



Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Mineralölentfrachtung von Altpapierstoffen durch thermisch-mechanische Maßnahmen

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation
und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV)

Nr. 2, Institution for Paper Science and Technology (IfP-gGmbH)

Das IGF-Vorhaben 17272 N der Forschungsvereinigung Kuratorium für Forschung und Technik
der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Darmstadt, 20.06.2014
Ort, Datum

(FSt 1) Christian Ewald

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

(FSt 2) Antje Kersten

Zusammenfassung

Ziel dieses Projektes war die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Mineralölentfrachtung von Altpapier basierend auf einer thermisch-mechanischen Behandlung. Dazu wurden die folgenden Verfahren und Verfahrenskombinationen auf ihre Entfrachtungseigenschaften und Betriebskosten im Labormaßstab untersucht und miteinander verglichen:

- Dampf- bzw. Heißluftbehandlung des trockenen Altpapiers vor der Zerfaserung,
- Dampfbehandlung während der Dispergierung im Knetter,
- Flotation der Stoffsuspension und
- Fraktionierung der Stoffsuspension mit anschließender Teilstrombehandlung.

Zur gezielten Bewertung der Mineralölentfernung fanden zunächst Untersuchungen an Wellpappe, Karton und Zeitungen statt, nach Optimierung der Prozesse wurde der Mineralölauftrag an zwei Modellmischungen überprüft. Als Grundlage für den Verfahrensvergleich wurden prozesstypische Kenngrößen wie maximaler Mineralölauftrag, Ausbeute, Kosten für Abluftreinigung und theoretischer Energiebedarf herangezogen.

Ergebnis der Untersuchung ist, dass sich Trennprozesse, wie Flotation und Wäsche, die bereits in Papierfabriken zum Einsatz kommen, durchaus zur Entfernung von Mineralölen eignen, jedoch hohe Verluste hervorrufen. Grund dafür ist eine starke Korrelation des Mineralölauftrags mit der spezifischen Oberfläche der Suspensionsbestandteile und im speziellen mit dem anorganischen Anteil. Um eine möglichst vollständige Entfrachtung des Faserstoffs von bis zu 85 % zu erzielen, bedarf es daher einer nahezu vollständigen Trennung von Füll- und Feinstoffen (Verluste zwischen 20 und 40 %). Hierbei eignet sich die Flotation etwas besser, da sie neben feinen Bestandteilen auch Partikel mit hydrophober Oberfläche wie Druckfarben selektiv abtrennt. Eine Anreicherung der Mineralöle in der Kurzfasernfraktion war nicht möglich.

Bei den thermischen Verfahren erzielt die Heißluftbehandlung des trockenen Altpapiers die höchste Effizienz, wobei die Behandlungsdauer und -temperatur einen entscheidenden Einfluss auf den Mineralölauftrag haben. So konnte bei einer Heißlufttemperatur von 150 °C eine Entfrachtung von über 90 % erzielt werden. Für einen kontinuierlichen Prozess mit Luftzirkulation konnte ein spezifischer Energiebedarf von lediglich 10 kWh/t errechnet werden. Allerdings ist in diesem Fall der kontinuierlich abgeführte Luftvolumenstrom verhältnismäßig hoch, wodurch hohe Kosten für die Abluftreinigung anfallen, sofern sich eine oxidative Zersetzung der Mineralöle bei der Energieerzeugung im Kraftwerk nicht umsetzen lässt. Daher kann es sinnvoll sein, einen energetisch ungünstigeren Prozess mit geringerem Abluftvolumenstrom zu wählen.

Bei den Untersuchungen mit Heißdampf an trockenem Altpapier konnte ein maximaler Mineralölauftrag von 70 % festgestellt werden, der deutlich geringer ausfällt als der der Heißluftbehandlung. Allerdings ist anzunehmen, dass sich unter Verwendung von überhitztem Dampf (im Zuge dieses Projekts nicht möglich) mit einer Dampftemperatur von 150 °C bei Normaldruck ein ähnlicher Mineralölauftrag wie bei der Heißluftbehandlung einstellt. Nachteil der Dampf- gegenüber der Heißluftbehandlung ist jedoch der um ein Vielfaches höhere Energiebedarf, der sich auf die Verdampfungsenthalpie zurückführen lässt. Zudem ist eine energetische Optimierung nur begrenzt möglich, da bei der Behandlung eine Kondens-

sation im Papier zu Gunsten eines optimalen Mineralölauftrags verhindert werden muss. Dies konnte für den Fall der Dampfbehandlung eingedickter Suspensionen sehr eindrucksvoll gezeigt werden. Der Mineralölauftrag lag bei diesem Prozess um ein Vielfaches geringer, was sich auf den hohen Wassergehalt im Faserstoff zurückführen lässt.

Zur Abluftreinigung ist bei der Dampfbehandlung eine Biofiltration vorzusehen, was die Kosten weiter erhöht und den Prozess verglichen mit der Heißluftbehandlung (hier wurde eine Adsorption an Aktivkohle vorgesehen) unattraktiv macht. Nachteil beider thermischen Verfahren ist, dass zugunsten einer optimalen Anströmung die Altpapierbestandteile in einer möglichst gleichen Größenverteilung vorliegen sollten.

Auch eine Teilstrombehandlung der Feinstoffe nach einer Drucksortierung oder Wäsche wurde im Zuge der Untersuchungen analysiert. Hier zeigt sich, dass die Flotation als Teilstrombehandlung ungeeignet ist, da sehr hohe Verluste auftreten und der Mineralölauftrag mit maximal 76 % verglichen mit den anderen Prozessen gering ausfällt. Alternativ wäre eine Heißluftentfrachtung der Feinstoffe denkbar, wobei erhebliche Energiemengen zur Trocknung der Feinstoffe benötigt würden, was die Verfahrenskombination ebenfalls unattraktiv macht.

Demnach fielen die Betriebskosten der Heißluftbehandlung von trockenem Altpapier am niedrigsten aus, gefolgt von der Heißdampfbehandlung mit überkritischem Dampf. Alle anderen Prozesse und Verfahren erfordern nach den im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen deutlich höhere Betriebskosten und erzielen wesentlich niedrigere Mineralölentfrachtungen.

Inhalt

Zusammenfassung	II
Inhalt.....	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.2 Stand der bisherigen Forschung	4
1.2.1 Migration von Mineralölen in Lebensmittel	4
1.2.2 Wechselwirkungen zwischen Lebensmittel und bedruckter Verpackung.....	6
1.2.3 Testmethoden zur Bestimmung von Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe	7
1.2.4 Druckfarben und ihre Mineralölanteile	9
1.2.5 Entfrachtung von Lebensmittelkontaktpapieren	12
1.2.6 Tastversuche vor Projektstart zum gezielten Austrag von SVOC-Stoffen aus der Faserstoffsuspension	14
2 Forschungsziel / Lösungsweg	16
2.1 Forschungsziel.....	16
2.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse	16
2.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	16
2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	17
2.2.1 Dampf- und Heißluftbehandlung vor der Zerfaserung.....	20
2.2.2 Dampfbehandlung während der Dispergierung im Knetter	21
2.2.3 Flotation der Faserstoffsuspension.....	23
2.2.4 Fraktionierung der Stoffsuspension	24
2.2.5 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit	27
2.2.6 Arbeitsschritte	27
2.2.7 Personaleinsatz	28
3 Untersuchung und Ergebnisse	29
3.1 Auswahl der Rohstoffe	29
3.1.1 Ergebnisse Gemischtlagerung	30
3.2 Hitzebehandlung vor der Zerfaserung	31
3.2.1 Heißluft.....	31
3.2.2 Heißdampf.....	37

3.3	Entfrachtung eingedickter Faserstoffe	42
3.4	Entfrachtung bei der Flotation	46
3.5	Mineralölanreicherung durch Fraktionierung	53
3.5.1	Teilstrombehandlung der angereicherten Fraktion	57
3.6	Auslegung der Abluftreinigung	59
3.7	Wirtschaftlichkeitsschätzung und Verfahrensvergleich	61
3.8	Schlussfolgerung	66
3.8.1	Erreichen der geplanten Ziele	67
4	Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)	68
4.1	Voraussichtlicher Nutzen der angestrebten Forschungsergebnisse	68
4.2	Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit	68
4.3	Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse	69
5	Ergebnistransfer	70
6	Danksagung	71
7	Literaturverzeichnis	72
8	Anhang	78
8.1	Gemischtlagerung	78
8.2	Heißluftbehandlung	79
8.3	Heißdampfbehandlung	82
8.4	Dampfbehandlung unter Vakuum	87
8.5	Mineralölflotation	87
8.6	Dampfbehandlung im Knetter	90
8.7	Fraktionierung und Teilstrombehandlung	91
8.7.1	Ergebnisse Teilstrombehandlung	91

Abkürzungsverzeichnis

ADI	Täglich tolerierbare Aufnahmemengen (engl.: „Acceptable Daily Intake“)
AP	Altpapier
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
Cho	5 α -Cholestan
DIPN	Diisopropylnaphthalin
ERIC	Effektiv verbleibende Druckfarbenkonzentration (engl.: „Effective Residual Ink Concentration“)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: „High Performance Liquid Chromatography“)
IE	Druckfarbenentfernung (engl.: „Ink Elimination“)
IfP	Institution for Paper Science and Technology gGmbH
INGEDE	Internationale Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik e. V.
IPPC	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (engl.: „Integrated Pollution Prevention and Control“)
JECFA	Gemeinsamer FAO/WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe (engl.: „Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives“)
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
LWC	beidseitig gestrichenes Rollenoffsetpapier und Tiefdruckpapier (Strichgewicht max. 5 – 12 g/m ² pro Seite) (engl.: „Light Weight Coated“)
MOAH	Aromatische Kohlenwasserstoffe (engl.: „Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons“)
MOSH	Paraffin- und naphthenartige Kohlenwasserstoffe (engl.: „Mineral Oil Saturated Hydrocarbons“)
MS	Massenspektrometrie
NaOH	Natriumhydroxid / Natronlauge
otro	ofentrocken
PMV	Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
SVOC	Mittelschwer flüchtige organische Stoffe (engl.: „Semi Volatile Organic Compounds“)
TBB	1,3,5-TriTert-Butylbenzen
TS	Trockensubstanz
USA	Vereinigte Staaten von Amerika (engl.: „United States of America“)
UV	Ultraviolett
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken e. V.
VOC	Leicht flüchtige organische Stoffe (engl.: „Volatile Organic Compounds“)
z. T.	Zum Teil

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

1.1 Ausgangssituation

Ein Großteil unserer Lebensmittel kommt heute in verpackter Form in den Handel. Aus ökologischen und ökonomischen Erwägungen wird ein Teil dieser Verpackungen aus rezykliertem Altpapier hergestellt. Im Jahr 2009 kamen in Europa 9,2 Millionen Tonnen Recyclingkarton im Lebensmittelbereich zum Einsatz [1]. Diese Lebensmittelkartons weisen jedoch zum Teil hohe Mineralölbelastungen auf, die auf Offset-Druckfarben zurückzuführen sind, wie sie beim Zeitungsdruck Verwendung finden (Coldset-Offset) [2]. Werden Lebensmittel in solchen hochbelasteten Kartons verpackt, so können abhängig von der Beschaffenheit der Lebensmittel, Transport, Lagerzeit und Lagerbedingungen erhebliche Mengen der Mineralöle auf die Lebensmittel übergehen, was in Fachkreisen als Migration bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um kurzkettige Mineralölfraktionen mit Kohlenstoffzahlen unterhalb von 24 (< C₂₄) und einem hohen Anteil an Aromaten (10 – 25 %), die aufgrund ihres hohen Dampfdruckes auch bei Raumtemperatur aus den Verpackungen in die Lebensmittel diffundieren. Die im Lebensmittel gemessenen Werte für den Gehalt an gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen übersteigen die für Migration zugelassenen Grenzwerte bis zu einem Hundertfachen. Selbst der Einsatz von Innenbeuteln bietet nur bei Verwendung von PET (Polyethylenterephthalat) und Aluminiumfolien einen ausreichenden Barrierschutz des Lebensmittels gegen die Migration von Mineralölen über die Gasphase und ist zudem nicht für alle Lebensmittelarten (z. B. Cerealien) geeignet.

Heute existieren umfangreiche Datenbanken zu toxikologischen Wirkungen einzelner Mineralölverbindungen auf den menschlichen Organismus. Diese Daten lassen sich jedoch nur schwer auf Mineralölgemische anwenden, da bei den meisten Gemischen weder die genaue Zusammensetzung bekannt, noch eine genaue Bestimmung möglich ist (Gemisch aus bis zu Hunderten von Einzelverbindungen). Daher lassen sich für Mineralölgemische, die in Druckfarben ihren Einsatz finden, derzeit keine täglich tolerierbaren Aufnahmemengen (ADI) bei Menschen ableiten.

Dennoch gibt es seit einigen Jahren tierexperimentelle Studien sowie Untersuchungen an Menschen, die Einflüsse verschiedener Mineralöle auf den Organismus dokumentieren. Nieder- und mittelviskose Mineralöle riefen bei tierexperimentellen Studien Entzündungen in Leber, Milz und Lymphknoten hervor [3, 4]. Auch bei Menschen konnten Ablagerungen niedrig viskoser Mineralölverbindungen in Leber, Milz, Lymphknoten und anderen Geweben nachgewiesen werden [5]. Im Körperfett wurden Einträge artifizieller Mineralöl-Kohlenwasserstoffe festgestellt, die in ähnlichen Konzentrationen in der Muttermilch nachweisbar waren [6]. Als Ursache konnte eine bevorzugte Resorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Körper festgestellt werden. Die Resorption für C₁₄-Verbindungen ist um den Faktor 30 höher als die für C₂₈-Verbindungen [7].

Auf Basis zahlreicher Untersuchungen wurde vom Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) [8] 2002 ein vorläufiger Grenzwert für nieder- bis mittelmolekulare Mineralöle (Kohlenstoffzahl am 5 %-Destillationspunkt von 17 – 22) von 0,01 mg/kg Körpergewicht als erlaubte Tagesdosis bei Menschen festgelegt. Allerdings wurde dieser aufgrund unzureichender experimenteller Studien, die eine objektive Grenzwertfestsetzung

zulassen würden, wieder aufgehoben. Dennoch wird dieser Grenzwert häufig für die Evaluation von Barrieren oder Entfrachtungsverfahren herangezogen. Allerdings bezieht sich dieser Wert ausschließlich auf paraffin- und naphthenartige Kohlenwasserstoffe und ist somit nicht direkt auf Mineralölgemische in Druckfarben anwendbar, da diese Anteile von aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten. Die Anwesenheit polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe führte in anderen Studien mit verschiedenen raffinierten Mineralölen zu mutagenen und kanzerogenen Wirkungen [9, 10]. Wegen der strukturellen Ähnlichkeiten ist nicht auszuschließen, dass Mineralöle aus Druckfarben aufgrund ihres hohen Aromatenanteils aus größtenteils 3 – 4 Ring-Systemen mit hohem Alkylierungsgrad kanzerogene Wirkungen herbeiführen könnten.

