



## **Schlussbericht**

**AiF-Forschungsvorhaben Nr. 15715 N**

**Einsatz kolloidaler Schäume zur Abscheidung von Wasser basierenden Druckfarbenpartikeln und Verunreinigungen aus Papierfaserstoffsuspensionen**

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische  
Verfahrenstechnik (PMV),  
Technische Universität Darmstadt

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Dipl.-Ing. Dennis Voß

Darmstadt, Januar 2011

## 1 Zusammenfassung

Zur Entfernung von Wasser basierenden Druckfarben aus Faserstoffsuspensionen ist ein zweistufiger Trennprozess notwendig. In einem ersten Waschprozess werden die Druckfarbenpartikel mit der Feinstofffraktion vom Faserstoff abgetrennt. In einem zweiten Prozess muss die entstehende Feinstofffraktion im Rahmen einer Prozesswasserreinigung aufbereitet werden, damit eine Akkumulation der Druckfarbenpartikel im Prozesswasser vermieden werden kann. Als neue Reinigungstechnologie zur Prozesswasserreinigung ist die Mikroblasenflotation (MBF) basierend auf so genannten „Colloidal Gas Aphrons“ (CGA) entwickelt worden. Es konnte eine optimale Flotationsrezeptur und geeignete Rahmenbedingung für die Flotation von Wasser basierenden Druckfarben aus Prozesswässern gefunden werden. Auf Basis weiterführender Untersuchungen konnte ein dominierender Trennmechanismus für diese Flotationstechnologie identifiziert werden. Ähnlich des Prinzips einer Druckentspannungsflotation (Dissolved Air Flotation - DAF) wirkt auch bei der Mikroblasenflotation vornehmlich der „bubble-entrained-floc-flotation“-Mechanismus. Wie auch bei der DAF, so ist es für die Mikroblasenflotation nötig, ein geeignetes Partikelgrößenspektrum durch Zugabe von Flockungsmitteln zu erhalten. Für die MBF eignen sich Agglomerate um 170 µm flächengleichem Kreisdurchmesser besonders gut. Über 90 % der im Prozesswasser enthaltenen Feststoffe konnten dadurch abgetrennt werden.

Dieser Prozess ist in einem kontinuierlichen Verfahren zur Reinigung verschiedener Prozesswässer der Papierindustrie installiert worden. Durch Modellierung der Laboranlage und die Überprüfung des Modells anhand einer vergrößerten Pilotanlage konnte eine Grundlage für die industrielle Umsetzbarkeit dieser Technologie in der Papierindustrie gelegt werden. Auf Basis der ermittelten Daten können Versuchsanlagen in der Industrie installiert und auf ihren industriellen Einsatz vorbereitet werden.

Die Versuche zeigen, dass diese Technologie durchaus in der Lage ist Prozesswässer aufzubereiten und die Akkumulation, z. B. von Wasser basierenden Druckfarben, zu unterbinden. Erste Untersuchungen lassen vermuten, dass diese Technologie wirtschaftlich zu betreiben ist und Vorteile gegenüber etablierten Technologien, einerseits aufgrund der vereinfachten Prozessführung, der robusten Bauform, andererseits aber auch unter energetischen Gesichtspunkten, besitzen kann. Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

## Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung .....	I
	Inhaltsverzeichnis .....	II
	Abkürzungsverzeichnis .....	IV
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	6
2.1	Stand des Wissens .....	8
2.2	Wissenschaftlich-technische Problemstellung der Flotation.....	11
3	Forschungsziel und Lösungsweg.....	13
3.1	Forschungsziel.....	13
3.2	Lösungsansatz.....	13
3.3	Lösungsweg.....	17
4	Ergebnisse.....	19
4.1	Entwicklung einer Flotationsrezeptur.....	19
4.2	Entwicklung der Laboranlage.....	27
4.3	Regelstrategie .....	29
4.4	Kontinuierlicher Betrieb der Laboranlage.....	30
4.5	Erprobung weiterer Anwendungsfelder .....	32
4.6	Optimierung der Flotation unterschiedlicher Filtrate .....	32
4.7	Trennmechanismen der Mikroblasenflotation.....	35
4.8	Modellierung der Laboranlage .....	36
4.9	Entwicklung der Pilotanlage.....	41
4.10	Aufbau der Pilotanlage .....	44
4.11	Versuche mit der Pilotanlage.....	45
4.12	Leistungsmessung an der Pilotanlage.....	48
5	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen.....	52
5.1	Voraussichtliche technische Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse .....	52
5.2	Voraussichtliche wirtschaftliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse ....	54
5.3	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU57	
6	Veröffentlichungen und Vorträge.....	58
6.1	Veröffentlichungen.....	58
6.2	Vorträge und Konferenzen .....	58
7	Danksagung .....	60

---

8	Literatur .....	61
9	Anhang .....	63
9.1	Anhang A: Konstruktionen.....	63
9.2	Anhang B Versuchspläne .....	68

**Abkürzungsverzeichnis**

DAF	Dissolved Air Flotation - Druckentspannungsflotation
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat
CGA	Colloidal Gas Aphrons (Mikroblasen)
cmc	Kritische Mizellenkonzentration
cos φ	Cosinus Phi (Phasenwinkel)
c <sub>p</sub>	Isobare Wärmekapazität
D	Durchmesser Behälter
d	Durchmesser Rührscheibe
DP	Deinked Pulp
dT	Änderung der Temperatur
ERIC	Effective Residual Ink Concentration
Flexo	Kurz: Flexodruckverfahren
H	Höhe Behälter
HC	High consistency
HexaDTMAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
I	Stromstärke
IE	Ink Elimination
INGEDE	Internationale Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik
JMP	Statistische Versuchssoftware
K	Absorptionsvermögen
LA	Laboranlage
M	Moment
MBF	Mikroblasenflotation
n	Drehzahl des Rührwerkes
NaOH	Natronlauge
Ne	Newtonzahl
Offset	Kurz: Offsetdruckverfahren
OMP	Old Magazine Paper
ONP	Old Newsprint Paper
otro	Ofentrocken
P	Leistung
PA	Pilotanlage
PMV	Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
r	Radius Rührscheibe

---

$R_{457}$	Reflexionsfaktor bei 457 nm
$R_{950}$	Reflexionsfaktor bei 950 nm
$\rho$	Fluiddichte
S	Streuvermögen
SD	Stoffdichte
SDS	Sodiumdodecylsulfat
$t_m$	Verweilzeit des Rührgutes
TME	Tallöl Methylester
U	Spannung
du	Änderung der Inneren Energie
UK	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
UP	Undeinked Pulp
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken e.V.
W	Leistung
Y	Hellbezugswert
$\Delta Y$	Änderung des Hellbezugswertes od. Filtratverdunkelung
$\mu$	Scale-Faktor
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit od. Kreisfrequenz

## 2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Altpapier ist in Deutschland der für die Papierherstellung wichtigste Rohstoff. Bei der Aufbereitung von Altpapier liegen die technischen Herausforderungen heute darin, den immer weiter steigenden Anteil an Verunreinigungen, mineralischen Füllstoffen sowie die Rückstände aus unterschiedlichsten Klebstoffanwendungen mit hoher Effektivität wirtschaftlich zu entfernen. Eine weitere Herausforderung besteht darin, auch neu entwickelte Druckfarben, wie z. B. Flexodruckfarben oder Toner für Digitaldruck, effizient aus den Faserstoffsuspensionen zu entfernen. Dies gilt jeweils sowohl für das Recycling grafischer Papiere als auch in jüngster Zeit für das Recycling von Verpackungspapieren, da der Anteil bedruckter Verpackungen ständig steigt.

Die beschriebenen Entwicklungen führen dazu, dass sich beim Recycling von Altpapier insbesondere feine Partikel, für die heute noch keine effizienten Trennprozesse existieren, im Prozesswasser anreichern und damit auch das aus diesen Rohstoffen produzierte Papier verunreinigen. Eine Verwendung solcher Recycling-Rohstoffe für die Herstellung hochwertiger Papierprodukte ist jedoch nur möglich, wenn die Abtrennung dieser Verunreinigungen effizient und wirtschaftlich gelingt.

Besonders problematisch ist diesbezüglich heute die steigende Anwendung von Flexodruckverfahren, welche in Qualität und Wirtschaftlichkeit mit dem klassischen Offsetdruck, zum Beispiel bei der Herstellung von Zeitungen, konkurrieren. Moderne Flexodruckverfahren sind bezüglich Wirtschaftlichkeit, Flexibilität und hinsichtlich der Investitionskosten für viele Anwendungen dem Offsetdruck mindestens ebenbürtig. Allerdings argumentieren heute die Papierhersteller, die Zeitungsdruckpapier auf Basis von Recyclingrohstoffen herstellen, dass bei einer größeren Verbreitung des Flexodruckverfahrens für Massenprodukte wie Zeitungen der Papierkreislauf zusammenbrechen würde bzw. keine Zeitungsdruckpapiere mehr in der gewohnten Qualität hergestellt werden können. Eine Reihe von Untersuchungen zu diesem Thema zeigen, dass die wasserlöslichen Flexodruckfarben beim Recycling in sehr feine, nur wenig hydrophobe Partikel dispergiert werden. Mit den heute in der Industrie üblichen Flotations-Deinkingverfahren werden diese Teilchen aufgrund der kleinen Partikelgröße und der schwachen Hydrophobizität praktisch

nicht ausgetragen. Die Druckfarben reichern sich im Prozesswasser an und führen zu einer Vergrauung des hergestellten Papiers in einer nicht mehr tolerierbaren Größenordnung [1].

Auch Versuche mit chemischen Bleichmitteln haben gezeigt, dass der Abbau von Flexodruckfarben auf chemischem Weg heute wirtschaftlich nicht möglich ist [2-3]. Dabei wäre eine weitere Verbreitung des Flexodruckverfahrens für die Herstellung grafischer Papierprodukte auch unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten durchaus wünschenswert. Das Verfahren nutzt Wasser basierte Druckfarben und kommt ohne Lösungsmittel und zusätzliche chemische Hilfsmittel aus [4].

Neben Flexodruckfarben bilden noch weitere Stoffe Quellen für feine, teilweise wenig hydrophoben Teilchen, die mit dem heutigen Stand der Aufbereitungs- und Trenntechnik in den Wasserkreisläufen der Papierfabriken angereichert werden. Dazu gehören beispielsweise Tonerpartikel aus verschiedenen Digitaldruckverfahren, feine mineralische Füllstoffe, die zur Oberflächenveredelung eingesetzt werden und nicht zuletzt Rückstände von Klebstoffapplikationen, die aufgrund ihrer Größe mit den heute üblichen Sortiertechniken nicht abgetrennt werden.

Stand der Technik zur Reinigung von Kreislauf- bzw. Prozesswasser ist heute der Einsatz von Druckentspannungsflotationsverfahren (Dissolved Air Flotation - DAF). Auch mit solchen Verfahren werden die genannten Partikel, insbesondere aus Flexodruck- und Digitaldruckverfahren nicht ausreichend effizient abgeschieden. Durch die hohen Wachstumsraten bei der Verwendung von Digitaldruckverfahren für die Herstellung von Papierprodukten ist damit zu rechnen, dass in absehbarer Zeit so viele entsprechend bedruckte Produkte im Umlauf sind, dass dies den Papierkreislauf bzw. die Qualität des Papierrecycling beeinflussen wird.

Das Interesse von Verlegern und Druckereien, Flexodruckverfahren in größerem Umfang auch für die Herstellung von Zeitungen einzusetzen, ist aufgrund der genannten Vorteile groß. Damit diese Drucktechnologie den Papierkreislauf nicht zumindest in Teilen ernsthaft gefährdet, ist es allerdings erforderlich, dass auch geeignete Verfahren für das Recycling der damit bedruckten Papiere zur Verfügung stehen. Für diese Problemstellungen sind innovati-

ve Ansätze gefragt, da die bisherigen Versuche zur Optimierung der vorhandenen Prozesse nicht erfolgreich waren.

## 2.1 Stand des Wissens

Aufgrund der hohen Bedeutung der Abtrennbarkeit von insbesondere Flexodruckfarben, aber auch Digitaldruckfarben wurden schon verschiedene Untersuchungen durchgeführt, die zum Ziel hatten, entweder die Trennprozesse der Papieraufbereitung so zu modifizieren, dass ausreichende Trenneffizienzen erreicht werden oder die Druckfarbenrezepturen so zu gestalten, dass eine ausreichende Rezyklierbarkeit in Stoffaufbereitungsanlagen gewährleistet ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass wie in **Abbildung 2.1** dargestellt, z. B. durch Anpassen der Alkalität der Suspension und Einstellung eines geeigneten pH-Wertes, die Rezyklierbarkeit von Flexodruckfarben verbessert werden kann. Allerdings wird bisher weder durch Modifikationen der Prozessführung noch durch Modifikation der Druckfarbenrezepturen oder durch Kombination beider Ansätze ein zufrieden stellendes Resultat erzielt.

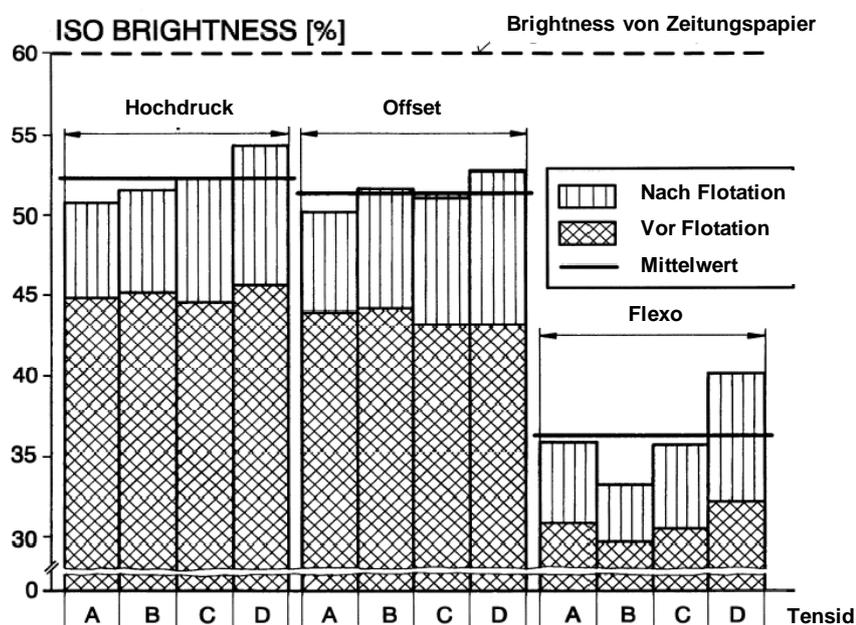


Abbildung 2.1: ISO-Helligkeit von Zeitungsdruckpapier vor und nach der Flotation mit unterschiedlichen Tensiden [2]

Keiner der bisher untersuchten Lösungswege führt dazu, dass nach dem Recycling von flexobedrucktem Altpapier ein für die Herstellung von Standard-Zeitungsdruckpapier erforderlicher Reflexionsgrad erreicht wird [2]. Sowohl diese im Pilotmaßstab durchgeführten Untersuchungen als auch Erfahrungen von Papierfabriken zeigen, dass bei einem Anteil von im Flexodruckverfahren bedruckten Produkten im Rohstoffeintrag von  $> 5\%$  ein erheblicher Vergrauungseffekt eintritt und im Gutstoff des aufbereiteten Altpapiers nicht mehr der erforderliche Reflexionsgrad bzw. die erforderlichen optischen Eigenschaften erreicht werden. Die feindispersierten Druckfarbenpartikel reichern sich im Prozesswasser an, verschmutzen die Faserstofffraktion und verursachen so diese negativen Effekte. Eigene Untersuchungen zeigen, dass das Filtrat bei einem Test der Rezyklierbarkeit nach der INGEDE-Methode Nr. 2 [5] intensiv schwarz gefärbt wird. Der dabei gemessene Wert für die Filtratverdunkelung ( $\Delta Y$ ) beträgt 40 bis 60. Der Sollwert nach INGEDE von  $\leq 10$  für  $\Delta Y$  wird bei Drucken mit Wasser basierten Flexofarben oder Ink-Jet Drucken also bei weitem nicht erreicht [6].

Das Prozesswasser wird in Papierfabriken von heute in Teilströmen gereinigt. Durch diese „Nierenfunktion“ können die Konzentrationen von störenden Substanzen kontrolliert werden. Üblicherweise wird zur Aufbereitung von Prozesswasser in Stoffaufbereitungsanlagen die Technik der Druckentspannungsflotation, oft auch Mikro-Flotation genannt, eingesetzt. Da sich feine und insbesondere wenig hydrophobe Teilchen im Prozesswasser anreichern, wäre ein denkbarer Weg zur Kontrolle der Konzentration dieser Substanzen die kontinuierliche Reinigung eines Teilstroms des Prozesswassers mit solchen Techniken. Hierfür kommen allerdings nur technische Lösungen in Frage, mit denen große Volumenströme wirtschaftlich behandelt werden können. Nach Schwarz [7] ist die Mikro-Flotation die einzig wirtschaftliche Technik für solche Aufgaben. In industriellen Anlagen zur Aufbereitung von Altpapier findet man deshalb praktisch ausschließlich diese Technik. **Abbildung 2.2** zeigt das Prinzip einer solchen Mikro-Flotationsanlage.

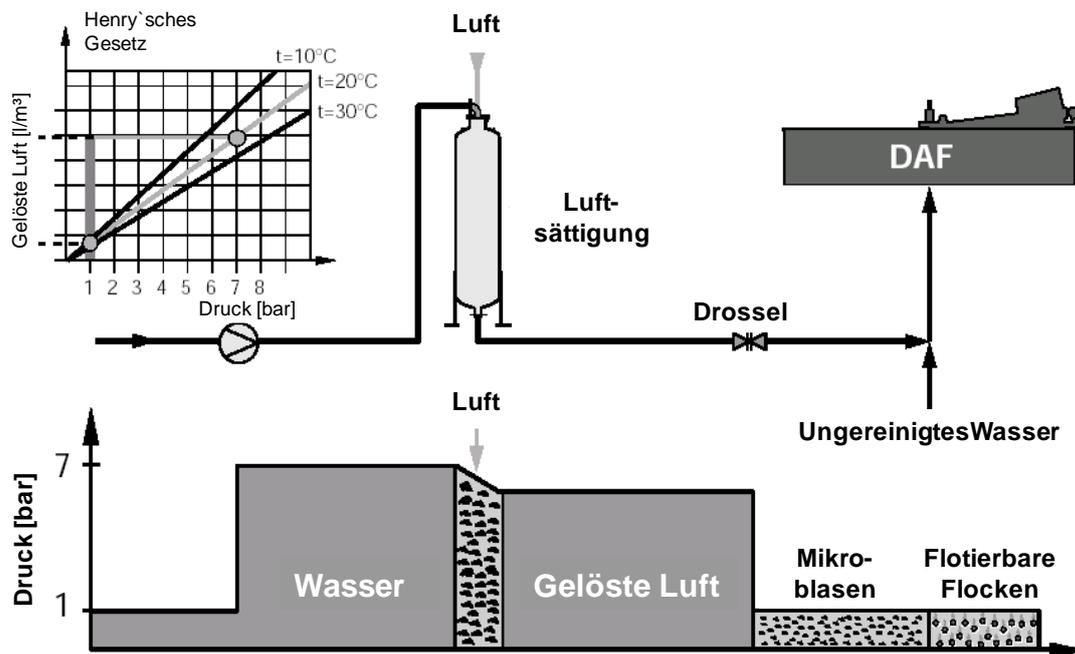


Abbildung 2.2: Mikro-Flotation (DAF)

Bei dieser Technik wird Wasser unter Druck (bis etwa 7 bar) mit Luft gesättigt und anschließend entspannt, sodass durch die reduzierte Löslichkeit das Gas in Form von feinen Blasen freigesetzt wird. Mit diesen Blasen wird dann ein Flotationsprozess durchgeführt, um die Störstoffe aus dem Prozesswasser abzutrennen. Dieser Prozess ist mit einem spezifischen Energiebedarf von etwa 20-50 kWh/t entfernten Materials verhältnismäßig energieintensiv.

Bei der Altpapieraufbereitung werden bisher auch Waschprozesse eingesetzt, um sehr kleine Störstoffe bis zu einer Partikelgröße von etwa 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser abzutrennen. Prinzipiell wären solche Waschprozesse geeignet, um auch Flexodruckfarbenpartikel aus der Fasersuspension abzuscheiden. Nachteile des Prozesses sind allerdings die hohen Investitions- und Betriebskosten, da eine Wäsche nur bei sehr geringer Feststoffkonzentration wirksam ist. Dadurch sind große Apparate und entsprechend hohe Energiemengen erforderlich. Weiterhin ist bei der Wäsche nachteilig, dass durch diesen Prozess auch Faserfeinstoffe ausgeschleust werden. Ein Teil dieser Faserfeinstoffe, der so genannte „aktive Feinstoff“ trägt durch die große spezifische Oberfläche der kleinen Faserbruchstücke nennenswert zur Festigkeit der Papiere bei [8]. Mit dem Ausschleusen dieser Teilchen sind somit Qualitätsminderungen verbunden. Ein weiterer wichtiger Nachteil bei der Verwendung von Waschpro-

zessen zur Abtrennung von Flexodruckfarbenpartikeln ist die Verlagerung dieser Teilchen in das Prozesswasser. Aufgrund der hohen Mengenströme an Prozesswasser, welche für die Papierherstellung notwendig sind, ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen eine Kreislaufführung des Prozesswassers unerlässlich. Folglich wären für einen kontinuierlichen Betrieb der Trennprozesse weitere Verfahren erforderlich, welche die Flexodruckfarbenpartikel selektiv ausschleusen [9].

