

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, TUD FG Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16709N**

Entwicklung einer einfachen und schnellen Labormethode zur Bewertung von Mikro- und Makro-Stickys

(Bevilligungszeitraum: 01.09.2010 - 31.08.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.

Darmstadt, 10.09.2013

Ort, Datum

Dr.-Ing. Dennis Voß

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

In Erwartung sich weiter schließender Recyclingkreisläufe in Europa ist damit zu rechnen, dass die Altpapiererfassung zunehmend intensiviert wird und damit größere Mengen an höher veredelten Papierprodukten erfasst werden. Daraus resultiert eine zunehmende „Mit“-Erfassung von papierfremden Bestandteilen und klebenden Verunreinigungen aus Veredelungsmaßnahmen. Für eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft ist es zwingend erforderlich, schnelle und genaue Messmethoden für Verunreinigungen zu entwickeln, damit die Qualität des Rohstoffes Altpapier besser bewertet werden kann.

Es konnte bewiesen werden, dass es möglich ist, hydrophobe Bestandteile einer Papierfaserstoffsuspension auf Altpapierbasis durch fluoreszierende Bestandteile zu markieren und auszumessen. Diese Messung kann allerdings durch vielfältige Einflüsse gestört werden. Aus diesem Grund ist die Probenvorbereitung vor der Messung als kritischer Aspekt identifiziert worden. Im Vergleich zu etablierten Mess-Methoden, wie z. B. der INGEDE Methode 4 [1], ist als deutlicher Vorteil dieser Methode die Zeitersparnis zu nennen, da Zwischenschritte (Korundieren und Trocknen) eingespart werden können. Ebenso können Fehlerquellen durch die Korundierung (manuelles Abpinseln des im Überschuss zugegebenen Korundpulvers) ausgeschlossen werden. Durch die Nutzung eines Kamerasystems und eines Algorithmus zur mathematischen Filterung nach Pixeleigenschaften der aufgenommenen Bilder ist eine höhere Genauigkeit der Messung möglich, da kein Schwellwert zur Grauwertanalyse gesetzt werden muss, wie es bei der INGEDE Methode 4 [1] der Fall ist.

Zur Entwicklung einer vollkommen neuen Mess-Methode auf Basis von Laborblättern zeigte sich jedoch, dass die Messung von Verunreinigungen als Bestandteil eines Prüfblattes hingegen zu störanfällig ist und bisher keine zufriedenstellende Genauigkeit liefert.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen eindeutig die Schwächen des bisherigen Lösungsansatzes, die Verunreinigungen direkt als Bestandteil eines Prüfblattes zu markieren und zu vermessen. Die aufgezeigten Probleme in diesem Kontext können als Ausgangspunkt weiterführender Forschungen genutzt werden, um eine verbesserte Lösung herbeizuführen.

Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.

1 Inhalt

Zusammenfassung.....	II
1 Inhalt.....	III
2 Abkürzungsverzeichnis	V
3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
3.1 Ausgangssituation.....	1
3.2 Stand der bisherigen Forschung	2
3.2.1 Stickyklassifizierung	5
3.2.2 Einschränkungen der Stickybestimmungsmethoden.....	7
3.2.3 Anforderungen an eine optimale Stickymethode	9
4 Forschungsziel / Lösungsweg	10
4.1 Forschungsziel.....	10
4.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse	11
4.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse.....	12
4.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels.....	14
4.2.1 Methodischer Ansatz.....	14
4.2.2 Arbeitsschritte	17
4.2.3 Personaleinsatz.....	18
5 Untersuchung und Ergebnisse	19
5.1 Recherche der Farbstoffe.....	19
5.2 Entwicklung einer Probenpräparation	19
5.3 Farbstoffscreening	25
5.4 Aufbau und Inbetriebnahme des Messsystems.....	27
5.4.1 Beschreibung des Messprinzips	28
5.4.2 Beschreibung der Komponenten	32
5.4.3 Software	34
5.4.4 Messvorschrift.....	34
5.4.5 Größenklassen der Software.....	35
5.5 Weiterführende Untersuchung des Adsorptionsverhaltens	36
5.5.1 Füllstoffe	36
5.5.2 Additive.....	37
5.5.3 Industrierapiere.....	39
5.6 Validierung der Methodik	41
5.6.1 Methodenvergleich.....	43
5.6.2 Plausibilität.....	44
5.7 Schlussfolgerung	55
6 Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)	57

6.1	Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse	57
6.2	Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit	58
6.3	Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der FuE-Ergebnisse.....	58
7	Ergebnistransfer	59
8	Danksagung.....	60
9	Literaturverzeichnis.....	61
10	Anhang A: Betriebsanleitung des Visicon-Messsystems.....	64

2 Abkürzungsverzeichnis

AGRAPA	Arbeitsgemeinschaft Graphische Papiere
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrielle Forschungsvereinigungen
Alaun	Aluminiumsulfat
AP	Arbeitspaket
ARS	Rotating-Wire-Mesh-Method
BuSi	Buchensulfit-Zellstoff
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CEPI	Confederation of European Paper Industries
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CNC	Computerized Numerical Control
DIN	Deutsche Industrie Norm
DIP	deinked pulp
DMF	Dimethylformamid
dpi	dots per inch
ERPA	European Recovered Paper Association
ERPC	European Recovered Paper Council
FA RECO	ZELLCHEMING Fachausschuss Altpapierverwertung
FUA TECH	ZELLCHEMING Fachunterausschuss Recyclingtechnologie
FuE	Forschung und Entwicklung
FV	Fachvereinigung
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung und -entwicklung
INGEDE	Internationale Forschungsgemeinschaft Deinking Technik e.V.
ISO	International Organization for Standardization
KiSa	Kiefernulfat-Zellstoff
KMU	kleine und mittlere Unternehmen
LED	light-emitting diode
LWC	light-weight coated
NP	Newsprint / Zeitungsdruckpapier
otro	ofentrocken
PAM	Polyacrylamid
PBA	Projektbegleitender Ausschuss
PHAs	Polyhydroxyalkanoic acids
PMV	Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt
PSA	pressure sensitive adhesive
PTS	Papiertechnische Stiftung
RK	Rapid-Köthen
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TH	Threshold (bei DOMAS)
TOC	total organic content
USPS	United States Postal Service
UV	Ultraviolett
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken e.V.
ZELLCHEMING	Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -ingenieure

3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

3.1 Ausgangssituation

Recycling kann nur funktionieren, wenn gesammelte Wertstoffe unter wirtschaftlichen Bedingungen auf umweltverträgliche Art und Weise zu marktfähigen Produkten verarbeitet werden können. Dieses Prinzip betrifft die deutsche Papierindustrie in besonderem Maße, denn 2012 wurden 16,2 Mio. Tonnen Altpapier zur Herstellung von 22,6 Mio. Tonnen Papier in deutschen Papierfabriken eingesetzt [2]. Vom eingesetzten Altpapier gehörten rund 78 % in die Kategorie der so genannten „Unteren Sorten“. Die Altpapier-Einsatzquote ist in den letzten Jahren stetig gestiegen und lag 2012 auf einer neuen Rekordmarke von 72 %. Die Vergleichswerte lagen 1995 bei 58 % und 1985 bei nur 46 %. Damit nimmt Altpapier die führende Position als Faserrohstoff (Sekundärfaserstoff) der deutschen Papierindustrie ein. Bezogen auf den gesamten Faserstoffeinsatz der deutschen Papierindustrie trägt Altpapier heute mit 62 % zur nationalen Rohstoffversorgung bei, wobei die Sammlung von Altpapier mit einer Erfassungsquote, auch Rücklaufquote genannt, in Deutschland mit 76 % innerhalb Europas eine Spitzenstellung einnimmt.

Die Gründe für diese im internationalen Vergleich sehr hohe Altpapier-Einsatzquote sind vielschichtig. Einerseits tragen die hohe Bevölkerungsdichte Deutschlands, die allgemeine positive Einstellung der Verbraucher in Bezug auf die Wiederverwertung von Wertstoffen und das positive Image von Recyclingprodukten zum gesteigerten Absatz von Recyclingpapiersorten bei. Andererseits hat der Gesetzgeber sowohl auf nationaler als auch auf europäischer Ebene Rahmenbedingungen für einen zunehmenden Altpapiereinsatz geschaffen. Hinzu kommen freiwillige Verpflichtungen der Papierindustrie, z. B. in Deutschland über die AGRAPA (= Arbeitsgemeinschaft grafischer Papiere) und in Europa über CEPI (Confederation of European Paper Industries), ERPA (European Recovered Paper Association) und ERPC (European Recovered Paper Council) bestimmte Verwertungsziele von Altpapier zu einem festgelegten Zeitpunkt zu erreichen. Alle diese Triebfedern führen dazu, dass Altpapier immer flächendeckender und umfassender gesammelt werden muss. Damit steigt allerdings auch die Wahrscheinlichkeit, dass mit dem Altpapier zunehmend papierfremde Bestandteile, unerwünschte Papiere und Pappen und auch Papierprodukte erfasst werden, die weiter veredelt worden sind. Veredelte Produkte, Verpackungen und Zeitschriften enthalten häufig Klebstoffapplikationen, die bei der Aufbereitung des Altpapiers in den Papierfabriken nicht immer vollständig abgetrennt werden können und durch klebende

Verunreinigungen an der Papiermaschine, sog. Stickys, zu Produktionseinbußen oder Ausschussproduktionen führen.

Neben der Bedeutung von Altpapier für die eigentliche Papierherstellung spielt das Thema „Klebende Verunreinigungen im Altpapier“ auch für den Maschinen- und Anlagenbau, die Hersteller von Mess- und Prozessleittechnik sowie die Verarbeiter von Papier (Druckereien, Verpackungshersteller, etc.) eine wesentliche Rolle. Auch für die Betreiber von Anlagen zur Sortierung von Altpapier aus haushaltsnaher oder gewerblicher Erfassung kann die im Rahmen dieses Projektes zu entwickelnde Methode Bedeutung haben. Mit einer einfach handhabbaren Messmethode, die auf dem zu entwickelnden Verfahren aufbaut, wäre es eventuell sogar möglich, schon in Altpapiersortieranlagen den für die Papierherstellung sehr wichtigen Qualitätsparameter „Stickygehalt“ zu erfassen und evtl. auch zu beeinflussen.

Über die durch Stickys verursachten Kosten bei der Papierherstellung gibt es nur sehr spärliche Angaben. Basierend auf Abschätzungen von Baumgarten [3] 1984 und Friberg [4] 1996 kommt Putz [5] für Deutschland auf stickybedingte Kosten bei der Aufbereitung von Altpapier in Höhe von durchschnittlich 13 EUR/t eingesetztes Altpapier. Diese ausschließlich in den Papierfabriken anfallenden Kosten, die 76 % der Gesamtkosten ausmachen, beinhalten den Chemikalieneinsatz zur Stickybekämpfung, stickybedingte Papiermaschinen-Stillstandszeiten und die durchschnittliche Kosten einer Papiermaschinenstunde. Gemeinsam mit den extern anfallenden Kosten werden die stickybedingten Gesamtkosten mit 17 EUR/t eingesetztes Altpapier veranschlagt. Mit den aktuellen Altpapierverbrauchszahlen errechnet sich damit ein wirtschaftlicher Schaden, der 2012 in Deutschland 275 Mio EUR und in Europa (CEPI-Länder) 796 Mio EUR betrug. Man kann die 17 EUR/t eingesetztes Altpapier unter Berücksichtigung der Aufbereitungsverluste (5 %) auch am durchschnittlichen Produktpreis einer Tonne Wellpappenrohpapier (Testliner II für 270 EUR/t) [6], die vollständig aus Altpapier hergestellt wird, spiegeln und stellt fest, dass die stickybedingten Kosten 6,6 % des Testlinerverkaufspreises ausmachen. Damit wird deutlich, dass die bei der Papierherstellung durch Stickys verursachten Kosten nicht unerheblich sind.

3.2 Stand der bisherigen Forschung

Die Herkunft von Stickys ist nicht immer eindeutig zu klären. In den Ablagerungen an Papiermaschinen finden sich üblicherweise mit Polyvinylacetat, Polyacrylat, Polyvinylalkohol, Styrolbutadien, Ethylenvinylacetat, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyurethan,

Wachse, Alkydharze, Harzester, Kolophoniumharz, Fettsäure, u. v. m. chemische Substanzen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Diese Komponenten können Bestandteil von Klebstoffformulierungen sein, werden teilweise aber auch in Streichfarbenbindemitteln verwendet. Unabhängig von der Quelle sind diese adhäsiven, thermoplastischen Bestandteile im Zuge der Altpapieraufbereitung weitestgehend aus der Stoffsuspension zu entfernen, damit ein reibungsloser, möglichst effektiver und damit wirtschaftlicher Betrieb der Papiermaschine möglich ist.

Um Stickys aus Altpapierstoffsuspensionen abtrennen zu können, fordert die Papierindustrie seit vielen Jahren deren Absortierbarkeit. D. h., dass Klebstoffapplikationen einen möglichst hohen Nasszerkleinerungswiderstand aufweisen sollten, damit die klebrigen Partikel bei der Zerfaserung des Altpapiers möglichst groß bleiben und damit die Chance steigt sie in einem industriellen Reinigungsverfahren, der Sortierung, vollständig abzutrennen. Die Effektivität der industriellen Altpapierstoffreinigung wird in der betrieblichen Praxis durch gelegentliche Stickymessungen – üblicherweise höchstens einmal pro Tag, meistens nur einmal pro Woche – kontrolliert. Wenn Stickys für große Probleme an der Papiermaschine verantwortlich sind und hohe Kosten verursachen, warum werden diese Messungen dann nicht häufiger durchgeführt? Die Antwort ist einfach: es gibt kein schnelles und für alle Stickykategorien zuverlässiges Messverfahren.

Die existierenden Messmethoden, die von sich behaupten Stickys zu erfassen, lassen sich gemäß **Abbildung 3.1** in Laborblatt-, Extraktions-, Fällungs-, Adsorptions- und Sortiermethoden einteilen [5]. Die meisten Methoden können direkt an der Stoffprobe oder nach einer vorherigen Abtrennung der klebenden Verunreinigungen, in der Abbildung als in Klammer gesetzte optionale Stoffbehandlung bezeichnet, durchgeführt werden. Dieser Trennschritt kann dazu dienen, um beispielsweise ein Filtrat herzustellen, an dem dann die nachfolgende Prüfung durchgeführt wird. Bei der Anwendung von Sortiermethoden ist die Stoffvorbehandlung nicht üblich. Bei Adsorptionsmethoden können aber beispielsweise die klebenden Verunreinigungen aus einer Stoffsuspension oder aus dem Filtrat heraus an bestimmte Oberflächen adsorbieren, was durch die Stoffvorbehandlungsmaßnahme gesteuert wird. Sowohl nach der Fällung als auch nach der Sortierung können die erhaltenen Rückstände, z. B. mittels Adsorption eines Markierungsstoffes bei der Probenpräparation detektiert werden. Die Analyse der Stickys kann dann sowohl subjektiv visuell als auch objektiv gravimetrisch oder bildanalytisch erfolgen. Außerdem sind in dieser Struktur

durchaus auch Methoden aufgelistet, die nach den nachfolgenden Klassifizierungsmerkmalen keine Stickybestimmungsmethoden darstellen.

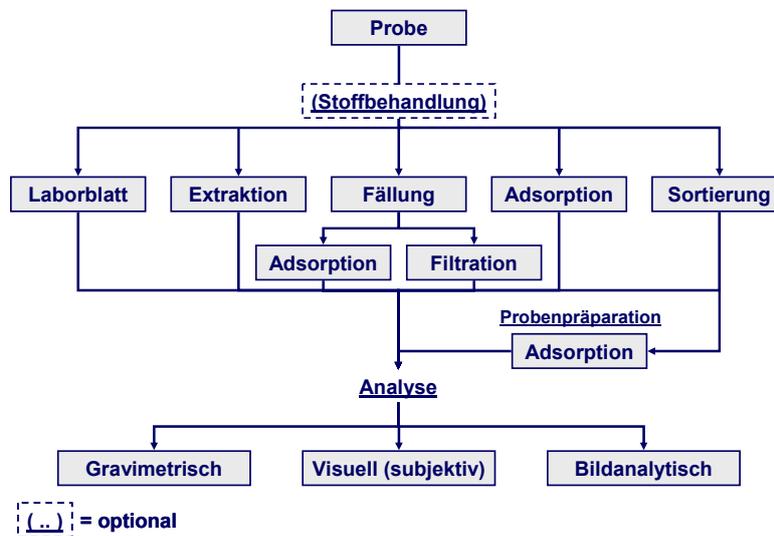


Abbildung 3.1 Einteilung von Stickymessmethoden

Auf die vielen unterschiedlichen Stickymessmethoden soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Vielmehr wird auf [5] (S. 458-472) verwiesen, wo die Methoden umfassend beschrieben sind. Weitere kritische Bewertungen von Stickytestmethoden sind seit o. a. Buchveröffentlichung von Doshi et al. und Johansson et al. erschienen [7-9]. Darin enthalten sind weitere Varianten von Testmethoden die vom Prinzip allerdings bereits in [5] diskutiert worden sind.

In den letzten 10 Jahren wurden bereits etliche Forschungsprojekte der Papiertechnischen Stiftung (PTS) und der durchführenden Forschungsstelle zum Thema Stickys gefördert. Dabei handelte es sich aber überwiegend um Projekte zum Verständnis der Stickyentstehung bzw. der Mechanismen zur Entstehung von Ablagerungen in Papiermaschinen und der Bekämpfung von Stickys mit mechanischen und chemischen Maßnahmen. Lediglich ein Projekt (IGF 14 168) hat sich mit der Entwicklung eines Online-Stickysensors befasst, welcher bisher aber noch nicht in die industrielle Praxis umgesetzt worden ist.

Zur Bewertung der recyclinggerechten Gestaltung von Papierprodukten fehlt noch immer eine kostengünstige, schnelle und effiziente Labormethode zur Stickykontrolle, um recyclingfreundliche Klebstoffapplikationen richtig einschätzen zu können. Für die Bewertung der Deinkbarkeit von grafischen Druckerzeugnissen gibt es bereits ein von der INGEDE (Inter-

ationale Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik e. V.) entwickeltes Prüfverfahren (INGEDE Methode 11 [10]), das mittlerweile auf europäischer Ebene akzeptiert ist und gemeinsam mit der ERPC als Standard zur Bewertung der Deinkbarkeit von Druckprodukten formuliert und veröffentlicht worden ist [11]. Zur Bewertung der Qualität des Altpapiereintrags hinsichtlich seiner Stickyfracht bzw. von auf Altpapierbasis produziertem Papier hinsichtlich seiner Stickyfreiheit wird allerdings noch eine Labormethode benötigt, die sowohl Mikro- als auch Makro-Stickys (s. Kap. 3.2.1) mit ausreichender Genauigkeit detektieren kann.

Auf Grund der bisher geleisteten Forschungsarbeiten gibt es inzwischen allgemein anerkannte Begrifflichkeiten und auch standardisierte – wenn auch aufwändige – Labormethoden zur Bestimmung von Makro-Stickys. Sie bieten erhebliche Fortschritte bei der Bewertung von Altpapierstoffqualitäten oder der Effizienz der Stickyentfernung durch eine Aufbereitmashine oder eine komplette Stoffaufbereitungsanlage. Im Vergleich dazu ist die Bewertung von Mikro-Stickys noch nicht standardisiert und wird, wenn überhaupt, mit einer separaten, aufwändigen und zur Makro-Stickymessung völlig unterschiedlichen Messmethode erfasst.

3.2.1 Stickyklassifizierung

Zur Definition von Stickys existiert ein ZELLCHEMING-Arbeitsblatt [12], in dem verschiedene Stickykategorien beschrieben werden. Demnach ist der Begriff Sticky eine Bezeichnung für klebende Bestandteile, die aus dem Einsatz altpapierhaltiger Faserstoffe resultieren – im Gegensatz zu klebenden Bestandteilen aus Primärfaserstoffen, wie beispielsweise „White Pitch“ aus Streichereiausschuss oder „Pitch“ als schädliches Harz in Holzstoffen.

Pragmatisch werden in dem ZELLCHEMING-Arbeitsblatt alle klebenden Bestandteile, die sich nach einer Laborsortierung als Rückstand auf einer 100 µm Schlitzplatte (bei Altpapierstoffen für Verpackungsaltpapiere auch 150 µm) nachweisen lassen, als Makro-Stickys bezeichnet. Entsprechend werden die klebrigen Anteile des Schlitzplattendurchgangs als Mikro-Stickys definiert (**Abbildung 3.2**). Aufgrund der dreidimensionalen Ausdehnung der Partikel und ihrer Thermoplastizität können auch Stickypartikel, die wesentlich größer als die Schlitzweite des Sortierelements sind, die Schlitze passieren. Die häufig getätigte Aussage, die auch in der Literatur immer wieder zu finden ist, dass Makro-Stickys größer als 100 µm und Mikro-Stickys kleiner als 100 µm sind, ist zumindest für Mikro-Stickys schlichtweg

falsch. Vielmehr stellt die Schlitzweite der Laborsortierung nur das Trennkriterium für Mikro- und Makro-Stickys dar. In der Mikro-Stickyfraktion können sich sehr wohl Partikel mit einem flächengleichen Kreisdurchmesser von mehr als 100 μm befinden, wie sich beispielsweise mit der PMV-Hausmethode [13-15] zur Bewertung von Mikro-Stickys nachweisen lässt.

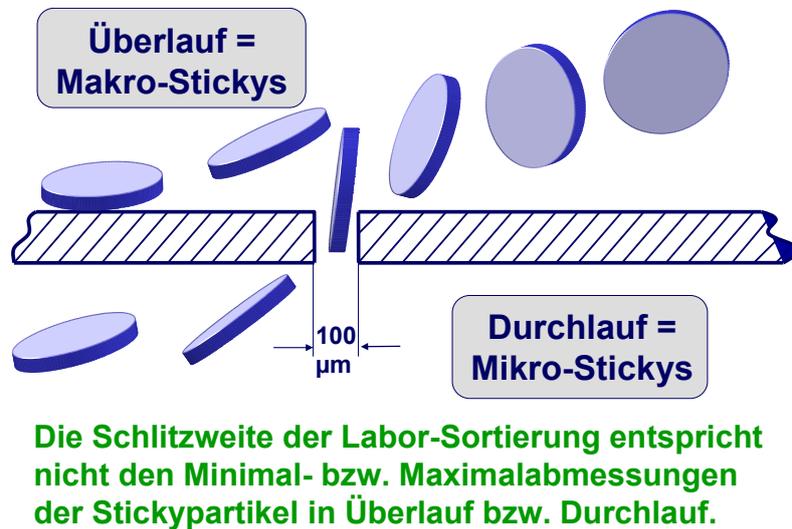


Abbildung 3.2 Differenzierung zwischen Makro- und Mikro-Stickys nach ZELLCHEMING-Arbeitsblatt RECO 1/2003

Mikro- und Makro-Stickys anhand der Schlitzweite einer Laborsortierung zu unterscheiden folgt der Philosophie, dass sich in industriellen Altpapieraufbereitungsanlagen mit derartigen Sortiermaschinen Makro-Stickys aus der Stoffsusension entfernen lassen. Bei sehr aufwändiger Sortierung können im Deinkingstoffbereich bereits Makro-Stickybeladungen des Fertigstoffs in einer Größenordnung von nur 100-200 mm^2/kg erzielt werden [16], wobei es notwendig ist darauf hinzuweisen, dass bei Primärfaserstoffen kein Null-Niveau erzielt wird, sondern sich auch dort Werte zwischen 20-50 mm^2/kg einstellen [17]. Dagegen sind Mikro-Stickys in der Regel so klein, dass sie auch mit den effektivsten mechanischen Sortieraggregaten nicht eliminiert werden können.

Ist der Gehalt an Makro-Stickys im Stoffauflauf einer Papiermaschine bzw. im produzierten Papier zu hoch, so ist dies ein Hinweis darauf, dass die Sortierung der Stoffaufbereitungsanlage und / oder des konstanten Teils verbesserungswürdig ist. Mikro-Stickys können dagegen die Sortierstufen passieren, eventuell später agglomerieren und ebenfalls zu Ablagerungen an der Papiermaschine oder deren Bespannungen sowie zu Abrissen führen.

Die Definition nach dem bereits zitierten ZELLCHEMING-Arbeitsblatt legt darüber hinaus fest, dass Mikro-Stickys unter Prüfbedingungen mindestens eines der Klassifizierungsmerkmale Anzahl, Größe oder Gewicht aufweisen sowie mindestens einem der physikalisch-chemischen Klassifizierungsmerkmale Adhäsion / Klebrigkeit oder Oberflächenenergiedichte genügen müssen. Außerdem ist festgelegt, dass kolloidale und gelöste Substanzen keine Stickys darstellen. Diese zusätzlichen Definitionen schließen einige der in Abbildung 3.1 aufgeführten Methoden zur Stickybestimmung aus. Extraktionsmethoden analysieren beispielsweise die in einer Probe enthaltenen extrahierbaren Stoffe, die u. U. nichts mit klebrigen Bestandteilen zu tun haben. Aber auch die Laborblattmethoden sind fragwürdig, da ein optischer Kontrast von Verunreinigungen im Laborblatt nicht immer ausschließlich auf Stickys zurückzuführen ist, sondern vielmehr verschiedenste Ursachen haben kann.

