

## 6 Additive und Rohstoffe in der Papierherstellung

Das Papier wird im Wesentlichen aus Fasern und Füllstoffen gemacht. Dies sind die integralen Rohstoffe.

Zur Unterstützung des Herstellungsprozesses, und um die gewünschten Eigenschaften des Produkts erreichen zu können, verwendet man zusätzlich chemische Stoffe, die man in diesem Fall Hilfs- oder Zusatzstoffe (Additive) bezeichnet.

### 6.1 Wo werden chemische Additive und Formulierungen in der Produktion angewandt?

Papier besteht aus Faserstoff, Füllstoff und Additiven. Letztere werden entweder direkt in den Papierstoff gemischt (Masseanwendung) oder an bestimmten Stellen der Papiermaschine oder in einem Streich oder Oberflächenveredlungs-Aggregat auf das Papier aufgebracht. Abbildung 1 zeigt, wo solche Additive im Prozess insgesamt verwendet werden.

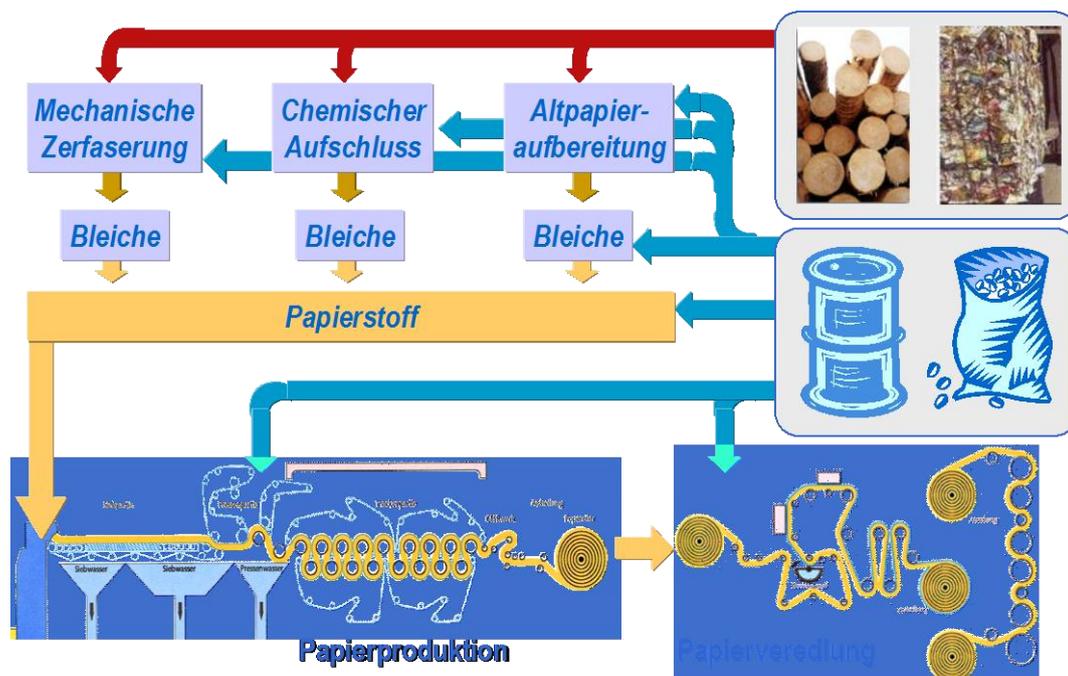


Abbildung 1: Rolle von chemischen Additiven in der Papierherstellung

Die Rohstoffe werden fast ausschließlich in Wasser gelöst oder suspendiert und bilden zusammen den Papierstoff. Additive können auch an einer späteren Stelle der Produktion zugegeben werden.

In Abbildung 2 erkennt man an den blauen Pfeilen die Stellen an der Papiermaschine, an denen Chemikalien eingesetzt werden.

