm das Quellvolumen von etwa 2 auf 4 ml/g Stärke zu. Dies ist auf die stärkere Schädigung der Stärkekornstruktur mit zunehmendem DS Wert zurückzuführen. Ein Einfluss der Mahlbedingungen auf das Quellvolumen konnte innerhalb der verschiedenen untersuchten Proben nicht festgestellt werden.

Die kationischen Weizenmehle zeigten im Vergleich zu den kationischen Kartoffelstärken noch etwas geringere Quellvolumina.

Das höchste Quellvolumen hatte die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke. Hier wurde die Stärkekornstruktur vor der Vernetzung zerstört, wodurch ein höheres Quellvermögen erzeugt wurde.

Vernetzte Maisstärke und native Weizenstärke zeigten auch nach der Vermahlung praktisch kein Quellvermögen.

Fazit

➔ Durch die Vermahlung wurden die Stärkekörner in Bruchstücke zerlegt, wobei die innere Stärkekornstruktur nur graduell verändert wurde. Die kristalline Struktur blieb weitgehend erhalten und die hohen Molmassen der Stärke wurden nur graduell verringert. Daher hatten die gemahlenen Produkte ein sehr geringes Quellvermögen und eine relativ geringe Löslichkeit unter praxisnahen Bedingungen. Das höchste Quellvolumen zeigte die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke MS-kv.

1.2.5 Wasserbindevermögen

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Bestimmung des Wasserbindevermögens sind in ***Abb. 30*** bis ***Abb. 33*** grafisch dargestellt.

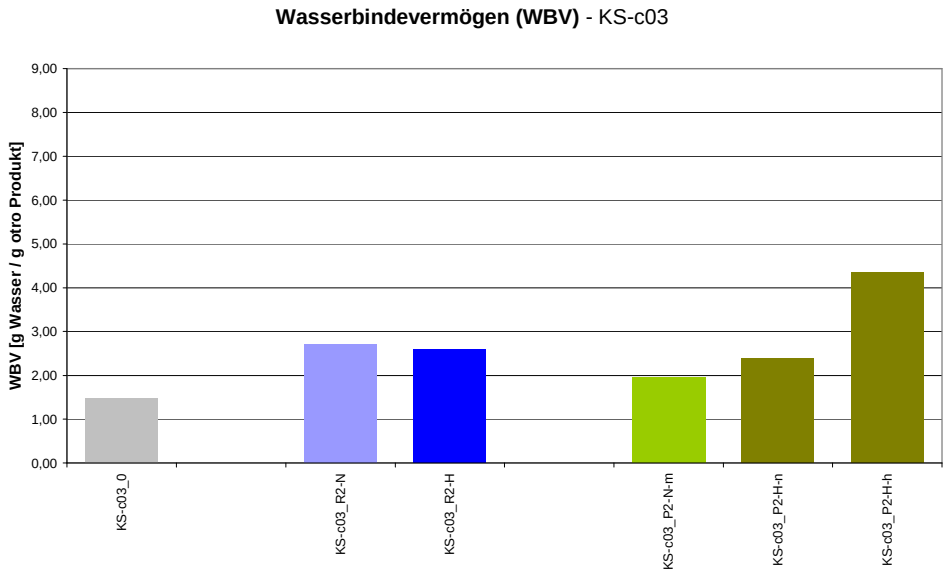


***Abb. 30**: Wasserbindevermögen von KS-c03, gemahlen auf Rührwerkskugelmühle R2 bzw. Prallmühle P2*

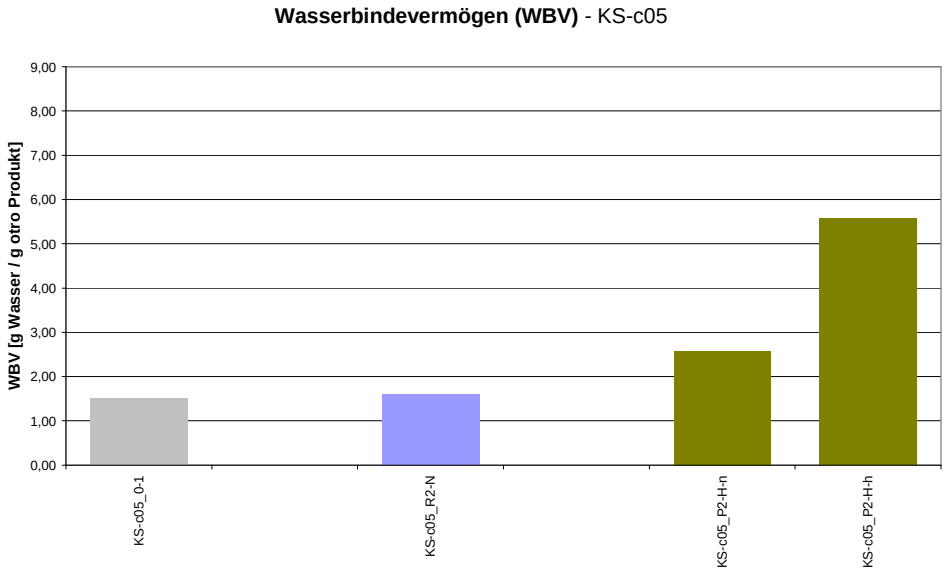


***Abb. 31**: Wasserbindevermögen von KS-c05, gemahlen auf Rührwerkskugelmühle R2 bzw. Prallmühle P2*

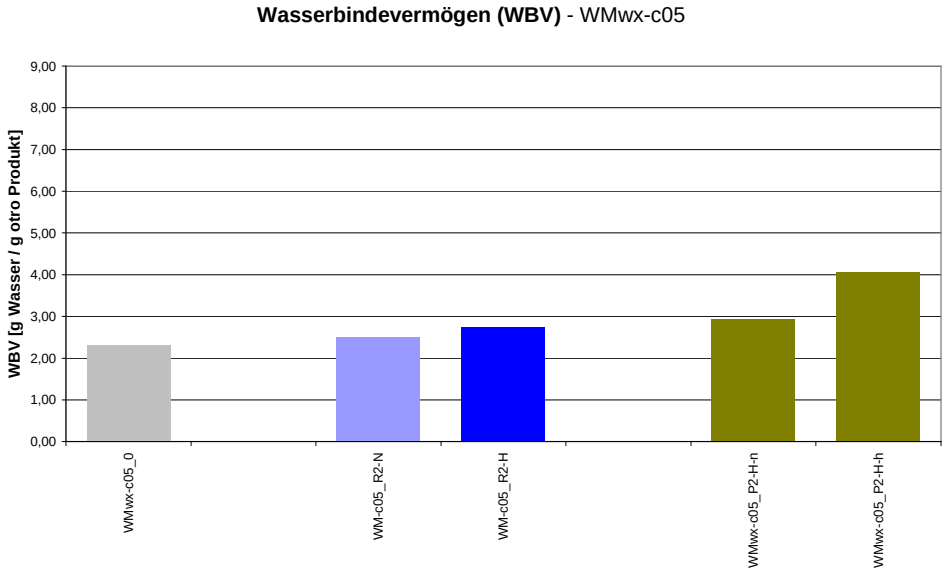


***Abb. 32**: Wasserbindevermögen von WMwx-c05, gemahlen auf Rührwerkskugelmühle R2 bzw. Prallmühle P2*

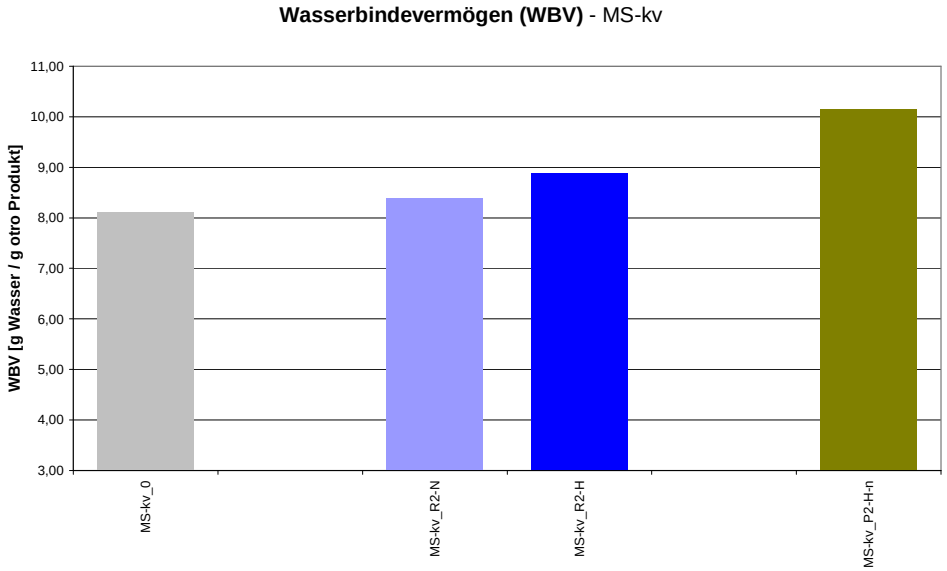


***Abb. 33**: Wasserbindevermögen von MS-kv, gemahlen auf Rührwerkskugelmühle R2 bzw. Prallmühle P2*

Aus den Abbildungen wird ersichtlich, dass eine direkte Abhängigkeit des Wasserbindevermögens von der Kornschädigung durch Mahlung besteht. Auf Grund der unterschiedlichen Vorbehandlung können sich die Ausgangswerte im ungemahlenen Zustand schon sehr voneinander unterscheiden. Dies wird beim Vergleich der kationischen Stärken/Mehle (***Abb. 30*** bis ***Abb. 32***) mit der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke (***Abb. 33***) besonders deutlich. Letztgenannte Stärke bindet durch ihre Kaltwasserquellung bereits sehr viel Wasser im ungemahlenen Zustand, was durch eine Mahlbehandlung jedoch noch gesteigert wird.

Durch die Behandlung in einer Prallmühle mit nachgeschalteter Sichtung werden die Stärkekörner einer wesentlich intensiveren Beanspruchung unterworfen als in einer Rührwerkskugelmühle, was darin zum Ausdruck kommt, dass höhere Wasserbindefähigkeiten realisiert werden, insbesondere bei hoher Sichtleistung.

Fazit

- ➔ Die Bestimmung des Wasserbindevermögens (WBV) gibt neben der Partikelgröße Hinweise auf eine Stärkekornschädigung.
- ➔ Eine Mahlbehandlung steigerte generell das Wasserbindevermögen der Stärkederivate. Mit der Prallmühlenbehandlung wurden dabei die höchsten WBV-Werte erreicht. Die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke MS-kv zeigte ein sehr hohes Wasserbindevermögen während die Änderung des WBV bei den Mais- und Weizenstärken nur graduell war.

1.2.6 Partikelgrößenverteilung

Ergebnisse

In ***Abb. 34*** und ***Abb. 35*** wird die Veränderung der mittleren Partikelgröße x_{50} durch die Mahlung der Stärken und Mehle dargestellt. Bezüglich der Bedeutung der codierten Angaben wird auf Kapitel 3.1 (Seite 11) verwiesen.

Die Produkte im ungemahlenen Zustand haben den Wert 1,0. Es wird deutlich, dass der Mahlerfolg der mittels Rührwerkskugelmühle R2 behandelten Mais- und Weizenstärken äußerst gering ist. Die Partikelgröße der beiden kationischen Weizenmehle hingegen wurde um etwa 40% verringert. Der höhere Energieeintrag bei der Mahlung (15 kW gegenüber 11 kW) bewirkt jedoch insgesamt nur eine marginale weitere Partikelgrößenverringerung. Der Anstieg der Partikelgröße beim nativen Weizenmehl nach der Mahlung hat seine Ursache in einer Agglomeratbildung.

Eine Mahlung in der Prallmühle P2 ist gegenüber einer Kugelmühlenbehandlung meist effektiver. Die Partikelgrößen x_{50} werden bei der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke (MS-kv) um etwa 60…80% und bei den Weizenmehlen (WM-c03 bzw. WM-c05) um etwa 70…90% verringert. Bei den Weizenmehlen bleibt allerdings offen, ob es sich hier wirklich um eine Stärkekornzerkleinerung handelt oder ob sich durch Mahlbehandlung die durch das Protein zusammengehaltenen Stärkekörner herausgelöst haben. Eine Mahlung von nativer Weizenstärke mittels Prallmühle ist weniger effektiv – sowohl im handelsüblichen als auch nachgetrockneten Zustand, bei dem es zu nicht nachvollziehbaren Agglomerationen gekommen sein muss.

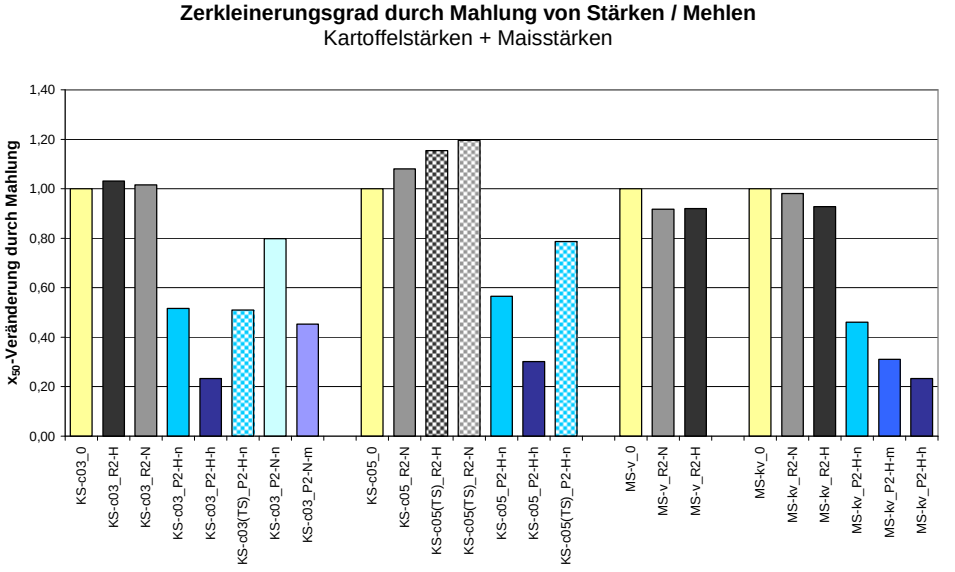


***Abb. 34**: x_{50}-Veränderung durch Mahlung in der Rührwerkskugelmühle R2 bzw. der Prallmühle P2 (Kartoffel- und Maisstärken)*

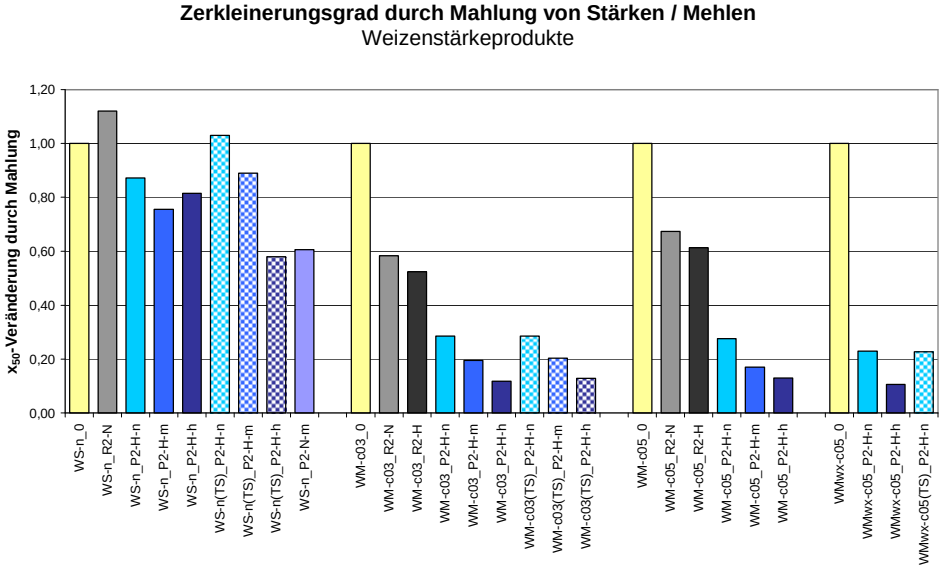


***Abb. 35**: x_{50}-Veränderung durch Mahlung in der Rührwerkskugelmühle R2 bzw. der Prallmühle P2 (Weizenstärkeprodukte)*

Fazit

- ➔ Der Mahlerfolg der mit einer Rührwerkskugelmühle (R2) behandelten Mais- und Weizenstärken ist äußerst gering. Bei den Weizenmehlen ist ein Einfluss erkennbar.
- ➔ Die Mahlung in einer Prallmühle mit einer 8-Schläger-Mahlbahn + nachgeschaltetem Sichter (P2) ist gegenüber einer Kugelmühlenbehandlung effektiver.

1.2.7 Verkleisterungsverhalten

Ausgangsprodukte

Aus ***Abb. 36*** sind die Viskositätsverläufe der Ausgangsprodukte ersichtlich.

Es wird deutlich, dass durch einen höheren Substitutionsgrad der kationischen Weizenmehle deren Peakviskosität ebenfalls ansteigt, während die Verkleisterungstemperatur geringer wird. Gegenüber der nativen Weizenstärke WS-n zeigen die Produkte WM-c03 und WM-c05 ein ausgeprägtes Nachdickungsverhalten und Breakdown. Die höchste Verkleisterungstemperatur der in die Untersuchungen einbezogenen Proben zeigt die native Weizenstärke WS-n.

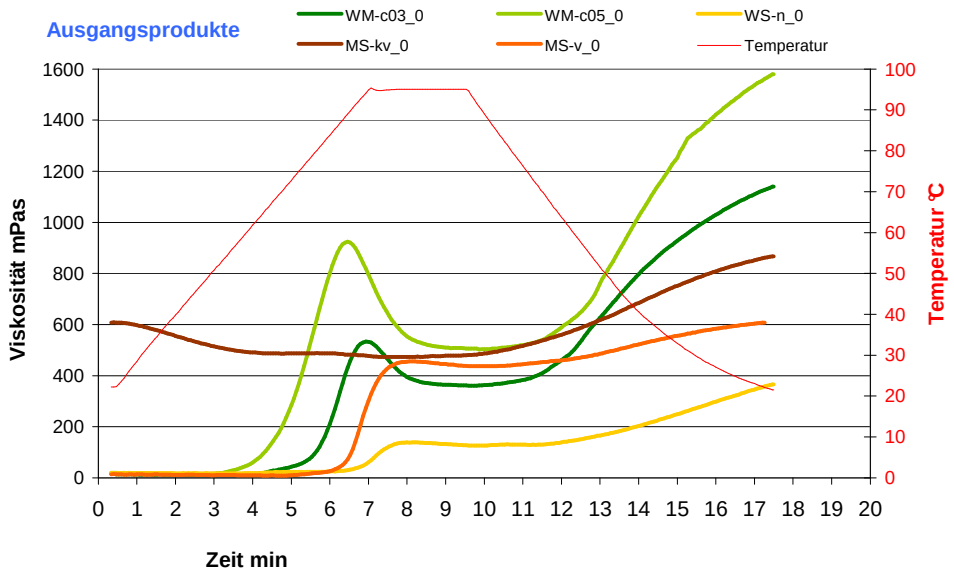


***Abb. 36**: Viskositätsverläufe der Ausgangsprodukte*

Gemahlene kationische Weizenmehle

Einfluss des Kationisierungsgrades gemahlener Weizenmehle auf das Verkleisterungsverhalten

Am Beispiel der Weizenmehle WM-c03 und WM-c05 wird der Einfluss des Kationisierungsgrades auf das Verkleisterungsverhalten nach einer Mahlung verdeutlicht.

Sowohl bei Behandlung mit der Mühle R2 (***Abb. 37***) als auch mit der Mühle P2 wurde erkennbar, dass durch die Mahlung eine Reduzierung der Peakviskosität sowie des Viskositätsverlaufs insgesamt bewirkt wird. Die Peakviskosität des höher substituierten Weizenmehls WM-c05 wurde durch die Mahlung in beiden Mühlen stärker herabgesetzt als bei WM-c03. Durch die Mahlbehandlung erhöhten sich die Verkleisterungstemperaturen.

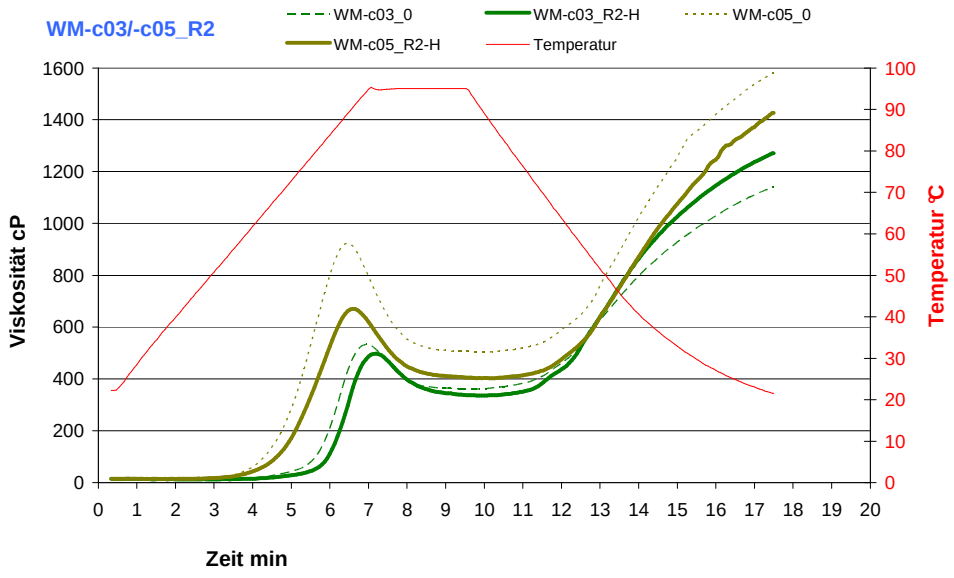


***Abb. 37**: Viskositätsverlauf der auf der Mühle R2 gemahlenen kationischen Weizenmehle*

Einfluss des Trockengehalts bei der Mahlung und einer Sichtung auf das Verkleisterungsverhalten

Die ***Abb. 38*** zeigt die Viskositätsentwicklung des in der Mühle P2 gemahlenen kationischen Weizenmehls WM-c03 bei unterschiedlichen Sichtungsgraden in handelsüblichem und vorgetrocknetem Zustand. Man erkennt, dass ein hoher Grad der Sichtung (-h) zur größten Reduzierung des Viskositätsmaximums führt. Eine Vortrocknung der Mehle dämpft diesen Vorgang etwas, wobei der größte Einfluss bei der stark gesichteten Variante zu verzeichnen ist.

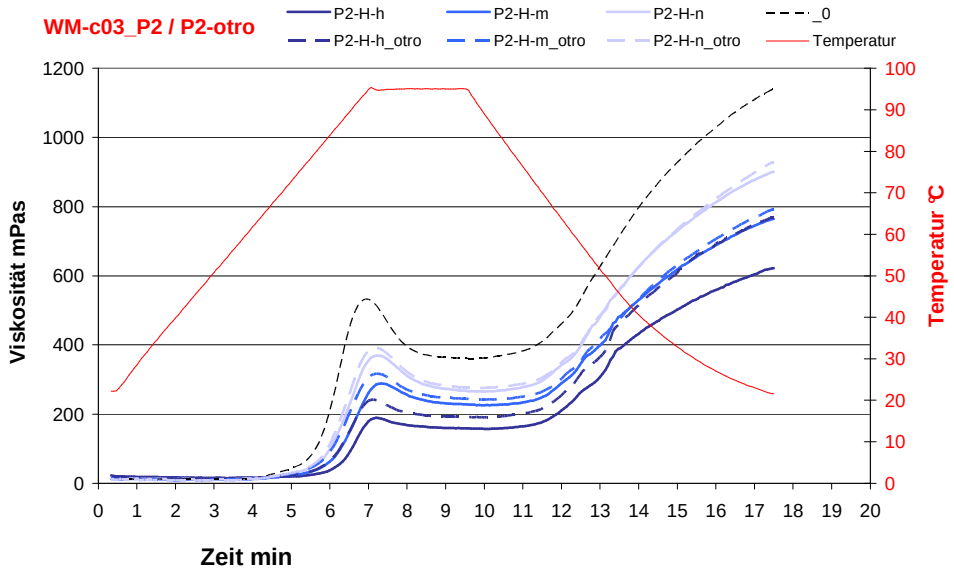


Abb. 38*: Viskositätsverläufe des auf der Mühle P2 gemahlenen Weizenmehls WM-c03 in handelsüblicher und vorgetrockneter Form*

Gemahlene vernetzte Maisstärken

Die Viskositätsentwicklung der vorverkleisterten vernetzten (kaltwasserlöslichen) Maisstärke MS-kv zeigte sowohl im ungemahlenen als auch im gemahlenen Zustand einen völlig anderen Verlauf als die bisher betrachteten Produkte (siehe ***Abb. 39***). Ein ausgeprägtes Viskositätsmaximum ist nicht erkennbar, ebenso wenig ein Verkleisterungsbeginn.