3.2.2 Einschränkungen der Stickybestimmungsmethoden

Makro-Stickys

Zur Bestimmung von Makro-Stickys haben sich drei Methoden nach INGEDE [1], ISO [18] und TAPPI [19] etabliert. Alle drei Methoden beruhen auf einer Laborsortierung mit einer Schlitzplatte, der Visualisierung des Sortierrückstandes und der bildanalytischen Auswertung der kenntlich gemachten Stickypartikel. Die Art der Visualisierung ist in den Methoden unterschiedlich, stets wird aber die Adhäsionskraft der klebrigen Teilchen genutzt, um ein „Kontrastmittel“ (Korundpulver bzw. Strichschicht) bei erhöhter Temperatur und definiertem Druck auf den Stickys zu fixieren. Die so markierten „weißen“ Stickyteilchen bilden dann einen guten Kontrast zum „schwarzen“ Hintergrund und können bildanalytisch vermessen werden. Üblicherweise werden alle Teilchen mit einem kreisflächengleichen Durchmesser größer als die Schlitzweite der zur Untersuchung verwendeten Sortierplatte detektiert. Trotz aller Unzulänglichkeiten (hoher Zeitaufwand, teilweise großer Schwankungsbereich der Messergebnisse, keine Umrechnungsmöglichkeit zwischen den drei Methoden) haben sich die drei Methoden für die Makro-Stickymessung etabliert – u. a. auch deshalb, weil es bisher keine bessere Methode gibt. Die größte Einschränkung dieser Methode besteht natürlich in der Tatsache, dass nur Partikel über 100 µm Durchmesser erfasst werden können. Theoretisch wäre es zwar möglich, die Auflösungsgrenze der verwendeten scannerbasierten Bildanalyse-systeme zu verringern. Allerdings sollten alle kleineren Partikel während der Sortierung die Schlitzte passieren können und sich damit grundsätzlich einer Detektion entziehen.

Mikro-Stickys

Zur Bestimmung von Mikro-Stickys gibt es eine Vielzahl von Methoden. Die bereits zitierte PMV-Hausmethode [13-15], die den Durchlauf der Schlitzplattensortierung in gleicher Weise behandelt wie der Sortierrückstand, kann nur einen begrenzten Teil der Mikro-Stickys erfassen. In der Regel sind es Teilchen, die in ihrer zweidimensionalen Ausdehnung größer als die Sortierschlitzbreite, dafür aber sehr dünn sind. Auf Grund dieser dreidimensionalen Abmessungen passieren die Teilchen mit ihrer flachen Seite die Schlitzlöcher und liefern nach Ablagerung auf dem Präparat eine Flächenausdehnung größer als 100 µm (s. Abbildung 3.2). Mit anderen Worten: es wird mit dieser Methode nur der obere Messbereich der Mikro-Stickys erfasst.

Bei Fällungs- und Adsorptionsmethoden, bei denen im Vorfeld der Probenaufbereitung die Herstellung eines Filtrates erfolgen muss, wie beispielsweise die BASF Pitch-Counter-Methode [20, 21] die Δ TOC-Methode [22] oder die INGEDE-Fällungsmethode 6 [23], ist das Trennkriterium für die Mikro-Stickys gar keine Schlitzplatte mehr. Vielmehr werden bei der:

- INGEDE Methode 6 ein Mahlgradsieb (lichte Maschenweite: 157 µm * 257 µm) verwendet,
- BASF-Methode eine Doppel-Filtration mit Mahlgradsieb und 40 µm Sieb durchgeführt,
- Δ TOC-Methode zwei Filtrate durch Filtration mit 25 µm Sieb und anschließender Membranfiltration mit 5 kDa Porenweite gewonnen.

Da sich bei der Entwässerung mit dem Mahlgradsieb eine Filterhilfsschicht ausbildet, ist es schwierig abzuschätzen, welche Partikelgröße und ob alle Partikel einer bestimmten Größe in das Filtrat gelangen, da mit zunehmender Filterschicht die Öffnungen kleiner werden. Bei der zweiten Filtration nach der BASF-Methode wird durch Rühren das Ausbilden einer Filterhilfsschicht vermieden und die Messergebnisse zeigen auch, dass keine Partikel größer 40 µm erfasst werden. Wichtig zu erkennen ist, dass bei einer derartigen Vorbehandlung der Stoffproben auch nicht alle Mikro-Stickys erfasst werden, da abhängig vom Trennelement nur Teilchen zwischen der Auflösungsgrenze der entsprechenden Messmethodik und der Perforationen des Trennelements bewertet werden können. Da die Δ TOC-Methode keinem der Klassifizierungsmerkmale Anzahl, Größe oder Gewicht sowie Adhäsion / Klebrigkeit oder Oberflächenenergiedichte genügt, stellt diese Methode gemäß den ZELLCHEMING-Definitionen eigentlich keine Stickybestimmungsmethode dar.

Mikro- und Makro-Stickys

Einige Methoden, die aus der Stoffsuspension heraus arbeiten, können grundsätzlich Mikro- und Makro-Stickys erfassen. Dazu gehören z. B. Adsorptionsmethoden, bei denen eine Stoffsuspension eingesetzt wird. Die in dieser Suspension befindlichen Partikel können sich, unabhängig von ihrer Größe, grundsätzlich an den zur Adsorption zur Verfügung gestellten Flächen (z. B. Papiermaschinensieb oder -filz, Polyethylenflaschen oder -folien, Schaumstoffquader, Metallplatten) anlagern. Problematisch bei diesen Methoden ist grundsätzlich, dass die Auswertung meist gravimetrisch erfolgt und die angelagerten Teilchen im Vergleich zur Masse des Prüfkörpers einen prozentual geringen Anteil haben. Dadurch wird einerseits die Fehlerquote relativ hoch und andererseits ist eine Auswertung nach Größenklassen nicht möglich, d. h. es kann keine Aussage darüber getroffen werden ob wenige große oder viel kleine Partikel zu der entstandenen Stickyfracht beigetragen haben.

Doshi et al. haben sich mit der Bewertung von sowohl Makro- als auch Mikro-Stickybestimmungsmethoden kritisch auseinandergesetzt [14, 15, 24]. Als Fazit kann zusammengefasst werden, dass die untersuchten Makro-Stickybestimmungsmethoden keinen Vergleich der Absolutwerte zulassen, mit allen Methoden aber der zu erwartende Trend richtig wiedergegeben wird. Bei den Mikro-Stickybestimmungsmethoden wird der erwartete Trend allerdings nur von der PMV-Hausmethode, der ARS-Methode (Rotating-Wire-Mesh-Method) und der Polyethylenfilm-Methode ausgewiesen [15]. Alle anderen angewandten Methoden versagen hier.

3.2.3 Anforderungen an eine optimale Stickymethode

Grundsätzlich sollte jedes Prüfverfahren zuverlässig und aussagefähig sein sowie eine gute Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit aufweisen. In der Papierindustrie werden Messwerte mit einem Variationskoeffizienten für die Reproduzierbarkeit von 10 % als ausreichend gut empfunden. Bei bestimmten Messungen müssen auch Schwankungen von ± 20 % akzeptiert werden [25-27]. Für eine neue Stickymessmethode ist darüber hinaus sinnvoll zu fordern, dass die Methode schnell und mit möglichst wenig bzw. preiswerter Geräteausstattung durchzuführen ist. Für die beschriebenen Makro-Stickymethoden müssen beispielsweise ein entsprechendes Sortiergerät mit Schlitzplatte, ein Rapid-Köthen-Blattbildner mit Trockner und ein Bildanalyzesystem zur Verfügung stehen, was einem minimalen Investitionsaufwand von ca. EUR 100.000.- entspricht. Für eine derartige Prüfung ist ein Zeitbedarf von vier Stunden je Probe zu veranschlagen.

4 Forschungsziel / Lösungsweg

4.1 Forschungsziel

Ziel des Projektes ist die Entwicklung einer neuen Labormethode zur Bewertung von Mikro- und Makro-Stickys in Altpapierstoffsuspensionen. Die neue Methode soll schnell und einfach zu handhaben sein und möglichst den gesamten relevanten Stickybereich abdecken. Aus **Abbildung 4.1** geht hervor, welche Größenbereiche die verschiedenen, bereits diskutierten Stickymessmethoden abdecken. Es ist zu erkennen, dass mit der neu zu entwickelnden Methode erstmals der gesamte Größenbereich von Makro-Stickys bis hinunter zu Mikro-Stickys ab einer Größe von $30\ \mu\text{m}$ flächengleichem Kreisdurchmesser erfasst werden sollen, was praktisch dem gesamten relevanten Mikro-Stickybereich entspricht. Der Makro-Stickybereich geht über $1.000\ \mu\text{m}$ hinaus, was mit den durch die über diese Marke hinausgehenden Pfeile angedeutet sein soll.

Gruber et al. [28] führen für Mikro-Stickys im Bereich unterhalb von $100\ \mu\text{m}$ weitere Unterscheidungskriterien ein. Es wird in feindisperse ($100\ \mu\text{m}$ bis $0,1\ \mu\text{m}$), kolloidale ($0,1\ \mu\text{m}$ bis $0,01\ \mu\text{m}$) und molekular gelöste ($< 0,01\ \mu\text{m}$) Mikro-Stickys unterteilt. Da per Definition gelöste und kolloidale Substanzen keine Stickys darstellen, startet also der Mikro-Stickybereich bei $0,1\ \mu\text{m}$ und geht wie gezeigt über $100\ \mu\text{m}$ hinaus, im Bild bis etwa $300\ \mu\text{m}$ angedeutet, da durch $100\ \mu\text{m}$ Schlitze auch flache, 2-dimensional größere thermoplastische Partikel hindurch treten können. In dieser Darstellung sind bewusst auch Methoden aufgeführt, die nur vorgeben Mikro-Stickys zu messen es aber wie erläutert definitionsgemäß nicht tun, wie beispielsweise die DMF- oder die ΔTOC -Methode. Wichtig zu erkennen ist, dass auch diese Methoden nicht den gesamten Größenbereich von Mikro-Stickys abdecken.

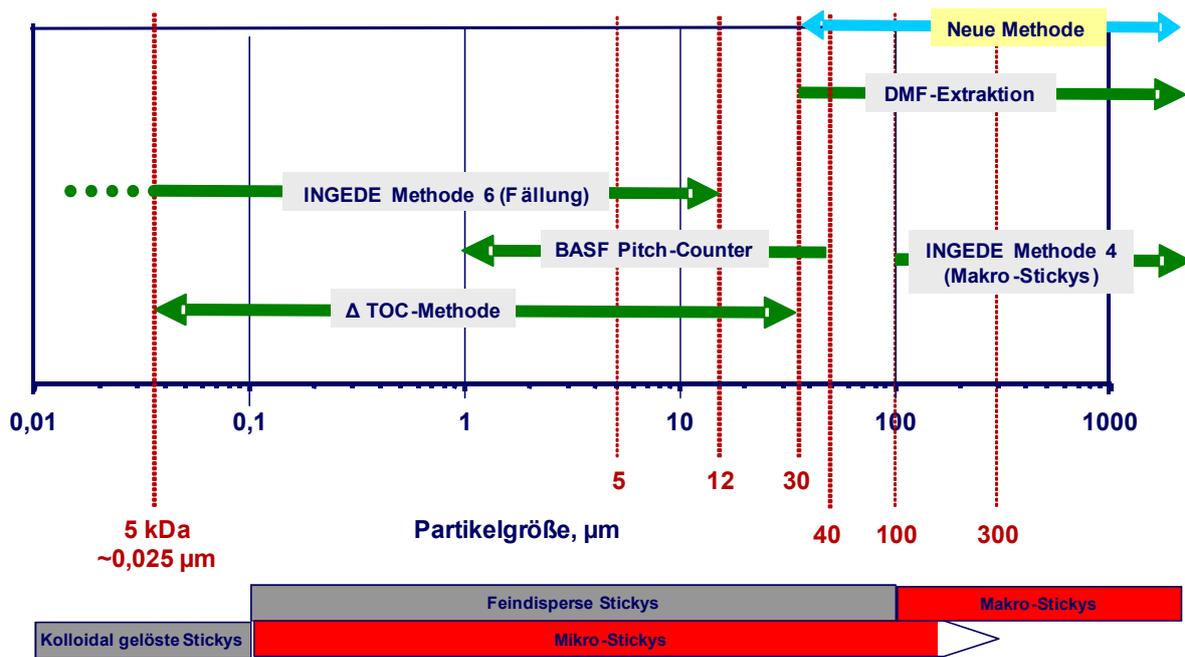


Abbildung 4.1 Größenbereiche von „Sticky-Messmethoden“

Mit der neu zu entwickelnden Methode sollen Makro-Stickys und Mikro-Stickys in einem Präparat erfasst werden, wobei die untere Messgrenze von den eingesetzten Messgeräten für die bildanalytische Auswertung bestimmt wird. Möglicherweise sind auch zwei Messungen der gleichen Probe mit unterschiedlichen Geräten und gemeinsamer Auswertung der gewonnenen Daten erforderlich. Geplant ist eine Erfassung von Stickys ab etwa 30 µm flächengleichem Kreisdurchmesser.

4.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Die neue Prüfmethode stellt die Voraussetzung dar, um tiefere Erkenntnisse zum Stickygehalt in Altpapierstoffen und zum Abtrennverhalten von Stickys im Zuge der Altpapieraufbereitung zu gewinnen. Insbesondere zur Abtrennung von Mikro-Stickys bzw. einer möglichen Generierung dieser Stickyfraktion durch mechanische und thermische Belastungen im Zuge der Altpapieraufbereitung gibt es derzeit ein erhebliches Wissensdefizit.

Die Stickybeladung von Altpapierstoffen wird über einen sehr breiten Partikelgrößenbereich ermittelt und erlaubt erstmals Ergebnisse aus Messungen im Mikro- und Makro-Stickybereich miteinander zu vergleichen. Heutige Untersuchungen, die ein Mikro- und ein Makro-Stickymessverfahren anwenden, lassen eine Summation oder eine Kombination der Messergebnisse nicht zu, da sie auf unterschiedlichen Messmethoden basieren. Eine Ausnahme stellt INGEDE Methode 4 [1] mit der PMV-Hausmethode dar, wobei mit beiden Methoden

nur Partikel größer 100 μm flächengleichem Kreisdurchmesser erfasst werden können. Es werden also namentlich unterschiedliche Kategorien von Stickys erfasst, wobei allerdings alle in die gleiche Größenklasse ab 100 μm fallen. Mit der neuen Methode wird das Größenspektrum um 70 μm nach unten verschoben und es wurden Partikel ab 30 μm gemessen.

Der Mikro-Stickybereich zwischen 0,1 μm und 30 μm ist auch mit dieser Methode nicht abgedeckt. Allerdings gibt es immer wieder Aussagen von Klebstoffherstellern, dass klebende Partikel eine bestimmte Mindestgröße aufweisen müssen, um eine Kohäsionskraft zu entfalten [29]. Wird diese Größe unterschritten tritt keine Kohäsion auf. Die Mindestpartikelgrößen ab der Ablagerungen entstehen, sind nicht bekannt. Die an Papiermaschinen beobachteten Ablagerungen sind immer großflächig – zumindest dann wenn sie wahrgenommen werden. Allerdings ist unbekannt, ob sich die Ablagerung aus winzigen Teilchen sukzessive aufgebaut hat oder ob sich zunächst ein größeres Teilchen abgelagerte, das dann aus dem „Materialangebot“ auch die kleineren adhäsiven Partikel angelagert hat. Vorstellbar ist auch, dass kleinste Teilchen in der Wasserphase agglomerieren, um sich dann als größeres Partikel an Papiermaschinenteilen abzulagern

4.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Mit einer Prüfmethode sollen Mikro- und Makro-Stickys in Altpapier-Stoffsuspensionen einfach, schnell, zuverlässig und reproduzierbar gemessen werden. Dies soll dadurch erreicht werden, dass mit Fluoreszenzfarbstoffen hydrophobe Partikel angefärbt, mit UV-Beleuchtung fluoreszierend gemacht und diese fluoreszierenden Teilchen vermessen werden. Im Gegensatz zur BASF Pitch-Counter-Methode, bei der aufgrund der Messung in einer Kapillare die wässrige Phase nahezu faserfrei sein muss, was durch zwei hintereinander geschaltete Filtrationen gewährleistet wird und wodurch gleichzeitig keine Makro-Stickys mehr erfasst werden können, verwendet die neu zu entwickelnde Methode ein Prüfblatt. Damit ist sichergestellt, dass alle Stickypartikel, die sich in dem Prüfblatt größenunabhängig retendieren lassen, ab einer Größe von 30 μm flächengleichem Kreisdurchmesser erfasst werden können. Innovativ ist die gemeinsame Visualisierung und Auswertung von Stickys in beiden Größenklassenbereichen (Mikro und Makro).

Zur Visualisierung der Partikel wird Fluoreszenzfarbstoff verwendet, der auf hydrophobe Teilchen aufzieht. Er nutzt damit die Oberflächenenergiedichte der Partikel aus, nicht aber ihr Adhäsionsvermögen. Durch entsprechende Untersuchungen muss geklärt werden, ob im

Altpapierstoff Substanzen enthalten sein können und falls ja in welchem Umfang, die keine Adhäsionsneigung aufweisen, aber dennoch Fluoreszenzfarbstoff adsorbieren. Die Einschränkungen dieser Methode müssen ermittelt und deutlich gemacht werden. Die Methode nutzt damit schematisch das in **Abbildung 4.2** aufgezeigte, rot markierte, Verfahrensschema über das Laborblatt mit Adsorption des Fluoreszenzfarbstoffes und Probenpräparation zur bildanalytischen Visualisierung der in der Stoffprobe enthaltenen Mikro- und Makro-Stickys.

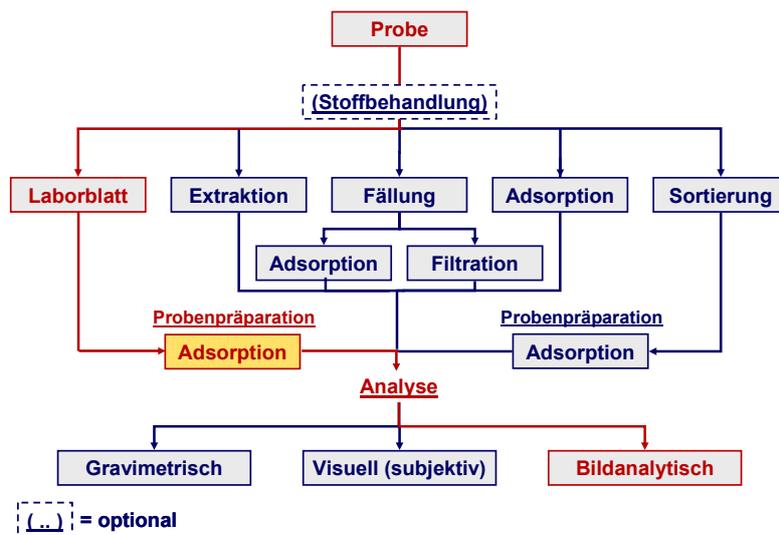


Abbildung 4.2 Erweiterung der Laborblattmethoden zur Visualisierung von Stickys (rot markiert)

Der Einsatz von Fluoreszenzfarbstoff zur Stickybestimmung ermöglicht die Absorption von Licht in dem entsprechenden Wellenlängenbereich des Farbstoffs und der Emission von Licht in einem anderen Wellenlängenbereich. Bei geschickter Auswahl von Beleuchtungseinheit, Fluoreszenzfarbstoff und zwischengeschaltetem Filter, lassen sich gemäß **Abbildung 4.3** andere UV angeregte „Emissionen“, wie beispielsweise von den bei der Papierherstellung eingesetzten optischen Aufhellern, ausschließen.

- **Absorption von Licht (z. B. Fluorol 555: 380-470 nm)**
- **Emission in anderen Bereichen 530-560 nm**

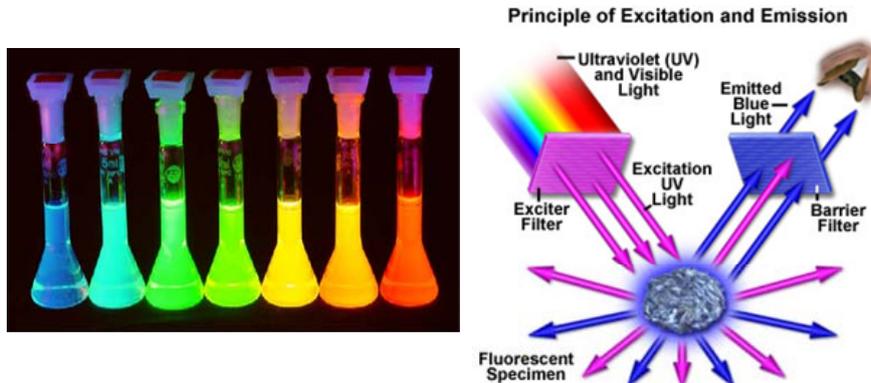


Abbildung 4.3 Prinzip der Fluoreszenz

4.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

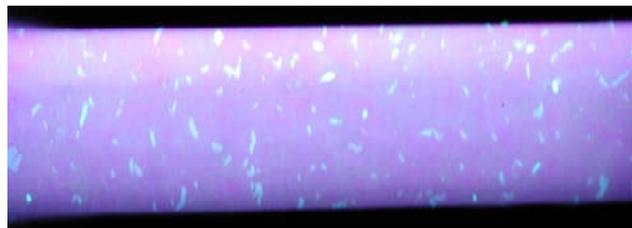
4.2.1 Methodischer Ansatz

Laborblatt-Inspektionsmethoden zur Bestimmung von Stickys in Faserstoffen können mit relativ einfachen Mitteln durchgeführt werden. Die wichtigsten benötigten Gerätschaften sind ein Laborblattbildner, eine Trocknungseinrichtung und gegebenenfalls ein Bildanalyse-System für die visualisierte Auswertung. In allen Fällen wird aus einer Stoffprobe ein Laborblatt gebildet ev. genügt auch die Qualität eines Nutschenblattes, bei dem Auswaschungseffekte minimiert sind, um darin jeweils Anzahl und / oder Fläche der Stickyverunreinigungen zu ermitteln. In der Vergangenheit wurden die Verunreinigungen fast ausschließlich nach ihrer Anzahl visuell gezählt oder es wurde unter Verwendung einer Schmutzpunktvergleichskarte (z. B. TAPPI T213, TAPPI T437 oder ISO 15360-1) [30-32] die Größe bzw. die Fläche der Stickys bestimmt. Dabei unterliegt die Auswertung subjektiven Einflüssen des Laboranten; außerdem ist dieser Bewertungsschritt relativ zeitintensiv. Dies gilt insbesondere dann, wenn mehrere Musterblätter einer Probe zu analysieren sind, was bei niedriger Stickybeladung zwingend erforderlich ist, damit ein repräsentatives Ergebnis erzielt wird.

Mit der Nutzung PC-gestützter Bildanalyse-Systeme kann die Stickybestimmung automatisiert und schnell erfolgen. Bei entsprechender Erfahrung mit Stoffproben innerhalb einer Papierfabrik können Änderungen im Stoffeintrag, aus denen z. B. eine höhere Stickybeladung resultiert, sehr schnell erkannt werden. Allerdings birgt die Verwendung von Bildanalyse-Systemen die Gefahr, dass neben Stickys auch andere, nichtklebrige Partikel (z. B. Splitter

oder Druckfarbenpartikel) erfasst werden, sofern ein ausreichender Kontrast zum Hintergrund gegeben ist. Daher soll eine Visualisierung der Stickys mit einem „Kontrastmittel“ – einem geeigneten Fluoreszenzfarbstoff – erfolgen.

Erste Vorversuche mit Fluoreszenzfarbstoffen haben gezeigt, dass sich Klebstoffapplikationen mit Fluoreszenzfarbstoffen anfärben lassen und mit entsprechender Beleuchtung visuell sichtbar gemacht werden können. **Abbildung 4.4** zeigt das Beispiel eines Klebstoffes für Selbstklebeetiketten, bei dem die Klebstoffteilchen mit Fluorol-Farbstoff 555 (bezogen von der BASF SE) sichtbar gemacht wurden. Mit einer derartigen Probenpräparation ist es also prinzipiell möglich, die Klebstoffteilchen zu visualisieren. Vorversuche an Probeblättern mit klebenden Verunreinigungen haben gezeigt, dass das von Fluorol 555 emittierte Licht Farbverschiebungen aufweist. Die Ursache dieser Verschiebungen ist in der molekularen Wechselwirkung des Substrats mit der chromophoren Gruppe des Fluoreszenzfarbstoffs begründet. Es scheint damit sogar möglich, dass der Fluoreszenzfarbstoff als Indikator eingesetzt werden kann, um Substanzklassen zu unterscheiden. Dazu ist ein bildgebendes Verfahren mit spektraler Auswertung erforderlich, wie es in dem dargestellten Versuchsaufbau mit eigenem Messprogramm auch vorgesehen ist. Die Einschränkungen und Nachteile sowie der gesamte Messaufbau und die Probenpräparation sind für eine praktikable Messung allerdings noch zu ermitteln.