## 2.2 Wissenschaftlich-technische Problemstellung der Flotation

Diesem Projekt liegt das Konzept zugrunde, die feinen Flexodruckfarbenteilchen zunächst über einen Filtrations-Prozess von den Fasern zu trennen und dann mit einem geeigneten und noch zu entwickelnden Verfahren aus der Wasserphase abzuscheiden. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass die bisherigen Versuche, die Flexodruckfarbenteilchen direkt aus der Suspension abzuscheiden, an den für die Trennprozesse störenden Einflüssen der Fasern gescheitert sind. Weiterhin wäre mit einem solchen Prozesskonzept eine Teilstrombehandlung möglich, wenn die Papierqualität eine nur teilweise Entfernung der Flexodruckfarbenteilchen zulässt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Flotation prinzipiell geeignet ist, um auch sehr feine Teilchen aus Suspensionen abzuscheiden [10]. Wichtige Parameter für die Effektivität von Flotationsverfahren sind die Größe der Luftblasen, die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen zwischen Luftblasen und abzuscheidenden Partikeln und die Oberflächenenergiedichte der abzuscheidenden Teilchen. Weiterhin sind die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Luftblasen aufgrund von Ladungen, pH und Temperatur zu berücksichtigen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass feine Teilchen besser mit kleinen Luftblasen abgeschieden werden können. Dies zeigen beispielsweise die Untersuchungen von Reay und Ratcliff [11], Yoon und Luttrell [12]. Außerdem spielt, wie in **Abbildung 2.3** dargestellt, der Kontaktwinkel eine wichtige Rolle.

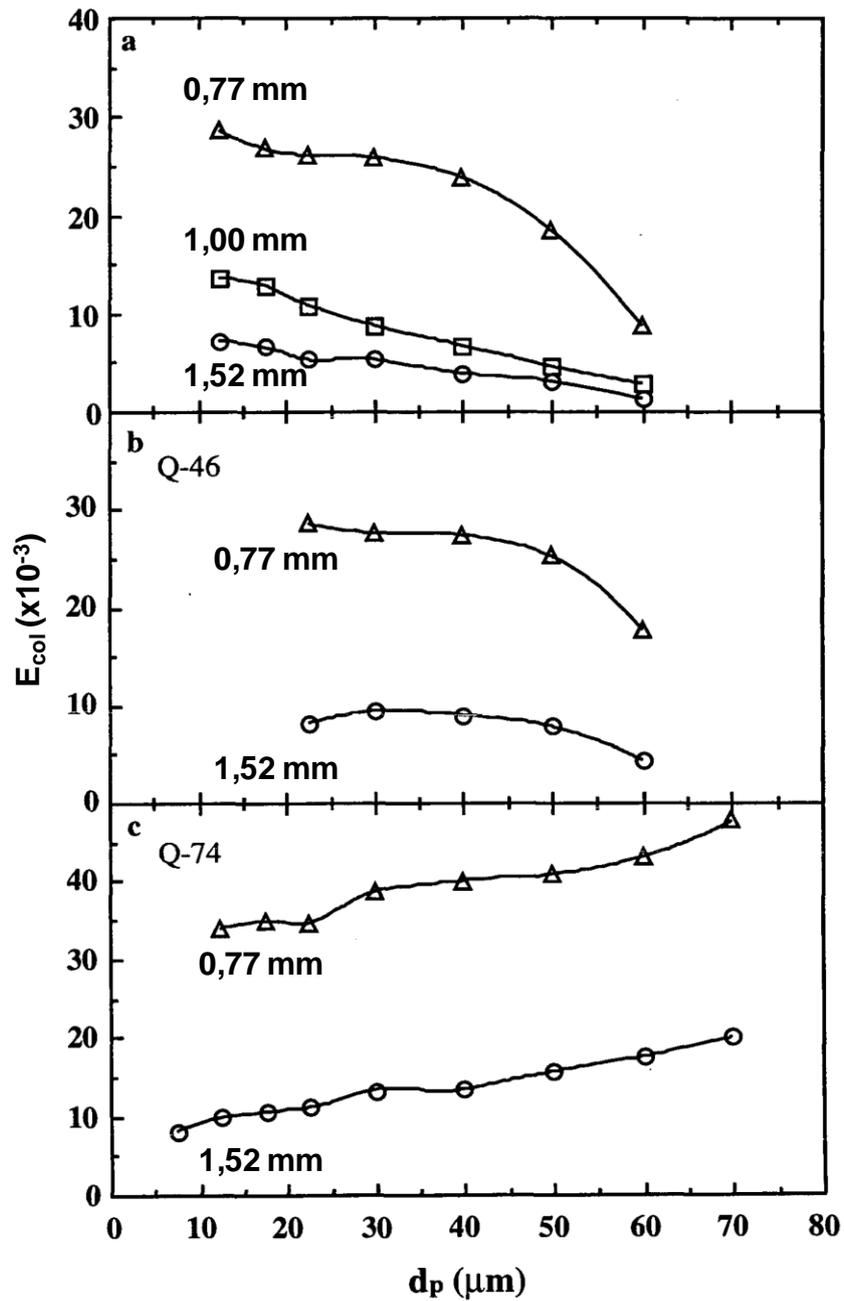


Abbildung 2.3: Sammel-Effektivität als eine Funktion der Partikel-Größe in Abhängigkeit der Luftblasendurchmesser bei der Quartz-Flotation. Bedingungen:  $pH = 5.6$ , Kontaktwinkel:  $\theta_a = 42^\circ$ ,  $\theta_b$  und  $\theta_c = 73^\circ$  [13]

### 3 Forschungsziel und Lösungsweg

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde ein Verfahren für die Abtrennung von Wasser basierenden Druckfarben aus Papierfasersuspensionen erarbeitet. Die Trennung wurde als mehrstufiger Prozess ausgelegt, bei dem in einem ersten Trennschritt die Fasern von der Feinstofffraktion abgetrennt werden. Die Feinstofffraktion enthält einen Großteil der Druckfarbenpartikel. Hierfür existieren technische Lösungen, wie z. B. die Wäsche oder als Druckfilter betriebene Drucksortierer, die auch in der Papierindustrie eingesetzt werden.

Vorversuche an der Forschungsstelle haben gezeigt, dass diese Abtrennung aus der Feinstofffraktion mittels Mikroblasenflotation prinzipiell gelöst werden kann. Im Rahmen dieses Projektes sollten die wichtigen Prozessparameter identifiziert und optimiert werden, sowie die Grundlage erstellt werden für eine Übertragung des Prozesses in eine kontinuierlich zu betreibende Industrieanlage.

#### 3.1 Forschungsziel

Ziel des Forschungsprojektes war ein Flotationsverfahren welches die Entfernung Wasser basierender Flexodruckfarbenpartikel aus Faserstoffsuspensionen der Papierindustrie ermöglicht. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sollte überprüft werden.

#### 3.2 Lösungsansatz

Im Rahmen der Vorarbeiten wurde in Tastversuchen ein von Sebba [14] 1985 vorgestelltes Verfahren zur Erzeugung von Mikroblasen untersucht. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass im Vergleich zu anderen Methoden der Mikroblasen-Erzeugung verhältnismäßig wenig Energie eingesetzt wird und in kontinuierlicher Form feinste Schaumblasen erzeugt werden können. Nach erfolgreichem Abschluss der Tastversuche wurde beim Verband der Deutschen Papierindustrie (VDP) ein Vorprojekt zur systematischen Analyse der Eignung dieses Verfahrens für die Abtrennung von Flexofarbendruckteilchen aus Filtraten eingereicht und genehmigt bzw. gefördert. Dabei wurde das in **Abbildung 3.1** dargestellte Prinzip für die Mikroblasen-Flotation untersucht. In dem entsprechenden Apparat werden Mikroblasen mit einer schnell rotierenden Scheibe durch das Einschlagen der Luftgrenzschicht energetisch günstig in hoher Konzentration und in sehr kurzer Zeit (1 – 2 Sekunden) erzeugt. Die weite-

ren Vorteile dieser Zelle sind die Robustheit und eine schnelle Beschleunigung der Teilchen, was die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption von Druckfarbe an einer Luftblase erhöht.

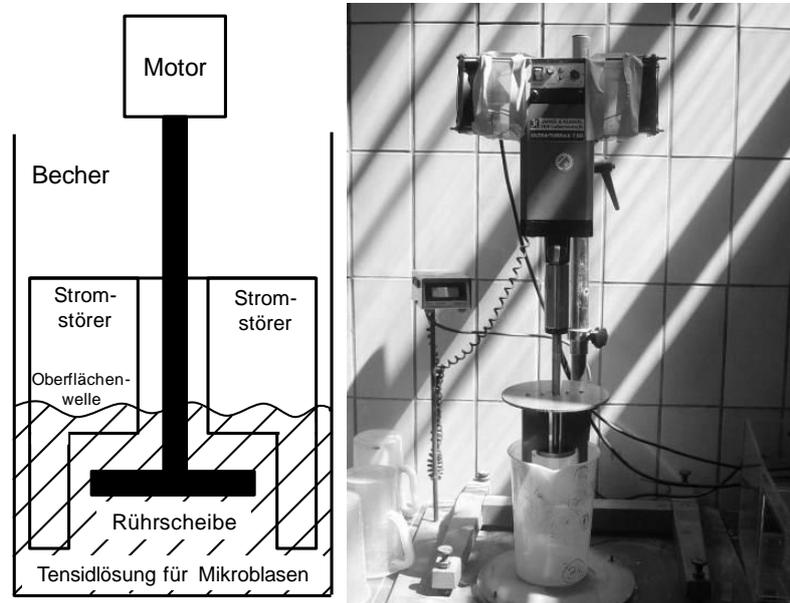


Abbildung 3.1: Skizze des Apparates zur Erzeugung kolloidaler Schäume (links) und die im PMV gebaute Laborflotationszelle (rechts)

Die Versuche innerhalb dieses Projekts wurden mit der Zelle, die in Abbildung 3.1 zu sehen ist, durchgeführt.

Die Trennung von Druckfarben in konventionellen Flotationszellen wird durch oberflächenaktive Chemikalien, in der Regel durch Tenside, unterstützt. Da die Flexodruckfarben von Natur aus hydrophiler sind als andere Druckfarbentypen, können Flexodruckfarben nicht ohne weitere Behandlung an Luftblasen adsorbieren. Vorversuche haben gute Abtrennungseffektivitäten mit einer Chemikalienmischung aus Sammlern, Tensiden und Alkali gezeigt. Da noch unbekannt war, was für eine Rolle die einzelnen Chemikalien bei der Trennung spielen, wurden unterschiedliche Chemikalien getestet. Die chemischen Komponenten wurden in zwei Gruppen in Abhängigkeit von pH-Wert untersucht:

- Sammler: Tallöl Methylester (TME) und zwei Retentionsmittel (kationische Lösung eines modifizierten Polyethylenimins): Retaminol E und Retaminol PCE (Hersteller KEMIRA)

- Tenside (nichtionisch, anionisch und kationisch).

Diese Untersuchungen zum Einfluss von Prozesschemikalien konnten im Rahmen der Vorversuche nur unvollständig durchgeführt werden und sollten innerhalb des beantragten Projekts ergänzt werden.

Die Proben wurden nach INGEDE Methode 2 [5] hergestellt und vermessen. Das undeinkte Filtrat wurde als Nullprobe (ohne Behandlung) betrachtet. Um den Einfluss der Mikroblasen-Flotation auf die Filtratverdunklung zu definieren, wurden die Filtrate nach der Flotation mit der gleichen Methode gemessen und der Unterschied zwischen Nullprobe und behandelte Probe als Güte der Flotation festgehalten.

Um den Einfluss und die Funktion von Tallöl Methylester (TME) zur Abtrennung von Flexodruckfarben zu untersuchen, wurden unterschiedliche Dosierungen von TME zusammen mit verschiedenen Tensiden (0,1 % bezogen auf otro Feststoffgehalt) in das Filtrat vorgenommen. TME hat selbst eine gelbliche Farbe und wegen der ölartigen Natur bildet TME mit dem Filtrat durch starkes Rühren eine Emulsion. Dies hat auch einen Einfluss auf den Reflexionsfaktor, wie in **Tabelle 3.1** zu erkennen ist.

Tabelle 3.1: Weißgrad nach Tappi ( $R_{457}$ ) für Filtrate nach der Mikroblasen-Flotation. Der Nullwert liegt bei 28,1. Die Tensidzugabe betrug 0,1 % bezogen auf otro Feststoffgehalt der Probe. Die Abkürzungen: SDS (Sodiumdodecylsulfat), HexaDTMAB (Hexadecyltrimethylammoniumbromid) und Lutensol 9 (Alkylphenolpolyethylenglykolether mit Ethoxylierungsgrad von 9)

Tensid	0 ml TME	1 ml TME	10 ml TME
SDS (anionisch, Hersteller Sigma Aldrich Corp)	28,1	25,1	28,4
HexaDTMAB (kationisch, Hersteller Sigma Aldrich Corp)	27,3	24,1	27,4
Lutensol 9 (nichtionisch, Hersteller BASF)	29,6	25,3	27,6

Die in dieser Tabelle dargestellten Werte zeigen, dass TME das Flotationsergebnis nicht verbessert. Der Tensidtyp zeigt alleine keinen Einfluss, auch nicht zusammen mit TME. Die pH-Wert-Änderungen im Filtrat müssen folglich eine wichtige Rolle für die Flexodruckfarbenabtrennung spielen. In den weiteren Versuchen wurden unterschiedliche Chemikalien zusammen mit pH-Wert-Änderungen getestet. In **Abbildung 3.2** ist der Y-Wert in Abhängigkeit vom pH-Wert grafisch dargestellt.

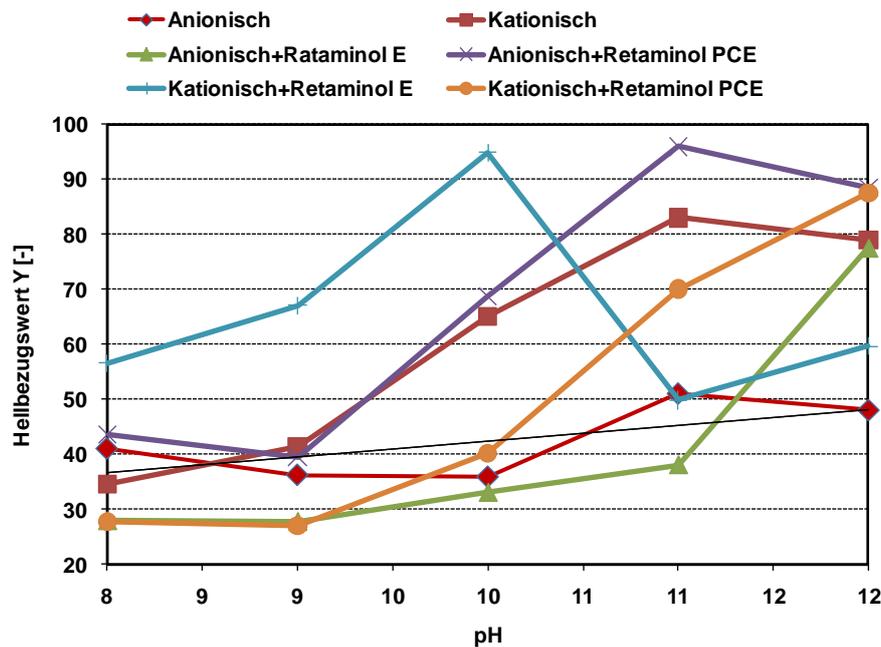


Abbildung 3.2: Helligkeit nach der Mikroblasen-Flotation. Die Nullprobe, d. h. das Filtrat vor der Flotation hat einen Y-Wert von 38,2

Die in Abbildung 3.2 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass der pH-Wert eine sehr wichtige Rolle bei der Abtrennung von Flexodruckfarben aus dem Deinkingfiltrat spielt. Mit erhöhter Alkalität bilden die Flexodruckfarben flockenartige Strukturen und werden leichter mit den Luftblasen vom Filtrat abgetrennt. Retaminol E zeigt schon in niedrigeren pH-Wert-Bereichen zusammen mit kationischen Tensiden sehr hohe Abtrennungs-Wirkungsgrade.

### 3.3 Lösungsweg

Um das in Kapitel 3.1 beschriebene Forschungsziel zu erreichen, wurden folgende Arbeitspakete festgelegt und durchgeführt:

- (1) Optimierung der Apparategeometrie sowie der Betriebsparameter im Labormaßstab. Eine kontinuierliche Schaumerzeugung und anschließende Flotation soll ermöglicht und durch geeignete Betriebsparameter und Hilfsmittel erfolgreich genutzt werden.
- (2) Modellierung des Prozesses im Labormaßstab. Auf Basis der unter (1) gewonnenen Versuchsergebnisse soll ein Modell gefunden werden, um die Grundlage zum Prozessverständnis, zur Maßstabsübertragung und Regelstrategie zu bilden.
- (3) Entwicklung und Erprobung einer Regelstrategie für den Prozess im Labormaßstab. Die Tauglichkeit des Prozesses für eine automatische Regelung soll schon im Labormaßstab geprüft werden, damit ein Einsatz in industriellen Anwendungen vorbereitet wird.
- (4) Erprobung weiterer Anwendungsfelder für den Prozess. Die neue Trenntechnologie soll auf weitere Anwendungsgebiete hin untersucht werden. Beispielhaft sei hier die Entfernung von Klebstoffrückständen (so genannte Stickys) erwähnt.
- (5) Maßstabsübertragung (Scale-up). Mit Hilfe der Dimensionsanalyse soll eine systematische Maßstabsübertragung durchgeführt werden, um die Laborergebnisse auf den Industriemaßstab zu übertragen.
- (6) Überprüfung der Prozesse im Pilotmaßstab. Sobald die Maßstabsübertragung abgeschlossen ist, sollen auf der Pilotanlage verschiedene Standard-Deinkingprozesse systematisch durchgeführt werden, um die Effizienz der Abtrennung von Verunreinigungen aus Prozesswässern im Pilotmaßstab festzustellen und die im Labormaßstab gewonnenen Modelle zu überprüfen.
- (7) Modellierung der Prozesse im Pilotmaßstab. Mit den unter (6) gewonnen experimentellen Daten werden die Prozessmodelle nochmals überprüft und angepasst, damit wesentliche Einflussgrößen ermittelt werden können. Dieses soll der Installation der Technologie in der Industrie dienen, um das Verhalten des Prozesses bei geänderten Rahmenbedingungen zu verstehen und kurzfristig anpassen zu können.

- (8) Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Nach Abschluss der experimentellen Daten soll eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der unter (6) untersuchten Deinkingprozesse stattfinden.
- (9) Versuche in einer Industrieanlage. Die gewonnenen Ergebnisse sollen in einer industriellen Anlage verifiziert und die Tauglichkeit des Verfahrens demonstriert werden.
- (10) Veröffentlichung der Ergebnisse sowie Berichterstellung.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Entwicklung einer Flotationsrezeptur

Bei der Mikroblasenflotation handelt es sich um eine Totalflotation. So werden auch Fasern bei dieser Flotation aus einer Suspension mit entfernt. Um den Verlust an Faserstoff gering zu halten, ist zunächst nur der Anwendungsfall der Prozesswasserreinigung untersucht worden.

Für die Entfernung von Wasser basierenden Druckfarben ist eine effektive Prozesswasserreinigung zwingend erforderlich. Ist dies nicht möglich, so akkumulieren die Druckfarben im Wasserkreislauf und können dadurch zur Vergrauung des Faserstoffes führen.

Die Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung der Flotationsrezeptur sind hier zusammenfassend dargestellt. Zur Untersuchung der Prozesswasserreinigung wurde ein Modellfiltrat erzeugt, welches, wenn nicht anders vermerkt, nach folgender Verfahrensweise hergestellt worden ist:

Zunächst wurden 100 % flexobedruckte Zeitungen aus dem Vereinigten Königreich (UK) im Labor-HC-Pulper zerkleinert. Bei der Zerkleinerung wurden herkömmliche Deinking-Chemikalien eingesetzt. Die Zerkleinerung erfolgte in Anlehnung an INGEDE Methode 11 [15].

Nach der Zerkleinerung wurde der Stoff nach einer internen PMV-Methode einer Wäsche in einer Labor-Waschzelle unterzogen.

Die Rahmenbedingungen hierbei waren:

- Waschzeit: 10 min
- Volumenstrom Waschwasser: 1 l/min
- Stoffmenge bei der Wäsche: 40 g otro
- Maschenweite Siebkorb: 64  $\mu\text{m}$

Nach der Wäsche wurden die Fasern verworfen und das gewonnene Filtrat konnte je nach Versuch auf die gewünschte Stoffdichte verdünnt werden.