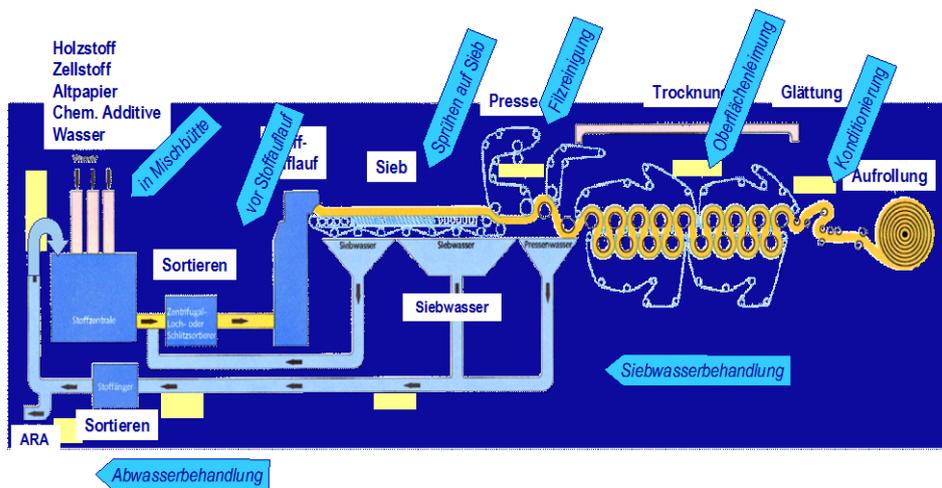


Abbildung 2: Zugabestellen von Additiven an der Papiermaschine

Abbildung 3 zeigt die Dosierstellen beim Papierstreichen.

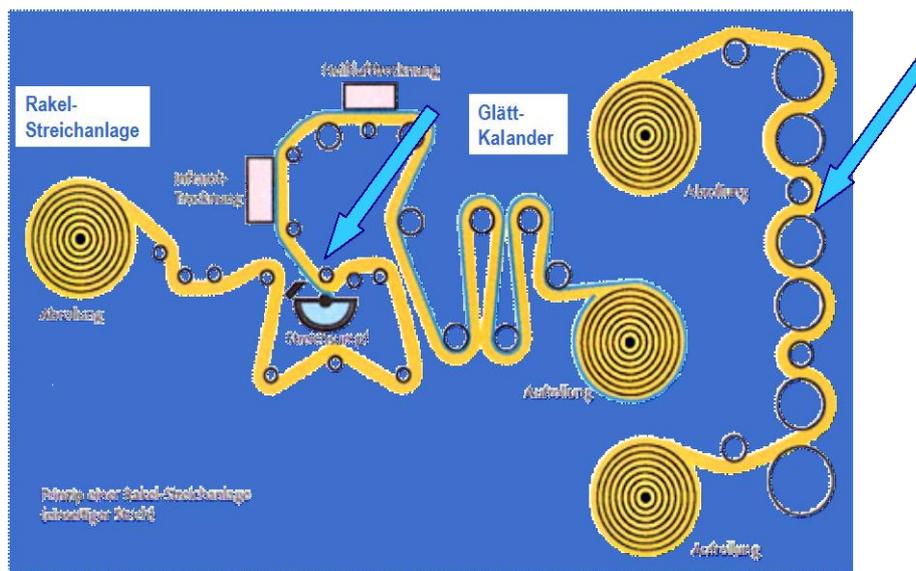


Abbildung 3: Einsatzorte von chemische Mischungen beim Streichen

## 6.2 Einteilung chemischer Hilfsmittel

Betrachtet man alle Stoffe, die bei der Papierherstellung benötigt werden, so kann man zwischen Rohstoffen, Additiven und Betriebsmitteln unterscheiden (Abbildung 4). Energie und Wasser sind die wichtigsten Betriebsmittel, Faserstoff ist der wesentliche Rohstoff, die Füllstoffe sind von ihrer Menge her gesehen eher als Rohstoffe, von ihrer Funktionalität her eher als Additive zu betrachten.