Klebstoffquelle: USPS Selbstklebeetikett
Beleuchtung: ~375 nm UV-Lampe
Fluoreszenz Farbstoff: Fluorol 555

Abbildung 4.4 Beispiel für eine Fluoreszenzprobe

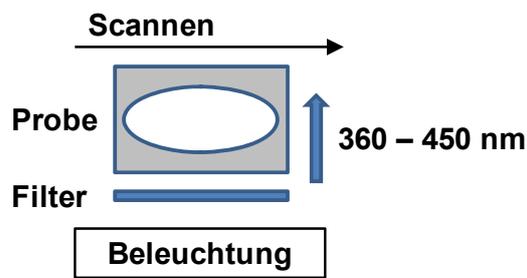
Im Vergleich zu einer vorgeschalteten Laborsortierung, bei der eine Stickyanreicherung im Überlauf und eine Auswaschung im Durchlauf stattfindet, hat die Laborblattbildung den Vorzug, dass bei der Entwässerung im Blattbildner nur sehr kleine Stickypartikel ausgewaschen werden und daher nicht nur die Makro-Stickys im Prüfblatt verbleiben sondern auch der größte Teil der Mikro-Stickys. Eine Entwässerung des Faserstoffs in einer Nutsche über einem Papierfilter könnte die Retention von Mikro-Stickypartikeln weiter verbessern. Die

Güte der Blattqualität, insbesondere die für die bildanalytische Messung zur Verfügung gestellte Papieroberfläche ist allerdings zu prüfen. Zu berücksichtigen ist außerdem, dass sich eine vertrauenswürdige und statistisch gesicherte Stickymessung bei gut gereinigten Altpapierfaserstoffen, wie z. B. Deinkingstoff für Druckpapiere oder Markt-DIP, schwierig gestalten kann, da die Stickyfracht einfach zu gering ist. In diesen Fällen ist möglichst die gesamte Laborblattfläche (ca. 300 cm²) zu analysieren, um ein repräsentatives Ergebnis zu erzielen.

Die Nutzung von Fluoreszenz zur Visualisierung von Stickys wurde bereits in früheren Veröffentlichungen beschrieben [33, 34]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass möglicherweise nicht alle Stickys fluoreszieren und nicht alle fluoreszierenden Partikel Stickys sein müssen. Im Gegensatz zur etablierten Stickymessung mittels INGEDE Methode 4 [1], bei welcher auch die Klebrigkeit eines Partikels eine Rolle spielt, wird hier nur von hydrophoben Komponenten ausgegangen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass Altpapierstoffe praktisch immer optische Aufheller aus der vorhergehenden Papierherstellung enthalten. Die Methodenentwicklung muss durch geeignete Auswahl von Fluoreszenzfarbstoff, Beleuchtungsquelle, einzusetzendem Filter und die richtige Wellenlänge für die Messung dieser Tatsache Rechnung tragen.

Bei der bildanalytischen Auswertung können sowohl Kamerasysteme als auch Scannersysteme eingesetzt werden. Scannersysteme bieten den Vorteil, große Messflächen (z. B. DIN A4 oder Standard-Laborblatt mit ca. 300 cm²) einfach und schnell auszuwerten. Dafür liegt die erreichbare optische Auflösung auch bei sehr hoch auflösenden Scannern mit 4.800 bzw. 9.600 dpi in der Regel bei maximal 20 µm flächengleichem Kreisdurchmesser. Ein Kamerasystem kann eine effektive Auflösung von 10-30 µm Durchmesser erreichen. Mit einer konventionellen, hochauflösenden Kamera ergibt sich ein Messfeld im Größenbereich von 2 x 3 mm, also 6 mm². Bei größeren Stickypartikeln ist außerdem die Gefahr sehr groß, dass sie durch den Bildrand geschnitten und bei einer seriösen bildanalytischen Auswertung eliminiert werden. Dadurch wird die Chance mit einem herkömmlichen Kamerasystem gleichzeitig auch Makro-Stickys richtig zu erfassen stark eingeschränkt. Mit einem neuartigen hoch auflösenden Kamerasystem am PMV soll dieses Handicap umgangen werden. Diese spezielle Kamera kann mit ihren 1,3 Megapixel einen Bereich von 1.280 x 1.024 Pixel erfassen. Da ein Pixel je nach Kalibrierung ca. 11,06 µm entspricht, kann pro Bild ein Bereich von ca. 14,16 mm x 11,33 mm erfasst werden. Das System ermöglicht damit die

photometrische Erfassung kleiner und kleinster Objekte. Mit 268 ausgemessenen Messfeldern kann ein herkömmliches Rapid-Köthen-Laborblatt mit 317 cm² ausgemessen werden. Eine Gesamtmessung des Blattes dauert zw. 5 - 7 min. Wichtigster Zeitfaktor ist das Ansteuern und Verfahren des x-y-Tisches. Die **Abbildung 4.5** und **4.6** fassen Prinzip sowie Vor- und Nachteile der Messungen mit Scanner- und Kamera-Systemen zusammen.

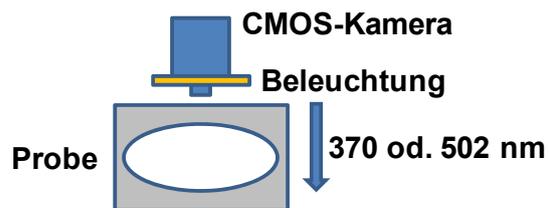
**Vorteile:**

- Schnell
- Einfach
- Von 20 µm bis in den Makro-Stickybereich

Nachteile:

- Scanner Umbau erforderlich
- Sehr kleine Stickys lassen sich nicht erkennen
- Software für Bildanalyse

Abbildung 4.5 Prinzip für eine Fluoreszenzmessung mit Scanner-System

**Vorteile:**

- Messungen zw. 10 – 30 µm
- Einfaches Messverfahren
- Mathematische Filterung des Bildes
- Kein physikalischer Filter notwendig

Nachteile:

- Messfläche 14,16 mm x 11,33 mm
- 368 Messfelder erforderlich
- Software für Bildanalyse erforderlich

Abbildung 4.6 Prinzip für eine Fluoreszenzmessung mit CMOS-Kamera-System

4.2.2 Arbeitsschritte

Die Aufgabenstellung erfordert ein systematisches Vorgehen, um am Ende ein optimale Stickymessmethode zu erhalten. Dazu wurden die folgenden Arbeitspakete festgelegt und teilweise parallel bearbeitet:

AP 1: Screening der Fluoreszenzfarbstoffe

Mind. 10 Farbstoffe werden mit Modellstoffen in Abhängigkeit einer UV-Beleuchtungsquelle überprüft.

AP 2: Adsorptionsverhalten der Fluoreszenzfarbstoffe

Die Adsorption des Farbstoffes auf Faserstoffe (Zellstoff, Holzstoff), sowie Mineralien, Papieradditive und Klebstoffe soll systematisch untersucht werden.

AP 3: Erarbeitung einer optimalen Probenpräparation

Blattbildung von Modellfaserstoffen (Nutsche/RK) mit unterschiedlichen Flächengewichten; Applikation des Fluoreszenzfarbstoffes (Tränken, Aufsprühen, Streichen).

AP 4: Aufbau / Inbetriebnahme des endgültigen Messsystems

Aufbau des Messsystems und Überprüfung des Auswerteprogramms.

AP 5: Testphase Messsystem / Nachweis der Vergleichbarkeit

Test des Messsystems an industriellen Proben aus min. 2 Altpapieraufbereitung-Anlagen, Messung von Mikro- und Makrostickys nach Fluoreszenz und Überprüfung der Vergleichbarkeit von Makrostickys nach INGEDE Methode 4.

AP 6: Beschreibung der Messmethode

Erstellung einer Prüfvorschrift.

AP 7: Dokumentation / Berichterstellung

4.2.3 Personaleinsatz

Für die Entwicklung der Messmethode, die Bewertung der Fluoreszenzfarbstoffe und der Messergebnisse wurde ein wissenschaftlicher Mitarbeiter eingesetzt. Ihm unterlag auch die wissenschaftliche Leitung. Das routinemäßige Herstellen von Probematerialien und Messen war in zahlreichen Arbeitspaketen erforderlich und wurde von erfahrenem Laborpersonal des PMV übernommen, das den Wissenschaftler unterstützte. Für die Versuchsaufbauten wurde ein erfahrener Techniker und Feinmechaniker benötigt. Durch Planstellenstreichungen müssen derartige Fachkräfte über Drittmittel finanziert werden. Darüber hinaus ist für diverse Hilfstätigkeiten eine wissenschaftliche Hilfskraft eingesetzt worden.

Das Personal wurde gemäß Finanzierungsplan eingesetzt. Die geleistete Arbeit entspricht im vollen Umfang dem bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

5 Untersuchung und Ergebnisse

5.1 Recherche der Farbstoffe

Zunächst wurden Informationen über geeignete Fluoreszenzfarbstoffe recherchiert. Aufgrund der geplanten Beleuchtung mittels einer UV-Lichtquelle lag der Schwerpunkt auf Farben, welche Licht im Bereich zwischen 300 - 400 nm absorbieren. Zu Testzwecken wurden aber auch andere weit verbreitete Fluoreszenzfarbstoffe untersucht, welche ein höheres Absorptionsspektrum haben (z. B. Rhodamin B bei 542 nm) sowie marktgängige Produkte, so genannte „Invisible Inkjet“ oder „Security Ink“-Farben. Ebenso wurden auch pigmentbasierte Farben mit untersucht. Insgesamt wurden ca. 10 geeignete Farbstoffe ausgewählt. **Tabelle 5.1** gibt einen Überblick über die nach der Recherche eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe.

Tabelle 5.1 Fluoreszenzfarbstoffe

Name	Hersteller	Art	Absorptionsmaximum bei
Rhodamin B	Kremer Pigmente	Farbstoff	542 nm
Uranin AP	AppliChem	Farbstoff	490 nm
Lumilux Grün D 254	Sigma-Aldrich	Pigment	ca. 254 nm
Fluoreszenzblau (Lumogen Blau)	Kremer Pigmente/BASF	Pigment	378 nm
Fluoreszenzgelb (Lumogen Gelb)	Kremer Pigmente/BASF	Pigment	474 nm
Fluoreszenzrot (Lumogen Rot)	Kremer Pigmente/BASF	Pigment	575 nm
REA-Jet TKD-UV 010	REA Elektronik GmbH	UV Inkjet	366 nm
Nil Red	Sigma-Aldrich	Farbstoff	366 nm
Eosin Y	Merck	Farbstoff	535 nm
UV Tinte Wasserbasis 4887	Flockenhaus	UV Tinte	366 nm
UV Tinte Wasserbasis 4885	Flockenhaus	UV Tinte	366 nm

5.2 Entwicklung einer Probenpräparation

Das Screening der Farbstoffe wurde anhand eines drucksensitiven Klebstoffes (pressure sensitive adhesive - PSA) auf Basis einer Dispersion durchgeführt, da dieser Klebstoff bei einer Zerkleinerung Mikro- und Makrostückchen ausbilden kann. Hierzu wurden 100 cm² eines bereits verfilmten Klebstoffes auf Buchensulfat-Zellstoff (BuSi) und Holzschliff aufgeklebt und zerkleinert, wie es in der INGEDE-Methode 12 [35] vorgeschrieben ist. Aus dieser Stoff Suspension wurden dann die Untersuchungsblätter gebildet.

Zunächst sollten anhand dieser Untersuchungen Rahmenbedingungen für die Laborarbeit erfasst werden. Es wurde überprüft, welche Dosiermengen an unterschiedlichen Farbstoffen sinnvoll erscheinen (0,01 %, 0,1 %, 1 % bezogen auf die Stoffmenge zur Suspension vor der

Blattbildung), welche Flächengewichte (40, 80, 120 g/m²) für die Laborblätter am geeignetsten sind und welches Blattbildung-Verfahren (Rapid-Köthen-Blätter oder so genannte Nutschenblätter mit Filterpapier) gute Ergebnisse liefern. Ziel dieser Voruntersuchung war die Entwicklung eines standardisierten Verfahrens, mit dessen Hilfe die Farbstoffe untersucht und bewertet werden können. Die Blätter wurden zunächst visuell unter UV-Licht bewertet, bis das Messsystem zur Verfügung stand.

Bei den untersuchten Laborblättern ist aufgefallen, dass eine Dosierung des Farbstoffes von 1 % generell zu hoch ist, da auch Fasern mit angefärbt werden. **Abbildung 5.1** zeigt dies beispielhaft für Rhodamin B unter Tageslicht. Bei Betrachtung derselben Blätter unter UV-Licht, wie es in **Abbildung 5.2** und **5.3** dargestellt ist, erscheint subjektiv gesehen eine Dosierung von 0,1 % Farbstoff optimal zu sein, da sich ein deutlich sichtbarer Kontrast zwischen Faserstoff und Stickys im Laborblatt erkennen lässt. Die Stickys leuchten deutlich heller und der Faserstoff wird nicht angeregt. Dies ist sowohl bei Nutschen- als auch bei Laborblättern und allen Flächengewichten der Fall. Grundsätzlich lagerten bei dem gewählten Klebstoffpräparat die Stickys auf der Blattunterseite ab und konnten dort gut vermessen werden.

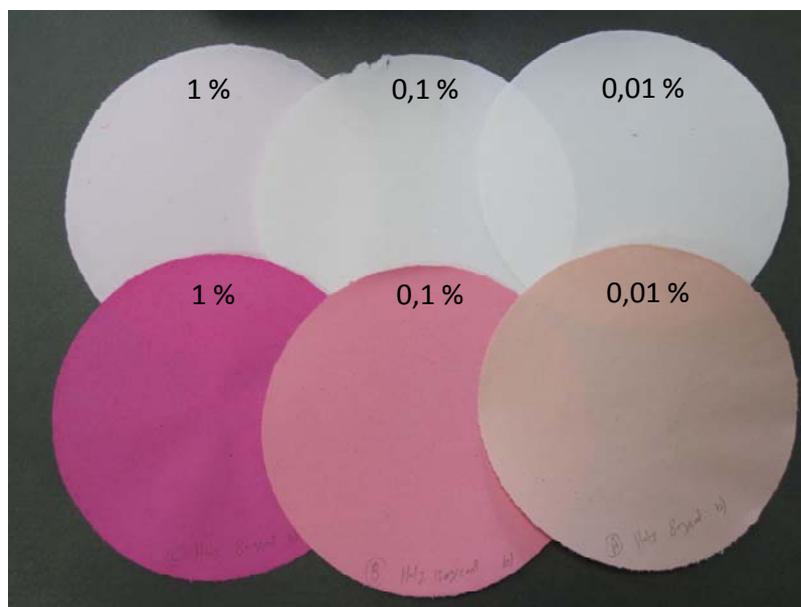


Abbildung 5.1 Zellstoff- und Holzschliff-Laborblätter (oben bzw. unten) mit unterschiedlichen Farbdosierungen von Rhodamin B unter Tageslicht

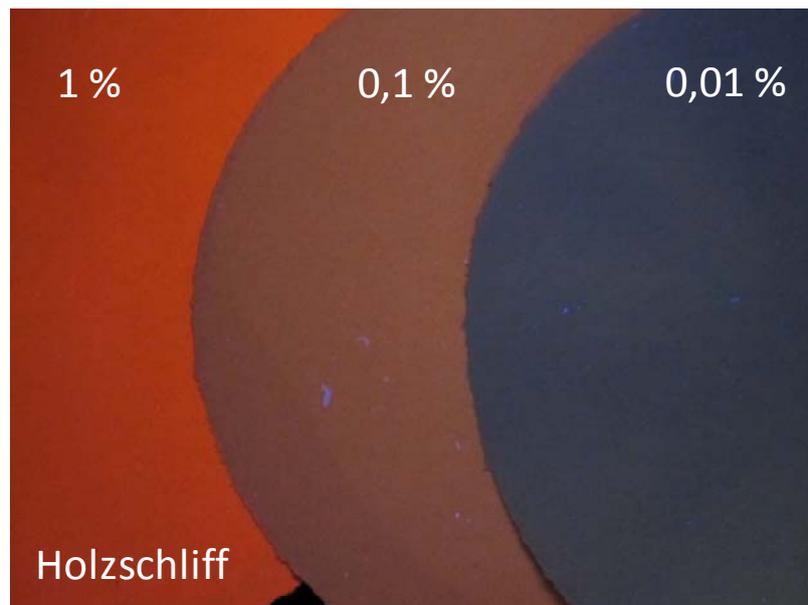


Abbildung 5.2 Holzschliff-Laborblätter mit unterschiedlicher Farbdosierung von Rhodamin B unter UV-Licht

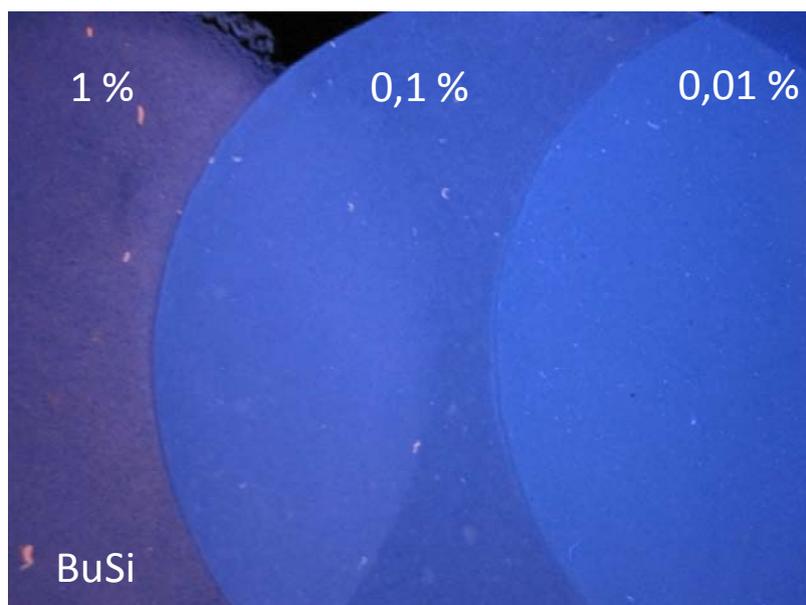


Abbildung 5.3 Zellstoff-Laborblätter mit unterschiedlicher Farbdosierung von Rhodamin B unter UV-Licht

Aufgrund der Gleichmäßigkeit bietet eine Blattbildung im Rapid-Köthen-Verfahren (RK) [36] Vorteile. Ebenso ist ein Blattgewicht von 80 g/m² gut geeignet, da hier ein guter Kompromiss zwischen Probenmenge und Blattdicke gefunden werden konnte. Bei zu dicken Blättern sind ggf. Partikel in der Blattmitte nicht mehr zu erkennen, bei zu dünnen Blättern ist die analysierte Probenmenge zu gering. Die Blätter sollten im Kreislaufbetrieb des

Prozesswassers (mit Rückwasser) erzeugt werden, um die Retention kleiner Bestandteile im Blattgefüge zu ermöglichen.

Zur Farbstoffapplikation waren weitere Untersuchungen erforderlich. Es bestand der Wunsch, die Farbstoffapplikation durch Sprühen oder Tränken zu realisieren, da dies für die Probenvorbereitung eine Vereinfachung darstellt. Es sind geringere Farbstoffmengen notwendig und diese erzielen eine bessere Wirkung, da sie direkt auf die Proben aufgetragen werden können. Ebenso kann das Laborequipment geschont werden, da das Testmaterial nur sehr gezielt mit Farbstoffen in Kontakt gebracht wird. Weiterhin bietet es die Möglichkeit, auch Fertigprodukte einfach zu testen. Hierzu wurde die Applikation einer Nilrot-Lösung (0,1 % in Ethanol) auf Buchensulfit- bzw. Holzschliff-Blätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² getestet. Die Blätter sind aus einer Stoffsuspension mit PSA-Dispersionsklebstoff gebildet worden. Die Applikation sollte durch Sprühen und Bestreichen erfolgen. Die **Abbildungen 5.4** und **5.5** zeigen diese Versuche. Es wird deutlich, dass es möglich ist, Stickypartikel durch diese Applikation mit Nilrot zu markieren.

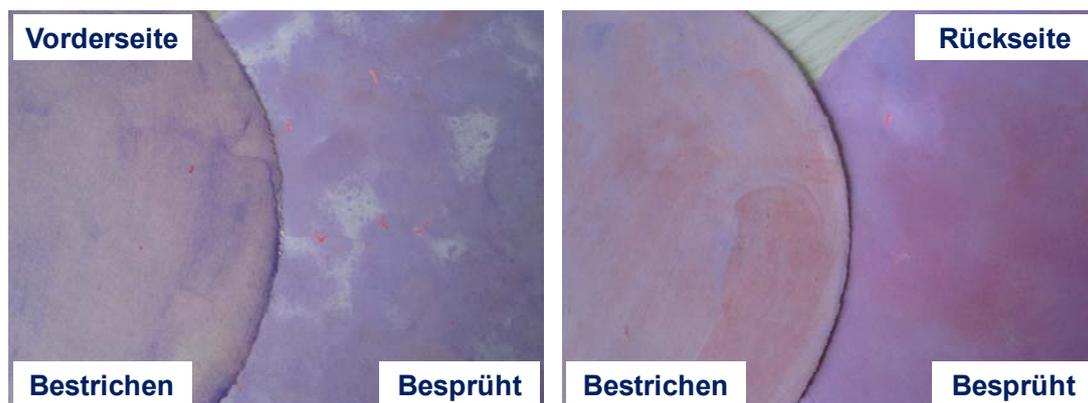


Abbildung 5.4 a) und b): Applikation einer Nilrot-Ethanol Lösung auf Holzschliff-Blätter mit Dispersion-PSA unter Tageslicht

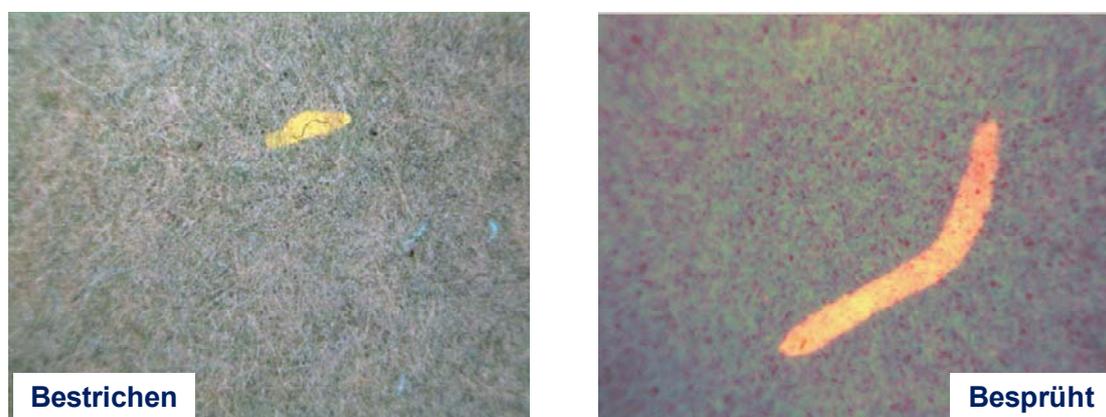


Abbildung 5.5 a) und b): Detailansicht zur Applikation einer Nilrot-Ethanol Lösung auf Holzschliff-Blätter mit Dispersion-PSA unter UV-Licht

Je 3 Blätter zu 80 g/m² aus Buchensulfit PSA-Dispersionsklebstoff sind noch weiteren Applikationsversuchen unterzogen worden, um die Farbstoffapplikation und spätere Messung mit Weißabgleich bzw. Transparenzspray (Transparent 21 von Kontakt Chemie) zu untersuchen. Hierbei sind konkrete Messergebnisse mit dem später erläuterten Fluoreszenz-Messsystem erzeugt worden.

Zunächst zeigt die **Abbildung 5.6** die unterschiedlichen Ergebnisse, welche durch Tränken, Sprühen und Anfärben in der Masse gefärbt worden waren. Die Fehlerbalken bezeichnen hierbei, genauso wie bei allen anderen Abbildungen, die Standardabweichung des hinterlegten Mittelwertes der Einzelmessungen. Da durch Sprühen und Streichen nur eine ungleichmäßige Farbstoffverteilung möglich ist, schwanken auch die Ergebnisse. Es wurde eine Applikation durch Tränken der Proben in einer 0,1% Nilrot-Ethanollösung favorisiert, da die Ergebnisse einen geringen Schwankungsbereich aufweisen.