Zur Flotation wurde eine nicht-kontinuierliche Laborapparatur entsprechend **Abbildung 4.1** verwendet. In dieser konnten Mikroblasen, so genannte Collodial Gas Aphrons (CGA), erzeugt und manuell entfernt werden. Die Versuche werden nach einem Schema durchgeführt, welches in **Abbildung 4.2** dargestellt ist. Es handelte sich um ein herkömmliches 2 l Labor-Becherggefäß, in welchen eine Stromstörstruktur nach Sebba eingehängt wurde.



Abbildung 4.1: Batch-Anlage Versuchsanlage  
(links: gehobener Zustand, rechts: abgesenkt)

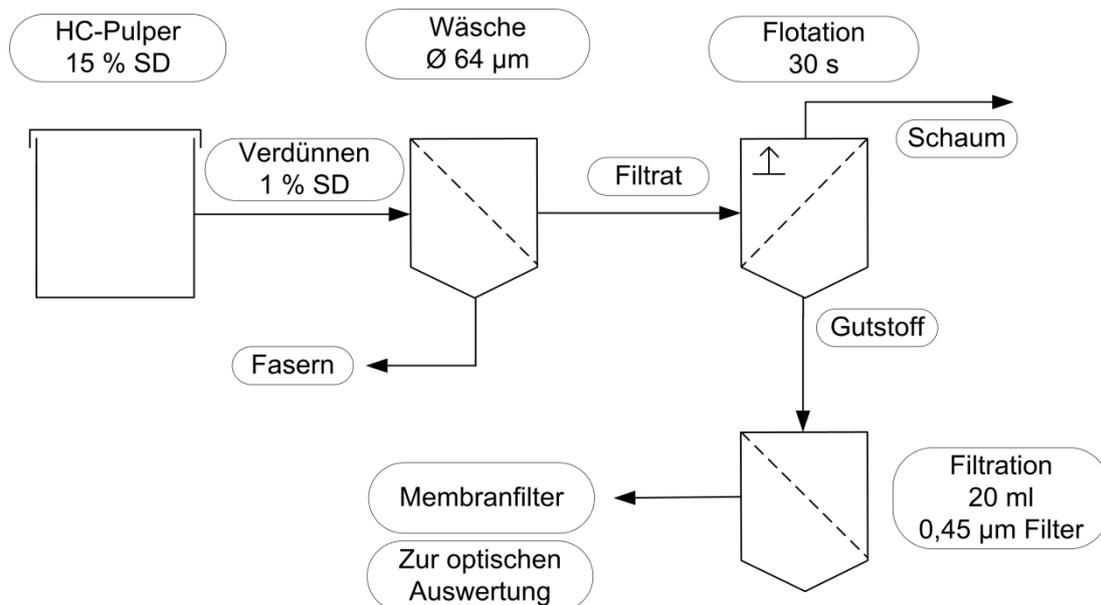


Abbildung 4.2: Schematischer Versuchsablaufplan

Zur Auswertung wurde die Steigerung des Hellbezugswertes  $\Delta Y$  und die Ink Elimination (IE) auf Basis der ERIC-Werte von Membranfilter einer nicht-flotierten und flotierten Probe berechnet.

Die Ink Elimination wurde dabei nach definiert als:

$$IE = \frac{ERIC_{UP} - ERIC_{DP}}{ERIC_{UP}} \quad (4-1)$$

wobei UP den undeinkten Stoff und DP den deinkten Stoff beschrieb.

Die ERIC-Werte sowie die Hellbezugswerte  $Y$  wurden über ein Technidyne-Messgerät in Anlehnung an INGEDE-Methode 1 und 2 [16,5] ermittelt.

Aus den Vorversuchen und den Erfahrungen der etablierten Flotationstechnologie sollten als Betriebsparameter und Hilfsmittel die folgenden Parameter untersucht werden:

- Tenside / Seifen (Stabilisierung der Druckfarben und Luftblasen),
- pH-Wert des Filtrates (Einfluss auf Flockungsverhalten),
- Drehzahl des Rührers (Scherkräfte und Belüftung),
- Temperatur (Wirksamkeit der Additive),
- Einsatz von Additiven (Steuerung von Retention oder Flockung) und
- Stoffdichte des Filtrates (Konzentration der Feststoffe).

In Absprache mit Chemikalienherstellern wurden folgende Additive ausgewählt und auf ihre Wirkungsweise bei der Mikroblasenflotation getestet, welche in **Tabelle 4.1** aufgeführt sind:

Tabelle 4.1: Deinking-Hilfsmittel

Produktname	Art	Anwendung
Nopcoflot RST-Na	Seife	Sammlerchemikalie
Nopcoflot EGA 3000	Seife/Tensid	Sammlerchemikalie/ Hydrophobierungsmittel
Nopcoflot EGA 1100	nichtionisches Tensid	Hydrophobierungsmittel
Peratom 815	nichtionisches/anionisches Tensid	Hydrophobierungsmittel
Nopcoflot EGA 3030	Silikonderivat	Hydrophobierungsmittel
Ciba Fixacol 169	Niedrigmolekulares, hoch kationische Polymer	Fixier-/Retentionsmittel
Ciba Organopol 6415	Hochmolekulares, leicht kationische Polymer	Flockungsmittel

Um möglichst abgesicherte Ergebnisse über Wirkungsweise und Wechselwirkungen der Mittel und Einstellung zu erhalten, wurde auf eine statistische Versuchsplanung mittels der Statistik-Software JMP 8® zurückgegriffen. So wurde für die 11 Einflussparameter (Chemikalien und Betriebsparameter) ein so genannter Screening-Versuchsplan ausgewählt, welcher 32 Einzelversuche vorsah (vgl. Anhang B).

Nach Auswertung der Proben auf einen signifikanten Einfluss zur Steigerung des Hellbezugswertes werden die folgenden Parameter unter Einbeziehung von pH-Wert und Stoffdichte des Filtrates als optimierungswürdig angesehen:

- Natriumseife (reagierte im Prozess zur Calciumseife),
- Flockungsmittel niedrig geladen und hoch molekular,
- Flockungsmittel hoch geladen und niedrig molekular,
- nichtionisches Tensid und
- Silikonderivat.

Zur weiteren Untersuchung wurde wieder die statistische Versuchsplanung herangezogen und ein Box-Behnken Design mit 62 Versuchen (vgl. Anhang B) vorgesehen, in welchem die 5 genannten Parameter auf 3 Stufen variiert werden konnten. Dadurch war es möglich, auch nicht-lineare Zusammenhänge der Faktoren zu erkennen.

So konnten aus den Ergebnissen die Einflüsse der Einzelfaktoren auf die Zielgröße erkannt werden. Es wurde sichtbar, dass ein alkalischer pH-Wert, sowie eine niedrige Stoffdichte das Ergebnis verbessern. Die Einflüsse der anderen Chemikalien schienen dagegen gering. Die Vergleichsversuche zeigten, dass es durch die Auswertung nicht möglich war, ein mathematisches Modell der Rezeptur zu entwickeln, welches die Flotationsergebnisse direkt widerspiegeln kann. Es konnten aufgrund der Datenbasis nur qualitative und keine quantitativen Abschätzungen gemacht werden, da der theoretische Zielwert immer höher lag als durch die eigentliche Flotation erreicht werden konnte. So wurden die Ergebnisse dazu verwendet, Trends zu erkennen und auf Basis dieser Erkenntnisse Flotationsrezepturen zu generieren.

Es wurden verschiedene Faktoreinstellungen überprüft. Diese Einstellungen wurden unter den folgenden Voraussetzungen entwickelt:

- es sollten möglichst wenig Chemikalien eingesetzt werden,
- der pH-Wert sollte möglichst im alkalischen Bereich liegen und
- die Rezeptur sollte im gesamten Bereich der Stoffdichte zwischen 0,025 % und 0,05 % eingesetzt werden können.

Gerade die Stoffdichte sollte variabel sein, da eine vorherige Verdünnung des Filtrates zur erfolgreichen Flotation nicht als wirtschaftlich angesehen wird.

Die obigen Vorüberlegungen ließen den Schluss zu, dass für die erfolgreiche Flotation möglichst ein Tensid oder eine Seife zur Blasenstabilisierung und möglichst ein Flockungsmittel zum Flocken der Feststoffe im Filtrat eingesetzt werden sollte.

Empirische Untersuchungen zeigten, dass die besten Werte zum Hellbezugswert Y oder zur Ink Elimination bei einer Variation von nichtionischem Tensid (EGA 1100) und hochmolekularem Flockungsmittel (Organopol 6415) zu erwarten sind. Daher wurden für diese beiden Chemikalien verschiedene Einstellungen untersucht.

Gute Flotationsergebnisse werden bei einem Verhältnis von 1 Teil Tensid zu 4 Teilen Flockungsmittel erreicht. Stabile Mikroblasen lassen sich erzeugen, wenn die Tensiddosierung bei ca. 0,1 % bezogen auf den Feststoffgehalt des Filtrates erfolgt. Die Dosierung des Flockungsmittels ergibt sich dann zu ca. 0,41 %. Ebenso muss eine hohe Temperatur des Filtrates mit min. 50 °C gewährleistet sein. Der pH-Wert sollte oberhalb von 11, also stark alkalisch, liegen. Diese Rezeptur wird im Folgenden als Standard-Rezeptur bezeichnet. Bessere

Flotationsergebnisse lassen sich mit niedrigerer Stoffdichte, die Besten bei einer Stoffdichte von 0,025 %, erreichen. Der Betrieb der Mikroblasenflotation mit der genannten Rezeptur aber auch bei etwas höheren Stoffdichten möglich. Stoffdichten bis zu 0,05 % sind erfolgreich getestet worden.

Folgende Betriebsparameter sollten weiterhin für eine erfolgreiche Mikroblasenflotation eingehalten werden:

- Die Drehzahl des Rührers sollte bei  $4000 \text{ min}^{-1}$  liegen,
- die Temperatur des Prozesses sollte  $> 50 \text{ °C}$  liegen und
- die Flotationszeit für Batch-Versuche sollte bei 30 s liegen.

Weiterführende Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse, wobei festgestellt werden konnte, dass die Temperatur zwingend über  $50 \text{ °C}$  liegen muss, die Rührerdrehzahl mindestens bei  $4000 \text{ min}^{-1}$  oder höher eingestellt sein sollte und die Flotationszeit einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Flotation hat, solange eine genügende Verweilzeit innerhalb der Flotationsanlage gewährleistet ist. Eine zu lange Verweil- oder Rührzeit innerhalb des Rührwerkes verschlechtert das Ergebnis jedoch.

Untersuchungen mit unterschiedlichen Geometrien zeigten keinen Einfluss auf das Flotationsverhalten, daher wurde die bisherige Geometrie des Rührbehälters beibehalten.

**Abbildung 4.3** und **4.4** zeigen die optischen Ergebnisse und Werte zum abgetrennten Feststoff pro Flotationsvorgang gleicher Versuche der Mikroblasenflotation mit der gewonnenen Standard-Rezeptur bei 0,025 % SD. Die Versuchsreihe diente der Feststellung der Wiederholbarkeit, um die Schwankungsbereiche der Flotationsversuche zu ermitteln. Die Werte sind reproduzierbar, die Schwankungsbereiche klein. Die Standardabweichung liegt bei 1,4 Punkten für den Hellbezugswert Y, 0,7 % für die Druckfarbentfernung IE und 0,5 % für die Feststoffabtrennung.

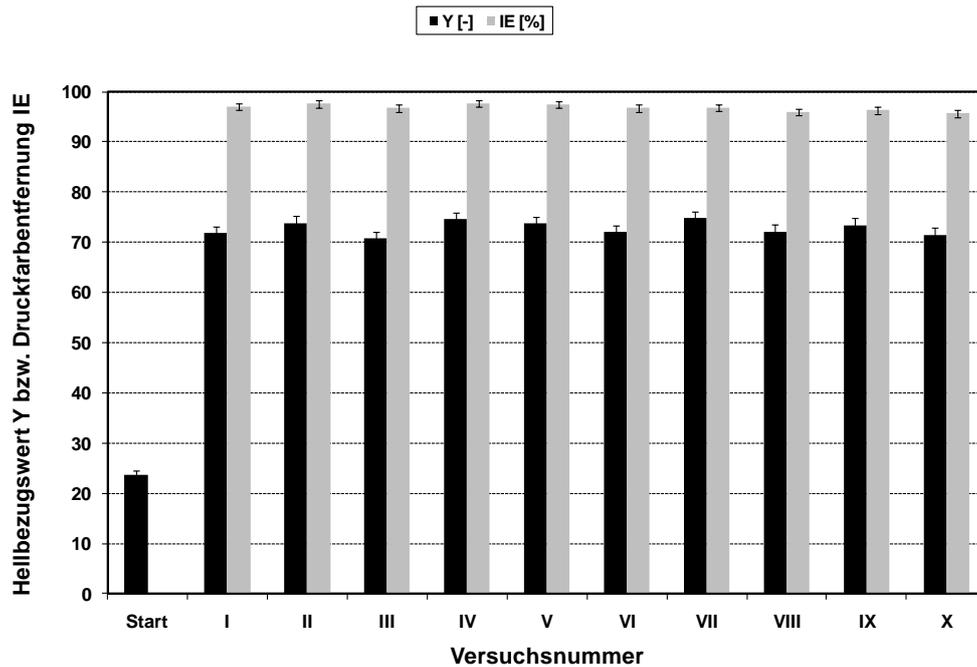


Abbildung 4.3: Optische Eigenschaften gleicher Flotationsversuche zur Feststellung der Wiederholbarkeit mit der Standard-Rezeptur und der unflotierten Startprobe

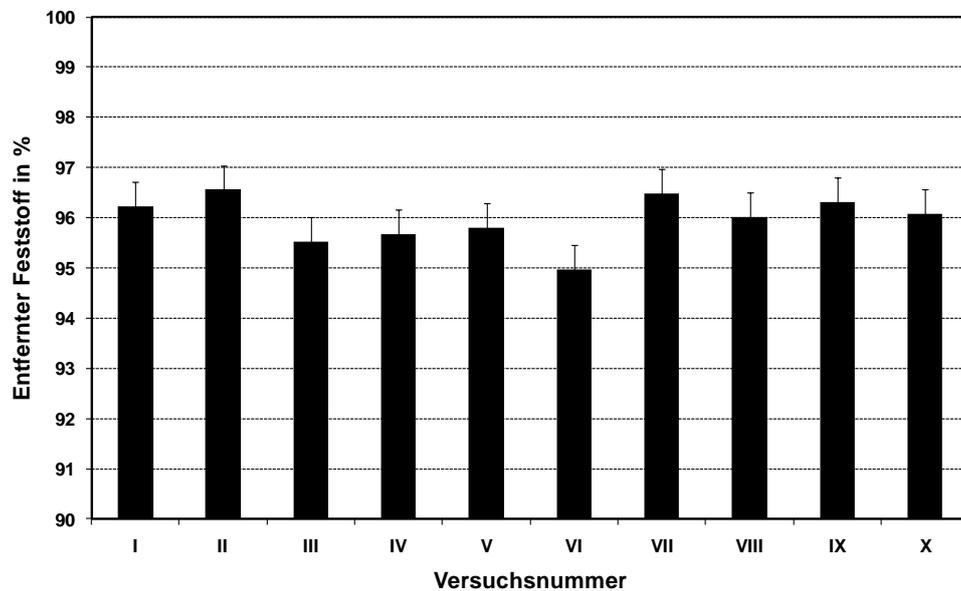


Abbildung 4.4: Feststoffabtrennung in % gleicher Flotationsversuche zur Feststellung der Wiederholbarkeit mit der Standard-Rezeptur

Wie erkennbar ist, zeigt eine Versuchsreihe unabhängiger Flotationsversuche jeweils mit demselben Filtrat und Rezepturen gleiches Verhalten bei der Flotation. Für die erzeugten

Membranfilterproben konnten jeweils Werte des Hellbezugswertes Y von ca. 70 Punkten erzielt werden, wohingegen die Ink Elimination sogar über 90 % lag. Für den pro Durchlauf entfernten Feststoff, bezogen auf den zum Startzeitpunkt in der Probe befindlichen Feststoff in Prozent (im Folgenden als „Entstoffungsleistung in %“ definiert) können ebenfalls Werte von über 90 % erzielt werden.

Zusätzlich wurde untersucht, ob eine Mehrfachflotation des Filtrates nützlich sein kann. Hierzu wurde ein Flexofiltrat bei 0,025 % SD einmal flотиert (belüftet und Schaum entfernt), sowie ein zweites Mal flottiert (belüftet und Schaum entfernt). Ein neues Filtrat wurde bei einem weiteren Versuch einmal flottiert (belüftet und Schaum entfernt), dann ein zweites Mal flottiert unter gleicher Zugabe neuer Chemikalien.

Es wird in **Abbildung 4.5** deutlich, dass eine Mehrfachflotation, auch unter Zugabe neuer Chemikalien, nicht sinnvoll erscheint. Im Vergleich zur ersten Flotation ist keine weitere Steigerung zu erkennen.

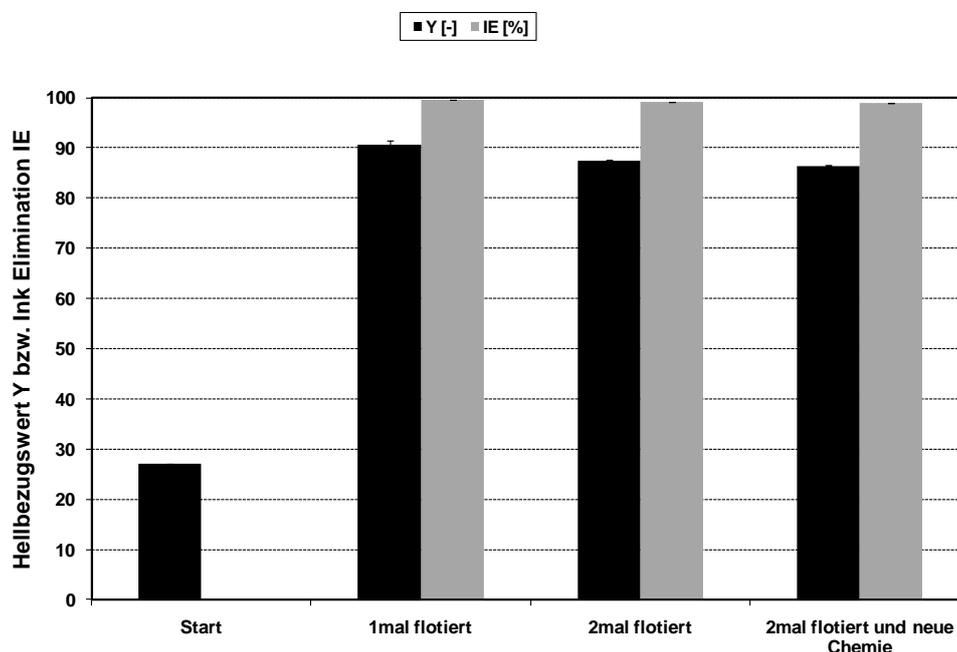


Abbildung 4.5: Mehrfachflotation bei 0,025 % SD

Ebenso wurde untersucht, ob eine Flotation bei höherer Stoffdichte des Filtrates möglich ist und ob hier eine Mehrfachflotation sinnvoll erscheint. Hierzu wurde ein Flexofiltrat von 0,05 % SD einmal flottiert (belüftet und Schaum entfernt), sowie ein zweites Mal flottiert (belüftet und Schaum entfernt). Ein neues Filtrat wurde bei einem weiteren Versuch einmal

flotiert (belüftet und Schaum entfernt), dann ein zweites Mal unter gleicher Zugabe neuer Chemikalien. In **Abbildung 4.6** wird deutlich, dass auch bei höherer Stoffdichte schon eine deutliche Verbesserung der optischen Eigenschaften des Filtrates möglich ist und eine Mehrfachflotation diesen Effekt noch weiter unterstützen kann. Allerdings kann im ersten Flotationsschritt bereits mehr als 90 % des enthaltenen Feststoffes der Probe entfernt werden. Ebenso erscheint die Zugabe von Chemikalien nicht sinnvoll, da dies zu keiner Verbesserung führt. Eine Einfach-Flotation mit der Standard-Rezeptur ist daher zu empfehlen.