## Stoffliche Mittel der Papierproduktion

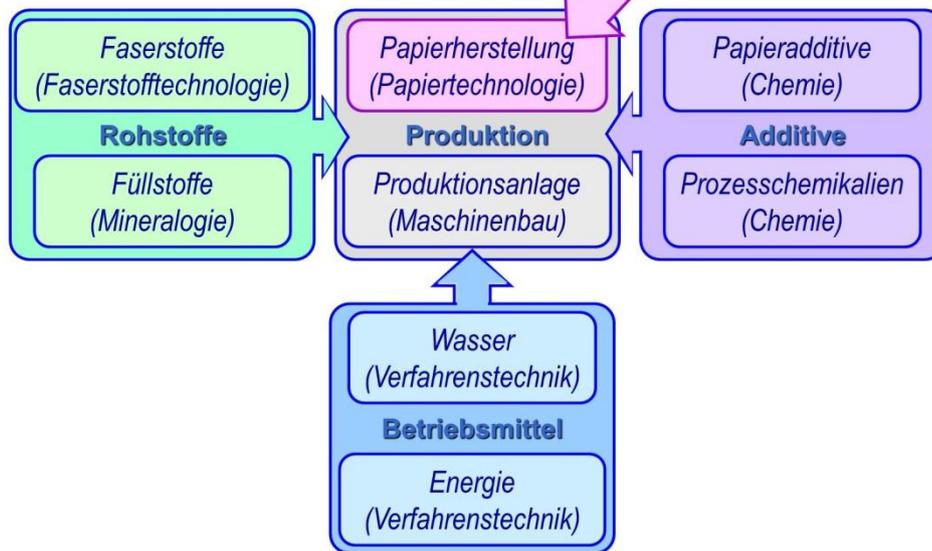


Abbildung 4: Für die Papierproduktion hauptsächlich benötigte Betriebsmittel

Abbildung 4 gibt eine Übersicht dieser Mittel und erwähnt auch die technisch-wissenschaftlichen Disziplinen, die sich im Einzelnen damit befassen. Die Papiertechnologie ist für die eigentliche Papierherstellung verantwortlich. Es handelt sich um die Disziplin, die alle relevanten chemischen, maschinentechnischen, verfahrenstechnischen, mineralogischen und chemischen Aspekte fruchtbar zusammenführen, anwenden und weiter entwickeln muss. In dieser Vorlesung werden Aufbau und Wirkung von chemischen Hilfsstoffen, Füllstoffe besprochen und wichtige Aspekte des Wassereinsatzes betrachtet.

Die Faserstoff-Technologie ist den Vorlesungen „Zellstoff-Technologie“ und „Faserstoff-Technologie“ vorbehalten.

### 6.2.1 Rolle von Papierhilfsmitteln

Chemische Papierhilfsmittel sind entweder Papier-Additive oder Prozess-Chemikalien

- ◆ Papieradditive sind Bestandteile des fertigen Papiers
  - Sie verbleiben bei der Produktion hauptsächlich im Papier
  - Sie dienen zum Erreichen notwendiger und zur Verbesserung wünschenswerter der Papiereigenschaften
  - Beispiele
    - Leimungsmittel
    - Trocken- und Nassverfestiger
    - Pigmente
    - Farbstoffe
    - Optische Aufheller

- Streichfarbenbinder
- Streichereihilfsmittel
- ◆ Prozess-Chemikalien wirken sich in erster Linie günstig auf den Produktionsprozess aus (z.B. Entwässerungshilfsmittel)
  - Sie verbleiben meistens nur in Spuren im Papier
  - Sie dienen zur
    - Steuerung und Verbesserung des Herstellungsprozesses
    - Reinhaltung des Systems
    - Behandlung der Emissionsträger (Abwasser, Abluft)
  - Beispiele
    - Retentionsmittel
    - Fixiermittel
    - Flockungsmittel
    - Entschäumer
    - Stoffentlüfter
    - Schleimbekämpfungsmittel

### 6.2.2 Arten von Papierhilfsmitteln

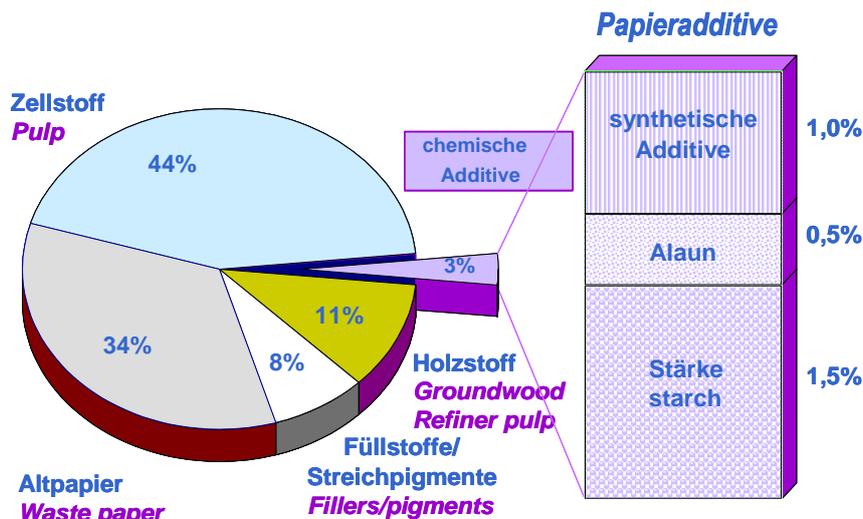
Nach ihrer stofflichen Natur kann man verschiedene Stoffklassen unterscheiden:

- ◆ Mineralische Stoffe
  - Beispiele
    - ◆ Kreide, gemahlene Calciumcarbonat
    - ◆ Kaolin
    - ◆ Talkum
    - ◆ Bentonit
    - ◆ Titandioxid
    - ◆ Gips
- ◆ Modifizierte, mineralische Stoffe
  - ◆ Slurries (stark dispergierte Füllstoffe)
  - ◆ Kationisiertes Calciumcarbonat
  - ◆ Calciniertes Kaolin
  - ◆ Anhydrit (tot-gebrannter Gips)

- ◆ Synthetische Stoffe
  - Synthetische anorganische Stoffe
  - Synthetische Polymere
  - Wirk- und Effektstoffe
  - Beispiele
    - ◆ Gefälltes Calciumcarbonat
    - ◆ Polyacrylamid
    - ◆ Farbstoffe und Aufheller
    - ◆ Biocide

### 6.3 Wirtschaftliche Bedeutung der chemischen Hilfsmittel

Betrachtet man die Mengen der für die Papierherstellung insgesamt verwendeten Roh- und Hilfsstoffe, so erkennt man, dass die chemischen Additive nur einen ganz geringen Anteil ausmachen (Abbildung 5).



