

Verbesserung der Effizienz von Leimungsmitteln durch die Hochkonsistenz-(HC)-Masseleimung

F. Brüning

Inhalt

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	3
3	Einleitung	4
4	Versuchsdurchführung	10
4.1	HC–Methodik im Laborversuch	11
4.2	HC–Methodik im Betriebsversuch	12
5	Laborergebnisse	15
6	Betriebsergebnisse	22
6.1	Praxistest mit gemischtem Altpapier – KM A	22
6.2	Praxistest mit weißem Altpapier – PM B	24
6.3	Praxistest mit Deinkstoff – PM C	27
7	Zusammenfassung der Ergebnisse	30
8	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	32

1 Zusammenfassung

Thema	Die Effizienz der Masseleimung wird insbesondere in Altpapier verarbeitenden Papierfabriken durch Störstoffe reduziert. Ein neuer technologischer Ansatz zielt darauf ab, die Effizienz der Masseleimung mit AKD und ASA in Papiererzeugungsanlagen mit störstoffbelasteten Systemen zu verbessern, indem das Leimungsmittel in einer Prozessstufe mit geringer begleitender Störstoff- und Füllstofffracht eingebracht wird. Eine technische Option ist die Erhöhung der Stoffdichte; ein Großteil der Störstofffracht wird so vorab mit dem Filtrat entfernt. Anlagen mit integrierter Faserstoffdispersion ist in der Regel eine Hochkonsistenzleimung vorgeschaltet. Diese bietet geeignete Dosierbedingungen.
Ziel des Projekts	Ziel dieses Forschungsprojekts war es, die Machbarkeit der neuen Verfahrensidee der Hochkonsistenz(HC)-Masseleimung zu überprüfen.
Ergebnisse	Im Labormaßstab war entgegen der Erwartungen die Leimungseffizienz mit AKD und ASA nach HC-Dosierung geringer als mit der Dünnstoffleimung. Anzunehmen ist, dass kovalente AKD- oder ASA-Faser-Bindungen im HC-Bereich nicht ausgebildet wurden. Die Betriebsversuche lieferten dagegen ein differenzierteres Bild. Bei holzfreien weißen Recyclingpapieren wurde mit dem Eintrag von AKD-Dispersion bei Stoffdichten um 20% ein dem Standardverfahren vergleichbares Leimungsergebnis erzielt. Das Leimungsmittel entwickelte seine Wirkung trotz hoher Temperatur an der Zugabestelle (120°C) nach wie vor erst während der Papiertrocknung; die Ausbildung kovalenter Bindungen gelang in dieser Zone, Leimungsmittel wurden nicht stärker als bei der Dünnstoffvariante hydrolysiert und ebenso am Sieb retendiert. Eine Leimung von Deinkstoff war ebenfalls möglich, jedoch mit geringerer Leimungseffizienz als bei der Dünnstoffleimung. Insgesamt konnte jedoch die praktische Durchführbarkeit der HC-Masseleimung im Rahmen der Betriebsversuche belegt werden.
Schlussfolgerung	Bei Verwendung holzfreier Recyclingfaserstoffe erzielte die HC-Leimung die gleiche Leimungseffizienz wie eine Dünnstoffleimung. Obwohl keine Leimungsmittelsparung aufgezeigt werden konnte, bietet die Verfahrensidee eine alternative Lösung zur Dosierung von Leimungsmitteln. Auch wenn AKD nur in einen Teilstrom des Gesamtstoffs eingebracht wird, ist eine erfolgreiche Leimung möglich. Unter diesem Aspekt erscheint für eine zukünftige Anwendung eine Teilstromleimung beispielsweise des fraktionierten Langfaseranteil wirtschaftlich interessant. Hiermit könnte eine ungewünschte AKD-Adsorption an Fein- und Füllstoffe minimiert werden.
Danksagung	<p>Das Forschungsvorhaben IGF 14697 N der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.</p> <p>Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die intensive Unterstützung der Arbeiten.</p>

2 Abstract

Background

In particular in paper recycling mills, the efficiency of internal sizing is lowered by contaminants. A new technological approach aims at improving the internal sizing performance of AKD and ASA in contaminant-loaded papermaking systems by sizing agent addition at a point in the process where the stock contains less contaminants and fillers. One technical option for this is consistency increase, because most of the contaminant load will be removed with the filtrate in this case. Suitable dosing conditions can be found in an HC thickening stage as is usually employed ahead of integrated dispersing units.

Research aim

The research project was intended to verify the feasibility of the new process concept of internal sizing in the HC range.

Results

Other than expected, laboratory tests showed an inferior sizing efficiency of AKD and ASA after HC dosing as compared to LC dosing. Presumably, dosing in the HC range does not result in the expected covalent bond formation between AKD or ASA and the fibres. Mill trials gave a different and more precise picture, however: In the case of wood-free white recycling paper, AKD dosing (dispersion) at consistencies of around 20% resulted in sizing effects comparable to the standard procedure. Despite the high dosing point temperature (120°C), the sizing agent continued to show its effect no sooner than during paper drying; covalent bonds were formed in this section, hydrolysis of the sizing agent was not stronger than in the LC range, and retention on the wire was the same. Sizing of deinked pulp was possible as well, but the sizing efficiency achieved was lower in this case than after LC sizing. All in all, the practical feasibility of HC sizing could be proven by the mill trials.

Application

In the case of wood-free RCF pulps, HC sizing gave the same sizing efficiency as LC sizing. Even though no sizing agent savings could be shown here, the concept offers an alternative solution for dosing. Satisfactory sizing results can be achieved even if AKD is dosed into a partial stream of the whole stock only. Against this background, partial-stream sizing of the long-fibre fraction, for example, could become a promising economically efficient option. Undesired AKD adsorption on fines and fillers could thus be minimised.

Acknowledgement

The IGF 14697 N research project of the research association PTS was funded within the program of promoting "pre-competitive joint research (IGF)" by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

We would also like to express our thanks to the involved paper mills and supply companies for supporting the project performance.

3 Einleitung

Ein neues Verfahren: Die Hochkonsistenz-Masseleimung

Der Einsatz von Masseleimungsmitteln erfolgt in der Regel im stark verdünnten Stoff und damit in geringer Konzentration und bei hohen Störstofffrachten. Ein neuer Ansatz zielt darauf ab, die Leimung in belasteten Systemen dadurch zu verbessern, dass die Dosierung von Leimungsmitteln in einer Prozessstufe mit hoher Faserstoffkonzentration und infolge der Entwässerung bei geringeren Störstoff- und Füllstofffrachten erfolgt. Dies kann erreicht werden, wenn das Leimungsmittel in den hochkonsistenten Stoff eingearbeitet wird, beispielsweise mit einem Knetter oder im Vorwärmer vor dem Disperger.

Es war zu klären, ob sich das neue Leimungsverfahren in die Praxis überführen lässt und eine Steigerung der Leimungswirkung eintritt.

Grundregeln der Masseleimung

Die wichtigsten Faktoren [1] zur Konzeptionierung der Dosierstellen und der Dosierreihenfolge für den effektiven Einsatz von Leimungsmitteln, die auch das neue Leimungsverfahren zu erfüllen hat, sind im Folgenden zusammengefasst:

- Die Leimpartikel müssen vor der Dosierung in das System in einer gut dispergierten Form vorliegen.
- Die Leimdispersion muss gut in das Stoffsystem eingemischt werden, so dass sich die Leimpartikel gleichmäßig auf der Oberfläche der Fasern verteilen können.
- Eine gute Retention ist besonders für solche Leimungssysteme von Bedeutung, die als Folge von Hydrolyseprozessen inaktive oder schädliche Produkte ausbilden, wenn sie sich zu lange im Kreislauf befinden. Dies trifft vor allem auf ASA und in geringerem Maße für AKD zu.
- Das Leimmolekül muss auf der Faseroberfläche gebunden und orientiert werden. Im Falle von AKD und ASA geschieht dies über die Ausbildung einer Esterbindung mit den Hydroxylgruppen der Cellulose.

Nachteile der Dünnstoff-Leimung

Bei der konventionellen Masseleimung werden die Leimungsmittel im Konstantteil zwischen Mischbütte und Stoffauflauf in das Stoffsystem gegeben. Infolge der hohen Verdünnung des Stoffsystems – besonders bei einem Dosierpunkt in der Nähe des Stoffauflaufs – ergeben sich für die konventionelle Masseleimung folgende Nachteile:

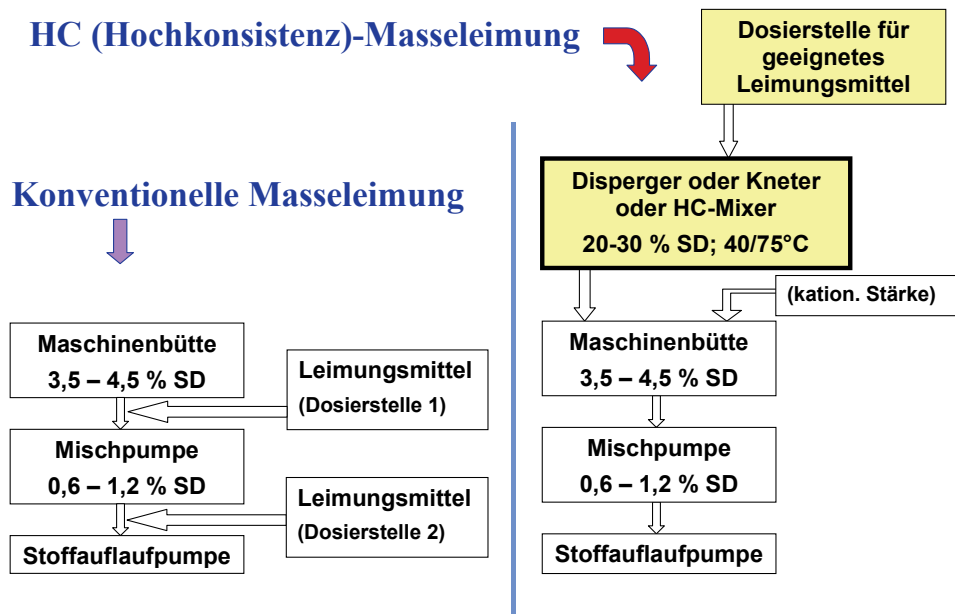
- Die geringe Faserstoffkonzentration erniedrigt die Wahrscheinlichkeit der Leimpartikel, sich leimungswirksam an die Faseroberfläche zu binden.
- Im stark verdünnten System liegt eine auf die zugesetzte Leimmenge bezogene hohe Fracht an Inhaltsstoffen bzw. Störstoffen in kolloidaler und gelöster Form vor.
- Füllstoffe und andere in den konstanten Teil dosierte Additive können entweder mit den Leimpartikeln reagieren oder mit dem Leimungsmittel in Konkurrenz treten und damit die Leimungseffizienz erheblich beeinträchtigen.
- Die erforderliche räumliche Trennung der Dosierstellen zur Vermeidung von Wechselwirkungen ist oft nicht gegeben.
- In füllstoffhaltigen Papieren muss die Retention von Fein- und Füllstoffen mit Zugabe von Retentionsmitteln besonders gesteuert werden.

Hochkonsistenz-Masseleimung

Ziel der Hochkonsistenz(HC)-Leimung ist es, die Masseleimung besonders in Störstoff belasteten Systemen zu verbessern. Die Dosierung von Leimungsmitteln soll deshalb in einer Prozessstufe mit geringeren Anteilen an Störstoffen, Füllstoffen und konkurrierenden Additiven sowie bei hoher Faserstoffkonzentration erfolgen. Diese Bedingungen werden bei der Hochkonsistenzverdickung erreicht. Mittels Sieb- oder Schneckenpressen erfolgt dabei eine intensive Stoffentwässerung auf eine Stoffdichte von 20–30 % bei gleichzeitiger Reduzierung der Feinstoffe. In diesen Stoff kann das Leimungsmittel beispielsweise durch Sprühen eingebracht werden. Bei Anwendung einer Dispergierung kann die Prozesstemperatur im anschließenden Vorwärmer von 40°C bis zu über 90°C variieren. Die Reaktion der Leimpartikel mit dem Faserstoff sollte idealer Weise bis zum Erreichen des Konstantteils abgeschlossen sein, d.h. ehe das Stoffsystem wieder auf eine niedrige Stoffdichte verdünnt wird.