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) hat deshalb im Dezember 2009 eine Stellungnahme [11] zu diesem Thema veröffentlicht, in der es als kurzfristige Lösung die Verwendung von Frischfaserkartons sowie Innenbeuteln mit Barrierewirkung vorschlägt. Diese Vorschläge sind aus wirtschaftlichen Gründen jedoch nur bedingt umsetzbar. Neben einem daraus resultierenden höheren Preis für die verpackten Lebensmittel ist auch eine technische Umsetzung nur begrenzt möglich. Dampfbarrieren könnten bei einigen Produkten (Cornflakes, Müsli, usw.) zu einem erhöhten Keimwachstum führen. Zwar gibt es bereits neuentwickelte Barrieren, die den Produkthanforderungen gerecht würden, jedoch sind diese weder am Markt erhältlich noch ist klar, ob diese Verpackungen den Recyclingkreislauf negativ beeinflussen könnten, also ähnlich wie Flüssigkeitsverpackungen getrennt erfasst werden müssten.

Eine komplette Umstellung auf Frischfaserkarton ist bei der enormen Einsatzmenge an Recyclingkartons aus ökologischen und rohstofftechnischen Gesichtspunkten nur teilweise realisierbar und auch deshalb wenig sinnvoll, weil Verpackungen oft in Wellpappenkartons transportiert werden, die ebenfalls eine Quelle für eine Mineralölkontamination darstellen. Daher müssten bei einer Umstellung auf Frischfaserprodukte auch die Transportverpackungen aus Wellpappe mit berücksichtigt werden, sowie sämtliche Umverpackungen, die zwar nicht für den Transport von Lebensmitteln gedacht sind, jedoch im Warenlager oder im Regal der Discounter neben Lebensmittelverpackungen stehen könnten. Dies entspräche nach Werten von 2009 einer in Deutschland zu ersetzenden Menge von 1,3 Mio. t Maschinenkarton und 3,6 Mio. t Wellpappenrohpapier [12], was eine stark ansteigende Ressourcenbelastung (Holz, Wasser, Energie) zur Folge hätte.

Nimmt man an, Karton würde komplett aus Fichtenholzstoff [430 kg/m³] mit einer Faserstoffausbeute von 97 % produziert, so würden jährlich 3,1 Mio. m³ Holz benötigt. Da wegen der Migrationsproblematik auch sämtliche Wellpappenprodukte substituiert werden müssten, wäre bei einer abgeschätzten mittleren Ausbeute von 60 % für Sulfatzellstoff (Kraftliner) und Halbzellstoff (Fluting) eine zusätzliche Menge von 14 Mio. m³ Holz nötig. Der Nadelholzbedarf für Karton- und Wellpappenprodukte würde dann insgesamt mit einer Menge von 17,1 Mio. m³ bei einem jährlichen bundesdeutschen Holzzuwachs von 11,1 m³/ha einer Beforstungsfläche von 1,54 Mio. ha Wald entsprechen, was mit der Fläche Schleswig-Holsteins gleichzusetzen wäre. Dieser zusätzliche Holzbedarf von 17,1 Mio. m³ entspräche rund 27 % des bundesdeutschen Holzeinschlags von 2006 (62,3 Mio. m³) [13].

Zusätzlich würde ein jährlicher Mehrverbrauch von Wasser in Höhe von 63,1 Mio. m³, 3,9 Mio. MWh an elektrischer Energie und 34,2 Mio. GJ an thermischer Energie in Form von Dampf entstehen. Diese Werte berechnen sich nach Daten für die Frischfaser- und Recyclingpapierproduktion entsprechender Papiersorten aus dem IPPC-Bericht [14] (Integrated Pollution and Prevention Control), wie sie in **Tabelle 1.1** dargestellt sind.

Tabelle 1.1: Wasser-, Energie- und Dampfbedarf für Frischfaser- und Recyclingpapierherstellung nach BAT [14].

	Kraftliner	Testliner / Wellenstoff	Differenz zu Kraftliner	Frischfaser- karton	Recycling- karton	Differenz zu Frischfaser- karton
Wasserbedarf, m ³ /t	15 - 25	0-9	15	8 - 15	0-9	7
Elektr. Energie, MWh/t	1,0 - 1,5	0,7 - 0,8	0,5	2,3 - 2,8	0,9 - 1,0	1,6
Dampfbedarf, GJ/t	14,0 - 17,5	6,0 - 6,5	9,5	3,5 - 13,0	8,0 - 9,0	0,0
Einsparungen		Wellpappen- papier			Karton	Summe
Produktion, Mio t/a		3.600.000			1.300.000	4.900.000
Wasserbedarf, m ³ /a		54.000.000			9.100.000	63.100.000
Elektr. Energie, MWh/a		1.800.000			2.080.000	3.880.000
Dampfbedarf, GJ/a		34.200.000			0	34.200.000

Neben der stark erhöhten Ressourcenbelastung hätte eine Umstellung auf Frischfaserprodukte auch erhebliche Neuinvestitionen zur Folge, um bestehende Anlagen für die neuen Prozessanforderungen umzurüsten.

Als längerfristige Lösung wird vom BfR ein generelles Umstellen auf mineralölfreie Druckfarben, ein Ausschleusen von Zeitungsdruckpapieren als Rohstoffquelle für Lebensmittelkontaktpapiere sowie eine verbesserte Reinigung der Fasern im Recyclingprozess vorgeschlagen. Da zum einen eine generelle Umstellung auf mineralölfreie Druckfarben in der Zeitungsdruckbranche auf erhebliche technische Probleme bei der Anpassung und Umrüstung bestehender Druckmaschinen stößt, zum anderen mineralölfreie Druckfarben nicht in ausreichendem Maße auf ihre Deinkbarkeit überprüft wurden, ist eine kurzfristige Umsetzung nicht zu erwarten.

Eine alleinige Umstellung auf mineralölfreie Druckfarben im Lebensmittelbereich stellt aber keine ausreichende Maßnahme dar, weshalb dieser Vorschlag längerfristig zu keiner Lösung führt. Selbst wenn ein komplettes Aussortieren von Zeitungen aus dem Rohstoff Altpapier gewährleistet werden könnte, was eine deutliche Kostensteigerung bedeuten würde, ließe sich nur bedingt eine Verbesserung der Situation herbeiführen. Die Hersteller für Verpackungspapiere ohne Lebensmittelkontakt würden weiterhin die kostengünstigste Altpapiermischung einsetzen, nämlich gemischtes Altpapier mit einem derzeitigen Anteil von 11 % Zeitungen [15]. Die mit diesen Altpapiersorten gefertigten Papiere würden weiterhin in den Recyclingkreislauf für Lebensmittelverpackungen gelangen, da sie aus dem Packmittelstrom nicht aussortiert werden. Eine Reduzierung von Mineralölen in Lebensmittelverpackungen würde somit kurzfristig abklingen, dann aber einen ähnlich hohen Wert einnehmen [16]. Diese Erwartung belegt das Beispiel der Diisopropylnaphthalin-(DIPN)-Belastung in gemischtem Altpapier, die aus Selbstdurchschreibepapieren resultiert, und

immer noch auf einem Niveau von durchschnittlich 23 mg/kg TS liegt [15], obwohl seit Jahren versucht wird, durch eine Separierung dieser Papiere die DIPN-Konzentration im gemischten Altpapier zu reduzieren.

Längerfristig bleibt daher für die papiererzeugende Industrie nur die Entfrachtung des Altpapiers von Mineralölverbindungen während der Stoffaufbereitung als einzig sinnvolle aktive Maßnahme zur Reduzierung des Mineralöls in Verpackungen. Eine solche Entfrachtung hätte außerdem den Vorteil, dass längerfristig auch andere migrierfähige Kontaminanten (z. B. DIPN, Photoinitiatoren und Phthalate) aus dem Altpapier ausgetragen werden könnten.

1.2 Stand der bisherigen Forschung

Untersuchungen des Kantonalen Labors Zürich haben gezeigt, dass Recyclingkartons hohe Mineralölanteile (300 – 1.000 mg/kg) enthalten können. Typischerweise handelt es sich dabei um eine Mischung aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffzahlen zwischen C13 und C45, wie sie im Wesentlichen in der Mineralölfraction von Druckfarben eingesetzt werden [17]. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen: paraffin- und naphthenartige Kohlenwasserstoffe, meist stark verzweigt, sogenannte „mineral oil saturated hydrocarbons“ (MOSH), und aromatische Kohlenwasserstoffe mit hohem Alkylierungsgrad „mineral oil aromatic hydrocarbons“ (MOAH), deren Anteil in der Regel 10 – 25 % beträgt.

Mineralölverbindungen können neben der Zusammensetzung auch nach ihrer Viskosität in hochviskose (Molekulargewicht > 480 g/mol und Kohlenstoffzahl C22 – C60) und niedrig- bis mittelviskose Mineralöle (Molekulargewicht < 480 g/mol und Kohlenstoffzahl < C22) eingeteilt werden.

1.2.1 Migration von Mineralölen in Lebensmittel

Werden trockene, poröse oder auch fettende Lebensmittel bzw. Lebensmittel mit einer hohen spezifischen Oberfläche, wie zum Beispiel Reis, in hochbelasteten Kartons verpackt, können Mineralöle über die Gasphase in erheblichen Mengen in die Lebensmittel migrieren [18]. Die Höhe der Migration ist dabei abhängig von Lagerdauer, Temperatur, Verpackungsdesign, Luftfeuchtigkeit und Art des verpackten Lebensmittels.

Zieht man den ursprünglich von der JECFA vorgeschlagenen Wert für die täglich tolerierbare Aufnahmemenge von 0,01 mg/kg Körpergewicht heran, so überschreiten einige Lebensmittel bei Annahme eines mittleren Körpergewichtes von 60 kg und einem täglichen Verzehr von 1 kg des Lebensmittels diesen Wert erheblich, wie in **Abbildung 1.1** dargestellt ist. Der errechnete Wert von 0,6 mg/kg wird in einigen Fällen um mehr als ein Hundertfaches überschritten. Selbst Lebensmittel, die in einem zusätzlichen Innenbeutel verpackt sind, weisen zum Teil stark erhöhte Mineralölkonzentrationen auf. Grund hierfür ist eine unzureichende Barrierewirkung von Polyethylen und Polypropylen. Lediglich Innenbeutel aus PET-Folien oder aluminiumbeschichteten Kunststoffen bieten eine ausreichende Barrierewirkung gegenüber Mineralölen [19, 20].

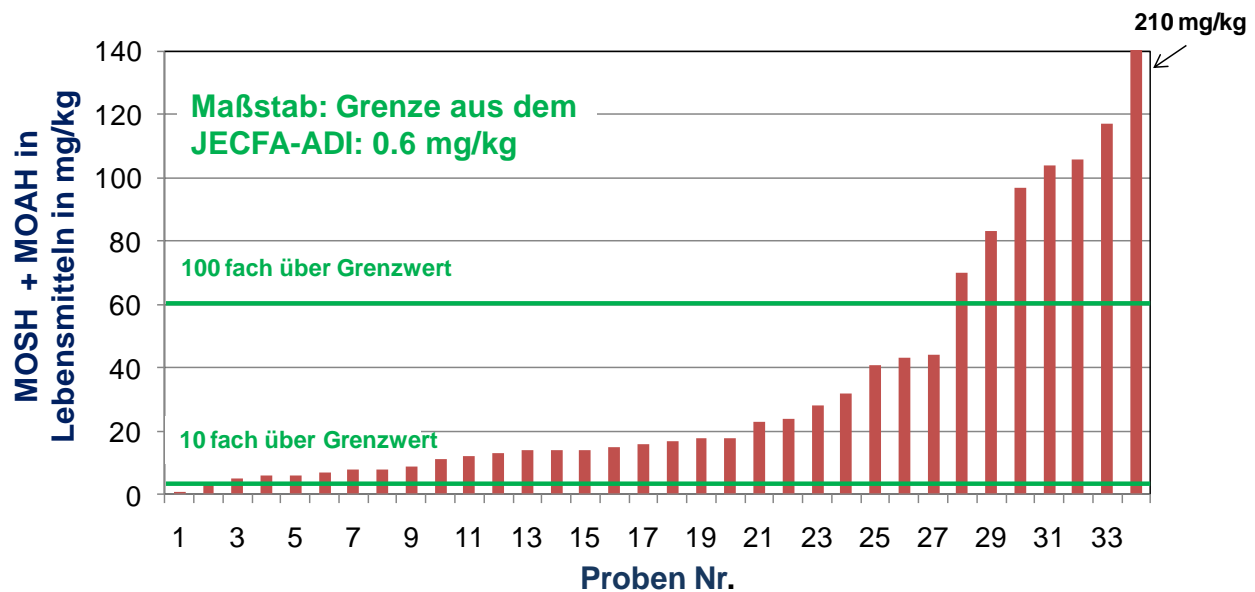


Abbildung 1.1: MOSH + MOAH in Lebensmitteln, die in rezyklierten Kartonverpackungen bei Raumtemperatur gelagert wurden [2]

Trotz dieser deutlichen Konzentrationsüberschreitung gibt es bislang keine Richtlinien, die eine Obergrenze für den Gehalt an Mineralölen in Lebensmittelkartons festlegen. Ursachen dafür ist die unzureichende Datenlage bezüglich toxikologischer Eigenschaften von Mineralölgemischen in Druckfarben und vor allem die Differenzen im Migrationsverhalten in Abhängigkeit von der Art und Größe der Verpackung, möglicher Barrierschichten, der Lagerdauer und der Art des Lebensmittels. So können Mineralölanteile in altpapierhaltigen Verpackungen, z. B. für Tiefkühlprodukte oder Eier unbedenklich sein, für Reis und Paniermehl jedoch nicht.

Anders sieht es hingegen bei der Vergaberichtlinie für das Umweltzeichen „Blauer Engel“ bei Recycling-Kopierpapier aus. Die Richtlinie RAL-UZ 14 „Recyclingpapier“ schreibt explizite Grenzwerte für das Emissionspotenzial flüchtiger organischer Stoffe und Diisopropyl-naphthalin (DIPN) vor [21]. Besonders von Interesse sind hier Papiere, die beim Anwender einem Hochtemperaturprozess ausgesetzt werden (wie beispielsweise beim elektrofotografischen Druck- oder Kopiervorgang). In diesen Fällen können flüchtige organische Stoffe (engl. Volatile Organic Compounds – VOC oder Semi-Volatile Organic Compounds – SVOC) aus dem Papier freigesetzt werden und das Raumklima beeinträchtigen. Zu den SVOC-Stoffen gehören auch die Mineralölkomponten mit der oben genannten Molekülgröße.

Aufgrund der Migrationsproblematik bei Lebensmittelkontaktpapieren, die auch in der Öffentlichkeit stark diskutiert wird [22-27], wird von immer mehr Kunden bereits nach Mineralölgehalten in Lebensmittelverpackungen gefragt. Wegen der unklaren Rechtslage wurden bereits Lieferverträge für Recyclingverpackungen gestoppt und Frischfaser-verpackungen eingesetzt. Einige papierspezifische Regelungen (Empfehlung XXXVI des BfR [28] und Europarat-Resolution Res AP (2002)1 [29]) sehen aus Vorsorgegründen die Minimierung des Gehaltes an flüchtigen organischen Stoffen in Papierprodukten vor, wenn diese in Kontakt mit Lebensmitteln stehen.

1.2.2 Wechselwirkungen zwischen Lebensmittel und bedruckter Verpackung

Lebensmittelverpackungen können im Wesentlichen auf zwei Arten mit dem Füllgut wechselwirken, durch Permeation (Durchdringen) und Migration im geschlossenen Luftraum einer Verpackung. Unter Permeation versteht man den Transport einer Substanz durch eine Verpackung, unter Migration den Transport einer Substanz aus der Verpackung in das Lebensmittel und umgekehrt.