(Angaben bezogen auf Festsubstanz Papier) Quelle: ZC-HV 1998

„Alaun“=Stoffe mit Aluminium

Abbildung 5: Mengen- Aufteilung der Papier-Roh- und Hilfsstoffe (weltweit). Zahlen stammen aus dem Jahr 1998, die prozentuelle Aufteilung ändert sich aber nur wenig

Dabei gibt es regionale Unterschiede:

Länder mit einer bedeutenden eigenen Zellstoffproduktion (USA, Kanada, Schweden, Finnland) setzen relativ mehr Zellstoff und weniger Recyclingstoff ein. In Ländern mit entsprechenden gesetzgeberischen oder selbst-verpflichtenden Vorgaben (Deutschland; Österreich; Schweiz) finden wir dagegen einen höheren Altpapiereinsatz. Weltweit herrschen auch große Unterschiede bezüglich der Papierqualitäten und zum Teil stark unterschiedliche Kosten für bestimmte Komponenten. Dies wirkt sich naturgemäß auf die Wahl des Roh- und Hilfsstoff-Mix aus.

Tabelle 1 weist aus, dass z.B. in Deutschland überdurchschnittlich mehr Altpapier und gleichzeitig ein höherer Anteil an Füllstoffen und Additiven verarbeitet werden. Der Anteil an Altpapier nahm in den letzten Jahren deutlich zu, während der Holzstoffeinsatz zurückging. Der Zellstoffeinsatz blieb absolut gesehen konstant, der relative Anteil nahm etwas ab.

Tabelle 1: Roh- und Hilfsstoff-Mix der deutschen Papierindustrie (2004, 2010 Quelle VdP)

Jahr 2004	Mengen (in 1000t)	Anteile (%)	Menge 2010
Altpapier	13 219	55,3	16332
Zellstoffe	4 790	20,0	4774
Holzstoffe	1 595	6,7	1398
Füllstoffe und Papierhilfsmittel	4277	17,8	

Die Entwicklung in Europa (Abbildung 6) spiegelt den allgemeinen Trend wieder:

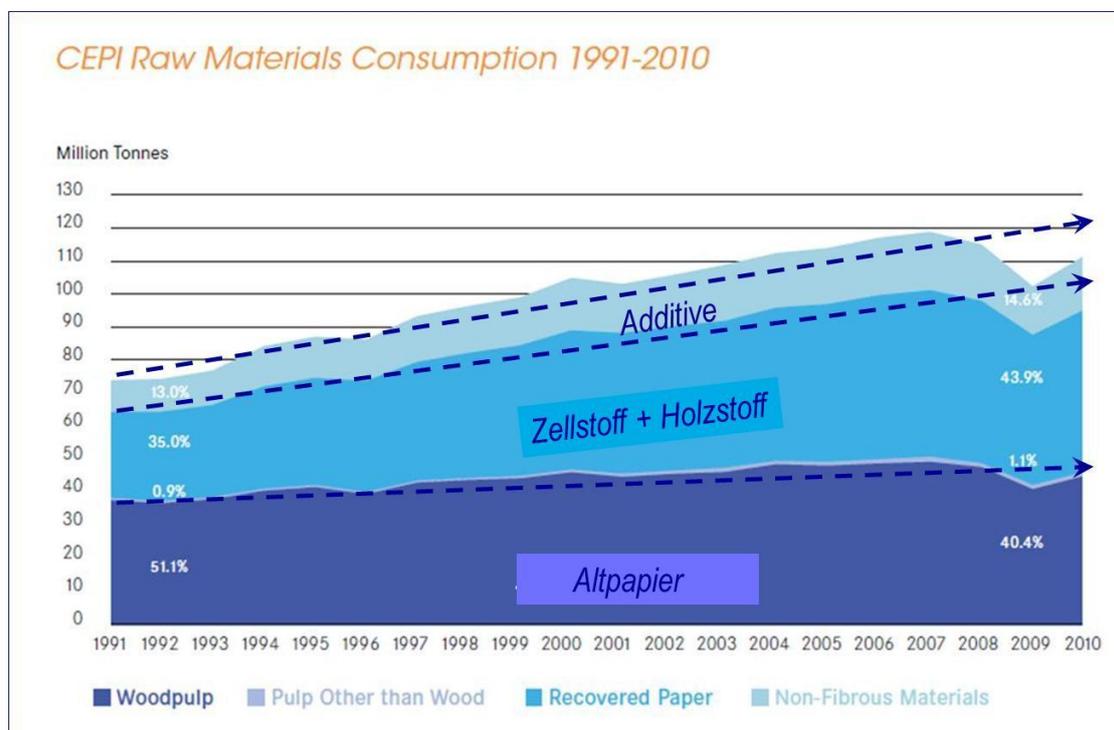


Abbildung 6: Entwicklung des Rohstoffeinsatzes in den letzten 2 Jahrzehnten (Delle: Rezession 2009)

Betrachtet man die Änderung der relativen Einsatzmenge, fällt auf, dass die Spezialfaserstoffe („Pulp other than wood“) die stärkste Steigerung erfahren haben. Absolut fällt dies wegen der insgesamt kleinen Menge dieser Stoffe kaum auf. Die

Zellstoff und Holzstoffanteile haben abgenommen, Altpapier hat erheblich, die Additive („non fibrous materials“) mäßig zugenommen.

Table 1: Veränderung der Rohstoffzusammensetzung in Europa im letzten Jahrzehnt

'000 Tonnes	Share of Total %	% Change 2010/2009	% Change 2010/2000
Woodpulp	40.4	9.6	-2.5
Pulp Other than Wood	1.1	-1.5	49.9
Recovered Paper	43.9	7.9	16.4
Non-Fibrous Materials	14.6	11.0	2.7
<b>Total Raw Materials</b>	<b>100.0</b>	<b>8.9</b>	<b>6.3</b>

Hier wird auch der Füllstoff zu den Additiven gerechnet. Dieser bestreite unter den Additiven die Hauptmasse.

Unter den restlichen Additiven („chemische Additive“) deckt mengenmäßig die Stärke ungefähr die Hälfte des Bedarfs ab. Auch die anorganischen Fixiermittel spielen noch eine große (allerdings langsam abnehmende) Rolle. Nur ein Drittel der Additivmenge bestreiten alle anderen organisch-synthetischen Stoffe zusammen (siehe Abbildung 7)

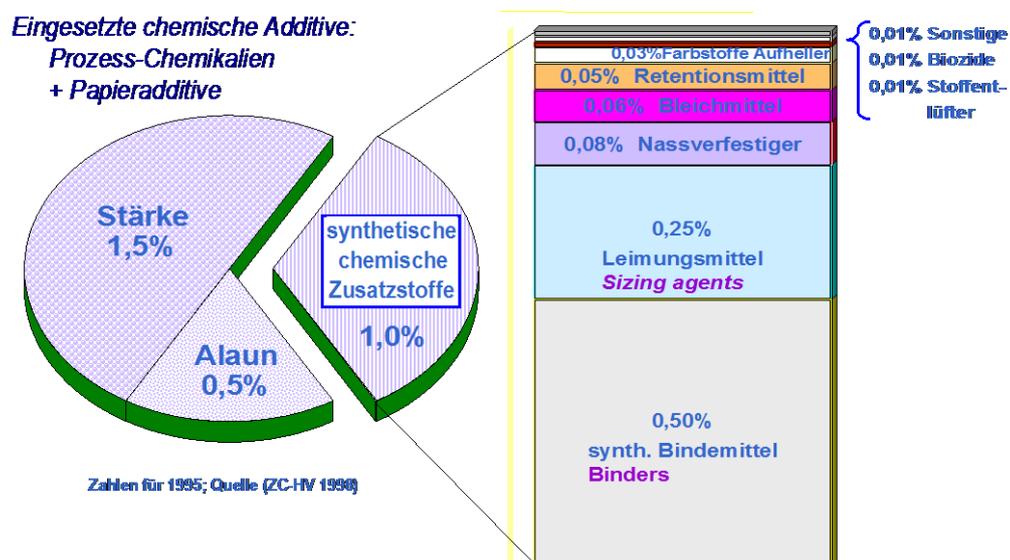


Abbildung 7: Mengenaufteilung der Verschiedenen Klassen von Papieradditiven

Unter den synthetisch-organischen Additiven, bei denen es sich überwiegend um Polymere handelt, stellen ca. die Hälfte die Streichbinder und ca. ein Viertel bestreiten die Leimungsmittel. Dann folgen in abnehmender Reihenfolge Nassverfestiger, Bleichmittel, Retentions-, Fixier- und Flockungsmittel, Farbstoffe und optische Aufheller, Biozide, Stoffentlüfter und andere (Mengenanteile siehe Abbildung 8).