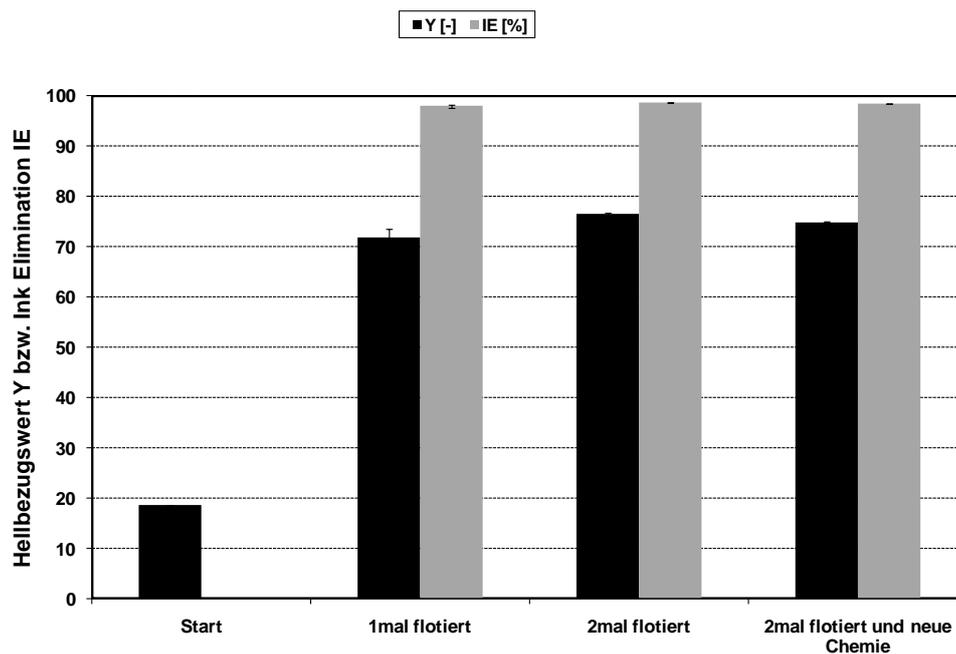


Abbildung 4.6: Mehrfachflotation bei 0,05 % SD

## 4.2 Entwicklung der Laboranlage

Zur Entwicklung eines industriellen Prozesses ist ein kontinuierlicher Betrieb eines Verfahrens von Vorteil. Als Vorstufe dieser Entwicklung wurde der Prozess zunächst kontinuierlich im Labormaßstab umgesetzt. Die Laboranlage wurde hierbei in einen CGA-Generator und eine Flotationsanlage aufgeteilt. Als Flotationsanlage dient ein herkömmliches Fass, wenn der Schaum manuell entfernt wird, oder es wird ein spezieller Schaumskimmer zur automatischen Entfernung genutzt. Pumpen ermöglichen den Transport von belüftetem Filtrat zwischen den Anlagenteilen. Das Anlagenschema ist in **Abbildung 4.7**, eine Detailansicht zeigt **Abbildung 4.8**.

Mit dieser Anlage können kontinuierliche Versuche zur Anwendung von CGA-Schäumen bei der Reinigung von Filtraten untersucht werden. Die Laboranlage ist auf einen Durchfluss von max. 16 l/min ausgelegt, wobei der Schaumskimmer mit max. 12 l/min betrieben werden kann.

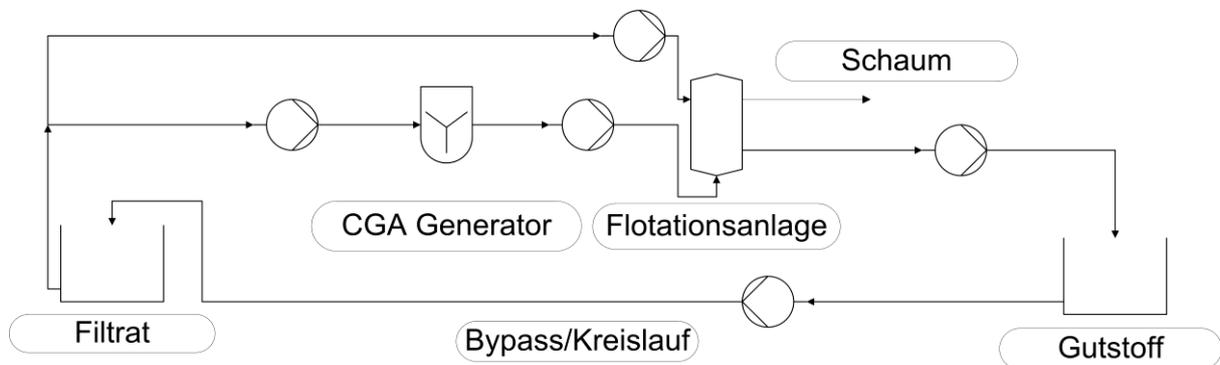


Abbildung 4.7: Schema der Laboranlage



Abbildung 4.8: Detailansicht CGA-Generator der Laboranlage

Damit stabile und somit vergleichbare Zustände bei den Versuchen möglich sind wurde zunächst eine Regelstrategie für den kontinuierlichen Prozess entwickelt.

### 4.3 Regelstrategie

Die Regelung der Laboranlage ist zweigeteilt. Zunächst sorgt eine Füllstandsregelung am Schaumerzeuger und Schaumskimmer für einen konstanten Füllstand beider Anlagenteile. Als zweite Regelung muss der Zulauf-Volumenstrom genau eingestellt sein, damit die Anlage nicht überlaufen kann.

Eine exakte Einstellung der Parameter ist im Schaumerzeuger notwendig, damit ein Kontakt zwischen Rührwerk und Filtrat für eine Belüftung sorgen kann. Ebenso muss im Schaumskimmer ein definierter Füllstand gewährleistet sein, damit die Schaumabtrennung automatisch durchgeführt wird. Ein so verändertes Prozessschema zeigt **Abbildung 4.9**. Zur Füllstandsregelung werden Niveaustände verwendet. Filtrat, welches den Überlauf des Schaumerzeugers passiert, wird direkt in die Filtratbütte zurückgeführt, damit kein Verlust entsteht. Der Gutstoff wird über einen Überlauf-Behälter aus den Schaumskimmer abgezogen. Der Volumenstrom kann durch die regelbaren Pumpen direkt eingestellt werden.

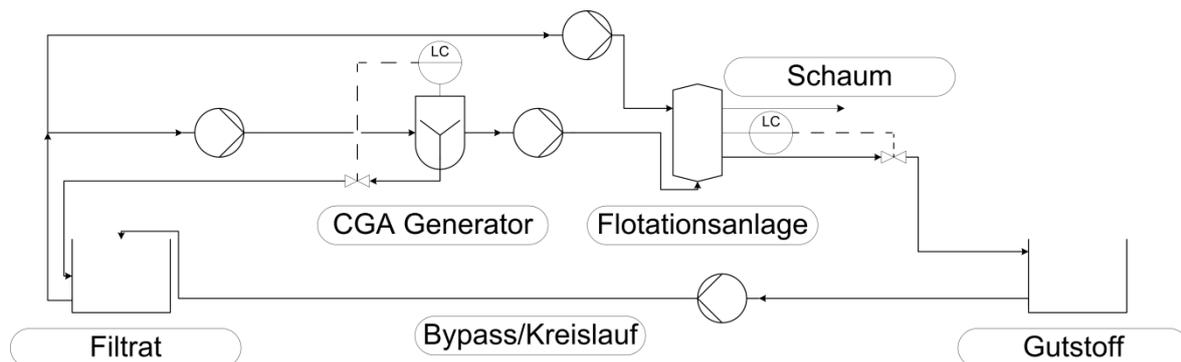


Abbildung 4.9: Schematischer Versuchsaufbau der Laboranlage mit Regeleinrichtungen

Diese Regelstrategie erlaubt einen sicheren und kontinuierlichen Betrieb der Laboranlage. Werden Zu- und Ablaufvolumen des Schaumerzeugers durch die dort eingesetzten Pumpen aufeinander abgestimmt eingestellt, so kann der Versuch ohne weiteres Eingreifen des Bedienpersonals durchgeführt werden.

Die Regelung von Füllständen, sowie Zu- und Ablaufvolumenstrom sind Standard-Aufgaben der Regelungstechnik und sollten auch bei einer Pilotanlage einfach umzusetzen sein.

Die Chemikaliendosierung erfolgt bei der Laboranlage manuell und wird vor Versuchsbeginn abgewogen und zum Filtrat dosiert. Die kleinen Volumina erlauben keine kontinuierlich geregelte Dosierung.

#### 4.4 Kontinuierlicher Betrieb der Laboranlage

Die beschriebene Laboranlage wurde einem Testlauf unterzogen. Es wurden im Labormaßstab Flexodruck-Proben im HC-Pulper unter Verwendung von Deinking-Chemikalien nach INGEDE Methode 11 [15] zerkleinert und anschließend einer Laborwäsche unterzogen. Das gewonnene Filtrat wurde auf eine Stoffdichte von 0,025 % eingestellt und auf 60 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von NaOH zur Einstellung des pH-Wertes auf > 11,5 wurde ein nichtionisches Tensid und Flockungsmittel entsprechend der Standard-Rezeptur dosiert. Über Pumpen wurde zunächst ein kontinuierlicher Durchfluss durch die Anlage eingestellt und dann der Rührer gestartet. Der entstehende CGA-Schaum wurde über einen Schaumskimmer automatisch vom Filtrat abgetrennt. Es konnten Proben zu verschiedenen Zeiten genommen und Membranfilter erzeugt werden, welche optisch ausgewertet wurden. **Abbildung 4.10** zeigt diese Ergebnisse. Es wird deutlich, dass erfolgreich kontinuierliche Versuche durchgeführt werden können und damit die optischen Eigenschaften des Filtrates verbessert werden. Dies ist nach sehr kurzer Versuchsdauer bereits deutlich, ein Durchlauf durch den CGA-Generator und nachfolgend eine direkte Schaumabtrennung ist somit ausreichend. **Abbildung 4.11** zeigt hierbei, wie gut die Schaumabtrennung mittels Schaumskimmer zu realisieren ist.

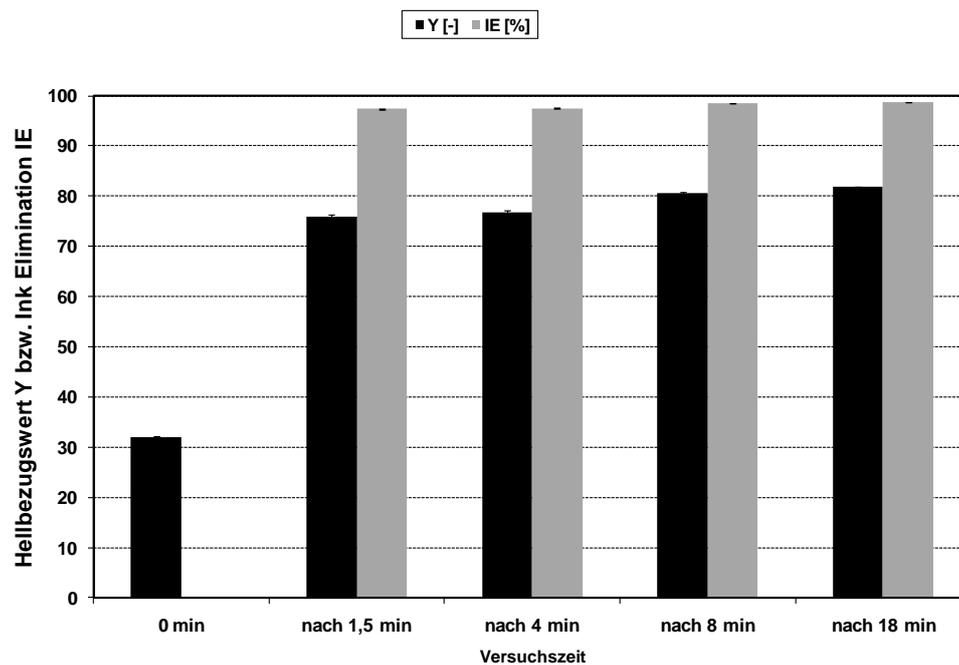


Abbildung 4.10: Ergebnisse eines kontinuierlichen Versuches mit Schaumskimmer

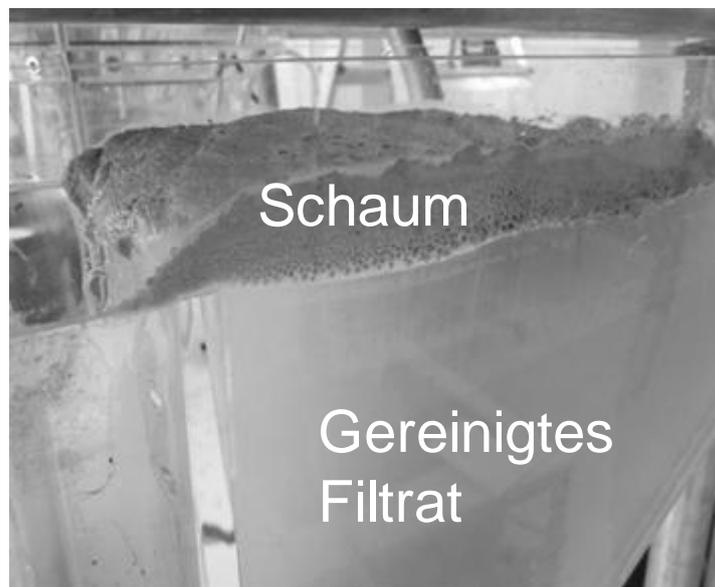


Abbildung 4.11: Detailansicht Schaumskimmer während eines Versuches

Ein kontinuierlicher Betrieb der am PMV installierten Laboranlage ist somit möglich. Die im Batch-Betrieb gewonnenen Erkenntnisse können direkt in einen kontinuierlichen Betrieb übertragen werden. Die kontinuierliche Reinigung von Filtraten durch CGA ist damit möglich.

#### **4.5 Erprobung weiterer Anwendungsfelder**

Der Projektplan sah die Erprobung weiterer Anwendungsfelder vor. Beispielhaft ist dazu im Projektantrag die Entfernung von Klebstoffrückständen (so genannten Stickys) genannt. Da es sich bei der Mikroblasenflotation um ein Totalflotationsverfahren handelt, werden sämtliche Feststoff aus Prozess- oder Abwässern abgetrennt. Es können somit auch Stickys abgetrennt werden, wenn diese im Prozesswasser vorliegen. Eine selektive Trennung von Stickys oder Druckfarbenpartikeln direkt aus der Faserstoffsuspension ist nicht zu realisieren und Bedarf weitergehender Forschung.

Zur Erprobung eines klassischen Anwendungsfalles der Prozesswasserreinigung in der Industrie wurde ein Wäscherfiltrat aus der Herstellung von Tissue-Papieren herangezogen. Bei der Herstellung von Tissue-Papieren werden viele Füll- und Feinstoffe ausgewaschen und durch eine DAF aus dem Prozesswasser entfernt. Die Mikroblasenflotation soll auch diesen klassischen Anwendungsfall abdecken können.

Versuche zeigen, dass die Mikroblasenflotation auch diese Prozesswässer reinigen kann. Ca. 60 % der im Tissuefiltrat enthaltenen Feststoffe werden abgetrennt. Die Ergebnisse sind als Abbildung 9.12 im Anhang B aufgeführt.

Aufgrund der unterschiedlichen, so bezeichneten Entstoffungsleistung, wurden die Unterschiede der Filtrate näher untersucht, um die Flotationsrezeptur für den anderen Anwendungsfall zu optimieren.

#### **4.6 Optimierung der Flotation unterschiedlicher Filtrate**

So wurden zunächst beide Filtratarten auf Unterschiede in Parametern untersucht, welche vermutlich einen Einfluss auf die Flotationseffektivität haben können.

Diese waren:

- Aschegehalt,
- Leitfähigkeit (Salzgehalt),
- Partikelgrößenverteilung,
- Partikeloberflächenladung und
- Filtratoberflächenspannung.

Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst. Hierbei konnten folgende Merkmale der Parameter für beide Filtrate gefunden werden, wie in **Tabelle 3.2** dargestellt.

Tabelle 4.2: Filtratparameter

Parameter	Einheit	Mittelwert		Besonderheit
		Tissuefiltrat	Zeitungsfiltrat	
Aschegehalt	%	78,97	66,47	bei pH 12
davon CaCO <sub>3</sub>		64,69	49,34	
davon Kaolin		14,27	17,14	
Salzgehalt (Leitfähigkeit)	mS/cm	1,104	0,629	Original bei 23 °C
Mittlere Partikelgröße	µm	38,06	28,75	bei 23 °C, pH 12
Gesamtladungsmenge	C/g	2,4	3,6	bei pH 12
Filtratoberflächenspannung	mN/m	59,3	64,9	Original bei 23 °C

#### *Einfluss des Salzgehaltes (elektrischen Leitfähigkeit)*

In den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die elektrischen Leitfähigkeiten der Filtrate im Anfangszustand nicht stark voneinander abwichen, dementsprechend ist dort nicht die Ursache unterschiedlicher Entstoffungsleistungen zu suchen. Die bisher dargestellten Ergebnisse lassen jedoch vermuten, dass die Leitfähigkeit die Wirkungsweise der an der Flotation beteiligten Chemikalien beeinflusst. Entsprechend müssen Chemikalien optimal den Filtratbedingungen angepasst werden.

#### *Einfluss Partikelgröße und -ladung*

Nur ein hoch-molekulares und niedrig-geladenes Flockungsmittel beeinflusst die Flockung der Filtrate beeinflusst. Tenside unterschiedlicher Ladung beeinflussen das Ergebnis kaum. Ebenso werden bei der Mikroblasenflotation ohne Zugabe von Flockungsmittel für beide Filtratarten ähnliche Entstoffungsleistungen erzielt. Bei der Flockung eines Zeitungsfiltrates mit Flockungsmittel werden deutlich Partikel im Bereich um 168 µm generiert, bei Tissue hingegen nur um 34 µm. Weiterhin zeigte sich, dass die Partikel im Bereich um 170 µm sehr gut flotiert werden können, Partikel um die 34 µm jedoch weniger. So ist die Partikelgröße als ein entscheidender Parameter identifiziert.

### *Einfluss der Oberflächenspannung der Filtrate*

Bei den Untersuchungen zur Oberflächenspannung wurde deutlich, dass die Dosierung der Tenside für beide Filtratarten mit 0,1 % bezogen auf den trockenen Feststoff nahe der so genannten kritischen Mizellenkonzentration (cmc) liegt. Eine höhere Dosierung führt bei keinem der Filtrate zu einer Verbesserung.

Durch Auswertung der Ergebnisse konnten zwei optimale Rezepturen für die Flotation von Zeitung- und Tissuefiltrat ermittelt. Die Dosiermengen beziehen sich auf den trockenen Feststoffgehalt der Filtratproben.

#### Tissuefiltrat:

- pH 12,
- Temperatur: 55 °C ( $\pm 3$  °C),
- Flotationszeit: 30 s,
- Tensid: anionisches Tensid,
- Tensidmenge: 0,1 %,
- Flockungsmitteltyp: hoch-molekular und schwach kationisch,
- Flockungsmittelmenge: 0,1 %,
- Umdrehungen: 4000 1/min und
- Stoffdichte: 0,025 %.

Nach den ermittelten Ergebnissen ist eine Entstoffung von ca. 75 % möglich.

#### Zeitungsfiltrat:

- pH 12,
- Temperatur: 55 °C ( $\pm 3$  °C),
- Flotationszeit: 30 s,
- Tensid: anionisches Tensid,
- Tensidmenge: 0,1 %,
- Flockungsmitteltyp: hoch-molekular und schwach kationisch,
- Flockungsmittelmenge: 0,6 %,
- Umdrehungen: 4000 1/min und
- Stoffdichte: 0,025 %.

Nach den ermittelten Ergebnissen ist eine Entstoffung von ca. 93 % möglich.

Die Untersuchungen zeigen, dass je nach Anwendungsfall angepasste Rezepturvorschläge möglich sind. Die Mikroblasenflotation ist somit auch für andere Anwendungsfelder einsetzbar. Es ist sichtbar, dass sich beide Rezepturen lediglich in der Dosierung des Flockungsmittels unterscheiden. Durch diese Unterschiede kann auf den dominierenden Trennmechanismus des Flotationsverfahrens geschlossen werden.

#### **4.7 Trennmechanismen der Mikroblasenflotation**

Als mögliche Mechanismen bei der Flotation mittels CGA sind prinzipiell denkbar:

- der „Ion-Flotation“ Mechanismus und
- der „Bubble-entrained floc flotation“ Mechanismus.

Beim „Ion-Flotation“ Mechanismus basiert die Flotation der Partikel auf Oberflächenladungsphänomenen zwischen den Luftblasen und Partikeln. Partikel können unterschiedliche Oberflächenladungen besitzen. Aufgrund dessen wirken verschieden Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Wird dieses gegenseitige Verhältnis optimiert, so können sich z. B. gegenteilig geladene Luftblasen und Feststoffpartikel aneinander anlagern. Die Luftblasen flotieren diese Partikel an die Oberfläche. Die Oberfläche von Luftblasen kann durch die Verwendung von anionischen oder kationischen Tensiden verändert werden. Der Mechanismus der „Ion Flotation“ ist der dominierende Mechanismus bei der klassischen Deinking-Flotation zwischen hydrophoben Luftblasen und hydrophoben Druckfarbenpartikeln.

Aufgrund des geringen Unterschiedes bei der Verwendung verschiedenartig geladener Tenside ist eine Flotation aufgrund eines „ion-flotation“-Mechanismus unwahrscheinlich. Der dominierende Mechanismus der Mikroblasenflotation wird für diese Anwendungsfälle der „Bubble-entrained floc flotation“ Mechanismus sein. Die Dosierung eines geeigneten Flockungsmittels ist notwendig, um die Flockengröße des Filtrates im optimalen Bereich von ca. 170  $\mu\text{m}$  zu erzielen.