Verfahrensprinzip von konventioneller und HC-Masseleimung

Die Abbildung zeigt die schematische Gegenüberstellung der wesentlichen Unterschiede von konventioneller Verfahrensweise mit Leimzugabe im Dünnstoffbereich (links) zum neuen Hochkonsistenz-Masseleimungsverfahren (rechts).



Vorteile der HC-Leimung

Mit der Leimungsmittelzugabe in einem Prozessabschnitt mit sehr hoher Faserstoffkonzentration wurden folgende positive Effekte erwartet:

- Infolge der starken Entwässerung ist der Störstoffanteil auf ein Minimum reduziert.
- Die Berührungswahrscheinlichkeit zwischen Leimungsmittel und Faserflächen ist gegenüber stark verdünntem Stoff wesentlich höher.
- Die hohe Faserstoffkonzentration und die Transportschnecken ermöglichen ein intensives Einarbeiten des Leims in den Faserstoff.
- Durch die frühe Leimzugabe findet keine Konkurrenzreaktion mit anderen, später zugesetzten Additiven statt und die reaktiven Gruppen der Cellulose sind noch nicht von anderen Chemikalien belegt.

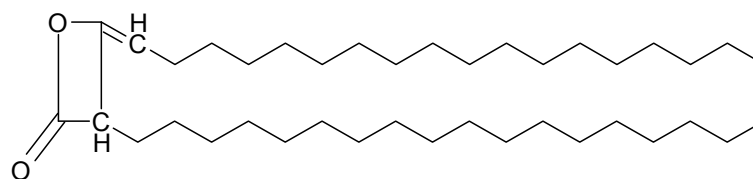
Geeignete Leimungsmittel

Je nach Anforderungen und Prozessbedingungen stehen die 3 Masseleimungsmittel Alkylketendimer (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) und Harzleim zur Verfügung.

Für das HC-Masseleimungsverfahren kommen die synthetischen Leimungsmittel AKD und ASA in Frage, da nur diese mit den Hydroxylgruppen der Cellulose leimungswirksame und stabile Ester bilden. Dagegen scheidet die Anwendung für die Harzleimung wegen der Instabilität der Harz-Alaun-Flocke aus.

AKD

Alkylketendimer (AKD) ist ein wachsartiger Feststoff, der mit einem Schutzkolloid umgeben in wässriger Dispersion zum Einsatz kommt. Aus der Dimerisierung zweier Alkylketen-Moleküle vereinigt das AKD-Molekül zwei hydrophobe Kohlenwasserstoffketten und weist damit eine hohe Leimungseffizienz auf [2,3]. Das AKD-Molekül enthält einen hydrophilen „Kopf“ oder „Anker“ in Form eines β -Lacton-Ringes für die Fixierung an die Faser und zwei hydrophobe „Schwänze“ in Form der Alkylgruppen für die Leimungswirkung, wie die Abbildung zeigt:

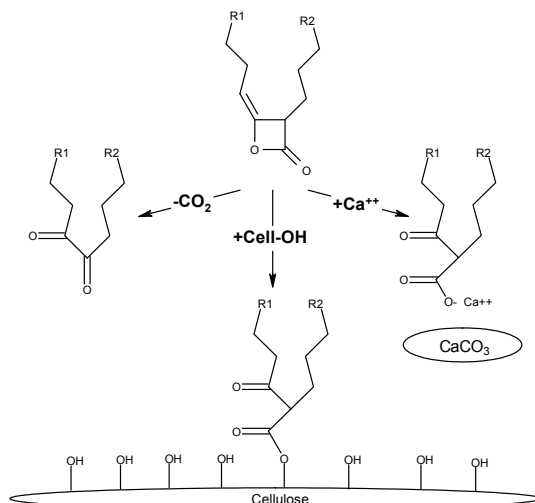


Hydrophiler Anteil

Hydrophober Anteil

Reaktionsmechanismus von AKD

Die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen AKD-Molekül und Cellulose wird allgemein als entscheidender Faktor bei der Hydrophobierung von Papier- und Kartonprodukten angesehen. Dabei öffnet sich der β -Lactonring des AKD im bevorzugt neutralen bis schwach alkalischen Milieu und bildet mit einer Hydroxylgruppe der Cellulose irreversibel einen β -Ketoester. Dies ist in der Mitte der Abbildung dargestellt; rechts und links davon sind Nebenreaktionen (Hydrolyse) angedeutet:



Schmelzpunkte von AKD

Die auf dem Markt erhältlichen AKD-Dispersionen unterscheiden sich in erster Linie durch die bei der Herstellung verwendeten Fettsäuren und damit durch unterschiedliche Schmelzpunkte sowie differenzierte Kettenlängen und Verzweigungen der Alkylgruppen.

Weit verbreitet ist eine Mischung von C16/C18 Alkylketendimeren mit einem Schmelzpunkt um ca. 40–50 °C. Bei höheren Temperaturen schmelzendes AKD wird auf Basis von höheren Fettsäuren, wie Stearinsäure (C18) oder Behensäure (C22), hergestellt und kommt bei Spezialpapieren oder bei höheren Stofftemperaturen zum Einsatz. Der Schmelzpunkt von C18-AKD liegt im Bereich 55–60 °C, der von C22-AKD bei ca. 58–65 °C.

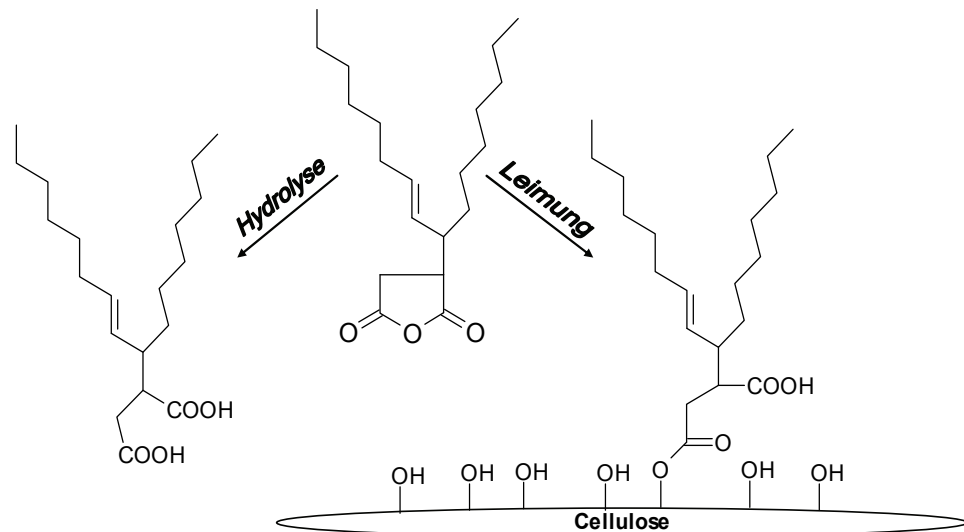
Flüssiges AKD wird auf Basis von gewinkelter Ölsäure oder verzweigter Isostearinsäure hergestellt. Es hat den Vorteil, keine wachsartigen Ablagerungen zu erzeugen und eine geringere Rutschigkeit an der Papieroberfläche zu bewirken, da keine Migration von kristallinen Hydrolyseprodukten stattfindet. Der Nachteil von Flüssig-AKD ist eine verminderte Leimungseffizienz gegenüber Produkten mit linearen Alkylgruppen.

ASA

Die dieselöhlähnliche Flüssigkeit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (englisch: Alkenylsuccinic anhydride, ASA) wird am Einsatzort mit kationischer Stärke oder synthetischen kationischen Polymeren unter Scherwirkung in der wässrigen Phase fein verteilt emulgiert und mit einem Schutzkolloid stabilisiert. Maßgebendes Qualitätsmerkmal der Emulsion ist die optimale Partikelgröße.

Reaktionsmechanismus von ASA

Die beiden je nach Anordnung der Doppelbindung unterschiedlich langen Alkenylgruppen bilden den hydrophoben Teil des ASA-Moleküls. Der Anhydridring gewährleistet die Bindung an die Faser, indem er mit der Hydroxylgruppe der Cellulose einen Halbesther ausbildet:

**Hydrolyse**

Parallel zur gewünschten Reaktion kann AKD auf zwei weitere Arten reagieren: Bei der Verwendung von Calciumcarbonat als Füllstoff kann eine reversible β -Keto-Calcium-Salz-Verbindung auf dem Füllstoffpartikel ausgebildet werden, die dann zum Dialkylketon hydrolysiert. Im wässrigen Medium kann AKD jedoch auch direkt über die Bildung der instabilen β -Ketosäure unter CO_2 -Abspaltung in die Dialkylketon-Verbindung übergehen (in der Abb. links). Diese beiden Reaktionen sind leimungsunwirksam und führen zu Ablagerungen oder infolge Migration an die Papieroberfläche zu Qualitätseinschränkungen im weiteren Gebrauch.

Die Hydrolyse von ASA verläuft sehr viel schneller als bei AKD. Bei der Reaktion mit Wasser kommt es zur Bildung von zwei hydrophilen Säuregruppen, die mit Metallionen wie Ca^{2+} oder Mg^{2+} im Wasser zu klebrigen Ausfällungen reagieren können. Das gebildete klebrige Succinat hat die Eigenschaft, Füllstoffe wie Calciumcarbonat und Kaolin zu binden und zu Ablagerungen an Bespannungen und Maschinenteilen zu führen. Abhilfe kann die Zugabe von PAC oder Alaun schaffen, welche zur Ausbildung von weniger klebrigen Aluminiumsalzen führt [4]. Die Hydrolyseneigung nimmt rasch zu mit steigendem pH-Wert, erhöhter Temperatur und zunehmender Verweilzeit im wässrigen Medium. Für die Stabilität und Hydrolyse der ASA-Emulsion sind vor allem der pH-Wert, die Temperatur und die Wasserhärte von Bedeutung [2,5].

Retention

Weil AKD- und ASA-Produkte üblicherweise in pH-neutralen bis alkalischen Systemen eingesetzt werden, aber in diesem Milieu die Hydrolyse beschleunigt wird, ist eine gute Leimungsmittel-Retention unabdingbar. Nicht retendierte AKD-/ASA-Moleküle sind ansonsten über den Papiermaschinenkreislauf unnötig lange dem schädlichen Milieu des Prozesswassers ausgesetzt [6].

Negativ geladene Störstoffe im Prozesswasser können die kationisch stabilisierten AKD-Partikel neutralisieren und damit deren Adsorption an die Cellulose beeinträchtigen. Eine höhere anionische Ladung der Celluloseoberfläche wirkt positiv, d.h. bei stärker negativ geladenem Zellstoff wurde eine erhöhte AKD-Retention beobachtet [7,8].

Von der traditionell im Dünnstoff zugegebenen AKD-/ASA-Menge wird in der Regel nur ein kleiner Anteil leimungswirksam an die Fasern gebunden, der größere Anteil geht als Hydrolyseprodukt verloren. Die Sieb-Retention von AKD liegt durch zuvor stattfindende Hydrolysereaktionen zwischen 30 und 60 %. Von dem im Papier retendierten AKD-Anteil werden weniger als 40 % chemisch gebunden. Da die Affinität der AKD-Partikel zu Calciumcarbonat als Füllstoff deutlich größer ist als zu den Fasern [9], wird die AKD-Retention und damit die Leimungseffizienz vorrangig auch durch die Füllstoffretention bestimmt.