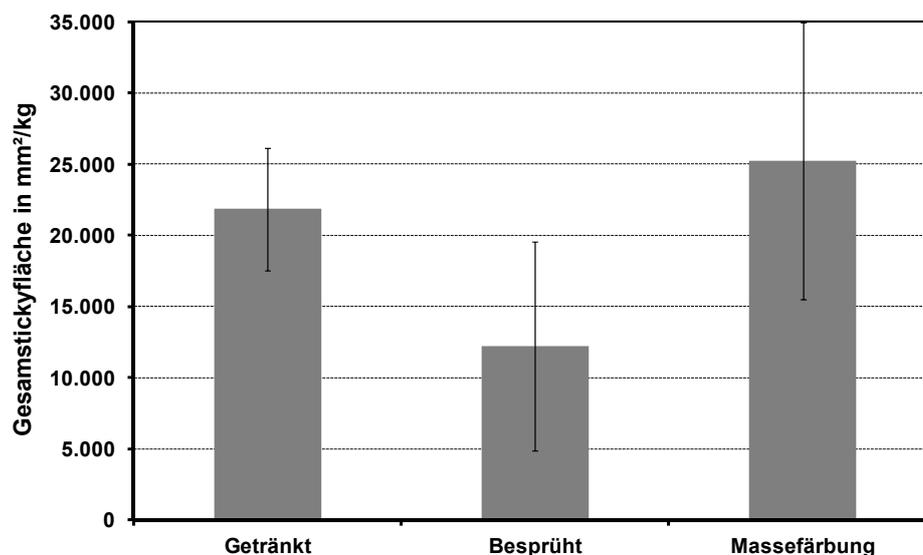


Abbildung 5.6 Ergebnisse der Fluoreszenzmessung für die Applikationsversuche von Nilrot auf Zellstoffblätter mit Dispersios-PSA

Weiterhin bietet die Software des Messsystems die Möglichkeit, einen automatischen Weißabgleich des Hintergrunds (Auto White Balance) durchzuführen, damit Partikel vor einem einheitlichem Hintergrund besser detektiert werden können. **Abbildung 5.7** zeigt die Ergebnisse je drei gemessener Blätter mit und ohne Weißabgleich des Hintergrundes. Auch hier wurde eine Messung ohne Weißabgleich favorisiert, da der Schwankungsbereich kleiner ausfällt. Der Weißabgleich ist teilweise aufgrund der rötlichen Färbung der Versuchsblätter problematisch durchzuführen.

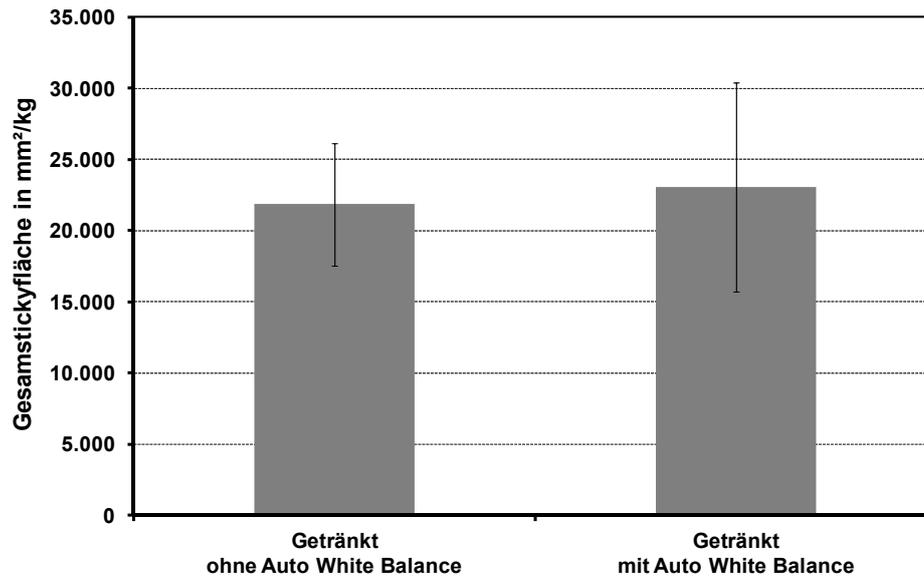


Abbildung 5.7 Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit und ohne Weißabgleich bei Zellstoffblättern mit Dispersions-PSA in Nilrot-Lösung getränkt

Um letztendlich auch Stickys verdeckt im inneren des Versuchsblattes ausmessen zu können, wurde der Vorschlag verfolgt, das Blatt mittels Transparenzspray durchsichtig zu machen und ein solches Blatt zu vermessen. Hierbei wird ein Leichtöl aufgetragen, wodurch die Lichtbrechung im Laborblatt herabgesetzt wird. **Abbildung 5.8** zeigt die Ergebnisse von je drei gemessenen Blättern mit und ohne Transparenzspray.

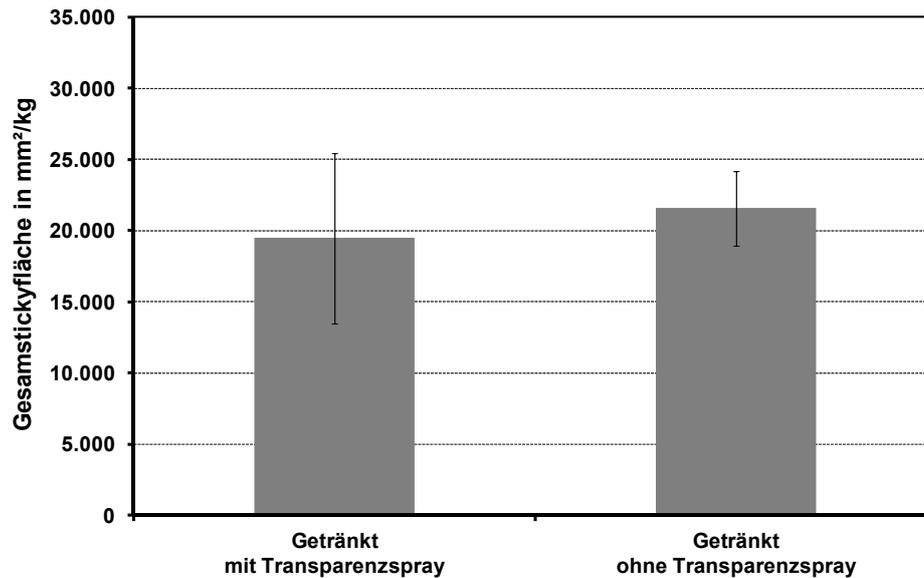


Abbildung 5.8 Ergebnisse der Fluoreszenzmessung mit und ohne Transparenzspray bei Zellstoffblättern mit Dispersions-PSA in Nilrot-Lösung getränkt

Aufgrund der geringeren Schwankungsbreite wurde die Probe ohne Transparenzspray favorisiert. Zudem ist die Applikation des Sprays problematisch, da das Öl durch den Unterdruck bei der Messung in den x/y-Tisch des Messsystems eingesaugt wird.

5.3 Farbstoffscreening

Untersucht wurde das Absorptionsverhalten der unter Kapitel 5.1 recherchierten Farbstoffe auf Modell-Stickys, welche durch

- PSA (UV-vernetzt),
- PSA (Dispersion) und
- Latex-Binder (Styrol-Butdadien)

erzeugt wurden.

Es wurden hier PSA und Latex-Binder genutzt, da diese einfach verfilmt werden können, bzw. schon verfilmt vorlagen und repräsentativ in Mikro- und Makro-Stickys bei einer laborativen Zerfaserung nach INGEDE Methode 12 [35] zerkleinert werden konnten.

Weiterhin wurde untersucht, ob der Farbstoff auf herkömmliche Papierbestandteile (Fasern oder Füllstoffe) aufzieht und dadurch die Messungen verfälscht werden könnten. Hierzu wurden die Modellstickys durch eine Zerfaserung der Klebstoffapplikationen mit unterschiedlichen Faserstoffen erzeugt. Die Zerfaserung erfolgte unter Verwendung von

- Buchensulfit-Zellstoff (BuSi),
- Holzschliff und
- LWC Papier.

Die Farbstoffe wurden zunächst in Ethanol oder Aceton gelöst bzw. suspendiert (Pigmente) und mit einer Dosierung von 0,1 % bez. auf die Trockenmasse im Verteiler vor der Blattbildung zudosiert.

Als Ergebnis des Screenings konnte beobachtet werden:

- Alle Stickys können von allen Farbstoffen angefärbt werden und leuchten hellblau, bzw. hellrot/grün,
- Pigmente der Fluoreszenzfarben können stören und
- die Anregung von Fasern ist klein und kann vernachlässigt werden.

Eine Ausnahme zeigte sich bei LWC-Papier: Aufgrund der optischen Aufheller konnten Stickys nur schwer detektiert werden, da das gesamte Blatt blau leuchtete, wie es in **Abbildung 5.9** dargestellt ist.

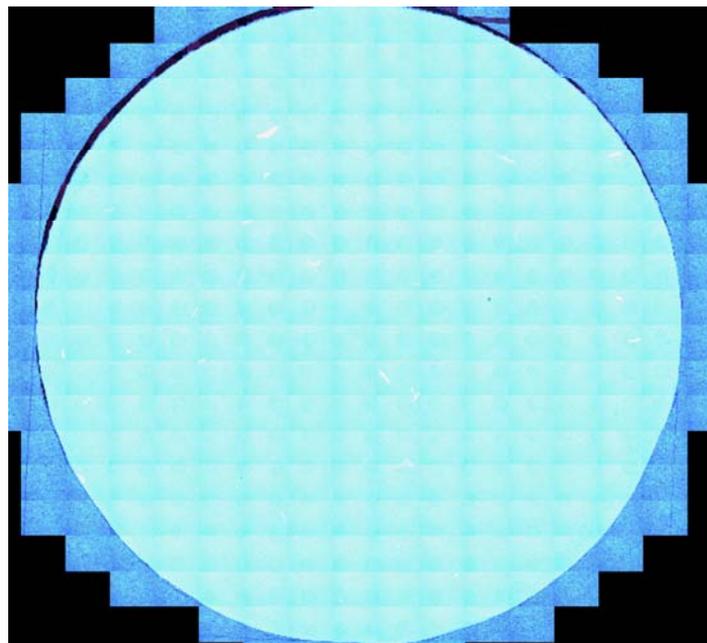


Abbildung 5.9 LWC-Papier mit PSA-Dispersion nach Anfarbung mit Nilrot in der Masse bei Betrachtung unter UV-Licht

Aus diesem Grund wurde für Nilrot, Lumilux, Eosin Y, Rhodamin und Uranin Blätter aus LWC-Papier gebildet, wobei höhere Dosierungen (0,1 % - 1 %) der Farbstoffe geprüft wurden. Hier sollte sich zeigen, ob bei höheren Dosierungen der Farbstoffe Stickys vor dem Hintergrund eines leuchtenden Blattes durch optische Aufheller zu erkennen sind. Für Nilrot wurden ebenso Nullversuche nur mit den jeweiligen Faserrohstoffen gebildet.

Lediglich Rhodamin B in einer Dosierung von 1 % sowie Nilrot in allen Dosierung ermöglichte die Visualisierung von Stickys, da diese als rote Partikel vor dem blau schimmernden Hintergrund gut zu erkennen sind. Daher wurde Nilrot als Farbstoff ausgewählt. Bei Holzschliff können mit Nilrot angefärbte Stickys teilweise auch als grüne Partikel auftreten.

Die Nullmessung mit den Faserrohstoffen ergab, dass bei Nilrot festzustellende blaue Fasern definitiv Verunreinigungen sind und keine Stickys.

Eine Hintergrundrecherche zu Nilrot ergab folgende Informationen:

- Es handelt sich um ein ungeladenes hydrophobes Molekül,
- es adsorbiert an Plastik, Glas und Quarz,
- die Fluoreszenz wird von der Polarität der Umgebung beeinflusst,
- die Fluoreszenz ist im pH-Bereich zw. 4,5 – 8,5 unbeeinflusst (über weitere Bereiche wird nichts ausgesagt),
- durch Nilrot können Lipide und hydrophobe Komponenten angefärbt werden (selektiv),
- es interagiert mit Proteinen,
- es wird zur Detektion von Polyhydroxy-Buttersäure [Poly(3-hydroxybutyric acid)] und Polyhydroxyalkanoic acids (PHAs) in Bakterienkolonien verwendet,
- eine Anregung ist zw. 450 – 500 nm (für gold) bzw. 515 – 560 nm (für rot) möglich und
- die Emission liegt oberhalb von 528 nm (für gold) und oberhalb von 590 nm (für rot).

5.4 Aufbau und Inbetriebnahme des Messsystems

In der Sitzung des PBA wiesen Projektbegleiter auf existierende Messsysteme aus anderen Industriebereichen hin, welche für die im Antrag beschriebene Aufgabenstellung verändert werden könnten.

Das ausgewählte Messsystem hat seinen Ursprung in der Einstellung der Scheinwerfer beim Automobilbau. Die Einzelkomponente, welche zur Messung erforderlich sind (Prüftisch, Kamerahalterung, PC zur Ansteuerung des Prüftisches und Software zur Hell/Dunkel Unterscheidung) konnten so kostengünstiger zusammengestellt werden. In diesen Prüftisch wurde die an der Forschungsstelle vorhandene Kamera unter Verwendung des im Antrag beschriebenen Zoom-Objektes mit leichten Modifikationen an Aufbau, Software und Steuerung eingefügt. Die Verwendung einer CNC-Maschine zur Positionierung war nicht mehr erforderlich, da der Prüftisch den Anforderungen genügen kann. Ebenso ist die Verwendung von UV LED zur Beleuchtung als technisch einfachere Variante umgesetzt worden, da dann zur Auswertung keine optischen Filter mehr verwendet werden müssen. Da die Beleuchtung im UV-Bereich realisiert wird, ist die Verwendung eines definierten Lasers als Leuchtquelle nicht notwendig geworden.

In diesem Kapitel werden lediglich die Hintergründe der Messung sowie des Messsystems erläutert. Eine Anleitung zur Durchführung einer Messung findet sich im **Anhang A**.

5.4.1 Beschreibung des Messprinzips

Das auf einem Objektträger platzierte Bild wird durch die Kamera fotografiert, indem eine Vielzahl von Einzelbildern aufgenommen und später zusammengesetzt wird. **Abbildung 5.10** zeigt beispielhaft ein so zusammengesetztes Laborblatt.

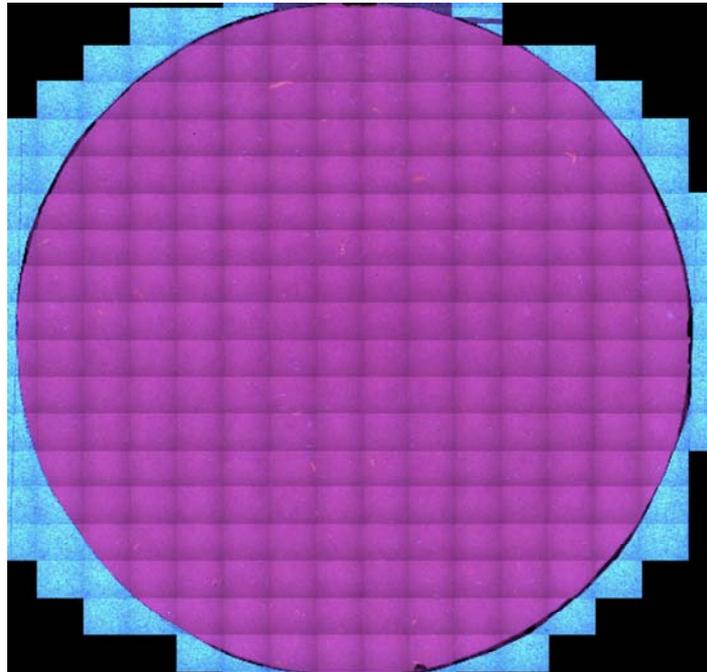


Abbildung 5.10 Aus Einzelbildern zusammengesetztes Foto eines Laborblattes

Es können nun Einzelbilder mit visuell erkennbaren Stickys manuell angewählt und betrachtet werden, wie es in **Abbildung 5.11** gezeigt ist.

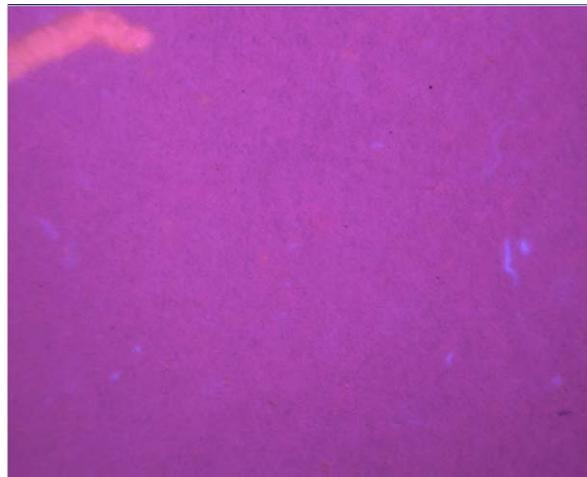


Abbildung 5.11 Detailansicht eines Einzelbildes mit Sticky

Durch Bewegung der Maus in den Bereich des erkennbaren Sticky können für diesen Pixel Farbinformationen des Fotos ausgelesen werden. Hierzu wird die Farbinformation des Pixels in einen Vektor eines Farbkreises umgerechnet. Da die Information der Intensität nicht genutzt wird, reicht es aus, ein Winkelmaß zur Beschreibung der Farbinformation auszugeben. Die Farbe wird dadurch über einen Wert des Farbwinkels beschrieben, wie es **Abbildung 5.12** schematisch zeigt.

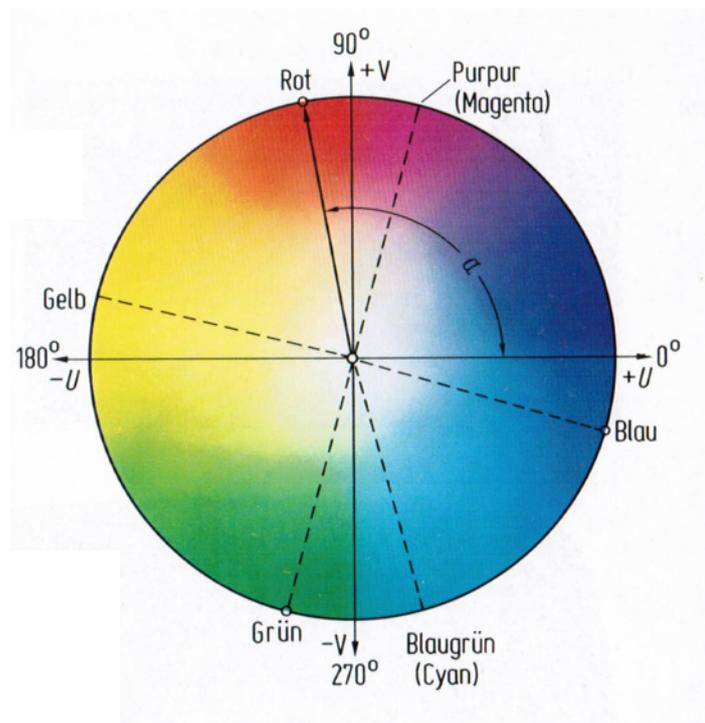


Abbildung 5.12 Farbkreis mit Farbwinkeln [37]

Der Software kann nun ein Bereich des Farbwinkels vorgegeben werden, nach welchem das gezeigte Foto gefiltert werden soll. Es handelt sich dabei um eine mathematische Filterung des gesamten Fotos nach einer bestimmten Farbinformation, ein physikalischer Filter ist daher nicht notwendig. Zusätzlich wird ein Wert zur Dehnung (Dilate) angegeben. Durch diese Ausdehnung der bereits gefilterten Pixel wird überprüft, ob in unmittelbarer Nachbarschaft ebenfalls Pixel gefiltert sind. **Abbildung 5.13a** zeigt dies beispielhaft für ein PSA-Sticky im Zellstoffblatt. Die dort gefilterte Farbinformation erfasst nicht den kompletten Sticky. Bei der späteren Messung würde eine zu geringe Fläche detektiert. Möglich wäre es, den Bereich des Farbwertes zu erweitern. Der Nachteil ist, dass dadurch keine sehr scharfe Trennung nach einem Farbwert möglich ist. Um also nicht diesen Farbbereich zu erweitern, kann eine Ausdehnung der bereits gefilterten Pixel angegeben werden. Hierzu wird ein als Sticky detektierter Pixel um einen vorgegebenen Wert gedehnt. Überlappen sich dadurch bereits detektierte Pixel, so wird der Bereich bis zur Überlappung ausgefüllt. Wird keine Überlappung im „Dehnungsbereich“ festgestellt, so wird der detektierte Pixel nicht weiter ausgedehnt. Diese mathematische Ausdehnung der detektierten Pixel sorgt für ein Ausfüllen, damit keine ungefilterten Bereiche, z. B. in der Mitte eines Stickys, entstehen und die richtige Stickyfläche gemessen werden kann. **Abbildung 5.13b** zeigt noch einmal denselben Sticky, welcher durch Dehnung von der Software nachbearbeitet wurde.



Abbildung 5.13a:
Gefilterter Sticky ohne Dehnung

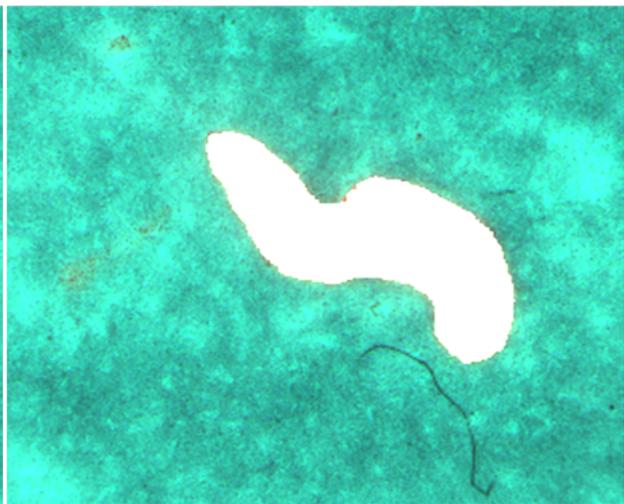


Abbildung 5.13b:
Gefilterter Sticky mit Dehnung

Durch visuelle Überprüfung der gesamten Filterung, ausgegeben zunächst nur als Bildinformation, wie in **Abbildung 5.14** gezeigt, kann festgestellt werden, ob die Einstellung des Farbewertes und der Dehnung die Stickys genügend gut aus dem Bild herausfiltern kann.

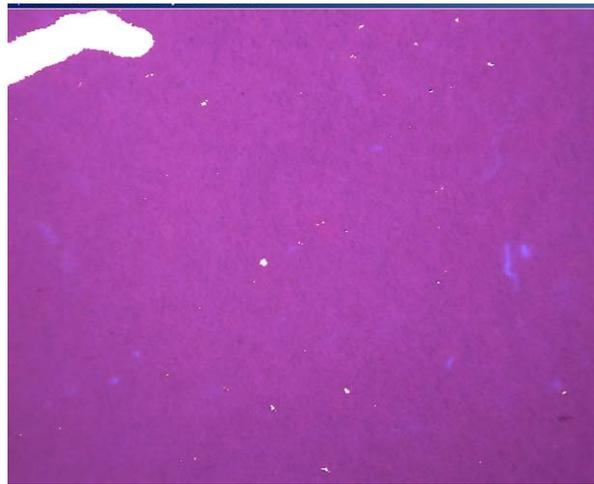


Abbildung 5.14 Gefiltertes Einzelbild

Nach der Festlegung der Rahmenbedingungen zur Filterung vom Einzelbild kann diese Einstellung nun zur Filterung des Gesamtbildes genutzt werden. Da die Kamera einen Chip mit einer Bayer-Matrix entsprechend **Abbildung 5.15** ausgestattet ist, können die Pixel in eine Größeninformation bis minimal $10\ \mu\text{m}$ umgerechnet werden. Aufgrund der Belegung des Chips entsprechend der Bayer-Matrix liegt im roten Bereich nur eine Einfachbestimmung des Pixels vor. Daher werden momentan nur Größeninformationen $> 30\ \mu\text{m}$ als gesichert angesehen. Verbesserungen der Software könnten auch Messungen im Bereich bis $10\ \mu\text{m}$ ermöglichen.

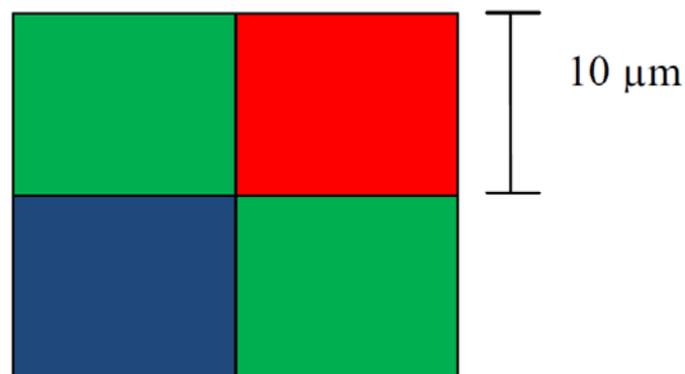


Abbildung 5.15 Bayer-Matrix [38]

Das Gesamtbild wird mit den voreingestellten Rahmenbedingungen gefiltert, wie es **Abbildung 5.16** zeigt. Alle Stickys erscheinen nun weiß, diese Bereiche werden auf Basis der entsprechenden Pixel von einer Software (StickySheet, vgl. **Tabelle 5.3**) in die üblichen Stickywerte (Anzahl und Fläche sowie verschiedenen Größenklassen) umgerechnet und als Textdatei ausgegeben.