Die Ergebnisse können durch die Untersuchung von [17] bestätigt werden, da die Partikelgröße von Flexodruckfarbenpartikeln mit zunehmenden pH-Wert steigt. Ein stark alkalischer pH führt immer zu besseren Flotationsergebnissen, da dort immer größere Partikel generiert werden können.

Die hier aufgezeigt Rezeptur für das Zeitungsfiltrat hat eine starke Ähnlichkeit zur bisher untersuchten Standard-Rezeptur und so wird die bisherige Standard-Rezeptur auch für weiterführende Versuche beibehalten. Die Verwendung eines nicht-ionischen Tensides bei der Standard-Rezeptur ist hier unkritisch, da die Flotationseignung aller untersuchten Tensidarten ähnlich ist.

Da festgestellt werden konnte, dass der dominierende Trennmechanismus ähnlich dem das DAF-Verfahrens ist kann davon ausgegangen werden, dass beide Technologien für dieselben Anwendungsfälle genutzt werden können.

#### 4.8 Modellierung der Laboranlage

Es wurde ein Modell der Laboranlage entwickelt, welches auf Basis der Dimensionsanalyse zur Vorbereitung einer Pilotanlage dienen sollte. Als wesentliche Merkmale boten sich hierbei zum Einen die Leistungsaufnahme des Rührwerkes und zum Anderen geometrische Abmessungen an. Sind diese Parameter für die Laboranlage bekannt, so sollte eine Modellierung entsprechende Ergebnisse für die Pilotanlage liefern.

Im Folgenden wird die Ermittlung der zur Mikroblasenflotation notwendigen Rührleistung beschrieben. Aufgrund der dortigen Ergebnisse war es möglich, die Messungen am diskontinuierlichen Versuchsaufbau durchzuführen. D. h. der Schaumerzeuger war mit Wasser gefüllt, welches nicht gepumpt wird. Der Rührer drehte im Wasser. Die Ergebnisse sind vergleichbar zum kontinuierlichen Betrieb.

Zur Berechnung der Rührleistung ist die Kenntnis der so genannten Newton-Zahl, auch oft als Leistungs-Kennzahl benannt, notwendig.

$$Ne = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5} \quad (4-2)$$

mit  $P$  = Rührleistung,  $\rho$  = Dichte,  $n$  = Rührerdrehzahl und  $d$  = Rührscheibendurchmesser

Diese ist für verschiedene Rührwerkstypen aus Diagrammen zu bestimmen, mit den gesammelten Daten kann dann auf die Rührleistung geschlossen werden.

Für das Rührwerk, welches bei der Mikroblasenflotation Verwendung findet gibt es kein solches Diagramm. Ebenso bildet sich keine Flüssigkeitsstrombe aus und es sind keine In-

formationen bekannt, wie sich die Rührleistung bei den Versuchsfiltraten mit Gas- oder Dampfblasen verändert. Aus diesem Grund heraus wurden direkte Messungen an der Rührerwelle angestrebt, um daraus die Rührleistung zu bestimmen. Verschiedene Messverfahren sollten dabei dazu dienen, die gemessenen Werte zu verifizieren und die geeignetste Messmethode auszuwählen, welche auch bei der späteren Pilotanlage Verwendung finden konnte.

### *Messmöglichkeiten*

Eine Messung der Rührleistung ist wie folgt möglich:

- Durch Bestimmung der notwendigen elektrischen Leistung

$$P = \sqrt{3} \cdot U \cdot I \cdot \cos\varphi \quad (4-3)$$

mit  $U$  = Spannung;  $I$  = Stromstärke;  $\varphi$  = Phasenwinkel

- Durch Bestimmung der Änderung der Inneren Energie des Rührgutes

$$du = c_p \cdot dT \quad (4-4)$$

mit  $u$  = Innere Energie;  $c_p$  = Isobare Wärmekapazität;  $T$  = Temperatur

- Durch Ermittlung der mechanischen Leistung

$$P = M \cdot \omega \quad (4-5)$$

mit  $M$  = Moment;  $\omega$  = Kreisfrequenz

### *Elektrische Messung*

Für die Laboranlage wurde auf ein herkömmliches und haushaltsübliches Energiekostengerät der Firma Voltcraft (Energy Check 3000) zurückgegriffen (**Abbildung 4.12**). Dies ermöglicht die Leistungsmessung an einer Steckdose und hat eine Genauigkeit von  $\pm 1$  % lt. Herstellerangabe [18].

Zur elektrischen Messung wurde die Rührleistung zunächst gegen Luft, dann gegen Suspension oder Wasser gemessen. Durch Bestimmung der Leistung gegen Luft konnte direkt auf die inneren Verluste des Motors und der Rührwelle geschlossen werden. Die Differenz sollte per Definition in das Fluid dissipiert werden. **Tabelle 4.3** zeigt die Ergebnisse.



Abbildung 4.12: EnergyCheck 3000 Messgerät

Tabelle 4.3: Ergebnisse der elektrischen Messung in Filtrat

Drehzahl in 1/min	Rührleistung in W
1000	0,15
2000	4,35
3000	6,9
4000	20,1
5000	38,85
6000	65,05

*Mechanische Messung*

Die Messung des Drehmoments erfolgte am Motor, über eine drehbare Lagerung des Antriebs selbst. Das entstehende Moment wurde hier durch einen Faden aufgenommen, der in einem bestimmten Radius angebracht war. Die an ihm gemessene Kraft ließ auf das eingebrachte Moment schließen. Über einen Vorversuch ist die Lagerreibung festgestellt und mit einbezogen worden. **Abbildung 4.13** veranschaulicht die Ergebnisse.

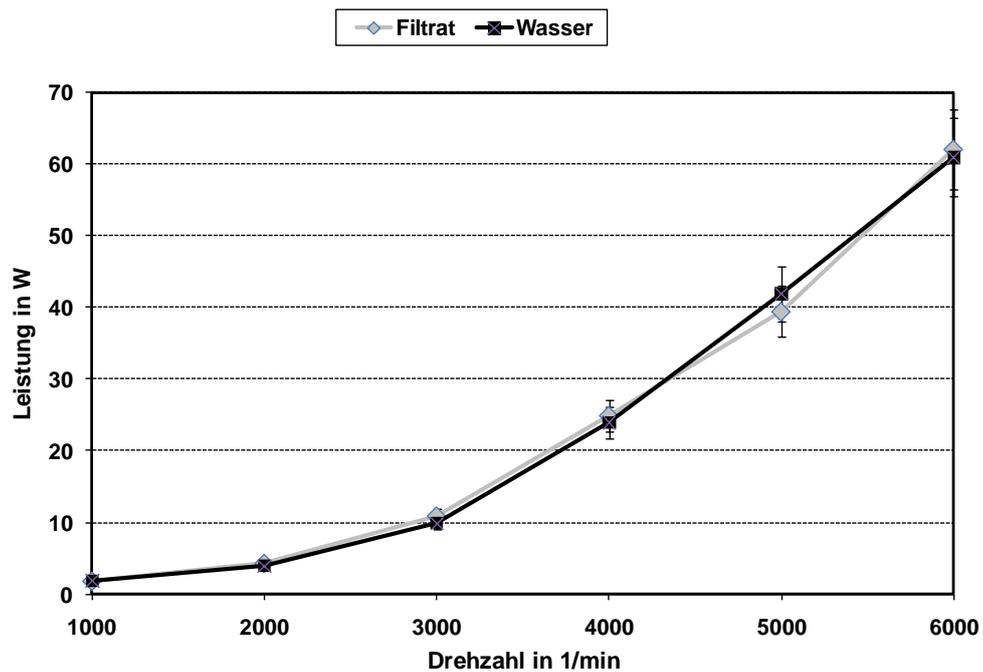


Abbildung 4.13: Ergebnisse der mechanischen Messung in Filtrat und Wasser

### Thermische Messung

Für die thermische Messung sollte die Temperaturerhöhung aufgrund der durch den Rührer eingebrachten Energie in einer bestimmten Zeit gemessen werden. Anhand der Rührdauer, Wärmekapazität, Masse und Temperaturerhöhung der Flüssigkeit konnte mit Hilfe des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik auf die eingebrachte Leistung geschlossen werden.

Die Berechnung erfolgte über die Zunahme der inneren Energie pro Zeit multipliziert mit der Masse, sowie der Berücksichtigung des Verlustwärmestroms. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4.14** dargestellt.

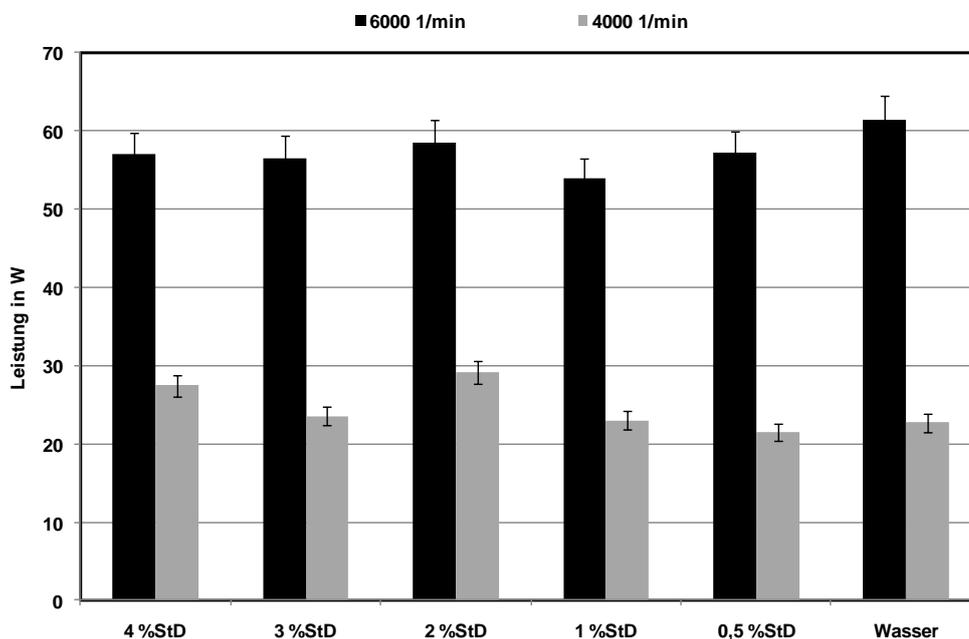


Abbildung 4.14: Ergebnisse der Thermischen Messung bei verschiedenen Stoffdichten und Wasser

Die Ergebnisse in Abbildung 4.13 für die Mechanische Messung zeigen, dass die Rührleistung unabhängig von der Stoffdichte ist. Dies wird von den thermischen Messungen unterstützt, wie es in Abbildung 4.14 dargestellt ist. Es konnte festgestellt werden, dass durch die mechanische, elektrische und thermische Messung Werte der Rührleistung ermittelt werden können, welche in derselben Größenordnung liegen.

Abschließend ist festzuhalten, dass die Rührleistung, also die in die Suspension eingebrachte Leistung, von der Drehzahl, aber im untersuchten Bereich nicht von der Stoffdichte abhängig ist. Die Werte wurden durch die verschiedenen angewandten Messmethoden im Rahmen der jeweiligen Fehlertoleranzen bestätigt.

#### 4.9 Entwicklung der Pilotanlage

Bei der Skalierung einer Laboranlage (LA) in eine Pilotanlage (PA) muss die geometrische Ähnlichkeit eingehalten werden. Das bedeutet, alle Längenmaßstäbe stehen im gleichen, konstanten Verhältnis. Es folgt:

$$\frac{D_{PA}}{D_{LA}} = \frac{H_{PA}}{H_{LA}} = \frac{d_{PA}}{d_{LA}} = \frac{r_{PA}}{r_{LA}} = \mu \quad (4-6)$$

( $D$  = Behälterdurchmesser,  $H$  = Behälterhöhe,  $d$  = Rührscheibendurchmesser,  $r$  = Rührscheibenradius)

Da die Geometrischen Daten für die Laboranlage bekannt sind sollte eine Skalierung möglich sein, sobald ein so genannter Scale-Faktor  $\mu$  gefunden worden ist.

Die Pilotanlage wurde aus der Laboranlage durch ein Scale-Up mittels der Dimensionsanalyse entwickelt. Hierzu wurden zunächst alle für ein Rührproblem wesentlichen Kennzahlen und geometrischen Zusammenhänge der Laboranlage ermittelt, welche in **Tabelle 4.4** aufgeführt sind:

Tabelle 4.4: Daten der Laboranlage

Laboranlage:				
Volumen V	0,00153398	m <sup>3</sup>	1,53	1
Dichte (55 °C)	985,00	kg/m <sup>3</sup>		
Verweilzeit	5,75	s		
D oder H	0,125	m		
d	0,065	m		
d/D	0,52			
Drehzahl	66,67	1/s	4000	1/min
Durchfluss	16,00	l/min		
Reynolds-Zahl	508134,92			
P/V	6,83	W/m <sup>3</sup>		
Leistung P	22,70	Watt		
Newton-Zahl	1,17			
Froude-Zahl	29006,68			

Zum Scale-Up wurde nun das Volumen des Schaumerzeugers und Verweilzeit betrachtet:

$$V = \frac{\text{Durchfluss}}{60} \cdot t_m \quad (4-7)$$

Es wurde zunächst die Verweilzeit  $t_m$  der Laboranlage mit 5,75 s für 16 l/min berechnet.

Aus dem Durchfluss von 250 l/min für die Pilotanlage (lt. Beschluss der Projektsitzung) konnte folgendes Volumen abgeschätzt werden:

$$V = \frac{250 \text{ l/min}}{60 \text{ s/min}} \cdot 5,75 \text{ s} = 23,96 \text{ l} = 0,024 \text{ m}^3 \quad (4-9)$$

Dieses Volumen entspricht einem idealen Zylinder mit dem Zusammenhang

$$D = H \quad (4-9)$$

Unter dieser Annahme konnte  $D$  für die Pilotanlage abgeschätzt werden:

$$D_{PA} = 2 \sqrt[3]{\frac{V}{\pi \cdot 2}} = 0,31 \text{ m} \quad (4-10)$$

Über  $D$  kann bestimmt werden

$$\mu = \frac{D_{PA}}{D_{MA}} = \frac{d_{PA}}{d_{MA}} = 2,5 \quad (4-11)$$

Aus dem Scale-Faktor konnten die Abmessungen der Pilotanlage ermittelt werden.

$$\frac{\text{Abmessung Pilotanlage}}{\text{Abmessung Laboranlage}} = \mu = 2,5 \quad (4-12)$$

Für die restlichen geometrischen Abmessungen wurden lineare Ansätze dieser Form verfolgt und berechnet. Die Ergebnisse stellt **Tabelle 4.5** dar.

Tabelle 4.5: Geometrie der Anlagen

Abmessung	Daten Laboranlage [mm]	Daten Pilotanlage be- rechnet [mm]	Daten Pilotanlage gerundet [mm]
Gesamthöhe	210	525	
Abstand Rührer zu Be- hälterboden	100	250	
Abstand Zulauf zu Be- hälterboden	30	75	
Abstand Ablauf zu Be- hälterboden	90	225	
Höhe Bewehrungsflä- che über Boden	120	300	
Abstand Bewehrungs- stäbe	75	187,5	188
Dicke Bewehrungsstä- be	15	37,5	38
Dicke Rührscheibe	8	20	

Für die Rührleistung musste ein neues Modell entwickelt werden, da der Fall einer konstanten Rührerdrehzahl trotz vergrößertem Rührerdurchmesser in der Literatur nicht beschrieben ist. So konnte auf Basis einer Dimensionsanalyse unter Beibehaltung der Rührerdrehzahl der folgende mathematische Zusammenhang gefunden werden:

$$P_{PA} = P_{LA} \cdot \mu^4 \quad (4-13)$$

Weiterhin konnten alle notwendigen Daten der Pilotanlage ermittelt werden, welche in **Tabelle 4.6** aufgeführt sind:

Tabelle 4.6: Daten der Pilotanlage

Pilotanlage:				
Volumen V	0,02396845	m <sup>3</sup>	23,97	1
Dichte (55 °C)	985,00	kg/m <sup>3</sup>		
Verweilzeit	5,75	s		
D oder H	0,31	m		
d	0,16	m		
d/D	0,52			
Drehzahl	66,67	1/s	4000	1/min
Durchfluss	250,00	l/min		
Reynolds-Zahl	3175842,90			
P/V	17,08	W/m <sup>3</sup>		
Leistung P	886,72	Watt		
Newton-Zahl	1,17			
Froude-Zahl	72516,70			

#### 4.10 Aufbau der Pilotanlage

Auch die Pilotanlage ist in einen Schaumerzeuger (CGA-Generator) und eine Flotationsanlage unterteilt und entsprechend der unter Tabelle 4.6 dargestellten Abmessungen gefertigt. Diese entspricht somit einem exakten Abbild der Laboranlage. Die Flotationsanlage hat seitlich einen Auslass mit einer Niveauregelung, um einen korrekten Filtratfüllstand innerhalb des CGA-Generators zu gewährleisten und belüftetes Filtrat auszulassen. Die Anlage wurde in das am PMV befindliche Technikum zur Stoffaufbereitung installiert, Zu- und Abführung des Filtrates kann dort über das installierte Pumpen und Regelungssystem ermöglicht werden.

Desweiteren befindet sich vor dem CGA-Generator eine kontinuierliche Chemikalien-dosierstelle, welche durch handelsübliche Dosierpumpen gespeist wird. Die notwendigen Chemikalienmengen können in Behältnissen bereitgestellt und direkt verwendet werden.

Der Motor wird über einen handelsüblichen Frequenzumrichter gespeist und der Drehzahlbereich kann zwischen 4 000 – 5 000 min<sup>-1</sup> variiert werden. **Abbildung 4.15** zeigt das Anlagenschema.

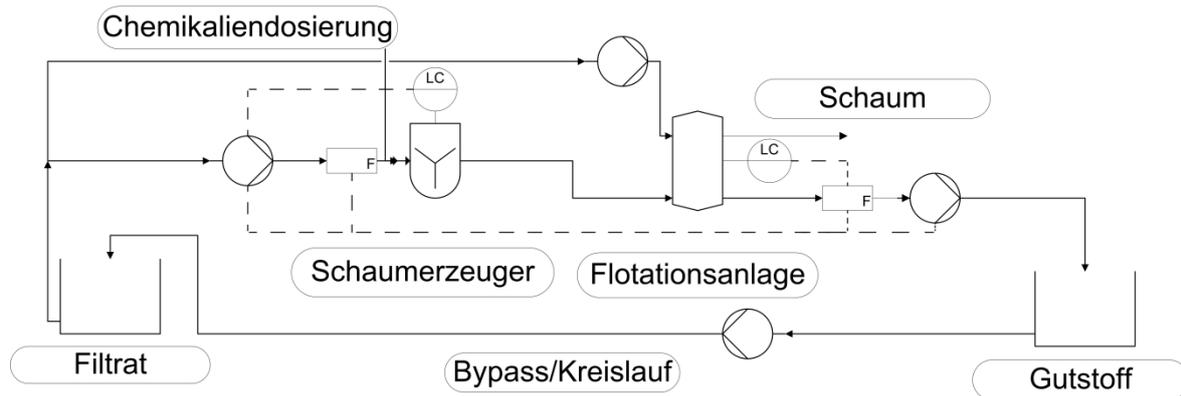


Abbildung 4.15: Installationsplan der Anlage im Technikum

Die zur Versuchsdurchführung notwendigen Aggregate zur Aufbereitung von Altpapier, wie z. B. Pulper, Sortierer, Bütten und Pumpen sind im Technikum des PMV verfügbar und können in Kombination Verwendung finden.

#### 4.11 Versuche mit der Pilotanlage

Die Pilotanlage wurde zur Reinigung von Prozesswässern in einer Versuchsreihe überprüft.

Hierzu wurde Altpapier (30 kg otro) im Technikumsmaßstab in der Mischung 50 % OMP, 30 % Offset-ONP und 20 % Flexo-ONP unter Verwendung einer Chemikalienrezeptur nach INGEDE Methode 11 [15] zerkleinert und anschließend in einem Drucksortierer unter Verwendung eines 150 µm Lochsiebkörbes (als Simulation einer Wäsche) in eine Faser- und Feinststofffraktion aufgeteilt.

Die Feinststofffraktion wurde auf 0,03 % Feststoffgehalt mit 60 °C heißem Wasser verdünnt und für die CGA-Flotation vorbereitet. Für die Chemikaliendosierung wurde als Tensid Nopcoflot EGA 1100, als Flockungsmittel Ciba Organopol 6415 und technische Natronlauge (50 %) zur Verfügung gestellt. Die Tensidkonzentration betrug 0,1 % bez. auf den Feststoffgehalt des Filtrates, das Verhältnis Tensid zu Flockungsmittel wurde 1:4 eingestellt.