Bei Wechselwirkungen zwischen Druckfarben, Verpackungspapieren und Lebensmitteln spielt die Permeation nur dann eine Rolle, wenn Lebensmittelverpackungen in belasteten Umkartons transportiert werden. Die Druckfarben können aus den Verpackungen desorbieren (ausdampfen), die Lebensmittelverpackung durchdringen und in das Lebensmittel sorbieren (kondensieren). Für den Übergang von Mineralölen und anderen flüchtigen Stoffen aus Lebensmittelverpackungskartons oder deren bedruckten Außenseiten ist vornehmlich die Migration verantwortlich.

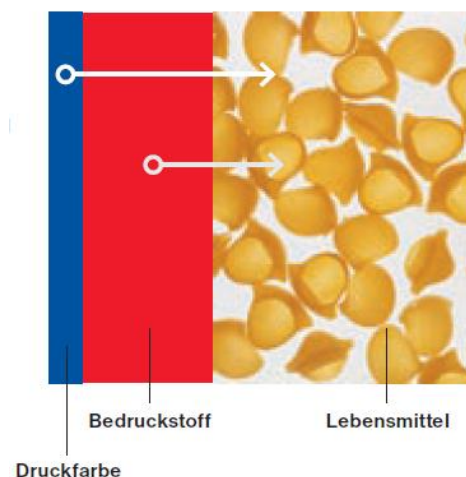


Abbildung 1.2: Prinzipskizze zur Migration von Mineralölbestandteilen aus Verpackungen in Lebensmittel [30]

Physikalisch gesehen beruhen beide Wechselwirkungen auf einem Diffusionsprozess, der zu einer gleichmäßigen Verteilung von Teilchen bzw. Substanzen im Grenzbereich Verpackung/Lebensmittel führt. Dieser kann durch das 2. Fick'sche Gesetz, auch bekannt als Diffusionsgleichung, beschrieben werden.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla * (D \nabla c) \quad (1)$$

Das Gesetz beschreibt die Diffusion über die Zeit in Abhängigkeit der Konzentration an Mineralölverbindungen und des Diffusionskoeffizienten, der ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen darstellt. Im Fasernetzwerk ist der Diffusionskoeffizient abhängig von der Papierzusammensetzung, der Porenstruktur, der Temperatur und der Molekularmasse sowie dem Dampfdruck der Mineralölkomponente. Darüber hinaus bestimmt die Dicke des Papiers die Geschwindigkeit, mit der Mineralöle ausdampfen [31-35]. In Luft weist der Diffusionskoeffizient der Mineralölkomponenten eine Abhängigkeit von Temperatur und Druck auf [36]. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist hier deutlich höher als in Papier [37]. Da bei Druckfarben Mineralölgemische zum Einsatz kommen, lassen sich Diffusionskoeffizienten nur schwer ermitteln. Jede Einzelverbindung müsste einen eigenen Koeffizienten zugeteilt

bekommen. Da die Mischung jedoch bis dato nicht bekannt ist, besteht auch keine Möglichkeit, das Diffusionsverhalten zu berechnen.

Generell kann man jedoch sagen, dass die Konzentration der Kontaminanten in Lebensmitteln abhängig ist von:

- der Ausgangskonzentration der Kontaminanten in der bedruckten Verpackung, dem Verpackungspapier selbst oder der Umverpackung,
- der Diffusionsgeschwindigkeit der Kontaminanten,
- dem Verteilungsgleichgewicht der Kontaminanten, d. h. dessen Löslichkeit in der bedruckten Verpackung bzw. dem Lebensmittel,
- den Papiereigenschaften der Verpackung (Porengröße, Dicke),
- der Temperatur und dem Druck, dem eine Verpackung während des Transports und der Lagerung ausgesetzt ist, sowie
- der Verpackungsoberfläche, da es sich um einen dreidimensionalen Diffusionsprozess handelt und die Grenzfläche zum Lebensmittel daher eine entscheidende Rolle spielt.

Auch Barrierschichten können einen Einfluss auf die Migration ausüben, indem sie diese verzögern oder sogar ganz verhindern. Wie gut sich Barriereverpackungen, wie z. B. Kunststofftüten eignen, lässt sich an deren Permeationseigenschaften für niedrig viskose, hydrophobe Stoffe feststellen. Die besten Eigenschaften weisen Aluminiumbeschichtungen und PET-Verpackungen auf [38-41].

1.2.3 Testmethoden zur Bestimmung von Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe

Die wohl am häufigsten zitierte Testmethode zur Bestimmung von Mineralölverbindungen in Lebensmitteln und deren Verpackungen ist die vom Kantonalen Labor Zürich eingesetzte Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit online gekoppelter Gaschromatographie (GC) und Flammenionisationsdetektor (FID) [42]. Diese nicht genormte Methode ermöglicht eine getrennte Bestimmung von paraffin- und naphthenartigen Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH), ohne von pflanzlichen Ölen, Triglyceriden und groben Lebensmittelextrakten, die bei Untersuchungen von Lebensmitteln sowie anderen Probenmaterialien auftreten können, beeinflusst zu werden. Dazu wird das Probenmaterial für zwei Stunden mit hochreinem Hexan versetzt, das die Kohlenwasserstoffe extrahiert. Im Anschluss wird der Extrakt durch das HPLC-Gerät über eine Kieselgelsäule geleitet, in der eine Vortrennung des Extraktes stattfindet. Im oberen Abschnitt der Säule werden Lipide zurückgehalten, im unteren Abschnitt MOSH von MOAH getrennt. Danach werden die MOSH- und die MOAH-Verbindungen online zur Analyse in einen Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor eingeleitet, in der die Mineralölverbindungen entsprechend ihrer Wechselwirkung mit dem stationären Material, was bei n-Alkanen von der molaren Masse abhängt, vermessen werden. Die Quantifizierung erfolgt dann nach der Höhe des Signals (also Wert auf der y-Achse des Chromatogramms), die proportional zur Stoffmenge der entsprechenden Verbindung ist.

Die Gaschromatographie eignet sich dazu besonders, da sie eine gewisse Charakterisierung von MOSH sowie in manchen Fällen eine Separierung von natürlich in Lebensmitteln vorkommenden Kohlenwasserstoffen zulässt. Allerdings können MOSH und MOAH nicht als

einzelne Verbindungen identifiziert werden, sondern werden in Form eines Berges, der in Fachkreisen als „Ölberg“ bekannt ist, detektiert.

Da MOAH-Verbindungen eine höhere Retentionszeit in der HPLC-Säule aufweisen, kommen diese verzögert im GC an, was eine getrennte Vermessung von MOSH und MOAH ermöglicht. Zur Bestimmung einer vollständigen Auftrennung kommen bei der Testmethode die Standardsubstanzen 5- α -Cholestan (Cho), welches als Marker des hinteren Endes der MOSH-Verbindungen fungiert, sowie 1,3,5-Tri-Tert-Butylbenzen (TBB), das zu Anfang der MOAH-Verbindungen eluiert, zum Einsatz. Um zu überprüfen, ob das Kieselgel noch aktiv ist und eine vollständige Auftrennung zwischen MOAH und MOSH stattfindet, dürfen weder Cho und TBB noch andere Mineralölbestandteile detektiert werden.

Da viele Forschungseinrichtungen über keine online gekoppelte HPLC-GC-FID Anlage verfügen, wurde vom BfR in Zusammenarbeit mit dem Kantonalen Labor in Zürich eine Methode zur manueller Trennung von MOSH- und MOAH-Verbindungen entwickelt [43]. Diese sieht eine Separierung der beiden Mineralölklassen über eine mit aktiviertem Kieselgel und Silbernitrat zuvor gefüllte Chromatographiesäule mit anschließender Einengung der Mineralölkomponten vor. Allerdings führt die manuelle Trennung dazu, dass die Methode sehr aufwändig und weniger robust wird. Die zu verwendenden Standardsubstanzen unterscheiden sich nicht von der oben beschriebenen Methode.

Anders als in den bereits beschriebenen Methoden nach Grob et al. und BfR, findet nach dem in RAL-UZ 14 beschriebenen Testverfahren, eine Einteilung der organischen Stoffe nach ihrer Flüchtigkeit statt. Daher wurde ein Analyseverfahren auf Basis der Thermodesorption-GC/MS entwickelt, welches im Anhang 4 der Vergaberichtlinie für das Umweltzeichen „Blauer Engel“ RAL-UZ 14 [21] beschrieben ist. Ziel dieser Methode ist eine Simulation der Emission von flüchtigen organischen Stoffen aus dem Papier unter den Bedingungen des elektrofotografischen Druck- oder Kopiervorganges. Dazu wird das Probenmaterial auf 180 °C erhitzt und die freigesetzten Stoffe durch eine chromatographische Säule geleitet, in der sie mit der stationären Phase wechselwirken, wobei die flüchtigeren Stoffe zuerst die Säule verlassen, die schwerer flüchtigen entsprechend später. Die Abgrenzung der VOC- von den SVOC-Stoffen erfolgt durch Einsatz von verschiedenen Alkanstandards, nach denen alle Stoffe, die zwischen n-Hexan und n-Hexadecan (n-C6 bis n-C16) eluieren, zu VOC-Stoffen gehören, alle zwischen n-Hexadecan und n-Docosan (n-C16 bis n-C22) definitionsgemäß SVOC-Stoffe sind. Es ist allerdings darauf zu achten, dass die VOC-Definition der Methode vom VOC-Begriff der europäischen VOC-Richtlinie 1999/13/EG und der darauf basierenden deutschen Lösemittelverordnung [44] abweicht. Anders als bei der europäischen VOC-Richtlinie und Lösemittelverordnung, bei der VOC-Stoffe über den Dampfdruck (> 0,01 kPa bei 293,15 K) definiert werden, findet nach der für Recyclingpapier gültigen RAL-UZ 14 eine Unterteilung der flüchtigen Stoffe entsprechend der Alkanstandards in leicht flüchtige organische Stoffe (VOC) und schwerer flüchtige organische Stoffe (SVOC) statt. Die Definition umfasst damit wesentlich mehr Stoffe als die Lösemittelverordnung. Zu den SVOC-Stoffen gehören damit auch die Kohlenwasserstoffe, die in Mineralölen der Druckfarben enthalten sind und den bereits bekannten „Ölberg“ darstellen. In wesentlich geringerem Umfang sind auch Phthalate, höhere Alkohole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren und Carbonsäureester unter den SVOC-Stoffen zu finden. Ein Beispiel für den erwähnten „Ölberg“ ist in **Abbildung 1.3** für deutsche Zeitungen dargestellt.

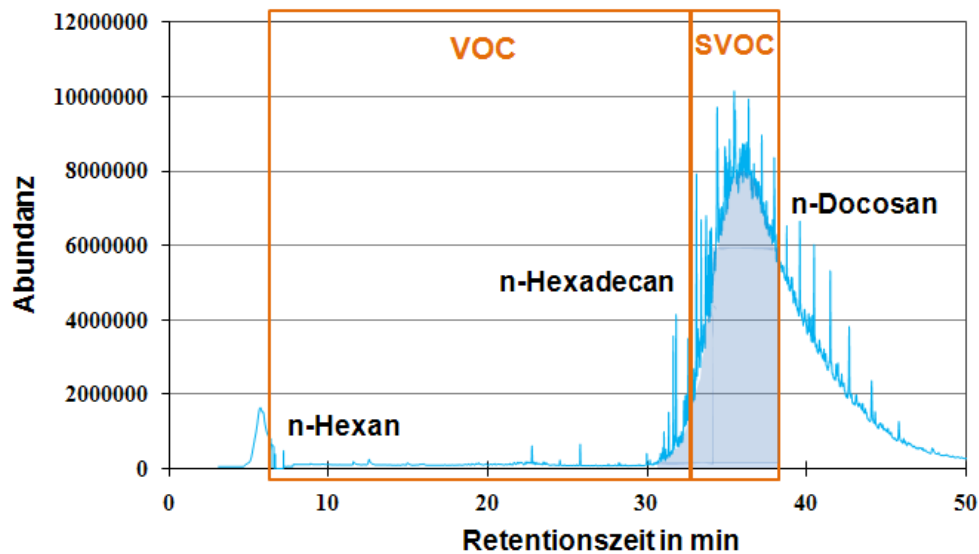


Abbildung 1.3: Chromatogramm einer deutschen Tageszeitung nach Thermodesorption-GC/MS mit markierten VOC- und SVOC-Bereichen [45]

1.2.4 Druckfarben und ihre Mineralölanteile

Die hohen Belastungen in Lebensmittelkontaktpapieren konnten auf die in Druckfarben eingesetzten Mineralölfractionen [17] zurückgeführt werden. Die höchsten Konzentrationen wurden bei Coldset-Druckfarben gemessen, die beim Zeitungsdruck zur Anwendung kommen. Heatset- und Tiefdruckprodukte wiesen nach Untersuchungen von Gehr et al. eine wesentlich geringere Mineralölbelastung auf [46]. Auch am Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) an der TU Darmstadt wurden VOC- und SVOC-Belastungen in verschiedenen Druckprodukten bestimmt, wobei unterschiedlich stark bedruckte Bereiche von Coldset bedruckten Tageszeitungen mit Tiefdruckmagazinen verglichen wurden. Die Ergebnisse, die in **Abbildung 1.4** dargestellt sind, zeigen, dass auch unbedruckte Randabschnitte der bedruckten Zeitung eine nicht unerhebliche Belastung aufweisen, die sich mit der Verwendung von Altpapier zur Papierherstellung und Sprühnebeln der Druckfarben in schnelllaufenden Druckmaschinen erklären lässt. Das stärkste Emissionspotenzial tritt bei schwarzen Coldset-Farben auf. Allgemein lässt sich aber auch hier festhalten, dass das Emissionspotenzial von Tiefdruckerzeugnissen (Illustrierte) um ein Vielfaches geringer ausfällt als beim Coldset-Druck.

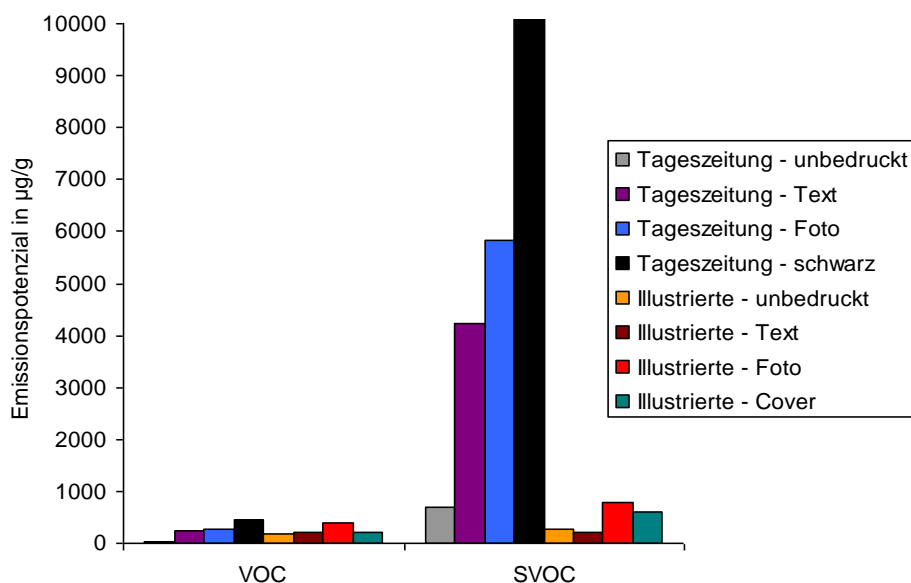


Abbildung 1.4: Vergleich der VOC- und SVOC-Gehalte von unterschiedlich bedruckten Bereichen einer Tageszeitung (Coldset) und einer Illustrierten (Heatset)

Neben Heatset- und Tiefdruck-Druckmustern wurden auch Druckobjekte untersucht, die mit wasserbasierenden Flexo-Druckfarben bedruckt waren. Festzustellen war ein besonders niedriges Emissionspotenzial für diese Farbstoffe [45].