Spreitung

Mit dem abnehmenden Feuchtegehalt während der Trocknung nähern sich die Leimpartikel den Fasern immer weiter an, sind unter Wärmeeinwirkung fließfähig und breiten sich zunehmend auf der Faseroberfläche aus. Dieser Vorgang wird als Spreitung bezeichnet. Die Reaktion mit der Faser setzt bei einem Trockengehalt von etwa 80 % ein und wird mit steigender Temperatur und abnehmender Restfeuchte beschleunigt. Neben der Benetzung der Faseroberfläche erreicht das AKD in diesem Stadium ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase [10].

Partielle Hydrophobierung

Wegen unterschiedlicher Oberflächenspannungen findet bei der Ausbildung einer monomolekularen Leimschicht keine hydrodynamische Ausbreitung des Leimes, sondern lediglich eine partielle Bedeckung auf der Faseroberfläche statt. Untersuchungen zur Oberflächenenergie an Papier mit gutem Leimungsgrad ($Cobb_{60} = 25 \text{ g/m}^2$) zeigten, dass nur etwa 4 % der Papieroberfläche eine niedrige Oberflächenenergie und 96 % eine hohe Oberflächenenergie aufweisen. Demnach reicht bereits eine relativ geringe partielle Bedeckung der Faseroberfläche mit einer Schicht planar orientiertem Leim aus, um ein gutes Leimungsergebnis zu erzielen [11].

Reifung

Während der anschließenden Reifung erfolgt eine nach außen gerichtete Orientierung der hydrophoben Molekülabschnitte. Zusätzlich kann das Leimungsmittel bei der Trocknung in der Gasphase auf benachbarte Fasern wandern und dort durch Rückkondensation die Leimverteilung positiv beeinflussen [12]. Experimentell wurde bestätigt, dass der sehr dünne Leimfilm, der sich durch die Einwirkung von Wärme bei der Trocknung auf der Faseroberfläche ausgebreitet hat, kein feststoffähnliches Verhalten zeigt, nachdem er wieder auf Raumtemperatur herunter gekühlt wurde. Aus diesem Grund kann sich der Leim auch bei Raumtemperatur, also weit unter seinem Schmelzpunkt, noch auf der Oberfläche der Cellulose verteilen [13].

AKD entfaltet seine volle Leimungswirkung nicht innerhalb des Papierherstellungsprozesses, sondern benötigt eine Reifezeit. Der Unterschied zwischen dem Leimungsgrad, der bis zur Aufrollung erreicht wird und der Endleimung des Papiers nach der Reifung wird umso größer, je geringer die Trocknungstemperatur ist. Abhängig vom Stoffsystem, den Bedingungen in der Trockenpartie und dem Feuchtigkeitsgehalt im Papier kann die Zeit bis zur vollständigen Ausbildung der Leimungswirkung wenige Stunden bis zu einigen Tagen betragen.

Da ASA im Vergleich zu AKD wesentlich reaktiver ist, entwickelt sich die volle Leimungswirkung bereits auf der Papiermaschine.

4 Versuchsdurchführung

Einführung

In Laborversuchsreihen wurde die Leimungswirkung der Hochkonsistenz-(HC)-Dosierung im Vergleich zur konventionellen Dünnstoff-(DS)-Dosierung geprüft. Dabei wurden zur Ermittlung von Einflüssen auf das HC-Leimungsergebnis zahlreiche Randbedingungen variiert, insbesondere Leimungsmitteltype, Retentionsmittel, Prozesswasser, Knetertemperatur, Scherung und Reaktionszeiten.

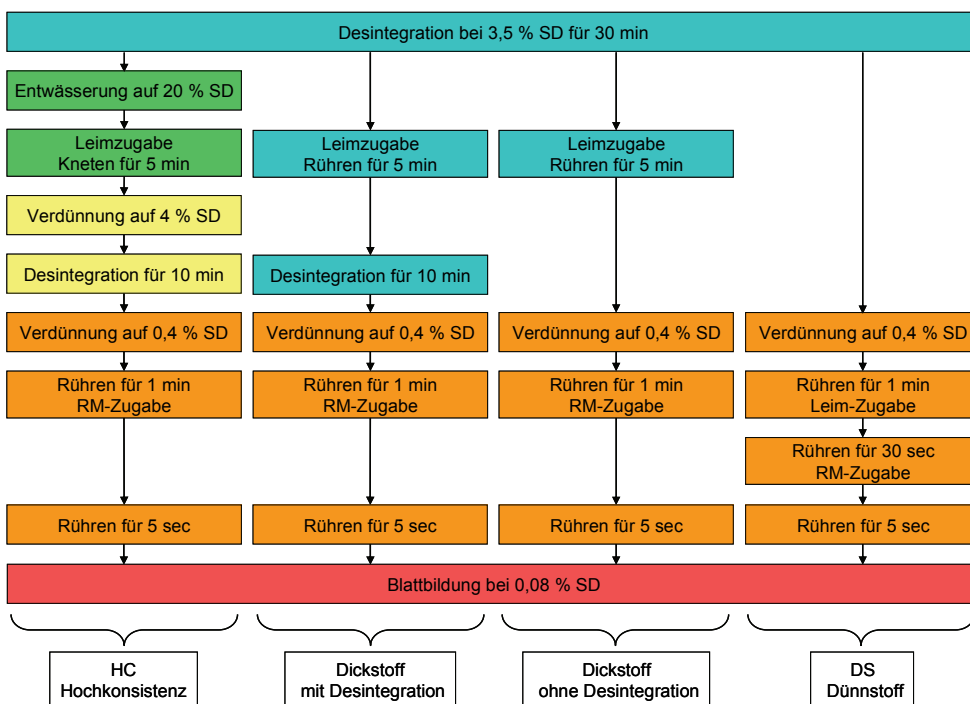
Betriebsversuche in Papierfabriken dienten dazu, die HC-Leimung in die Praxis zu übertragen und im Vergleich zur vorhandenen konventionellen Masseleimung im Praxismaßstab bewerten zu können.

4.1 HC-Methodik im Laborversuch

Labormethodik In den Laboruntersuchungen wurden drei Varianten gegenüber gestellt:

- Leimzugabe in der HC-Stufe bei 20 % SD,
- Leimzugabe im so genannten Dickstoff bei 3,5 % SD und
- Leimzugabe im Dünnstoff bei 0,4 % SD.

Das Schema gibt einen Überblick über die Leim- und Retentionsmittel-Zugabestellen mit der jeweiligen Verdünnungsfolge:



Beschreibung der Labor-HC-Methode

Der Faserstoff (Zellstoff bzw. DIP) wurde desintegriert und entwässert, so dass im Knetter nach der Leimzugabe eine einheitliche Stoffdichte von 20 % vorlag. Da der Stoff während des Knetens verklumpte, war eine zweite Desintegration notwendig, die etwa der Stoffbehandlung im Disperger bei der praktischen Anwendung der HC-Methodik entspricht. Nach Verdünnung auf einheitlich 0,4 % Stoffdichte erfolgte die Retentionsmittelzugabe. Die anschließende Blattbildung wurde nach einer letzten Verdünnung auf 0,08 % Stoffdichte bei einem Gesamtvolumen von 4 Litern ausgeführt.

Laborkneter

Der Leim in der Hochkonsistenzstufe wurde mit Hilfe eines Laborkneters für nicht fließfähige, hochviskose Medien bei einer Stoffdichte von 20 % orte in diskontinuierlicher Betriebsweise eingearbeitet. Knetwerkzeuge sorgten für die gleichmäßige Durchmischung während 5 Minuten. Die doppelwandige Ausführung des Knettroggs mit Deckel ermöglichte die Beheizung auf Temperaturen, die in der Praxis im Vorwärmer üblich sind.

Angewandte Additive

In den Laborersuchen wurden handelsübliche AKD vom Typ C16/18 und C22, mit und ohne Promotor, sowie Flüssig-AKD eingesetzt. ASA wurde in Form einer labortechnisch hergestellten ASA-Emulsion mit einem Stärke/ASA-Verhältnis von 0,37 zu 1 und einer gemittelten Partikelgrößenverteilung von D50 ca. 1 µm, D90 ca. 2 µm getestet. Retentionsmittel waren kationische PAM (mit hohem Molekulargewicht für Zellstoff- bzw. hoher Ladungsdichte für DIP-Versuche) sowie kationische PEI-Emulsion.

Faserstoffe

Als Modellstoff für primären Faserstoff wurde eine Mischung aus gebleichtem Zellstoff (ZS) aus 80 Teilen Kurzfaser (Eukalyptus) und 20 Teilen Langfaser (ECF-Nadelholz-Kraft) verwendet. Der Modellstoff für sekundären Faserstoff war gebleichter Deinkstoff (DIP), entnommen nach der Schneckenpresse in einer Praxisanlage.

pH-stabilisiertes Stadtwasser bzw. Prozesswasser

Für Verdünnungen im Labor und zur Blattbildung wurde in der Regel mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 7,8 eingestelltes Stadtwasser (pHSW) angewandt. Zur Simulation der Masseleimung in belasteten Systemen im Labormaßstab wurde mit Prozesswasser (PW) gearbeitet. Dieses wurde als Klarfiltrat aus der Deinkstoff-Produktionsanlage entnommen. Es wurden folgende repräsentative Daten ermittelt:

Parameter	Messwert
pH-Wert	7,80
Leitfähigkeit in mS/cm	3,08
kationischer Bedarf (PCD) in meq/l	2,02
CSB in mg/l	4799

4.2 HC-Methodik im Betriebsversuch**Untersuchte Rohstoffgruppen**

Für die Betriebsversuche standen eine Kartonmaschine (KM A) und zwei Papiermaschinen (PM B / PM C) zur Verfügung. Damit wurden die folgenden Rohstoff- und Produktgruppen abgedeckt:

- KM A: Altpapier braun/grau (stellvertretend für Karton),
- PM B: Altpapier weiß (stellvertretend für grafische und spezielle Papiere bzw. Kartondecke),
- PM C: Deinkstoff (stellvertretend für Druck- und Pressepapiere mit DIP).

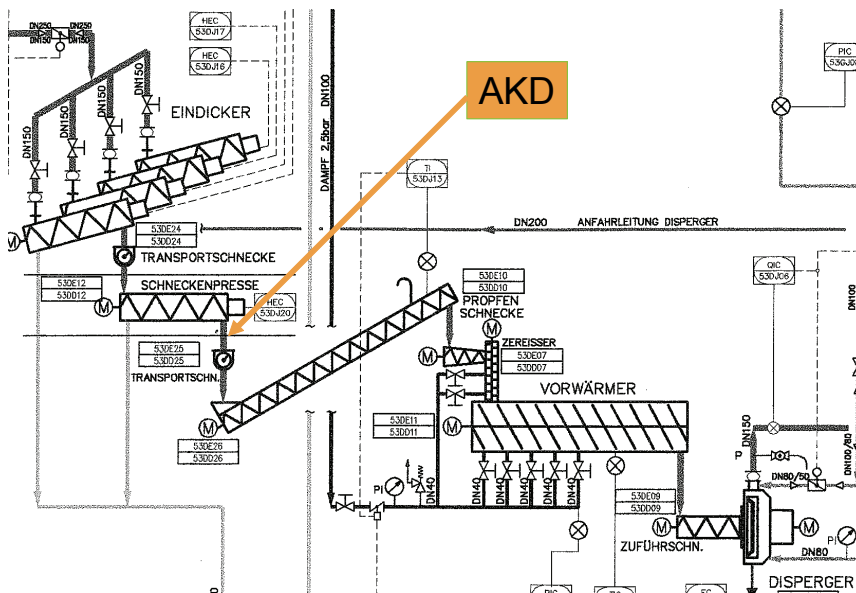
Eingesetzte AKD-Typen

Die Tests mit braunem und weißem Altpapier wurden mit AKD-Dispersion vom Typ C16/18 ausgeführt. Typische Schmelztemperaturen liegen um 40-60°C. Der Versuch mit Deinkstoff erfolgte mit Flüssig-AKD. In diesem Fall liegt die AKD-Komponente bereits bei Raumtemperatur flüssig vor.