Zunächst wurde mittels der Regelung des Technikums der Durchfluss der Anlage auf 250 l/min und mittels Dosierung von Natronlauge (NaOH) der pH auf 11,3 eingestellt. Nach Start des Rührers bei 4000 min<sup>-1</sup> wurden Proben zu verschiedenen Zeiten genommen. Einerseits wurde bei diesen Proben der Schaum noch nachträglich von Hand entfernt (vollständige Schaumentfernung), bei anderen wurde die direkt als Akzept am GGA-Generator gewon-

nene Probe (unvollständige Schaumentfernung) analysiert. **Abbildung 4.16** zeigt die optischen Eigenschaften der zur Analyse verwendeten Membranfilter.

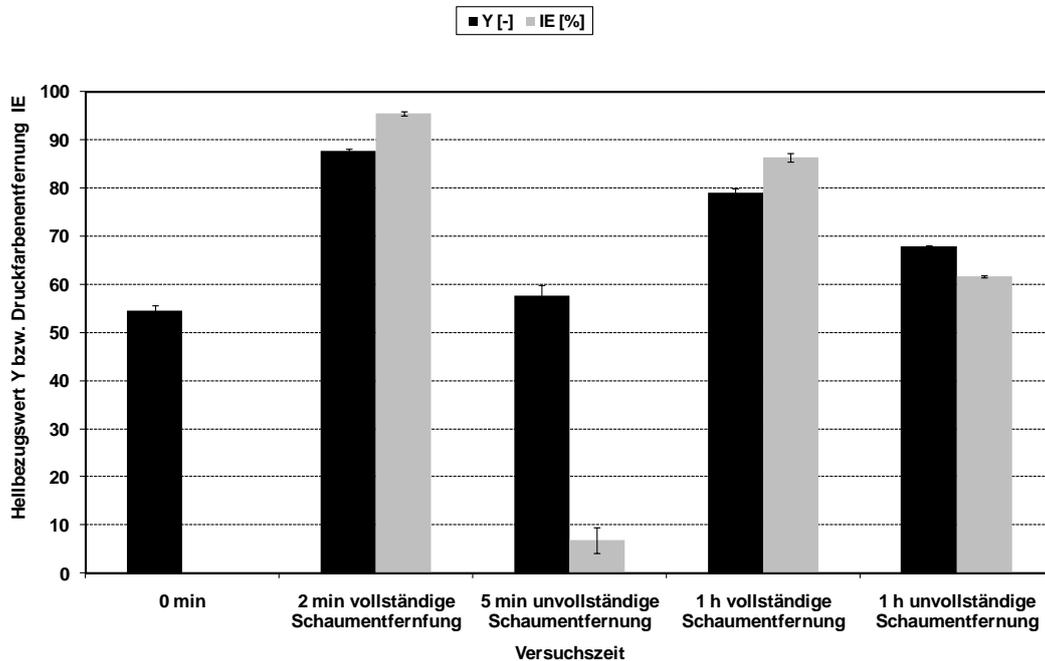


Abbildung 4.16: Ergebnisse eines Versuches der Pilotanlage

Es wird deutlich, dass die Mikroblasenflotation auch in der Pilotanlage erfolgreich angewendet werden kann, wenn eine genügende Schaumabtrennung gewährleistet ist. Über die Versuchsdauer ist eine Steigerung der optischen Eigenschaften des Membranfilters durch Abtrennung eines Schaumes aus dem Filtrat erkennbar, wobei schon ein einzelner Durchlauf des Filtrates durch den CGA Generator ausreicht, um erfolgreich zu reinigen, vorausgesetzt es erfolgt unmittelbar eine komplette Entfernung des entstehenden Schaumes.

Die Verwendung einer Flotationsanlage nach dem Design des Schaumskimmers der Laboranlage erscheint sinnvoll. Da der Prozess der Schaumabtrennung jedoch in allen industriellen Flotationsanlagen durchgeführt wird und im Kapitel 4.4 für die Laboranlage erfolgreich etabliert werden konnte, wurde dieser Stelle auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Es wird davon ausgegangen, dass die gewonnenen Erfahrungen auch auf den Pilotmaßstab übertragbar sind.

Das Scale-Up eines Schaumskimmers kann ebenfalls über einen Vergleich von Volumen und Verweilzeiten (möglichst 30 s) durchgeführt werden. Werden die Abmessungen eines

industriellen Schaumskimmers aufgrund der Verweilzeit zu groß, so kann eine Parallelschaltung mehrerer kleinerer Aggregate mit verändertem Durchsatz erfolgen.

Versuche innerhalb von bestehenden Industrieanlagen sind aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt worden, da die Installation der Versuchsanlage innerhalb des Technikums des PMV sich als sehr komplex erwiesen hat. Gerade die Anpassung des bestehenden Regelungskonzeptes, die Veränderung der Rohrleitungsführung und Anschluss der neuen Aggregate erwies sich zunächst als umfangreich und benötigte mehr Zeit als ursprünglich vorgesehen. Ausgehend von diesen Erkenntnissen benötigt die Installation der Versuchsanlage innerhalb einer Industrieanlage eine komplexe Anpassung des industriellen Prozesses. Dort fehlt die für die Versuchszwecke notwendige, flexibel anzupassende Regelung wie im PMV-Technikum, um die Versuchsanlage sicher betreiben zu können. Weiterhin vermeiden deutsche Papierfabriken grundsätzlich den Einsatz von flexobedruckten Zeitungen als Rohstoff. Dementsprechend kann gerade die Reinigung von mit Flexodruckfarben belasteten Prozesswässern in Deutschland nicht getestet werden. Die am PMV durchgeführten Versuche mit flexohaltigen Rohstoffmischungen sind unter industrie-nahen Bedingungen (Zugabe von Deinking-Chemikalien, Einstellung der Temperatur) durchgeführt worden. Da das am PMV installierte Technikum über industrieübliche Aggregate und Installationen (inklusive der Regelungseinrichtungen) verfügt, kann davon ausgegangen werden, dass das Verfahren in industriellen Anlagen eingesetzt werden kann. Dadurch, dass auch Industriefiltrat (Tissuefiltrat) erprobt worden ist, kann davon ausgegangen werden, dass industriell erzeugte Filtrate gereinigt werden können.

#### 4.12 Leistungsmessung an der Pilotanlage

Zur Überprüfung der Modellierung wurde die Leistungsaufnahme der Pilotanlage gemessen. Im Kapitel 4.9 ist dargestellt worden, dass die Leistungsaufnahme durch das Scale-Up berechnet werden kann. Wenn die gemessenen Werte zu den ermittelten, theoretischen Werten passen, so wird das vorliegende Modell die Anlage in allen wesentlichen Punkten abbilden.

Die Leistungsmessung der Pilotanlage sollte über eine elektrische Messung realisiert werden, wie es in Kapitel 4.8 für die Laboranlage erprobt worden ist. Aufgrund der Versorgung des Rührwerkes mit Dreiphasenwechselstrom musste ein anderes Messgerät erprobt werden, da die Messwerte des für den Rührwerkantrieb notwendigen Frequenzumrichters sich als zu ungenau erwiesen haben. So wurde die Messung über ein handelsübliches Leistungsmessgerät der Fa. Christ Elektronik (CLT313) realisiert. Das Gerät ermöglicht die Messung an einem 3phasigen Stromnetz durch einen Halleffekt-Stromwandler und kann direkt Durchschnittswerte ausgeben [19].

Zur elektrischen Messung wurde die Rührleistung zunächst gegen Luft, dann gegen Wasser gemessen. Durch Bestimmung der Leistung gegen Luft konnte direkt auf die inneren Verluste des Motors und der Rührwelle geschlossen werden. Die Differenz zwischen der Leistungsaufnahme in Wasser und Luft sollte per Definition in das Fluid dissipiert werden. Auch hier wurden die Ergebnisse im diskontinuierlichen Betrieb ermittelt. Diese Werte werden mit den unter (4-13) entwickelten theoretischen Werten verglichen.

Die Messungen an der Pilotanlage wurden bei verschiedenen Drehzahlen durchgeführt, um das in Kapitel 4.8 entwickelte Modell zu überprüfen. Für die Untersuchung konnten Messwerte bei 4 000 und 5 000  $\text{min}^{-1}$  gewonnen werden, wie sie in **Tabelle 4.24** dargestellt sind.

Tabelle 4.24: Leistungsaufnahme der Pilotanlage

Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Laboranlage			Pilotanlage theoretisch			Pilot- anlage real	Abweichung		
	P <sub>min</sub> [W]	P <sub>max</sub> [W]	P $\emptyset$ [W]	P <sub>min</sub> [W]	P <sub>max</sub> [W]	P $\emptyset$ [W]	P $\emptyset$ [W]	Max [W]	Min [W]	$\emptyset$ [W]
4000	18,81	21,39	20,10	735	836	785	1135	35,24	26,34	30,84
5000	37,16	40,54	38,85	1452	1584	1518	2032	28,54	22,05	25,30

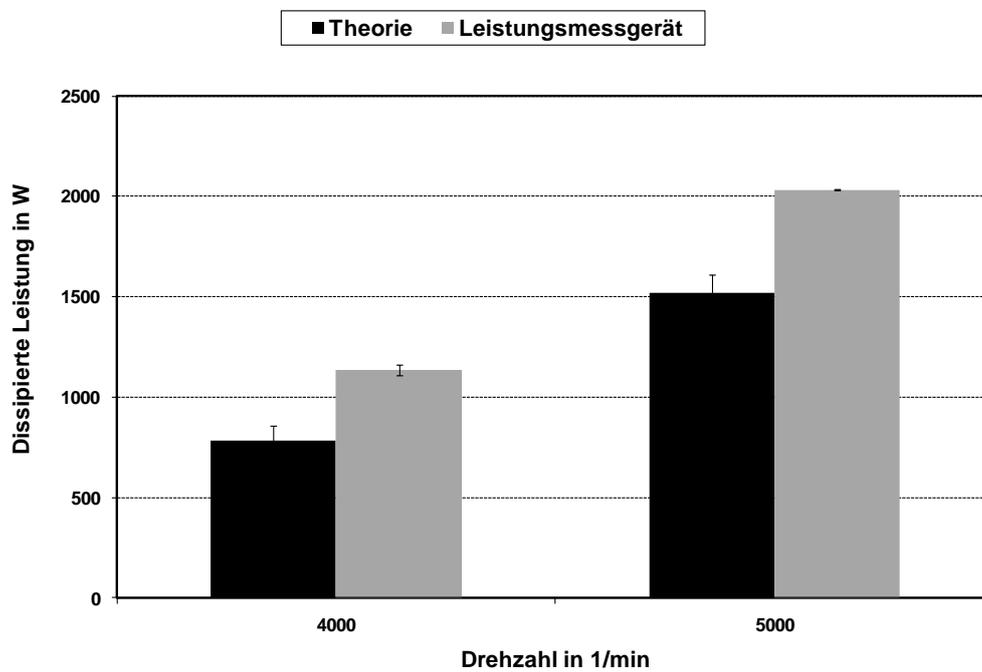


Abbildung 4.17: Leistungsaufnahme der Pilotanlage (theoretisch und realer Verbrauch lt. Leistungsmessgerät)

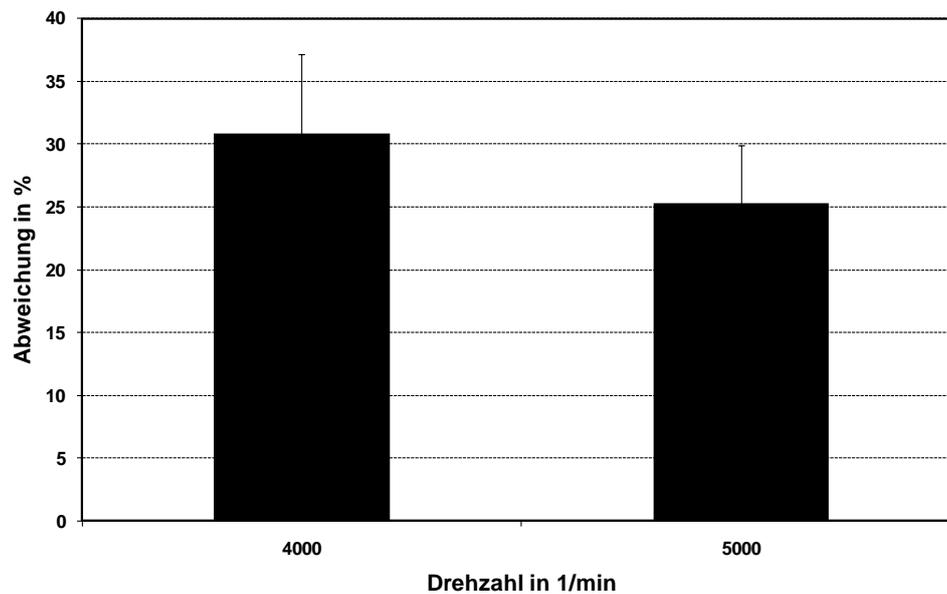


Abbildung 4.18: Abweichung zwischen den theoretischen und realen Werten

Aus den **Abbildungen 4.17** und **4.18** wird ersichtlich, dass die Modellierung der Pilotanlage theoretische Werte liefert, welche unter dem tatsächlichen Verbrauch liegen. Diese Abweichung liegt im Mittel zwischen 25 und 30 %. Außer Messungenauigkeiten (sowohl an der Modell- als auch an der Pilotanlage) ist dieser Effekt auf die unterschiedlichen Wirkungsgrade der Motoren zurückzuführen.

Die absolute Leistungsaufnahme des Rührwerkes bei Betrieb in Wasser stellte sich wie in **Abbildung 4.19** dargestellt ein und betrug für den Betrieb bei  $4\,000\text{ min}^{-1}$  ca.  $1\,370\text{ W}$ , bei  $5\,000\text{ min}^{-1}$  ca.  $2\,350\text{ W}$ .

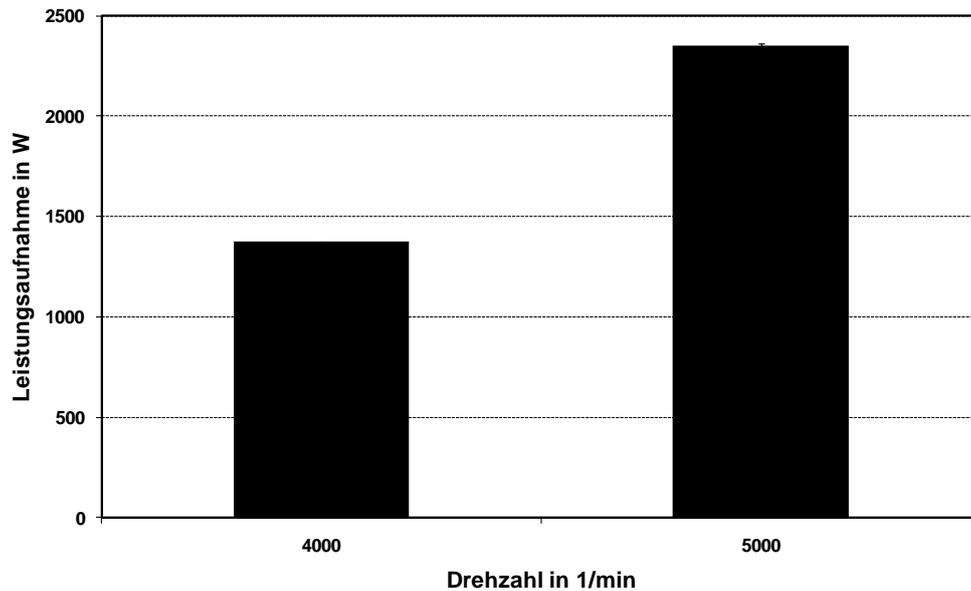


Abbildung 4.19: Absolute Leistungsaufnahme des Rührwerkes bei Betrieb in Wasser

Die Pilotanlage kann über ein Modell abgebildet und die Leistung berechnet werden. Hierbei muss ein Sicherheits-Zuschlag von ca. 30 % auf die theoretisch berechneten Werte angenommen werden, bis mehr Daten für eine bessere Auslegung zur Verfügung stehen.

Das Modell kann zur Installation der Technologie in der Industrie Verwendung finden.

Für die durchgeführten Recherchen und Forschungsarbeiten wurden 2 Wissenschaftliche Mitarbeiter gemäß Finanzierungsplan eingesetzt.

Die geleistete Arbeit entspricht im vollem Umfang dem bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

## **5 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen**

Im Rahmen dieses Projektes wurden Erkenntnisse zur Abtrennung von Wasser basierenden Druckfarben und feinpartikulär bis kolloidal gelösten Störstoffen aus Papierfaserstoffsuspensionen erarbeitet. Damit ist dieses Projekt in einem Bereich angesiedelt, der heute weitere Fortschritte und Entwicklungen beim Einsatz von Altpapier zur Herstellung hochwertiger Papiere limitiert. Die gewonnenen Erkenntnisse können somit vom ganzen Wertschöpfungsnetz im Papier-, Verlags- und Druckgewerbe, sowie der Chemischen Industrie genutzt werden. Ebenso können die Forschungsergebnisse auch im Bereich der Energie- und Wasserversorgung Anwendung finden. Unter den kleinen und mittleren Unternehmen in Deutschland können von diesem Projekt profitieren, für die sich mit der im Projekt erarbeiteten neuen Lösung neue Vermarktungschancen ergeben. Weiterhin bietet das Projekt wirtschaftliches Potential insbesondere im Bereich Maschinenbau für kleinere Apparatebau-Unternehmen, welche maßgeschneiderte apparatetechnische Lösungen für den zu entwickelnden Prozess liefern können. Auch Hersteller von Flotationshilfsmitteln, die für diese Technologie Chemikalien anbieten, können von dem Projekt profitieren. Auch hier gilt, dass die untersuchten Prozesse vorzugsweise von kleinen und mittleren Unternehmen angeboten werden können, die flexibel auf spezifische Anforderungen der Kunden reagieren und maßgeschneiderte Lösungen anbieten können.

### **5.1 Voraussichtliche technische Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse**

Ein Nutzen der Technologie ist deren Verwendung zur Aufbereitung von Kreislaufwässern der Papierindustrie. Aus diesen können feinste Partikel und Rückstände von Wasser basierenden Druckfarben, wie z. B. Flexodruckfarben oder Ink-Jet Farben aus dem Prozesswasser von Altpapieraufbereitungsanlagen entfernt werden.

Zur Veranschaulichung sollte nun der Einfluss des mit der MBF gereinigten Prozesswasser auf einen Faserstoff untersucht werden. So wurde ungemahlener gebleichter Buchensulfitzellstoff in Anlehnung an DIN EN ISO 5263-1 [20] 20 min im Standarddesintegrator mit 2 l Filtrat der verschiedenen Qualität zerfasert. Es wurde ein Flexofiltrat erstellt, wie es bereits im Kapitel 4.1 beschrieben worden ist und auf 0,025 % SD verdünnt.

Anschließend wurden Nutschenblätter gebildet und optisch in Anlehnung an INGEDE Methode 1 und 2 [16,5] ausgewertet. Herkömmliches Leitungswasser wurde als Referenzprobe

verwendet. Zur Auswertung wurde der Reflexionsfaktor  $R_{457}$  bei 457 nm, sowie die Entfernung von Druckfarbenpartikeln auf Basis der Ink Elimination (IE) nach Formel 4-1 ermittelt.

Das verwendete flotierte Filtrat wurde mit der Standard-Rezeptur für Zeitungsfiltrate der Mikroblasenflotation (Verwendung eines nichtionischen Tensides und hoch-molekularen Flockungsmittel bei einem pH > 11,5) in einer Batch-Laborflotation erzeugt.

Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.1** und **Tabelle 5.1** dargestellt.

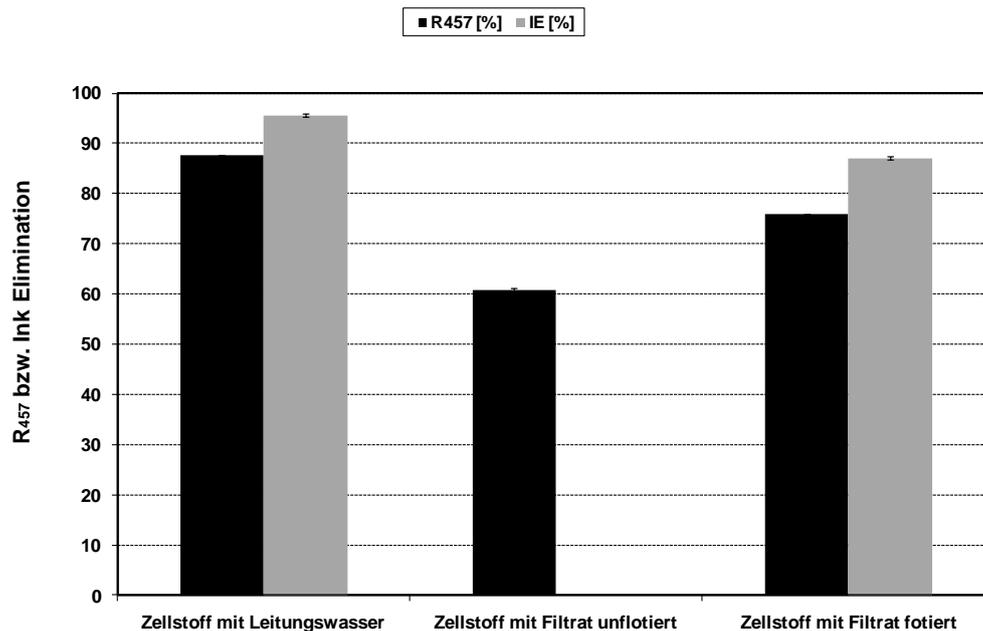


Abbildung 5.1: Optische Kennwerte von Buchensulfit-Nutschenblättern nach der Desintegration mit Filtrat unterschiedlicher Qualität

Es wird deutlich, dass ein Flexofiltrat die Qualität des Zellstoffes erheblich mindern kann. Der Reflexionsfaktor des mit unflotierten Filtrat zersetzten Zellstoffes liegt nur knapp bei 60 %, wobei der eigentliche Referenzwert des nur mit Leitungswasser zersetzten Zellstoffes bei ca. 87 % liegt.