Offsetdruck

Der Offset-Druck, der auch unter der Bezeichnung Flachdruck bekannt ist, stellt das am meisten verbreitete Druckverfahren in Deutschland dar. Je nach Papierführung unterscheidet man zwei wesentliche Verfahren: Bogen-Offset und Rollen-Offset, wobei letzteres wiederum in ein Heatset- und Coldset-Verfahren eingeteilt werden kann. Entsprechend den durch Druckmaschinen bedingten Anforderungen haben Bogen-Offset sowie Rollen-Heatset und -Coldset unterschiedliche Druckfarbenzusammensetzungen, die in **Tabelle 1.2** dargestellt sind.

Tabelle 1.2: Typische Rezepturen von Offset-Druckfarben [47]

	Bogen-Offset-Farben		Rollen-Heatset-Farben		Rollen-Coldset-Farben	
Lösemittel	Mineralöle (Siedebereich ca. 280 °C)	< 25 %	Mineralöle (Siedebereich ca. 240 °C - 300 °C)	30 - 35 %	Mineralöle (Siedebereich > 320 °C)	20 - 30 %
Bindemittel	"trocknende Öle" (z.B. Leinöl), Alkydharze	40 - 60 %	Harze, pflanzl. Öle	45 - 50 %	Harze, pflanzl. Öle	40 - 50 %
Farbmittel	organ., anorg. Pigmente	10 - 25 %	organ., anorg. Pigmente	15 - 20 %	organ., anorg. Pigmente	10 - 20 %
Farbhilfsmittel	Sikkative, Trockenstoffe, Oxidat.-inhibit., Antihautmittel, Komplexbildner	< 10 %	Sikkative, Trockenstoffe, Oxidat.-inhibit., Antihautmittel, Komplexbildner	< 10 %	Sikkative, Trockenstoffe, Oxidat.-inhibit., Antihautmittel, Komplexbildner	< 10 %

Der Mineralölanteil in Offset-Druckfarben schwankt je nach Anwendungsgebiet zwischen 20 – 35 %. Als Lösemittel sind die Mineralöle unter anderem für die Einstellung der erforderlichen Druckfarbenrheologie verantwortlich. Bei Coldset-Verfahren übernehmen Mineralöle zusätzlich die Aufgabe der Trocknung durch Wegschlagen in den Bedruckstoff. Das Druckverfahren kommt somit ohne den Einsatz von Trocknungseinrichtungen aus und wird hauptsächlich für den Zeitungsdruck verwendet. Da jedoch sämtliche Mineralöle in den Bedruckstoff wegschlagen [48], enthalten die Druckobjekte bei diesem Druckverfahren auch die höchsten Mineralölbelastungen. Bei Heatset-Druckverfahren hingegen findet die Trocknung der Druckfarbe durch Verdampfen der Mineralöle statt. Dazu wird die Papierbahn ca. 1 Sekunde bei 90 – 160 °C getrocknet, wodurch mehr als 90 % der in der Druckfarbe enthaltenen Mineralölbestandteile ausgetrieben werden und die Mineralölbelastungen in den Druckprodukten entsprechend niedriger ausfallen [49]. Beim Bogen-Offset findet die Trocknung durch Oxidation oder UV-Vernetzung der Binder statt. Zur Migrationsneigung dieser Druckfarben gibt es allerdings keine Untersuchungen. Man kann jedoch anhand der Siedebereiche und der eingesetzten Menge an Mineralölen davon ausgehen, dass die Belastung an schwerer flüchtigen organischen Substanzen in Papieren, die im Bogen-Offset bedruckt wurden, ähnliche Ausmaße hat wie die des Coldset-Verfahrens.

Tiefdruck

Der Tiefdruck findet hauptsächlich Anwendung zur Herstellung hoher Auflagen, wie sie bei Magazinen und einigen Werbebeilagen vorkommen. Tiefdruck-Verfahren unterscheiden sich wesentlich von Offset-Druckverfahren, da die eingesetzten Farben leicht flüchtige Lösungsmittel (Toluol) enthalten, die zum Großteil während des Druckvorgangs freigesetzt und in speziellen Anlagen zurückgewonnen und wieder eingesetzt werden. Die weiteren Bestandteile sind pflanzliche Binder auf Harzbasis, von denen kein gesundheitsgefährdendes Potenzial zu erwarten ist. Allerdings fallen einige Bestandteile dieser Binder in die Kategorie der MOAH-Verbindungen, weshalb auch bei Tiefdruckprodukten geringe Mineralölbelastungen zu messen sind.

Flexodruck

Der Flexodruck ist ein Hochdruckverfahren, das hauptsächlich im Verpackungsdruck seine Anwendung findet. In einigen europäischen Ländern wie z. B. England und Italien wird es auch für den Druck von Zeitungen verwendet. Die Farbstoffe, die für den Flexodruck eingesetzt werden, sind niedrigviskos und können entweder auf Lösungsmitteln oder üblicherweise auf Wasser basieren. Auch UV-Farben werden im Flexodruck eingesetzt. Weitere Bestandteile der Druckfarben sind neben den Farbpigmenten auch Additive und Bindemittel, die als Fixiermittel für Pigmente eingesetzt werden. Aufgrund des geringen Mineralölanteils resultieren nur geringe SVOC-Belastungen aus Flexodruckerzeugnissen.

Digitaldruck

Digitaldruck bezeichnet die Gruppe von Druckverfahren, bei denen das Druckbild direkt von einem Computer an eine Druckmaschine übertragen wird, ohne dass eine Druckform benutzt wird. Diese Druckverfahren sind im Begriff den Offsetdruck in vielen Bereichen zu ergänzen und neue Geschäftsfelder zu erschließen. Zum Einsatz kommen zum einen elektrofotografische Verfahren wie Laserdruck, die Trocken- oder Flüssigtoneer als Farbmittel einsetzen,

zum anderen Inkjet-Drucker, die in der Regel wasserbasierende Druckfarben verwenden. Beide Verfahren verwenden entweder keine oder nur unbedenkliche Lösungsmittel, weshalb ihr Emissionspotenzial gegenüber den anderen Verfahren zu vernachlässigen ist. Demnach geht das höchste Migrationspotenzial von Offset-Coldset-Druckfarben aus.

1.2.5 Entfrachtung von Lebensmittelkontaktpapieren

Bis dato ist kein wirtschaftliches Verfahren bekannt, welches eine gezielte Entfernung von niedrigviskosen Mineralölen bewerkstelligen könnte. Verschiedene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass es möglich ist, flüchtige organische Verbindung (VOC und SVOC) durch Flotation aus dem Faserstoff zu entfernen [46, 45]. Erreichten ließen sich Entfrachtungsraten von bis zu 50 %. Für einen industriellen, zweistufigen Flotationsprozess einer Recyclinganlage für grafische Papierprodukte wurde sogar eine Entfrachtung von 80 % festgestellt [50]. Damit stellt das Deinking einen wirksamen Prozess zur Reduzierung flüchtiger organischer Stoffe dar, der allerdings neben den erforderlichen Investitionskosten auch mit einem deutlichen Anstieg der Verluste an Faserfeinstoffen und Füllstoffen von bis zu 20 % verbunden ist.

Eine andere Möglichkeit zur Entfrachtung bietet die Fraktionierung der Stoffsuspension. Es konnte gezeigt werden, dass sich Druckfarben und somit auch SVOC in der Feinstofffraktion anreichern lassen. Eine Abtrennung dieser Fraktion führte zu einer deutlichen Reduzierung dieser Verbindungen im Faserstoff [51-55]. Die Entfrachtung zeigte, wie in **Abbildung 1.5** dargestellt, eine lineare Abhängigkeit vom Feinstoffaustrag. Zusätzlich konnte ein lineares Verhältnis zwischen Entfrachtung und Druckfarbenaustrag festgestellt werden. Abhängig vom Bedruckstoff ließ sich bei einer Reduzierung des Feinstoffgehaltes auf etwa 10 %, was einer Wäsche gleichkommt, eine Entfrachtung an SVOC-Stoffen von bis zu 75 % erreichen. Allerdings muss bei einem solchen Vorgehen ein verhältnismäßig hoher Verlust an Faserfein- und Füllstoff von bis zu 42 % in Kauf genommen werden. Außerdem befinden sich die SVOC-Belastungen nach einer solchen Entfrachtung noch immer auf einem zu hohen Niveau.

Neben den Verlusten hatten auch die Papiereigenschaften sowie die Zerfaserungsbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf die Entfrachtung. Besonders gestrichene Papiere wiesen gute Entfrachtungseigenschaften auf, da sich bei diesen Papieren die Druckfarben hauptsächlich auf der Strichschicht befinden [56]. Ebenfalls auffällig war, dass sich bei solchen Papieren die SVOC-Gehalte auf einem deutlich niedrigeren Niveau befanden als bei Zeitungsdruckpapieren. Eine Erklärung dafür liefert die bereits besprochene Tatsache, dass LWC-Papiere anders als Zeitungen im Heatset-Verfahren bedruckt werden, bei dem ein Großteil der flüchtigen Substanzen während der Trocknung bereits aus dem Druckprodukt ausdampft [49]. Daraus lässt sich schließen, dass auch eine Wärmebehandlung des Rohstoffes während der Stoffaufbereitung ein geeignetes Verfahren darstellen kann.

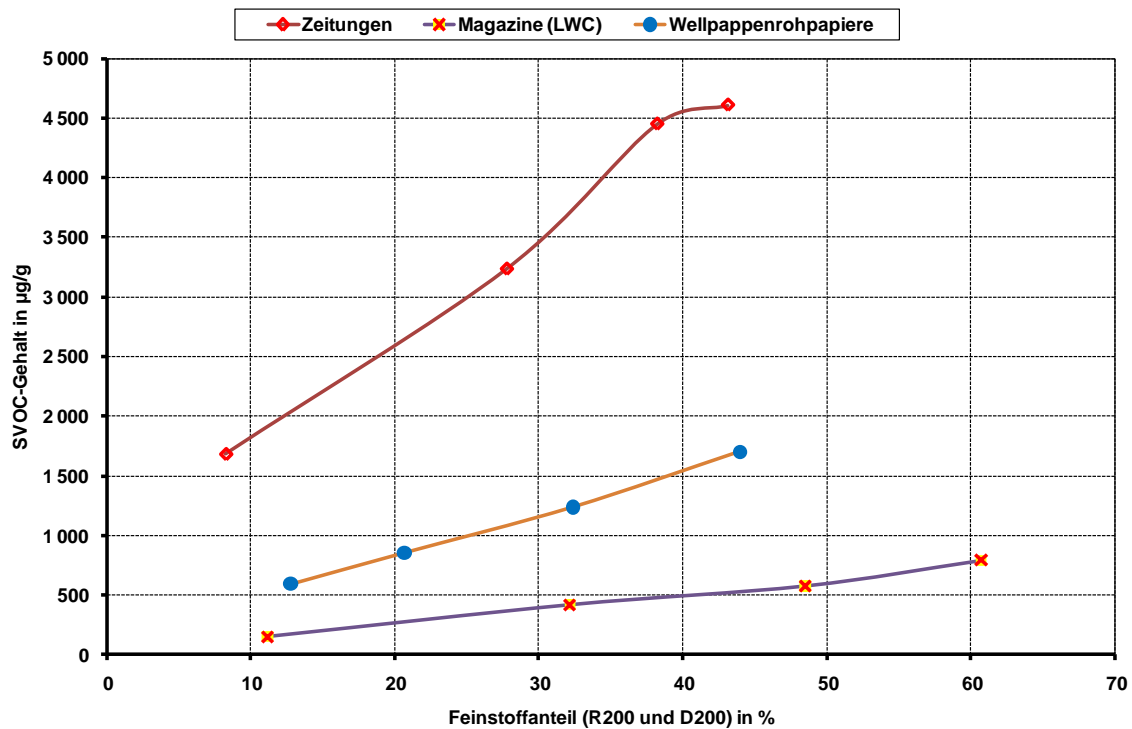


Abbildung 1.5: SVOC-Gehalt verschiedener Faserstoffe in Abhängigkeit vom Feinstoffgehalt

Ein weiterer Ansatz ist eine Fraktionierung des Faserstoffs mit dem Ziel, Mineralölbestandteile in der Kurzfaserfraktion anzureichern. Eine solche Aufkonzentration hätte den Vorteil, dass lediglich eine Teilfraktion einer weiteren Behandlung unterzogen werden müsste, was zu erheblichen Energieeinsparungen führen würde. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine gezielte Anreicherung von abgelösten Druckfarben und damit auch von Mineralölbestandteilen im Kurzfaserstoff durchaus realistisch ist [57-62]. Die besten Fraktionierungsergebnisse lassen sich bei einer Fraktionierung mit einem 1-mm-Lochsiebkorb erreichen. Zudem sind für ein gutes Fraktionierungsergebnis die Parameter:

- Durchfluss,
- Stoffdichte sowie
- Überlaufverhältnis

nach Möglichkeit zu minimieren, ohne dabei ein Verstopfen des Sortieraggregats herbeizuführen [63-68].

Ausschleusen von mineralölähnlichen Substanzen

Bereits 1998 wurden am Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) Untersuchungen zur Entfrachtung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen durch Flotation und Wäsche durchgeführt. Damals stand der Stoff Diisopropylnaphthalin (DIPN), der als Lösungsmittel für Farbbildner bei der Produktion von Mikrokapselfür Selbstdurchschreibepapiere eingesetzt wird, in der Diskussion. Mittlerweile wurde die Substanz vom BfR als nicht toxisch eingestuft, was in der Empfehlung XXXVI für Papiere, Kartons, und Pappen für den Lebensmittelkontakt festgehalten wurde [28]. DIPN sollte jedoch trotz der Unbedenklichkeit in möglichst geringen Mengen in Lebensmittelverpackungen vorkommen.

Ergebnis der damaligen Untersuchungen war, dass sich der Gehalt an DIPN im Faserstoff durch Flotation und Wäsche reduzieren lässt. Es waren Entfrachtungsraten von 65 % bei einer Flotation [69] und 90 % bei einer Wäsche möglich. Allerdings ergaben sich verhältnismäßig hohe Verluste an Faserfein- und Füllstoff, die sich für die Flotation auf 15 % und für die Wäsche auf 36 % beliefen. Die Entfernungsraten ließen sich zusätzlich steigern, wenn ein kombinierter Prozess aus Wäsche und Flotation verwendet wurde. Die Verluste beliefen sich dann jedoch auf 39 %, was aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten inakzeptabel ist [70].

Da diese hohen Verluste eine deutliche Kostensteigerung bedeutet hätten, einigte man sich damals darauf, Selbstdurchschreibepapier aus der Rohstoffmischung für Recyclingkarton zu entfernen. Dies führte zwar zu einem Abklingen der DIPN-Gehalte, das Niveau liegt heute allerdings noch immer auf einem Wert von durchschnittlich 23 mg/kg TS [15].