Soweit produktionstechnisch möglich, wurde das gleiche Leimungsmittel im HC-Verfahren und zum Vergleich in konventioneller Weise im Dünnstoffbereich zugegeben. In anderen Fällen wurde mit dem betriebsspezifischen Leimungsmittel verglichen. Maßgebend war stets die auf Bruttoproduktion bezogene vergleichbare Wirksubstanzmenge. Alle anderen Additive blieben der laufenden Produktion entsprechend unverändert.

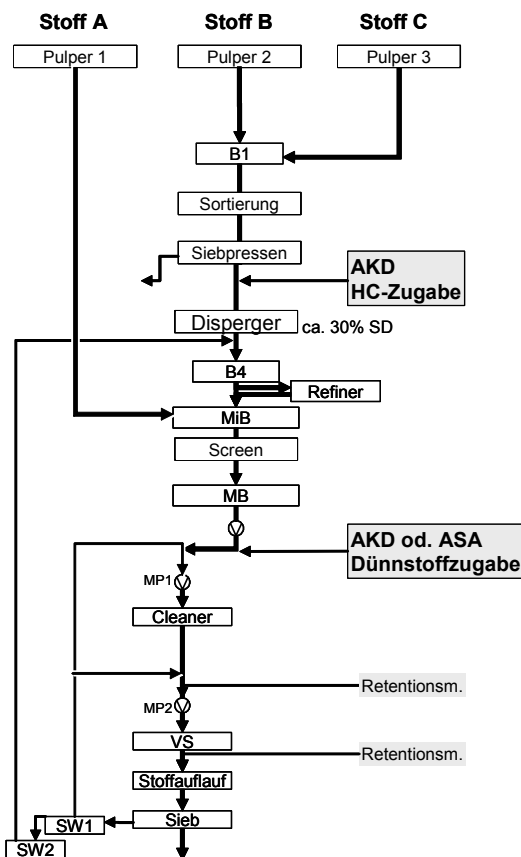
Methode der HC-Masseleimung

Das grundlegende Prinzip der HC-Masseleimung besteht darin, das Leimungsmittel auf den stark eingedickten Stoff vor dem Vorwärmer und Disperger aufzusprühen, siehe Abbildung. Nach dieser Methode wurden die nachfolgend beschriebenen Praxisversuche ausgeführt.



Verfahrensschema

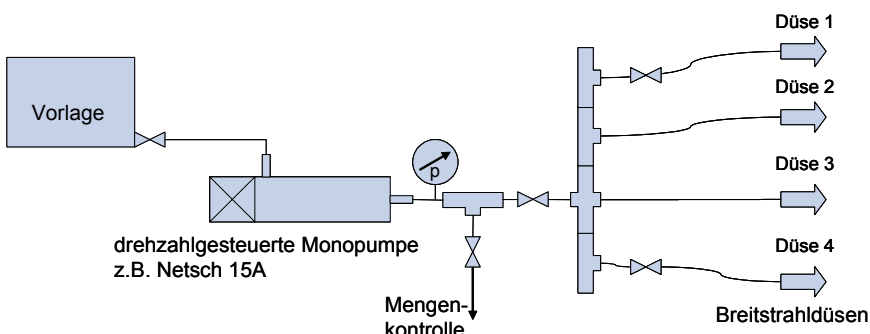
In der Abbildung ist das prinzipielle Schema der Versuche wiedergegeben:



Beachtenswert ist, dass je nach Anlagenkonfiguration meist nur ein Teilstrom des Gesamtstoffs über den mit Hochkonsistenzendickung und Dispergierung verknüpften Stoffstrang geführt wurde. Somit wurde in einigen Fällen mit der auf Gesamtstoff berechneten Leimeintragsmenge nur ein Teil-Stoffstrom behandelt, während der ungeleimte Anteil später beigemischt wurde, beispielsweise in der Mischbütte.

Versuchsstand zum Sprühen

Aus dem Liefergebilde (Vorlagebehälter) wurde das AKD über eine Spindel-pumpe mengengesteuert den Breitstrahldüsen zugeführt und unverdünnt auf den eingedickten Stoff gesprüht. Die Anzahl und Größe der Düsen wurden durch die notwendige, auf Bruttoproduktion bezogene Leimmenge bestimmt.



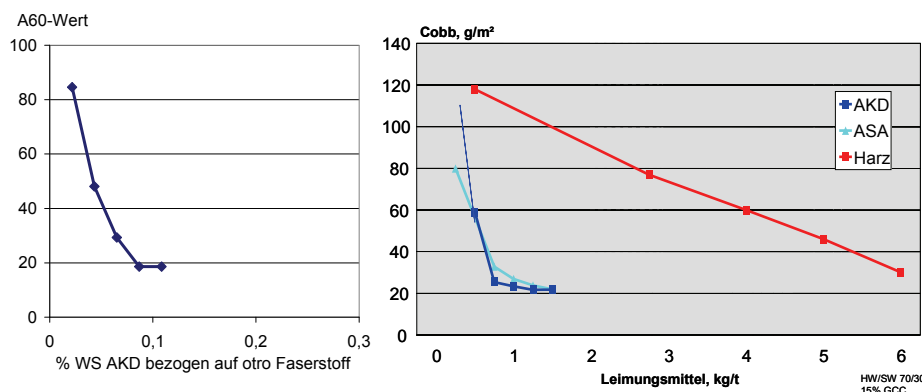
5 Laborergebnisse

Leimungs-abstufung im HC-Verfahren

Zur Überprüfung der Empfindlichkeit des HC-Verfahrens bezüglich der zugesetzten Leimmenge wurde Zellstoff mit ansteigender Menge AKD C16/C18 im HC-Verfahren geleimt. Es ergab sich der für AKD typische Kurvenzug mit rasch zunehmender Leimung.

Ergebnis

Bei Verwendung von pH-eingestelltem Stadtwasser wird mit ca. 0,1 % WS AKD eine Vollleimung erreicht. Hinsichtlich der - geringen - Möglichkeit einer differenzierten Leimungsgradabstufung ist die HC-Leimung mit dem konventionellen Verfahren vergleichbar. Die Abbildung zeigt links das HC-Ergebnis, rechts ein aus der Literatur [14] bekanntes:

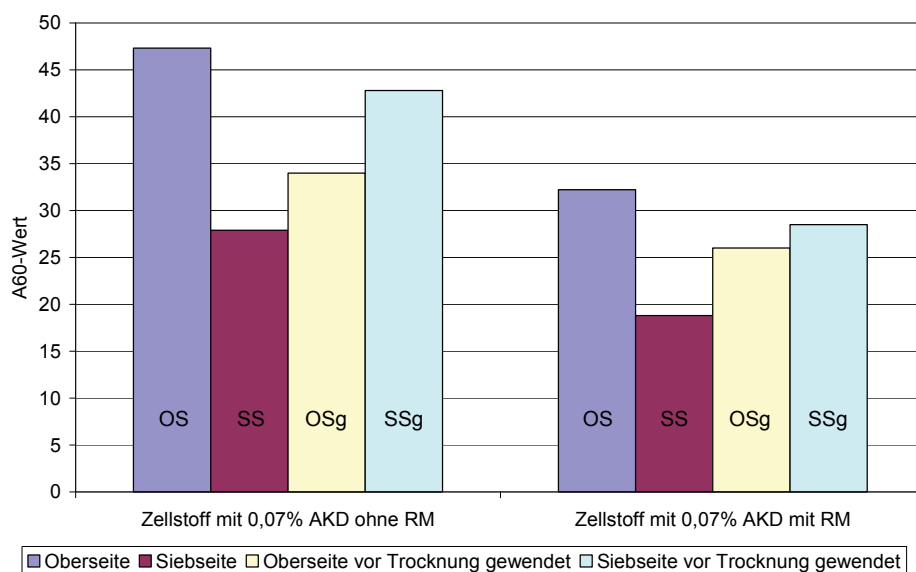


Zweiseitigkeit der Leimung

Bei der Laborblattbildung ergab sich im Leimungsgrad stets eine Zweiseitigkeit der Prüfblätter, d. h. auf der Siebseite der Blätter wurde ein besseres Leimungsergebnis gemessen als auf der Oberseite. Als maßgebend hierfür wurden die Dampfwan-derung während des Trocknungsprozesses und eine damit verbundene AKD-Migration in der Dampfphase sowie die einseitige Trocknung angesehen.

Leimungsmittel-Migration im HC-Verfahren

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden Laborblätter nach dem Abgautschen vom Sieb auf dem Gautschkarton gewendet, so dass bei der Trocknung nun nicht Siebseite, sondern die Blattbildungs-Oberseite direkten Kontakt zur Heizmembran hatte. Die Abbildung zeigt, dass es in diesem Fall zu einer Umkehrung des Verhältnisses der Leimungswirkung auf Ober- und Siebseite kommt. Da der Unterschied zwischen Ober- und Siebseite durch das Wenden zwar vertauscht werden kann, aber auf der Oberseite keine vergleichbar gute Leimung wie auf der Siebseite erreicht wird, sind sowohl die Wanderung des Leimungsmittels während der Entwässerung in der Blattbildungsphase als auch die Migration in der Dampfphase für dieses Phänomen von Bedeutung. Retentionsmittel wirkt sich auf das Leimungsergebnis positiv aus, hat aber keinen unmittelbaren Einfluss auf die beschriebene Zweiseitigkeit.



Ergebnis

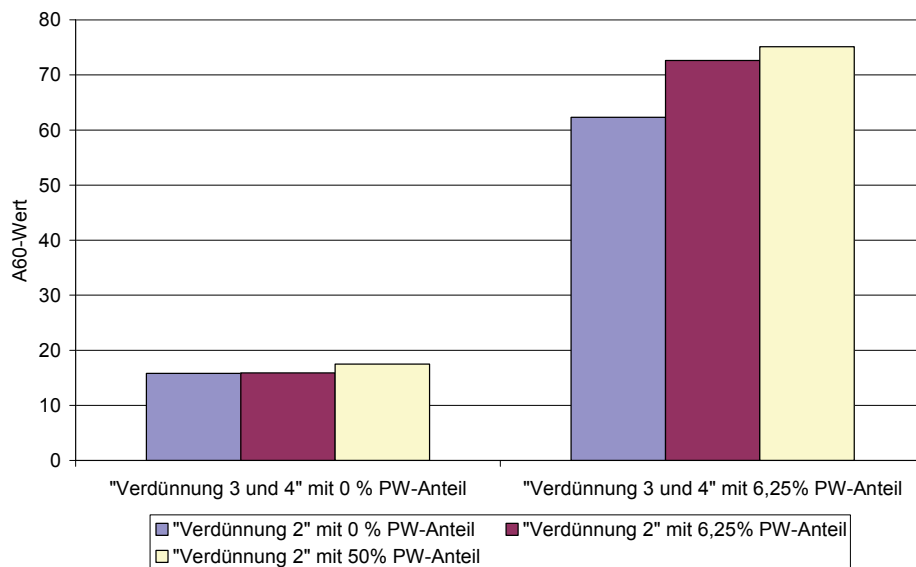
HC-geleimte Papiere werden durch Migrationsvorgänge und Trocknungsbedingungen wesentlich beeinflusst. Dies wäre nicht möglich, wenn das Leimungsmittel bereits in der Hochkonsistenzphase kovalent an den Faserstoff gebunden wäre. Die Befunde widersprechen der These einer kovalenten Bindung in der Hochkonsistenzphase.

Verdünnungsreihe mit Prozesswasser

Vorversuche im unbelasteten System hatten bereits ergeben, dass für eine brauchbare Leimung des Deinkstoffs eine wesentlich höhere AKD-Menge als für Primärfaserstoff dosiert werden muss. Die sehr geringe Hydrophobierung im vollbelasteten System, d.h. bei ausschließlichem Gebrauch von unverdünntem Prozesswasser, ließ unter Laborbedingungen keine Differenzierung des Leimungsergebnisses zwischen HC- und Dünnstoff-Variante zu. Deshalb wurde die Entwicklung des Leimungsgrades bei verschiedenen Verdünnungsstufen des Prozesswassers mit pH-eingestelltem Stadtwasser untersucht. Die Belastung des Prozesswassers (CSB rd. 4800 mg/l) war schon bei geringsten Prozesswasser-Anteilen im Verdünnungswasser (1/16 verdünnt bzw. 6,25% PW-Anteil) vor der Blattbildung groß genug, um den Leimungsgrad signifikant zu verschlechtern. Zunehmender Prozesswasseranteil war nahezu linear verknüpft mit ansteigendem kationischem Bedarf und Erhöhung der Leitfähigkeit.