Die leicht vernetzte Maisstärke MS-v wurde in ihrem Viskositätsverhalten durch eine Mahlung signifikant verändert (siehe ***Abb. 40***), was jedoch an den REM-Aufnahmen (siehe ***Abb. 25*** i. V. m. ***Abb. 10***) nicht zu erkennen ist. Die Verkleisterungstemperatur wurde nicht beeinflusst.

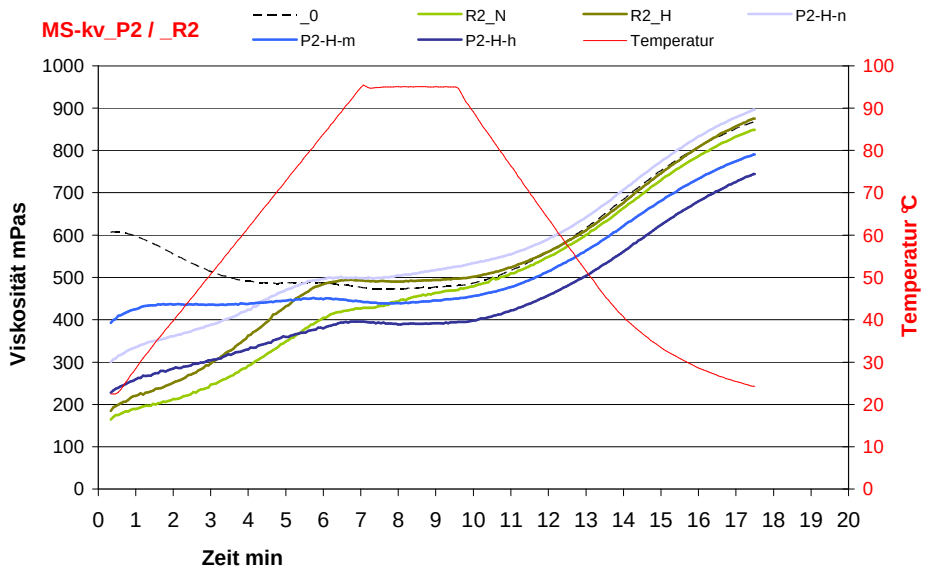


***Abb. 39**: Viskositätsverläufe der in den Mühlen R2 bzw. P2 gemahlenen vorverkleisterten vernetzten Maisstärke MS-kv*

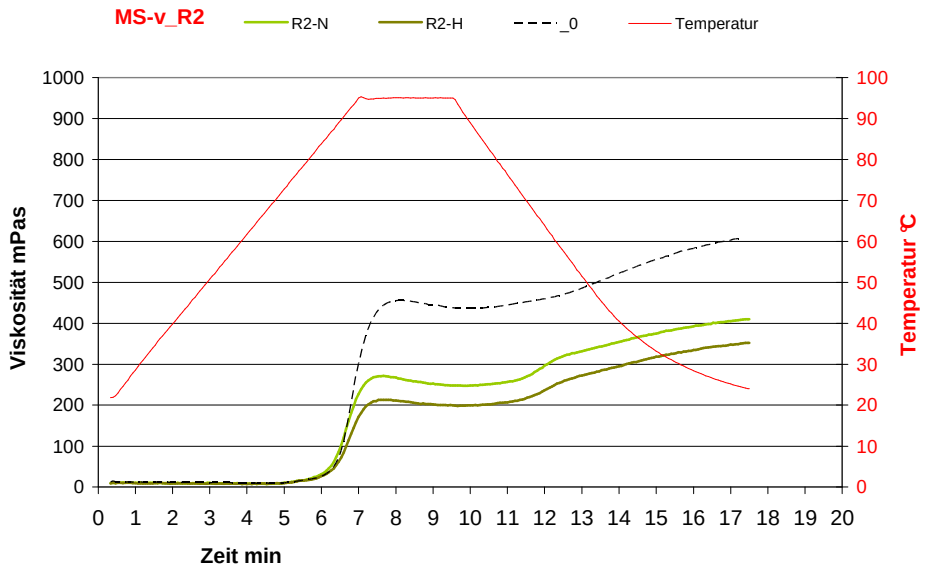


***Abb. 40**: Viskositätsverläufe der in der Mühle R2 gemahlenen leicht vernetzten Maisstärke MS-v*

Gemahlene native Weizenstärke

Auf dem niedrigsten Niveau lagen die durch Mahlungen in den Mühlen R2 bzw. P2 erzielten Viskositäten von nativer Weizenstärke, was in ***Abb. 41*** gezeigt wird. Es sind auch keine wesentlichen Unterschiede im Mahlergebnis zwischen den Mühlen R2 bzw. P2 erkennbar. Lediglich die Verkleisterung beginnt durch eine Behandlung in der Rührwerkskugelmühle (R2) eher. Die Peak-Viskositäten liegen alle im Bereich um 100 mPas. Durch die Mahlung wird der Verkleisterungsbeginn verzögert, was höhere Verkleisterungstemperaturen zur Folge hat.

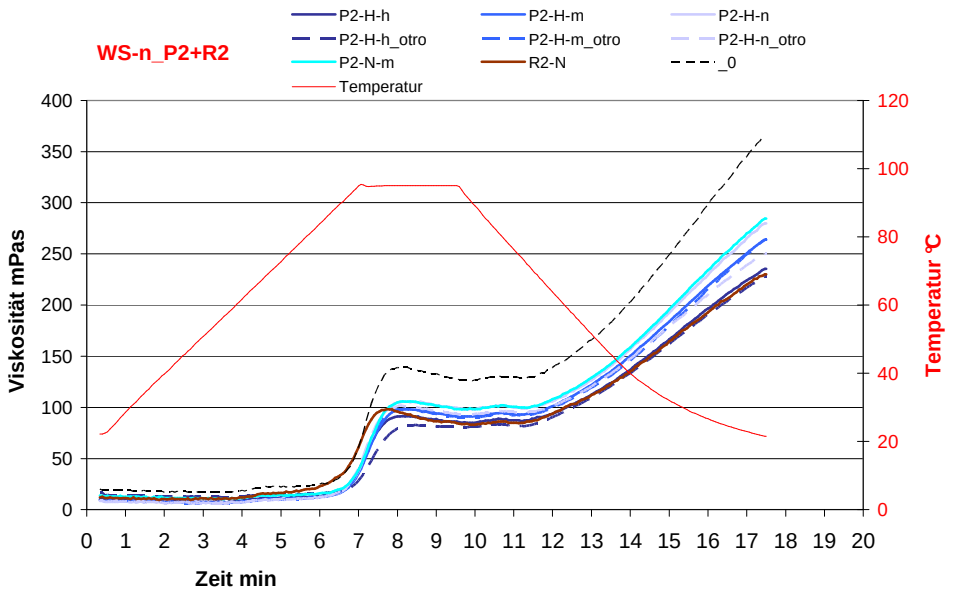


***Abb. 41**: Viskositätsverläufe der in der Mühle R2 bzw. P2 im handelsüblichen und getrockneten Zustand gemahlenen nativen Weizenstärke*

Fazit

- ➔ Wird eine kationische Stärke einer Mahlbehandlung unterworfen wird die Peakviskosität reduziert, und dies umso deutlicher je höher der Substitutionsgrad ist. Die Verkleisterungstemperatur hingegen kann sich leicht erhöhen.
- ➔ Ein wesentlicher Einfluss des Trockengehalts der modifizierten Stärken / Mehle vor der Mahlung auf das Verkleisterungsverhalten wurde nicht beobachtet.
- ➔ Mit einer intensiven Sichtung - also des Vorliegens vieler kleiner Partikel – kann die Peakviskosität am deutlichsten verringert werden.
- ➔ Auf Grund ihrer Kaltwasserquellung ist bei der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke kein Verkleisterungsbeginn und kein ausgeprägtes Viskositätsmaximum sichtbar. Durch eine Mahlung wurde jedoch der Viskositätsverlauf über der Zeit gegenüber einer ungemahlenen Stärke insgesamt abgesenkt.
- ➔ Der Einfluss einer Mahlung auf den Viskositätsverlauf einer leicht vernetzten Maisstärke war signifikant. Da visuell keine Veränderung der Kornstruktur nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass trotzdem eine Kornschädigung eingetreten sein muss. Die Verkleisterungstemperatur wurde durch die Mahlung nicht beeinflusst.

1.3 Einsatz der Stärkeprodukte in einem Sekundärfaserstoffsystem (Labor)

1.3.1 Einflüsse der Stärken/Mehle auf ausgewählte Wet-End-Parameter

Entwässerungsrate

Die Entwässerungsrate ist ein wichtiges Qualitätskriterium für den Papierherstellungsprozess und gibt Auskunft über die Intensität der Entwässerbarkeit eines Faserstoffsystems während der Blattbildung auf dem Papiermaschinensieb. Die Entwässerungsraten der kugelgemahlenen (R2) bzw. prallgemahlenen Produkte (P2) sind in den ***Abb. 42*** bis ***Abb. 44*** dargestellt.

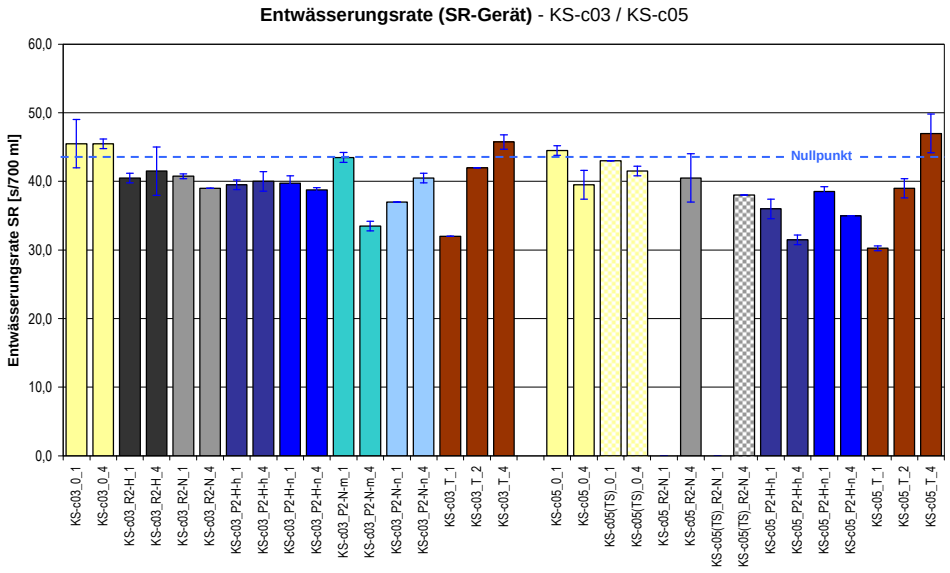


Abb. 42*: Entwässerungsrate der kationischen Kartoffelstärken, gemahlen auf der Rührwerkskugelmühle R2 bzw. der Prallmühle P2*

Bezogen auf den Nullpunkt (ohne Stärke-/Mehleinsatz) wurde die Entwässerbarkeit des Faserstoffs durch einen Einsatz gemahlener kationischer Kartoffelstärken verbessert (siehe ***Abb. 42***), wobei die prallgemahlenen Stärken tendenziell eine schnellere Entwässerung bewirkten. Die thermisch aufbereiteten Referenzstärken (_T_) lagen in der gleichen Größenordnung.

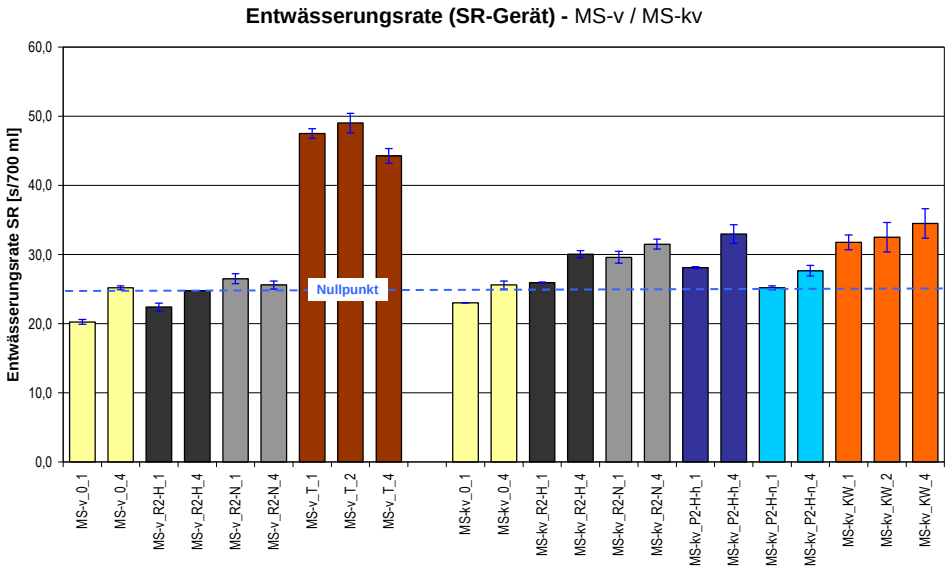


***Abb. 43**: Entwässerungsrate der vernetzten Maisstärken, gemahlen auf der Rührwerkskugelmühle R2 bzw. der Prallmühle P2*

Eine Mahlung der leicht vernetzten Maisstärke MS-v führte gegenüber dem unbehandelten Produkt nicht zu einer wesentlichen Veränderung der Entwässerungsrate (siehe ***Abb. 43***). Die thermisch aufbereitete Referenzstärke bewirkte jedoch eine signifikante Verschlechterung der Entwässerbarkeit.

Eine leichte Verschlechterung der Entwässerbarkeit trat beim Einsatz der gemahlenen vorverkleisterten Maisstärke MS-kv ein. Das in kaltem Wasser gelöste ungemahlene Referenzprodukt (_KW_) lag bei seinem Einsatz im Faserstoff bezüglich der Entwässerungsrate in der gleichen Größenordnung.

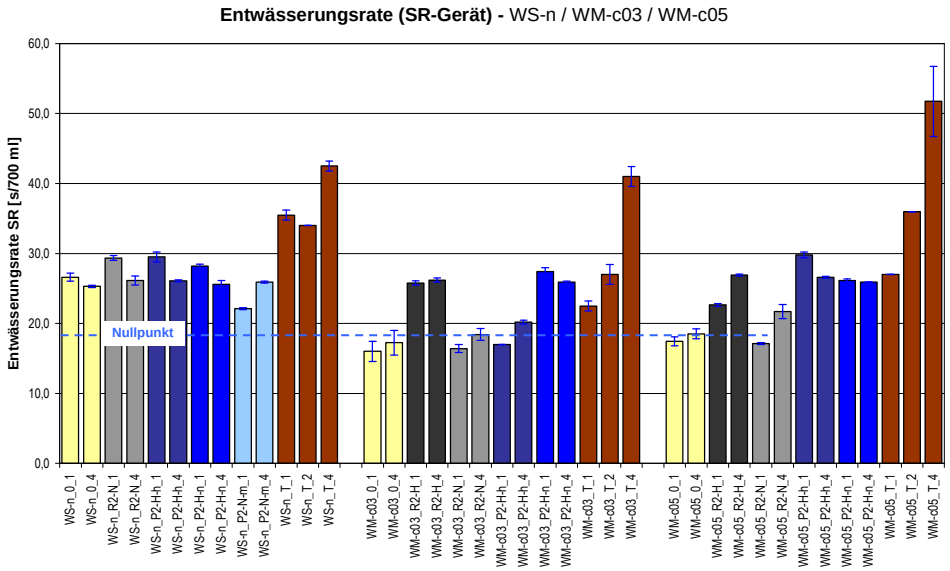


***Abb. 44**: Entwässerungsrate verschiedener Weizenstärkeprodukte, gemahlen auf der Rührwerkskugelmühle R2 bzw. der Prallmühle P2*

Beim Einsatz der gemahlenen nativen Weizenstärke WS-n in einem Sekundärfaserstoffsystem wurde die Entwässerbarkeit des Gesamtstoffs durch gemahlene Fraktionen dieser Stärke nicht wesentlich beeinflusst. Deutlich schlechter entwässerte der Stoff beim Zusatz der thermisch aufbereiteten Referenzstärke (***Abb. 44***).

Die kationischen Weizenmehle führten zu einer Verschlechterung der Entwässerbarkeit des Faserstoffsystems, ausgenommen die mit niedriger Leistung (R2-N) auf der Kugelmühle gemahlenen Varianten, die in der Größenordung der ungemahlenen Produkte bzw. des Nullpunkts lagen. Auch hier bewirkten die Referenzstärken zumindest teilweise eine verringerte Entwässerbarkeit.

Zetapotenzial

Durch das Zetapotenzial werden die Ladungsverhältnisse in einem Faserstoffsystem gekennzeichnet. Für eine Adsorption der Additive auf dem anionischen Faserstoff ist es erforderlich, dass diese eine kationische Ladung tragen.

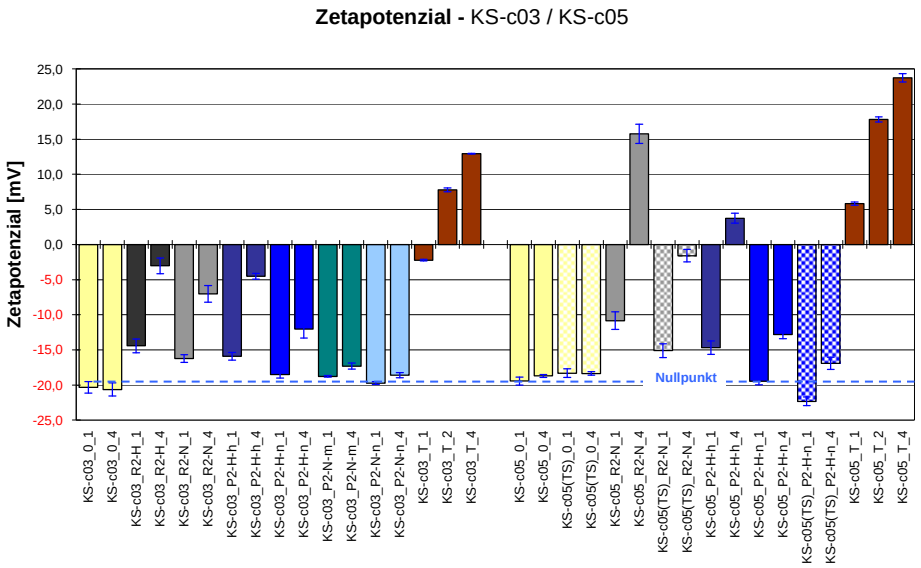


Abb. 45*: Zetapotenzial des Faserstoffsystems nach einer Zugabe kationischer granulärer gemahlener bzw. thermisch aufbereiteter Kartoffelstärken*

In ***Abb. 45*** wird die Beeinflussung des Zetapotenzials des Sekundärfaserstoffsystems durch Zugabe gemahlener kationischer Kartoffelstärken gezeigt. Gegenüber dem Nullpunkt (ohne Stärkezusatz) trat bei den prallgemahlenen Produkten keine wesentliche Veränderung des Zetapotenzials ein, was bedeutet, dass die durch eine Slurry-Kationisierung eingebrachten kationischen Ladungsträger möglicherweise (noch) nicht freigelegt wurden. Andererseits ist nicht auszuschließen, dass die kationische Ladung im granulären Zustand der Stärke nicht wirken konnte. Die kugelgemahlenen kationischen Stärken zeigten überraschenderweise eine deutlichere Beeinflussung des Zetapotenzials des Faserstoffsystems.

Die thermisch aufgeschlossenen Referenz-Kartoffelstärken im Faserstoff bewirkten hingegen die typische Zetapotenzialentwicklung, die bei höherer Zusatzmenge zu einer Umladung des Systems führte.

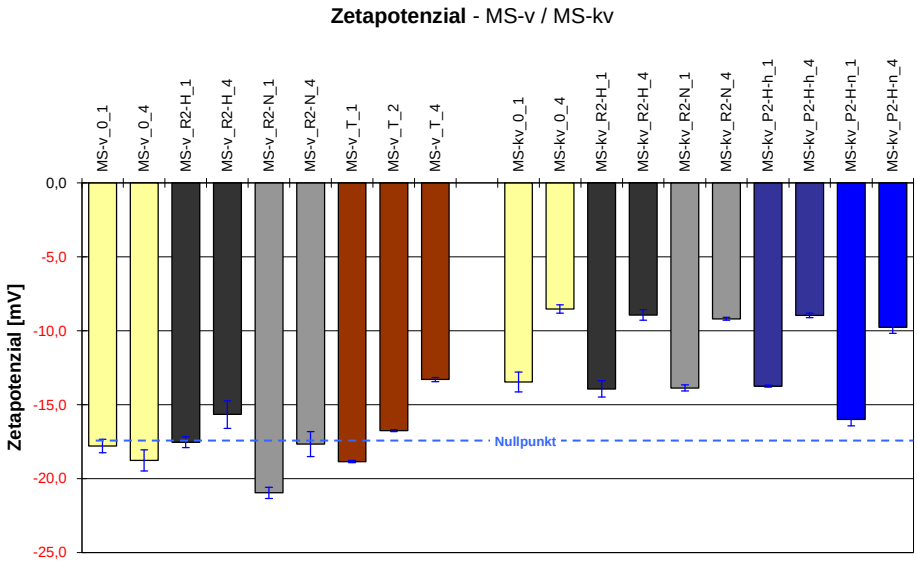


***Abb. 46**: Zetapotenzial des Faserstoffsystems nach einer Zugabe vernetzter granulärer gemahlener oder herkömmlich aufbereiteter Maisstärken*

Bei den eingesetzten Maisstärken handelte es sich um vernetzte Produkte, die keine kationische Ladung tragen. Die vernetzte Maisstärke MS-v beeinflusste das Zetapotenzial sowohl in ungemahlener als auch in gemahlener Form nicht wesentlich (siehe ***Abb. 46***). Bei 4% Zusatz von thermisch aufbereiteter MS-v-Stärke wurde das anionische Potenzial jedoch signifikant verringert.

Beim Einsatz der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke MS-kv zeigte sich ein deutlicher Einfluss. Das anionische Zetapotenzial wurde bei der höchsten Zugabemenge um etwa 50% gegenüber dem Nullpunkt verringert, sowohl von ungemahlener als auch gemahlener Stärke, unabhängig vom angewandten Mahlverfahren. Damit zeigt sich die positive Wirkung des kationischen Stärke-Retentionsmittels in Verbindung mit der kaltquellenden Maisstärke MS-kv.

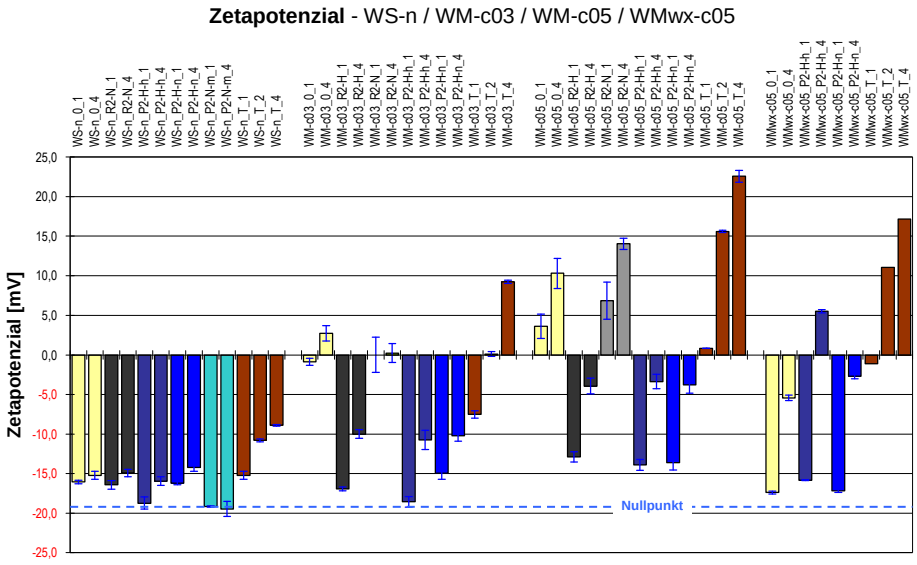


***Abb. 47**: Zetapotenzial des Faserstoffsystems nach einer Zugabe gemahlener granulärer oder thermisch aufbereiteter Weizenstärkeprodukte*

Durch eine steigende Zugabe von granulärer nativer Weizenstärke (WS-n) wurde das Zetapotenzial erwartungsgemäß nicht nennenswert beeinflusst (siehe ***Abb. 47***).