1.2.6 Tastversuche vor Projektstart zum gezielten Austrag von SVOC-Stoffen aus der Faserstoffsuspension

Basierend auf der Tatsache, dass die Flüchtigkeit von SVOC-Verbindung bei erhöhten Temperaturen stark ansteigt, wurden am PMV Vorversuche zur Entfrachtung bedruckter Proben mittels Hochtemperaturbehandlung durchgeführt. Dazu wurden gleiche Abschnitte mehrerer Tageszeitungen zum einen mit Wasserdampf begast, zum anderen einer Wärmebehandlung bei 100 °C im Trockenschrank bei maximaler Frischluftzufuhr unterzogen. Die Austragsraten lagen für Wasserdampf nach 10-minütiger Behandlung bei etwa 87 % und ließen sich bei doppelter Behandlungszeit auf knapp 89 % steigern. Im Trockenschrank hingegen ließen sich sogar Ergebnisse nahe der maximalen Entfrachtung erreichen. Nach 10-minütiger Behandlungszeit lag die Entfrachtung bereits bei über 96 % und ließ sich bei doppelter Behandlungszeit auf 98 % steigern. Kurze Druckdampfstöße aus einem Dampfreiniger lieferten jedoch keinen Erfolg. Die Entfrachtungsraten lagen lediglich bei etwa 20 %.

Betrachtet man die Gaschromatogramme, dargestellt in **Abbildung 1.6**, so fällt auf, dass sowohl durch Bedampfung als auch Hitzebehandlung im Trockenschrank Verbindungen mit geringerer Kohlenstoffzahl nahezu vollständig entfernt wurden. Lediglich solche mit höheren Kohlenstoffzahlen, die aufgrund ihrer geringeren Resorption im Körper als weniger kritisch einzustufen sind, verbleiben als Restbelastung in der Probe.

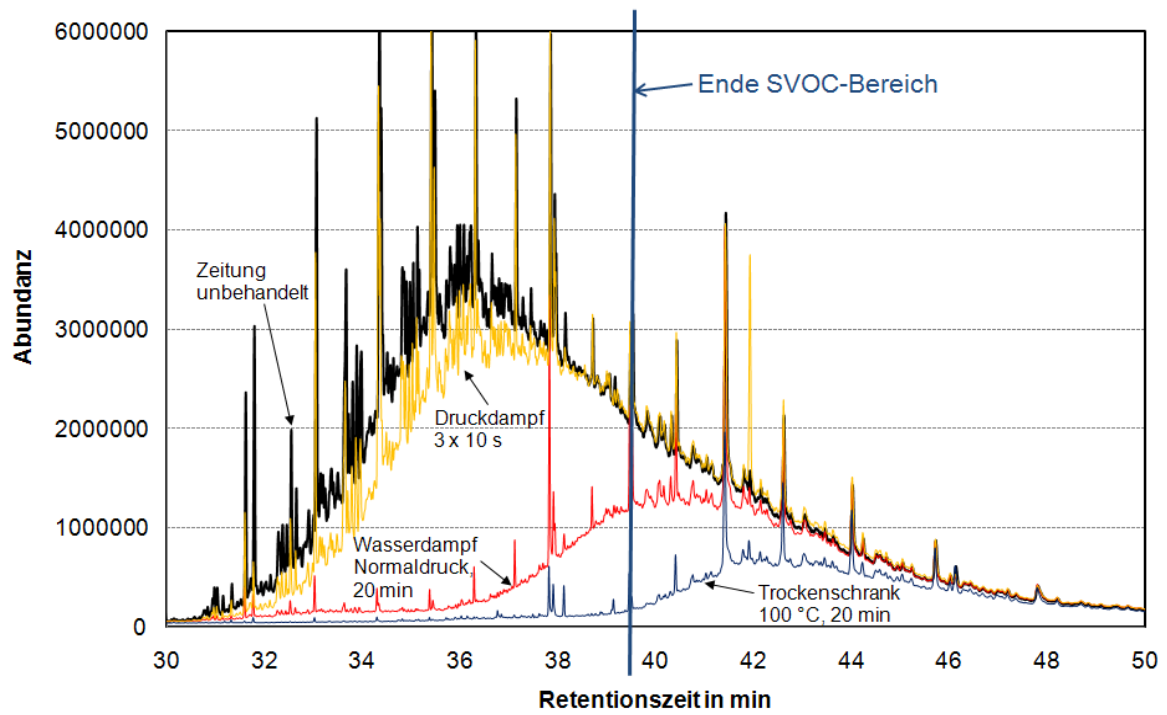


Abbildung 1.6: Mittelschwerflüchtige organische Substanzen in unterschiedlich behandelten Zeitungen

2 Forschungsziel / Lösungsweg

2.1 Forschungsziel

Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung eines neuen Verfahrens basierend auf einer thermisch - mechanischen Behandlung zur Entfernung von flüchtigen organischen Substanzen aus dem Rohstoff Altpapier. Dazu sollen die folgenden Verfahren und Verfahrenskombinationen auf ihre Entfrachtungswirkung untersucht werden:

- Dampf- bzw. Heißluftbehandlung des trockenen Altpapiers vor der Zerkleinerung,
- Dampfbehandlung während der Dispergierung im Knetter,
- Flotation der Stoffsuspension sowie
- Fraktionierung der Stoffsuspension mit anschließender Flotation oder Dispergierung.

Zur gezielten Bewertung der Entfrachtung sollen die Untersuchungen zunächst nur an einzelnen, mengenmäßig am häufigsten in der Altpapiersorte 1.02 (Europäischen Sortenliste) vorkommenden Altpapierbestandteilen, Wellpappe, Karton und Zeitungen, durchgeführt werden. Anschließend sind dann die Entfrachtungskinetik und die Höhe des Mineralölaustrags der untersuchten Verfahren an einer Modellmischung bestehend aus den drei oben genannten Altpapierbestandteilen (**Mischung 1**) sowie der Altpapiersorte 1.02 (**Mischung 2**) zu überprüfen. Letztere stellt einen für die Herstellung von Lebensmittelverpackungspapieren typischen Rohstoff dar und ist wegen seines hohen Anteils an grafischen Papieren im Hinblick auf den Mineralölgehalt am kritischsten zu sehen.

Zur Bewertung der vier Verfahren sollen abschließend Betriebskosten, Entfrachtung und Ausbeute berechnet werden. Dazu sind auch die Mineralölkonzentrationen in der Abluft zu berechnen und Kosten für die Kondensation von Wasserdampf abzuschätzen. Basierend auf einer Literaturrecherche sollen dann geeignete Verfahren zur Reinigung der Abluft ausgewählt und eine Kostenabschätzung auf Basis gemessener Volumenströme durchgeführt werden, die anschließend in die Kostenberechnung mit einfließen.

2.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Das Projekt soll erstmals Grundlagen für ein wirtschaftliches Verfahren zur gezielten Entfernung von Mineralölverbindungen aus dem Altpapier liefern, welches bei geringen Investitions- und Betriebskosten Mineralöle und andere organische Kontaminanten mit einem hohen Wirkungsgrad aus dem Papierherstellungsprozess entfernen kann. Zusätzlich wird die Möglichkeit geschaffen, eine Aussage über die zu erwartende Entfrachtung des Altpapiers in Abhängigkeit vom Rohstoff und den gewählten Betriebsbedingungen zu treffen.

Somit soll gewährleistet werden, dass Lebensmittelkontaktpapier weiterhin bei einer minimalen Ressourcenbelastung (Holz, Wasser, Energie) aus Sekundärfasern produziert werden kann, ohne die Gesundheit der Konsumenten durch migrierende Mineralöle aus Druckprodukten zu gefährden. Nahrungsmittel wie Reis könnten dann wieder unbedenklich im ökologischen Packstoff Recyclingkarton verpackt werden.

2.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Der innovative Beitrag dieses Projektes ist zum einen die Entwicklung eines Verfahrens, welches eine nahezu komplette Entfrachtung von Mineralölen und anderen Kontaminanten

aus dem Altpapierstoff zum Ziel hat, wodurch eine Migration von flüchtigen Stoffen auf Lebensmittel minimiert werden kann. Dies sichert Recyclingverpackungen als ökologischem Packstoff längerfristig einen festen Platz auf dem Verpackungsmarkt.

Zusätzlich bietet dieser Lösungsansatz die Möglichkeit, ein solches Verfahren unter geringem zusätzlichen Kostenaufwand optimal in die Energiewirtschaft der Papierfabriken einzupassen, da die Abwärme anderer Prozesse bei der Papiererzeugung zur Vorbehandlung des Faserstoffs mit Hitze oder Dampf verwendet werden kann. Infrage kommen würde neben der Abluft der Papiermaschine auch Niederdruckdampf, der für andere Prozesse in der Regel auf einem zu niedrigen Energieniveau liegt.

Zum anderen wird erstmals die für die Verpackungspapierherstellung wichtigste Altpapiersorte 1.02 sowie deren Bestandteile Wellpappe, Karton und Zeitungen getrennt voneinander untersucht. Dies soll Auskunft darüber liefern, wie hoch die Belastung der einzelnen Altpapierbestandteile selbst und ihr Beitrag zur Gesamtbelastung in einer Modellmischung ist. Auch wird bestimmt, welcher der drei Bestandteile die besten Entfrachtungseigenschaften aufweist. Zusätzlich soll der Einfluss der gemischten Lagerung der Altpapierbestandteile und deren Einfluss auf die Entfrachtungswirkung untersucht werden. Die resultierenden Ergebnisse sollen eine Aussage darüber zulassen, ob eine bessere Vorsortierung des Altpapiers für den Einsatz in Lebensmittelkontaktpapieren einen Beitrag zur Verbesserung der Gesamtsituation liefern könnte.

2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Basierend auf den vielversprechenden Ergebnissen der Vorversuche sollen Verfahren zur Entfrachtung von Faserstoffen auf Basis einer Hochtemperaturbehandlung realisiert werden. Als alternatives Verfahren zur Hochtemperaturbehandlung bei trockenen Altpapierproben vor der Zerfaserung wird die Dampfbehandlung von wässrigen Suspensionen im Knetter betrachtet. Alle Verfahren sind mit einer Entfrachtung durch Flotation zu vergleichen. Bei den Untersuchungen an wässrigen Suspensionen soll zusätzlich ein Versuchsschritt mit integrierter Fraktionierung durchgeführt werden, um Verunreinigungen gezielt in der Kurzfasersfraktion anreichern und abtrennen zu können. Ziel der Fraktionierung ist eine Energie- und Dampfeinsparung, die das Verfahren energetisch interessanter machen könnte. Abschließend wird das geeignetste Verfahren nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten ausgewählt, wobei bei der Kostenberechnung auch die Entfrachtung, die Ausbeute und die Reinigung der Abgase, basierend auf einer Literaturrecherche, berücksichtigt werden.

Als Rohstoffe sollen zum einen die Altpapierbestandteile der Altpapiersorte 1.02:

- Wellpappe,
- Karton und
- Zeitungen

Verwendung finden, zum anderen sollen:

- eine Modellmischung aus oben genannten drei Bestandteilen sowie
- eine Industrieprobe der Altpapiersorte 1.02

untersucht werden. Das für die Untersuchungen erforderliche Probenmaterial an Wellpappe und Karton soll in unbedruckter Form unmittelbar nach der Produktion in projektbegleitenden

Fabriken genommen werden. Im Coldset-Druckverfahren hergestellte Zeitungen sollen in druckfrischer Form bei einem Zeitungsverlag besorgt werden. Die Modellmischung ist aus den einzelnen Komponenten in einem Verhältnis von 50 % Zeitungen und je 25 % Wellpappe und Karton zu mischen. Auf Beschluss des projektbegleitenden Ausschusses ist anstelle einer Industrieprobe der Altpapiersorte 1.02 eine repräsentative Mischung gemäß AIF 16408N zu erzeugen [15], um eine bessere Homogenität der Probe sowie eine bessere Vergleichbarkeit zu anderen Untersuchungen zu gewährleisten.

Aufgrund der Projektlaufzeit von zweieinhalb Jahren ist es wichtig, die Altpapierbestandteile nach Probenahme in Aluminiumfolie zu lagern, um ein Ausdampfen der Mineralöle bei Lagerung zu verhindern und einen gleichbleibenden Mineralölgehalt für alle Versuche zu gewährleisten. Darüber hinaus sind produktionsfrische Proben einzusetzen, um einen möglichst hohen Mineralölgehalt zu erhalten. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn es um eine zuverlässige Bestimmung von hohen Entfrachtungen geht, da die Mineralölmessungen bei geringeren Konzentrationen einen prozentual höheren Fehler aufweisen als bei hohen Mineralölkonzentrationen. Die Modellmischung für Versuche zur Heißluft- und Heißdampfbehandlung des trockenen Altpapiers sind jeweils zwei Wochen vor Versuchsbeginn zu mischen und zum homogenisieren gemeinsam in Aluminiumfolie zu lagern. Dabei ist darauf zu achten, dass je Versuch immer eine separate Mischung hergestellt wird, damit Probenahmefehler auszuschließen sind und mengenmäßig immer identische Zusammensetzungen behandelt werden. Bei Untersuchungen mit zerfaserten Proben kann auf eine vorzeitige Gemischtlagerung verzichtet werden, da der Zerfaserungsprozess selbst zu einer idealen Homogenisierung führt.

Neben der Entwicklung von Entfrachtungsprozessen ist Ziel, die Mineralölmigration im Altpapier während der Rücklaufzeiten (Sammlung, Sortierung, Transport) zu altpapierverarbeitenden Fabriken zu simulieren. Ein wesentlicher Fokus soll hierbei auf die Mineralölmigration zwischen Altpapierbestandteilen in geschlossenen Altpapiercontainern gelegt werden. Hintergrund der Untersuchung ist die Tatsache, dass Altpapier der Sorte 1.02 gemischt gesammelt und während des gesamten Sortierprozesses und auch später in den Papierfabriken gemischt gelagert wird, jedoch keine Forschungsergebnisse zum Migrationsverhalten zwischen den einzelnen Komponenten sowie den Auswirkungen der gemischten Lagerung auf die Entfrachtungswirkung bekannt sind. Basierend auf Forschungsergebnissen des IfP, die eine durchschnittliche Rücklaufzeit von einem Monat für grafisch Papiere dokumentieren [71], sollen Alterungszeiten von einem, zwei und drei Monaten realisiert werden.

Zur Bewertung der Mineralölübergänge und Mineralölentfernung bei den zu untersuchenden Prozessen findet auf Beschluss des projektbegleitenden Ausschusses eine an die vom BfR angelehnte Methode Anwendung [43]. Die BfR-Methode ist die derzeit am häufigsten zitierte Methode und wird für die Untersuchung von Mineralölbestandteilen in Papier und Karton sowie zur Bestimmung des Mineralölübergangs in Lebensmittel von zahlreichen Forschungseinrichtungen und Unternehmen verwendet. Da aber die MOSH-/MOAH-Analytik nach BfR-Methode vornehmlich für die Analyse von Papier, Karton und anderen trockenen Proben sowie verschiedenartige Lebensmittel gedacht ist, nicht aber für flüssige Stoffsuspensionen mit geringen Stoffdichten, sind Faserstoffsuspensionen zunächst zu entwässern, um die vorgeschlagene Lösemittelextraktion sinnvoll durchführen zu können. Laut BfR-Methode ist

die Probe hierzu abzunutschen und anschließend das verbleibende Wasser mit Ethanol heraus zu extrahieren, was sich aber als nicht praktikabel herausgestellt hat. Der Grund hierfür sind mögliche Mineralölverluste, die bei stark absinkendem Dampfdruck unter Vakuum auftreten können sowie Verluste, die aufgrund von feinen Faserbestandteilen und Pigmenten entstehen, die im Filter verbleiben. Außerdem ist der Verbrauch an Ethanol enorm hoch.