Einfluss von Prozesswasser auf die HC-Leimung

Die Abbildung zeigt den Einfluss des Prozesswasser-Anteils auf die HC-Leimung in unterschiedlichen Verdünnungsphasen. Daraus geht hervor, dass sich die Zugabe von Prozesswasser unmittelbar nach dem Kneiter (Verdünnung 2 von 20% auf 4% SD) kaum auf das Leimungsergebnis auswirkt, während ein geringerer Prozesswasseranteil in der Blattbildungsphase (Verdünnung 3 und 4) die Leimung deutlich reduziert.



Ergebnis

Das Leimungsergebnis der HC-Leimung wird maßgeblich von der Prozesswasserqualität im Dünnstoff vor der Blattbildung mitbestimmt. Prozesswasser, das direkt nach der Hochkonsistenzstufe zur Verdünnung von 20% auf 4% SD dient, wirkt sich wegen der günstigeren Stoff-Wasser-Mengenverhältnisse deutlich weniger negativ auf die Leimung aus als die weit stärkere Verdünnung auf 0,08% SD vor der Blattbildung.

Leimung von DIP mit verschiedenen AKD-Typen

Zur vergleichenden Untersuchung der Leimungswirkung verschiedener AKD-Typen in der Dünnstoff- und HC-Variante wurden Versuche mit Deinstoff ausgeführt. Als Leim wurden C16/C18- und C22-AKD sowie C16/C18-AKD mit Promotor eingesetzt. Retentionsmittel war kation. PAM.

Ergebnis

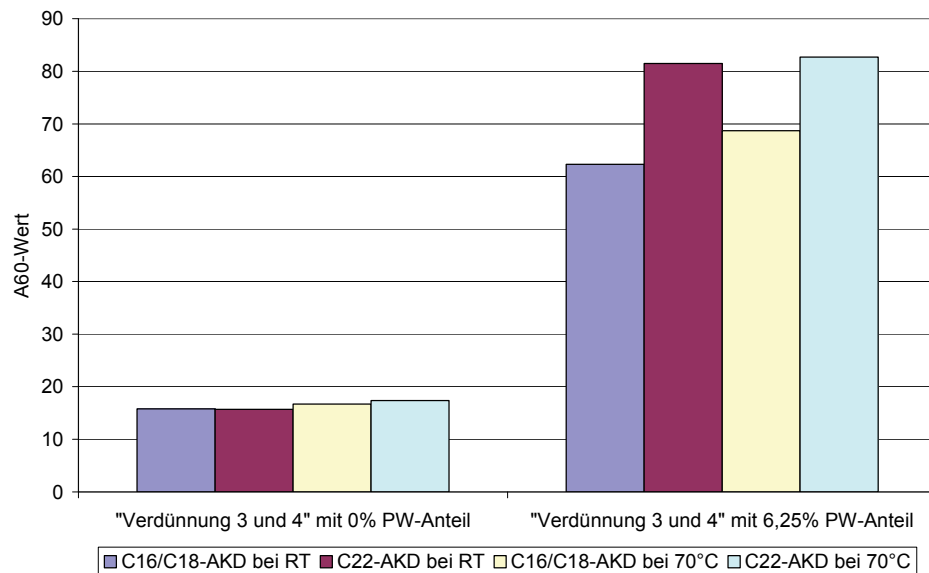
Besonders unter dem Einfluss von Prozesswasser weist das C16/C18-AKD auf Grund seiner höheren Reaktivität gegenüber dem C22-Typ eine bessere Leimung des Papiers auf.

Wie erwartet, beschleunigt der Promotor die Leimungsausreifung und führt im Vergleich zu den anderen AKD-Typen zu einem geringfügig höheren Leimungsgrad.

Es ist kein wesentlicher Unterschied der Leimungsergebnisse im Vergleich des HC-Verfahrens mit dem Dünnstoff-Verfahren festzustellen.

Einfluss der Prozesstemperatur

In der Praxis werden Hochkonsistenzanlagen meist bei Temperaturen zwischen 60 und 120 °C betrieben. Dies wurde in die Verfahrensidee der HC-Leimung bewusst einbezogen, weil damit das AKD erweicht und zur Faserreaktion aktiviert werden soll. Im Laborversuch wurde der Einfluss der Temperatur bei der HC-Leimung untersucht. Verglichen wurden der C16/18- und C22-AKD-Typ bei einer Einsatzmenge von 0,39 % (WS) mit 0,05 % (HW) PAM. Die Leimzugabe und das Kneten wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei 70 °C ausgeführt. Die Abbildung zeigt den Einfluss der Temperaturerhöhung und der PW-Anteile bei der Verdünnung vor Blattbildung auf die Leimung:



Ergebnis

Sofern die Blattbildung ohne Prozesswasseranteil ausgeführt wird, ist kein signifikanter Einfluss der Temperatur in der Hochkonsistenzphase erkennbar. Die Leimungsergebnisse sind unabhängig von AKD-Typ und Systemtemperatur etwa gleich gut.

Der auf das Leimungsergebnis negativ wirkende Einfluss von Prozesswasser überwiegt den Temperatureinfluss (rechte Bildhälfte).

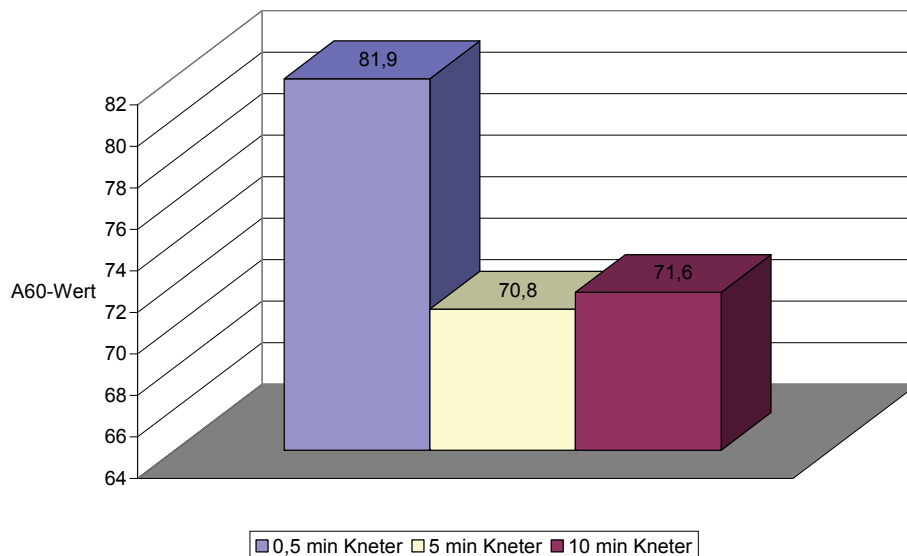
Der höhere Schmelzpunkt des langkettigen AKD C22 ergibt bei einer Temperatur von 70 °C kein besseres Leimungsergebnis als der AKD-Typ C16/18 mit kürzerer Kettenlänge und niedrigerem Schmelzpunkt.

Der Versuch beweist, dass trotz Überschreitung des Schmelzpunktes von AKD innerhalb der Stoffaufbereitung mit anschließender Abkühlung im HC-Verfahren eine Hydrophobierung im Papier zu Stande kommt.

Es wird weiterhin klar, dass die Leimung nicht von der Temperatur beim Erstkontakt des AKD mit Faserstoff, sondern offenbar ausschließlich von der Trocknungstemperatur bestimmt wird.

Einfluss der Knetzeit

Mit der HC-Methode sind unabdingbar längere Verweilzeiten und gleichzeitig beachtliche Scherbeanspruchungen verknüpft. Zur Überprüfung wurde DIP nach der HC-Methode geleimt und nach der Leimzugabe die Knetzeit bei 20 % Stoffdichte mit 0,5 / 5 bzw. 10 Minuten variiert. Die Abbildung zeigt den Einfluss der Knetzeit auf das Leimungsergebnis:

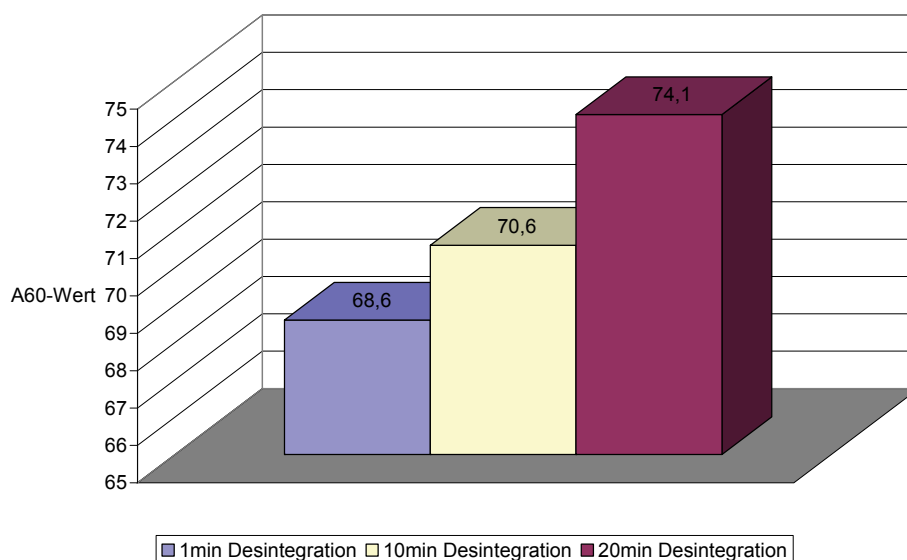


Ergebnis

Eine sehr kurze Knetzeit (0,5 min) ist nicht ausreichend, um den Leim homogen im Fasermaterial zu verteilen und die Leimpartikel an die Fasern zu binden. Eine Knetzeit von 5 Minuten – wie sie in der Labor-HC-Methode allgemein angewandt wurde – ist ausreichend, um ein optimales Leimungsergebnis zu erzielen. Eine längere Knetzeit von 10 min verschlechtert das Leimungsergebnis nicht wesentlich, ist aber bei gleichzeitig hoher Temperatur wegen möglicher Hydrolysereaktionen unzweckmäßig.

Einfluss der Scherung

Die Desintegration ist im HC-Verfahren grundsätzlich notwendig, um den verklumpten Faserstoffes nach der Bearbeitung bei 20 % SD im Knetter wieder zu vereinzeln. In der Praxis erfolgt dies im Disperger. An HC-geleimten Stoffproben wurde die Zeit im Labor-Desintegrator bei 4 % Stoffdichte mit 1 / 10 bzw. 20 Minuten variiert. Aus der Abbildung ist der Einfluss der Desintegrationszeit und damit der Scherung auf die Leimung zu erkennen:



Ergebnis

Eine Reduzierung der Desintegrationszeit von 10 Minuten – wie in der Labor-HC-Methode üblich – auf 1 Minute verbessert die Leimung nur unwesentlich. Bei einer Desintegrationszeit von 20 Minuten wird der A60-Wert nur um weniger als 4 Punkte gegenüber 10 min gesenkt.

Scherung nach Leimzugabe im HC-Verfahren hat keinen signifikanten Leimungsverlust zur Folge.