Die kationisierten Weizenmehle zeigten auf Grund ihrer kationischen Ladungsträger im ungemahlenen granulären Einsatz sowie im thermisch aufbereiteten Zustand eine deutliche Verschiebung des Zetapotenzials bis in den kationischen Bereich. Diese Wirkung wurde durch die Mahlbehandlung gedämpft bzw. aufgehoben. Der Grund hierfür kann im Derivatisierungsverfahren gesehen werden. Durch die Mahlung wird eine größere Oberfläche der Stärkekörner erreicht und die im Trockenverfahren aufgebrachten Ladungsträger verteilen sich weitläufiger auf der Stärkekornoberfläche. Das bedeutet, dass durch die Mahlbehandlung von trocken modifizierten Stärken/Mehlen die ladungsinduzierte Wirkung beim granulären Einsatz deutlich herabgesetzt wird. Anders sieht es mit im Slurry-Verfahren derivatisierten Stärken aus. Die stoffimmanente Kationisierungswirkung kann durch die Mahlung noch erhöht werden.

Die thermisch aufbereitete native Weizenstärke zeigte mit steigender Zugabemenge im Faserstoffsystem durch die Wirkung des Stärke-Retentionsmittels eine leichte Verringerung des anionischen Zetapotenzials. Der Zusatz der thermisch aufbereiteten kationischen Weizenmehle zeigte die typische Beeinflussung der Ladung auf das Faserstoffsystem.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der CSB ist ein Maß für die Belastung der flüssigen Phase eines Faserstoffsystems mit organischen Substanzen. Er kann als Maß für enthaltene organische Störstoffe herangezogen werden. Durch den Zusatz kationischer Additive werden die Störstoffe entweder am Faserstoff adsorbiert oder sie koagulieren untereinander und werden dadurch ladungsunterstützt filtrativ retendiert.

Die Messergebnisse des CSB der Filtrate der Faserstoffsysteme zeigten nur eine geringfügige Belastung, unabhängig von der Art der Mahlung. Auf eine grafische Darstellung der Ergebnisse wird daher verzichtet.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit stellt ein Maß für die „Aufsalzung“ mit gelösten Substanzen dar.

Da bei den Laboruntersuchungen Leitungswasser zur Stoffverdünnung eingesetzt wurde, ergaben die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der WPR-Faserstoffsysteme unabhängig von den eingesetzten Stärken/Mehlen und ihrem Mahlungszustand keine gravierenden Abweichungen voneinander. Die Messwerte bewegten sich in einem Bereich 300…360 µS/cm.

pH-Wert

Auch der pH-Wert der Faserstoffsysteme wurde durch die zugesetzten Stärken/Mehle nicht beeinflusst. Es wurden Werte im Bereich 7,6…7,9 ermittelt, weshalb keine grafische Darstellung vorgenommen wird.

Fazit

- ➔ Die Entwässerbarkeit eines Faserstoffsystems wird durch den Zusatz gemahlener Stärken/Mehle im granulären Zustand nur unwesentlich beeinflusst. Negative Auswirkungen auf die Stoffentwässerung auf dem Sieb einer Papiermaschine sind nicht zu erwarten.
- ➔ Die ladungsinduzierte Verschiebung des Zetapotenzials durch granulär eingesetzte Stärken/Mehle in Faserstoffsuspensionen ist abhängig vom Derivatisierungsverfahren sowie von den Mahlverfahren.
- ➔ Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert der Faserstoffsuspensionen wurden durch den Zusatz gemahlener granulärer Stärken/Mehle nicht wesentlich beeinflusst.

1.3.2 Einflüsse der Stärken/Mehle auf ausgewählte Papiereigenschaften

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Laborblättern werden als Veränderungen der Eigenschaften durch den Stärke/Mehl-Einsatz bezogen auf den Zustand ohne Stärke/Mehl-Zusatz (Nullpunkt) gezeigt.

Als Referenzprodukte wurden ungemahlene thermisch aufbereitete Stärken/Mehle eingesetzt.

Stärkegehalt im Papier

Der Anteil der im Papier retendierten Stärke bietet die Voraussetzung für eine Steigerung der Festigkeitseigenschaften. Hinzu kommt jedoch, dass die Stärke in verkleisterter bzw. kolloidal gelöster reaktiver Form im Fasergefüge vorliegen muss, um Festigkeiten bildend wirken zu können.

Kationische Kartoffelstärken

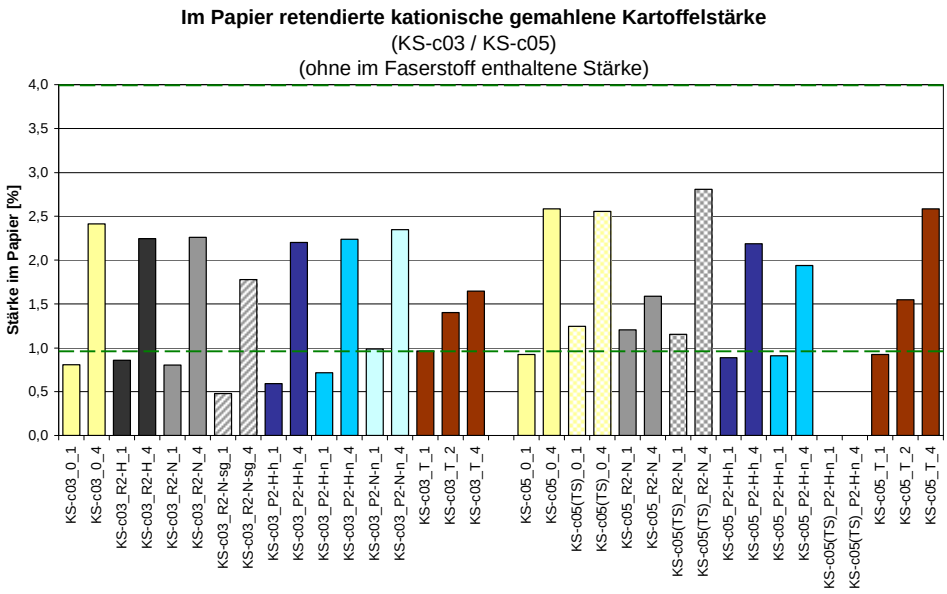


***Abb. 48**: Im Papier retendierte ungemahlene und gemahlene kationische Kartoffelstärke*

Der Gehalt an retendierter kationischer Kartoffelstärke liegt im Fall einer Zugabe von 1% zum Faserstoff in der Größenordnung der Zusatzmenge (siehe ***Abb. 48***). Bei einem 4%igen Zusatz werden jedoch nur etwa 2…2,5% im Papier zurückgehalten. Diese Aussage trifft ebenfalls auf die thermisch aufbereiteten Referenzstärken zu, wobei der im Papier verbliebene Anteil der in einer Menge von 4% zugegebenen kationischen Kartoffelstärke KS-c03_T_4 nur bei 1,6% liegt.

Vernetzte Maisstärken

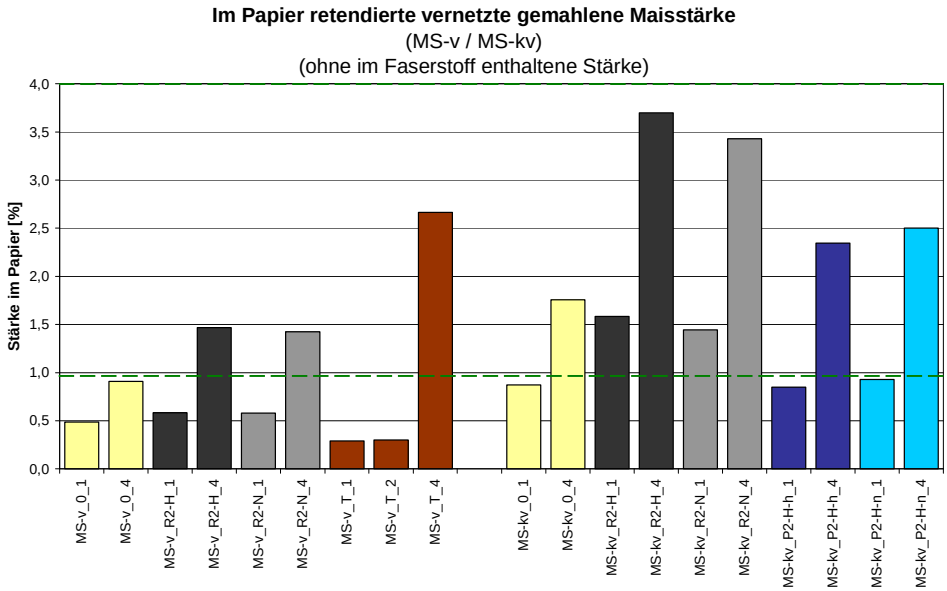


***Abb. 49**: Im Papier retendierte ungemahlene und gemahlene vernetzte Maisstärke*

Der im Papier verbliebene Anteil der leicht vernetzten Maisstärke MS-v liegt mit etwa 50% schon bei 1% Zusatz deutlich unter den Werten der kationischen Kartoffelstärken (***Abb. 49***). Bei 4% Zusatz zum Faserstoff werden etwa 40% der zugesetzten Menge retendiert.

Die kaltwasserquellende vernetzte Waxy-Maisstärke MS-kv zeigt bezüglich der im Papier verbliebenen Anteile wesentlich bessere Werte. Bei 1% Zusatz wird nahezu die gesamte Stärkemenge retendiert, bei 4% Zusatz verbleiben 60…90% im Papier.

Weizenstärkeprodukte

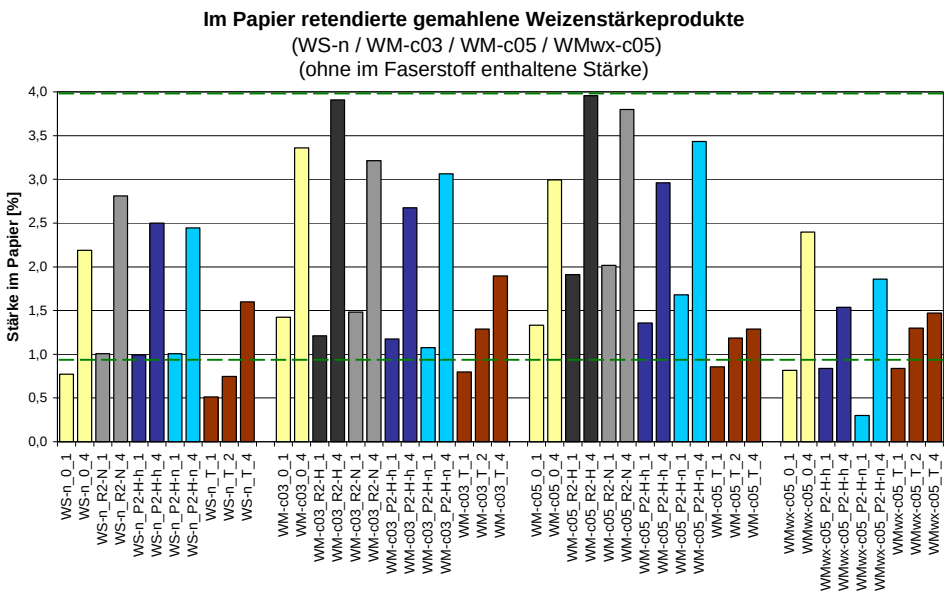


Abb. 50*: Im Papier retendierte ungemahlene und gemahlene Weizenstärkeprodukte*

Von den dem Faserstoff zugesetzten Weizenstärkeprodukten werden sowohl bei 1% als auch bei 4% Zugabe relativ hohe Anteile retendiert (***Abb. 50***). Nahezu vollständig werden die Weizenstärkeprodukte bei 1% Zugabe im Papier zurückgehalten, unabhängig von der Art der Mahlbehandlung. Bei den zu 4% zugesetzten Weizen-Stärken/Mehlen liegt eine Retention von etwa 60…>75% vor.

Die thermisch aufgeschlossenen Referenzstärken zeigen niedrigere Anteile der im Papier verbliebenen Stärkemengen.

Hinweis: Einschränkend soll jedoch darauf verwiesen werden, dass die relativ niedrigen Wiederfindungsraten der Weizenmehle – auch bedingt durch einen Stärkegehalt von nur etwa 78% im Mehl – mit einem relativ hohen Korrekturfaktor ausgeglichen werden müssen, wodurch die Messunsicherheit erhöht wird.

Berstfestigkeit

Der Parameter Berstfestigkeit stellt für die Qualitätsbeurteilung von Wellpappenrohpapieren eine wichtige Kenngröße dar. Durch die Bewertung einer integralen Fläche bei der Messung kann die Wirkung von Additiven im Papiergefüge dieser Papiersorte praxisorientierter erfasst werden als beispielsweise durch eine Messung an Probestreifen.

Kationische Kartoffelstärken

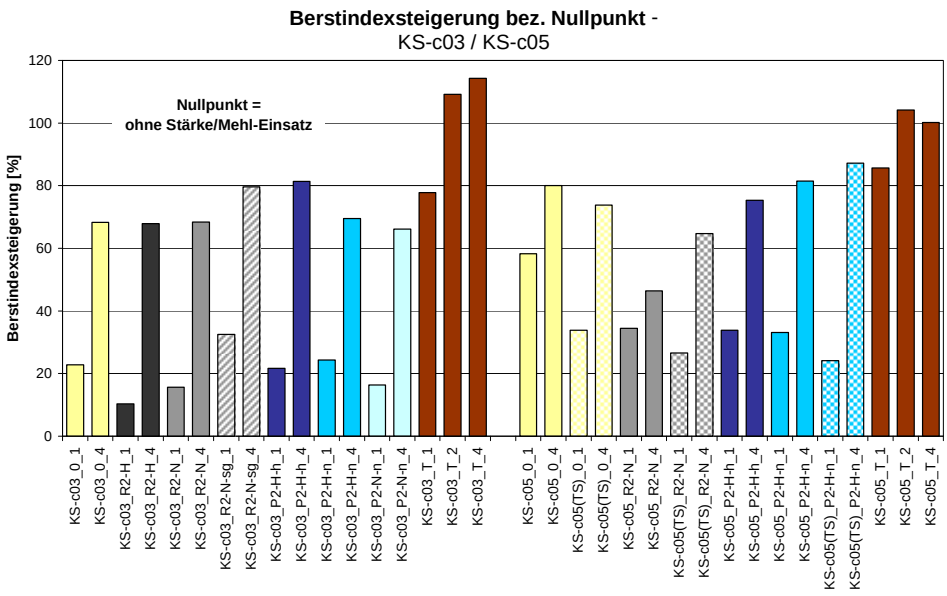


***Abb. 51**: Berstindex-Steigerung durch den Einsatz gemahlener kationischer Kartoffelstärken*

Durch den Zusatz von kationischen gemahlenen Kartoffelstärken mit einem Substitutionsgrad von DS = 0,03 bzw. DS = 0,05 wird die Berstfestigkeit in allen Fällen in einer Größenordnung von 10…30% bei 1%igem und 60…80% bei 4%igem Zusatz zum Faserstoff gesteigert (siehe ***Abb. 51***).

Der Einsatz der Grobfraktion der bei der Mahlung mittels Rührwerkskugelmühle mechanisch behandelten und nachträglich abgesiebten Stärke KS-c03_R2-N-sg führte überraschenderweise zu einer weiteren Steigerung der Berstfestigkeit bei beiden Zusatzmengen gegenüber der jeweiligen Zugabe der Gesamtprobe. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch die bei der Mahlung entstehende Wärme gepaart mit dem relativ hohen Feuchtegehalt von Kartoffelstärke lokale Stärke-Verkleisterungen auf den Kugeln entstanden sind, die nach einem Abplatzen zu Koagulaten führten. Durch die „Anverkleisterung“ wurde der vollständige Verkleisterungsprozess bei der Trocknung und die Spreitung im Fasergefüge vermutlich begünstigt.

Der Einsatz von Stärken im Faserstoff, die vor der Mahlung einer Trocknung unterzogen wurden (TS) zeigte, dass die Festigkeiten einer in handelsüblicher Form gemahlenen Stärke nicht erreicht wurden. Dies wurde bei Stärken beider Mahlbehandlungen beobachtet.

Die Berstfestigkeitssteigerung der thermisch aufbereiteten Stärken war jedoch in jedem Fall höher als mit den gemahlenen in granulärer Form eingesetzten Stärken.

Vernetzte Maisstärken

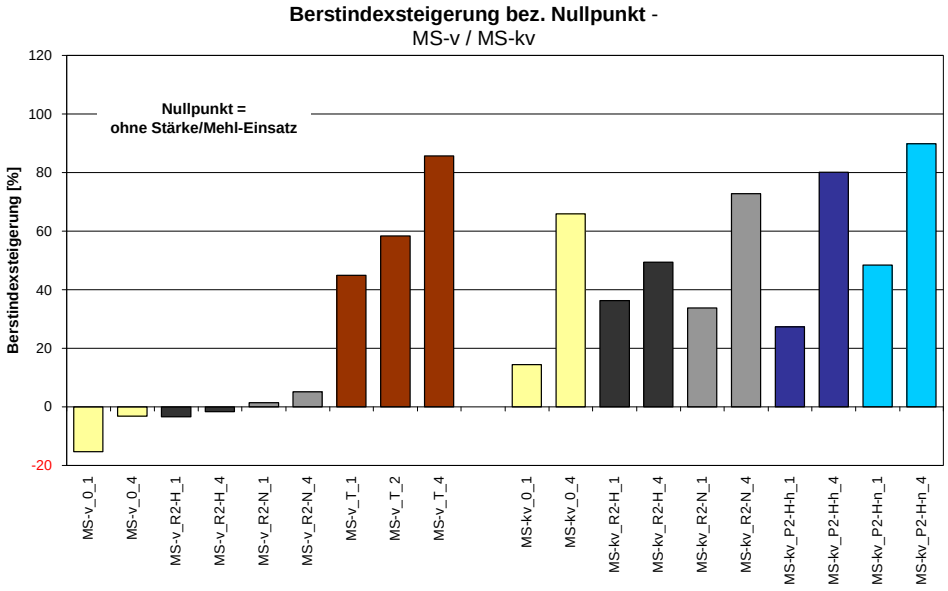


***Abb. 52**: Berstindex-Steigerung durch den Einsatz gemahlener vernetzter Maisstärken*

Durch den Einsatz der leicht vernetzten Maisstärke MS-v in granulärer Form im Faserstoff konnte auch bei gleichzeitigem Einsatz des Stärkeretentionsmittels keine Festigkeitssteigerung bewirkt werden (siehe ***Abb. 52***) Eine thermische Aufbereitung der Stärke führte zu Festigkeitssteigerungen bei 1% / 2% / 4% Zusatz um 40% / 60% / 80%.

Ein Zusatz der vorverkleisterten (kaltwasserquellbaren) vernetzten Waxy-Maisstärke MS-kv zeigte hingegen ein anderes Ergebnis: Die Festigkeitsgewinne lagen über denen der Kartoffelstärke und beliefen sich bei 1% Zusatz in einem Bereich von 30…50% und bei 4% Zusatz von 50…90%. Tendenziell war ein leichter Vorteil für die Festigkeitsentwicklung beim Einsatz der in der Prallmühle bei hoher Umfangsgeschwindigkeit des Mahlwerkzeugs und niedriger Umfangsgeschwindigkeit des Sichterrads gegenüber der in der Rührwerkskugelmühle gemahlenen Stärke festzustellen.

Weizenstärkeprodukte

Der Einsatz der gemahlenen nativen Weizenstärke WS-n führt sowohl bei 1% als auch bei 4% Zusatz zur Faserstoffsuspension nur zu einer marginalen Steigerung der Berstfestigkeit (siehe ***Abb. 53***). Auch das kationische Weizenmehl WM-c03 trägt sowohl in ungemahlener als auch gemahlener Form nicht wesentlich zu einer Festigkeitssteigerung bei.

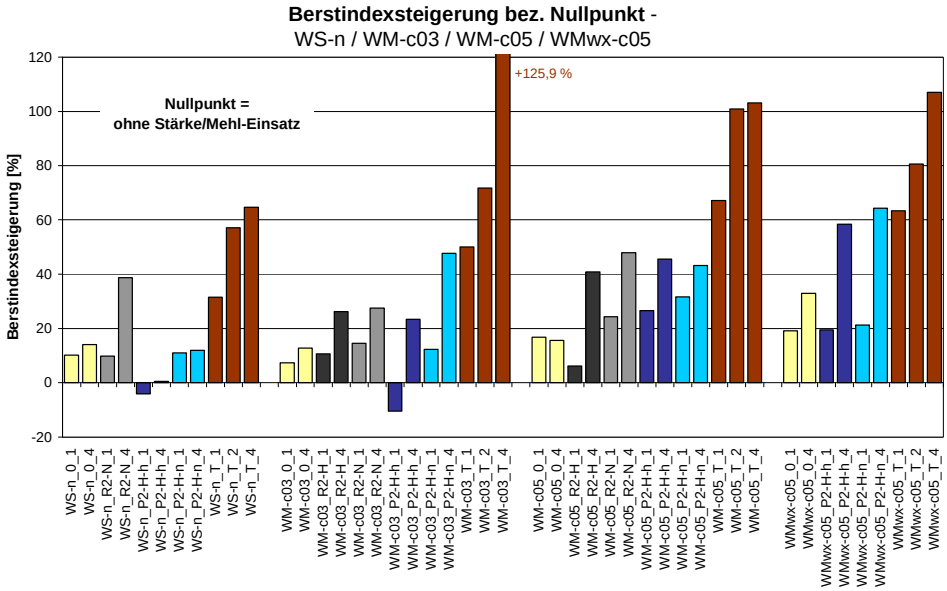


***Abb. 53**: Berstindex-Steigerung durch den Einsatz gemahlener Weizenstärkeprodukte*

Die höher substituierten Produkte WM-c05 und WMwx-c05 sind durch ihren Zusatz zum Faserstoff eher in der Lage, einen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung zu leisten. Obwohl bei dem in der Prallmühle vermahlenen Weizenmehl WM-c05 ein hoher molekularer Abbau ermittelt wurde, führten diese Produkte zu hohen Papierfestigkeiten. Andere Mechanismen wirken bei der Blattbildung offensichtlich diesem Bindekraftverlust entgegen. Durch einen 1%igen Einsatz beträgt der Festigkeitsgewinn etwa 20…30%, bei 4%igem Einsatz etwa 40%.

Streifenstauchwiderstand (SCT)

Ein weiteres wesentliches Merkmal zur Beurteilung der Qualität von Wellpappenrohpapieren ist der Streifenstauchwiderstand (SCT, Short span Compression Test), der den Widerstand eines Papiers gegenüber einer stauchenden Kraft in Längsrichtung eines Streifens repräsentiert und damit wichtige Aussagen für den Gebrauch einer aus dem Papier hergestellten Wellpappe liefert.

Kationische Kartoffelstärken

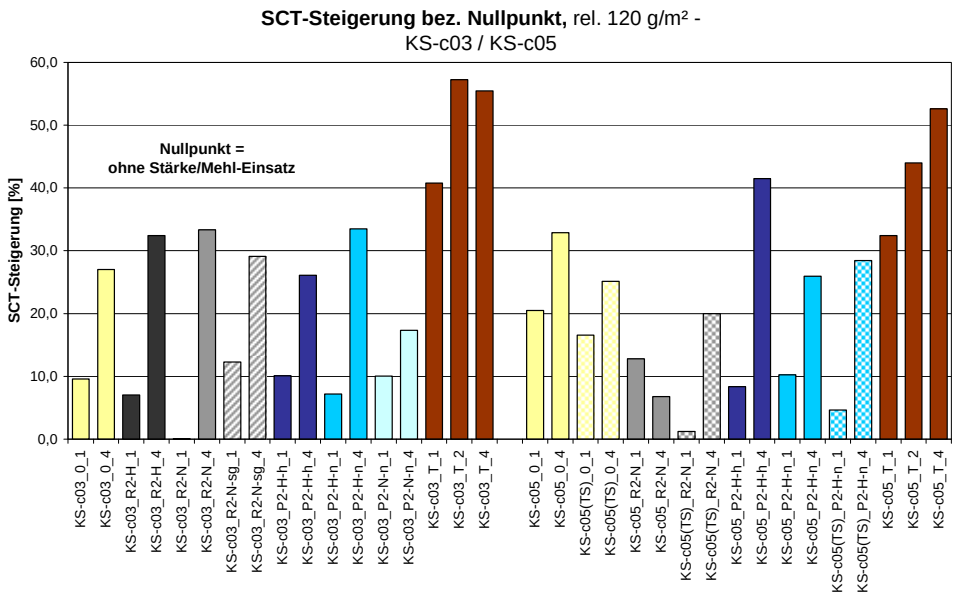


***Abb. 54**: SCT-Steigerung durch den Einsatz gemahlener kationischer Kartoffelstärken*

Der SCT wird beim Einsatz der gemahlenen kationischen Kartoffelstärken in geringerem Maße gesteigert als der Berstindex (***Abb. 54***). Bei 1%igem Einsatz liegen die Steigerungsraten des SCT um etwa 10%, bei 4%igem Einsatz bei etwa 30%. Dabei zeigt die auf einen Substitutionsgrad von 0,05 kationisierte Kartoffelstärke bei 4%igem granulären Einsatz einige Defizite bei der Festigkeitsentwicklung.