Die hier mit aufgezählten Bleichmittel gehören allerdings eigentlich zur Faserstoff-Bereitung, die Holzstoffbleichmittel werden aber oft auch zu den Papierchemikalien gerechnet.

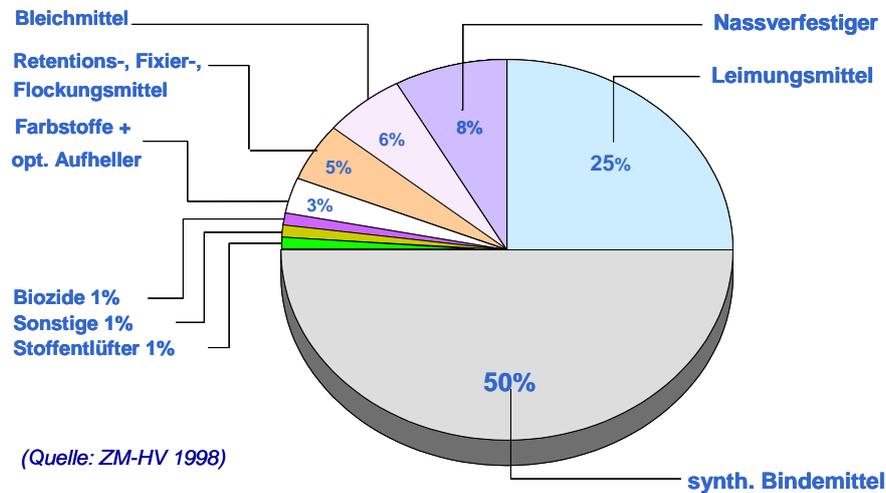


Abbildung 8: Mengenaufteilung der organisch-synthetischen Papieradditive

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung sieht man, dass der Anteil an Nicht-Faser-Stoffen weltweit insgesamt zunimmt. Die stärkste Zunahme beobachten wir bei Füllstoffen und Pigmenten, bei den Streichfarbenkomponenten (durch die Zunahme an gestrichenen Papier und Kartons). Dieser Trend bedingt aber auch, dass immer mehr Prozesschemikalien und Additive eingesetzt werden müssen, um die gestiegenen Produktions- und Qualitätsanforderung erfüllen zu können.

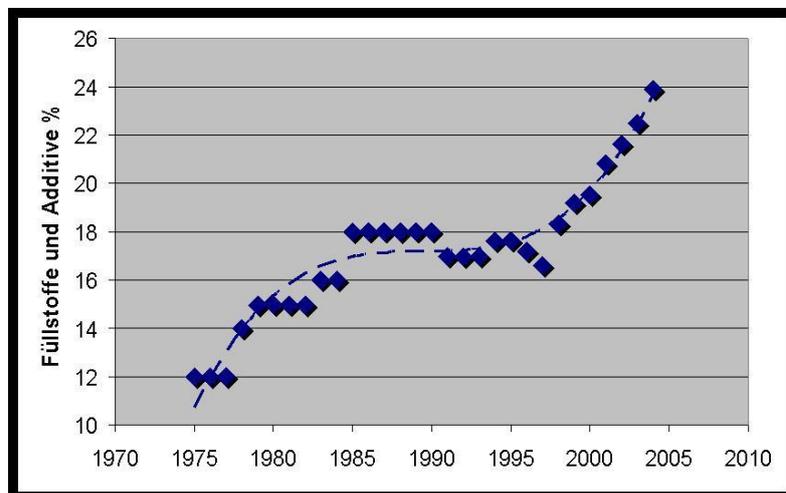


Abbildung 9: Zunahme des Füllstoff und Additiv-Anteils

Abbildung 9 belegt diesen Trend, der weiterhin ungebrochen ist, aber irgendwann einmal an seine Grenzen stoßen wird. Es ist nicht zu befürchten, dass wir einmal ein „Papier“ haben werden, das nur aus der Strichschicht besteht, in der anorganisches Pigment mit hoch flexiblen Kunststoffbindern verbunden ist. Dies wäre einfach eine hoch pigmentiert Kunststoff-Folie. Da es solche Folien heute schon gibt, weiß man, dass die für ein Papierprodukt typischen und notwendigen Eigenschaften bei solchen Folien nur mit großem Zusatzaufwand zu erreichen sind.