Untersuchung der Leimretention

Zur speziellen Untersuchung der Leimretention wurden NIR-Spektren ausgewertet. Zum Ausgleich der Messungenauigkeit von rund 0,02 % und der Nachweisgrenze wurden höhere Leim-Dosiermengen verglichen. In der Abbildung ist die errechnete Leimretention an Zellstoff-Prüfblättern für die Leimzugaben zum Dünnstoff bei 0,4 % SD, Dickstoff bei 3,5 % SD bzw. nach HC-Methode bei 20 % SD, 65°C dargestellt:



1	2	3	4	5
AKD	AKD	AKD	AKD	ASA
Dünnstoff	Dickstoff	HC	HC	HC
mit RM	mit RM	mit RM	ohne RM	ohne RM

Ergebnis

Bei Zugabe von Retentionsmittel (RM) vor der Blattbildung ist der HC-Versuch mit 65 °C Temperierung vergleichbar mit der entsprechenden Dünnstoff- und Dickstoff-Variante.

Ohne Retentionsmittel wird – wie üblicherweise bei Dünnstoffdosierung – auch im HC-Verfahren nur etwa die Hälfte der Leimungsmittel-Retention erreicht.

ASA hat im HC-Verfahren ohne Retentionsmittel einen schlechteren Retentionswert als AKD.

6 Betriebsergebnisse

6.1 Praxistest mit gemischtem Altpapier – KM A

Rahmen- bedingungen	<ul style="list-style-type: none"> • Kartonmaschine mit 9 Rundsieben • Produktion während des Versuchs: mehrlagiger Graukarton 500 g/m² • geleimte Lage: Decke 50 g/m² • geleimter Stoff: Recycling 50% Wellpappe / 50% Kartonage
Hochkonsistenz- bedingungen	<ul style="list-style-type: none"> • Eindickung mit Siebbandpresse auf 22% otro SD • Heizschnecke vor Disperger: 90°C, 1,4 bar • Stoffverweilzeit von Leimung bis Blattbildung: ca. 1 Std.
Eingesetzte Leimungsmittel	<ul style="list-style-type: none"> • Versuchsprodukt: AKD-Dispersion (16% FG) Eintragsmenge: 1,5 bzw. 4,5 % Handelsware bez. auf Decke Zugabeort: nach Siebbandpresse • Referenzprodukt: anion. Harzleimdispersion Eintragsmenge: 6,5 % Handelsware bez. auf Decke Zugabeort: vor Mischpumpe
Versuchs- beschreibung	<p>Als Referenzmuster wurde im Vorlauf Karton mit Harzleimung in der Decke gefertigt. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde danach der HC-Versuch ausgeführt. Die zur Harzleimung notwendige Aluminiumsulfatzugabe wurde auch während des AKD-Eintrags beibehalten.</p> <p>Die HC-Leimung erfolgte durch Zugabe von AKD mittels Sprühtechnik über der Zerreißschnecke am Auslauf der Siebbandpresse des Deckenstrangs. Siebbandpresse und Disperger waren nur mit der für die Decke erforderlichen Stoffmenge beaufschlagt.</p>
Auswirkungen auf das Siebwasser	<p>Die Prüfung des Stoffes und des Siebwassers am Decken-Former vor und während des Versuches zeigt keine auffälligen Veränderungen.</p>

Bewertung der Hydrophobierung

Die Eintragsmenge von AKD wurde in zwei Varianten auf die für das Erzeugnis übliche Harzleimmenge bezogen:

- 4,5 % (HW) AKD, entspricht kostengleiche Einsatzmenge zu Harzleim,
- 1,5 % (HW) AKD, entspricht reduzierte Menge gegenüber Harzleim.

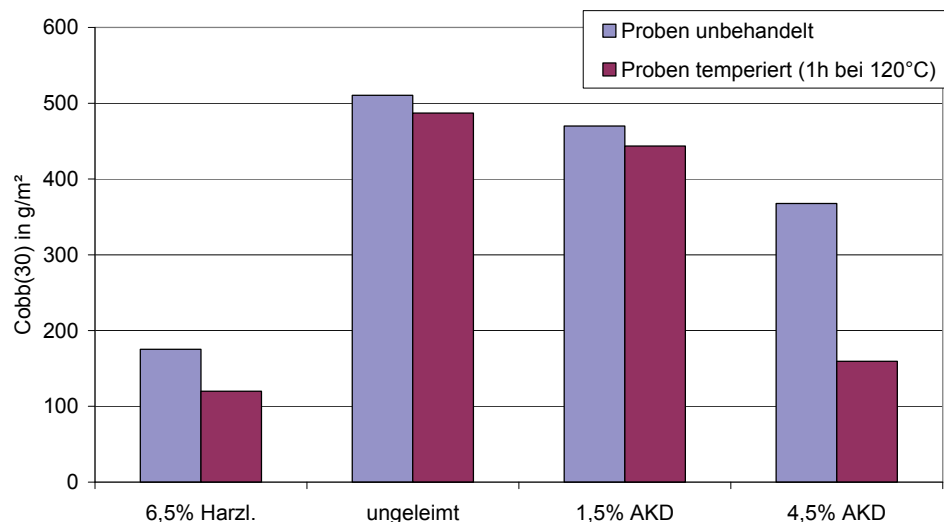
Mit der kostengleichen Einsatzquote von 4,5 % AKD wurde nach vollständiger Ausreifung mit dem HC-Verfahren ein mit Harzleimung vergleichbares Leimungsergebnis erzielt.

Bei reduzierter Einsatzquote mit 1,5 % AKD lag das Ergebnis im Bereich des ungeleimten Kartons, d.h. der Leimungseffekt war nahezu Null.

Die Ergebnisse der unbehandelten, d.h. bei Raumtemperatur gereiften Kartonproben zeigten, dass die AKD-Leimung unter den gegebenen Maschinenbedingungen nicht optimal zur Wirkung kommen konnte. Die vergleichsweise niedrigen Trocknungstemperaturen, die hohe Karton-Flächenmasse und die Bahnführung beeinträchtigen die Trocknungsbedingungen in der Deckenlage. Eine Nachreifung von 1 Std. bei 120 °C im Trockenschrank verbesserte den Hydrophobierungsgrad. Auch der sehr hohe Harzleimeintrag bei einem Cobb-30-Wert um ca. 150 g/m² signalisiert eine insgesamt sehr schwierige Leimung, die im Zusammenhang mit einem komplett geschlossenen Wasserkreislauf mit sehr hohen Störstofffrachten zu sehen ist. Die unmittelbar nach dem Disperger entnommenen und mit AKD behandelten Stoffproben, aus denen vor Ort Laborblätter gefertigt wurden, hatten gegenüber dem fertigen Karton einen weit höheren Leimungsgrad.

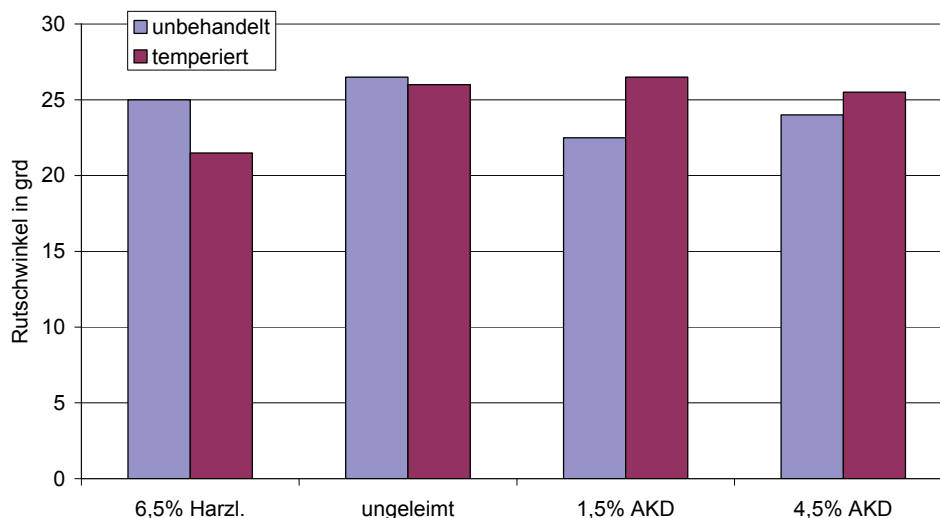
Leimungsergebnis

Die Abbildung gibt die beschriebene Gegenüberstellung von unvollständig gereiften Maschinenmustern und ausgereiften Mustern im Vergleich der Leimungsvarianten wieder:



Rutschigkeit und Festigkeit

Neben der Leimung wurden die Rutschigkeit und Festigkeit vergleichend beurteilt. Für Bruchkraft, Bruchdehnung und Biegesteifigkeit wurden keine signifikanten Veränderungen durch den AKD-Eintrag festgestellt. Bei unvollständiger Ausreifung (Muster unbehandelt) wurde die Rutschigkeit durch AKD leicht erhöht, d.h. der Rutschwinkel reduziert, wie die Abbildung zeigt:



Die wichtigsten Ergebnisse

- Mit einer bezogen auf die Standardleimung kostengleichen Einsatzquote konnte mit der AKD-HC-Leimung ein etwa gleiches Hydrophobierungsergebnis erzielt werden wie mit Harzleim.

6.2 Praxistest mit weißem Altpapier – PM B

Rahmenbedingungen

- Langsieb-Papiermaschine
- Produktion während des Versuchs: Dekorationspapier, einlagig, 40 g/m²
- geleimter Stoff bei Referenzproduktion: Mischung von gestrichenem und ungestrichenem weißem Recyclingstoff einschließlich DIP
- geleimter Stoff im HC-Versuch: Mischung von gestrichenem und ungestrichenem weißem Recyclingstoff ohne DIP

Hochkonsistenzbedingungen

- Eindickung mit zwei Siebbandpressen auf 30% otro SD, Stoff über zwei Querförderschnecken vereinigt in 1 Steigförderschnecke
- Heizschnecke vor Disperger: 120-125°C, 2 bar
- Anteil vom Gesamtstoff: 70%
- Stoffverweilzeit von Leimung bis Blattbildung: ca. 2 Std.

**Eingesetzte
Leimungsmittel**

- Versuchsprodukt: AKD-Dispersion (18% FG)
Eintragsmenge: 1,3 % Handelsware bez. auf Bruttoproduktion
Zugabeort: nach Siebbandpresse
 - Referenzprodukt: ASA, emulgiert mit stärkebasiertem synthetischem Polymer; Eintragsmenge: etwa wirksubstanzgleich zu AKD-Dispersion
Zugabeort: zum Fertigstoff vor Mischpumpe
-

**Versuchs-
beschreibung**

Der Sprühauftrag von AKD erfolgte als unverdünnte Handelsware auf die laufende, auf ca. 30% Feststoff eingedickte Stoffbahn im Auslauf der Siebbandpressen.

Der DIP wird dem dispergierten Stoff erst nachträglich beigemischt, so dass nur 70% des Gesamtstoffes über den Disperger gefahren und im HC-Verfahren direkt mit AKD kontaktiert wurden.

Zur Überbrückung der Verweilzeit in der Stoffaufbereitung und zur Absicherung der Papierqualität wurde das Versuchsprodukt AKD zunächst gemeinsam mit dem Referenzleim ASA zugegeben. Nach Feststellung ausreichender Leimung wurde die ASA-Emulsion schrittweise über 50% auf Null zurückgenommen. Es folgte für ca. 1,5 Std. eine Papierproduktion allein mit dem im HC-Bereich zugesetzten AKD.

**Bewertung der
Hydrophobierung**

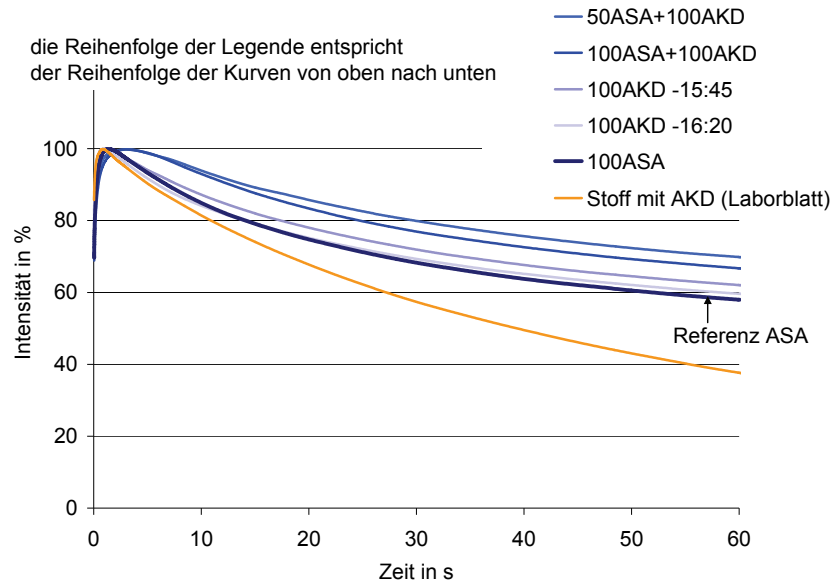
Die Sofortprüfung der Leimung an der PM zeigte vergleichbare Leimungsergebnisse für Normal- und Versuchsleimung.