Der Festigkeitszuwachs durch den Einsatz der thermisch aufgeschlossenen Referenzstärken liegt in jedem Fall höher als beim Einsatz der gemahlenen granulären Stärken.

Vernetzte Maisstärken

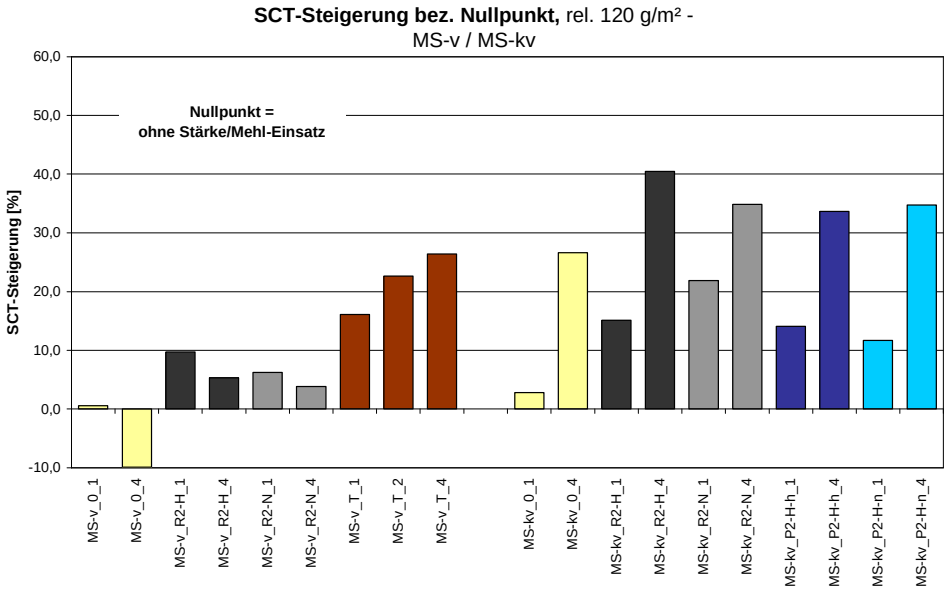


***Abb. 55**: SCT-Steigerung durch den Einsatz gemahlener vernetzter Maisstärken*

In ***Abb. 55*** wird die Steigerung des SCT durch den Zusatz vernetzter Maisstärken gezeigt. Die leicht vernetzte Maisstärke MS-v bewirkte nur eine geringe Steigerung des SCT sowohl bei 1% als auch bei 4% Zusatz in einer Größenordnung <10%. Deutlich besser, jedoch im Vergleich zu den anderen Stärken relativ gering, war der SCT-Zuwachs beim Einsatz der thermisch aufgeschlossenen Referenzstärke.

Der Einsatz der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke MS-kv in einem WPR-Faserstoff führte hingegen zu einer deutlichen SCT-Steigerung, die bei 1% Zusatz im Bereich 15…20% und bei 4% Zusatz 35…40% betrug. Eine leichte Tendenz zu höheren Werten wurde bei der auf der Rührwerkskugelmühle gegenüber der auf der Prallmühle gemahlenen Maisstärke festgestellt.

Weizenstärkeprodukte

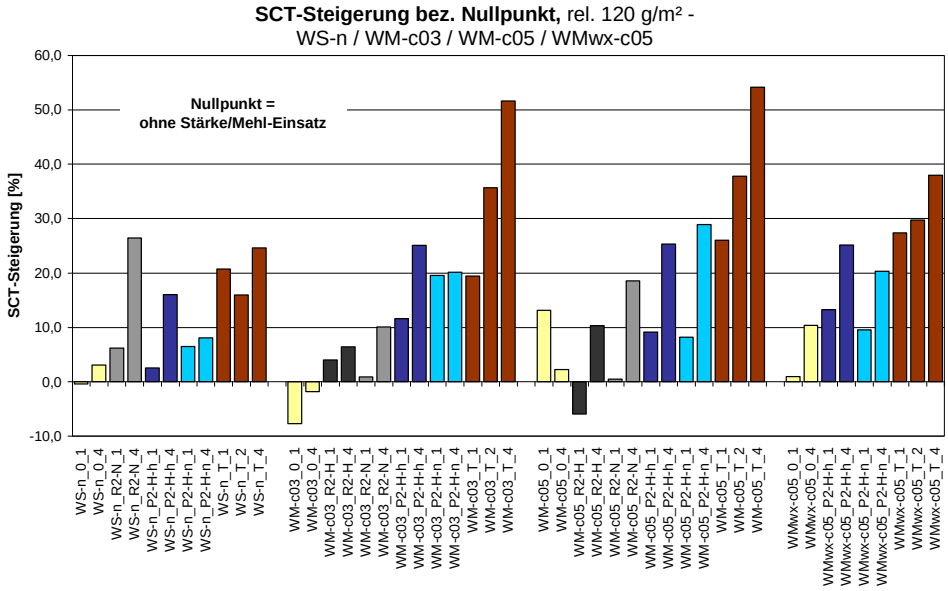


Abb. 56*: SCT-Steigerung durch den Einsatz gemahlener Weizenstärkeprodukte*

Abb. 56 zeigt die Steigerung des SCT durch den Einsatz verschiedener gemahlener Weizenstärkeprodukte. Durch die Zugabe der nativen Weizenstärke WS-n wurde keine nennenswerte Steigerung des SCT erzielt.

Ein Einsatz der kationischen Weizenmehle WM-c03 bzw. WM-c05 führt zu besseren SCT-Steigerungen von 10…20% (bei 1% Zusatz) bzw. 10…>25% (bei 4% Zusatz zum Faserstoff). Das kationische Waxy-Weizenmehl WMwx-c05 bewirkt bei einem Einsatz SCT-Zuwächse in der gleichen Größenordnung.

Die auf den eingesetzten Mahlaggregaten behandelten Weizenstärkeprodukte waren in ihrer Qualität vergleichbar, so dass ein Einfluss der Mahlbehandlung auf die SCT-Entwicklung nicht abgeleitet werden konnte.

Die thermisch aufbereiteten Referenzstärken führten durch ihren Einsatz auch hier zu den höchsten SCT-Steigerungen.

Flachstauchwiderstand (CMT)

Der Flachstauchwiderstand (CMT, **C**oncora **M**edium **T**est) stellt eine typische Messgröße für die Güte eines zur gewellten Bahn einer Wellpappe zu verarbeitenden Papiers dar. Es wird der Widerstand gegenüber einer senkrecht auf einen gewellten Prüfstreifen einwirkenden Kraft ermittelt.

Kationische Kartoffelstärken

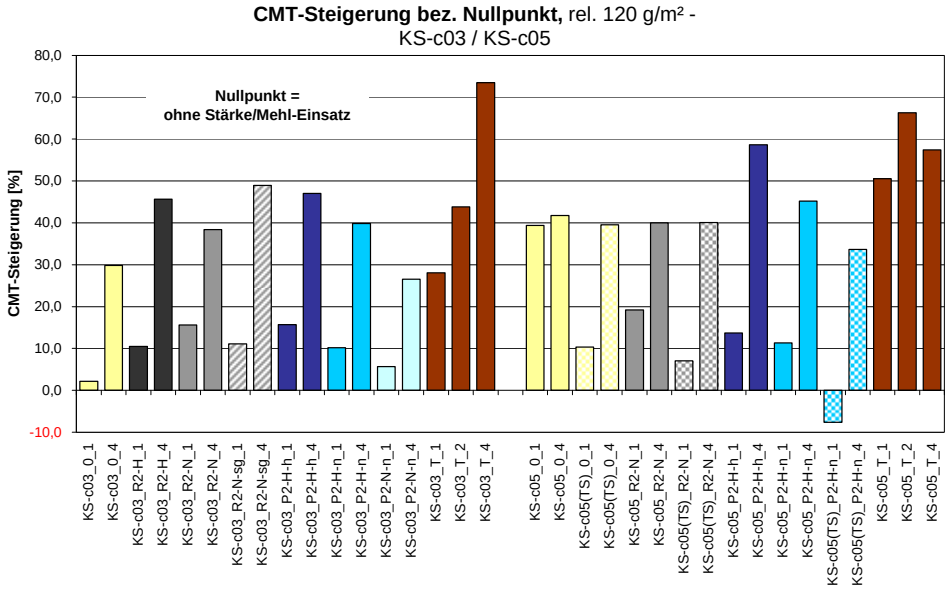


***Abb. 57**: CMT-Steigerung durch den Einsatz gemahlener kationischer Kartoffelstärken*

Durch den Einsatz der gemahlenen kationischen Kartoffelstärken in einer WPR-Faserstoffmatrix wurde der CMT um 10…20% (1% Zusatz) bzw. um 40…60% (4% Zusatz) gegenüber dem Nullpunkt gesteigert (siehe ***Abb. 57***). Dies traf für beide eingesetzten Kartoffelstärken zu. Auch hier wurde die Feststellung getroffen, dass eine Vortrocknung der Stärke vor der Mahlung nicht zu besseren Eigenschaftsentwicklungen führt.

Die thermisch aufbereiteten Referenzstärken übertrafen in der CMT-Entwicklung jedoch die mit granulären Produkten erzielten Ergebnisse.

Vernetzte Maisstärken

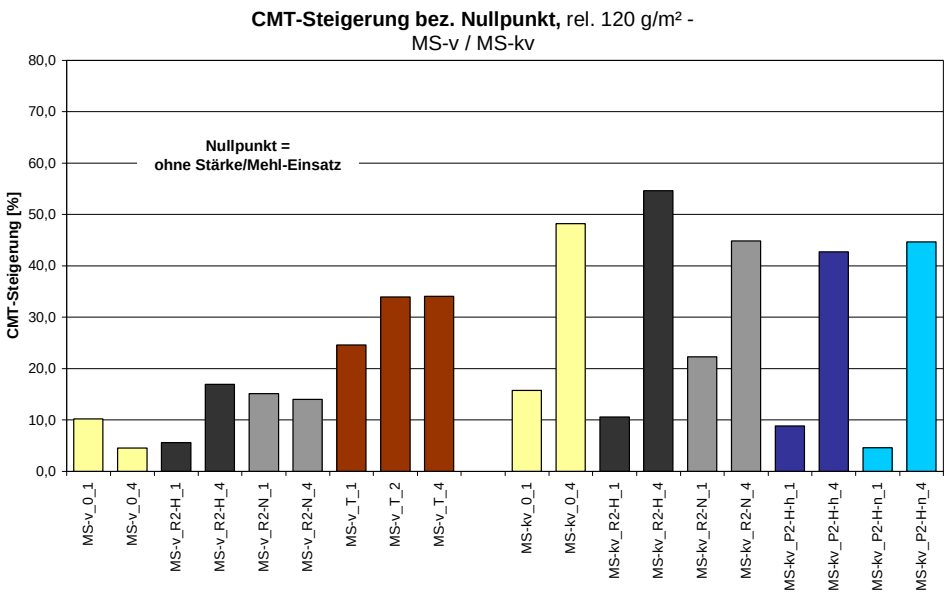


***Abb. 58**: CMT-Steigerung durch den Einsatz gemahlener vernetzter Maisstärken*

Aus ***Abb. 58*** wird ersichtlich, dass die leicht vernetzte Maisstärke MS-v nur einen geringen Beitrag zur CMT-Entwicklung liefert. Die größten Zuwächse liegen bei etwa 15%. Die thermisch aufgeschlossene Maisstärke MS-v_T führt zu CMT-Steigerungen gegenüber dem Nullpunkt um etwa 30%.

Die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke MS-kv hingegen steigert insbesondere bei einer Zugabemenge von 4% zum Faserstoff den CMT um etwa 40…50%.

Weizenstärkeprodukte

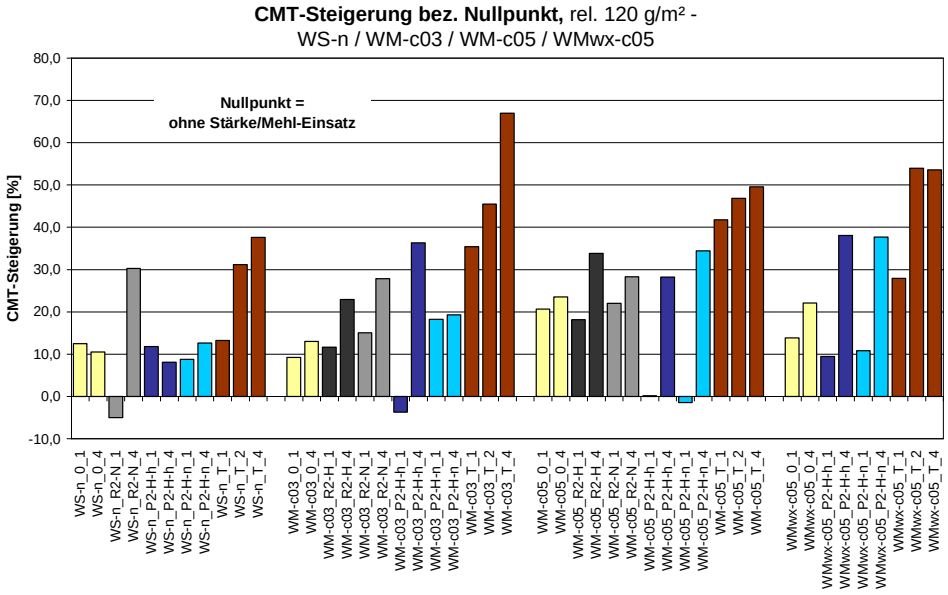


***Abb. 59**: CMT-Steigerung durch den Einsatz gemahlener Weizenstärkeprodukte*

In ***Abb. 59*** wird die Beeinflussung des CMT durch den Zusatz gemahlener Weizenstärkeprodukte zum Faserstoff gezeigt. Der Einsatz gemahlener nativer Weizenstärke steigert den CMT nur in einer Größenordnung von 10%. Im Vergleich zu den anderen Weizenstärkeprodukten wird der CMT auch durch die thermisch aufbereitete native Weizenstärke relativ gering gesteigert.

Die CMT-Steigerungsraten bei Zusatz der gemahlenen kationischen Weizenmehle waren etwas höher und erreichten Werte von etwa 20…30…(35)% (4% Zusatz von WM-c03_R2 bzw. _P2) bzw. etwa 30% (4% Zusatz von WM-c05_R2 bzw. _P2). In etwa der gleichen Größenordnung mit leichter Tendenz nach oben (knapp 40%) liegen die CMT-Zuwachsraten beim 4%igen Einsatz des gemahlenen kationischen Waxy-Weizenmehls WMwx-c05.

Fazit

➔ Die im Papier retendierte Menge an gemahlener Stärke liegt bei einem Zusatz von 1% bezogen auf den Faserstoff in der Regel in der Größenordnung der Zugabemenge. Die im Papier bei einem 4%igen Einsatz verbliebene Stärkemenge differiert dagegen zwischen den Stärkesorten in höherem Maße:

- kationische Kartoffelstärken	ca. 2…2,5%
- leicht vernetzte Maisstärke	ca. 1…1,5%
- vorverkleisterte vernetzte Maisstärke	ca. 2,5…3,5%
- native Weizenstärke	ca. 2,5%
- kationische Weizenmehle	ca. 2,5…3,5(…4)% *)
- kationisches Waxy-Weizenmehl	ca. 1,5…<2% *)

*) siehe dazu auch Hinweis auf Seite 58

➔ Folgende Steigerungen der Festigkeiten konnten erzielt werden:
siehe ***Tab. 18*** (ANHANG, A3)

➔ Die Festigkeiten der mit den thermisch aufbereiteten Referenzstärken hergestellten Laborpapiere lagen in aller Regel über denen mit granulärer gemahlener Stärke gefertigten Papieren.

1.4 Einsatz ausgewählter Stärkeprodukte in einem Sekundärfaserstoffsystem (Pilotmaßstab)

Auswahl der Produkte

Basis für die Auswahl der Produkte für den Technikumsversuch bildeten insgesamt 245 Varianten aus Laborblattbildungen aller 3 Mahlserien mit jeweils 2 Beanspruchungsarten bei Einsatzmengen von 0, 1, 2 und 4% Stärke/Mehl bezogen auf otro Gesamtstoff. Als Auswahlkriterien wurden die relative Berstfestigkeit und der relative SCT herangezogen. Es wurden Platzziffern in der Reihenfolge der Analysenwerte für die beiden Festigkeitsparameter vergeben und diese summiert. In ***Tab. 6*** ist die Zusammenstellung der nach dieser Methode ausgewählten Produkte dargestellt.

Tab. 6*: Ausgewählte Stärken für den Technikumsversuch*

Stärke-Bezeichnung	Mahlbehandlung	Einsatz	Zugabemenge [% otro FS]
KS-c05_0	ungemahlen	granulär	1, 4
KS-c05_P2-H-n	Prallmühle	granulär	1, 4
KS-c05(TS)_P2-H-n	Prallmühle	granulär	1, 4
KS-c03_P2-H-n	Prallmühle	granulär	1, 4
MS-kv_P2-H-n	Prallmühle	granulär/ kaltwasserquellend	1, 4
KS-c03_R2-N-sg	Rührwerkskugelmühle	granulär	1, 4
MS-kv_R2-N	Rührwerkskugelmühle	granulär/ kaltwasserquellend	1, 4
Ref-T_KS-c05	ungemahlen	thermisch aufbereitet	1, 2
Ref-K_MS-kv	ungemahlen	kaltwasserquellend	1, 2

Der Prozessablauf und die eingestellten Prozess- und Produktparameter zum Pilotpapiermaschinenversuch sind im Abschnitt I/3.4.2 (Seite 20) näher erläutert. Die granulären Produkte wurden zusammen mit Stärkeretentionsmittel im Dünnstoff eingesetzt, während die ungemahlenen Referenzprodukte in aufbereiteter Form im Dickstoff zugegeben wurden. Die gemahlenen Stärkeprodukte ließen sich teilweise schwer dispergieren. In diesen Fällen wurde das Stärkepulver vereinzelt und langsam über eine Dispermatscheibe dem Suspensionswasser zugegeben.

Stärkekornstruktur der ausgewählten Produkte

In den ***Abb. 60*** bis ***Abb. 62*** sind beispielhaft Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von den ausgewählten Produkten zusammengestellt, die die Kornstruktur vor dem granulären Einsatz im Dünnstoff verdeutlicht. Die Prallmühlenbehandlung der kationischen Kartoffelstärken (***Abb. 60***) verursachte an einem Großteil der Stärkekörner deutliche Abkantungen und Abplatzungen. Die Voraussetzungen für eine zusätzlich zur Ladung filtrativen Verankerung der Stärkekörner im Faservlies waren somit gegeben.

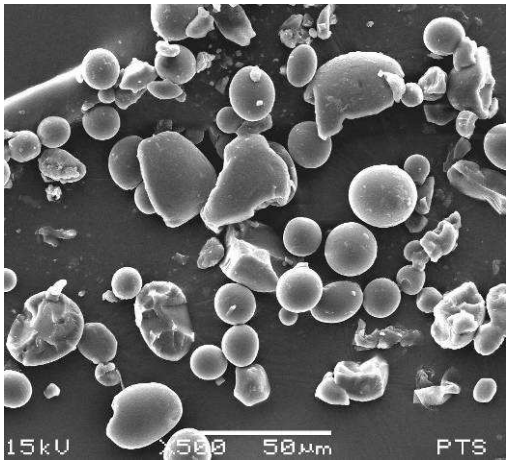


Abb. 60*: REM-Aufnahme der gemahlenen Kartoffelstärke KS-c05_P2-H-n*

Eine weitere Wahl fiel auf die kationische Kartoffelstärkefraktion KS-c03_R2-N-sg. Diese Fraktion war eigentlich ein Abprodukt aus der Rührwerkskugelmühlenbehandlung. Im gemahlenen Produkt waren gröbere gelbliche Bestandteile erkennbar, die einer nachträglichen Siebung unterzogen wurden. Diese Grobfraktion bildete die Variante KS-c03_R2-N-sg, die in der ***Abb. 61*** dargestellt ist. Sie zeigt eine völlig andere Kornstruktur. Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass es sich bei diesem Produkt um ein Konglomerat aus zusammengeballten, zum Teil angekleisterten und plattgedrückten Stärkekörnern handelt. (Es wird vermutet, dass die Stärkekörner aufgrund ihrer Restfeuchte und den an den Kugeln vorhandenen Temperaturspitzen angekleistert wurden, an den Kugeln hafteten und durch weitere Zusammenstöße von den Kugeln abplatzten.) Die hohe Löslichkeit der Fraktion könnte eine Ursache für die guten Festigkeitsergebnisse aus den Laborversuchen sein.

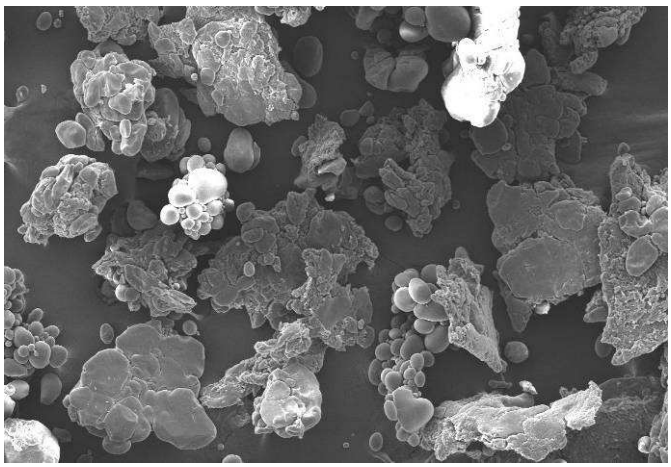


Abb. 61*: REM-Aufnahme der Grobfraktion der gemahlenen Kartoffelstärke KS-c03_R2-N-sg*

In der ***Abb. 62*** ist die in der Rührwerkskugelmühle behandelte Maisstärke MS-kv dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine vorverkleisterte und vernetzte Waxy-Maisstärke, die über einen Walzenstuhl getrocknet und danach zerkleinert wurde. Die Trockenmahlung führte lediglich zu einer weiteren Zerkleinerung. Aufgrund ihrer kaltquellenden und vernetzenden Eigenschaft verliert sich dieser kantige Zustand sobald die Stärke mit Wasser in Berührung kommt. Es bilden sich große Quellpartikel, die für das verstärkte Zurückhalten im Faservlies verantwortlich gemacht werden. Eine gleichmäßigere Spreitung der Stärke in der Trockenpartie könnte ein weiterer Grund für die guten Festigkeitsergebnisse im Labor sein.

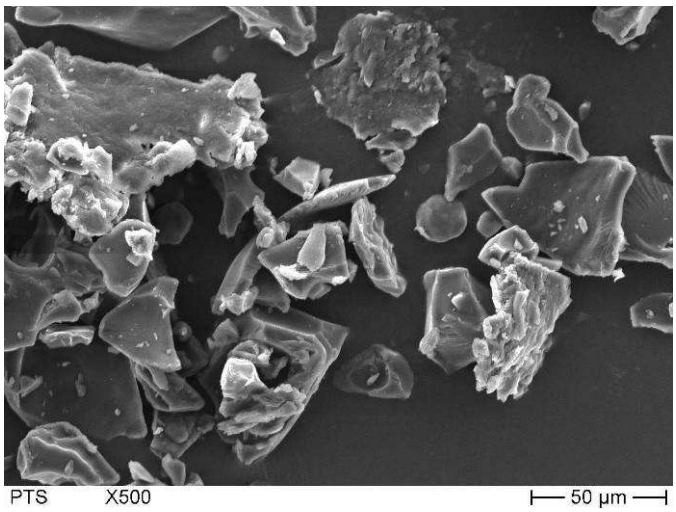


Abb. 62*: REM-Aufnahme der gemahlenen vorverkleisterten Maisstärke MS-kv_R2-N*

Molmasse, Löslichkeit und Quellverhalten der ausgewählten Produkte

In der ***Tab. 7*** sind wichtige Charakeristika für die im Technikum granulär eingesetzten Produkte und der ungemahlenen MS-kv zusammengestellt. Schon die ungemahlene MS-kv besitzt aufgrund ihrer Vorverkleisterung und Vernetzung ein relativ hohes Quell- und Wasserbindevermögen, was sich insbesondere durch Prallmahlung noch steigern lässt. Durch Mahlbehandlung erhöhte sich marginal die Gesamtlöslichkeit der kationischen Kartoffelstärken. Die Löslichkeiten liegen aber insgesamt mit <10% sehr niedrig. Die Ausnahme bildet die Siebfraktion KS-c03_R2-N-sg. Bei dieser Probe wurde eine Gesamtlöslichkeit >70% gefunden. Das ist durch den starken molekularen Abbau der Stärkepolysaccharide in dieser Fraktion bedingt. Bis auf diese gesiebte kationischen Kartoffelstärkefraktion führten die Mahlbehandlungen bei den Stärken zu keinem nennenswerten Molmassenabbau.