Aber auch im herkömmlichen Papier steigt die Bedeutung der Chemie, was man an der Zunahme der benötigten Menge an chemischen Additiven erkennen kann (siehe Abbildung 10)

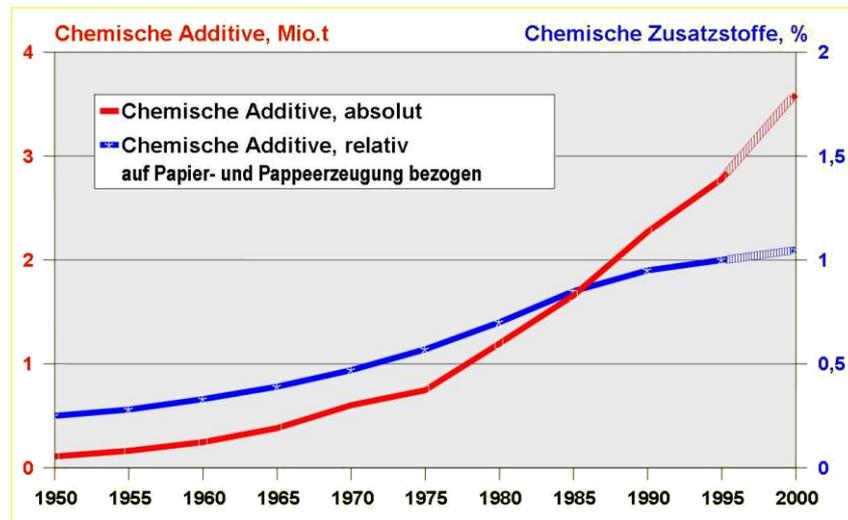


Abbildung 10: Entwicklung des Bedarfs an chemischen Papier-Additiven

Die Gründe für Zunahme des Einsatzes an chemischen Mitteln sind in den zu beobachtenden Trends der Papierindustrie zu suchen:

- Immer höhere Papiermaschinengeschwindigkeiten
- Immer größere Arbeitsbreite
- Schlechtere Faserstoffqualitäten (Recycling)
- Geringere Dicken bzw. Flächengewichte (Rohstoff- und Gewichtseinsparung)
- Mehr Füllstoff (wegen Preis und Opazität)
- Höhere Qualitätsanforderungen an das Papier
- Anspruchsvollere Umweltauflagen (z.B. Abwasser)

Die sich daraus ergebenden Konsequenzen sind sehr hohe Anforderungen

- Eine weiter laufende Verbesserung der Maschinenteknik
- Verbesserung und Automatisierung der Prozesssteuerung
- Verstärkung und Optimierung des Chemikalieneinsatzes

Alles dies erfordert gut ausgebildete und engagierte Fachkräfte. Daher ist eine weitere ständige Verbesserung der Fachkompetenz der Papiertechnologen anzustreben.

#### 6.4 Additivbezugsquellen

Die Zulieferindustrie ist, wie die Papierindustrie selbst, ebenfalls einem starken Konzentrationsprozess unterworfen. Vor nicht allzu langer Zeit gab es viele mittelständische Unternehmen, die ein Teilsegment an Roh- und Hilfsstoffen anboten. Stärke kam von der Stärkefabrik, Kaolin oder Carbonat wurde von spezialisierten

Firmen geliefert, die Mineralien abbauten, Aluminiumsalze wurde von Firmen der anorganischen Chemie, funktionelle Additive von der organischen Großchemie bezogen. Heute möchten die großen Papierhersteller immer mehr Partner haben, die möglichst das gesamte Spektrum der Papieradditive abdecken können und kompetenten Allround-Beratungsservice bieten.

Dies fördert die Anpassung der Zulieferindustrie. Die großen Anbieter sind überwiegend Firmen der Großchemie, die eine papierbezogene Geschäftssparte immer weiter ausbauen, überwiegend dadurch, dass sie Kooperationen eingehen, andere kleinere Anbieter aufkaufen oder das Papiergeschäft eines Konkurrenten übernehmen, der sich aus diesem Segment zurückzieht.

Angaben über Umsätze speziell für Papieranwendungen sind nicht leicht zu erhalten. Das liegt auch daran, dass die Verkäufe für die Papiersparte oft nicht isoliert ausgewiesen werden, weil dieselben Produkte oft auch für andere Anwendungen (z.B. in der Wasserbehandlung, in der Bohrindustrie etc.) vertrieben werden.

Einen orientierenden Überblick über die im Augenblick weltweit größten Anbieter zeigt Abbildung 11. Durch die im Augenblick laufenden Fusionen verändert die Branche sehr schnell ihre ganz Struktur. Die Angaben sind nicht zitierfähig und dienen nur der Orientierung.