Daher fanden am PMV zahlreiche Voruntersuchungen statt, bei denen verschiedene alternative Trocknungsvarianten für Faserstoffsuspensionen hinsichtlich des Verlustes an Mineralölen getestet wurden. Ergebnis war, dass eine Luft- sowie Gefriertrocknung bis zum Gleichgewichtszustand zu bevorzugen sind, wobei die Lufttrocknung bei Normklima (23 °C und 50 % relative Feuchte) aus Kapazitätsgründen ausgewählt wurde. Bei flüssigen Proben (Feststoffkonzentration 0 – 5 %) wurde zur Verkürzung der Trocknungszeit eine Probenzentrifugation durchgeführt und das überstehende Wasser verworfen. Nach Erreichen der Gewichtskonstanz wurden die Proben zerkleinert, in Aluminiumfolie eingeschlagen und bis zur Analyse aufbewahrt. Proben die einer Behandlung mit Heißluft oder Heißdampf unterzogen wurden, kamen ebenfalls bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz in den Klimaraum. Die Analyse selbst erfolgt anschließend mittels GC/FID.

Bei der Mineralölanalyse wurde zugunsten einer größeren Anzahl an Einzelmessungen auf die Trennung in MOSH und MOAH verzichtet, da aus vorangegangenen Untersuchungen zur Mineralölabtrennung hervor ging, dass bei der Entfrachtung von Feinstoffproben durch Flotation und Gegenstromsedimentation kein bevorzugter Austrag an MOAH festzustellen war, wie **Abbildung 2.1** verdeutlicht. Die geringen Unterschiede in den Messwerten sind auf die Messgenauigkeit der Analysemethode zurückzuführen.

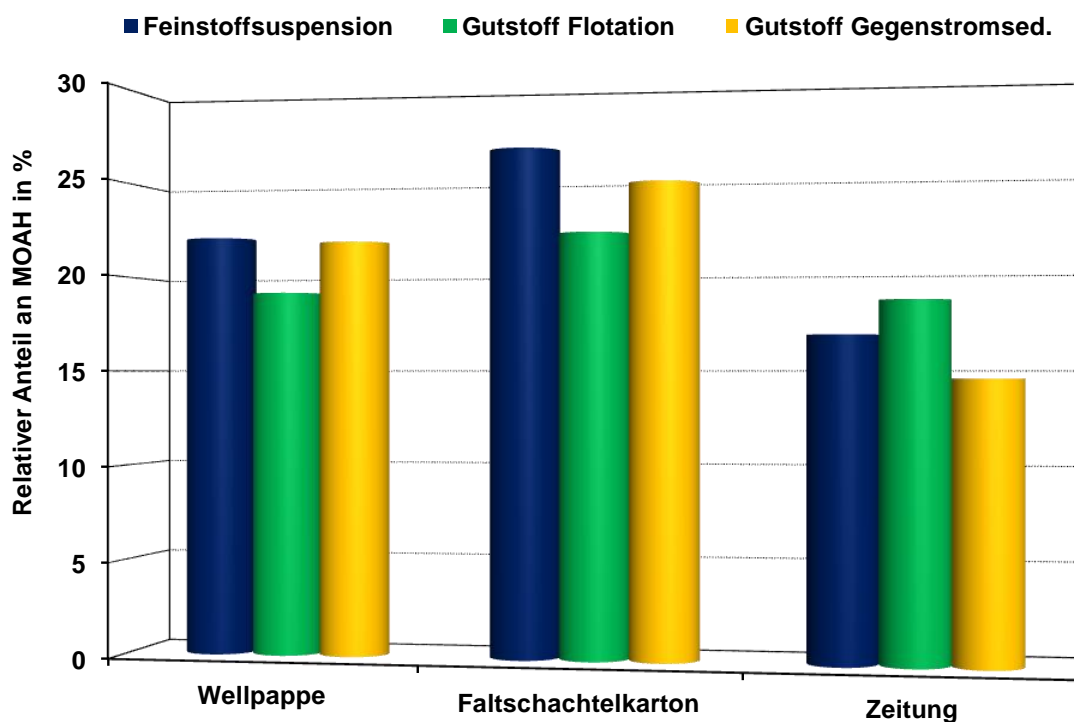


Abbildung 2.1: Anteil von aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH) in der Feinstofffraktion vor und nach Flotations- sowie Sedimentationsbehandlung

Da bei der Feinstoffflotation wie auch bei der Deinking-Flotation Ölsäure als Funktionschemikalie eingesetzt wurde und ein bevorzugter Austrag an anorganischen Partikeln stattfand, war mit keiner bevorzugten Trennung von einer Gruppe an Mineralölkomponenten bei Untersuchungen in diesem Projekt zu rechnen. Auch bei der Hitzebehandlung war von keinem bevorzugten Austrag an MOAH auszugehen. Hier war eher ein kettenlängenspezifischer Austrag aufgrund des Zusammenhangs zwischen Kohlenstoffzahl und Flüchtigkeit der Mineralöle zu erwarten (siehe Abbildung 1.6).

2.2.1 Dampf- und Heißluftbehandlung vor der Zerfaserung

In diesem Behandlungsschritt sollen die Altpapierproben und Modellmischungen in zerkleinerter Form (4 x 30 mm) sowohl mit heißer Luft als auch überhitztem Dampf unter Zuhilfenahme einer speziell konstruierten Versuchszelle behandelt werden. Durch die Zerkleinerung der Proben wird eine gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Altpapierbestandteile der Mischung in der Zelle gewährleistet sowie eine kleinere Baugröße derselben ermöglicht. Die Einströmung erfolgt vertikal an der Unterseite der zylindrischen Zelle, während der Abdampf die Zelle an der Oberseite verlässt. Die Zelle ist so konstruiert, dass der Dampfstrom gleichmäßig ausgeweitet wird, ohne dass Turbulenzen erzeugt werden. In der Zelle wird, wie in **Abbildung 2.2** gezeigt ist, ein Einsatz für das Altpapier eingebracht, welcher am unteren Ende einen Rost zur Positionierung des Füllguts installiert hat. Gleichzeitig ermöglicht der Einsatz ein einfaches Entleeren der Versuchszelle über die obere Öffnung. Der Deckel der Versuchszelle ist mit einem Barometer und einem Temperatursensor ausgestattet, um die Betriebszustände im Inneren der Zelle bestimmen zu können. Während der Versuche findet eine Variation folgender Parameter statt:

- Füllmenge,
- Partikelgrößenverteilung des eingebrachten Altpapiers,
- Dampf- / Heißluftdurchsatz,
- Behandlungsdauer sowie
- Dampfdruck im Falle der Heißdampfbehandlung.

Die Dampfversorgung wird mittels eines Dampfreinigungsgerätes, die Heißluftversorgung unter Zuhilfenahme eines Heißluftföns gewährleistet. Die durchzuführenden Variationen werden durch die Gerätekapazitäten bestimmt. Zusätzlich findet eine Regelung des Dampf-durchsatzes über ein Stellventil am Einlass der Zelle statt. Die Heißluftmenge wird am Heißluftfön eingestellt.

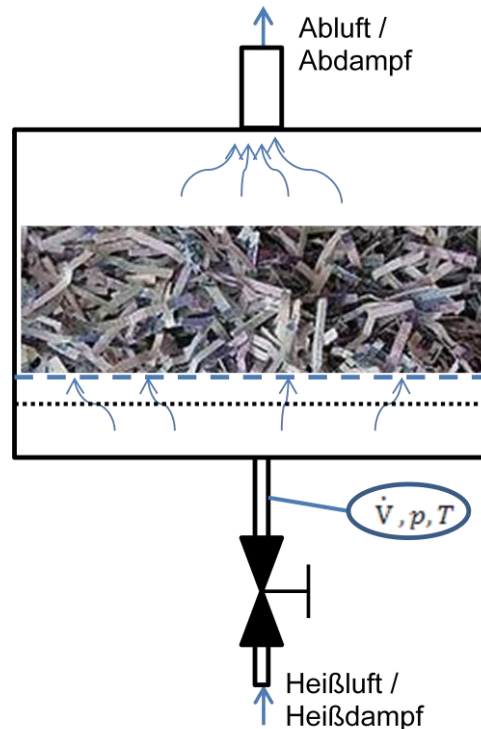


Abbildung 2.2: Prinzipskizze der Versuchszelle zur Heißluft- / Heißdampfbehandlung von Altpapier

Die Bilanzierung der Luftmengenströme erfolgt anhand von Herstellerangaben, zur Bilanzierung der Dampfmengenströme wird ein Durchflussmessgerät sowie ein Temperatur- und Drucksensor zwischen Versuchszelle und Stellventil installiert. Ziel ist es, die Entfrachtungsrate über die variierbaren Größen:

- Volumenstrom,
- Füllvolumen und
- Zeit

zu optimieren.

Ein solches System zur Hitzebehandlung des Altpapiers vor dem Eintrag in den Pulper eignet sich besonders gut, da es geringer Investitionskosten bedarf und eine Installation vor dem Förderband zum Pulper problemlos realisiert werden kann. Auch eine kontinuierliche Behandlung ist dabei denkbar.

2.2.2 Dampfbehandlung während der Dispergierung im Knetter

Bei der Dampfbehandlung im Knetter soll das suspendierte und eingedickte Altpapiermaterial unter folgenden variablen Bedingungen dispergiert werden:

- Temperatur,
- Dampfvolumenstrom,
- Dampfdruck,
- Rotationsgeschwindigkeit der Knetschaufeln,
- Füllvolumen und
- Stoffdichte der Faserstoffsuspension.

Ausgewählt wurde der Knetter, da er nach Untersuchungen am PMV vergleichbare Dispergierergebnisse zu industriellen Dispergern liefert [72] und sich durch ein besonders kleines Füllvolumen sowie eine hohe Dichte der Füllkammer auszeichnet. Zusätzlich verfügt er über einen beheizbaren Mischtrog, der sich stufenlos über ein Heizmittel temperieren lässt. Auch lassen sich verschiedene Ein- und Ausgänge an der Knetkammer realisieren, was eine Durchleitung von Heißdampf begünstigt.

Im Gegensatz zu industriellen Dispergern und Knetern, die meist eine sehr kurze Verweilzeit aufweisen und deren andere Parameter wie Temperatur, Füllvolumen und Stoffdichte sich nur in sehr kleinen Bereichen verändern lassen, können bei einem Laborknetter sämtliche Parameter individuell festgelegt und unabhängig voneinander variiert werden. Daher eignet sich dieses Gerät besonders zur Ermittlung kinetischer Kenngrößen für die Entfrachtung von Faserstoffen während des Stoffaufbereitungsprozesses.

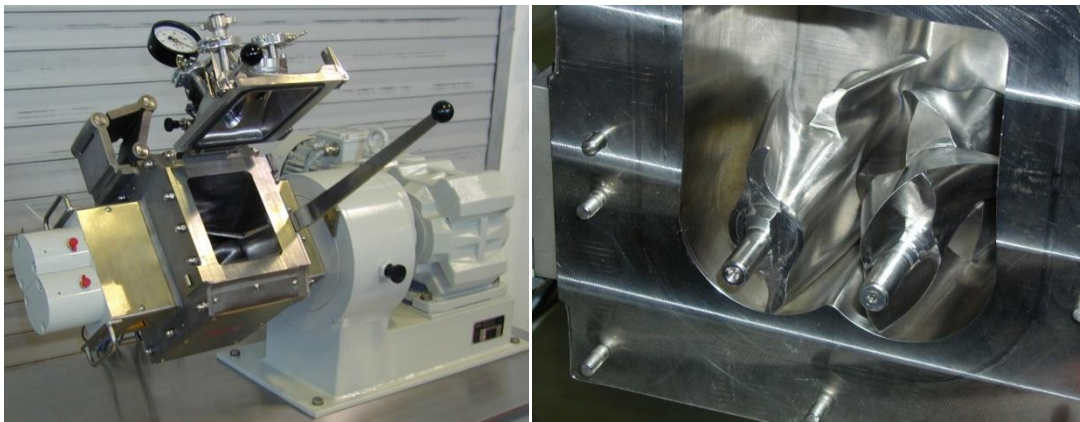


Abbildung 2.3: Linden Laborknetter LKS 0,5 sowie Knetkammer mit horizontal angeordneten Knetschaufeln

Die Untersuchung des Dispergiersystems bezüglich seiner Mineralölentfrachtung wird durchgeführt, da diese Systeme den Faserstoff im Prozess auf deutlich mehr als 90 °C aufheizen. Wie aus Voruntersuchungen bekannt ist, führt eine solche Hitzebehandlung zu einer deutlichen Reduzierung von Mineralölkomponenten.

Ein weiterer Grund für den Einsatz dieses Verfahrensschrittes ist, dass viele Unternehmen bereits Disperger im Einsatz haben. Ein Beispiel eines industriellen Dispergers ist in **Abbildung 2.4** dargestellt. Der Eintrag des Faserstoffs erfolgt über eine Förderschnecke, in der ein Aufheizen auf über 90 °C stattfindet. Danach wird der Stoff zwischen zwei Dispergierscheiben mechanisch behandelt, mit dem Ziel, Verunreinigungen zu zerkleinern. Neben kompakten Systemen wie in **Abbildung 2.4** dargestellt, existieren auch Systeme, bei denen Heizschnecke und Disperger unabhängig voneinander sind [73].

Wegen ihres Aufbaus führen Disperger trotz der Hitzebehandlung der Faserstoffsuspension bislang zu keiner messbaren Entfrachtungswirkung, da jegliches Ausdampfen von Verunreinigungen in die Umgebung durch das geschlossene System verhindert wird. Das Öffnen der Systeme und das Durchleiten von Heißdampf durch die Heizschnecke sollte eine Entfrachtung des Faserstoffs bewirken mit dem Vorteil relativ geringer Investitionskosten, die für das Umrüsten der Systeme nötig wären. Diese Hypothese soll mithilfe der kinetischen Kenndaten, die sich während der Versuche im Knetter ergeben, überprüft werden. Dazu soll abgeschätzt werden, ob die Verweilzeit in herkömmlichen Dispergern ausreicht oder ob eine unabhängige

Heizschnecke vor dem Disperger vorzusehen ist, um die Verweilzeit für eine Entfrachtung zu maximieren.