***Tab. 7**: Molmassen, Wiederfindungsrate, Löslichkeit, Quellvolumen und Wasserbindevermögen der ausgewählten Produkte*

Stärke-bezeichnung	mittlere Molmasse Mw [10^6 g/mol]	Wiederfindungsrate WF [%]	Gesamtlöslichkeit [%]	Quellvolumen [ml/g]	Wasserbindevermögen [gWasser/gProbe]
KS-c05_0	22,04	91	2	0,3	1,5
MS-kv_0	22,09	47	3	4,8	8,1
KS-c05_P2-H-n	32,68	80	9	4	2,6
KS-c05(TS)_P2-H-n	17,47	81	8	4	2,2
KS-c03_P2-H-n	16,91	81	7	1,5	2,4
MS-kv_P2-H-n	19,69	53	6	6,8	>10
KS-c03_R2-N-sg	10,12	89	71		
MS-kv_R2-N	22,33	63	7	4,5	8,8

Papierfeuchtegehalt in der Trockenpartie

Aus der ***Abb. 63*** ist der Papierfeuchtegehalt der einzelnen Varianten in Abhängigkeit von der Trocknung auf den Trockenzylindern (TZ) 1-7 der Pilotpapiermaschine ersichtlich. Der Vergleich der Trocknungskurven zeigt, dass die Papiere mit gemahlener MS-kv tendenziell die Feuchte länger halten als die mit gemahlener KS-c03 bzw. KS-c05 gefertigten Papiere. Die Ursachen hierfür liegen im relativ hohen Quellvolumen und Wasserbindevermögen (***Tab. 7***). Die größte Verzögerung der Trocknung tritt bei der mit der Rührwerkskugelmühle behandelten MS-kv ein.

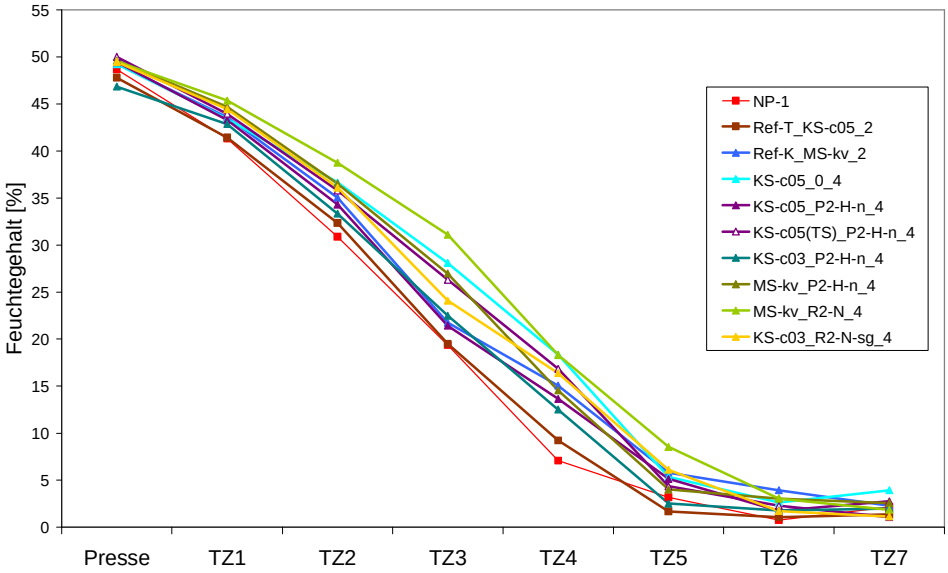


Abb. 63*: Veränderung des Papierfeuchtegehaltes durch Trocknung*

Zetapotenzial und Entwässerungsverhalten

In der ***Abb. 64*** sind die Zetapotenziale der verschiedenen Stoffauflaufproben zusammengestellt. Die mit der Prallmühle behandelten kationischen Kartoffelstärken und die ungemahlene KS-c05 zeigen auch bei höheren Zugabemengen an granulärer Stärke zum Faserstoff keine wesentliche Zetapotenzialveränderung. Diese Mahlbehandlung hat die stoffimmanente Kationisierungswirkung der Stärken nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu nimmt das anionische Zetapotenzial der in einer Rührwerkskugelmühle behandelten KS-c03-sg mit steigender Zugabemenge deutlich ab. Das heißt, dass die Ladungsträger der im Slurry-Verfahren derivatisierten Stärken durch diese Mahlbehandlung schon im granulären Einsatz aktiv bzw. freigelegt sind. Eine weitere Erklärung hierfür wäre die teilweise Vorverkleisterung. Die ladungsneutrale MS-kv zeigt erst bei 4% Zugabe eine deutliche Verringerung des anionischen Zetapotenzials.

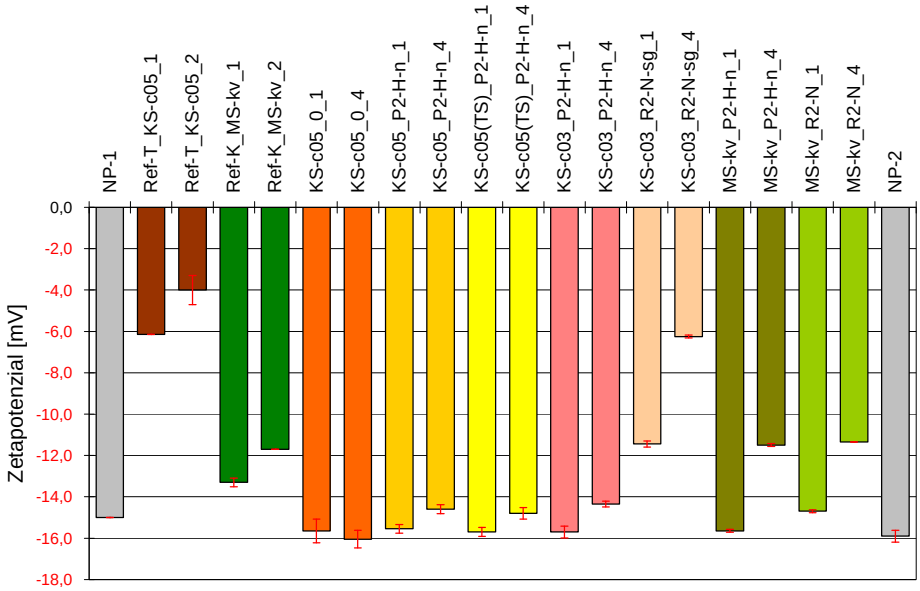


***Abb. 64**: Zetapotenzial der Stoffauflaufproben*

Der Einsatz der ausgewählten Stärken in der Faserstoffmasse führte bei der Papierherstellung auf der Pilotpapiermaschine zu keiner Veränderung der Wasserlinie auf dem Langsieb. Man kann somit davon ausgehen, dass durch die granuläre Zugabe der Stärken keine Verschlechterung der Entwässerbarkeit des Faserstoffsystems in der Praxis zu erwarten ist.

Papierfestigkeiten

In den ***Abb. 65*** bis ***Abb. 67*** sind die für die Herstellung von Wellpappenrohpapier typischen Festigkeitsparameter für die eingesetzten Stärkevarianten dargestellt. Es zeichnet sich bezüglich Festigkeitssteigerung eine deutlich positive Abgrenzung der MS-kv und der Referenzstärke KS-c05 von den anderen eingesetzten Stärken ab. Im Vergleich zur Referenzstärke KS-c05 wurden mit den gemahlenen MS-kv-Varianten mit 4%igem Zusatz höhere SCT- und vor allem CMT-Steigerungen erreicht. Auffallend sind allerdings die Festigkeitsunterschiede im Papier durch die MS-kv bei 1%igem zu 4%igem Zusatz. Das vorrangig filtrative Zurückhalten der kaltquellenden Maisstärke im Faserstoff kommt vermutlich erst bei höheren Stärkeeinsatzmengen signifikant zum Tragen.

Berstindex-Steigerung

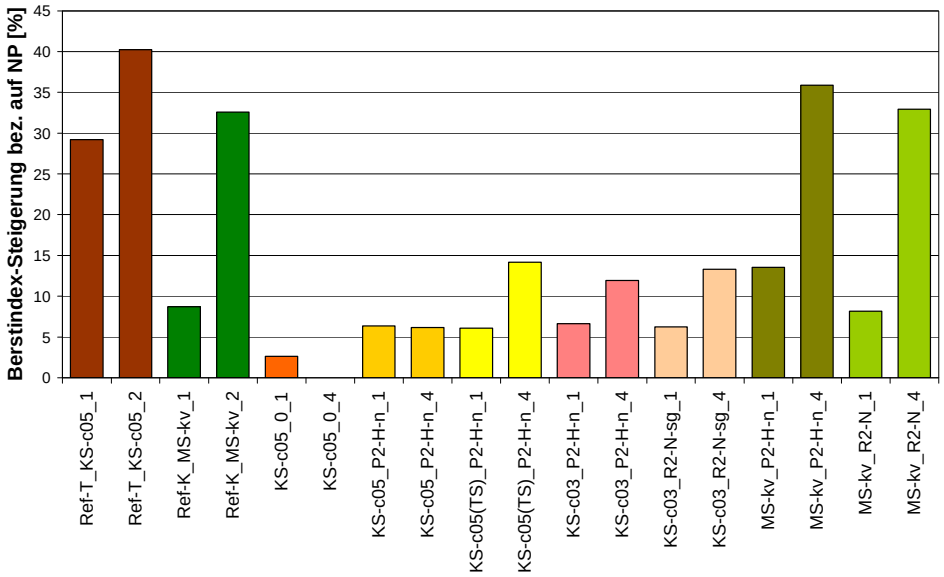


***Abb. 65**: Relative Berstindex-Steigerung bezogen auf den Nullpunkt*

SCT-Steigerung

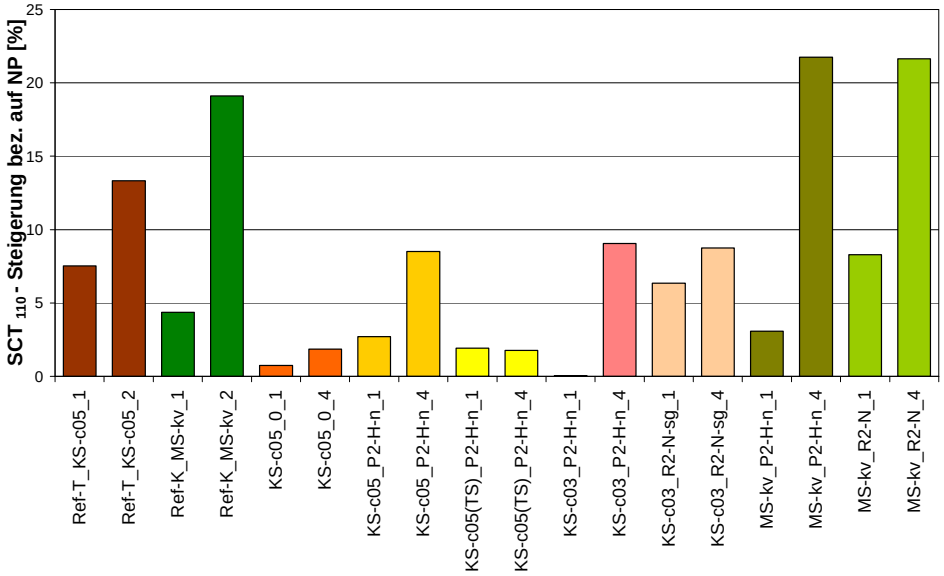


***Abb. 66**: Relative SCT-Steigerung bezogen auf den Nullpunkt*

CMT-Steigerung

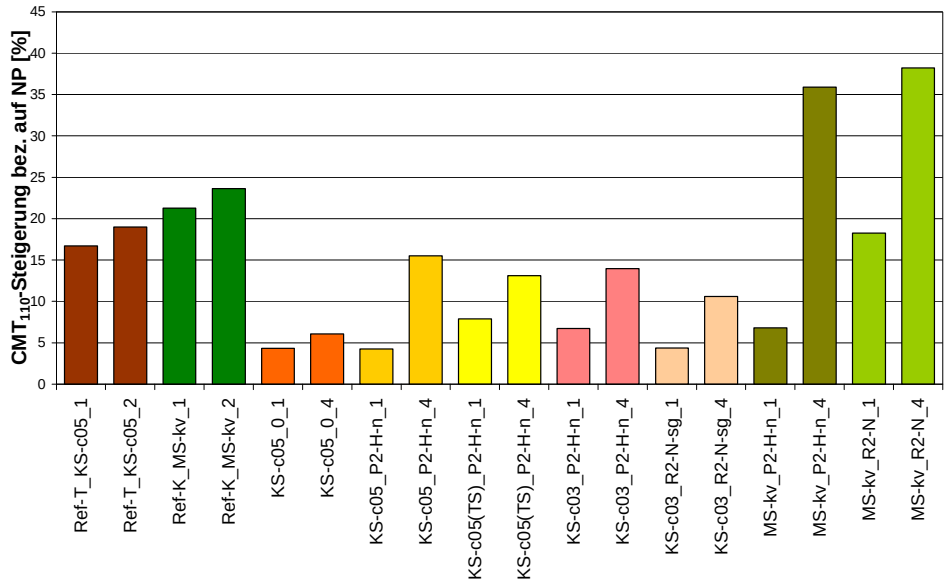


***Abb. 67**: Relative CMT-Steigerung bezogen auf den Nullpunkt*

Stärkeretention

In ***Abb. 68*** ist die Stärkeretention von den dem Faserstoff zugesetzten Varianten dargestellt. Die Stärkeretention bestätigt die positiven Festigkeitsergebnisse der vorverkleisterten vernetzten Maisstärke auch gegenüber der thermisch aufbereiteten Referenzstärke. Mit der MS-kv im ungemahlenen und gemahlenen Zustand wurden schon bei 1%iger Zugabe die höchsten Stärkegehalte im Papier bestimmt. Weiterhin zeigt die ***Abb. 68*** einen Grund für die relativ schlechten Festigkeitsergebnisse der Papiere, die mit der KS-c03_R2-N-sg gefertigt wurden. Trotz der hohen Löslichkeit des Produktes (siehe ***Tab. 7***) blieben „Stärkeagglomerate“ in der Trockenpartie als sichtbare Flecken im Papier zurück. Die Ergebnisse aus der Stärkeretention unterstützen die Aussage, dass derartige ladungsneutrale Produkte (vorverkleistert, vernetzt, Waxystärke) zielführendere Wirkung auf die Papierfestigkeit haben als die Stärkederivate mit gemahlener kantiger Kornmorphologie.

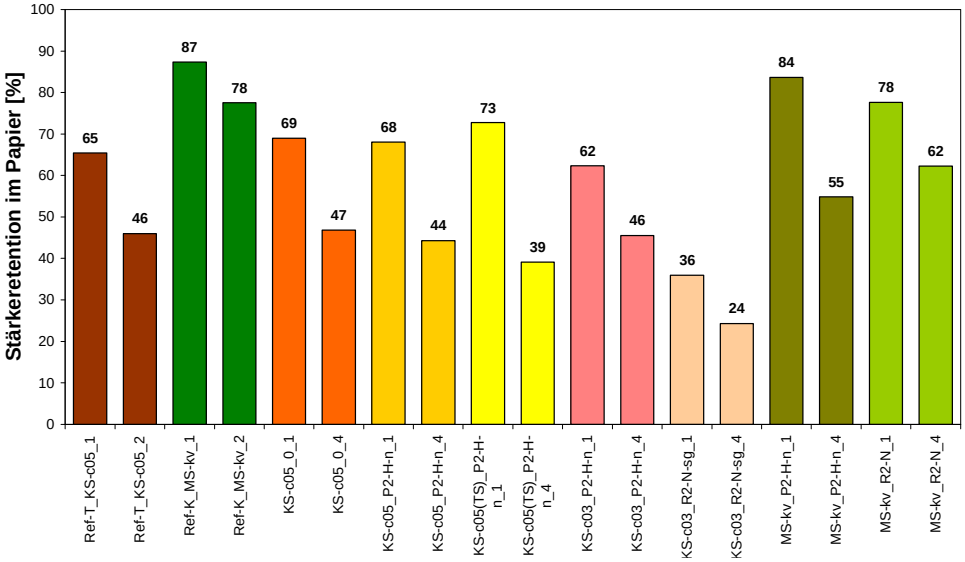


***Abb. 68**: Stärkeretention im Papier*

Fazit

- ➔ Beim Technikumsversuch auf der Pilotpapiermaschine hat sich bezüglich der Festigkeitsentwicklung im Papier die Maisstärke MS-kv als positiv herauskristallisiert. Sie bewirkte bei beiden Mahlbehandlungen mit 4%igem Einsatz die höchsten Festigkeitssteigerungen. Die ausgeprägt verzweigte Quellstruktur unterstützt bei Zugabe im Dünnstoff und größeren Einsatzmengen die Retention im Faserstoff. Weiterhin wird vermutet, dass die Stärke in der Trockenpartie vollständig verkleistert und somit gleichmäßig die Fasern umhüllt. Derartig ladungsneutrale Produkte (vorverkleistert, vernetzt, Waxystärke) haben zielführendere Wirkung auf die Papierfestigkeit als die Stärkederivate mit gemahlener kantiger Kornmorphologie.
- ➔ Beim Einsatz von in der Rührwerkskugelmühle behandelten MS-kv zum Faserstoff kann es zu einem verzögerten Trocknungsfortschritt in der Trockenpartie kommen.
- ➔ Die mit der Prallmühle behandelten kationischen Kartoffelstärken zeigten – ausgewiesen durch das Zetapotenzial - keine ladungsinduzierte Wirkung auf den Faserstoff. Somit war die unterstützende Retentionswirkung durch Ladungsunterschiede zwischen Faserstoff und Stärke nicht gegeben. Die kantigen Stärkekörner wurden allein filtrativ im Faserstoff verankert. Eine eventuell unvollständige Verkleisterung in der Trockenpartie konnte nicht nachgewiesen werden.

1.5 Einsatz einer physikalisch und chemisch modifizierten Stärke in einem Sekundärfaserstoffsystem (Praxismaßstab)

Auswahl des Versuchsproduktes für den Praxisversuch

Die Auswahl des Versuchsproduktes für den Praxisversuch wurde anhand der Technikumsergebnisse getroffen.

Die Festigkeitsergebnisse aus dem Technikumsversuch führten zu der Erkenntnis, dass die für hochbelastete Wasserkreisläufe geeignete Massestärke nicht aus einer kationischen Stärke mit ausgesprochen kantiger Struktur besteht sondern dass eine vernetzte kaltquellende Stärke, die gemahlene Maisstärke MS-kv, höhere Wirksamkeit in der Festigkeitsentwicklung im Papier zeigt. Es wird vermutet, dass die ausgeprägte Quellstruktur die Stärke-Faser-Retention begünstigt. Durch ihre Vorquellung und ihr hohes Wasserbindevermögen findet in der Trockenpartie eine vollständige Verkleisterung und somit eine gleichmäßige Spreitung der Stärke auf und um die Faser statt. Durch die Zugabe der Stärke erst im Dünnstoff bleibt diese verzweigte Quellstruktur bis zur Vliesbildung auf dem Langsieb nahezu erhalten.

Voruntersuchungen zum Praxisversuch

In Vorbereitung des Betriebsversuchs fanden Untersuchungen zum Dispergieren und homogenen Verteilen des MS-kv-Stärkepulvers in Wasser statt. Weiterhin wurden Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von der Slurrykonzentration und Untersuchungen zur Lagerstabilität durchgeführt. Die dabei verwendeten Mischaggregate sind in ***Abb. 17*** und ***Abb. 18*** bildlich dargestellt. Die Versuche zeigten, dass eine optimale Slurryaufbereitung durch Kopplung von Rotor-Stator-Maschine und anschließender Homogenisierung mittels Leitstrahlmischer gewährleistet ist. Entscheidend für die Viskositätsentwicklung der Stärkeslurry war die angewandte Fahrweise (siehe ***Tab. 19*** und ***Tab. 20*** im ANHANG A4).

In der ***Abb. 69*** sind Brookfield-Viskositäten aus zwei unterschiedlichen Fahrweisen (in-line; rezirkuliert) gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass ein mehrmaliges Zirkulieren durch die Rotor-Stator-Einrichtung die hochgequollene Partikelstruktur der gemahlenen MS-kv zum größten Teil zerstört. Es werden bei annähernd gleichem Feststoffgehalt deutlich niedrigere Ausgangsviskositäten der Stärkeslurries erreicht als nur mit einmaligem Rotor-Stator-Durchlauf (in-line). Weiterhin ist aus der ***Abb. 69*** ersichtlich, dass die Stärkeslurries über einen Zeitraum von nahezu 24h lagerstabil sind. Die in-line erzeugte Stärkeslurry mit einem Feststoffgehalt von 6,5% weist eine relativ hohe Anfangsviskosität und Nachquellung auf.

Für den Betriebsversuch wurden die in-line-Fahrweise und eine maximale Slurry-Feststoffkonzentration von 5% festgelegt.

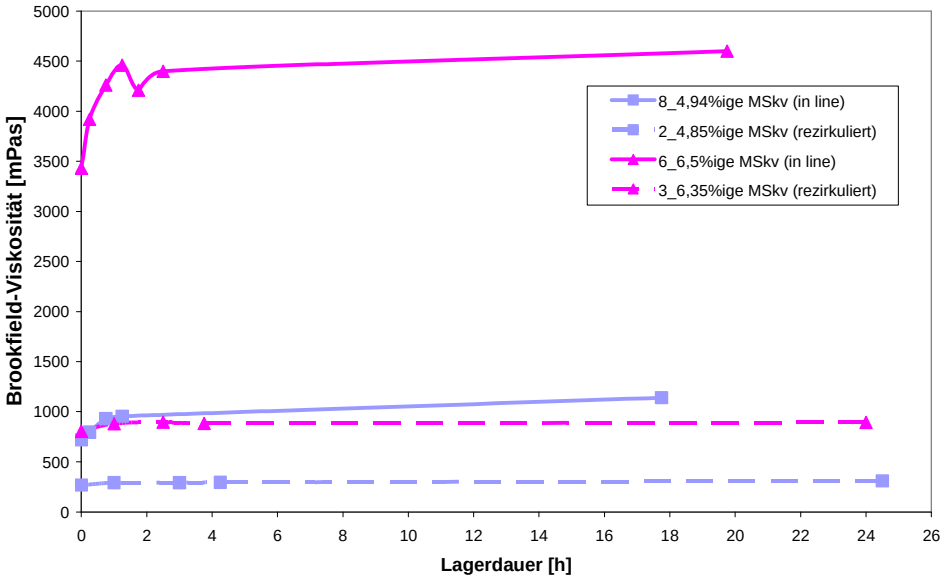


Abb. 69*: Brookfield-Viskosität in Abhängigkeit von der Lagerdauer*

Vorbereitungen und Vorgehensweise des Betriebsversuchs

Der Betriebsversuch wurde in einem Wellpappenrohpapier herstellenden Unternehmen, das ca. 900 Tagestonnen Papier produziert, durchgeführt. Dazu wurden von einem Stärkeunternehmen 5t der ausgewählten vorverkleisterten und vernetzten Maisstärke hergestellt, in einem Mahlmaschinen produzierenden Unternehmen in einer Rührwerkskugelmühle vermahlen und an die Papierfabrik verschickt. Da die in-line-Stärkeaufbereitung nur im 1.000l-Chargenbetrieb realisiert werden konnte, wurden schon am Vorabend des Versuchstages die ersten 12 m³ der MS-kv-Slurry im Stärkevorratsbehälter mit kaltem Wasser angesetzt. Viskositätsmessungen sofort und am Versuchstag bestätigten die Lagerstabilität der Stärkeslurry. Es trat keine Viskositätsveränderung ein. Die Zudosierung der aufbereiteten Stärkeslurry zur Herstellung von zweilagigem Testliner erfolgte betriebsbedingt im Dickstoff unmittelbar nach der Maschinenbütte (siehe auch ***Abb. 16***). Geplant waren Zugabemengen von 1%-3% bezogen auf Faserstoff. Genaue Erläuterungen zur Vorgehensweise und Durchführung des Betriebsversuchs sind aus Abschnitt 3.4.3, Seite 21 ersichtlich.