Natürlich kann das flotierte Filtrat nicht die Qualität des Leitungswassers erreichen, allerdings mindert es die Qualität des Zellstoffes nicht im selben Maße wie das Ursprungsfiltrat. Der mit flotiertem Filtrat zersetzte Zellstoff erreicht noch immer einen Hellbezugswert von knapp über 75 %. Zur Bewertung der Druckfarbentfernung erreicht der mit Leitungswasser zersetzte Zellstoff einen Referenzwert für die IE von 95 %, wobei die Flotation eine IE von etwa 87 % erzielt. Somit kann die Mikroblasenflotation die Filtratqualität

und entsprechend die Endproduktqualität des mit gereinigten Filtrat erzeugten Produktes positiv verbessern.

Tabelle 5.1: Optische Kennwerte von Buchensulfit-Nutschenblättern nach der Desintegration mit Filtrat unterschiedlicher Qualität

	R <sub>457</sub> [%]	Y [-]	L [-]	a [-]	b [-]	R <sub>950</sub> [%]	ERIC [ppm]	IE [%]	K/S bei R <sub>457</sub> [-]
Zellstoff mit Leitungswasser	87,60	92,74	97,12	-0,81	3,90	93,11	10,72	95,58	42,80
Zellstoff mit Filtrat unflotiert	60,67	63,13	83,51	-0,38	2,37	71,31	242,42	0,00	29,34
Zellstoff mit Filtrat fotiert	75,84	82,76	92,91	0,96	5,44	88,50	31,40	87,05	36,92

## 5.2 Voraussichtliche wirtschaftliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Die Untersuchungen in Kapitel 4.4 und 4.11 zeigen deutlich, dass die Mikroblasenflotation möglich ist. Zum Energieverbrauch der Mikroblasenflotation im Vergleich zur Dissolved Air Flotation (DAF) ergibt sich die nachfolgende Betrachtung. Es wird eine in der Industrie bei der Herstellung von Zeitungsdruckpapier betriebene DAF zur Prozesswasserreinigung abgeschätzt, um möglichst realitätsnahe Werte zu erhalten.

### Eine typische Industrie-DAF zur Prozesswasserreinigung:

Zulaufstoffdichte:	0,4 g/l
Gesamtdurchfluss:	2 000 l/min
Feststoffabtrennung pro Durchlauf:	90 %
Leistungsaufnahme der Druckwasserpumpe:	15,3 kW

Abgetrennte Gesamt-Feststoffmenge pro h:

$$0,4 \frac{g}{l} \cdot 2000 \frac{l}{min} \cdot 0,90 \cdot 60 \frac{min}{h} = 43,2 \frac{kg}{h}$$

Energieverbrauch der Druckwasserpumpe pro h:

$$15,3 \text{ kW} = 15\,300 \text{ J/s}$$

$$15\,300 \text{ J/s} \cdot 3\,600 \text{ s/h} = 55,08 \text{ MJ/h}$$

Energieverbrauch der DAF pro kg abgetrennter Feststoff:

$$\frac{55,08 \frac{\text{MJ}}{\text{h}}}{43,2 \frac{\text{kg}}{\text{h}}} = 1,28 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$$

Hauptanlage der Mikroblasenflotation (typischer Betriebszustand):

Zulaufstoffdichte:	0,25 g/l
Gesamtdurchfluss:	250 l/min
Feststoffabtrennung pro Durchlauf:	95 %
Leistungsaufnahme des Rührwerkes:	1,37 kW

Abgetrennte Gesamt-Feststoffmenge pro h:

$$0,25 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 250 \frac{\text{l}}{\text{min}} \cdot 0,95 \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} = 3,65 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Energieverbrauch des Rührwerkes pro h:

$$1,37 \text{ kW} = 1370 \text{ J/s}$$

$$1370 \text{ J/s} \cdot 3600 \text{ s/h} = 4,932 \text{ MJ/h}$$

Energieverbrauch der MBF pro kg abgetrennter Feststoff:

$$\frac{4,932 \frac{\text{MJ}}{\text{h}}}{3,56 \frac{\text{kg}}{\text{h}}} = 1,39 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$$

Hauptanlage der Mikroblasenflotation (möglicher Betriebszustand):

Zulaufstoffdichte:	0,4 g/l
Gesamtdurchfluss:	250 l/min
Feststoffabtrennung pro Durchlauf:	90 %
Leistungsaufnahme des Rührwerkes:	1,37 kW

Abgetrennte Gesamt-Feststoffmenge pro h:

$$0,4 \frac{g}{l} \cdot 250 \frac{l}{min} \cdot 0,90 \cdot 60 \frac{min}{h} = 5,4 \frac{kg}{h}$$

Energieverbrauch des Rührwerkes pro h:

$$1,37 \text{ kW} = 1370 \text{ J/s}$$

$$1370 \text{ J/s} \cdot 3600 \text{ s/h} = 4,932 \text{ MJ/h}$$

Energieverbrauch der MBF pro kg abgetrennter Feststoff:

$$\frac{4,932 \frac{MJ}{h}}{5,4 \frac{kg}{h}} = 0,91 \frac{MJ}{kg}$$

Es ist ersichtlich, dass der Energieverbrauch der Mikroblasenflotation in derselben Größenordnung liegt wie bei der DAF. Bei Erhöhung der Zulauf-Stoffdichte während der Mikroblasenflotation kann der Energieverbrauch sogar niedriger ausfallen.

Da DAF-Anlagen heutzutage wirtschaftlich betrieben werden können erscheint ein wirtschaftlicher Betrieb der Mikroblasenflotation ebenfalls möglich.

Um die hier aufgeführten Energiebilanzen einzuhalten, benötigen beide Verfahren die Anwendung chemischer Additive (Flockungsmittel) zur effektiven Prozesswasserreinigung. Ggf. ist auch der Einsatz eines Tensides zur Stabilisierung erforderlich. Die Dosierung solcher Mittel hängt jedoch stark vom jeweils zu reinigenden Prozesswasser ab.

Grundsätzlich kann somit festgehalten werden, dass mit der Mikroblasenflotation Filtrate der Papierindustrie wirtschaftlich gereinigt werden können.

### **5.3 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU**

Der mögliche Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von kmU liegt darin, dass eine neue verfahrenstechnische Lösung zur Verfügung steht, welche von kleinen und mittleren Unternehmen aus dem Bereich Beratung und Consulting für die Prozesswasser-Aufbereitung von Papierfabriken, Apparatebau und Herstellung von Hilfs-Chemikalien für neuartige Produkte und Geschäftsmodelle genutzt werden kann. Dadurch können vorhanden Rohstoffe besser genutzt werden. Unternehmen der chemischen Industrie können neue Flotations-Hilfsmittel entwickeln, um den entwickelten Prozess noch weiter zu fördern. Ebenso können auch Unternehmen aus den Bereichen Verfahrenstechnik, Umwelttechnik oder Mikrobiologie/Hygiene einen alternativen Einsatz der Mikroblasenflotation zur Aufbereitung von Ab- oder Prozesswässern prüfen.

Durch die vier im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen kmU ist ein direkter Transfer der gewonnenen Ergebnisse möglich.

## 6 Veröffentlichungen und Vorträge

### 6.1 Veröffentlichungen

Die Ergebnisse dieses Projektes wurden in folgenden Veröffentlichungen dargestellt:

- 1 Voß, D., Schabel, S.: Use of Colloidal Gas Aphrons for Separation of Water Based Printing Inks and Impurities from Paper Stock Suspensions. IPW, (2010), 6, S. 15-19
- 2 Voß, D., Schabel, S.: Neuer Ansatz zur energieeffizienten Abtrennung feiner Partikel aus Suspensionen. Chemie Ingenieur Technik 82, vol. 9 (September 2010), S. 1574, doi: 10.1002/cite.201050079.

### 6.2 Vorträge und Konferenzen

Bei folgenden Konferenzen wurde ein Beitrag gehalten

- 12.02.2009 Bösner, J.-P., Voß, D.: Einsatz kolloidaler Schäume zur Abscheidung von Wasser basierenden Druckfarbenpartikeln und Verunreinigungen aus Papierfaserstoffsuspensionen - Mikroblasenflotation. Jahrestreffen der VDI-GVC Fachausschüsse "Mischvorgänge" 2009, Fulda.
- 24.03.2009 Voß, D.: Einsatz kolloidaler Schäume zur Abscheidung von Wasser basierenden Druckfarbenpartikeln und Verunreinigungen aus Papierfaserstoffsuspensionen - Mikroblasenflotation (Zwischenbericht zum AIF-Projekt). AIF-Tag in der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, 2009, Darmstadt.
- 23.06.2009 Voß, D.: Use of Colloidal Gas Aphrons for Separation of Water Based Printing Inks and Impurities from Paper Stock Suspensions. ZELLCHEMING-HV, 23.-25.06.2007, Wiesbaden.
- 13.10.2009 Voß, D.: Use of Colloidal Gas Aphrons for Separation of Water Based Printing Inks and Impurities from Paper Stock Suspensions. International Conference and Exhibition for Filtration and Separation Technology - FILTECH, 13.10. - 15.10.2009, Wiesbaden.
- 09.02.2010 Voß, D.: Use of Colloidal Gas Aphrons for Separation of Water Based Printing Inks and Impurities from Paper Stock Suspensions. PTS Symposium on Applied Interface Chemistry, 09.02. - 10.02.2010, München
- .
- 23.03.2010 Voß, D.: Einsatz kolloidaler Schäume zur Abscheidung von Wasser ba-

- sierenden Druckfarbenpartikeln und Verunreinigungen aus Papierfaserstoffsuspensionen - Mikroblasenflotation (Zwischenbericht zum AIF-Projekt). AIF-Tag in der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, 2010 Darmstadt.
- 27.04.2010 Bösner, J.-P., Voß, D.: Use of Colloidal Gas Aphrons for Separation of Water Based Printing Inks and Impurities from Paper Stock Suspensions. World Congress on Particle Technology - WCPT, 26.04. - 29.04.2010, Nürnberg.
- 23.09.2010 Voß, D.: Neuer Ansatz zur energieeffizienten Abtrennung feiner Partikel aus Suspensionen. ProcessNet-Jahrestagung 2010 und 28. Jahrestagung der Biotechnologen, 21.09. - 23.09.2010, Aachen.
- 20.10.2010 Voß, D.: Use of Colloidal Gas Aphrons for Separation of Water Based Printing Inks and Impurities from Paper Stock Suspensions. TAPPI Peers Conference and 9th Research Forum on Recycling, 18.10. - 20.10.2010, Norfolk (VA) USA.

## 7 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15715 N der Forschungsvereinigung „Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Unser Dank gilt weiterhin den Projektbegleitern aus der Industrie für deren Unterstützung.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## 8 Literatur

- [1] Ackermann, C., Putz, H.-J. und Götsching, L., Deinkability of Waterborne Flexo Inks by Flotation, TAPPI 1993 Research Forum on Recycling, TAPPI PRESS, Atlanta, 1993, pp. 201-206.
- [2] Galland, G., Carre, B.: Deinking of waterbased-ink printed papers. Proceedings 6<sup>th</sup> CTP/PTS Advanced Training Course on Deinking, Vol(16), 2003, Grenoble.
- [3] Hanecker, E.: Impacts of inks and papers on deinkability. Proceedings 6<sup>th</sup> CTP/PTS Advanced Training Course on Deinking, Vol(13), 2003, Grenoble.
- [4] Dimes, P.: Newspaper: advantages of water-based flexo. Cost E1 workshop water-based ink and deinking, Grenoble, 1998.
- [5] N.N.: INGEDE Method 2: Measurement of Optical Characteristics of Pulps and Filtrates from Deinking Processes. Internationale Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik (INGEDE e.V.), <http://www.ingede.com/ingindx/methods/ingede-method-2-2007.pdf> (cited 2010-12-03).
- [6] Putz, H.-J.: Deinkability of ink jet prints. European Coating Conference, Berlin, 2003.
- [7] Schwarz, M.: Design of recycled fiber processes for different paper and board grades. Papermaking Science and Technology, 7, Fapet Oy, Helsinki, 2000.
- [8] Hirsch, G., Putz, H.-J. und Schabel, S., Reasonable use of recovered paper - Removal of low-grade fiber material of recovered fiber suspensions. TAPPI Peers Conference and 9th Research Forum on Recycling, 18.10. - 20.10.2010, Norfolk (VA) USA.
- [9] Chabot, B., Krishnagopalan, G.A.: Flexographic newspaper deinking: treatment of wash filtrate effluent by membrane technology. 4<sup>th</sup> Research Forum on Recycling, Chateau Fontenac, Kanada, 1997, p. 233.
- [10] Stearnes, J. V.: Fine Particle Flotation and the Influence of Dissolved Gas on Interparticle Interactions. PhD thesis, Ian Wark Research Institute, University of South Australia, 2001.
- [11] Reay, D., Ratcliff, G. A.: Removal of Fine Particles from Water by Dispersed Air Flotation: Effects of Bubble Size and Particle Size on Collection Efficiency, Canadian J. Chem. Engineering, **51**, 1973, pp. 178-185.
- [12] Yoon, R. H., Luttrell, G. H.: The Effect of Bubble Size on Fine Particle Flotation, Miner. Process. Extract. Metall. Rev., **5**, 1989, pp. 101-122.
- [13] Dai, Z., Particle-Bubble Heterocoagulation, PhD thesis, Ian Wark Research Institute, University of South Australia, 1998

- [14] Sebba, F.: An improved generator for micron-sized bubbles. *Chemistry and Industry*, 1985, p. 85.
- [15] N.N.: INGEDE Method 11: 2007-January. Assessment of Print Products Recyclability – Deinking Test, <http://www.ingede.com/ingindx/methods/ingede-method11p-2009.pdf> (cited 2010-07-13).
- [16] N.N.: INGEDE Method 1: 2007-January. Test Sheet Preparation of Pulps and Filtrates from Deinking Processes, <http://www.ingede.com/ingindx/methods/ingede-method-1-2007.pdf> (cited 2010-07-21).
- [17] Dorris, G.M. und Nguyen, N.: Flotation of Model Inks. Part II: Flexo Ink Dispersions without Fibres, *Journal of Pulp and Paper Science* (21), 1995, pp. J55-J62.
- [18] N.N.: Energy Check 3000, Bedienungsanleitung, Fa. Voltcraft, Version 11/08, 2008.
- [19] N.N.: CLT313, Bedienungsanleitung, Fa. Christ Elektronik GmbH, Memmingen, Rev02.
- [20] N.N.: DIN EN ISO 5263-1:2004-12. Faserstoffe - Nassaufschlagen im Labor - Teil 1: Aufschlagen von Chemiezellstoff.

## 9 Anhang

### 9.1 Anhang A: Konstruktionen

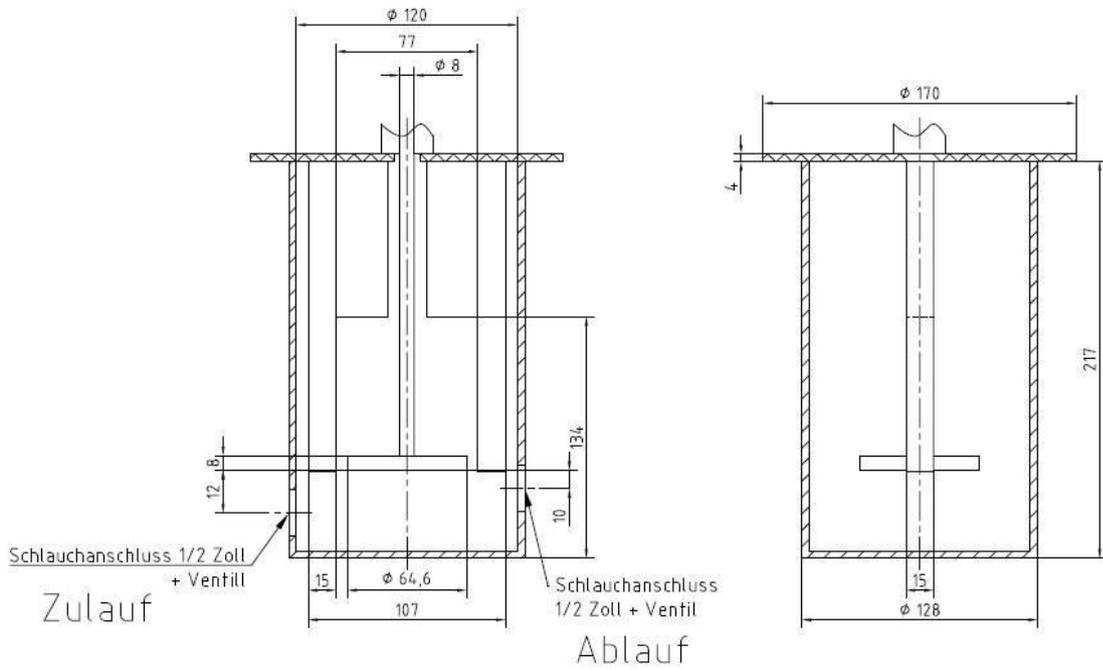


Abbildung 9.1: Konstruktion des CGA-Generators der Laboranlage (Skizze)

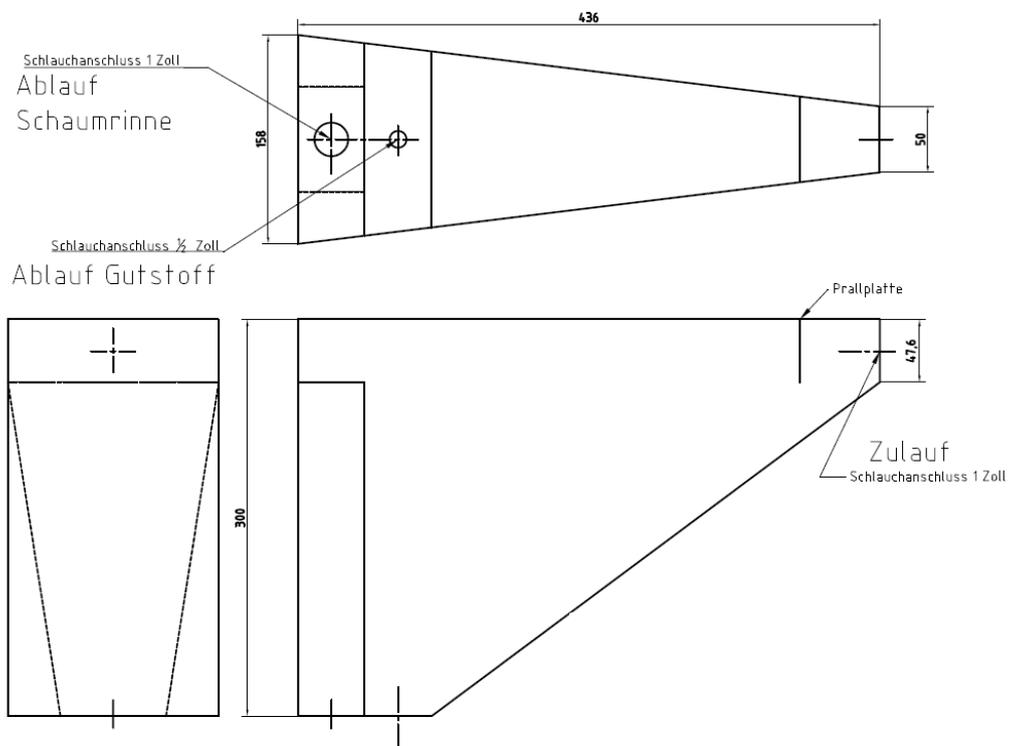


Abbildung 9.2: Konstruktion des Schaumskimmers (Skizze)