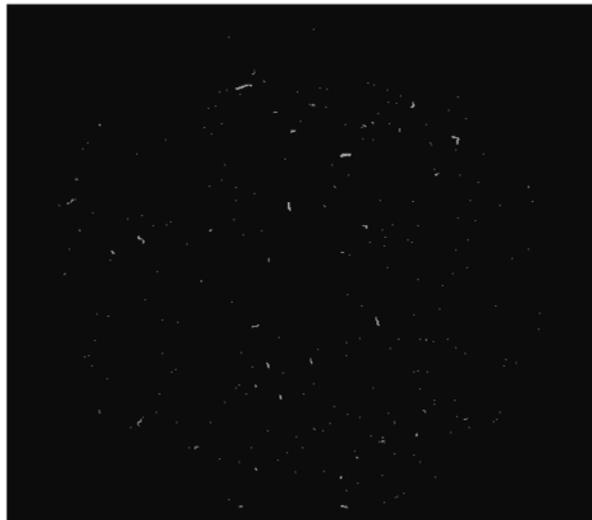


Abbildung 5.16 Gefiltertes Gesamtbild

5.4.2 Beschreibung der Komponenten

In den **Abbildungen 5.17** bis **5.19** ist die grundsätzliche Anordnung des Messsystems erläutert, ebenso dessen zentrale Komponenten.

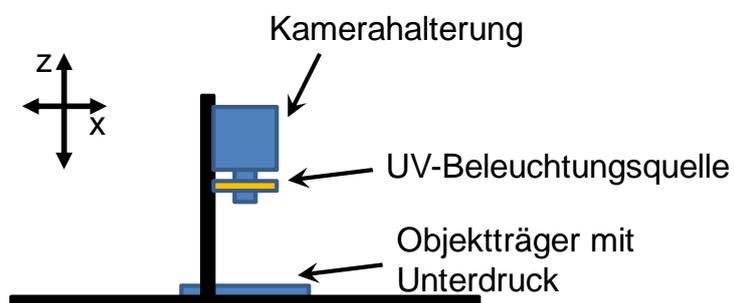


Abbildung 5.17 Skizze Komponentenanzordnung Seitenansicht

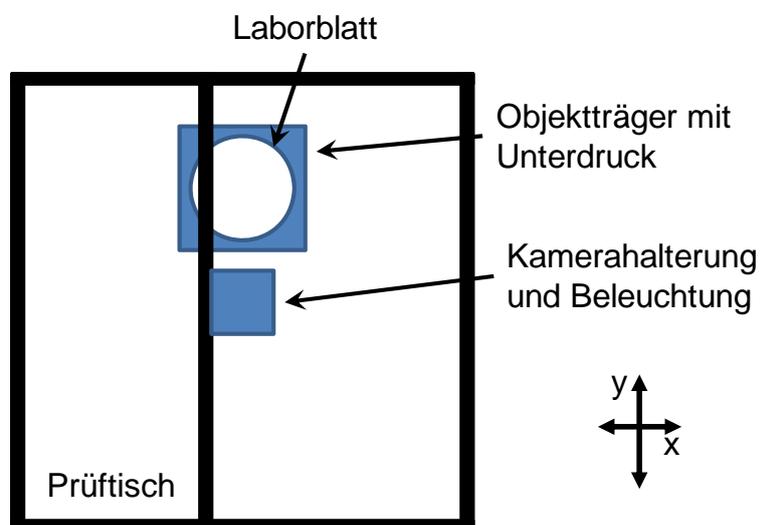


Abbildung 5.18 Skizze Komponentenanzordnung Aufsicht

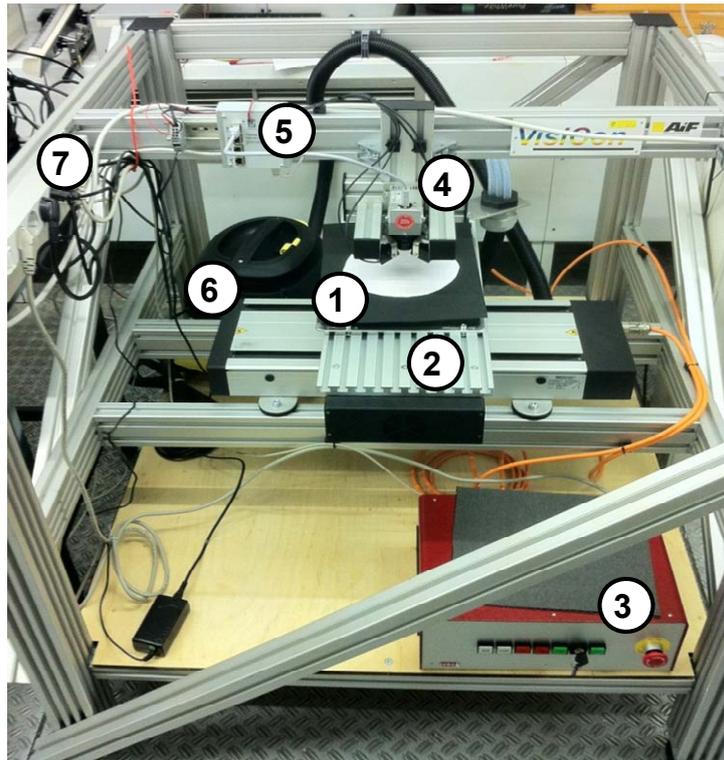


Abbildung 5.19 Foto des Messsystems

Benennung der Komponenten:

- 1: Objektträger mit Laborblatt
- 2: x/y-Tisch
- 3: Steuerungseinheit für x/y-Tisch
- 4: Kamerahalterung mit Beleuchtungsquelle (370 nm oder 502 nm, wechselbar)
- 5: Kameraschnittstelle
- 6: Staubsauger zur Unterdruckerzeugung für Objektträger
- 7: Zentrale Stromversorgung

Nicht abgebildet: Messrechner

Das Zusammenspiel der Einzelkomponenten erklärt sich wie folgt: Ein Laborblatt wird mittig auf dem Objektträger platziert. Aufgrund eines durch den Staubsauger erzeugten Unterdrucks liegt das Laborblatt plan auf. Der x/y-Tisch wird über den PC angesteuert und verfährt, damit die darüber fest installierte Kamera (1,3 Megapixel) das Laborblatt in Einzelbilder abfotografieren kann. Jedes Einzelbild hat die Abmessungen 1.280 x 1.024 Pixel. 1 Pixel entspricht ca. 11,06 μm , wobei dieser Wert über eine Kalibrierungsfunktion jeweils neu kalibriert werden kann. Pro Einzelbild kann also ca. 14,16 mm x 11,33 mm Blattfläche aufgenommen werden. Durch die Positionierung des x/y-Tisches kann der Messrechner später die Einzelbilder den Positionen des Laborblattes zuordnen. Unterhalb der Kamera ist auch die

Beleuchtungseinheit fest installiert. Es handelt sich um 4 Leuchtkörper mit LED. Es sind zwei komplette Leuchtkörpersätze vorhanden, entweder mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm oder 502 nm. Über eine Schnittstelle ist die Kamera mit dem PC verbunden. Die so aufgenommenen Bilder können im Anschluss durch die entsprechende Software ausgemessen werden.

5.4.3 Software

Die **Tabelle 5.2** gibt einen Überblick über die installierte Software und deren Hauptaufgabe.

Tabelle 5.2 Benennung der Software

Benennung	Aufgabe
axserver	Server zur Steuerung des x/y-Tisches
bed_feld	Manuelle Steuermöglichkeit des x/y-Tisches
StickyLab	Software zur Aufnahme der Bilder, automatische Aufnahme eines gesamten RK-Blattes
StickySheet	Software zur Auswertung der Stickys, die von StickyLab gelieferten Einzelbilder werden automatisch zu einem Gesamtbild zusammengesetzt und können gefiltert werden.

5.4.4 Messvorschrift

In der **Abbildung 5.20** ist schematisch der Ablauf einer Messung, ausgehend von einer Faserstoffprobe, dargestellt. Aus der Stoffprobe wird zunächst nach dem Rapid-Köthen-Verfahren [36] ein Laborblatt mit 80 g/m² hergestellt, wobei das dazu nötige Prozesswasser im Kreislaufbetrieb verwendet wird, um eine Anreicherung von kleineren Partikeln im Laborblatt zu ermöglichen. Nach Herstellung des Laborblattes wird dieses in einer 0,1 %-Nilrot-Ethanol-Lösung getränkt und an der Luft getrocknet. Danach kann das Laborblatt mittels Fluoreszenz-System ausgemessen werden. Die erzielten Messwerte werden anschließend noch einem Grubbs Ausreißer-Test unterzogen.



Abbildung 5.20 Schematischer Ablauf der Messung mittels Fluoreszenz

5.4.5 Größenklassen der Software

Die Software des Fluoreszenz-Systems teilt die gemessenen Partikeln in die nachfolgenden Größenklassen ein, wobei zur Sicherheit bei der Auswertung die kleinste Größenklasse (10 - 30 μm) aufgrund der dargestellten Problematik der Bayer-Matrix abgeschnitten wird. Die Größenklassen ab 100 μm entsprechen den Vorgaben der INGEDE Methode 4 [1], um die Vergleichbarkeit zu dieser Methode zu erhalten.

Größenklasse (von/bis):

- 10 – 30 µm
- 30 – 50 µm
- 50 – 100 µm
- 100 – 200 µm
- 200 – 300 µm
- 300 – 400 µm
- 400 – 500 µm
- 500 – 600 µm
- 600 – 1000 µm
- 1.000 – 1.500 µm
- 1.500 – 2.000 µm
- 2.000 – 3.000 µm
- 3.000 – 5.000 µm
- 5.000 – 10.000 µm
- 10.000 – 50.000 µm
- 50.000 – 200.000 µm

5.5 Weiterführende Untersuchung des Adsorptionsverhaltens**5.5.1 Füllstoffe**

Beim Screening der Farbstoffe ist LWC-Papier ausgewählt worden, um das Adsorptionsverhalten bei Anwesenheit von CaCO_3 bewerten zu können. Die Versuche zeigten, dass Stickys bei Verwendung von Nilrot-Lösung zur Markierung bei Betrachtung unter UV-Licht (370 nm) ohne Probleme erkannt werden können.

Ebenso sollte der Einfluss von hydrophoben Mineralien (Bentonit und Talkum), die typischerweise bei der Papierherstellung Verwendung finden, näher untersucht werden, um Fehlmessungen abzuschätzen. Hierzu sind RK-Blätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² hergestellt worden, wobei ein Füllstoffanteil für Bentonit und Talkum mit je 10 und 20 % eingestellt worden ist. Die so erzeugten Blätter wurden in Nilrot-Lösung getränkt und anschließend unter UV-Licht (370 nm) betrachtet. Es sind keine leuchtenden Bestandteile erkannt worden.

5.5.2 Additive

Auch der Einfluss weiterer typischer Papierchemikalien auf das Adsorptionsverhalten von Nilrot ist untersucht worden. Zunächst sind zwei unterschiedliche Retentionsmittel untersucht worden. Hierzu sind 10 RK-Blätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² im Kreislaufbetrieb hergestellt worden, wobei zwei Retentionsmittel zugegeben worden sind. Die Angaben beziehen sich auf otro-Feststoffgehalt der jeweiligen Blätter:

- C318 AT (0,1 %) und
- C351 AT (0,03 %).

Die so erzeugten Blätter wurden in Nilrot-Lösung getränkt und anschließend unter UV-Licht (370 nm) betrachtet. Es sind keine leuchtenden Bestandteile erkannt worden, wie es **Abbildung 5.21** zeigt.

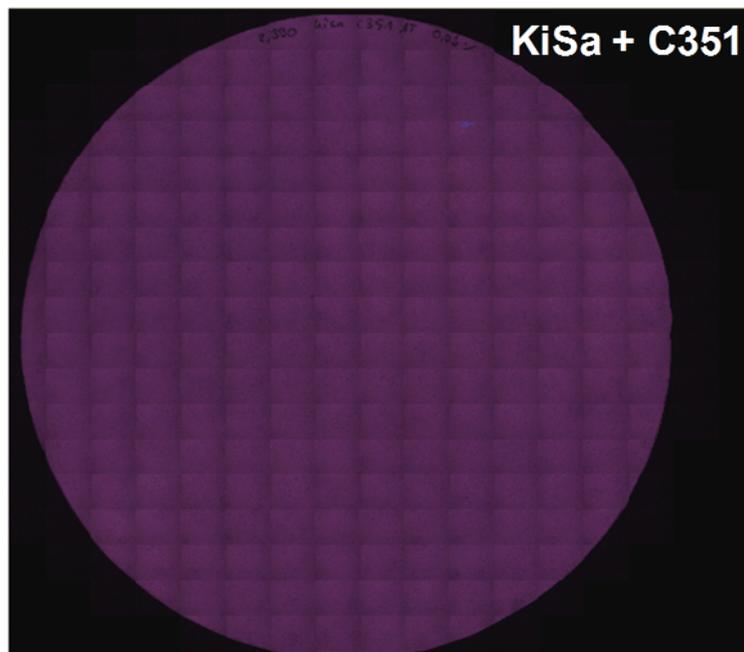


Abbildung 5.21 Laborblatt aus KiSa mit 0,03 % Retentionsmittel C351 AT

Auch für andere typische Papierchemikalien sind noch einmal je 10 RK-Blätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² (ohne Rückwasser) hergestellt worden, wobei zusätzlich die aufgeführten Additive und Füllstoffe (bez. auf Trockenmasse) zugegeben worden sind:

- Nullprobe KiSa,
- KiSa mit 0,5 % Stärke,
- KiSa mit 1 % Stärke,
- KiSa mit 0,37 % Alaun (+ 20 % CaCO₃),
- KiSa mit 0,74 % Alaun (+ 20 % CaCO₃),
- KiSa mit 0,05 % PAM (+ 20 % CaCO₃),
- KiSa mit 0,1 % PAM (+ 20 % CaCO₃),
- KiSa mit 0,05 % Silikonderivat und
- KiSa mit 0,1 % Silikonderivat.

Die Ergebnisse der Fluoreszenzmessung unter UV-Licht (370 nm) sind in **Abbildung 5.22** dargestellt. Zusätzlich wurde auch der Aschegehalt bei 525 °C mit erfasst (entsprechend [39]), um eventuell eine Korrelation zu Füllstoffgehalten zu ermöglichen. Diese Ergebnisse zeigt **Abbildung 5.23**.

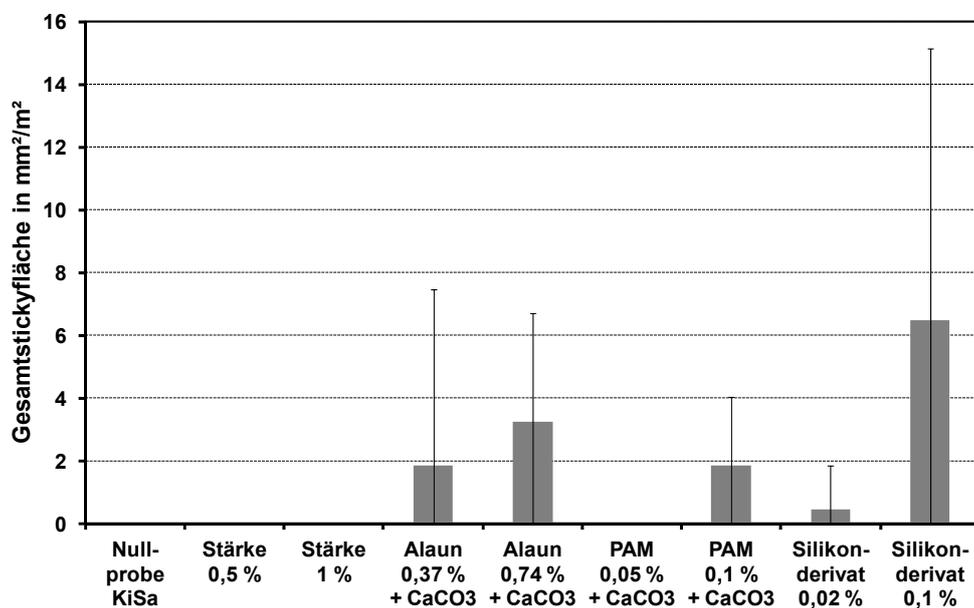


Abbildung 5.22 Ergebnisse der Fluoreszenzmessung für RK-Blätter aus KiSa mit unterschiedlichen Additiven

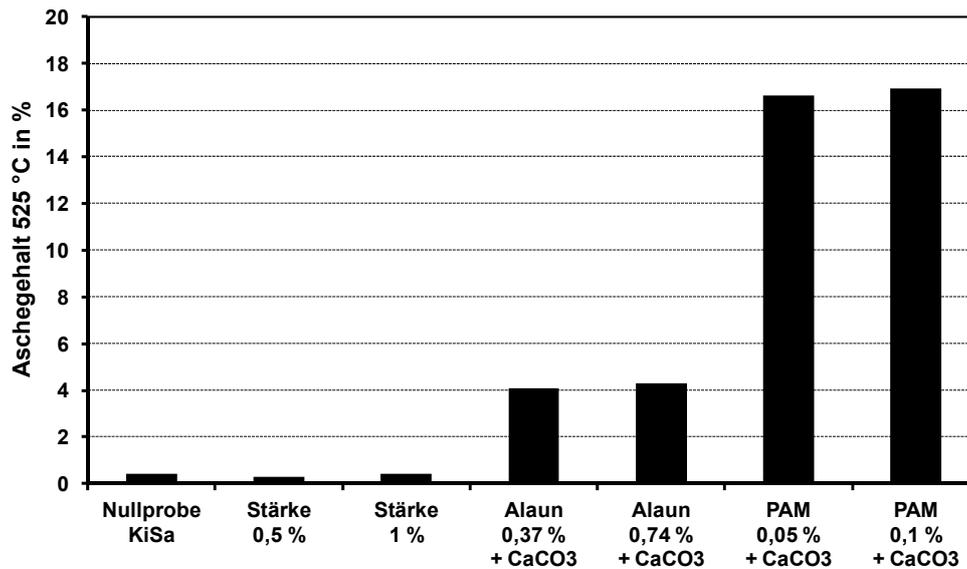


Abbildung 5.23 Aschegehalte der RK-Blätter aus KiSa mit unterschiedlichen Additiven

Es wird deutlich, dass Alaun, PAM und ein Silikonderivat zwar Signale liefern, diese jedoch sehr gering sind. In Kombination mit Abbildung 5.23 zeigt sich zusätzlich, dass die gemessenen Signale nicht mit den Füllstoffgehalten zu korrelieren sind.

5.5.3 Industripapiere

Zusätzlich wurden auch Industripapiere vermessen. Hierzu sind folgende Papier ausgewählt worden:

- 8 Zeitungsdruckpapiere (NP) unbekannter Zusammensetzung aus Frischfasern und Sekundärfasern und
- 2 Kopierpapiere aus Frischfasern.

Es wurden je 10 Blätter ausgeschnitten, getränkt und mit dem Fluoreszenz-Messsystem unter UV-Licht (370 nm) vermessen, die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.24** dargestellt. Zur Kontrolle ist auch der anorganische Anteil (Kreide- und Kaolinanteil) der Papiere bestimmt worden, um eventuell Messergebnisse mit dem anorganischen Anteil in Verbindung zu bringen. Hierzu sind die Proben bei 525 °C und 900 °C verascht worden. Die verwendeten Temperaturen und Haltezeiten sind an [39, 40] angelehnt. Diese Ergebnisse sind in **Abbildung 5.25** gezeigt.

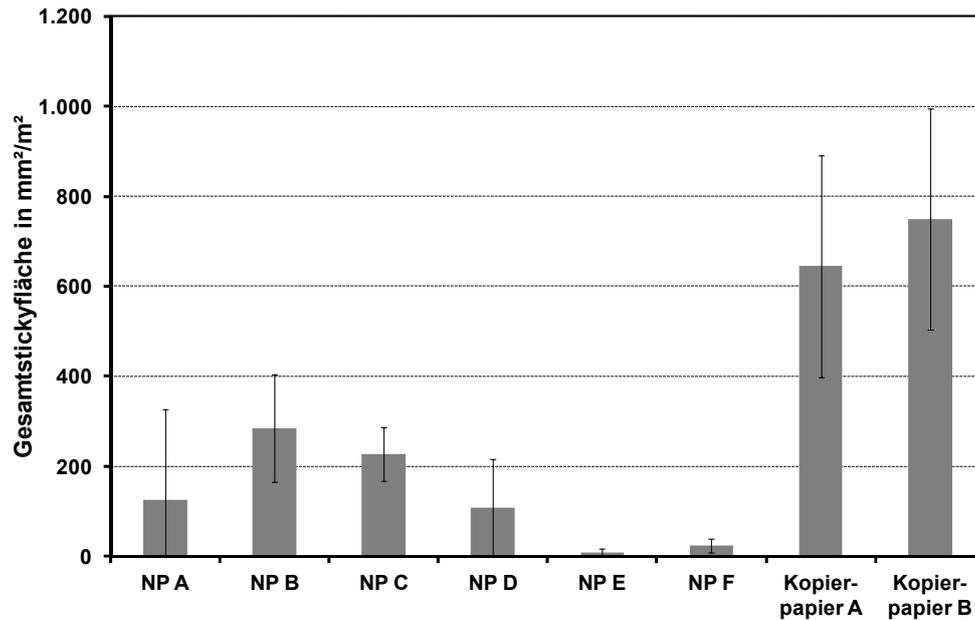


Abbildung 5.24 Ergebnisse der Fluoreszenzmessung für Industriepapierproben

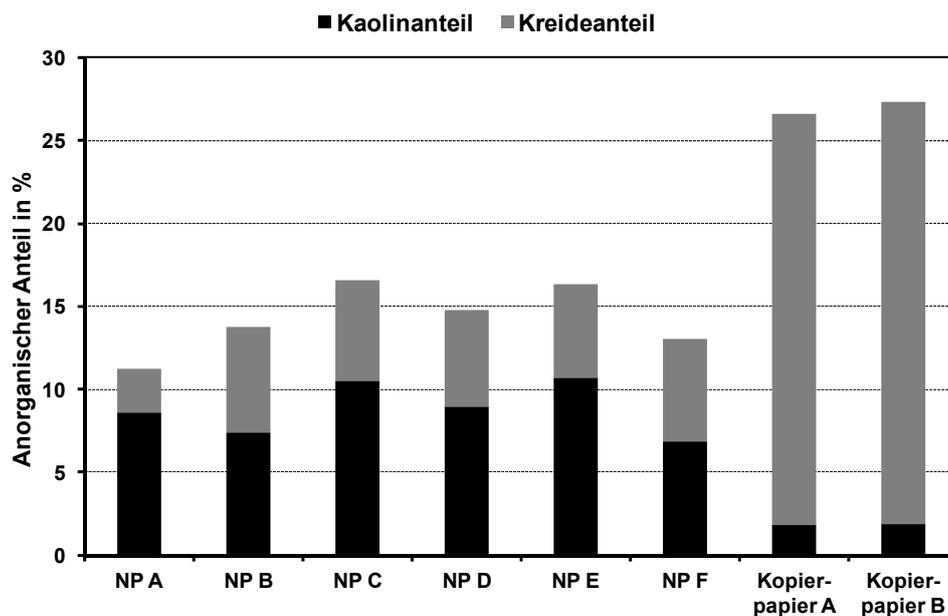


Abbildung 5.25 Aschegehalte der Industriepapierproben

Es ist deutlich zu sehen, dass die unterschiedlichen Industriepapierproben für die Zeitungsdruckpapiere unterschiedliche Ergebnisse ausbilden. Diese können leider nicht mit der Zusammensetzung der Papiere korreliert werden, da diese nicht bekannt ist. Ein direkter Zusammenhang mit dem anorganischen Anteil zeigt sich nicht. Kurioserweise sind die Messergebnisse für die Kopierpapiere sehr hoch, obwohl diese nur aus Frischfasern bestehen. Zwar weisen diese Papiere auch einen hohen Kreideanteil auf, allerdings ist aus den vorhergehenden Untersuchungen bekannt, dass dieser nicht zu hohen Messergebnissen führen

kann. Vermutlich sind Leimungsmittel bei der Produktion der Kopierpapiere verwendet worden. Die so durchgeführte Hydrophobierung des Fasermaterials kann zu Fehlmessungen führen, da Nilrot auf hydrophobe Bestandteile aufzieht.

Um auszuschließen, ob eventuell Bestandteile des Prozesswassers hydrophobe Komponenten aufweisen, die zu Fehlmessungen führen können, ist für eine Blattbildung (10 Blätter im RK-Verfahren mit 80 g/m² und Rückwasser aus KiSa) eine Prozesswasserprobe einer Zeitungsdruckpapier herstellenden Industrieanlage auf Altpapierbasis eingesetzt worden. Diese Blätter sind in einer Nilrot-Lösung getränkt und mit dem Fluoreszenz-Messsystem unter UV-Licht (370 nm) betrachtet worden, auch hier konnte kein Signal festgestellt werden.