Stärkeaufbereitung

Die Stärkeaufbereitung erfolgte im Chargenbetrieb in in-line-Fahrweise mit kaltem Frischwasser aus der Papierfabrik. Aus dem 15m³-Vorratsbehälter wurde vor und während des Betriebsversuchs stichprobenhaft die Stärkeslurry hinsichtlich Viskosität und Feststoffgehalt geprüft. Die Qualität der Dispergierung wurde visuell beurteilt. In der ***Tab. 8*** sind die Ergebnisse dargestellt. Die Viskosität zeigte eine hohe Konstanz bei annähernd gleichem Feststoffgehalt von ca. 4,6%. Die Stärkeslurry lag in sehr gut dispergierter Form vor.

Die Stärkeaufbereitung und somit der Betriebsversuch musste nach einer Zugabemenge von 1,8% MS-kv zum Faserstoff abgebrochen werden, da sich in der Rotor-Stator-Einrichtung der Stärkeaufbereitung Kugeln aus der Stärkevermahlung mittels Rührwerkskugelmühle befanden, die die Werkzeuge irreversibel verformt hatten. Grund für das Vorhandensein von Kugeln im Stärkeprodukt war eine Havarie während der Vermahlung der MS-kv.

***Tab. 8**: Viskosität und Feststoffgehalt der aufbereiteten MS-kv-Chargen*

Versuchstag / Uhrzeit	Probenahmestelle	TS	Temp.	Viskosität (BROOKFIELD)		Bemerkung
				sofort	nach 30 min	
		[%]	[°C]	[mPas]	[mPas]	
1. Tag / 16:30 Uhr	IBC-Ansatzbehälter	5,73	15,2	1280	1490	2. IBC-Ansatz
1. Tag / 17:30 Uhr	Vorratsbehälter	4,18	16,3	348	380	noch etwas verdünnt
1. Tag / 18:30 Uhr	Vorratsbehälter	4,50	14,9	560	570	12m³ Stärke in VB gefahren und über Nacht rühren lassen
2. Tag / 07:45 Uhr	Vorratsbehälter	4,51	21,4	553		1) 3m³ Stärke noch drauf; Tambour 608 ohne Stärke
2. Tag / 09:55 Uhr	Vorratsbehälter	4,78	14,8	434		2) Tambour 610 1% Stärkeeinsatz
2. Tag / 11:30 Uhr	Vorratsbehälter	4,78	14,0	565		3) Tambour 612 1% Stärkeeinsatz
2. Tag / 14:45 Uhr	Vorratsbehälter	4,70	12,0	552		4) Tambour 618 1,8% Stärkeeinsatz

Wet-end-Ergebnisse

In der ***Tab. 21*** (ANHANG A4) sind die Wet-end-Ergebnisse der einzelnen Proben zusammengefasst. Die Probenahmestellen für Ober- und Untersieb waren:

- nach der Maschinenbütte (MB),
- im Niveaukasten (NK),
- vor dem Stoffauflauf (StA) und
- im Siebwasser I (SW).

Es konnten keine Zetapotenzial- und PCD-Veränderungen durch die steigende Stärkezugabe beobachtet werden. Die CSB-Werte lagen mit ca. 9.000-10.000 mg/l im für dieses Produktspektrum üblichen Bereich. Es waren keine Rückschlüsse auf eine eventuell eingetretene Veränderung der Stärkeretention anhand der CSB-Werte möglich. Die aus den Produktionsdaten hervorgehenden SW-Feststoffgehalte zeigten ebenfalls keine Veränderungen.

Entwässerung
(Labor)

In ***Abb. 70*** ist das Entwässerungsverhalten in Abhängigkeit von der Stärkezugabe dargestellt. Die Entwässerungskurven wurden mit Original-Stoffauflauf-Proben vom Untersieb und der eingesetzten Stärke MS-kv mit einem dynamisch arbeitenden Entwässerungsmessgerät (DFS-03 der Fa. Mütek) aufgenommen.

Aus der ***Abb. 70*** ist ersichtlich, dass die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke die Entwässerbarkeit des Faserstoffes nicht beeinflusst. Die Entwässerungskurven mit und ohne Stärkezugabe liegen nahezu auf gleichem Niveau. Diese Aussage wurde dahingehend bestätigt, dass keine Veränderung der Wasserlinie auf dem Untersieb der Papiermaschine beobachtet wurde.

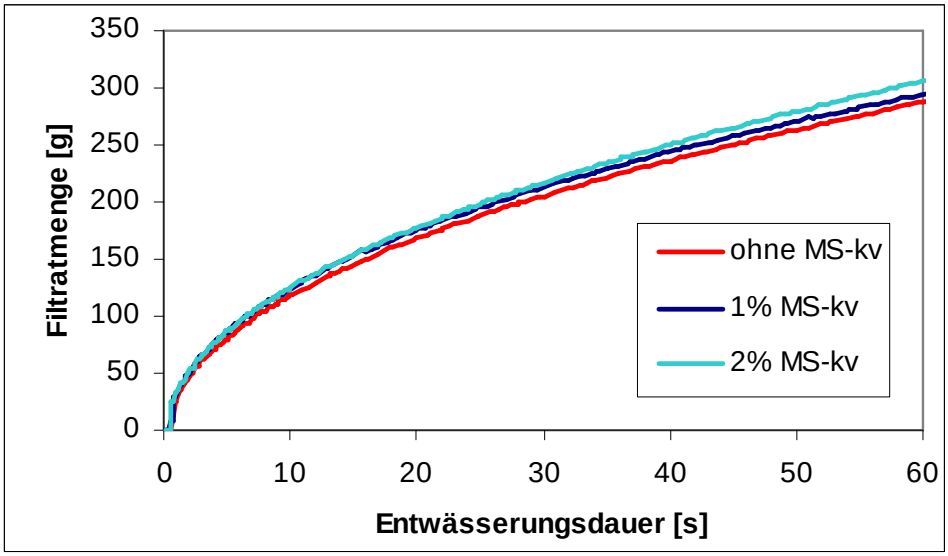


Abb. 70*: Entwässerungsverhalten von Stoffauflaufproben mit und ohne Stärkezugabe*

Dampfdruck

Die ***Abb. 71*** zeigt, dass kurz nach Beginn der Stärkezugabe zum Faserstoff der Dampfdruck sowohl von der Vor- als auch von der Nachtrockengruppe angehoben werden musste, um der erhöhten Papierfeuchte an der Tambouraufwicklung entgegenzusteuern. Es wurde somit mehr Dampf für die Trocknung der mit Massestärke hergestellten Papiere benötigt. Das hohe Wasserbindevermögen der gemahlenen Maisstärke MS-kv wirkt sich auf die Papiertrocknung nachteilig aus.

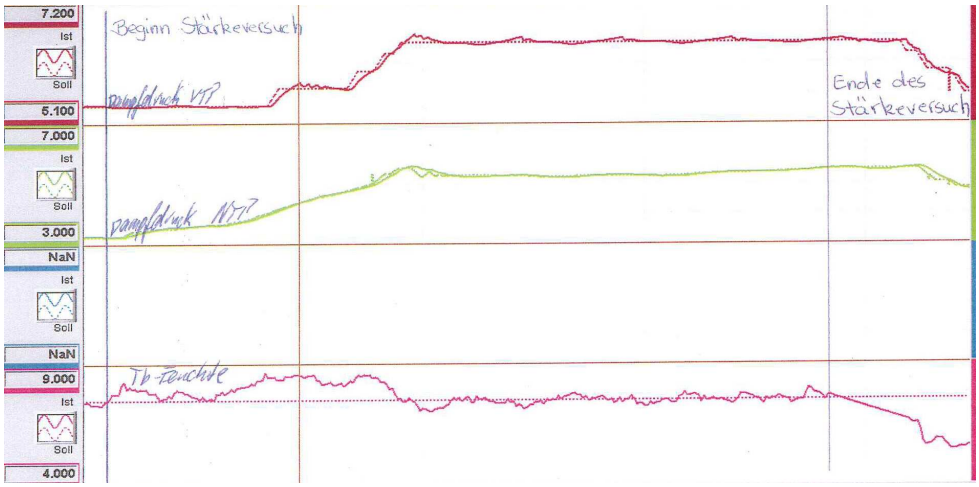


Abb. 71*: Dampfdruckregelung der Vor- und Nachtrockenpartie und Papierfeuchte auf dem Tambour zur Zeit des Betriebsversuchs*

Festigkeiten

In den ***Abb. 72*** und ***Abb. 73*** sind die SCT- und Berstdruckfestigkeiten der klimatisierten Tambourproben vor, während und nach dem Betriebsversuch dargestellt. Die gestrichelten Balken geben in den beiden Abbildungen die Festigkeiten an, die ohne Leimpressenstärke erreicht wurden. Der rot gekennzeichnete Sollwert bezieht sich auf die Festigkeit von unklimatisierten Tambourproben mit Leimpressenstärkeauftrag. Die ***Abb. 72*** zeigt den Einfluss des Massestärkeeinsatzes auf die SCT-Festigkeit. Die SCT-Steigerungen durch den Einsatz von MS-kv bezogen auf den gemittelten SCT-Wert ohne Stärkeeinsatz betrugen 6 -13%. Der erreichte Festigkeitsunterschied durch 1% und knapp 2% Stärke zeigte sich dabei allerdings nicht so deutlich. Der Einfluss des MS-kv-Einsatzes auf den Berstdruck zeichnete sich erst bei 2%iger Zugabe ab (***Abb. 73***). Die durch den Technikumsversuch erwarteten Festigkeitssteigerungen von 20-35% durch die gemahlene Maisstärke MS-kv wurden im Betriebsversuch nicht erreicht.

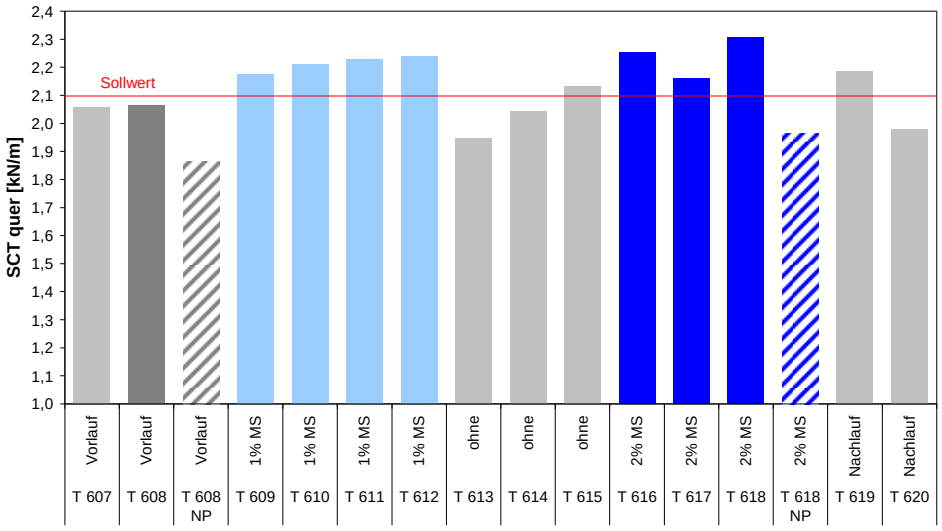


Abb. 72*: SCT_{quer} von klimatisierten Tambourproben*

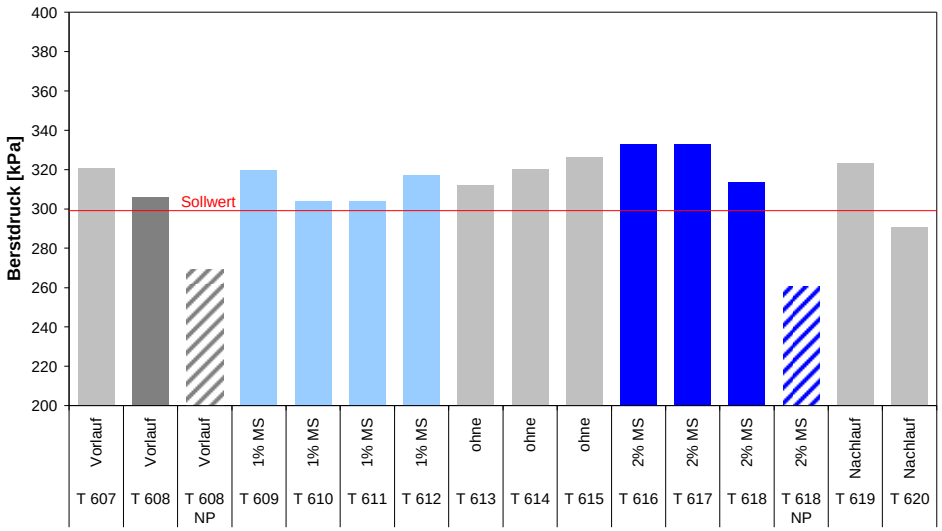


Abb. 73*: Berstdruck von klimatisierten Tambourproben*

Stärkegehalt

Faserstoff

Zur Beurteilung der Stärkeretention wurden Stärkegehalte sowohl von Dickstoffproben während des Betriebsversuchs als auch von den daraus gefertigten Papieren bestimmt. Zur Konservierung der Stärke in den Dickstoffproben wurden diese nach der Probenahme abgekocht und tiefgefroren bis zum Tag der Bestimmung gelagert. Aus der ***Tab. 9*** ist ersichtlich, dass allein durch den Altpapiereintrag schon eine Stärkemenge von ca. 6% in den Faserstoff eingebracht wird (NP_T609_US/OS). Bezieht man den Stärkeeinsatz auf die Durchflussmenge erhält man tatsächliche Stärkezugabemengen von 0,9% und 1,8%. Diese Zugabemengen wurden in den Dickstoffproben aus den Niveaukästen mit 0,6 – 0,9% bzw. 1,6 - 1,7% Massestärke zu nahezu 100% wiedergefunden.

***Tab. 9**: Stärkemengen der Dickstoffproben aus den Niveaukästen*

Dickstoffproben aus dem Niveaukasten	Stärkemenge [mg/g FS]
NP_T609_US	56
NP_T609_OS	60
0%MS-kv_T609_US	0
0%MS-kv_T609_OS	0
1%MS-kv_T610_US	8
1%MS-kv_T610_OS	7
1%MS-kv_T612_US	6
1%MS-kv_T612_OS	9
2%MS-kv_T617_US	16
2%MS-kv_T617_OS	17

Papier

Aus der ***Abb. 74*** sind die Stärkegehalte der Tambourproben ersichtlich.

Analog der Festigkeitsabbildungen bedeuten die gestrichelten Balken die Anwendungen ohne Leimpresse. Die Stärkegehalte, die durch den Massestärkeeinsatz erhalten wurden, sind blau gekennzeichnet. Dabei wurde die Wiederfindungsrate der eingesetzten Maisstärke MS-kv noch nicht mit berücksichtigt. Deshalb erscheint der Stärkegehalt, der allein durch die Massestärke erreicht wurde, als Zahl über den Balken.

Die mit Massestärke MS-kv gefertigten Papiere weisen im Stärkegehalt innerhalb gleicher Zugabemenge hohe Schwankungen auf. Die Stärkeretention durch Massestärke bewegte sich dabei zwischen 5-60% bei 0,9%iger Zugabe und 15-50% bei 1,8%iger Zugabe. Der Tambour 618 ohne Leimpressenstärke weist einen Massestärkegehalt von 6 mg/g auf, d.h. nur ca. 33% der MS-kv wurden im Faserstoff zurückgehalten.

Die durch die Quellstruktur der Stärke zu erwartende verbesserte Retention im Faservlies konnte durch diese Stärkegehalte nicht bestätigt werden. Die insgesamt betrachtet schlechte Stärkeretention könnte ihre Ursache im Stärke-Dosierort haben. Im Technikumsversuch wurden die Stärkeslurries im Dünnstoff zugegeben und waren somit keinen allzu hohen Scherkräften bis zum Stoffauflauf ausgeliefert. Bei dem Betriebsversuch kam aus technischen Gründen nur die Dosierung im Dickstoff in Frage. Es wird vermutet, dass die hochgequollene Partikelstruktur durch starke Schereinwirkungen in der Stoffaufbereitung und im Konstantteil zum größten Teil zerstört wurde und sich somit die Retention verschlechterte.

Weiterhin lässt sich aus der ***Abb. 74*** entnehmen, dass von den ursprünglich 60 mg/g der im Niveaukasten gefundenen AP-Stärke (siehe ***Tab. 9***) 15 mg/g im fertigen Papier wiedergefunden wurden, d.h. dass die durch das Altpapier mitkommende Stärke nur zu 25% im Faserstoff filtrativ retendiert wurde.

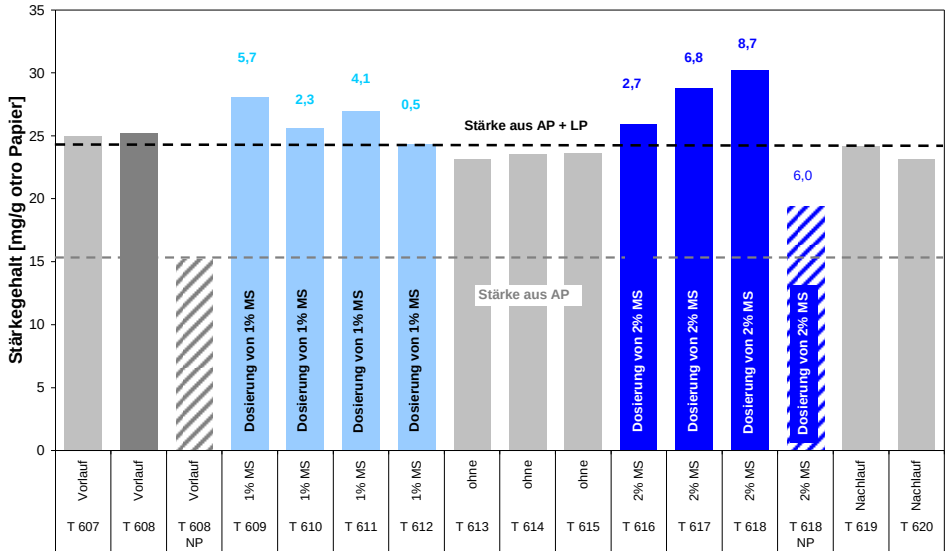


Abb. 74*: Stärkegehalte im Papier*

Fazit

- ➔ Durch die angewandte Dispergiertechnologie wurde die Stärke optimal im Wasser verteilt und konnte aufgrund ihrer Kaltquellbarkeit homogene Strukturen ausbilden. Die aufbereitete Stärkeslurry zeigte über einen längeren Zeitraum konstante Viskositäten.
- ➔ Die Entwässerbarkeit des Faserstoffes wurde durch den Einsatz der Massestärke nicht negativ beeinflusst.
- ➔ Zur Trocknung der mit Massestärke hergestellten Papiere wurde mehr Dampf benötigt. Das hohe Wasserbindevermögen der gemahlenen MS-kv verzögerte die Papiertrocknung.
- ➔ Es wurden die auf Basis der Ergebnisse aus den Technikumsversuchen zu erwartenden Festigkeitssteigerungen von 20-35% durch den Einsatz dieser Massestärke nicht erreicht. Der Grund hierfür wird in der schlechten Stärkeretention gesehen. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Stärkezugabe im Dickstoff die ausgebildete Quellstruktur, die eine verstärkte filtrative Retention bewirkt, durch Einwirkung starker Scherkräfte zerstört wurde.

1.6 Gesammelte wesentliche Erfahrungen

Mahlung der Stärken

- ➔ Durch die mechanische Behandlung der bereits modifizierten Stärkeprodukte wird deren Partikelgröße in Abhängigkeit vom verwendeten Stärketyp und dem angewandten Mahlverfahren mehr oder weniger stark beeinflusst.
- ➔ Die kationischen bzw. leicht vernetzten Maisstärken MS-c03, MS-c05 bzw. MS-v sowie native Weizenstärke WS-n und kationische Weizenmehle WM-c03 und WM-c05 bzw. WMwx-c05 werden in ihrer Korngeometrie durch eine Mahlung nur relativ wenig verändert.
- ➔ Bezüglich des Mahlverfahrens ist der größere Einfluss auf die Veränderung der Korngeometrie durch eine Prallmahlung (Mühle P2) gegenüber einer Kugelmahlung (Mühle R2) gegeben.

Analytik

Kristallinität:

- ➔ Durch die Mahlung der Ausgangsstärken auf einer Prallmühle bzw. einer Rührwerkskugelmühle waren ein abnehmender Kristallinitätsgrad sowie abnehmende Kristallitgrößen zu beobachten. Die Intensität der Beeinflussung der Stärkekornstruktur im Sinne einer abnehmenden Kristallinität und abnehmenden Kristallitgröße nahm dabei in der Reihenfolge Prallmühle → Rührwerkskugelmühle ab. Die Vermahlung mit der Strahlmühle hatte einen geringeren Einfluss auf den Kristallinitätsgrad und die Kristallitgröße, obwohl hier die höchsten Energieeinträge berechnet wurden.

Molmassenverteilung:

- ➔ Unabhängig von den angewandten Mahlbedingungen wurde bei allen untersuchten Stärken, Stärkederivaten oder Mehlen lediglich ein moderater molekularer Abbau der Stärken erzeugt. Das bedeutet, dass die Mahlung in der Regel nicht zu einer Verringerung der Bindekraft der Stärken führte. Ausnahmen bildeten hierbei das mit der Prallmühle behandelte kationische Weizenmehl WM-c05 und die Grobsiebfraktionen der kationischen Kartoffelstärken aus der Rührwerkskugelmühle. Diese Proben zeigten einen deutlichen molekularen Abbau.
- ➔ Es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen dem Energieeintrag durch die Mahlung und dem molekularen Abbau der Stärkepolysaccharide abgeleitet werden.

Löslichkeit:

- ➔ Mit Ausnahme der kationischen Grobsiebfraktionen der mit der Rührwerkskugelmühle behandelten Kartoffelstärken war der über GPC bestimmte molekular dispers gelöste Anteil an Stärkepolymeren bei allen Proben kleiner als 20 %. Die Molmassen des löslichen Anteils belegen, dass unter praxisnahen Bedingungen nur sehr kleine Moleküle in Lösung gegangen waren. Diese Ergebnisse bestätigen, dass bei der Mahlung nur ein geringer Einfluss auf die Stärkekornstruktur und die molekulare Zusammensetzung der Stärke erfolgte.

Quellvermögen:

➔ Durch die Vermahlung wurden die Stärkekörner in Bruchstücke zerlegt, wobei die innere Stärkekornstruktur nur graduell verändert wurde. Die kristalline Struktur blieb partiell erhalten und die hohen Molmassen der Stärke wurden nur graduell verringert. Daher hatten die gemahlenen Produkte ein sehr geringes Quellvermögen und eine relativ geringe Löslichkeit unter praxisnahen Bedingungen. Das höchste Quellvolumen zeigte aufgrund ihrer Herstellung die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke MS-kv.

Partikelgrößenverteilung:

➔ Der Mahlerfolg der mit einer Rührwerkskugelmühle (R2) behandelten Mais- und Weizenstärken ist äußerst gering. Bei den Weizenmehlen ist ein Einfluss erkennbar.

➔ Die Mahlung in einer Prallmühle mit Sichtung (P2) ist gegenüber einer Kugelmühlenbehandlung effektiver.

Wasserbindevermögen:

➔ Die Bestimmung des Wasserbindevermögens (WBV) gibt neben der Partikelgröße Hinweise auf eine Stärkekornschädigung.

➔ Eine Mahlbehandlung steigerte generell das Wasserbindevermögen der Stärkederivate. Mit der Prallmühlenbehandlung wurden dabei die höchsten WBV-Werte erreicht. Die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke MS-kv zeigte ein sehr hohes Wasserbindevermögen während die Änderung des WBV bei den Mais- und Weizenstärken nur graduell war.

Verkleisterungsverhalten:

➔ Wird eine kationische Stärke einer Mahlbehandlung unterworfen wird die Peakviskosität reduziert, und dies umso deutlicher je höher der Substitutionsgrad ist. Die Verkleisterungstemperatur hingegen kann sich leicht erhöhen.

➔ Ein wesentlicher Einfluss des Trockengehalts der modifizierten Stärken/Mehle vor der Mahlung auf das Verkleisterungsverhalten wurde nicht beobachtet.

➔ Mit einer intensiven Sichtung - also des Vorliegens vieler kleiner Partikel – kann die Peakviskosität am deutlichsten verringert werden.

➔ Auf Grund der herstellungsbedingten Verkleisterung auf dem Walzenstuhl zeigte die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke MS-kv kein Verkleisterungsbeginn und kein ausgeprägtes Viskositätsmaximum. Durch eine Mahlung wurde jedoch der Viskositätsverlauf über der Zeit gegenüber einer ungemahlenen Stärke insgesamt abgesenkt.