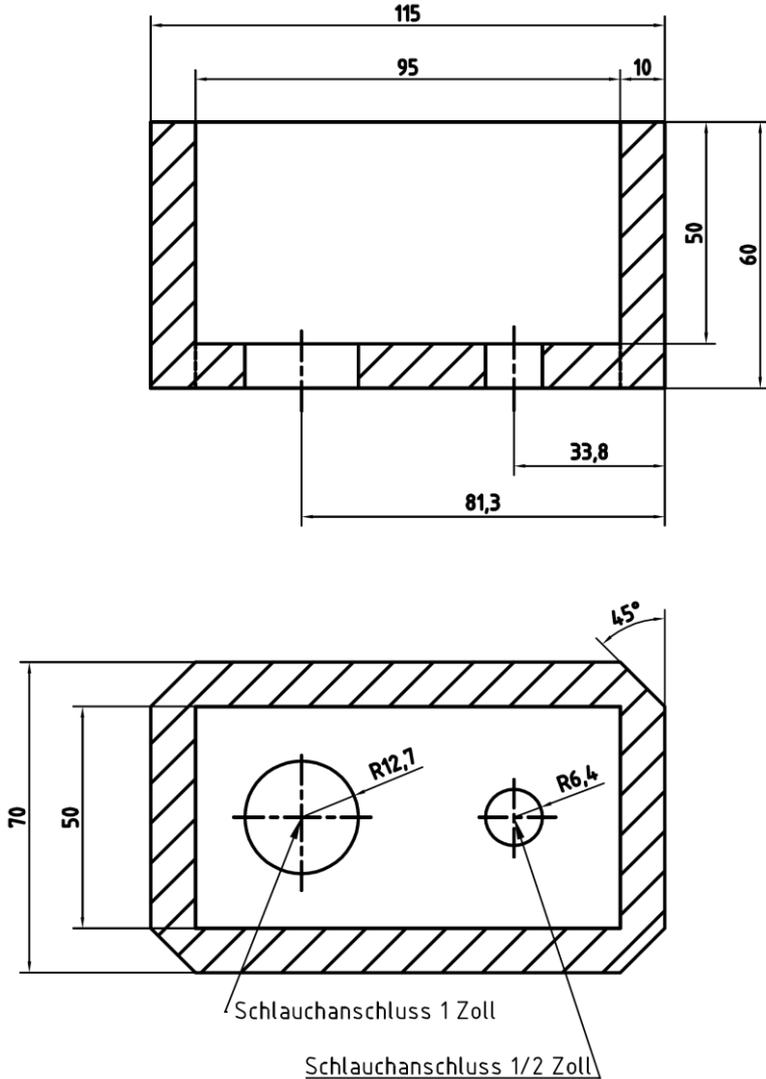


Abbildung 9.3: Konstruktion Niveaustasten (Skizze)

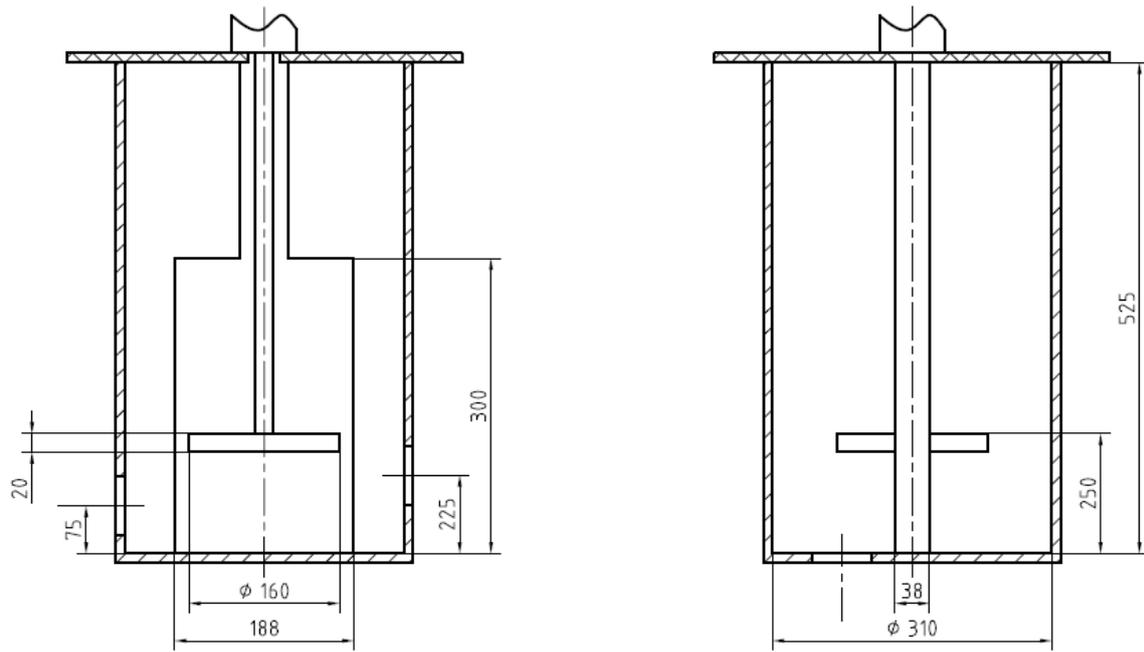


Abbildung 9.4: Abmessungen Schaumerzeuger der Pilotanlage (Skizze)



Abbildung 9.5: Detailansicht Schaumerzeuger und Flotationsanlage der Pilotanlage



Abbildung 9.6: Innenansicht Schaumerzeuger der Pilotanlage

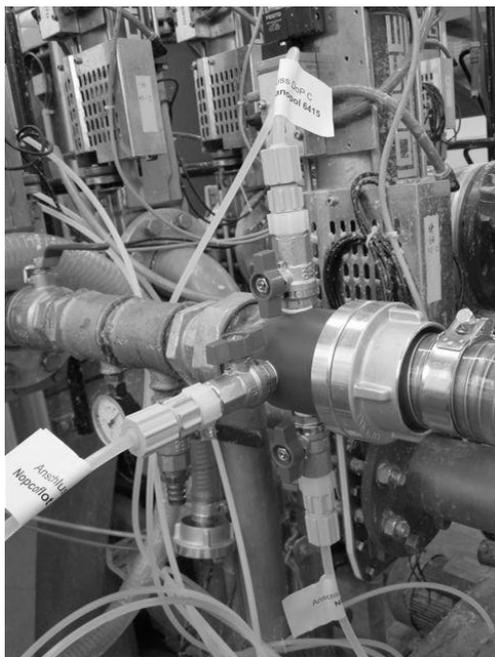


Abbildung 9.7: Detailansicht Dosierstelle



Abbildung 9.8: Detailansicht Dosierpumpen

## 9.2 Anhang B Versuchspläne

Std	Nr.	Nopcoflot RST-Na	Nopcoflot EGA 3000	Nopcoflot EGA 1100	Peratom 815	Nopcoflot EGA 3030	pH	Drehzahl	Temperatur	Ciba Fixacol 169	Ciba Organopol 6415	Stoffdichte	Hellbezugs- wert Y	IE
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[-]	[1/min]	[°C]	[%]	[%]	[%]	[-]	[%]
17	1	0	0	0	0	0,02	5	4000	55	0	0,5	0,1	86,7	99,6
2	2	0,4	0	0	0	0	12	4000	20	0,25	0,5	0,05	84,0	99,3
23	3	0	0,6	0,1	0	0,02	5	4000	20	0,25	0,5	0,05	39,0	84,2
26	4	0,4	0	0	0,1	0,02	12	6000	20	0	0,5	0,05	39,6	82,0
22	5	0,4	0	0,1	0	0,02	5	6000	20	0	0	0,1	17,4	19,3
6	6	0,4	0	0,1	0	0	5	6000	55	0	0,5	0,05	85,2	99,1
5	7	0	0	0,1	0	0	12	6000	55	0,25	0	0,05	73,7	98,1
1	8	0	0	0	0	0	5	4000	20	0	0	0,05	35,1	79,3
13	9	0	0	0,1	0,1	0	12	4000	20	0	0,5	0,1	38,4	82,9
16	10	0,4	0,6	0,1	0,1	0	12	6000	20	0,25	0	0,05	39,0	80,5
18	11	0,4	0	0	0	0,02	12	4000	55	0,25	0	0,1	36,1	75,7
28	12	0,4	0,6	0	0,1	0,02	5	4000	20	0	0,5	0,1	68,5	96,9
8	13	0,4	0,6	0,1	0	0	12	4000	55	0	0,5	0,1	24,3	22,2
14	14	0,4	0	0,1	0,1	0	5	4000	20	0,25	0	0,1	51,9	91,9
11	15	0	0,6	0	0,1	0	12	4000	55	0,25	0,5	0,05	73,0	98,0
32	16	0,4	0,6	0,1	0,1	0,02	12	6000	55	0,25	0,5	0,1	39,1	79,5
30	17	0,4	0	0,1	0,1	0,02	5	4000	55	0,25	0,5	0,05	88,9	99,7
21	18	0	0	0,1	0	0,02	12	6000	20	0,25	0,5	0,1	35,8	78,7
29	19	0	0	0,1	0,1	0,02	12	4000	55	0	0	0,05	34,6	68,9
4	20	0,4	0,6	0	0	0	5	6000	20	0,25	0,5	0,1	75,7	98,6
3	21	0	0,6	0	0	0	12	6000	20	0	0	0,1	18,3	11,0
7	22	0	0,6	0,1	0	0	5	4000	55	0,25	0	0,1	78,7	98,5
12	23	0,4	0,6	0	0,1	0	5	4000	55	0	0	0,05	23,3	31,3
25	24	0	0	0	0,1	0,02	5	6000	20	0,25	0	0,05	54,1	92,9
31	25	0	0,6	0,1	0,1	0,02	5	6000	55	0	0	0,1	38,7	80,1
15	26	0	0,6	0,1	0,1	0	5	6000	20	0	0,5	0,05	61,6	95,1
24	27	0,4	0,6	0,1	0	0,02	12	4000	20	0	0	0,05	48,1	89,8
19	28	0	0,6	0	0	0,02	12	6000	55	0	0,5	0,05	42,1	84,6
9	29	0	0	0	0,1	0	5	6000	55	0,25	0,5	0,1	94,5	99,9
27	30	0	0,6	0	0,1	0,02	12	4000	20	0,25	0	0,1	38,8	82,0
20	31	0,4	0,6	0	0	0,02	5	6000	55	0,25	0	0,05	80,3	98,9
10	32	0,4	0	0	0,1	0	12	6000	55	0	0	0,1	18,4	-70,8

Abbildung 9.9: Screening-Versuchsplan

Muster	Lfd-Nr	X1 Nopcoflot RST-Na [%]	X2 Nopcoflot EGA 1100 [%]	X3 Nopcoflot EGA 3030 [%]	X4 pH Filtrat [-]	X5 Ciba Fixacol 169 [%]	X6 Ciba Organopol 6415 [%]	X7 Stoffdichte [%]	Hellbezugswert Y [-]
++0+000	1	0,4	0,1	0,01	12	0,125	0,25	0,0375	74,50
0000000	2	0,2	0,05	0,01	8,5	0,125	0,25	0,0375	27,49
??0+000	3	0	0	0,01	12	0,125	0,25	0,0375	79,38
0+000??	4	0,2	0,1	0,01	8,5	0,125	0	0,025	49,92
?000??0	5	0	0,05	0,01	8,5	0	0	0,0375	39,29
0?000?+	6	0,2	0	0,01	8,5	0,125	0	0,05	45,28
000+?0+	7	0,2	0,05	0,01	12	0	0,25	0,05	50,64
+0?000?	8	0,4	0,05	0	8,5	0,125	0,25	0,025	34,61
000?+0?	9	0,2	0,05	0,01	5	0,25	0,25	0,025	34,75
0?+0+00	10	0,2	0	0,02	8,5	0,25	0,25	0,0375	55,67
000++0?	11	0,2	0,05	0,01	12	0,25	0,25	0,025	84,11
00++0?0	12	0,2	0,05	0,02	12	0,125	0	0,0375	63,63
00?0?0?	13	0,2	0,05	0	5	0,125	0	0,0375	23,27
00+?0+0	14	0,2	0,05	0,02	5	0,125	0,5	0,0375	26,97
+?0?000	15	0,4	0	0,01	5	0,125	0,25	0,0375	25,30
0?000+?	16	0,2	0	0,01	8,5	0,125	0,5	0,025	34,23
0?000++	17	0,2	0	0,01	8,5	0,125	0,5	0,05	39,30
+000?+0	18	0,4	0,05	0,01	8,5	0	0,5	0,0375	37,95
000??0?	19	0,2	0,05	0,01	5	0	0,25	0,025	43,14
00?+0+0	20	0,2	0,05	0	12	0,125	0,5	0,0375	67,23
??0?000	21	0	0	0,01	5	0,125	0,25	0,0375	27,13
0000000	22	0,2	0,05	0,01	8,5	0,125	0,25	0,0375	41,39
0++0?00	23	0,2	0,1	0,02	8,5	0	0,25	0,0375	45,60
0+?0?00	24	0,2	0,1	0	8,5	0	0,25	0,0375	40,58
+000??0	25	0,4	0,05	0,01	8,5	0	0	0,0375	31,22
?0+000?	26	0	0,05	0,02	8,5	0,125	0,25	0,025	51,35
00+?0?0	27	0,2	0,05	0,02	5	0,125	0	0,0375	34,30
000++0+	28	0,2	0,05	0,01	12	0,25	0,25	0,05	62,16
0+000+?	29	0,2	0,1	0,01	8,5	0,125	0,5	0,025	67,28
+0+000+	30	0,4	0,05	0,02	8,5	0,125	0,25	0,05	44,45
?000?+0	31	0	0,05	0,01	8,5	0	0,5	0,0375	42,18
?0?000?	32	0	0,05	0	8,5	0,125	0,25	0,025	43,05
000??0+	33	0,2	0,05	0,01	5	0	0,25	0,05	34,38
0++0+00	34	0,2	0,1	0,02	8,5	0,25	0,25	0,0375	32,75
++0?000	35	0,4	0,1	0,01	5	0,125	0,25	0,0375	33,75

Abbildung 9.10 a): Weiterführender Box-Behnken-Versuchsplan

Muster	Lfd-Nr	X1 Nopcoflot RST-Na [%]	X2 Nopcoflot EGA 1100 [%]	X3 Nopcoflot EGA 3030 [%]	X4 pH Filtrat [-]	X5 Ciba Fixacol 169 [%]	X6 Ciba Organopol 6415 [%]	X7 Stoffdichte [%]	Hellbezugswert Y [-]
?0+000+	36	0	0,05	0,02	8,5	0,125	0,25	0,05	27,54
?+0+000	37	0	0,1	0,01	12	0,125	0,25	0,0375	34,65
+0+000?	38	0,4	0,05	0,02	8,5	0,125	0,25	0,025	48,19
0000000	39	0,2	0,05	0,01	8,5	0,125	0,25	0,0375	37,18
?+0?000	40	0	0,1	0,01	5	0,125	0,25	0,0375	30,35
00++0+0	41	0,2	0,05	0,02	12	0,125	0,5	0,0375	47,25
00??0+0	42	0,2	0,05	0	5	0,125	0,5	0,0375	33,63
?000++0	43	0	0,05	0,01	8,5	0,25	0,5	0,0375	30,33
0?+0?00	44	0,2	0	0,02	8,5	0	0,25	0,0375	36,73
000?+0+	45	0,2	0,05	0,01	5	0,25	0,25	0,05	20,78
0000000	46	0,2	0,05	0,01	8,5	0,125	0,25	0,0375	30,28
0??0+00	47	0,2	0	0	8,5	0,25	0,25	0,0375	36,07
00?+0?0	48	0,2	0,05	0	12	0,125	0	0,0375	56,36
0000000	49	0,2	0,05	0,01	8,5	0,125	0,25	0,0375	35,10
0+000?+	50	0,2	0,1	0,01	8,5	0,125	0	0,05	25,69
?000+?0	51	0	0,05	0,01	8,5	0,25	0	0,0375	26,32
0+?0+00	52	0,2	0,1	0	8,5	0,25	0,25	0,0375	30,36
?0?000+	53	0	0,05	0	8,5	0,125	0,25	0,05	24,49
+?0+000	54	0,4	0	0,01	12	0,125	0,25	0,0375	68,72
+0?000+	55	0,4	0,05	0	8,5	0,125	0,25	0,05	26,65
0??0?00	56	0,2	0	0	8,5	0	0,25	0,0375	28,85
+000+?0	57	0,4	0,05	0,01	8,5	0,25	0	0,0375	30,30
+000++0	58	0,4	0,05	0,01	8,5	0,25	0,5	0,0375	32,49
0+000++	59	0,2	0,1	0,01	8,5	0,125	0,5	0,05	29,87
0000000	60	0,2	0,05	0,01	8,5	0,125	0,25	0,0375	33,24
0?000??	61	0,2	0	0,01	8,5	0,125	0	0,025	38,14
000+?0?	62	0,2	0,05	0,01	12	0	0,25	0,025	72,37
Nutschen Blätter Papier n. Wäsche									26,16
Referenz Filtrat									22,72

Abbildung 9.10 b): Weiterführender Box-Behnken-Versuchsplan

Nr.	Tensidkonz. [%]	pH-Wert [-]	Temperatur [°C]	Zeit [s]	Flockungsmittelkonz. [%]	Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]	Tensidtyp [-]	Flockungsmitteltyp [-]	$\Delta Y$ [Punkte]	Entstoffungsleistung [%]
1	0,05	12	60	60	0,6	0,7	EGA 1100	Organopol 6415	56,97	85,7
2	0,05	12	60	60	0,6	10	EGA 1100	Organopol 6415	52,98	87,12
3	0,05	12	60	30	0,6	0,7	EGA 1100	Organopol 6415	57,7	92,04
4	0,05	12	60	60	0,6	0,7	EGA 1100	Fixacol 169	34,08	67,85
5	0,05	12	60	60		0,7	EGA 1100	kein	45,67	73,2
6	0,05	12	60	60	0,6	0,7	OMC1172	Organopol 6415	61,11	89,58
7	0,05	12	60	60		0,7	OMC1172	kein	43,77	78,94
8	0,05	12	60	60	0,6	0,7	RST-Na	Organopol 6415	60,24	83,87
9	0,05	12	60	60	0,6	10	RST-Na	Organopol 6415	51,15	94,87
10	0,1	12	60	60	0,6	0,7	EGA 1100	Organopol 6415	58,71	90,08
11	0,1	12	60	60	0,6	0,7	OMC1172	Organopol 6415	60,16	90,54
12	0,1	12	60	60	0,6	0,7	RST-Na	Organopol 6415	60,04	92,75
13	0,15	12	60	60	0,6	0,7	OMC 1172	Organopol 6415	57,77	85,89
14	0,15	12	60	60	0,6	0,7	RST-Na	Organopol 6415	61,71	89,71
15	0,15	12	60	60	0,6	0,7	EGA 1100	Organopol 6415	60,51	89,38
16	0,05	12	60	45	0,6	0,7	EGA 1100	Organopol 6415	57,05	88,92
17	0,05	12	45	60	0,6	0,7	EGA 1100	Organopol 6415	57,5	82,78
18	0,05	12	75	60	0,6	0,7	EGA 1100	Fixacol 169	54,53	77,46

Abbildung 9.11: Versuche zur Rezepturoptimierung bei Zeitungsfiltrat

Nr.	Tensidkonz. [%]	pH-Wert [-]	Temperatur [°C]	Zeit [s]	Flockungsmittelkonz. [%]	Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]	Tensidtyp [-]	Flockungsmitteltyp [-]	$\Delta Y$ [Punkte]	Entstoffungsleistung [%]
1	0,05	12	60	60	0,6	1,3	EGA 1100	Organopol 6415	14,97	59,9
2	0,05	12	60	60	0,6	10	EGA 1100	Organopol 6415	12,67	45
3	0,05	12	60	30	0,6	1,3	EGA 1100	Organopol 6415	16,81	69,21
4	0,05	12	60	60	0,6	1,3	EGA 1100	Fixacol 169	16,94	66,2
5	0,05	12	60	60		1,3	EGA 1100	kein	17,11	68,71
6	0,05	12	60	60	0,6	1,3	OMC1172	Organopol 6415	16,93	54,07
7	0,05	12	60	60		1,3	OMC1172	kein	17,28	59,44
8	0,05	12	60	60	0,6	1,3	RST-Na	Organopol 6415	16,93	65,38
9	0,05	12	60	60	0,6	10	RST-Na	Organopol 6415	17,21	51,15
10	0,1	12	60	60	0,6	1,3	EGA 1100	Organopol 6415	16,47	64,02
11	0,1	12	60	60	0,6	1,3	OMC1172	Organopol 6415	16,25	64,71
12	0,1	12	60	60	0,6	1,3	RST-Na	Organopol 6415	16,81	67
13	0,15	12	60	60	0,6	1,3	OMC 1172	Organopol 6415	16,58	63,28
14	0,15	12	60	60	0,6	1,3	RST-Na	Organopol 6415	17,11	66,5
15	0,15	12	60	60	0,6	1,3	EGA 1100	Organopol 6415	16,79	64,53
16	0,05	12	60	45	0,6	1,3	EGA 1100	Organopol 6415	16,96	65,53
17	0,05	12	45	60	0,6	1,3	EGA 1100	Organopol 6415	15,51	59,85
18	0,05	12	75	60	0,6	1,3	EGA 1100	Fixacol 169	16,58	60,1
19	0,1	12	60	30	0,6	1,3	RST-Na	Organopol 6415	15,92	66,35
20	0,1	12	60	30	0,1	1,3	RST-Na	Organopol 6415	16,51	74,97
21	0,1	12	60	30	0	1,3	RST-Na	Organopol 6415	13,38	73,9
22	0,1	12	60	30	0,3	1,3	RST-Na	Organopol 6415	14,53	67,53

Abbildung 9.12: Versuche zur Rezepturoptimierung bei Tissuefiltrat