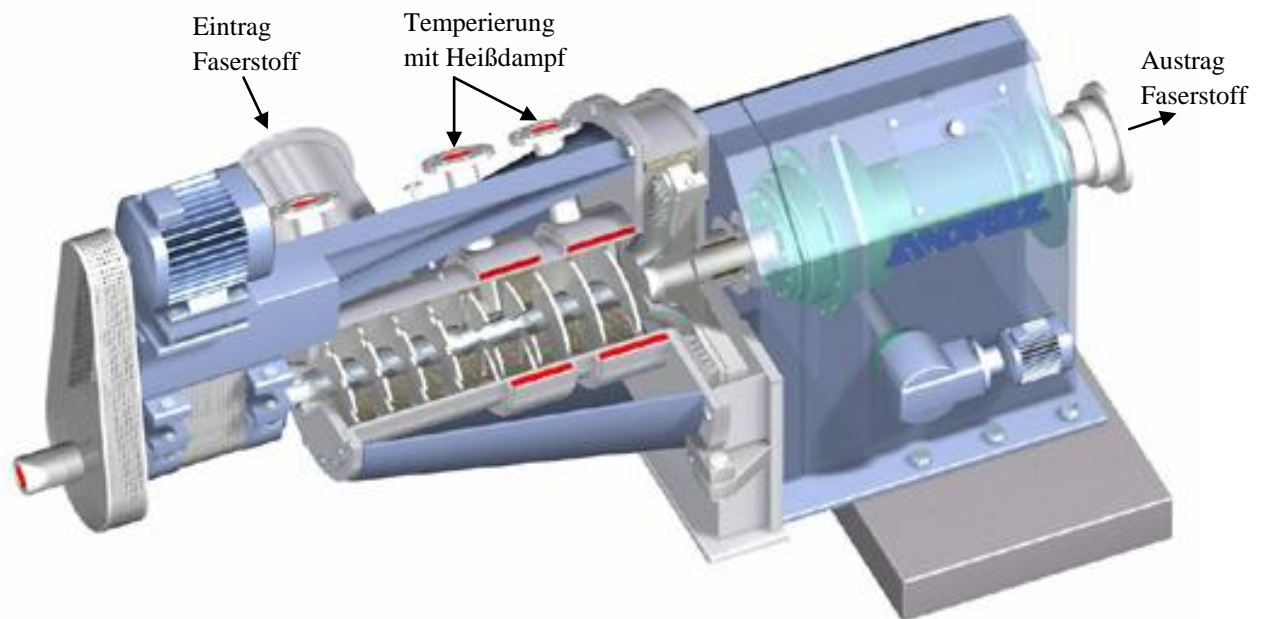


Abbildung 2.4: CompaDis™ Disperger der Firma Andritz [74]

Um bei den Laborversuchen eine möglichst hohe Entfrachtungsrate zu erreichen, soll eine statistische Versuchsplanung durchgeführt werden, um den Einfluss der zu untersuchenden Prozessparameter festzustellen und diese zu optimieren.

2.2.3 Flotation der Faserstoffsuspension

Da bekannt ist, dass Flotationsprozesse flüchtige organische Substanzen aus der Faserstoffsuspension entfernen können, soll neben den vorher beschriebenen Verfahren die Entfrachtungswirkung für Mineralölgemische in Abhängigkeit von:

- Stoffdichte,
- Flotationszeit,
- Temperatur,
- Stoffverlust,
- Luftmenge und
- Chemikalienrezeptur

bestimmt und optimiert werden. Ausgegangen werden soll zunächst von einer Standard-Deinkingchemikalienmischung, wie sie in INGEDE-Methode 11 [75] beschrieben ist. Die Flotation soll in einer in **Abbildung 2.5** dargestellten IfP-Flotationszelle stattfinden, um kontinuierliche Entfrachtungskurven über der Flotationszeit und eine kontinuierlich erfasste Verlustrate bestimmen zu können. Die Flotationszelle verfügt über einen Vorlagebehälter, der eine mehrfache Probenahme während der Flotationszeit ohne Veränderung des Füllvolumens und der Stoffdichte in der zylindrischen Zelle ermöglicht. Die Luftzufuhr wird über eine Injektorbelüftung ermöglicht. Angestrebt werden soll eine maximale Flotationszeit von 20 min, während der 4 Messwerte bei 5, 10, 15 und 20 min genommen werden.

Zur Reduzierung des Versuchsaufwandes bei der Optimierung der Entfrachtungswirkung soll eine statistische Versuchsplanung durchgeführt werden, mit deren Hilfe der Einfluss aller vier Prozessparameter auf die Entfrachtung festgestellt wird.

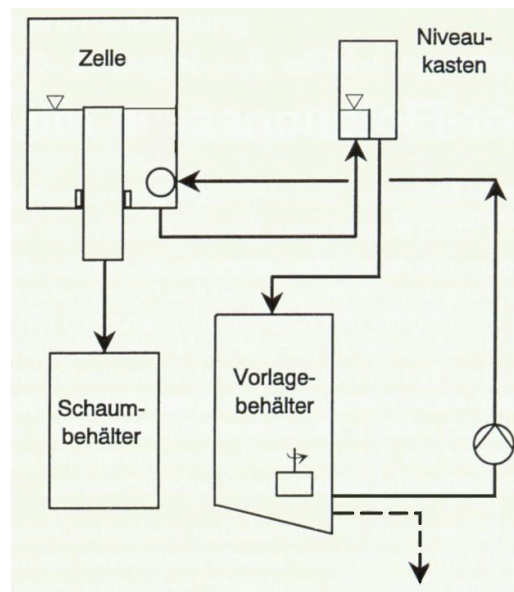


Abbildung 2.5: Schema eine IfP-Flotationszelle mit Injektorbelüftung [76]

2.2.4 Fraktionierung der Stoffsuspension

Da Flotation und Dispergierprozesse bekanntermaßen sehr energieaufwändig sind, versuchen Fabriken solche Prozessstufen aus Energiespargründen abzuschalten oder zu umgehen. Um die Wirtschaftlichkeit einer Abtrennung von flüchtigen Mineralölen unter Anwendung dieser Prozesse zu steigern, soll der Faserstoff vor der Entfrachtung fraktioniert werden. Dies dient der Anreicherung von Druckfarben wie auch flüchtiger organischer Substanzen in der Kurzfaserfraktion, welche eine Behandlung der Langfaserfraktion unnötig macht. Bei einer Halbierung des Stoffstroms durch Fraktionierung wäre somit eine Halbierung des Energiebedarfs zur Entfernung von flüchtigen organischen Substanzen denkbar.

Die Fraktionierung soll am PMV Laborsortierer stattfinden und in der Pilotstoffaufbereitung später überprüft werden. Der Laborsortierer wurde konstruiert, um industrielle Drucksortierer bei kleinen Durchsätzen im Labormaßstab simulieren zu können. Es handelt sich hierbei um einen Scheibensortierer, der einen ähnlichen Durchmesser wie der Pilot-Sortierer und einen vergleichbaren individuell einstellbaren Foil-Rotor besitzt. Anders als der Pilot-Sortierer verfügt er über kein umlaufendes Sieb sondern nur eine kleine auswechselbare Siebfläche. Die Anschlüsse für Zulauf, Durchlauf und Überlauf sind mit Kugelventilen ausgestattet, über die ein Einstellen der Volumenströme und des Innendrucks im Sortierer möglich ist. Eine Skizze des Laborsortierers ist in **Abbildung 2.6** dargestellt. Erste Versuche haben gezeigt, dass vergleichbare Ergebnisse wie im Pilotmaßstab erzielt werden können.

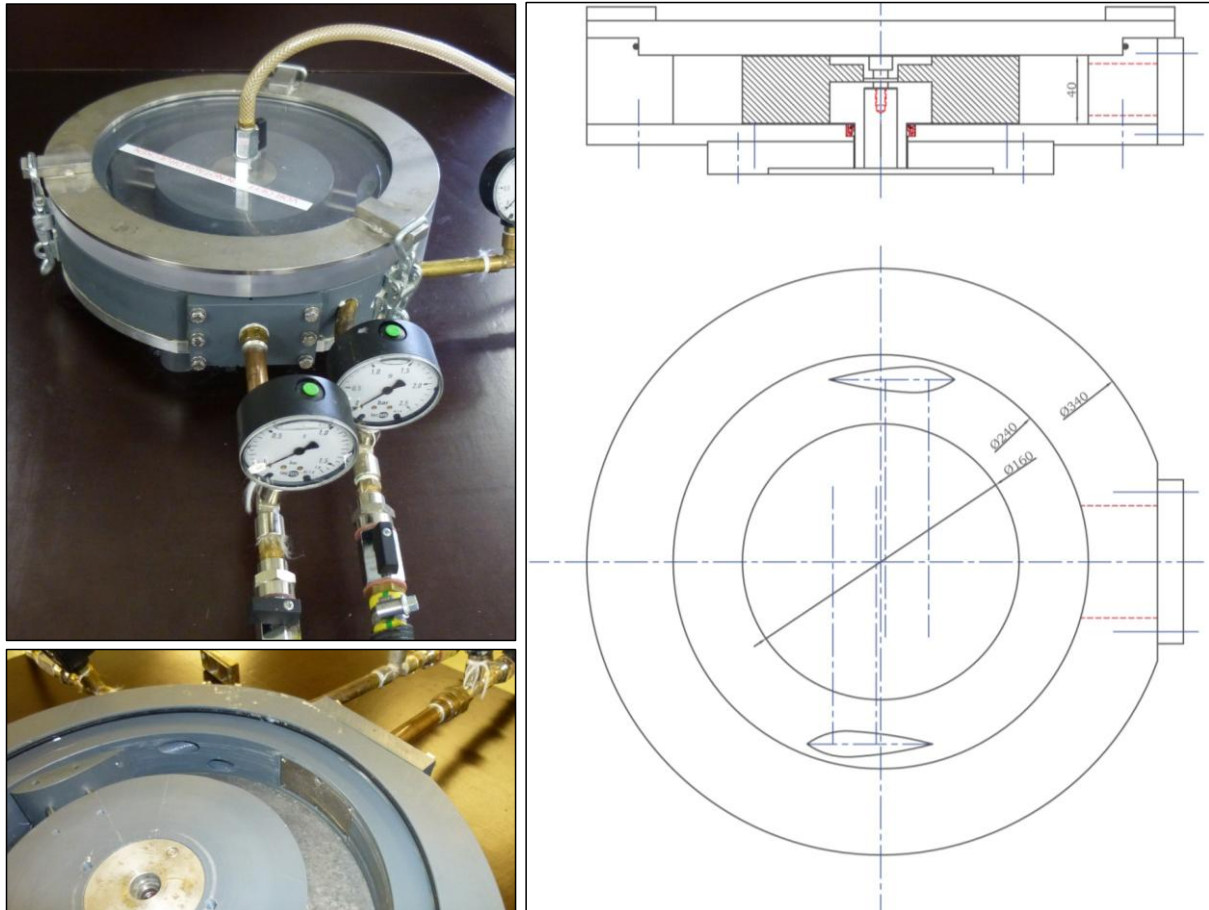


Abbildung 2.6: Foto und Detailaufnahme von Einlauf, Überlauf Rotor und Siebeinsatz des Laborsortierers links; Skizze des Laborsortierers rechts

Die Pilotstoffaufbereitung des PMV beinhaltet die Aggregate Niederkonsistenz-Pulper, Sortierer, Flotationszelle, Kegelrefiner und Cleaner. Zusätzlich stehen zur Verarbeitung von Stoffsuspensionen drei Stofftanks und zwei Kreiselpumpen zur Verfügung.

Da bei der Fraktionierung nur eine begrenzte Anzahl an Geräten zum Einsatz kommt, wird in **Abbildung 2.7** auf die Darstellung der übrigen Aggregate verzichtet.

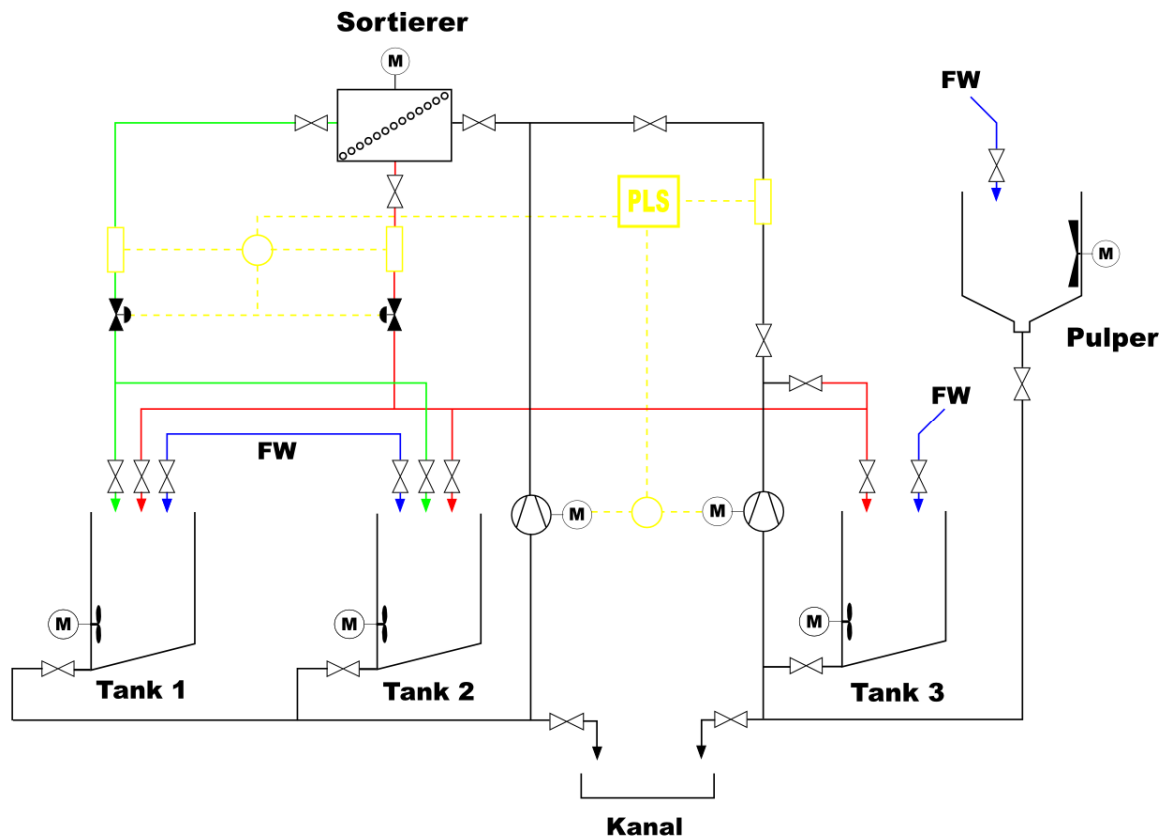


Abbildung 2.7: Prinzipskizze der Pilot-Stoffaufbereitung des PMV (verwendter Teil)

Bei der Fraktionierung werden die bereits zu Anfang des Kapitels aufgeführten Altpapierbestandteile und Mischungen einem zweistufigen Sortierprozess unterzogen, wie er schematisch in **Abbildung 2.8** dargestellt ist. Angestrebt war die Fraktionierung mit einem 1-mm-Lochsiebkorb bei:

- geringem spezifischen Durchfluss,
- einer geringen Stoffdichte sowie
- einem geringen Überlaufverhältnis,

was gleichbedeutend mit einer hohen Eindickrate ist. Die maximalen Eindickraten und Durchtrittsgeschwindigkeiten durch das Lochsieb sind über Vorversuche am Laborsortierer bestimmt worden. Außerdem wurde überprüft, ob das 1-mm-Lochsieb sich am besten für eine Mineralölanreicherung eignet oder ob feinere Siebe zu bevorzugen wären.