Untersuchungen im Labormaßstab

➔ Die Entwässerbarkeit eines Faserstoffsystems wird durch den Zusatz gemahlener Stärken/Mehle im granulären Zustand nicht so wesentlich beeinflusst, dass negative Auswirkungen auf die Stoffentwässerung auf dem Sieb einer Papiermaschine befürchtet werden müssten.

➔ Die ladungsinduzierte Verschiebung des Zetapotenzials durch granulär eingesetzte Stärken/Mehle in Faserstoffsuspensionen ist abhängig vom Derivatisierungsverfahren sowie von den Mahlverfahren.

- ➔ Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert der Faserstoffsuspensionen wurden durch den Zusatz gemahlener granulärer Stärken/Mehle nicht wesentlich beeinflusst.
- ➔ Die im Papier retendierte Menge an gemahlener Stärke liegt bei einem Zusatz von 1% bezogen auf den Faserstoff in der Regel in der Größenordnung der Zugabemenge. Die im Papier bei einem 4%igen Einsatz verbliebene Stärkemenge differierte dagegen zwischen den Stärkesorten in deutlicherem Maße:

- kationische Kartoffelstärken	ca. 2…2,5%
- leicht vernetzte Maisstärke	ca. 1…1,5%
- vorverkleisterte vernetzte Maisstärke	ca. 2,5…3,5%
- native Weizenstärke	ca. 2,5%
- kationische Weizenmehle	ca. 2,5…3,5%
- kationisches Waxy-Weizenmehl	ca. 1,5…< 2%

- ➔ Durch den Einsatz gemahlener modifizierter Stärken konnten die Festigkeiten der Laborpapiere gesteigert werden. Die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke bewirkte hierbei die größten Steigerungsraten.

Untersuchungen im Pilotmaßstab

- ➔ Beim Technikumsversuch auf der Pilotpapiermaschine hatte sich bezüglich der Festigkeitsentwicklung im Papier die gemahlene Maisstärke MS-kv als positiv herauskristallisiert. Sie bewirkte bei beiden Mahlbehandlungen mit 4%igem Einsatz die höchsten Festigkeitssteigerungen.
- ➔ Beim Einsatz von in der Rührwerkskugelmühle behandelten MS-kv zum Faserstoff kann es zu einem verzögerten Trocknungsfortschritt in der Trockenpartie kommen.
- ➔ Die mit der Prallmühle behandelten kationischen Kartoffelstärken zeigten – ausgewiesen durch das Zetapotenzial - keine ladungsinduzierte Wirkung auf den Faserstoff. Somit war die unterstützende Retentionswirkung durch Ladungsunterschiede zwischen Faserstoff und Stärke nicht gegeben. Die kantigen Stärkekörner wurden allein filtrativ im Faserstoff verankert.

Praxiseinsatz

- ➔ Durch die angewandte Mischtechnologie wurde die Stärke optimal dispergiert und konnte aufgrund ihrer Kaltquellbarkeit homogene Strukturen ausbilden. Die aufbereitete Stärkeslurry zeigte über einen längeren Zeitraum konstante Viskositäten.
- ➔ Die Entwässerbarkeit des Faserstoffes wurde durch den Einsatz der Massestärke nicht negativ beeinflusst.
- ➔ Zur Trocknung der mit Massestärke hergestellten Papiere wurde mehr Dampf benötigt. Das hohe Wasserbindevermögen der gemahlenen MS-kv verzögerte die Papiertrocknung.

➔ Es wurden die erwarteten Festigkeitssteigerungen von 20-35% durch den Einsatz dieser Massestärke nicht erreicht. Der Grund hierfür wird in der schlechten Stärkeretention gesehen. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Stärkezugabe im Dickstoff die ausgebildete Quellstruktur, die eine verstärkte filtrative Retention bewirkt, durch Einwirkung starker Scherkräfte zerstört wurde.

Generelle Erkenntnis

Da die WPR-Wasserkreisläufe in der Regel als hochbelastet gelten, sollte durch den Einsatz chemisch modifizierter + physikalisch modifizierter Stärken die ausschließlich ladungsinduzierte Adhäsion der kationischen Stärken durch eine zusätzliche Filtration von gemahlenen Stärkepartikeln verstärkt werden. Die Ergebnisse des Projekts zeigen, dass die hypothetisch angenommene Wirkungssummierung nicht in dem erwarteten Umfang eingetreten ist. Die unterschiedlichen Derivatisierungsverfahren der Stärken/ Mehle und die somit unterschiedlich erzielten Effekte auf die Ladung durch Mahlbehandlung sind Gründe für die eingeschränkte elektrostatische Stärkeretention.

Neben kationischen Produkten wurde auch die retendierende Wirkung vernetzter bzw. vorverkleisterter (kaltquellender) Stärken untersucht. Es zeigte sich, dass die hochgequollene Partikelstruktur die Stärke-Faser-Retention begünstigt. Durch die schon auf dem Walzenstuhl erreichten Verkleisterung findet in der Trockenpartie eine gleichmäßige Spreitung der Stärke auf und um die Faser statt. Durch die Zugabe der Stärke im Dünnstoff bleibt diese verzweigte Quellstruktur bis zur Vliesbildung auf dem Langsieb nahezu erhalten. Allerdings wirkt sich das hohe Wasserbindevermögen der MS-kv nachteilig auf die Papiertrocknung aus. Eine Produktentwicklung in Richtung schnellerer Wasserabgabe während der Trocknung sollte das Ziel fortführender Arbeiten sein.

Technologische Weiterentwicklung der Aufbereitung vorverkleisterter Stärken

(Vorschlag)

Die im Rahmen des Projekts untersuchte vorverkleisterte vernetzte Maisstärke MS-kv bewirkte durch einen Zusatz zu einer WPR-Faserstoffmatrix eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften, unabhängig von den schwierigen Kreislaufwasserbedingungen bei der Herstellung dieser Papiersorte. Eine weitere Zunahme der Festigkeiten wurde durch den Einsatz auf einer Rührwerkskugelmühle oder Prallmühle gemahlenen Variante dieser Stärkesorte erreicht.

Die Herstellung vorverkleisterter Stärken beinhaltet nach dem Trocknungsschritt auf einem Walzenstuhl oder ähnlichen Einrichtungen eine mechanische Behandlung der dann in Schuppen- oder Plattenform vorliegenden trockenen Stärke. Dieser Verfahrensschritt sollte soweit technisch und/oder technologisch angepasst werden, dass eine nachträgliche zusätzliche Mahlung entfallen kann.

2 Verwertung

2.1 Voraussichtlicher Nutzen (Kosten-Nutzen-Analyse)

Produktauswahl

Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt 12 verschiedene Stärke-/Mehl-Produkte ohne (nativ) bzw. mit unterschiedlicher Modifizierung (Kationisierung, Vernetzung, Vernetzung/Vorverkleisterung) hinsichtlich ihrer Eignung

a) zur mechanischen Aufbereitung mittels Mahlung

b) als Trockenfestmittel beim Einsatz in Wellpappenrohpapieren

untersucht. Die Arbeiten zur Selektierung und Fokussierung auf die zielführenden Produkte wurden sowohl im Labor- als auch im Pilotmaßstab (Faserstofftechnikum) durchgeführt. Die Ergebnisse der erreichten Festigkeiten bildeten die Grundlage für die Auswahl des bei einem Betriebsversuch eingesetzten Produkts.

Als das die Zielstellung des Projekts am Besten erfüllende Produkt wurde die vorverkleisterte vernetzte Waxy-Maisstärke MS-kv ermittelt.

Kostenbasis

Neben standortabhängigen, klimatischen und Witterungseinflüssen und damit qualitativen Schwankungen unterliegt Stärke als Naturprodukt auch z. T. großen Preisbewegungen, die nach Wegfall der Stärkesubventionierung im Jahr 2012 und der alleinigen Orientierung am Weltmarktpreis möglicherweise noch drastischer ausfallen werden.

Im Kontext hierzu müssen zukünftig in noch stärkerem Maße die aktuellen Preise für Primär- und Sekundärfaserstoffe als Hauptfestigkeitsbildner in Wirtschaftlichkeitsüberlegungen einbezogen werden.

Im Folgenden wird eine Kostenabschätzung für den Einsatz der favorisierten vorverkleisterten vernetzten Waxy-Maisstärke in WPR-Faserstoffsystemen vorgenommen.

Stärkekosten

***Tab. 10**: Material- und Aufbereitungskosten für die kationische bzw. vernetzte / vorverkleisterte Maisstärke*

	Dimens.	**kationisch**	**B** (vorverkleist., vernetzt / Handelsware)	**B + R2 Kugelmahl.** (_R2-N)	**B + P2 Prallmahl. + Sichtung** (_P2-H-n)
Maisstärke, nativ	EUR/t	600,00	600,00	600,00	600,00
Vorverkleist., vernetzte Stärke					
Vernetzung	EUR/t	-	250,00	250,00	250,00
Mahlung der Stärke	EUR/t	-	-	11,33	32,38
Slurryaufbereitung	EUR/t	-	1,26	1,26	1,26
Referenzstärke					
Kationisierung	EUR/t	250,00	-	-	-
Thermische Aufbereitung	EUR/t	40,00	-	-	-
Stärkekosten	**EUR/t**	**890,00**	**851,26**	**862,59**	**883,64**

Aus ***Tab. 10*** sind die Material- und Aufbereitungskosten für die herkömmliche thermische Aufbereitung einer kationischen Maisstärke im Vergleich zur Trockenmahlung mit einer Rührwerkskugelmühle bzw. einer Prallmühle mit nachgeschalteter Sichtung ersichtlich. Als Basis-Material wurde native Maisstärke ausgewählt, die zum Einen kationisiert und zum Anderen vernetzt und vorverkleistert wurde.

Es wird deutlich, dass die Kationisierung incl. thermischer Aufbereitung von Maisstärke höhere Kosten verursacht als die Vernetzung, Vorverkleisterung und Slurryaufbereitung einer kaltquellenden Maisstärke.

Papier bezogene Einsatzkosten für Stärkeprodukte

***Tab. 11**: Papier bezogene Stärke-Einsatzkosten*

	Dimens.	**kationisch**	**B** (vorverkleist., vernetzt / Handelsware)	**B + R2 Kugelmahl.** (_R2-N)	**B + P2 Prallmahl. + Sichtung** (_P2-H-n)
Einsatzmengen Stärke	kg/t Papier	10…20	10…40	10…40	10…40
Stärke-Kosten / t Papier	EUR / t Papier	8,90…17,80	8,51…34,04	8,63…34,52	8,84…35,36
Kostendifferenz zu kation. Stärke (bei 2%iger Einsatzmenge)	**EUR / t Papier**		**- 0,78**	**- 0,55**	**- 0,13**

Bezogen auf einen Einsatz von jeweils 2% einer kationischen bzw. vernetzten/vorverkleisterten Maisstärke bei einem Wellpappenrohpapier (WPR) wurde in ***Tab. 11*** ein Kostenvergleich vorgenommen. Dieser zeigt, dass eine Einsparung von 0,78 EUR/t Papier bei handelsüblichem Einsatz der vernetzten Stärke möglich ist. Wird diese Stärke einer Mahlbehandlung unterzogen, werden die Einsparmöglichkeiten geringer.

Diese Betrachtungsweise basiert auf den Festigkeitsergebnissen des Pilotversuchs. Ein Zusatz einer kaltquellenden vernetzten Maisstärke in einer Menge von 1%, die auf einer Rührwerkskugelmühle mit niedrigem Energieeintrag gemahlen wurde (MS-kv_R2-N_1), führte hinsichtlich des SCT und des CMT zu besseren Papierfestigkeiten als der Zusatz einer thermisch aufbereiteten kationischen Kartoffelstärke. Es wurde gefolgert, dass auch ein jeweils 2%iger Zusatz Vorteile bezüglich der Festigkeitsentwicklung für die vorverkleisterte vernetzte Maisstärke zeigt.

Nutzen für WPR herstellende Unternehmen

Materialkosten

***Tab. 12**: Nutzen für WPR herstellende Unternehmen (Beispiele)*

	Dimens.	**kationisch**	**vorverkleist. / vernetzt**	**B + Kugelmahl.** (_R2-N)	**B + Prallmahl. + Sichtung** (_P2-H-n)
Papierfabrik 1		**120.000 t WPR / a** ½ der Produktionsmenge werden mit vernetzter / vorverkleisterter Maisstärke produziert			
Einsatzmengen Stärke	kg/t Papier	10…20	10…40	10…40	10…40
Stärkekosten	TEUR/a	**534**…**1.068**	**511**…**2.044**	**518**…**2.070**	**530**…**2.120**
Kostendifferenz zu kationischer Stärke (bei 2%iger Einsatzmenge)	EUR/a		**- 46.000**	**- 33.000**	**- 8.000**
Papierfabrik 2		**900.000 t WPR / a** ½ der Produktionsmenge werden mit vernetzter / vorverkleisterter Stärke produziert			
Einsatzmengen Stärke	kg/t Papier	10…20	10…40	10…40	10…40
Stärkekosten	TEUR/a	**4.005**…**8.010**	**3.832**…**15.327**	**3.882**…**15.528**	**3.977**…**15.906**
Kostendifferenz zu kationischer Stärke (bei 2%iger Einsatzmenge)	EUR/a		**- 348.000**	**- 246.000**	**- 57.000**

In der ***Tab. 12*** sind Beispielrechnungen für zwei unterschiedlich große Papierfabriken zur Herstellung von Wellpappenrohpapier (WPR) enthalten. Es wird davon ausgegangen, dass jeweils ½ der Produktionsmenge mit vernetzter, vorverkleisterter Maisstärke produziert werden.

Die Papierfabrik 1 kann bei einem 2%igen Einsatz der kaltquellenden vernetzten Maisstärke an Stelle einer kationischen Maisstärke jährlich zwischen 8.000 EUR und 46.000 EUR Materialkosten einsparen.

Die Papierfabrik 2 mit der 7,5-fachen Produktionsmenge der Papierfabrik 1 hat unter den gleichen Voraussetzungen Einsparpotenziale zwischen 57.000 EUR und 348.000 EUR.

Energiekosten / Arbeitssicherheit

Zu den Vorteilen der Materialkosten kommen bei der Anwendung des beschriebenen Aufbereitungsverfahrens noch erhebliche Einsparungen an Energiekosten hinzu. Die Stärke wird mit kaltem Wasser aufbereitet und auch in dieser Form der Faserstoffsuspension zugesetzt. Bisher üblicherweise benötigter Dampf ist nicht mehr erforderlich. In diesem Zusammenhang einzuhaltende Forderungen und Auflagen der Arbeitssicherheit sind gegenstandslos geworden.

2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Kationische vs. kaltquellende vernetzte Stärken

In die Überlegungen zum Nutzen der Ergebnisse des Projekts muss neben dem finanziellen Vorteil für die Papierfabrik auch die Tatsache, dass die Wirkung kationischer Stärken in hochbelasteten Kreisläufen nur sehr gering ist und diese deshalb nicht zu einer Festigkeitssteigerung beitragen können, einbezogen werden.

Mit den kaltquellenden vernetzten Maisstärken mit Waxy-Struktur wurde eine erste Möglichkeit gefunden, Qualitätsverbesserungen unter Einsatz von Stärke auch in diesem schwierigen Produktsortiment erreichen zu können.

Anwendung der Ergebnisse in der Papierindustrie

Die Wellpappenrohpapier herstellenden Unternehmen suchen von jeher nach Möglichkeiten, dem Festigkeitsverlust durch das immer schlechter werdende Fasermaterial entgegenzuwirken. Die Ergebnisse aus dem Projekt können hierzu erste Anregungen vermitteln.

Weiterführung

Die Erkenntnisse aus dem Projekt sollen die Grundlage für eine Produkt- und Technologieentwicklung in weiterführenden Projekten bilden.

Die Produktentwicklung sollte in der Richtung erfolgen, dass eine hohe Quellbarkeit mit einer Vernetzung der Stärke gepaart wird, das entwickelte Produkt jedoch ein maßvolles Wasserbindevermögen besitzt, um nach Einsatz in einem Papierfaserstoff die Papiertrocknung nicht zu behindern.

Eine weiter zu klärende Problematik bezieht sich auf die chemische Konstitution einer zu entwickelnden ladungsneutralen Massestärke: sind stabile Papierfestigkeiten fördernde Quellstrukturen ausschließlich auf der Basis von Amylopektinstärken (Waxystärken) zu erzeugen oder können auch herkömmliche Stärken eine Grundlage bilden?

Eine notwendige Technologieentwicklung wird für die Stoffauflauf nahe Dosierung einer kaltquellenden Stärke bei niedriger Scherung aber guter Durchmischung der Faserstoffsuspension benötigt.

2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Preisgestaltung

Der wirtschaftliche Nutzen der Forschungsergebnisse hängt in starkem Maße von den sich teilweise erheblich ändernden Preisen für native und modifizierte Stärken bzw. den Preisunterschieden zu Primär- und Sekundärfaserstoffen ab. Diese Aspekte werden nach Wegfall der EU-Agrarsubventionen noch sehr viel deutlicher zu Tage treten und neue Überlegungen erforderlich machen.

Entwicklung energieärmerer Mahlverfahren

Hinsichtlich des im Ergebnis des Projekts favorisierten Produkts (MS-kv_R2-N) hat die Mahlung eine weitere Qualitätsverbesserung gebracht, deren Kosten jedoch verhältnismäßig hoch lagen. Hier sollte bereits bei der Herstellung der Stärke nach der Trocknung eine intensive Zerkleinerung der Stärkeplättchen erfolgen, beispielsweise über eine Rührwerkskugelmühle.

Da die Zerkleinerungstechniken insgesamt zu den sehr energieintensiven Verfahrensschritten zählen, werden Kostenvorteile durch den Einsatz gemahlener Stärken erst dann eintreten, wenn es gelingt, diesen Prozess durch die Anwendung energieärmerer Mahlaggregate bzw. –techniken kostengünstiger zu gestalten.

3 Erkenntnisse von Dritten

Während der gesamten Laufzeit des Projekts wurden keine anderen als die zitierten Erkenntnisse zur Trockenmahlung von Stärke von dritter Seite bekannt.

4 Veröffentlichungen

Hinsichtlich der Verbreitung der Ergebnisse des Projekts bieten sich nach Ablauf der Geheimhaltungsfrist vielfältige Möglichkeiten. Neben Vorträgen auf internationalen Veranstaltungen sowohl der PTS als auch anderer Ausrichter sowie auf Fachseminaren der PTS werden die Ergebnisse über die Technische Informationsbibliothek (TIB) Hannover einem breiten Interessentenkreis zur Verfügung gestellt. Auf der Homepage der PTS wird zu gegebener Zeit dazu ein Hinweis geschaltet.

Nachstehend werden einige Verbreitungswege detaillierter dargestellt.

Symposien und Seminare

Auf dem Gebiet der Wet-End-Chemie und Optimierung der Papierherstellungsprozesse bietet die PTS eine Reihe gut besuchter Veranstaltungen an. Beispielhaft seien hier die internationalen Symposien „PTS Faserstoff Symposium“ und „PTS Papier Symposium“ genannt. Auf diesen Veranstaltungen mit 150 bis 300 Teilnehmern referieren neben Mitarbeitern der PTS auch Vertreter der Industrie.

Beispiele für Fachveranstaltungen

In regelmäßigen Abständen werden an der PTS thematische Fachveranstaltungen durchgeführt, die dem Wissenstransfer dienen. Auf den Gebieten des Einsatzes von Stärke sowie Wet-End-Chemie sind dies u. a. die Seminare bzw. Seminarreihen „Nachwachsende Rohstoffe für die Papierindustrie“ und „Wet-End-Prozesse“ sowie die o. g. internationalen Fachsymposien „PTS Faserstoff Symposium“ und „PTS Papier Symposium“.

Veröffentlichungen

Darüber hinaus dienen Veröffentlichungen in Fachzeitschriften dem Transfer von in Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnissen in die industrielle Praxis.

Technologie-Transfer-Zentrum TTZ

Gezielt und insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen in den neuen Bundesländern erfolgt der Transfer von know-how durch das Transferzentrum Papiertechnik der PTS.

Forschungsforen

Darüber hinaus beschleunigt das seit dem Jahr 1998 bestehende Forschungsforum „Stärke“ den Transfer der Ergebnisse in die Industrie. So können im aktiven Dialog mit den Teilnehmern innovative Konzepte zur Optimierung des Stärkeeinsatzes in der Papierindustrie schnell umgesetzt werden.

Beratung der Industrie

Die Marktorientierung der PTS-Forschung gewährleistet, dass die Forschungsergebnisse von den Unternehmen rasch in die Praxis transferiert werden können. Die Beratungstätigkeit der PTS ermöglicht dabei einen gezielten Know-how-Transfer an interessierte Unternehmen.

Die Forschungsergebnisse können in Papierfabriken nach Ablauf der Geheimhaltungsfrist transferiert werden. Nach Veröffentlichung der Forschungsergebnisse wird die PTS den weiteren Transfer der Ergebnisse in die betriebliche Praxis im Bedarfsfall beratend begleiten. Die Weitergabe der im Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse wird auch im Rahmen der sich ständig erweiternden Beratungsdienstleistungen der PTS konkret an ihre Partner in der Papierindustrie erfolgen.