5.6 Validierung der Methodik

Im Zuge der Untersuchung ist die Frage aufgetaucht, ob unterschiedliche Ergebnisse der unterschiedlichen Messverfahren eventuell auch auf die unterschiedlichen Parameter bei der Probenauf- bzw. vorbereitung zurückzuführen sind. So wird ein Filter mit Stickys bei der INGEDE Methode 4 [1] insgesamt 30 min getrocknet, bei der Fluoreszenzmethode jedoch nur ca. 10 min. Eventuell kann hierdurch die Stickyfläche verändert werden. Untersuchungen sollten zeigen, inwieweit die Trocknungsdauer einen Einfluss auf die gemessenen Ergebnisse hat. Hierzu ist aus dem Einlauf der Feinsortierstufe einer Stoffaufbereitung für Verpackungspapier eine Stoffprobe gezogen worden. Aus dieser sind jeweils 8 RK-Blätter (80 g/m²) mit Rückwasser gebildet und 10 min bzw. 30 min getrocknet worden. Die Blätter sind im Anschluss in Nilrot-Lösung getränkt und mit dem Fluoreszenz-Messsystem unter UV-Licht (370 nm) ausgemessen worden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.26** sowie **5.27** dargestellt.

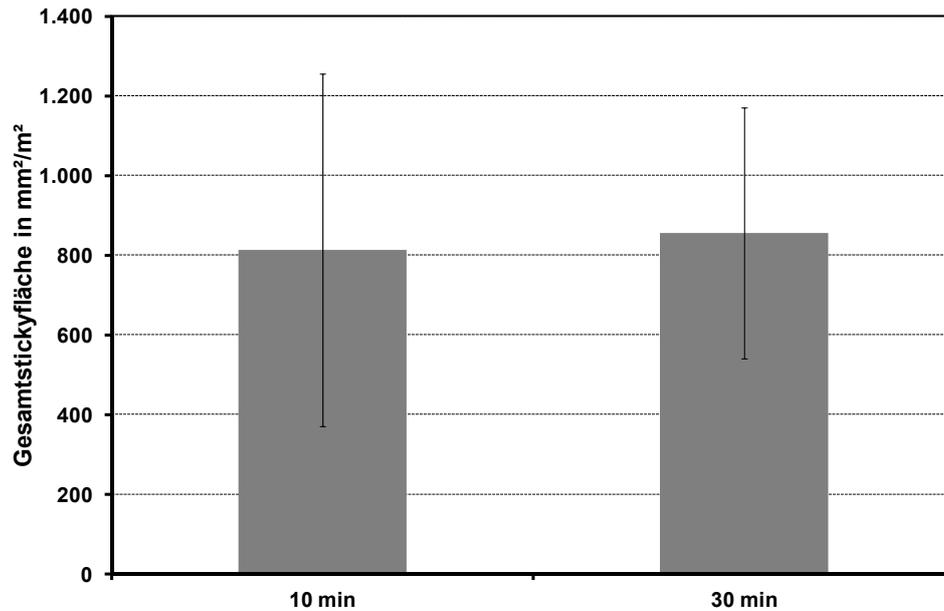


Abbildung 5.26 Ergebnisse der Gesamtstickfläche nach Fluoreszenzmessung für Industriestoff mit unterschiedlichen Trocknungszeiten

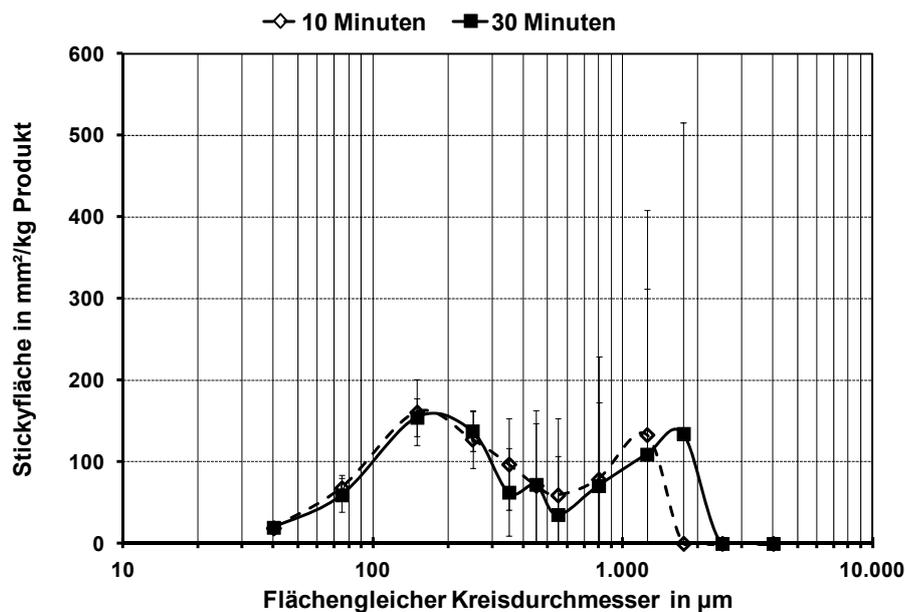


Abbildung 5.27 Ergebnisse der Sticky-Größenverteilung nach Fluoreszenzmessung für Industriestoff mit unterschiedlichen Trocknungszeiten

Es ist erkennbar, dass eine längere Trocknungsdauer zwar die Stickyfläche geringfügig erhöht, dies ist jedoch innerhalb des Schwankungsbereichs des Messfehlers. Auch in der Größenverteilung ist eine leichte Verschiebung zu größeren Partikeln erkennbar. Der Effekt ist jedoch eher zu vernachlässigen.

5.6.1 Methodenvergleich

Zum Vergleich der neuen Methode mit der etablierten Makrosticky-Methode, der INGEDE Methode 4 [1], ist eine Vergleichsmessung durchgeführt worden. Hierzu sind Proben einer Feinsortierstufe der Stoffaufbereitung einer Verpackungspapier (braunes Altpapier) herstellenden und einer grafisches Papier (Zeitungsdruckpapier) herstellenden Papierfabrik genommen worden. Beprobt worden ist jeweils Einlauf und Auslauf (Gutstoff) der Feinsortierstufe. Aus dem gewonnenen Stoff sind Proben entsprechend der INGEDE Methode 4 [1] genommen worden, sowie jeweils 10 RK-Blätter (Rückwasser) mit 80 g/m², welche im Anschluss in einer Nilrot-Lösung getränkt und dann auf Fluoreszenz (bei 370 nm) vermessen worden sind. Die Ergebnisse ist in der **Abbildung 5.28** und in **Tabelle 5.4** dargestellt.

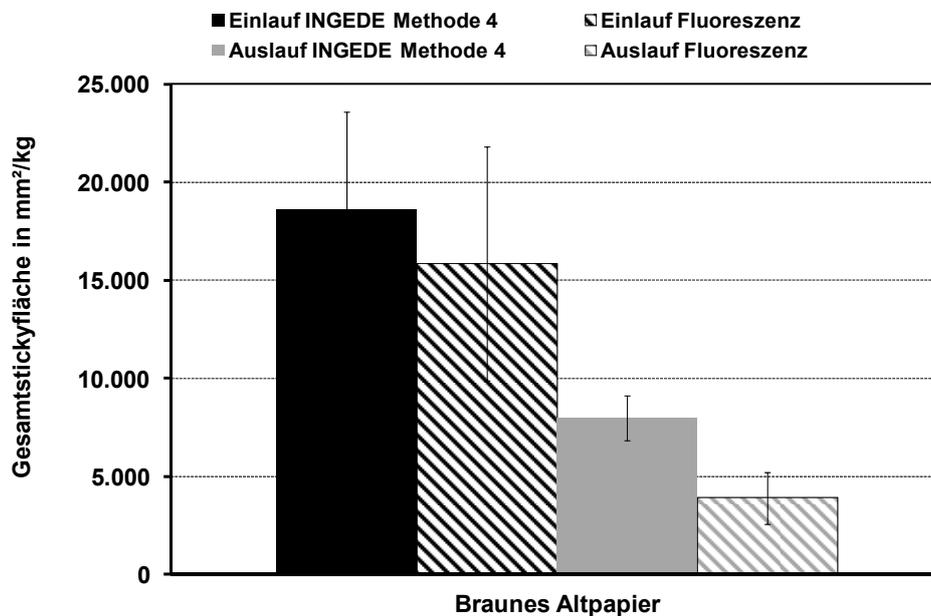


Abbildung 5.28 Gesamtstickyfläche für Einlauf und Auslauf einer Feinsortierstufe einer Verpackungspapierfabrik, gemessen mittels etablierter INGEDE Methode 4 und Fluoreszenz-Messsystem

Tabelle 5.4 Gesamtstickyfläche für Einlauf und Auslauf einer Feinsortierstufe einer grafischen Papierfabrik (Zeitungsdruck), gemessen mittels etablierter INGEDE Methode 4 und Fluoreszenz-Messsystem

Probe	Gesamtstickyfläche in mm ² /kg
Einlauf INGEDE Methode 4	7.477
Einlauf Fluoreszenz	470.830
Auslauf INGEDE Methode 4	1.957
Auslauf Fluoreszenz	392.279

Während für das braune Altpapier zwar niedrigere, bei Betrachtung des Schwankungsbereiches jedoch durchaus ähnliche Werte für die Feinsortierstufe ermittelt werden konnten, sehen die Ergebnisse für das grafische Papier nicht vergleichbar aus. Für die Fluoreszenz-Methode werden deutlich mehr Stickys detektiert, als dies mit der INGEDE Methode 4 [1] der Fall ist. Es werden hier deutlich mehr Partikel festgestellt. Da die Werte sehr hoch liegen, auch deutlich über den mittels Fluoreszenz gemessenen Werten für braunen Verpackungstoff, ist es wahrscheinlich, dass die Messungen fehlerbehaftet sind.

5.6.2 Plausibilität

Um die Plausibilität von Messungen mit der Fluoreszenz näher zu betrachten, ist eine kontrollierte Verdünnungsreihe zunächst mit Verpackungspapierstoff und Zellstoff durchgeführt worden. Aus den vorhergehenden Untersuchungen schienen die Ergebnisse für Verpackungspapierstoff vielversprechend, daher sollte anhand desselben Materials die Fluoreszenz-Messung überprüft werden. Hierzu sind aus dem Einlauf einer Feinsortierstufe der Stoffaufbereitung für Verpackungspapier und KiSa in unterschiedlichen Anteilen Mischungen erstellt worden. Aus diesen wurden 80 g/m² RK-Blätter (Rückwasser) gebildet. Je Versuchspunkt wurden 10 Blätter hergestellt, in Nilrot-Lösung getränkt und mit dem Fluoreszenz-Messsystem unter UV-Licht bei 370 nm vermessen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.29** gezeigt.

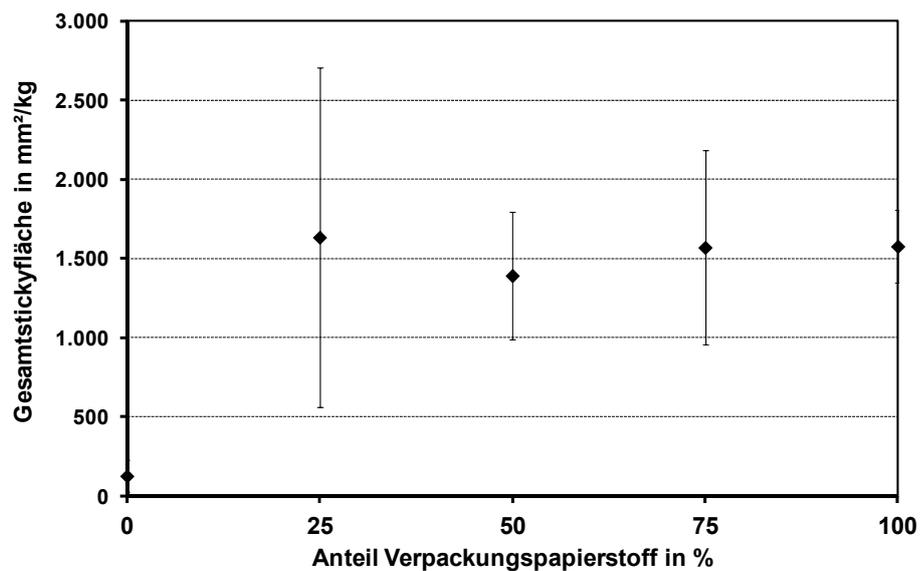


Abbildung 5.29 Gesamtstickfläche der Versuche mit unterschiedlichen Anteilen Verpackungspapierstoff zugemischt zu Kiefersulfat-Zellstoff

Es zeigt sich deutlich, dass die Messergebnisse nicht plausibel sein können, da zwischen 25 - 100 % Verpackungspapierstoff nahezu identische Werte ermittelt werden.

Die Ursachenforschung hierzu erscheint komplex. Ein möglicher Ansatzpunkt könnte der Zellstoff an sich darstellen. Umso mehr Zellstoff zugegeben wird, umso heller wird der Faserstoff und umso eher kann der Hintergrund reflektieren und diese Reflexion eventuell als Signal detektiert werden. **Abbildung 5.30** zeigt hierzu einen Tastversuche, bei welchem jeweils 2 Laborblätthälften aus 100 % Verpackungspapier und 100 % Zellstoff unter UV-Beleuchtung bei 370 nm betrachtet und ausgewertet werden. Im Falle des Zellstoffs führt die Reflexion des Hintergrundes zur Detektion von Bestandteilen. Versuche, die Messungen durch Einstellungen des Messgerätes, z. B. durch einen Weißabgleich, zu verbessern, waren leider nicht erfolgreich.

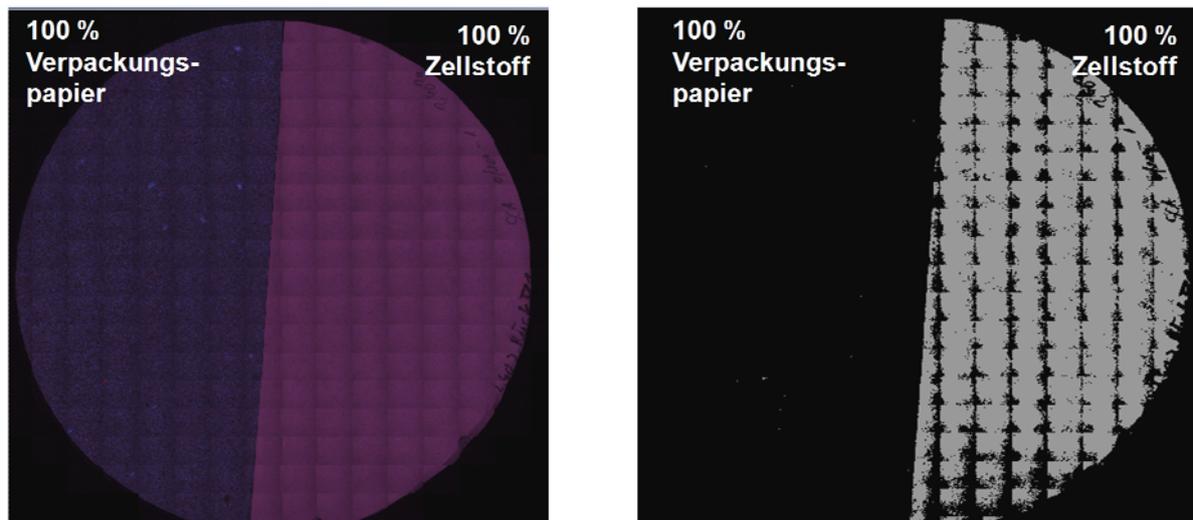


Abbildung 5.30 a) und b): Ansicht verschiedener Papierproben beleuchtet und ausgewertet. Um eventuelle Einflüsse von reflektierendem Zellstoff zunächst auszuschließen und die Plausibilität weiter zu überprüfen, wurde eine Beprobung einer kompletten Stoffaufbereitung durchgeführt, um die Entwicklung der Stickyfläche über die Stoffaufbereitung zu beobachten. Ausgehend von der Idee, dass sich eventuell das Mess-Niveau anders darstellt als bei der etablierten INGEDE Methode 4 [1], sollte eine Beprobung einer Stoffaufbereitung zumindest ähnliche Trends zeigen und die Möglichkeiten der neuen Messmethode aufzeigen.

Hierzu ist die Stoffaufbereitung eines Zeitungsdruckpapierherstellers auf 100 % Altpapier-Basis ausgewählt worden, um ebenfalls zu überprüfen, ob die in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** festgestellten Probleme bei grafischen Papieren nur auf ein einmaliges Problem zurückzuführen sind, oder sogar nachgestellt werden können.

So wurden von unterschiedlichen Prozessstufen der Stoffaufbereitung Proben genommen und vorbereitet:

- Je 10 RK-Blätter mit 80 g/m² (mit Rückwasser), in einer Nilrot-Lösung getränkt und bei 370 nm ausgemessen sowie
- 3 Filter entsprechend INGEDE Methode 4 [1] als Referenzmessung.

Die **Abbildungen 5.31** und **5.32** zeigen diese Ergebnisse.

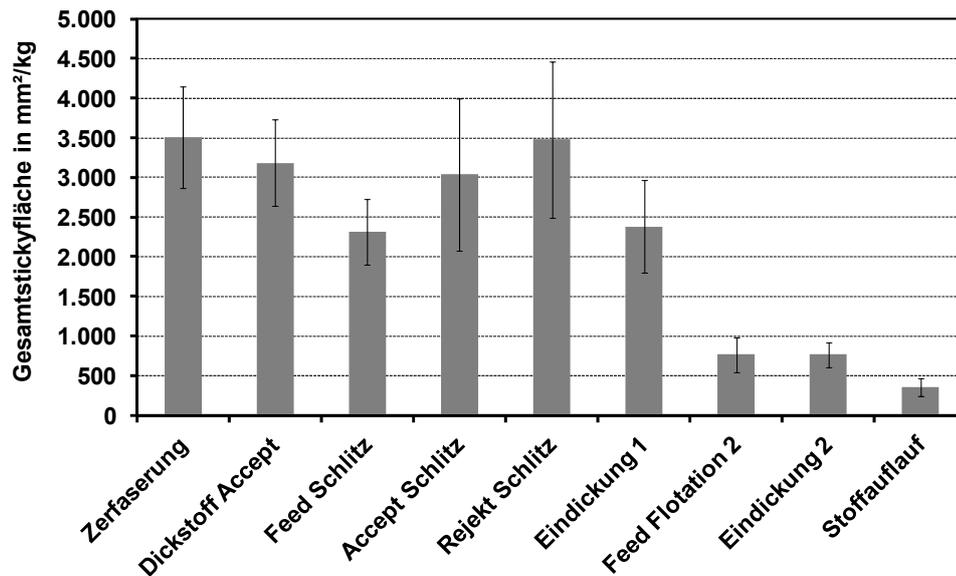


Abbildung 5.31 Gesamtstickyfläche unterschiedlicher Prozessstufen der Stoffaufbereitung einer Zeitungsdruckpapierherstellenden Papierfabrik, nach Fluoreszenz-Methode ausgewertet

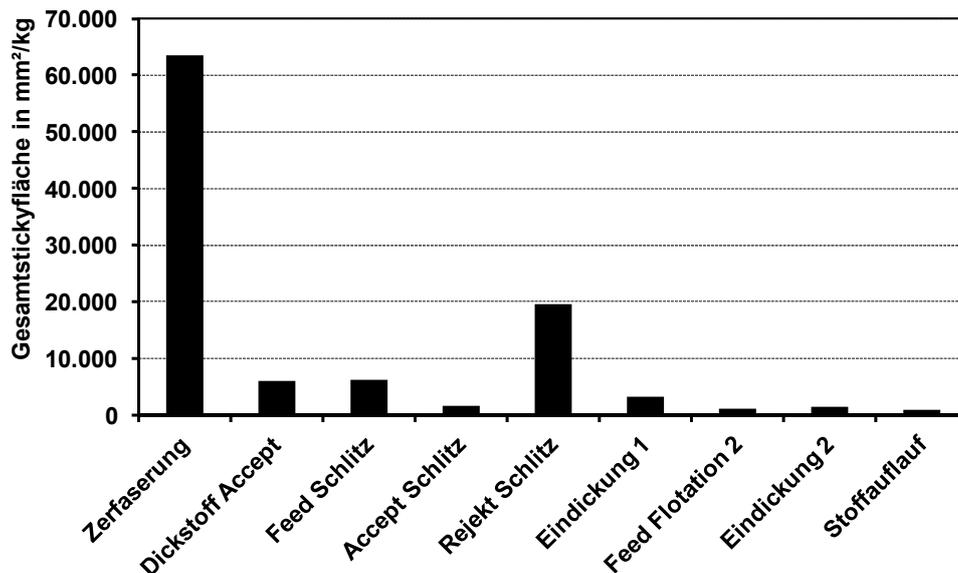


Abbildung 5.32 Gesamtstickyfläche unterschiedlicher Prozessstufen der Stoffaufbereitung einer Zeitungsdruckpapierherstellenden Papierfabrik, nach INGEDE Methode 4 ausgewertet

Bei Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass die INGEDE Methode 4 grundsätzlich ein deutlich höheres Sticky-Niveau misst, als es die Fluoreszenz-Methode ermöglicht. Bei beiden Messungen ist über die Stoffaufbereitung eine Reduktion der Stickys erkennbar. Allerdings zeigt die Fluoreszenz-Messung gerade über den Prozessschritt der Schlitzsortierung (150 μ m) zwischen Feed und Accept einen Anstieg der gemessenen Stickyfläche. Hier ist zwar bei

Betrachtung der Größenverteilungen deutlich, dass im Accept mehr kleine Partikel festgestellt werden und daher die Gesamtfläche zunimmt, dennoch ist die so gewonnene Aussage für die gewünschten industriellen Fragestellungen nicht direkt plausibel und die Messmethode daher zunächst ungeeignet.

Die Plausibilitätsprüfung stellte ein großes Problem dar. Um weiter zu überprüfen, woher Fehlmessungen entstehen können, wurde zunächst eine vereinfachte Fluoreszenzmessung überprüft. An einer Feinsortierstufe (Einlauf) einer Stoffaufbereitung für Verpackungspapier ist eine Stoffprobe gezogen worden. Diese wurde zunächst über einer 100 µm Schlitzplatte im Haindl-Sortierer sortiert, wie es die INGEDE Methode 4 vorschreibt [1]. Der Rückstand mehrerer Sortierungen ist gesammelt worden, um für die folgenden Messungen einen vereinheitlichte Rückstandsprobe zu generieren. Dieser Rückstand ist zu gleichen Teilen auf 56 Filterpapiere übertragen worden. Diese Filterpapiere sind mit unterschiedlichen Sticky-Messmethoden vermessen worden, um zu überprüfen, ob zumindest mit dem gleichen Rückstand gleiche Messungen möglich sind, wenn eventuell störende andere Stoffe vorhergehend durch eine Sortierung entfernt worden sind. Die Auswertung erfolgte folgendermaßen:

- Visualisierung mittels Korundpulver und Messung mit DOMAS entsprechend INGEDE Methode 4 (je 19 Filter),
- Visualisierung mittels grünem Korundpulver (70 µm Körnung), welches grün eingefärbt ist und grün fluoresziert, nach Brunk-Valkama-Methode und Fluoreszenzmessung mittels optischen Prüftisches (je 19 Filter) und
- Visualisierung durch Anfärbung in Nilrot-Lösung und Fluoreszenzmessung mittels optischen Prüftisches (je 18 Filter).

Bei der genannten Brunk-Valkama-Methode handelt es sich um eine Kombination zwischen INGEDE Methode 4 und einer Fluoreszenzmessung. **Abbildung 5.33a** und **b** verdeutlichen die jeweilige Vorgehensweise.