Nach 1 Monat Lagerung der Papiere wurde mittels PDA die dynamische Penetration geprüft. Aus der für alle PM-Papierproben etwa gleichen Steigung der Kurven folgt, dass die Leimung vergleichbar gut ist. Die unterste Kurve ist das Messergebnis an RK-Blättern einer Stoffprobe nach Disperger. Damit wird ein sichtbarer Leimungseffekt bereits in der Bütte nach dem Disperger nachgewiesen. Innerhalb der Stoffaufbereitung und des Konstantteils tritt offenbar kein signifikanter Leimungsverlust infolge Scherung oder Hydrolyse ein.

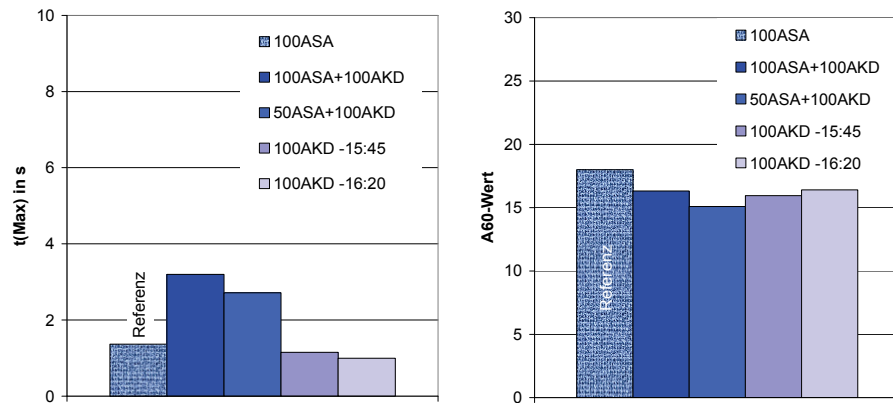
Auch im Vergleich der Absolutwerte t_{Max} und A60 ist die HC-Leimung mit AKD gegenüber der Dünnstoffleimung mit ASA im Ergebnis gleichwertig. Der A60-Wert gibt die Gesamtpenetration nach 60s Prüfdauer wieder. Der Max-Wert kennzeichnet die Dauer bis zur vollständigen Benetzung der Papieroberfläche zum Zeitpunkt t_{Max} und ist in der Darstellung von Penetrationskurven als deren Verschiebung in x-Richtung erkennbar. Er wird von mehreren Faktoren gleichzeitig beeinflusst, u.a. von der Glätte sowie vom Hydrophobierungsgrad aber auch vom Stärkeanteil an der Papieroberfläche. Im Fall der Muster mit gemeinsamer Zugabe von ASA+AKD wirken sich der erhöhte Leimungsmittelzusatz und die stärkebasierte Zusatzkomponente der ASA-Leimung gleichzeitig auf diesen Wert aus, der dadurch deutlich höher liegt.

**Leimungs-
ergebnis**

Die Abbildung zeigt den Verlauf der Wasserpenetration über der Zeit. Je stärker die Signalintensität abfällt, umso mehr Wasser wird vom Papier aufgenommen.



Die beiden Abbildungen geben die Absolutwerte für den Zeitpunkt t(Max) und für den Leimungswert A60 wieder. Es gilt: t(Max) groß = gut; A60 klein = gut.



Die wichtigsten Ergebnisse

- Bei vergleichbaren spezifischen Wirkstoffmengen wurde mit einem in der Hochkonsistenzstufe zugegebenen AKD das gleiche Leimungsergebnis erzielt, wie mit einem im Dünnstoffbereich vor der Mischpumpe zugegebenen ASA.
- Das vergleichbar gute Leimungsergebnis im HC-Verfahren wurde erreicht, obwohl nur etwa 70% des Gesamtstoffs mit dem AKD behandelt wurde, während eine weitere Stoffkomponente (30%) dem Stoffstrang erst nach der Dispergierung und ungeleimt beigemischt wurde.
- Eine Wirkungsbeeinträchtigung des AKD durch die Temperatur im Vorwärmer (120°C), die Verweilzeit im Stoffsystem oder durch Scherung in Aggregaten und Pumpen wurde nicht festgestellt.
- Mögliche Ablagerungen infolge Wiedererhärtung des AKD bei Abkühlung konnten im zeitlichen Rahmen des Versuchs nicht überprüft werden.

6.3 Praxistest mit Deinkstoff – PM C**Rahmenbedingungen**

- Hybridformer-Papiermaschine
- Produktion während des Versuchs: Versandtaschenpapier, braun gefärbt, einlagig, 90 g/m²
- geleimter Stoff bei Referenzproduktion: 100% DIP (Deinkingware)
- geleimter Stoff im HC-Versuch: DIP (Deinkingware) in einem von zwei Dispergiersträngen, entspricht 60% des Gesamtstoffs

Hochkonsistenzbedingungen

- Eindickung mit Schneckeneindickern und Schneckenpresse auf 21% SD, Heizschnecke vor Disperger: 93°C, 1,4 bar
- Anteil vom Gesamtstoff: 60%
- Stoffverweilzeit von Leimung bis Blattbildung: ca. 2 Std.

Eingesetzte Leimungsmittel

- Versuchsprodukt: Flüssig-AKD (16% FG)
Eintragsmenge: 2,6 % Handelsware bez. auf Bruttoproduktion
Zugabeort: alternativ nach Maschinenbütte bzw. nach Schneckenpresse
- Referenzprodukt: AKD-Dispersion (23% FG)
Eintragsmenge: 1,3 % HW, etwa wirksubstanzgleich zu Flüssig-AKD
Zugabeort: nach Maschinenbütte

**Versuchs-
beschreibung**

In einer ersten Versuchsvariante wurde das Flüssig-AKD (Versuchsprodukt) im direkten Austausch mit dem Referenzprodukt nach der Maschinenbütte – also im Dünnstoff – in vergleichbarer Wirkstoffmenge zugegeben.

In der anschließenden HC-Variante erfolgte der Sprüheintrag von Flüssig-AKD als unverdünnte Handelsware in den auf ca. 21% Feststoff eingedickten Stoff im Auslauf der Schneckenpresse.

Der DIP wurde auf zwei Dispergierstraßen aufgeteilt und in der Mischbütte wieder vereinigt. Technisch bedingt wurde mit der auf Gesamtproduktion bezogenen Menge nur in einer Dispergieranlage geleimt; das entspricht 60% des Gesamtstoffs.

Zur Gewährleistung der Papierqualität wurde das Versuchsprodukt Flüssig-AKD zunächst gemeinsam mit dem Referenzleim zugegeben. Nach Beobachtung der Cobb-Werte an Tambourproben und ausreichender Dosierzeit des Versuchsprodukts von 3 Std. wurde der Referenzleim abgeschaltet. Aus dieser Maßnahme folgte eine Verschlechterung des Cobb-Wertes.

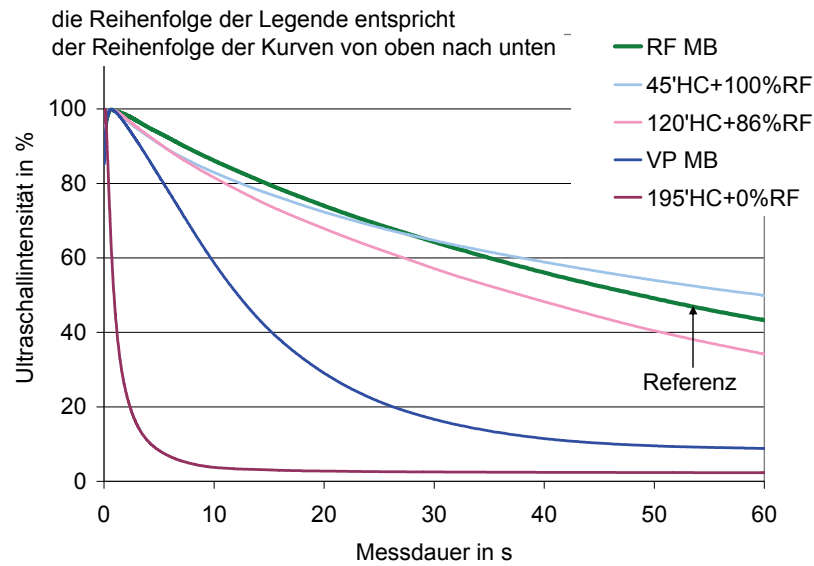
**Auswirkungen
auf Prozess-
parameter**

Die Leimungsmittelergänzungen bzw. -wechsel hatten im Wet End keine wesentlichen Systemveränderungen zur Folge. Zetapotenzial, PCD, pH und Leitfähigkeit blieben im Bereich Siebwasser/Stoffauflauf weitgehend unverändert. Gleiches gilt für die Sieb-Retention. Zum Zeitpunkt der gleichzeitigen Dosierung beider Leime erhöhte sich die Trübung im Siebwasser. Am DIP nach dem Disperger verringerte sich das Zetapotenzial von -15 mV unbehandelt auf -12 mV nach Aufsprühen von Flüssig-AKD.

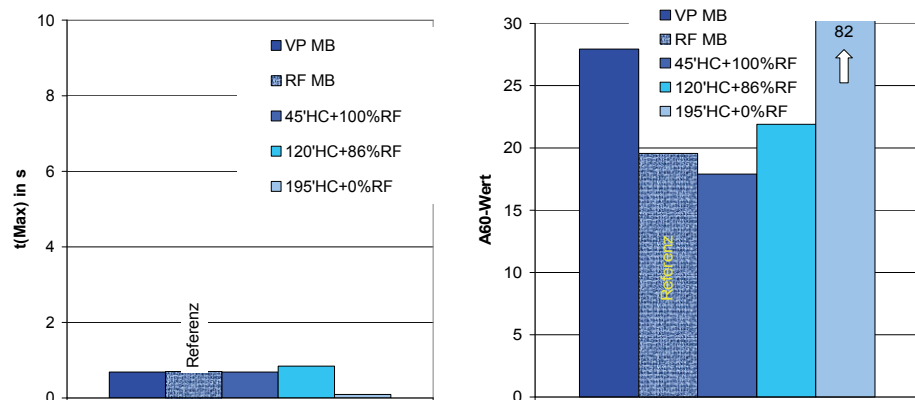
**Leimungs-
ergebnis**

Die Abbildung zeigt den Verlauf der Wasserpenetration über der Zeit. Die beiden unteren Kurvenzüge geben das schlechtere Leimungsergebnis bei alleiniger Zugabe von Flüssig-AKD wieder. Es bedeuten:

- RF MB – Zugabe von Referenzleim (RF) nach Maschinenbütte (MB)
- VP MB – Zugabe von Versuchsprodukt (VP) nach Maschinenbütte
- 195'HC+0%RF – Zugabe des Versuchsprodukts in der Hochkonsistenzstufe seit 195 Minuten plus 0 % Referenzprodukt nach Maschinenbütte.