ANHANG

A1 Übersicht über die Energieaufwände der Mahlapparate (Serie 1)

***Tab. 13**: Prallmühle P1 (ohne Sichtung)*

Stärkevariante	n_{MK}	m	t	Durchsatz	$I_{MK,leer}$	$I_{MK,last}$
	[1/min]	[kg]	[min]	[kg/h]	[A]	[A]
MS-c03_P1-H	22.000	5	19	15,7	2,5	3,2
MS-c05_P1-H	22.000	5	17	17,6	2,4	3,1
KMS-c03_P1-H	22.000	5	24	12,5	2,4	3,3
KMS-c03_R2-H/P1-H	22.000	5	24	12,5	2,4	3,3
KMS-c03-(TS)_R2-H/P1-H	22.000	5	24	12,5	2,4	3,3
KMS-c05_P1-H	22.000	5	25,5	11,7	2,5	3,3
KMS-c05_R2-H/P1-H	22.000	5	26	11,5	2,5	3,3
Stärkevariante	$P_{MK,leer}$	P_Z	$P_G = P_{MK,last}$	W_m	W_G	H
	[kW]	[kW]	[kW]	[kWh/t]	[kWh/t]	[%]
MS-c03_P1-H	0,95	0,27	1,22	17,0	77,7	21,9
MS-c05_P1-H	0,91	0,27	1,18	15,2	67,1	22,6
KMS-c03_P1-H	0,91	0,34	1,26	27,4	100,6	27,3
KMS-c03_R2-H/P1-H	0,91	0,34	1,26	27,4	100,6	27,3
KMS-c03-(TS)_R2-H/P1-H	0,91	0,34	1,26	27,4	100,6	27,3
KMS-c05_P1-H	0,95	0,30	1,26	26,1	107,5	24,2
KMS-c05_R2-H/P1-H	0,95	0,30	1,26	26,5	109,3	24,2

***Tab. 14**: Prallmühle P2 (mit Sichtung)*

Stärkevariante	n_{MK}	m	t	Durchs.	n_s	$P_{s,last}$		$P_{s,leer}$	
	[1/min]	[kg]	[min]	[kg/h]	[1/min]	[%]	[kW]	[%]	[kW]
KMS-c03_P2-H-h	12.000	0,08	45	0,10	7.000	12	0,18	1,5	0,023
KMS-c03_P2-H-m	12.000	0,53	40	0,80	5.000	15	0,23	1,5	0,023
KMS-c03_P2-H-n	12.000	1,35	30	2,71	3.500	14	0,21	1,5	0,023
KMS-c03_P2-N-m	8.000	0,10	90	0,07	5.000	15	0,23	1,5	0,023
KMS-c03_P2-N-n	8.000	0,42	120	0,21	3.500	15	0,23	1,5	0,023
KMS-c05_P2-H-m	12.000	1,11	120	0,56	5.000	15	0,23	1,5	0,023
KMS-c05_P2-H-n	12.000	2,01	100	1,21	3.500	14	0,21	1,5	0,023
KMS-c05_P2-N-m	8.000	0,13	120	0,07	5.000	15	0,23	1,5	0,023
KMS-c05_P2-N-n	8.000	0,52	120	0,26	3.500	15	0,23	1,5	0,023
Stärkevariante	$P_{MK,last}$		$P_{MK,leer}$		P_z	P_G	W_m	W_G	H
	[%]	[kW]	[%]	[kW]	[kW]	[kW]	[kWh/t]	[kWh/t]	[%]
KMS-c03_P2-H-h	20	0,6	5	0,15	0,61	0,78	5.841	7.500	77,9
KMS-c03_P2-H-m	20	0,6	5	0,15	0,65	0,83	816	1.032	79,1
KMS-c03_P2-H-n	19	0,57	5	0,15	0,61	0,78	224	288	77,9
KMS-c03_P2-N-m	12	0,36	5	0,15	0,41	0,59	6.066	8.603	70,5
KMS-c03_P2-N-n	12	0,36	5	0,15	0,41	0,59	1.946	2.759	70,5
KMS-c05_P2-H-m	20	0,6	5	0,15	0,65	0,83	1.173	1.482	79,1
KMS-c05_P2-H-n	20	0,6	5	0,15	0,64	0,81	528	670	78,7
KMS-c05_P2-N-m	12	0,36	5	0,15	0,41	0,59	6.157	8.731	70,5
KMS-c05_P2-N-n	12	0,36	5	0,15	0,41	0,59	1.580	2.241	70,5

***Tab. 15**: Fließbettstrahlmühle St1 (mit Sichtung)*

Stärkevariante	m	t	Durchs.	n_s	$P_{s,last}$		$P_{s,leer}$	
	[kg]	[min]	[kg/h]	[1/min]	[%]	[kW]	[%]	[kW]
KMS-c03_St1-H-h	2,58	60	2,58	5.000	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c03_St1-M-h	2,36	30	4,72	3.500	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c03_St1-N-h	2,57	15	10,28	2.000	14	0,21	3,5	0,053
KMS-c03_St1-H-m	2	60	2,00	5.000	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c03_St1-M-m	2,19	30	4,38	3.500	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c03_St1-N-m	2,72	15	10,88	2.000	14	0,21	3,5	0,053
KMS-c03_St1-H-n	1,61	60	1,61	5.000	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c03_St1-M-n	1,61	30	3,22	3.500	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c03_St1-N-n	1,92	15	7,68	2.000	14	0,21	3,5	0,053
KMS-c05_St1-H-n	1,8	60	1,80	5.000	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c05_St1-M-n	1,91	30	3,82	3.500	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c05_St1-N-n	2,6	15	10,40	2.000	14	0,21	3,5	0,053
KMS-c05_St1-H-m	2,26	40	3,39	5.000	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c05_St1-M-m	2,36	30	4,72	3.500	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c05_St1-N-m	2,99	15	11,96	2.000	14	0,21	3,5	0,053
KMS-c05_St1-H-h	2,8	60	2,80	5.000	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c05_St1-M-h	2,21	25	5,30	3.500	15	0,23	3,5	0,053
KMS-c05_St1-N-h	3,35	15	13,40	2.000	14	0,21	3,5	0,053
MS-c03_St1-H-h	2,76	30	5,52	5.000	15	0,23	3,5	0,053
MS-c03_St1-M-h	5,85	15	23,40	3.500	15	0,23	3,5	0,053
MS-c03_St1-H-n	2,31	30	4,62	5.000	15	0,23	3,5	0,053
MS-c03_St1-M-n	6,99	15	27,96	3.500	15	0,225	3,5	0,053
MS-c05_St1-H-n	2,36	40	3,54	5.000	16	0,240	3,5	0,053
MS-c05_St1-M-n	4,17	10	25,02	3.500	15	0,225	3,5	0,053
MS-c05_St1-H-h	2,7	26	6,23	5.000	16	0,240	3,5	0,053
MS-c05_St1-M-h	4,95	10	29,70	3.500	15	0,225	3,5	0,053

Stärkevariante	$p_{Dü}$	m_L	P_z	P_G	W_m	W_G	η
	[bar]	[m³/h]	[kW]	[kW]	[kWh/t]	[kWh/t]	[%]
KMS-c03_St1-H-h	7	119	21,7	21,9	1.681	8.495	99,0
KMS-c03_St1-M-h	7	119	21,7	21,9	919	4.643	99,0
KMS-c03_St1-N-h	7	119	21,7	21,9	422	2.130	99,0
KMS-c03_St1-H-m	4	115	17,2	17,4	1.722	8.722	98,7
KMS-c03_St1-M-m	4	115	17,2	17,4	786	3.983	98,7
KMS-c03_St1-N-m	4	115	17,2	17,4	317	1.602	98,8
KMS-c03_St1-H-n	2,5	123	15,0	15,2	1.863	9.455	98,5
KMS-c03_St1-M-n	2,5	123	15,0	15,2	932	4.728	98,5
KMS-c03_St1-N-n	2,5	123	15,0	15,2	391	1.980	98,6
KMS-c05_St1-H-n	2,5	123	15,0	15,2	1.666	8.457	98,5
KMS-c05_St1-M-n	2,5	123	15,0	15,2	785	3.985	98,5
KMS-c05_St1-N-n	2,5	123	15,0	15,2	288	1.462	98,6
KMS-c05_St1-H-m	4	115	17,2	17,4	1.016	5.146	98,7
KMS-c05_St1-M-m	4	115	17,2	17,4	730	3.696	98,7
KMS-c05_St1-N-m	4	115	17,2	17,4	288	1.457	98,8
KMS-c05_St1-H-h	7	119	21,7	21,9	1.549	7.827	99,0
KMS-c05_St1-M-h	7	119	21,7	21,9	818	4.132	99,0
KMS-c05_St1-N-h	7	119	21,7	21,9	324	1.634	99,0
MS-c03_St1-H-h	7	119	21,7	21,9	786	3.970	99,0
MS-c03_St1-M-h	7	119	21,7	21,9	185	937	99,0

Stärkevariante	$p_{Dü}$	m_L	P_z	P_G	W_m	W_G	η
	[bar]	[m³/h]	[kW]	[kW]	[kWh/t]	[kWh/t]	[%]
MS-c03_St1-H-n	2,5	123	15,0	15,2	649	3.295	98,5
MS-c03_St1-M-n	2,5	123	15,0	15,2	107	544	98,5
MS-c05_St1-H-n	2,5	123	15,0	15,2	847	4.305	98,4
MS-c05_St1-M-n	2,5	123	15,0	15,2	120	608	98,5
MS-c05_St1-H-h	7	119	21,7	21,9	696	3.520	98,9
MS-c05_St1-M-h	7	119	21,7	21,9	146	738	99,0

A2 Stärkeanalytik

***Tab. 16**: Mittlere Molmassen und Wiederfindungsraten der GPC für die verschiedenen Versuchsserien*

Serie 3	M_w [10^6 g·mol^{-1}]	WF [%]
KS-c03_0	17.30	89
KS-c03_R2-N	20.39	90
KS-c03_R2-H	18.21	86
KS-c03_R2-H-sf	21.03	92
KS-c03_R2-N-sf	19.61	91
KS-c03_R2-H-sg	8.47	94
KS-c03_R2-N-sg	10.12	89
KS-c03_P2-H-h	13.31	85
KS-c03_P2-H-n	16.91	81
KS-c03_P2-N-m	16.52	86
KS-c03_P2-N-n	20.79	88
KS-c03(TS)_P2-H-n	19.31	92
KS-c05(TS)_P2-H-n	17.47	81
KS-c05_0	22.04	91
KS-c05(TS)_0	25.28	79
KS-c05_R2-N	18.53	89
KS-c05(TS)_R2-H	24.56	89
KS-c05(TS)_R2-N	25.46	90
KS-c05_R2-N-sf	21.88	89
KS-c05(TS)_R2-H-sf	24.96	84
KS-c05(TS)_R2-N-sf	25.26	82
KS-c05_R2-N-sg	19.14	94
KS-c05(TS)_R2-H-sg	9.00	77
KS-c05(TS)_R2-N-sg	10.03	85
KS-c05_P2-H-h	19.41	82
KS-c05_P2-H-n	32.68	80
WMwx-c05_0	28.52	68
WMwx-c05_P2-H-h	25.52	62
WMwx-c05_P2-H-n	23.45	57
WMwx-c05(TS)_P2-H-n	21.26	60

Serie 2	M_w [10^6 g·mol^{-1}]	WF [%]
WM_c03_0	17.14	63
WM_c03_R2-N	19.63	65
WM_c03_R2-H	24.22	71
WM_c03_P2-H-h	15.03	77
WM_c03_P2-H-n	23.02	73
WM_c05_0	19.20	64
WM_c05_R2-N	14.47	61
WM_c05_R2-H	15.41	57
WM_c05_P2-H-h	7.59	72
WM_c05_P2-H-n	8.12	80
MS-kv_0	22.09	47
MS-kv_R2-N	22.33	63
MS-kv_R2-H	22.29	63
MS-kv_P2-H-h	18.01	60
MS-kv_P2-H-n	19.69	53
MS-v_0	25.44	86
MS-v_R2-N	26.04	78
MS-v_R2-H	28.94	88
WS-n-_0	27.10	85
WS-n_R2-N	17.93	86
WS-n_P2-H-m	26.90	91
WS-n_P2-N-m	24.05	95

***Tab. 17**: Löslichkeit und mittlere Molmassen der löslichen Anteile für die verschiedenen Versuchsserien*

	Löslichkeit [%]		M_w des molekular-dispers gelösten Anteils	Quell-volumen
Serie 3	**Gesamt**	**Molekular-dispers**	[g·mol^{-1}]	[ml·g^{-1}]
KS-c03_0	2	1	4.70E+06	0.3
KS-c03_R2-N	7	6	5.59E+06	2.0
KS-c03_R2-H	12	8	6.33E+06	2.0
KS-c03_R2-H-sf	8	4	5.39E+06	2.0
KS-c03_R2-N-sf	8	4	6.62E+06	2.0
KS-c03_R2-H-sg	78	57	9.00E+06	
KS-c03_R2-N-sg	71	53	8.55E+06	
KS-c03(TS)_P2-H-n	5	2	5.26E+06	1.0
KS-c05(TS)_P2-H-n	8	4	4.31E+06	4.0
KS-c03_P2-H-h	16	10	5.25E+06	1.5
KS-c03_P2-H-n	7	4	4.26E+06	1.5
KS-c03_P2-N-m	4	3	2.30E+06	1.5
KS-c03_P2-N-n	4	1	3.10E+06	1.5
KS-c05_0	2	0	n.b.	0.3
KS-c05(TS)_0	5	3	8.25E+06	0.3
KS-c05_R2-N	20	14	7.58E+06	4.0
KS-c05(TS)_R2-H	13	10	3.65E+06	4.0
KS-c05(TS)_R2-N	10	7	4.27E+06	3.0
KS-c05_R2-N-sf	10	6	1.79E+06	3.0
KS-c05(TS)_R2-H-sf	11	7	2.96E+06	3.0
KS-c05(TS)_R2-N-sf	8	5	4.86E+06	3.0
KS-c05_R2-N-sg	72	53	1.87E+07	
KS-c05(TS)_R2-H-sg	74	57	1.07E+07	
KS-c05(TS)_R2-N-sg	67	53	1.03E+07	
KS-c05_P2-H-h	25	17	3.23E+06	4.0
KS-c05_P2-H-n	9	7	3.51E+06	4.0
WMwx-c05-0	17	3	2.73E+06	
WMwx-c05_P2-H-h	20	6	1.96E+06	
WMwx-c05_P2-H-n	18	4	2.36E+06	
WMwx-c05(TS)_P2-H-n	16	3	2.74E+05	

Serie 2	Löslichkeit [%]		M_w des molekular-dispers gelösten Anteils	Quell-volumen
	Gesamt	Molekular-dispers	[g·mol^{-1}]	[ml·g^{-1}]
WM-c03_0	6	2	3.90E+05	<1
WM-c03_R2-N	7	2	3.80E+05	<1
WM-c03_R2-H	16	4	1.07E+06	<1
WM-c03_P2-H-h	21	6	4.00E+05	<1
WM-c03_P2-H-n	14	4	6.80E+05	<1
WM-c05_0	16	3	3.30E+05	1.0
WM-c05_R2-N	18	5	7.86E+05	1.0
WM-c05_R2-H	20	5	6.00E+05	1.5
WM-c05_P2-H-h	23	7	6.40E+05	1.0
WM-c05_P2-H-n	20	6	6.93E+05	1.0
MS-kv_0	3	2	2.34E+06	4.8
MS-kv_R2-N	7	6	1.99E+06	4.5
MS-kv_R2-H	8	7	1.92E+06	4.5
MS-kv_P2-H-h	7	8	1.27E+06	7.0
MS-kv_P2-H-n	6	5	2.17E+06	6.8
MS-v_0	1	<1	7.92E+05	<1
MS-v_R2-N	3	3	8.79E+05	<1
MS-v_R2-H	6	4	7.97E+05	<1
WS-n_0	<1	<1	1.37E+06	<1
WS-n_R2-N	6	5	9.16E+05	<1
WS-n_P2-H-m	2	1	8.15E+05	<1
WS-n_P2-N-m	5	1	2.12E+05	<1

A3 Laboruntersuchungen

***Tab. 18**: Erzielte Festigkeitssteigerungen bei den Laboruntersuchungen*

gemahlene Stärke/Mehl	Zusatz	Festigkeitssteigerung		
		Berst-Index %	SCT %	CMT %
KS-c03	1%	10…30	10	10…20
	4%	60…80	30	40…50
KS-c05	1%	10…30	10	10…20
	4%	60…80	30	**40…55**
MS-v	1%	0	< 10	5…15
	4%	0	< 10	ca. 15
MS-kv	1%	30…50	15…20	10…20
	4%	**50…90**	**35…40**	**40…55**
WS-n	1%	ca. 10	ca. 5	ca. 10
	4%	ca. 10	10…15	ca. 10
WM-c03	1%	10	10…20	10…20
	4%	20	10…>25	20…35
WM-c05	1%	20…30	10…20	ca. 20
	4%	ca. 40	10…> 25	30…35
WMwx-c05	1%	20…30	10…20	ca. 10
	4%	40…(60)	10…>25	ca. 40

A4 Praxisversuch

***Tab. 19**: Viskosität bei Rezirkulationsbetrieb in Abhängigkeit von der Konzentration und Lagerdauer der Slurry MS-kv_R2-N*

Lösung 1 **TS = 2,75 % / Rezirkulation**

Messzeitpunkt	Dauer [h]	Viskosität [mPas] Sp 1 /100 rpm	Visk.-Anstieg bei Lagerung [%]	Temperatur [°C]	Bemerkung
10:00	0,00	75		13	**mehrmals durch Disperger**
11:00	1,00	73	-3	16	**(Rezirkulation)**
12:00	2,00	75	0	17	anschließend mit Y-Mischer
13:20	3,33	74	-1	18,3	homogenisiert
14:40	4,66	75	0	18,6	
11:00	25,00	77	3	18,4	

Lösung 2 **TS = 4,85 % / Rezirkulation**

Messzeitpunkt	Dauer [h]	Viskosität [mPas] Sp 2 /100 rpm	Visk.-Anstieg bei Lagerung [%]	Temperatur [°C]	Bemerkung
10:20	0,00	268		15,4	**auf vorhandene Stärkelösung**
11:20	1,00	291	9	17	**draufgefahren**
13:20	3,00	292	9	18,6	**mehrmals durch Disperger**
14:40	4,33	294	10	18,8	**(Rezirkulation)**
11:00	24,66	309	15	18,1	anschließend mit Y-Mischer
					homogenisiert

Lösung 3 **TS = 6,35 % / Rezirkulation**

Messzeitpunkt	Dauer [h]	Viskosität [mPas] Sp 3 /100 rpm	Visk.-Anstieg bei Lagerung [%]	Temperatur [°C]	Bemerkung
10:50	0,00	805		17,6	**auf vorhandene Stärkelösung**
11:50	1,00	881	9	18,4	**draufgefahren**
13:20	2,50	895	11	19,1	**mehrmals durch Disperger**
14:40	3,83	883	10	19,2	**(Rezirkulation)**
10:50	24,00	892	11	18,8	anschließend mit Y-Mischer
					homogenisiert

Lösung 4 **TS = 7,97 % / Rezirkulation**

Messzeitpunkt	Dauer [h]	Viskosität [mPas] Sp 4 /100 rpm	Visk.-Anstieg bei Lagerung [%]	Temperatur [°C]	Bemerkung
11:20	0,00	1718		19,1	**auf vorhandene Stärkelösung**
13:20	2,00	1930	12	19,4	**draufgefahren**
14:40	3,33	1918	12	19,4	**mehrmals durch Disperger**
10:40	23,33	1930	12	18,7	**(Rezirkulation)**
					anschließend mit Y-Mischer
					homogenisiert

***Tab. 20**: Viskosität bei Inline-Betrieb in Abhängigkeit von der Konzentration und Lagerdauer der Slurry MS-kv_R2-N*

Lösung 6 **TS = 6,5 % / in line**

Messzeitpunkt	Dauer [h]	Viskosität [mPas] Sp 5/6 /100 rpm	Visk.-Anstieg bei Lagerung [%]	Temperatur [°C]	Bemerkung
14:30	0,00	3430		11,3	**einmalig durch Disperger (in line)**
14:40	0,17	3920	14	13,3	anschließend mit Y-Mischer
15:10	0,66	4260	24	14,1	homogenisiert
15:45	1,25	4460	30	15,7	
16:20	1,83	4410	29	15,7	
17:00	2,50	4400	28	16,5	
10:20	19,83	4600	34	17	

Lösung 7 **TS = 3,49 % / in line**

Messzeitpunkt	Dauer [h]	Viskosität [mPas] Sp 2 /100 rpm	Visk.-Anstieg bei Lagerung [%]	Temperatur [°C]	Bemerkung
15:40	0,00	106		11,2	**einmalig durch Disperger (in line)**
15:55	0,25	130	23	12,7	anschließend mit Y-Mischer
16:15	0,58	146	38	13,7	homogenisiert
17:00	1,33	173	63	15	
10:10	18,50	215	103	17,6	

Lösung 8 **TS = 4,94 % / in line**

Messzeitpunkt	Dauer [h]	Viskosität [mPas] Sp 2 /100 rpm	Visk.-Anstieg bei Lagerung [%]	Temperatur [°C]	Bemerkung
16:10	0,00	719		10,6	**einmalig durch Disperger (in line)**
16:25	0,25	795	11	12,8	anschließend mit Y-Mischer
17:00	0,83	930	29	13,6	homogenisiert
17:25	1,25	955	33	13,6	
10:00	17,83	1140	59	18,1	**= Vorzugsvariante**

***Tab. 21**: Wet-End-Daten der Probenahmen beim Praxisversuch*

Code (PTS)	**Temperatur** (am Entnahmeort) [°C]	**Partikelladung**, (PCD-03pH) [µeq/l]	**Zetapotenzial** [mV]	**Leitfähigkeit, FS-Suspension** [µS/cm]	**Chem. Sauerstoffbedarf, CSB** (Dr.-Lange-Küvettentest) [mg/l]	**pH-Wert**
MB / US (Vorlauf - T 607)	44,0	187,3	-3,4	4.950	9.994	6,4
MB / US (1% MS - T 610)		167,5	-4,3	5.000	9.733	
MB / US (1% MS - T 612)			-5,1	5.100	9.464	
MB / US (2% MS - T 618)			-5,4	4.920	9.576	
MB / OS (Vorlauf - T 607)	44,0	188,4	-5,2	5.120	10.019	6,4
MB / OS (1% MS - T 610)		187,6	-4,3	5.070	9.947	
MB / OS (1% MS - T 612)			-4,5	5.050	9.769	
MB / OS (2% MS - T 618)						
NK / US (Vorlauf - T 607)	43,0	162,2	-3,5	5.150	9.679	6,4
NK / US (1% MS - T 610)		172,2	-4,7	5.020	9.600	
NK / US (1% MS - T 612)			-4,3	4.980	9.524	
NK / US (2% MS - T 618)			-4,1	4.650	10.002	
NK / OS (Vorlauf - T 607)	44,0	167,2	-3,1	5.100	10.053	6,4
NK / OS (1% MS - T 610)		171,8	-4,2	5.070	9.887	
NK / OS (1% MS - T 612)			-3,6	5.050	9.899	
NK / OS (2% MS - T 618)			-4,0	4.680	10.058	
StA / US (Vorlauf - T 607)	42,0		-4,7	5.080		6,3
StA / US (1% MS - T 610)			-5,5	4.900		
StA / US (1% MS - T 612)			-3,8	4.890		
StA / US (2% MS - T 618)			-4,7	4.720		
StA / OS (Vorlauf - T 607)	42,0		-6,5	4.990		6,5
StA / OS (1% MS - T 610)			-5,2	4.950		
StA / OS (1% MS - T 612)			-5,2	4.970		
StA / OS (2% MS - T 618)			-5,3	4.790		
SW / US (Vorlauf - T 607)	42,0	131,0		5.120	8.841	6,5
SW / US (1% MS - T 610)		155,4		4.970	8.795	6,6
SW / US (1% MS - T 612)		117,3			9.184	
SW / US (2% MS - T 618)		135,8		4.840	9.096	
SW / OS (Vorlauf - T 607)	42,0	197,8		5.150	8.955	6,6
SW / OS (1% MS - T 610)		178,6		5.050	9.011	6,6
SW / OS (1% MS - T 612)		183,9			9.197	
SW / OS (2% MS - T 618)		189,8		4.940	9.260	

Literatur

1 LINHART F.
Überlegungen zum Wirkungsmechanismus der Papierverfestigung
Wochenblatt für Papierfabrikation 134 (11/12), 662 (2005)

2 MAURER H.W. und KEARNEY R.L.
Opportunities and Challenges for Starch in the Paper Industry
Starch/Stärke 9, 396 (1998)

3 BROUWER P.H.
Anionische Massestärke rein, Oberflächenstärke raus?
Wochenblatt für Papierfabrikation 125, 928 (1997)

4 WOLF M.
Masseeinsatz von Stärke – Sprüheinsatz von Stärke
in: K. Ritter und H. Forkel (Hrsg.), Grundprozesse der Papierherstellung – Stärkeeinsatz in der Papiererzeugung, PTS München (1995), PTS-Manuskript PTS-MS 04/95

5 KEARNEY B., ANDERSON K., GAMMAUF E., LORENZAK P. und DIEHL K.
S2K – ein neuer Verfestiger in der Papierindustrie
in: J. Blechschmidt und. N.O. Bergh (Hrsg.), Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung, PTS München (2000), PTS-Manuskript PTS-MS 2058

6 AUHORN W.
Stärke am Beispiel Verpackungspapiere
ipw – Das Papier, T180 (2003)

7 BECKER A. und GLITTENBERG D.
Ein neues Konzept zur Festigkeitssteigerung: Chart-Bi
ipw – Das Papier, T152 (2001)

8 Patent DE 23 46 702
Fragmented starch, its production and use
Emsland-Stärke GmbH, 05.10.2001

9 GRUBER E., DINTELMANN T., MÜLLER P.
Stärke einmal anders – fragmentierte Stärke, ein Produkt mit ungewöhnlichen Eigenschaften
in: J. Blechschmidt und. N.O. Bergh (Hrsg.)
Einsatz von Stärke in der Papiererzeugung, PTS München (2000)
PTS-Manuskript: PTS-MS 2058, (3)

10 DINTELMANN T.
Untersuchungen zum Einsatz von granulären Stärkeprodukten bei der Herstellung von Papier
Dissertation, TU Graz, 1999

11 Patent DE 103 26 738
Verfahren zur Einbringung von Stärke als Masseadditiv und beim Sprühen bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton
Papiertechnische Stiftung, 30.12.2004

12 MÖLLER E. und KIESSLER B.
Entwicklung einer Aufbereitungs- und Anwendungsvorschrift für den Einsatz restrukturierter Stärke in der Papiermasse
PTS-Forschungsbericht PTS-FB 03/09, 2009

13 VORWERG W, RADOSTA S und DIJKSTERHUIS J
Stärke
in Winnacker Küchler: Chemische Technik, Prozesse und Produkte, 5 .Auflage, Herausgeber: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Krysa, A. Oberholz. Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim. ISBN 3-527-30773-7, 2005

14 BODE J., DEGANT O. und SCHWECHTEN D.
Steigerung der Wasseraufnahmefähigkeit von Weizenmehl durch Attritionsbehandlung
Getreide, Mehl und Brot, 2001, Nr. 5, S. 278-285

15 N.N.
Thermocline for Windows, Version 2.4, Software for the Rapid Visco™ Analyzer – User's Manual
Newport® Scientific, 2004 (Hrsg.)

16 Norm DIN EN ISO 5269-2 2000-10, Faserstoffe – Laborblattbildung für physikalische Prüfungen Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren

17 BORCHERS B.
Bewertung neustrukturierter Stärke als Masseadditiv zur Steigerung der Festigkeit und zur Entlastung der Wasserkreisläufe
PTS-Forschungsbericht PTS-FB 24/02, 2003

18 N.N.
Bestimmung des Stärkegehalts im Papier
PTS-Methode PTS-RH 23/09

19 N.N.
YTRON Process Technology
Firmenschrift der Fa. YTRON® Process Technology GmbH & Co. KG

20 FINK H-P., WALENTA E.
X-ray-diffraction investigations of cellulose supramolecular structure at processing
Das Papier 12, 739 (1994).