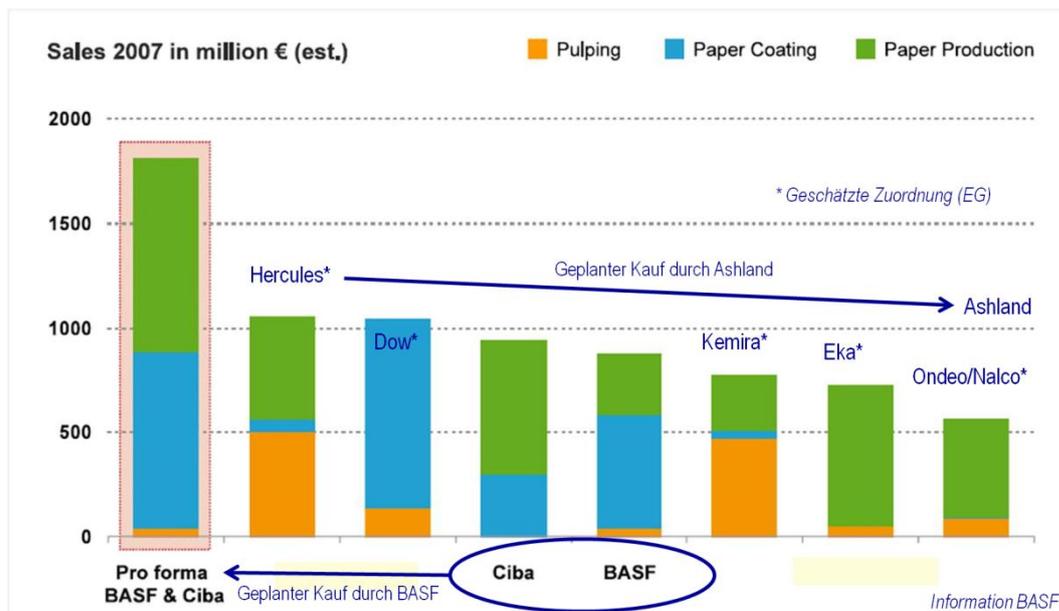


Abbildung 11: Übersicht über die umsatzstärksten Papieradditivsegmente der Zulieferindustrie und laufende Fusionen

## 6.6 Ökologische Aspekte der Anwendung von Additiven

Die Anwendung von polymeren Additiven und unlöslichen Mineralien birgt in der Regel ein viel kleineres ökologisches Risiko als der Einsatz von klassischen (niedermolekularen) Chemikalien.

Auch die Arbeitsplatzrisiken beim Einsatz in der Papierfabrik sind gering, was aber nicht heißt, dass mit diesen chemischen Stoffen ganz sorglos umgegangen werden kann. Es besteht auch hier ein Restrisiko, z.B. durch Restmonomere oder Abspaltungsprodukte (z.B. Formaldehyd).

Besondere Vorsicht ist allerdings bei chemisch reaktiven, niedermolekularen Mitteln angebracht, z.B. bei Stoffen der Reaktivleimung (Ketene, Anhydride etc.), Biociden, Bleichmitteln (z.B. Chlorverbindungen, Peroxyverbindungen)! Hier sind die Sicherheitshinweise für die Anwendung in allen Einzelheiten zu beachten.

Gebrauchsrisiken des Papiers durch das Vorhandensein von Additiven sollten auf jeden Fall ganz ausgeschlossen sein. Wichtig ist, dass aus dem Papier durch Kontakt mit Wasser oder fettartigen Substanzen nicht womöglich schädliche Stoffe herausgelöst werden können.

Besondere Vorschriften gelten bei Lebensmittel-Verpackung und hier muss die gesundheitliche Unbedenklichkeit durch spezielle Tests (z.B. Fettmigrationstests) nachgewiesen werden.

Die Umweltrisiken durch die Verwendung des Produktes Papier sind normalerweise gering (können aber bei behandelten Spezialpapieren dennoch vorhanden sein).

Ein wichtiger ökologischer Aspekt sind die Emissionen bei der Papierherstellung. Es sind dies besonders Stoffe, die entweder die Abwasserreinigung stark beeinträchtigen oder von dieser nicht abgeschieden werden und in den Vorfluter gelangen. So kann eine zu starke Düngung des Wassers vorkommen, die zur Wasserhypertrophierung (starkes Mikroben- oder Algenwachstum) führen kann. Dies kommt vor allem bei Phosphaten und Stärke vor. Ökologisch nicht unbedenklich sind auch Farbstoffe, insbesondere auch Aufheller.

Biocide und Reinigungsmittel können zu einer Beeinträchtigung der ARA führen, indem sie die Biologie schädigen oder zu starker Schaumbildung beitragen. Solche Störungen sind aber durch eine richtige Anwendung zu vermeiden.

Allgemein kann festgestellt werden, dass die chemischen Industrie die Umweltproblematik durchaus ernst nimmt und darauf achtet, dass sie erstens immer umweltfreundlicher produziert und dass zweitens ihre Produkte auch immer weniger negative Spuren in der Umwelt hinterlassen.