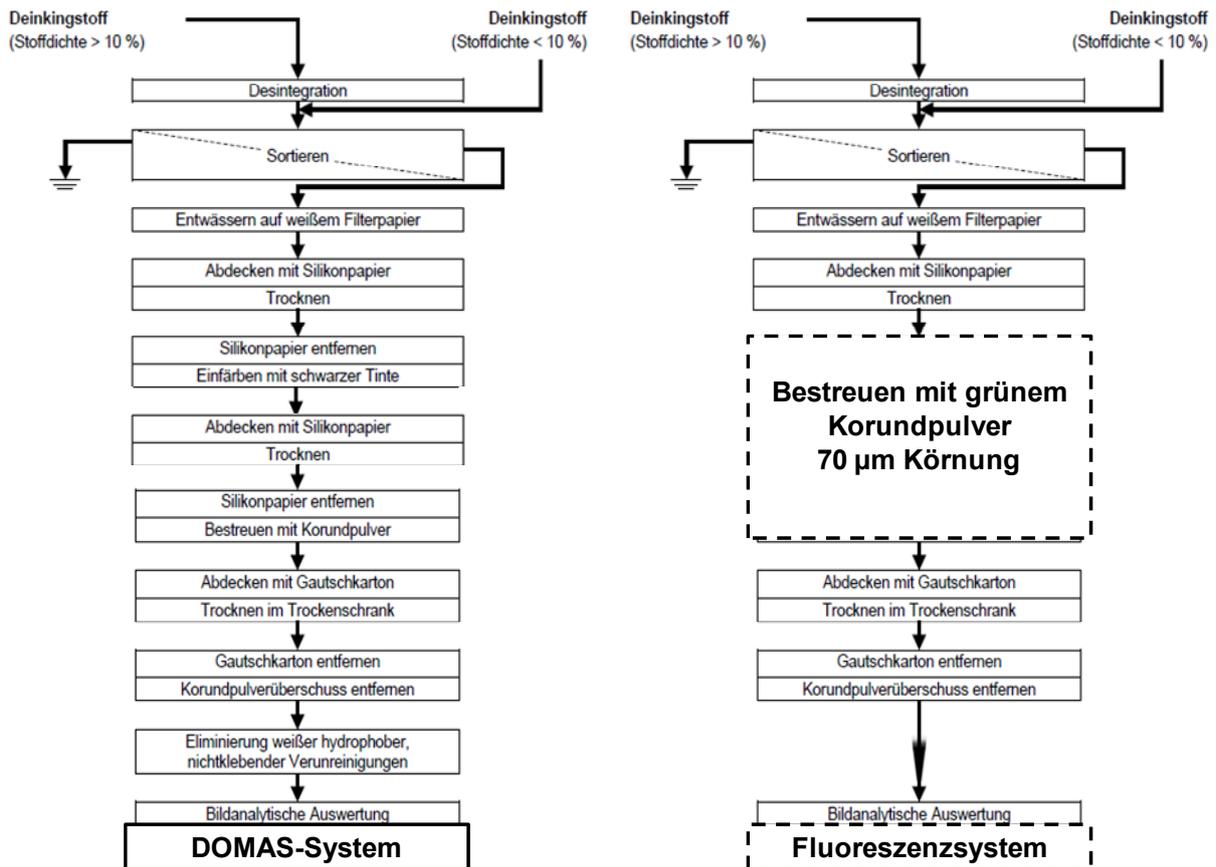


Abbildung 5.33a:
Messprinzip INGEDE Methode 4 [1]

Abbildung 5.33b:
Messprinzip Brunk-Valkama-Methode

Ziel dieser Untersuchung war es, zum einen zu überprüfen, ob Nilrot wirklich auf typische Sticky-Materialien aufziehen kann, und daher ähnlich Messergebnisse zulässt. Weitere, eventuell störende Einflüsse durch Additive oder Feinstoffe sind bei dieser Untersuchung nicht zu erwarten, da diese bei der Sortierung schon von den Sticky-Materialien abgetrennt worden sind. Zusätzlich sollte zum anderen getestet werden, ob auch das Fluoreszenzsystem in der Lage ist, verlässliche Werte zu liefern. Aus diesem Grund ist neben der zu untersuchenden Messung mit Nilrot eine Messung mit grünem fluoreszierendem Korundpulver durchgeführt worden. Dieses Korundpulver wird ähnlich der INGEDE Methode 4 appliziert, jedoch über den optischen Prüftisch für Fluoreszenz ausgemessen. Der Vorteil dieser Brunk-Valkama-Methode ist, die Probenvorbereitung schneller und einfacher durchführen zu können, als bei der INGEDE Methode 4, da das Einfärben mit Tinte entfällt. Ebenso entfällt die Elimination von weißen, nicht hydrophoben Komponenten, da bei der Brunk-Valkama-Methode nur grüne Bestandteile gemessen werden. Sowohl die Messung der Fluoreszenz für Nilrot, als auch die Messung für die Brunk-Valkama-Methode sind bei 370 nm durchgeführt worden. Durch Nutzung des optischen Prüftisches zur Auswertung entfällt die Festlegung eines manuellen Schwellwertes für die Grauwertmessung, wie es beim

DOMAS-System der Fall ist. **Abbildung 5.34** und **5.35** zeigen die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen.

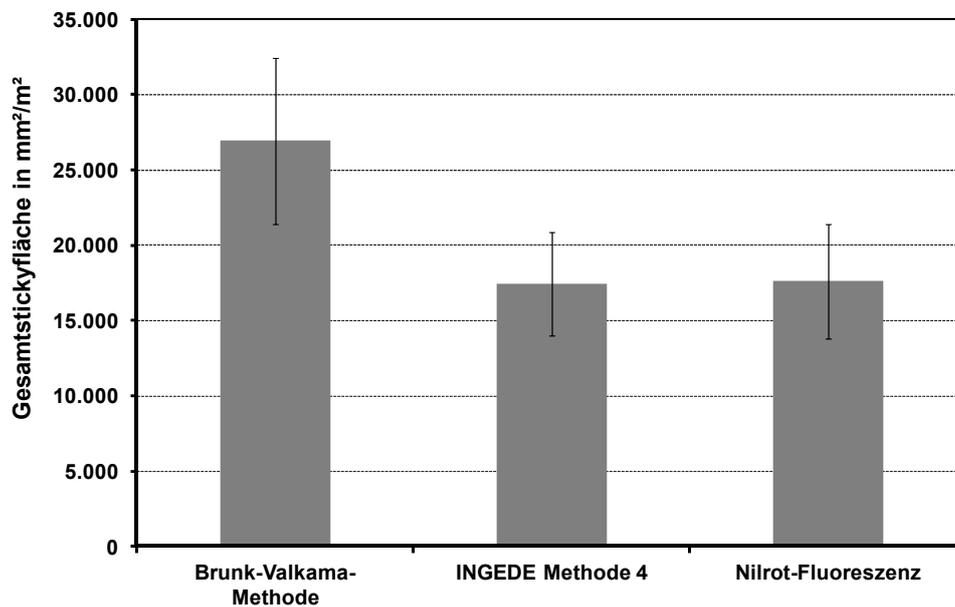


Abbildung 5.34 Gesamtstickerfläche für die mit verschiedenen Messverfahren gemessenen Sticky-Filter

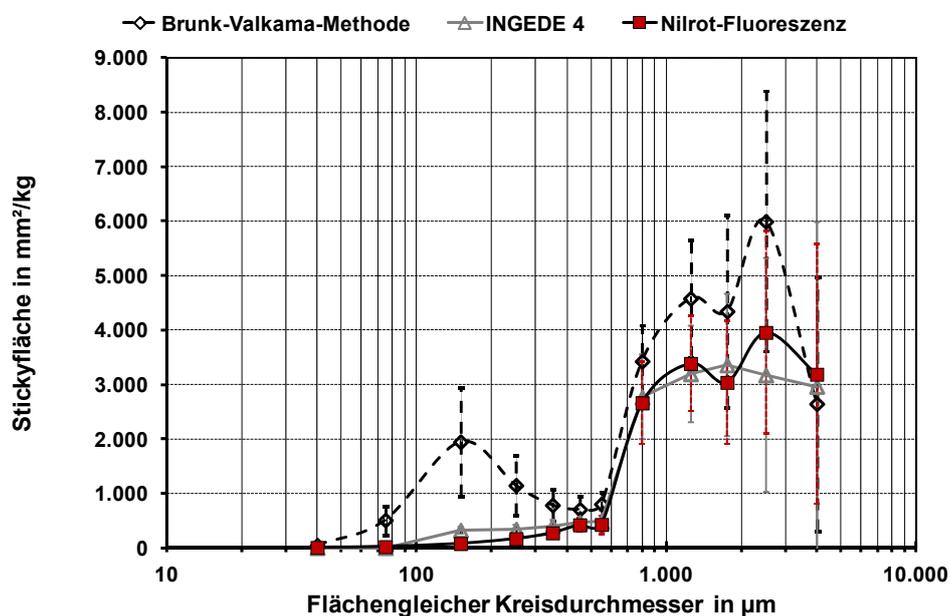


Abbildung 5.35 Sticky-Größenverteilung für die mit verschiedenen Messverfahren gemessenen Sticky-Filter

Beim Vergleich der Methoden fällt auf, dass die Brunk-Valkama-Methode mehr Stickys detektiert, als die INGEDE Methode 4 oder die Nilrot-Fluoreszenzmessung. Bei näherer Betrachtung der Größenverteilung wird klar, dass in fast allen Größenklassen mehr gemessen

wird. Da in beiden Methoden Korundpulver mit einer Körnung von ca. 70 μm verwendet wird, kann diese Änderung nicht darüber erklärt werden. Denkbar ist es, dass beim DOMAS aufgrund der Schwellwertsetzung (Threshold) leicht geringere Ergebnisse gemessen werden oder dass bei der Brunk-Valkama-Methode Korundpulver, welches im Filter festsetzt, mit gemessen wird. Auch ein Wegwaschen von Korundpartikeln bei der Anfärbung in Tinte oder Nilrot-Lösung ist möglich. Die nähere Betrachtung des Einflusses des eher willkürlich für das DOMAS-System festgesetzten Schwellwertes von 95 für die Kontrastmessung beim DOMAS-System zeigen die **Abbildungen 5.36** und **5.37**. Bei diesen Versuchen ist eine Probe, aufbereitet nach INGEDE Methode 4 [1], mit unterschiedlichen Schwellwert-Einstellungen mit dem DOMAS-System gemessen worden. Der Filter stammt aus einer Einzelmessung einer Prozessstufe der Stoffaufbereitung einer Zeitungsdruckpapierherstellenden Papierfabrik.

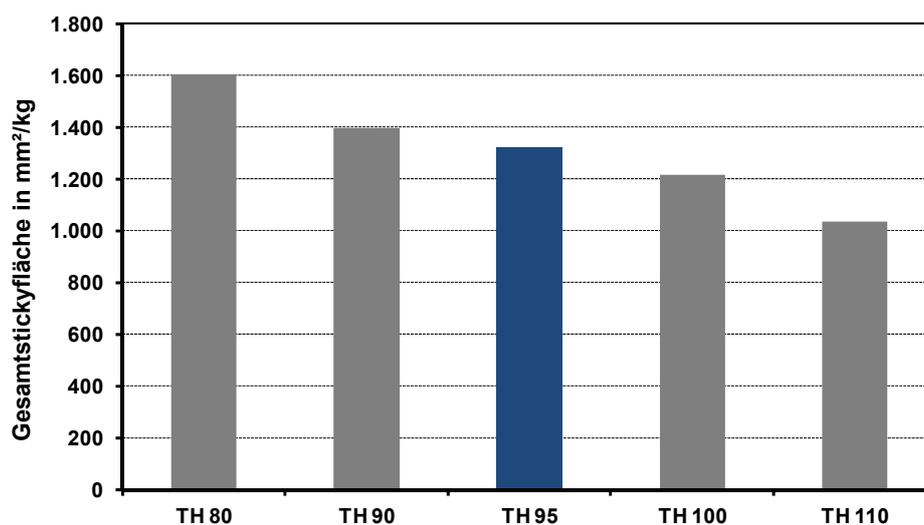


Abbildung 5.36 Gesamtstickyfläche für einen mit verschiedenen Schwellwerten gemessenen Sticky-Filter

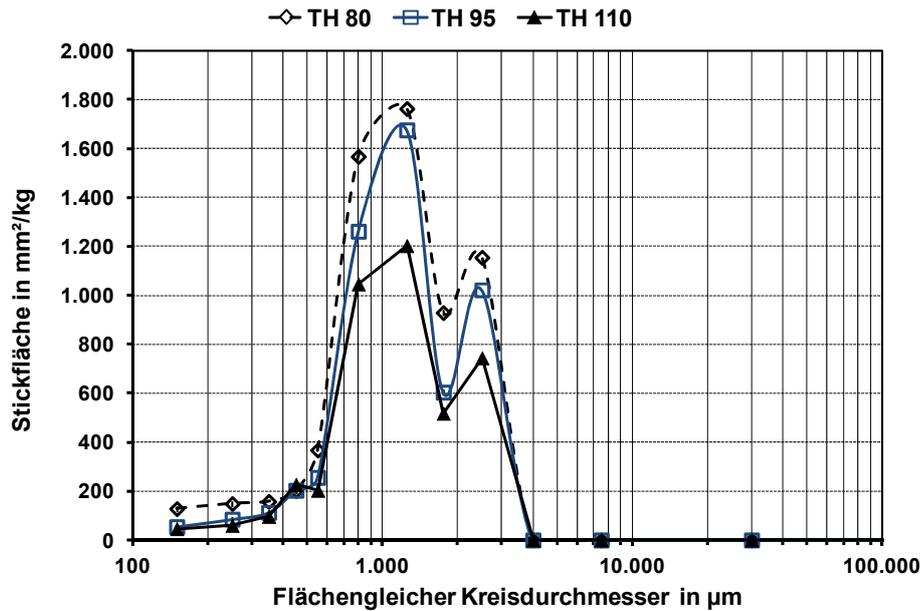


Abbildung 5.37 Sticky-Größenverteilung für einen mit verschiedenen Schwellwerten gemessenen Sticky-Filter

Deutlich sichtbar ist, dass mit Variation der Schwellwert-Einstellung eine Variation der gemessenen Stickyfläche einhergeht. Die Brunk-Valkama-Methode hingegen nutzt keinen Schwellwert, sondern filtert nach direkten Farbwerten der Pixel.

So zeigen die Messungen deutlich, dass mit der Nilrot-Fluoreszenzmessung durchaus vergleichbare Werte zur INGEDE Methode 4 möglich sind. Wenn störende Einflüsse durch weitere Blattbestandteile eliminiert werden, die Partikel deutlich sichtbar auf einer Filteroberfläche angeordnet und eingefärbt worden sind, so ist es möglich, vergleichbare Werte zu messen. Dies zeigt, dass eine Messung von Stickypartikeln nach Anfärbung mit Nilrot möglich ist und auch das Fluoreszenzmesssystem grundsätzlich geeignet ist, um solche Filter auszumessen.

Da die grundsätzliche Eignung festgestellt worden ist, sollten neuerliche Versuche zeigen, ob mit einer Variation der Beleuchtungsquelle hin zur direkten Anregungswellenlänge von Nilrot Verbesserungen erzielt werden können. Hierzu sind Beleuchtungskörper mit einem Wellenlängenmaximum bei 502 nm in das Gerät eingesetzt worden. Zur Überprüfung sollte zunächst eine Laborversuchsreihe mit Zellstoff und einem Klebstoff durchgeführt werden. Hierzu sind 100 cm² eines PSA-Klebstoffes (Dispersion) entsprechend der INGEDE Methode 12 [35] mit Buchensulfit-Zellstoff zerfasert worden und anschließend mit reinem Buchensulfit-Zellstoff in unterschiedlichen Anteilen gemischt worden. Aus diesem Suspensions-Gemisch sind pro Versuchspunkt ca. 10 Blätter (für 0 % nur 5) mit 80 g/m² im

RK-Blattbildner gebildet, in Nilrot-Lösung getränkt und vermessen worden. Zusätzlich dazu ist der Versuchspunkt bei 100 % Buchensulfit-Zellstoff mit 100 cm² PSA zerfasert auch noch mit der INGEDE Methode 4 [1] verglichen worden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.38** dargestellt.

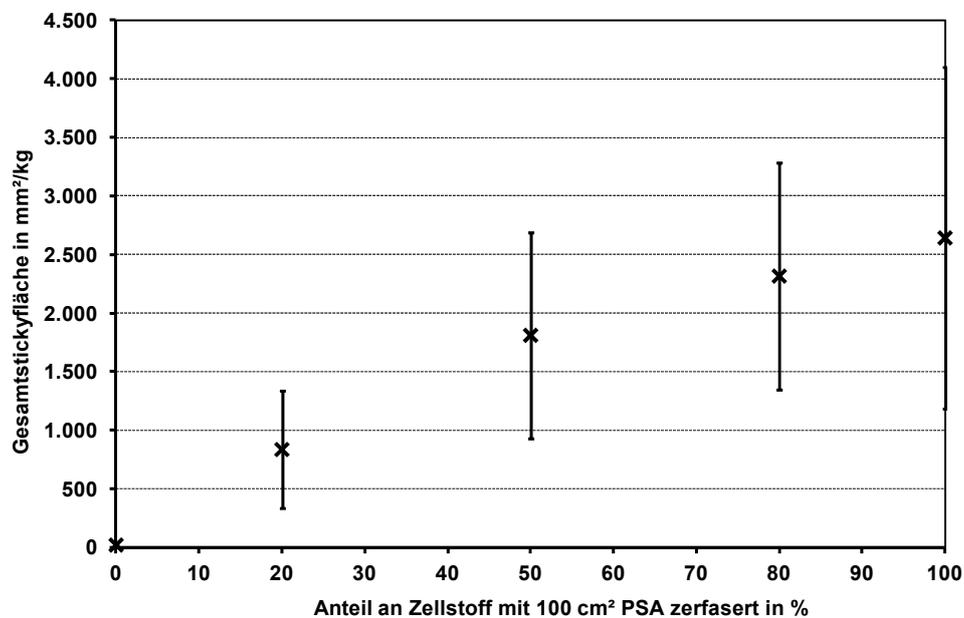


Abbildung 5.38 Gesamtstickfläche nach Fluoreszenz-Messung für Blätter aus einer Mischung zwischen reinem Zellstoff und Zellstoff mit 100 cm² PSA zerfasert

Für den 100 % Versuch ist nach INGEDE Methode 4 [1] für die Gesamtstickstofffläche ein Wert von 2.959 (\pm 539) mm²/kg gemessen worden.

Es ist ein linearer Zusammenhang der Ergebnisse sichtbar und auch der Wert für einen Versuch mit 100 % Zellstoff-PSA-Material ist durchaus vergleichbar.

Die Laborversuchsreihe sind mit Zellstoff und einem Industriestoff wiederholt worden. Hierzu ist Verpackungspapierstoff aus einer Maschinenbütte genutzt worden. Dieser etwas dunklere Stoff sollte ggf. Reflexionen des Papiers mindern. Ebenso sollten niedrigere Konzentrationen getestet werden, falls das Problem durch zu viele reflektierende Partikel ausgelöst ist. Hierzu ist reiner Buchensulfit-Zellstoff mit Stoff aus der Maschinenbütte einer Verpackungspapierlinie in unterschiedlichen Anteilen gemischt worden. Zusätzlich dazu ist der Versuchspunkt bei 100 % Stoff aus der Maschinenbütte auch noch mit der INGEDE Methode 4 [1] verglichen worden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.39** dargestellt.

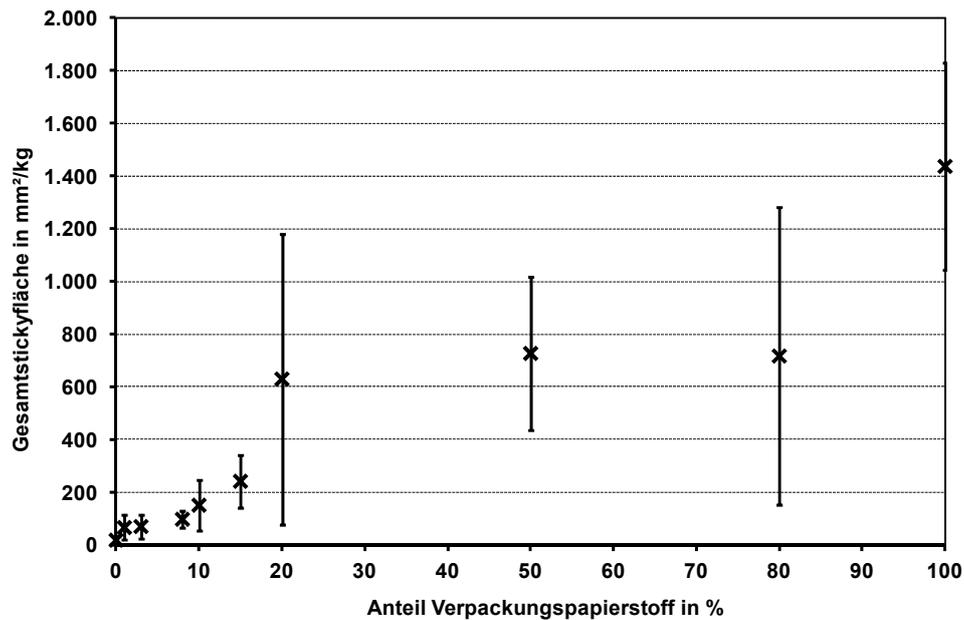


Abbildung 5.39 Gesamtstickfläche nach Fluoreszenz-Messung für Blätter aus einer Mischung zwischen Zellstoff und Verpackungspapierstoff

Für den 100 % Versuch ist nach INGEDE Methode 4 [1] eine Gesamtstickfläche von 5.000 (± 2.208) mm²/kg gemessen worden.

Für diese Versuchsreihe liegen die Werte für den 100 %-Versuch deutlich auseinander. Für die Werte in den Bereichen 20 - 80 % ergibt sich ein „Plateau“, allerdings ist erkennbar, so dass nicht zwingend ein linearer Anstieg mit zunehmendem Anteil Verpackungspapierstoff entsteht.

Die kleineren Anteile Verpackungspapierstoff zeigen zwar ebenfalls einen Anstieg der Messwerte, sie passen jedoch nicht in das Gesamtbild eines proportionalen Zusammenhangs.

5.7 Schlussfolgerung

Im vorliegenden Schlussbericht konnte durch das Arbeitspaket 1 ein vielversprechender Fluoreszenz-Farbstoff ermittelt werden (Nilrot), welcher die Detektion von hydrophoben Komponenten im Laborblatt, auch bei Anwesenheit von optischen Aufhellern, ermöglicht.

Im Arbeitspaket 2 konnte das Absorptionsverhalten des ausgewählten Farbstoffes Nilrot näher untersucht werden. Es wurde festgestellt, dass Nilrot zwar auf mögliche Faserstoffe (Zellstoff und Holzschliff) aufzieht, bei Messungen jedoch nicht fluoresziert. Auch für das Adsorptionsverhalten bei Anwesenheit von Füllstoffen wie z. B. CaCO_3 , Bentonit und Talkum, sowie weitere typische Additive der Papierherstellung, wie z. B. Retentionsmittel, Stärke, Alaun, PAM und Silikonderivat, konnte kein problematisches Verhalten von Nilrot festgestellt werden. Lediglich bei einer hydrophobierten Faseroberfläche durch Leimungsmittel ist es möglich, dass Nilrot auch auf hydrophobierten Faseroberflächen adsorbiert und daher Messsignale hervorruft.

Die notwendige Probenpräparation ist im Arbeitspaket 3 näher betrachtet worden. Um eine bessere Detektion zu ermöglichen, ist ein Laborblatt hergestellt nach dem Rapid-Köthen-Verfahren ausgewählt worden. Dieses sollte mit Rückwasser hergestellt werden, um möglichst viele kleine Partikel im Fasergefüge zu retentieren. Als guter Kompromiss zwischen Blattgewicht und analysierter Probenmenge ist ein 80 g/m^2 Laborblatt ausgewählt worden. Als einfache Möglichkeit zur Applikation des Farbstoffes hat sich das Tränken des Laborblattes in einer 0,1% Ethanol-Farbstoff-Lösung erwiesen. Dieses kann einfach an Luft abtrocknen und zur Messung genutzt werden.

Ein zur Messung notwendiges Messsystem ist im Arbeitspaket 4 aufgebaut worden. Dieses Messsystem hat seinen Ursprung in der Fahrzeugindustrie und basiert auf Anlagen, welche zur automatisierten Justierung von KFZ-Scheinwerfern verwendet werden. Die Anlage besteht aus einem x/y-Tisch zur Positionierung der Proben, einer UV-Beleuchtungsquelle und CMOS-Kamera zur Aufnahme eines kompletten Probeblattes. Diese Aufnahmen können durch die bereitgestellten Software-Programme und hinterlegten Algorithmen zu einem Gesamtbild zusammengesetzt werden und nach den Farbinformationen der einzelnen Pixel des Bildes ausgewertet werden. Hierzu werden die Pixel nach Farbinformationen gefiltert und diese Informationen in Größenklassen (angelehnt an die Klassen der INGEDE Methode 4 [1]) ausgegeben.

Das Arbeitspaket 5 gestaltete sich als besonders kompliziert, sollte in diesem Arbeitspaket die Vergleichbarkeit der Messungen überprüft werden. Beim Test unterschiedlicher Industriestoffproben (Verpackungspapier wie auch grafisches Papier) zeigte sich, dass bei der Messung grafischer Stoffproben Probleme durch Störgrößen zu erwarten sind. Verpackungspapierproben ließen sich messen, die Vergleichbarkeit ist jedoch noch zu hinterfragen. Durch Tastversuche, bei welchem Stoffproben zunächst sortiert und anschließend der Sortierrückstand angefärbt und gemessen worden ist, zeigte sich, dass die Messung mittels Fluoreszenz durchaus vergleichbare Werte zur etablierten INGEDE Methode 4 [1] liefern kann. Ebenso zeigen die Messungen eines Reinsystems (Zellstoff und Klebstoff) für beide Verfahren ähnliche Messwerte auf. Die aufgezeigten Probleme der Messung von Laborblättern mit Industriestoff ist daher teilweise auch auf die Probenpräparation zurückzuführen. Leider konnte keine endgültige Lösung des Problems der möglichen Störgrößen gefunden werden, da die überprüften Möglichkeiten wie Füllstoffe und Additive nicht ursächlich sein können. Aus diesem Grund ist die Bearbeitung dieses Arbeitspaketes nur teilweise erfolgreich gewesen.

Die im Arbeitspaket 6 vorgesehene Beschreibung der Prüfmethode erfolgte nur teilweise. Im Rahmen dieses Abschlussberichtes ist der aktuelle Stand der möglichen Prüfmethode dokumentiert. So lange allerdings noch fraglich ist, inwieweit eine industrielle Umsetzung möglich ist, sind Anpassungen an die hier dargestellte Messmethode wahrscheinlich.