Die beiden Abbildungen zeigen die Absolutwerte für den Zeitpunkt t(Max) und für den Leimungswert A60:



Die wichtigsten Ergebnisse

- Bei wirksubstanzgleichen Eintragsmengen wurde mit Flüssig-AKD im HC-Verfahren ein schlechteres Leimungsergebnis erreicht als mit AKD-Dispersion im Dünnstoffeintrag.
 - Die Leimung mit Flüssig-AKD erfordert im konventionellen Leimungsverfahren höhere Wirksubstanz-Eintragsmengen als für AKD-Dispersionen. Dies gilt auch im HC-Leimungsverfahren.
 - Die Verwendung von Flüssig-AKD bringt gegenüber AKD-Dispersionen mit höher schmelzendem AKD keinen Vorteil im Leimungsergebnis bei der Anwendung des HC-Verfahrens.
-

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Fragen zur HC-Leimung

Bereits im Forschungsantrag wurden grundlegende Fragen zur HC-Leimung formuliert. Anhand dieser sollen im Folgenden die Ergebnisse zusammenfassend dargelegt werden.

Kovalente Bindung

Findet die für den Trocknungsprozess beschriebene, kovalente Bindung auch unter den Bedingungen einer Hochkonsistenzstufe statt?

Die Abhängigkeit der Leimungswirkung von der Retention im Labormaßstab ließ darauf schließen, dass kovalente Leimungsmittel-Faser-Bindungen nicht im HC-Bereich ausgebildet werden, sondern bei der Papierbahntrocknung.

ASA und AKD

Ist ASA ebenso geeignet wie AKD (höhere Hydrolyseempfindlichkeit von ASA)?

Sowohl nach dem HC-Verfahren als auch bei Dünnstoffleimung war die Leimungseffizienz im Labormaßstab bei für die Masseleimung üblicher Einsatzquote mit ASA geringer als mit AKD. Auf eine Wirkungsminderung speziell durch die HC-Dosierung gibt es keine Hinweise.

Praktischer Einsatz

Ist die HC-Masseleimung in der Praxis realisierbar?

Die HC-Masseleimung war in Betriebsversuchen praktisch durchführbar. Bei holzfreien weißen Recyclingpapieren wurde mit dem Eintrag von AKD-Dispersion in der Hochkonsistenzstufe der Stoffaufbereitung bei Stoffdichten um 20% ein dem Standardverfahren vergleichbares Leimungsergebnis erzielt. Eine Leimung von Deinkstoff war ebenfalls möglich, jedoch mit geringerer Leimungseffizienz als bei der Dünnstoff-Leimung.

Einfluss von Scherung und Verweilzeit

Ist die Anhaftung der Leimungsmittel am Faserstoff stabil oder erfolgen durch Scherung Ablösungen, die zu Ablagerungsproblemen führen können?

Welchen Einfluss hat die Verweilzeit in der Stoffsusension auf die Leimstabilität?

Das Leimungsmittel entwickelte seine hydrophobierende Wirkung im Papier trotz hoher Temperatur nach der Zugabestelle (120°C), einer Verweildauer von rund 2 Std. und Schereinwirkungen durch Stofftransport. Das vergleichbare Leimungsergebnis von HC- und konventioneller Leimung zeigt zudem, dass das Leimungsmittel nicht stärker als bei der Dünnstoffvariante hydrolysierte und ebenso am Sieb retendiert wurde. Ablagerungsprobleme wurden im Rahmen der Versuchsdauer nicht festgestellt.

Size reversion

Tritt ein stärkerer als bisher bekannter temporärer Leimungsverlust mit der Papierlagerung ein (Fugitivity, Size reversion)?

Eine Lagerzeit der Versuchspapiere von 1 Monat hatte keine Leimungsgradminderung zur Folge.

Festigkeitsverluste

Treten infolge der Besetzung der Faseroberfläche mit Leimungsmittel Festigkeitsverluste im Produkt ein (Verminderung der Wasserstoffbrücken)?

Die Prüfungen ergaben keine Festigkeitsverluste.

Reaktion mit Füllstoffen und Additiven

Gibt es eine Konkurrenzsituation bezüglich der OH-Gruppen, die im weiteren Prozess auch für die Reaktion mit Füllstoffen und Additiven von Bedeutung sind?

Es wurde keine Wirkungsbeeinträchtigung anderer Additive festgestellt. Die Siebretention wurde durch die Anwendung der HC-Leimung nicht beeinflusst.

In sehr stark mit Störstoff belasteten Systemen, wie bei der Verarbeitung brauner und grauer Recyclingstoffe mit geschlossenem Kreislauf, sind wie bei der Standardleimung auch mit dem HC-Verfahren größere Eintragsmengen an Leimungsmittel erforderlich. Die Leimungsmittel-Zugabe in der Stoffaufbereitung zum hochkonzentrierten Faserstoff kann den Leimungsverlust durch den Einfluss der Störstoffe im Konstantteil nicht kompensieren.

8 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Wissenschaftlich-technischer Beitrag zu den Wirkungsmechanismen	<p>Zu den Mechanismen der AKD- und ASA-Wirkung im Stoffsystem der Papierherstellung und bei der Papiertrocknung liegen eine Reihe Untersuchungen vorrangig im Labormaßstab vor, deren Übertragbarkeit auf das Verhalten in realen Suspensionen und an der Papiermaschine begrenzt ist. Im Forschungsvorhaben konnten hierzu neue Erkenntnisse gewonnen werden:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Entgegen verbreiteter Aussagen zur Hydrolyse von AKD konnte im Anwendungsbereich holzfreier Recyclingfaserstoffe eine beachtliche Stabilität von AKD-Leim unter stark beanspruchenden Bedingungen (Temperatur, Scherung, Reaktionszeit) gezeigt werden. • Es konnten deutliche Hinweise erarbeitet werden, dass kovalente Bindungen zwischen AKD und Faserstoff sich erst bei der Papiertrocknung ausbilden. <p>Zudem wurden weitere Erkenntnisse zum Einfluss von Temperatur, Scherung und Verweilzeit in der Stoffsuspension auf die Leimung gewonnen.</p>
Grundlage für eine weitere Optimierung	<p>Diese Erkenntnisse stellen einen Ausgangspunkt dar für eine weitere Optimierung der Anwendung von AKD- und ASA-Leimen sowie für eine gezielte Dosierung.</p>
Keine allgemein erhöhte Leimungseffizienz	<p>Trotz differierender Ergebnisse in verschiedenen Labor- und Betriebsversuchen konnte eine erhöhte Leimungseffizienz (Verhältnis von Leimungswirkung zu Dosiermenge) in keinem der untersuchten Fälle belegt werden. Eine auf breiter Basis realisierbare Kosteneinsparung durch Einsatz der HC-Leimung in der Form, wie sie im Forschungsvorhaben geprüft wurde, kann daher nicht abgeleitet werden.</p>
Teilstrom-Leimung	<p>Nach den Forschungserkenntnissen führt die Leimungsmitteldosierung in einen Teil-Stoffstrom zu vergleichbaren Leimungsergebnissen wie die übliche Vollstrom-Dosierung. Dies führt zu geringerem Leimungsmittelbedarf, wenn damit unerwünschte Nebenreaktionen mit Fein- und Füllstoffgehalten im Konstantteil vermieden werden können. Die Leimdosierung in die Langfaserfraktion ist hierfür eine Option. Weitere Entwicklungsarbeiten sind allerdings notwendig, um die Potenziale einer solchen Dosierungsvariante zu konkretisieren.</p>
Auswahl von Leimtypen	<p>Die Hydrolyse von AKD und ASA ist ein vorrangiges Problem des Einsatzes dieser Leimungsmittel. Die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben können in weiteren Entwicklungen genutzt werden, um hydrolysebeständige Leimtypen oder hydrolysearme Dosiervorgänge auszuwählen. Der wirtschaftliche Nutzen für Papierfabriken liegt dabei zum Teil in geringeren Additivkosten, vorrangig aber in reduzierten Ablagerungen und damit reduzierten Stillstandszeiten der Papiermaschine.</p>

Nutzerkreis Die dargestellten Nutzungspotenziale sind insbesondere für kleine und mittelständische Papierfabriken interessant. Diese produzieren häufig in Nischenmärkten mit hohen Anforderungen an die Qualität und Flexibilität. Die Leimung ist dabei ein zentraler Qualitätsparameter. Potenzielle Nutzer sind nach den Forschungserkenntnissen im Bereich Karton und Verpackungspapiere aus Altpapier anzusetzen. Die Hersteller dieser Sorten sind verbreitet klein- und mittelständisch strukturiert.

Nutzenaspekte Die Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit betroffener Unternehmen kann durch Weiterentwicklungen basierend auf den Forschungsergebnissen insbesondere in folgenden Aspekten gefördert werden:

- Einsatz besser geeigneter Leimungsmittel (Kosteneinsparung),
 - Verbesserte Leimungseffizienz zur Sicherung und Steigerung der Papierqualität,
 - Vermeiden von Ablagerungen, dadurch von Reinigungsstillständen und Abrissen (Erhöhung der Maschinenverfügbarkeit).
-

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dipl.-Ing. Frank Brüning
Tel. 089/12146-497
frank.bruening@ptspaper.de

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

Papiertechnische Stiftung PTS
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 1 21 46-0
Fax (089) 1 21 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 HUBBE M. A., Sizing Problems, http://www4.ncsu.edu/~hubbe/TShoot/G_Sizing.htm, 2007/12
- 2 KAMUTZKI W., T. KRAUSE, Mechanismen bei der Neutralleimung mit Alkyldiketenen, Wochenblatt für Papierfabrikation, 7/1983, 215-222
- 3 KARADEMIR A., Quantitative Determination of Alkyl Ketene Dimer (AKD) Retention in Paper made on Pilot Paper Machine, in: M. A. HUBBE, Paper's resistance to wetting – A review of internal sizing chemicals and their effects, BioResources 2 (1), 2006
- 4 JENKINS S., The use of alkenyl succinic anhydride for sizing recycled fibres, TAPPSA Journal, 2001
- 5 MARTORANA E., S. FISCHER, S. KLEEMANN, Einflüsse auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen, Wochenblatt für Papierfabrikation, 8/2008, 392-401

- 6 ESSER A. und R. ETTL, On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimer (AKD): Physicochemical aspects of AKD retention and sizing efficiency, in: The fundamentals of papermaking materials, Vol. 2, 1997, Cambridge, Pira International 1997, 997-1020
- 7 LINDSTRÖM T., G.-N. GUNBORG, A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 3: The effect of fibre charge density and electrolyte concentration on size retention, Nordic Pulp and Paper Research Journal Vol 22, 2007
- 8 YOSHIDA Y., A. ISOGAI, Preparation and characterization of cellulose β -ketoesters prepared by homogeneous reaction with alkylene dimers: comparison with cellulose/fatty acid esters, in: HUBBE M. A., Paper's resistance to wetting – A review of internal sizing chemicals and their effects, BioResources 2 (1), 2006
- 9 RIEBELING U., H.F.M. JEURISSEN, A. DE CLERCQ, M. PRINZ, Ein neues Masseleimungskonzept - Wirkungsverbesserung von AKD durch Einsatz hydrophober amphoterer Polymere, Wochenblatt für Papierfabrikation, 22/1996, 997-1002
- 10 GARNIER G., J. WRIGHT, L. GODBOUT, L. YU, Wetting mechanism of alkyl ketene dimers on cellulose films, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier, 1998, www.elsevier.com/locate/colsurfa
- 11 JOHANSSON J., T. LINDSTRÖM, A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 2: The effect of electrolytes, retention aids, shear forces and mode of addition on AKD-sizing on AKD-sizing using anionic and cationic AKD-dispersions, Nordic Pulp and Paper Research Journal Vol 19, 2004
- 12 YU L., G. GARNIER, The role of vapour deposition during internal sizing: A comparative study between ASA and AKD, Journal of Pulp and Paper Science 28, 2002/10, 327-331
- 13 SHEN W., F. XU, I. PARKER, An experimental investigation of the redistribution behaviour of alkyl ketene dimers and their corresponding ketones, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier, 2003, www.elsevier.com/locate/colsurfa
- 14 BÄHR E., Leimung mit System – ASA, Wochenblatt für Papierfabrikation Nr. 17/2001, 1112-1116