Dieser Abschlussbericht beinhaltet die in Arbeitspaket 7 geforderte Dokumentation der Untersuchung mit den entsprechenden Ergebnissen.

Zusammenfassend konnte daher bewiesen werden, dass es möglich ist, hydrophobe Bestandteile einer Papierfaserstoffsuspension auf Altpapierbasis durch fluoreszierende Bestandteile zu markieren und auszumessen. Diese Messung kann allerdings durch vielfältige Einflüsse gestört werden. Aus diesem Grund ist die Probenvorbereitung vor der Messung als kritischer Aspekt identifiziert worden. Im Vergleich zu etablierten Mess-Methoden, wie z. B. der INGEDE Methode 4 [1], ist als deutlicher Vorteil dieser Methode die Zeitersparnis zu nennen, da Zwischenschritte (Korundieren und Trocknen) eingespart werden können. Ebenso können Fehlerquellen durch die Korundierung (manuelles Abpinseln des im Überschuss zugegebenen Korundpulvers) ausgeschlossen werden. Durch die Nutzung eines Kamerasystems und eines Algorithmus zur mathematischen Filterung nach Pixeleigenschaften der aufgenommenen Bilder ist eine höhere Genauigkeit der Messung

möglich, da kein Schwellwert zur Grauwertanalyse gesetzt werden muss, wie es bei der INGEDE Methode 4 [1] der Fall ist.

Zur Entwicklung einer vollkommen neuen Mess-Methode auf Basis von Laborblättern zeigte sich jedoch, dass die Messung von Verunreinigungen als Bestandteil eines Prüfblattes hingegen zu störanfällig ist und bisher keine zufriedenstellende Genauigkeit liefert.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen eindeutig die Schwächen des bisherigen Lösungsansatzes, die Verunreinigungen direkt als Bestandteil eines Prüfblattes zu markieren und zu vermessen.

Die aufgezeigten Probleme in diesem Kontext können als Ausgangspunkt weiterführender Forschungen genutzt werden, um eine verbesserte Lösung herbeizuführen.

6 Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)

6.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

In Erwartung sich weiter schließender Recyclingkreisläufe in Europa ist damit zu rechnen, dass die Altpapierfassung zunehmend intensiviert wird und damit größere Mengen an höher veredelten Papierprodukten erfasst werden. Daraus resultiert eine zunehmende „Mit“-Erfassung von papierfremden Bestandteilen und klebenden Verunreinigungen aus Veredelungsmaßnahmen. Für eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft ist es zwingend erforderlich, dass zumindest die heutige Altpapierstoffqualität erhalten bleibt, um eine Papierproduktion auf Altpapierbasis weiterhin wirtschaftlich zu gestalten und gegen internationale Konkurrenzprodukte auf Frischfaserbasis zu bestehen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens konnte nur teilweise erreicht werden.

Es konnte bewiesen werden, dass es möglich ist, hydrophobe Bestandteile einer Papierfaserstoffsuspension auf Altpapierbasis durch fluoreszierende Bestandteile zu markieren zu detektieren und zu messen. Diese Messung kann allerdings durch vielfältige Einflüsse gestört werden. Aus diesem Grund ist die Probenvorbereitung vor der Messung als kritischer Aspekt identifiziert worden. Werden störende Bestandteile der Faserstoffprobe (Füllstoffe, Fasern) durch einen Sortierschritt von den vermutlichen Stickys abgetrennt, so kann dieser Rückstand erfolgreich mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert, detektiert und auch gemessen werden. Im Vergleich zu etablierten Messmethoden (INGEDE Methode 4 [1]) ist die Zeitersparnis als ein deutlicher Vorteil dieser Methode zu nennen, da Zwischenschritte (Korundieren und Trocknen) eingespart werden können. Ebenso können Fehlerquellen durch die Korundierung (manuelles Abpinseln des im Überschuss zugegebenen Korundpulvers) ausgeschlossen werden. Durch die Nutzung eines Kamerasystems und eines mathematischen

Filters, der die Pixeleigenschaften der aufgenommenen Bilder auswertet, ist zusätzlich eine höhere Genauigkeit der Messung möglich, da kein Schwellwert zur Grauwertanalyse gesetzt werden muss, wie es bei der INGEDE Methode 4 der Fall ist. Bei der Entwicklung einer vollkommen neuen Messmethode zeigte sich jedoch, dass die Miterfassung von Verunreinigungen als Bestandteil eines Prüfblattes zu viele Fehlerquellen darstellt und bisher keine zufriedenstellende Genauigkeit erreicht werden konnte.

Die voraussichtliche Nutzung der angestrebten Ergebnisse erfolgt in den Fachgebieten Verfahrenstechnik, Mess-, Regel- und Automatisierungstechnik sowie Rohstoffe und in den Wirtschaftszweigen Papier-, Verlags- und Druckgewerbe sowie Optik.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen eindeutig die Schwächen des bisherigen Lösungsansatzes, die Verunreinigungen direkt als Bestandteil eines Prüfblattes zu markieren und zu vermessen. Die aufgezeigten Probleme in diesem Kontext können als Ausgangspunkt weiterführender Forschungen in den o. g. Fachgebieten genutzt werden, um eine verbesserte Lösung herbeizuführen.

6.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit

Für die Wettbewerbsfähigkeit der KMU der deutschen Papierindustrie und der Prüfgerätehersteller ist es von enormer Bedeutung, Innovationen zu sichern und auszubauen. Insbesondere im Bereich der Messtechnik liefert dieses Forschungsprojekt Ansätze, innovative Lösungen weiter zu verfolgen und eine Entwicklung zu marktreifen Methoden zu ermöglichen. Gleichzeitig erlaubt der dargestellte Ansatz weitere Messmöglichkeiten, da auch anderen Materialien erfasst werden können. Die Methodik ist nicht auf klebrige Bestandteile beschränkt, sondern ermöglicht die Messung aller hydrophober Komponenten einer Faserstoffprobe.

6.3 Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der FuE-Ergebnisse

Der im Rahmen dieses Forschungsprojektes gewählte Ansatz kann durch Messgerätehersteller weiter verfolgt und verbessert werden. Dieser innovative Ansatz wertet deren Produktportfolio auf.

7 Ergebnistransfer

Tabelle 7.1 listet die Aktionen zum Ergebnistransfer auf.

Tabelle 7.1 Ergebnistransfer

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Datum/Zeitraum
1. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Festlegung & Abstimmung der ersten Arbeitspakete (AP) 1-3	24.11.2010
Erstellung 1. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	15.03.2011
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Vorstellung des Projekts und Bericht der ersten Erkenntnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	23.03.2011
Bericht auf Frühjahrssitzung des ZELLCHEMING FUA TECH	Vorstellung des Projekts und Bericht der ersten Erkenntnisse	30.03.2011
2. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht	14.09.2011
Bachelorarbeit Zuleeg [38] zur Problematik des Forschungsvorhabens	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen des Studierenden an wiss. Arbeiten	IV. Quartal 2011 - I. Quartal 2012
Bericht auf Herbstsitzung des ZELLCHEMING FA RECO	Fortschrittsbericht für die ZELLCHEMING Fachausschussmitglieder	02.11.2011
Erstellung 2. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	15.03.2012
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Fortschrittsbericht, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	29.03.2012
3. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht	09.05.2012
4. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht	06.12.2012
Erstellung 3. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	15.03.2013
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Fortschrittsbericht, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	20.03.2013

8 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 16709 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

9 Literaturverzeichnis

1. Prüfmethode: INGEDE Methode 4. - (INGEDE e.V. (International Association of the Deinking Industry)). - Analysis of macrostickies in pulps
2. **N.N.:** Papier 2013 - Ein Leistungsbericht - Bonn: Verband Deutscher Papierfabriken e.V., 2013. - 111 S. -
3. **Baumgarten, H. L.:** Probleme durch Kleber. - In: Das Papier. - 38(1984)10A. - S. V121-V125
4. **Friberg, T.:** Cost impact of Stickys. - In: Progress in Paper Recycling. - 5(1996) - S. 70-72
5. **Putz, H.-J.:** Stickys in recycled fiber pulp. - In: Bd. 7: Recycled Fiber and Deinking / Ed.: L. Götsching ;H. Parkarinen. - - Helsinki: Fapet Oy, 2000. - S. 439-504
6. **N.N.:** Preisspiegel: Deutschland im März 2009. - In: EUWID - Zellstoff und Papier. - 83(2009)14. - S. 11
7. **Doshi, M. ; Dyer, J.:** Review of quantification methods for PSA and other stickies. - In: TAPPI RECYCLING SYMPOSIUM, Vol. 2, - TAPPI PRESS, 2000. - S. 701-712.
8. **Doshi, M.:** Recent Advances in Paper Recycling - Stickies. - Appleton/Wisconsin: Doshi & Associates Inc., 2002. -
9. **Johansson, H. ; Wikman, B. ; Lindström, E. ; Österberg, F.:** Detection and Evaluation of Micro-Stickies. - In: Progress in Paper Recycling. - 12(2003)2. - S. 4-12
10. Prüfmethode: INGEDE Method 11. - (INGEDE e. V. (International Association of the Deinking Industry)). - Assessment of Print Product Recyclability – Deinkability Test.
11. - (European Recovered Paper Council (ERPC)). - Assessment of Print Product Recyclability - Deinkability Score.
12. Norm: ZELLCHEMING-Arbeitsblatt 1/2003. - 31.12.2003. Begriffsbestimmung von Stickys.
13. **Ganster, H. ; Spielmann, K.:** Sticky-Untersuchungen und kein Ende? - In: apr. - (2005)1. - S. 23-24
14. **Doshi, M. ; Blanco, A. ; Negro, C. ; Dorris, G. M. ; Castro, C. C. ; Hamann, A. ; Haynes, R. D. ; Houtman, C. ; Scallon, K. ; Putz, H.-J. ; Johansson, H. ; Venditti, R. A. ; Copeland, K. ; Chang, H.-M.:** Comparison of Microstickies Measurement Methods. Part I: Sample Preparation and Measurement Methods. - In: Progress in Paper Recycling. - 12(2003)4. - S. 35-42
15. **Doshi, M. ; Blanco, A. ; Negro, C. ; Dorris, G. M. ; Castro, C. C. ; Hamann, A. ; Haynes, R. D. ; Houtman, C. ; Scallon, K. ; Putz, H.-J. ; Johansson, H. ; Venditti, R. A. ; Copeland, K. ; Chang, H.-M.:** Comparison of Microstickies Measurement Methods. Part II: Results and Discussion. - In: Progress in Paper Recycling. - 13(2003)1. - S. 44-53
16. **Spieß, W. ; Renner, K.:** Verbesserung der Effizienz einre AP-Sortierung oder: Wie wird man Herr der Stickys. - In: 11. PTS-CTP-Deinking-Symposium, Leipzig, - 2004. - S. 5-1 - 5-10.
17. **Putz, H.-J. ; Tillmann, O.:** Quality Aspects of Market DIP. COST E1 Workshop "A New Fiber Raw Material for Paper Production: Market DIP. Trends in Production, Quality, Utilization and Demand of Deinked Pulp (DIP)". - Darmstadt, Institut für Papierfabrikation, 1997
18. Prüfmethode: ISO Method 15360-2. - - Recycled Pulps - Estimation of Stickies and Plastics. Part 2: Image Analysis Method.
19. Prüfmethode: TAPPI Method T 277 pm-99. - (TAPPI). - Macro Stickies Content in Pulp: the "Pick-up" Method.

20. **Meixner, H. ; Auhorn, W. J. ; Gercke, M.:** Maßgeschneiderte kationische Polymere für die Fixierung primärer und sekundärer Störstoffe. - In: Das Papier. - 52(1998)10A. - S. V36 - V41
21. **Rübenacker, M. ; Esser, A. ; Hughes, D. ; Baumann, P. ; Meixner, H.:** DIP- und TMP-Behandlung mit selektiv wirkenden Fixiermitteln: Vorteile bei der Produktion von Zeitungsdruckpapier. - In: 2. PTS-Symposium Stickys, München, - 1999. - S. 15-11 - 15-11.
22. **Haynes, R. D. ; Banerjee, S. ; Koskinen, J. T.:** Effective Measurement of Microstickies Accumulation Potential from Pulper to the Paper Machine. - In: 7th Research Forum on Recycling, Quebec City, - 2004. - S. 77-92.
23. Prüfmethode: INGEDE Method 6. - (INGEDE e. V. (International Association of the Deinking Industry)). - Determination of Potential Secondary Stickies by Cationic Precipitation
24. **Doshi, M. ; Moore, W. J. ; Venditti, R. A. ; Copeland, K. ; Chang, H.-M. ; Putz, H.-J. ; T., D. ; Houtman, C. ; Tan, F. ; Davie, L. ; Sauve, G. ; Dahl, T. ; Robinson, D.:** Comparison of Macrostickies Measurement Methods. - In: Progress in Paper Recycling. - 12(2003)3. - S. 34-43
25. **Schabel, S. ; Kriebel, A. ; Dehm, J. ; Holik, H.:** Stickies in weißen und braunen Stoffen - Praxisrelevante Grundlagen zur messtechnischen Erfassung. - In: Wochenblatt für Papierfabrikation. - 125(1997)20. - S. 980-985
26. **Schabel, S.:** Macro Sticky Particle Measurement - Using Statistics to Specify and Improve Accuracy. Part 1: Accuracy of Single Measurements. - In: Progress in Paper Recycling. - 15(2006)2. - S. 18-24
27. **Schabel, S.:** Macro Sticky Particle Measurement - Using Statistics to Specify and Improve Accuracy. Part 2: Approximate Functions. - In: Progress in Paper Recycling. - 15(2006)4. - S. 11-12
28. **Gruber, E. ; Großmann, K. ; Pätzold, R.:** Charakterisierung von feindispersen Stickies aus Altpapieren. - In: Wochenblatt für Papierfabrikation. - 126(1998)13. - S. 645-651
29. **Onusseit, H.:** Physikalisch-chemische Eigenschaften von Klebstofffilmen und deren Relevanz im Papierrecyclingprozess. - In: 3. PTS-Symposium "Klebende Verunreinigungen bei der Aufbereitung von Altpapier für die Papiererzeugung", München, - 2000. - S. 3-1 - 3-20.
30. Prüfmethode: TAPPI Method T213 om-01. - (TAPPI). - Dirt in Pulp.
31. Prüfmethode: TAPPI Method T 437 om-03. - (TAPPI). - Dirt in Paper and Paperboard.
32. Prüfmethode: ISO Method 15360-1. - - Recycled Pulps - Estimation of Stickies and Plastics. Part 1: Visual Method.
33. **McKinney, R.:** Test Methods for Assessing Sticking Contamination - A Review. - In: TAPPI Pulping Conference, Washington D.C., - TAPPI Press, 1987. - S. 725-728.
34. **Doshi, M. ; Dyer, J. ; Krueger, W. C.:** New Stickies Detection Method can Help You to Pick the Right Equipment. - In: Pulp&Paper. - 117(1984) - S. 113-117
35. Prüfmethode: INGEDE Method 12. - (INGEDE e. V. (International Association of the Deinking Industry)). - Assessment of the Recyclability of Printed Paper Products – Testing of the fragmentation behaviour of adhesive applications.
36. Prüfmethode: DIN EN ISO 5269-2:2005-03 --Faserstoffe - Laborblattbildung für physikalische Prüfungen - Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren.
37. **Limann, O. ; Pelka, H.:** Fernsehtechnik ohne Ballast. - München: Franzis-Verlag, 1983. -
38. **Zuleeg, P.:** Beschreibung und Beurteilung eines Prüfverfahrens zur Messung fluoreszierender Bestandteile von Laborblättern. - - Darmstadt, Technische Universität

Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Bachelor Thesis, 2012.

39. Prüfmethode: ISO 1762:2001(E). - - Paper, board and pulps – Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C.
40. Prüfmethode: DIN 54370:2007-06. - - Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung des Glührückstandes.

10 Anhang A: Betriebsanleitung des Visicon-Messsystems

Einschaltvorgang:

- Hauptschalter für Messsystem und PC umlegen. Darauf achten, dass dabei der Schalter für den x-y-Tisch auf „0“ steht. Falls die Sicherung der Stromzufuhr ausfällt, Vorgang wiederholen
- Schalter des x-y-Tisches auf „1“ stellen und „Power“ drücken.
- PC wie gewohnt einschalten und hochfahren lassen
- Passwort (*visicon*) eingeben.

Programme:

- „axserver“ öffnen
- „StickyLab“ öffnen
- In folgender Reihenfolge die Buttons anklicken (vgl. **Abbildung A.1**):
 - „Connect“
 - „Camera“ → „Inp. 0“
 - „Cam. is“ → „Color“
 - „Disp. Img. in:“ → „Color“
 - „Live“
 - „Disp. on“ (die zu untersuchende Probe sollte hierbei schon an ihrer Position unterhalb der Kamera sein).

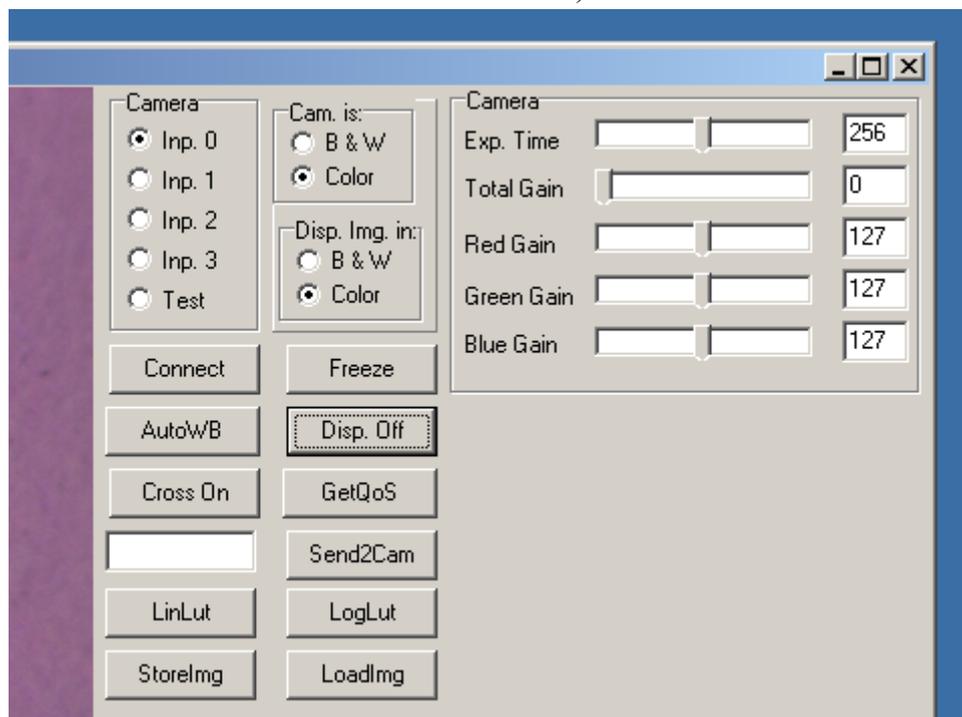


Abbildung A.1: Ausschnitt aus dem StickyLab-Fenster

Messvorgang:

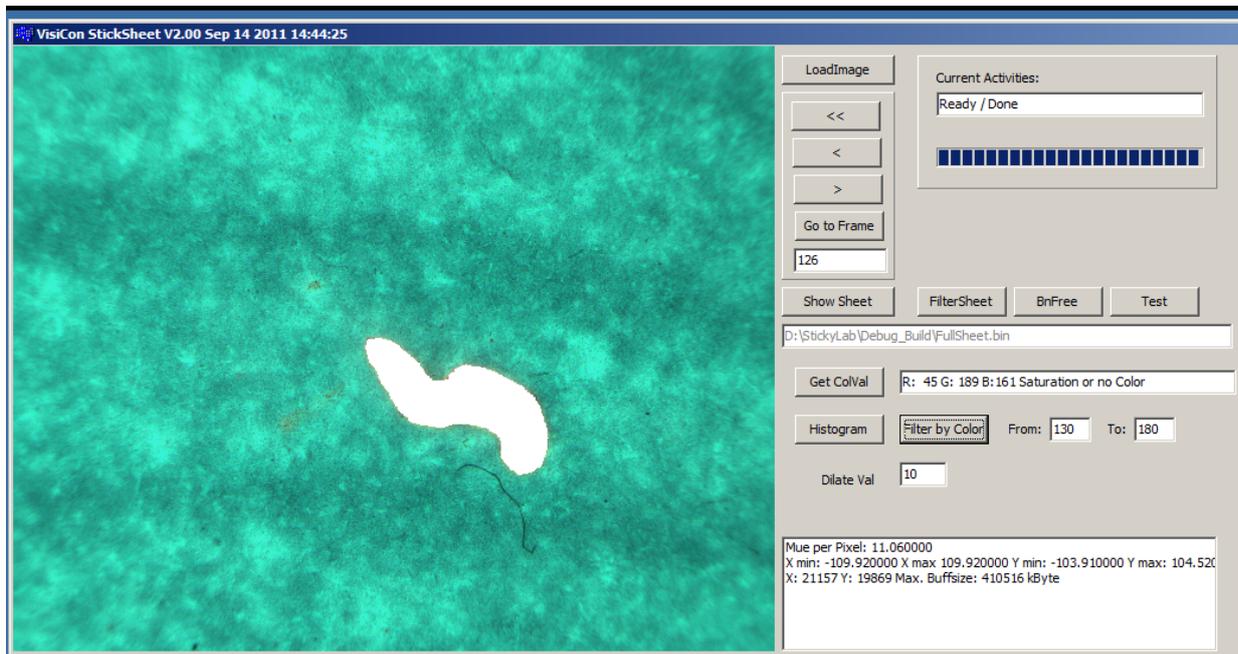
- Darauf achten, dass die zu untersuchende Probe an der richtigen Stelle sitzt, d.h. mittig in den Markierungen auf der Metallplatte
- „Staubsauger“ über den Hauptschalter des Mehrfachsteckers anschalten
- Licht aus
- ***Fakultativ: Je nach Probe „Auto/WB“ klicken (sollte diese automatische Funktion nicht zum Erfolg führen, alternative Vorgehensweise:
Auf einen Punkt, der im Hintergrund, d.h. frei von Stickys oder anderen Unregelmäßigkeiten ist, klicken, danach „Int. Profiles V“ auswählen und über die drei Schieber (für Green, Red, Blue) die drei vertikalen Farblinien auf eine gemeinsame Linie zusammenführen)***
- In „StickyLab“ die Funktion „Scan Sheet“ auswählen
- Abwarten, bis der Messvorgang abgeschlossen ist.

Nach der Messung:

- Auf dem Desktop „Sticky Sheet“ anklicken (vgl. **Abbildung A.2**)
- Mit „Load Image“ Bild laden
- Im neuen Fenster „FullSheet.bin“ (Verzeichnis D:/StickyLab/Debug_Build) auswählen (ggf. auf Erstellungs-Datum achten)
- Jetzt kann man mit „<“ bzw. „>“ die gemessene Probe (Einzelbilder) von Hand durchsehen
- „Show Sheet“ liefert eine Komplettansicht des Gesamtblattes
- Einen offensichtlichen Sticky mit Doppelklick (Mauszeiger) anwählen
- Im Menü wird rechts der dem Pixel entsprechende Phi-Wert angezeigt (*sollte kein Phi-Wert sondern die Meldung „Saturation or no Color“ erscheinen, bitte folgendermaßen verfahren:*
Die Datei „StickySheet.INI“ (Verzeichnis D:/StickySheet) öffnen und dort den Wert von „Lower Limit Color Ratio“ von 0,75 auf 0,5 und den Wert von „Upper Limit Color Ratio“ von 1,33 auf 1,5 ändern. Dies bewirkt eine Änderung des Empfindlichkeitsbereiches, welcher über einen mathematischen Zusammenhang bestimmt wird. Anschließend die Datei speichern. Daraufhin „StickySheet“ schließen, neu öffnen und das Bild erneut laden. Sollte danach das gleiche Problem wieder auftreten, den Vorgang wiederholen und den Bereich weiter vergrößern. Jedoch dürfen nur Werte > 0 und < 2 gewählt werden.)
- Nun mit Hilfe der Auswahl „From: / To:“ ein Intervall für den Farbwert festlegen, in dem die Stickies am besten erfasst werden. Die Werte sollten notiert werden. Durch die Funktion „Filter by Color“ kann nun das Einzelbild gefiltert werden. Bitte überprüfen, ob der Sticky korrekt erfasst wurde. Zum Ausfüllen von Flächen in der Mitte bitte die „Dilate Val“ Funktion nutzen (zur Dehnung der gefilterten Pixel). Vorgänge ggf. wiederholen, bis die Stickys gut erfasst werden können.
- Durch „FilterSheet“ das Gesamtblatt nach den gewählten Einstellungen filtern.

Abspeichern der Messergebnisse:

- Die Datei „Result.txt“ (Verzeichnis: D:/StickyLab/Debug_Build) öffnen
- Werte kopieren und in neu angelegtem Textdokument mit **entsprechender Bezeichnung der Probe** abspeichern
- Nach den Messungen die Textdokumente auf externen Datenträger speichern und in MS-Excel importieren.

**Abbildung A.2:** StickySheet Programm