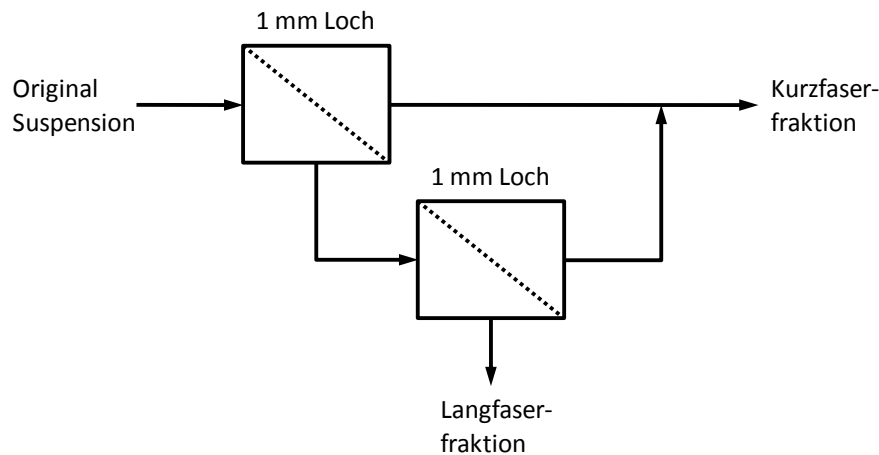


Abbildung 2.8: Schema einer zweistufigen Fraktionierung

2.2.5 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit

Um die verschiedenen Verfahren zur Entfernung von Mineralölen und anderen Kontaminanten aus dem Altpapierstoff beurteilen zu können, müssen während der Versuche sämtliche Daten zu Energieverbrauch, Verlust, Dampf- sowie Heißluftbedarf dokumentiert werden. Mithilfe dieser Daten kann dann ein Vergleich durchgeführt werden.

Neben diesen Betrachtungen soll die Beladung der Dampfphase bzw. der Abluft bei den Verfahren mit thermischer Behandlung Berücksichtigung finden. Dazu soll die Abluftmenge und Mineralölkonzentration in der Abluft anhand von Messdaten berechnet und geeignete Verfahren zur Abluftreinigung auf Basis einer Literaturrecherche gefunden werden. Anhand der Volumenströme werden dann Abschätzungen über Betriebskosten industrieller Anlagen ermöglicht, die in die Wirtschaftlichkeitsrechnung mit einfließen.

Abschließend können die verschiedenen Prozesse auf Basis von Betriebskosten und Entfrachtungseigenschaften bewertet und miteinander verglichen werden.

2.2.6 Arbeitsschritte

Ziel der Projektarbeit war die Entwicklung neuer Verfahren sowie die Evaluation und Optimierung bestehender Prozesse, die in folgende Arbeitspakete eingegliedert wurden. Da die untersuchten Prozesse nicht auf einander aufbauen und im Vergleich zu einander untersucht wurden, fand die Bearbeitung der Arbeitspakete 2 - 6 unabhängig und teilweise parallel zu einander statt. Die anschließenden Arbeitspakete beschäftigen sich mit der Wirtschaftlichkeitsrechnung und dem Vergleich der Prozesse:

AP 1: Probenbeschaffung

Geeignete Proben werden ausgewählt, beschafft und gelagert. Außerdem werden Versuche zur gemischten Probenlagerung durchgeführt.

AP 2: Entfrachtung vor der Zerfaserung

Konstruktion einer geeigneten Versuchszelle und Entfrachtungsversuche mit allen Rohstoffen bei unterschiedlichen Prozessbedingungen.

AP 3: Entfrachtung von eingedickten Faserstoffsuspensionen

Erzeugen von Faserstoffsuspensionen und Entfrachtung bei unterschiedlichen Prozessbedingungen im Knetter.

AP 4: Entfrachtung bei der Flotation

Der Einfluss von Prozessbedingungen und Flotationschemikalien (Standard-Chemikalienmischung nach INGEDE 11 sowie neue lebensmittelechte Flotationschemikalien aus anderen Anwendungen) wird überprüft und die maximale Mineralölentfrachtung in Abhängigkeit des Rohstoffs bestimmt.

AP 5: Fraktionierung des Faserstoffs und Entfrachtung der Kurzfaserfraktion mittels Flotation und Dispergierung

Bestimmung optimaler Fraktionierparameter und Fraktioniersiebe; Analyse der maximalen Mineralölanreicherung in der Kurzfaserfraktion; überprüfen der Fraktionierergergebnisse im Pilotmaßstab.

AP 6: Auslegung der Abluftreinigung

Die Abluftmengen und Mineralölkonzentrationen im Abluftstrom werden berechnet und geeignete Abluftreinigungsverfahren recherchiert.

AP 7: Wirtschaftlichkeitsabschätzung

Die Wirtschaftlichkeit wird anhand erhobener Werte für benötigte Energiemengen, Kosten für die Reinigung der Abluft und Prozessverluste abgeschätzt. Verfahren werden darauf basierend miteinander verglichen. Investitionskosten und Abschreibungen sollen nicht betrachtet werden, da die Laborkenngrößen der neuen Hochtemperaturprozesse keine entsprechenden Abschätzungen zulassen. Hierzu müssten zunächst Kennwerte im Pilotmaßstab ermittelt werden, was nicht Ziel dieses Projekts ist.

AP 8: Auswertung, Datendokumentation, Berichterstattung

2.2.7 Personaleinsatz

Für die Organisation der Probenahme, die Entwicklung der Versuchspläne unter Anwendung einer statistischen Versuchsplanung, die Modellierung der Versuchsapparaturen sowie für die Auswertung der Versuche, die Dimensionierung der Abluftreinigung und die Wirtschaftlichkeitsabschätzung einzelner Entfrachtungsprozesse wurde ein wissenschaftlicher Mitarbeiter des PMV eingesetzt. Ihm unterlag auch die wissenschaftliche Leitung. Das routinemäßige Herstellen von Probenmaterialien, die Durchführung der Versuche in den Arbeitspaketen 2 bis 5 sowie die Auswertung der Proben auf Mineralölbestandteile MOSH/MOAH in Anlehnung an BfR-Methode wurde von erfahrenem Laborpersonal der IfP-gGmbH übernommen, das den Wissenschaftler unterstützte. Die Konstruktion von Versuchsaufbauten übernahm ein aus eigenen Mitteln finanzierter, erfahrener Techniker und Feinmechaniker. Darüber hinaus wurden für diverse Hilfstätigkeiten wissenschaftliche Hilfskräfte beschäftigt.

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.

3 Untersuchung und Ergebnisse

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der untersuchten Verfahren zur Reduzierung der Mineralölgehalte in Faserstoffen sowie Funktionen zur Vorhersage von Entfrachtungseffizienzen in Abhängigkeit der Prozessbedingungen dargestellt. Abschließend folgt ein Vergleich der Verfahren hinsichtlich maximaler Mineralölentfernung und Betriebskosten.

Da es sich bei der Mineralölanalytik nach BfR um eine sehr personalintensive Messmethode handelt, wurde nur bei einzelnen Untersuchungen eine Mehrfachbestimmung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Für entsprechende Messungen ist eine Standardabweichung in den Diagrammen angegeben. Bei allen anderen Auswertungen wurde auf eine Darstellung von Fehlerindikatoren verzichtet, wobei ein mittlerer Fehler aus den Wiederholbarkeitsmessungen zu übertragen wäre.

Obwohl bei den Untersuchungen stets dasselbe Probenmaterial verwendet wurde, können z. T. starke Schwankungen bei den Ausgangswerten der unbehandelten Proben festgestellt werden. Dies liegt zum einen an der Kalibrierung des Messgeräts (GC-FID,) die für jede Versuchsreihe neu vorgenommen werden muss, zum anderen waren bei bedruckten Zeitungen Schwankungen aufgrund unterschiedlich stark bedruckter Flächen einzelner Seiten festzustellen. Allerdings wurde bei zusammenhängenden Versuchsreihen immer eine größere Menge an Zeitungen in einem Aktenvernichter geschreddert, vermischt und bis Versuchsbeginn in Aluminiumfolie gelagert, um die Schwankungen so gering wie möglich zu halten. Die Ergebnisse sind entsprechend immer relativ zur unbehandelten Probe zu sehen und zu interpretieren.

3.1 Auswahl der Rohstoffe

Wie bereits im Antrag festgelegt, wurden Proben der drei Hauptbestandteile Karton, Zeitung und Wellpappe der Altpapiersorte 1.02 besorgt und für die Versuche verwendet. Ziel war hierbei, das Verhalten der einzelnen Komponenten bei der Mineralölentfrachtung zu erfassen und zu dokumentieren. Als Karton wurde in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss ein gestrichener Faltschachtelkarton mit einem Flächengewicht von 320 g/m² und einer Dicke von etwa 400 µm verwendet. Da inzwischen überwiegend mineralölarmer oder mineralölfreie Druckfarben für den Druck von Faltschachtelkartons zum Einsatz kommen, wurde der Einsatz bedruckter Proben als unnötig empfunden. Gleiches gilt für die einwellige Wellpappe mit C-Welle, die ebenfalls unbedruckt verarbeitet wurde. Als Zeitungsprobe fand eine druckfrische Frankfurter Allgemeine Zeitung (FAZ) mit einem Flächengewicht von 45 g/m² und einer Dicke von ca. 55 µm Verwendung.

Die Mischung 1 aus 50 % Zeitungen und je 25 % Wellpappe und Karton wurde einige Tage vor Versuchsbeginn vorbereitet und gut durchmischt in Aluminiumfolie gelagert. Gleiches gilt für die Modellmischung 2 der Altpapiersorte 1.02. Hierbei wurde auf Probenmaterial aus dem AIF Projekt 17299 N zurückgegriffen. Die Anteile der einzelnen Komponenten gemäß AIF Projekt 14508 N [15] sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Modellmischung 1.02

Komponente	Anteil
Zeitung	15 %
Illustrierte (Offset)	10 %
Illustrierte (Tiefdruck)	25 %
Holzfremie weiÙe Papiere (Laser)	5 %
Wellpappe braun	25 %
Wellpappe weiÙ gedeckt	10 %
Faltschachtelkarton bedruckt	5 %
Graukarton	5 %

3.1.1 Ergebnisse Gemischtlagerung

Als Lösungsansatz zur Mineralölreduzierung im Recyclingkarton wird oftmals die komplette Abtrennung der grafischen Papiere bei der Altpapiersortierung genannt. Allerdings bleibt hier oft die Migration der Mineralöle zwischen einzelnen Papierkomponenten während der gemischten Sammlung in der Altpapier- tonne unberücksichtigt, weshalb zunächst geprüft wurde, wie groß der Übergang von Mineralölen von Zeitungen auf andere Altpapierbestandteile ist und wie schnell sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Hierzu wurden Zeitungen (50 %) mit je 25 % Karton und Wellpappe gemischt und in einem mit Aluminiumfolie abgedichteten Glasgefäß gemischt gelagert. Nach je einer, zwei, vier und zwölf Wochen wurde eine Probe der drei Komponenten entnommen und deren Mineralölgehalt bestimmt. Die Gemischtlagerung fand bei zwei unterschiedlichen Partikelgrößen und zwei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen statt. Wie **Abbildung 3.1** zu entnehmen ist, beschreibt die Migration einen exponentiellen Verlauf. Dies liegt daran, dass die Diffusionsgeschwindigkeit mit sinkendem Konzentrationsgefälle abnimmt, bis nach endlicher Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Da die Messwerte bedingt durch die Mineralölanalytik und die Probenahme bei Zeitungsprouben in einzelnen Versuchspunkten schwanken, wurde eine Ausgleichsfunktion nach folgendem exponentiellen Ansatz durch die Versuchspunkte gelegt:

$$C = C_0 + (C_\infty - C_0) * \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \right] \quad (2)$$

In der Formel steht C_0 für die Konzentration der Papierprobe vor Versuchsbeginn, C_∞ für die Konzentration im Gleichgewichtszustand und t die Versuchsdauer. τ ist eine Anpassungskonstante, die die Migrationsgeschwindigkeit, also die Steilheit der Kurve beschreibt.

Bei genauerer Betrachtung der **Abbildung 3.1** fällt auf, dass erhebliche Mengen Mineralöl von der Zeitung auf den Karton und die Wellpappe übergehen. Nach 2 bis 4 Wochen ist bereits ein Gleichgewichtszustand erreicht, was den Intervallen der Altpapiersammlung entspricht. In diesem Zeitraum verdoppelt sich der Gehalt an Mineralölen in der Wellpappe, bei Karton kann je nach Lagerbedingungen sogar ein vier- bis fünfmal so hoher Gehalt nach 2 Wochen festgestellt werden. Der Grund für den höheren Mineralölübergang könnte der höhere Anteil an anorganischen Partikeln im gestrichenen Karton sein. Diese weisen eine deutlich größere spezifische Oberfläche als Fasermaterial auf, was eine Mineralölanlagerung begünstigt. Außerdem scheinen Mineralöle eine höhere Affinität zu anorganischen Partikeln aufzuweisen, was Ergebnisse der Bachelor Thesis von Mohr zeigen [55].

Gleiche Zusammenhänge konnten auch bei größerer Partikelgröße festgestellt werden. Die Ergebnisse sind im Anhang in **Abbildung 8.1** dargestellt.

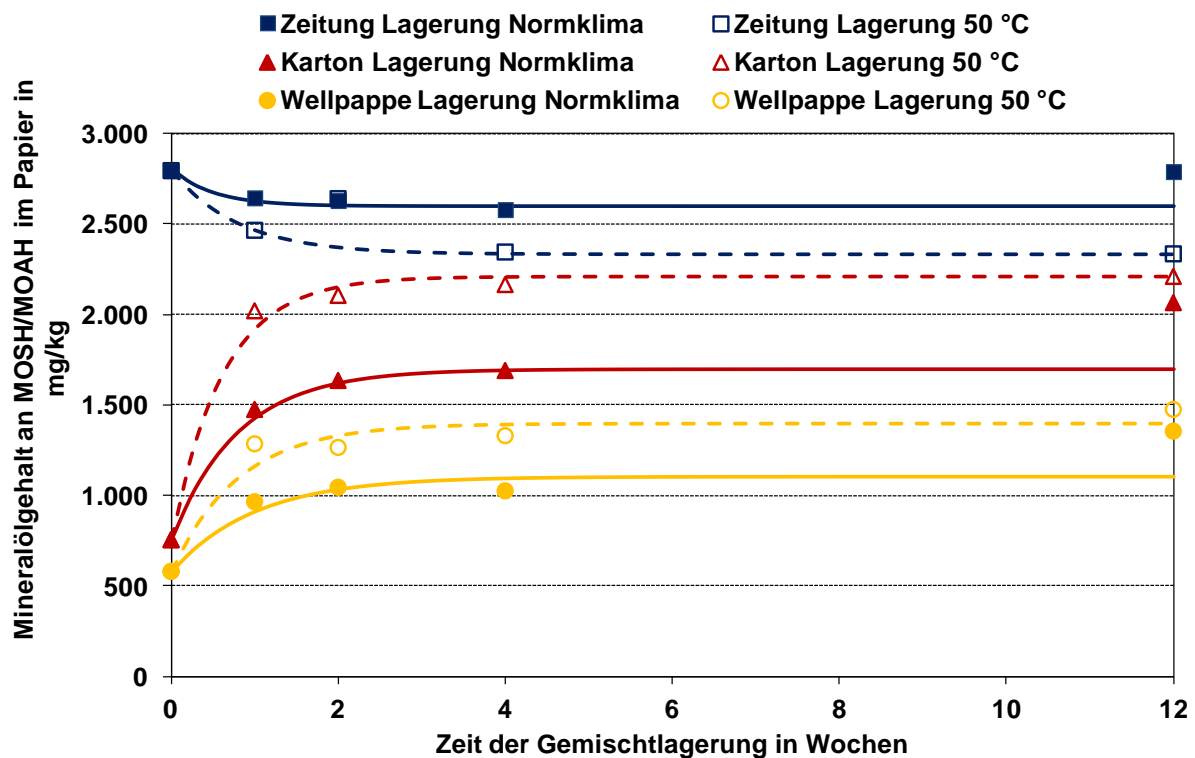


Abbildung 3.1: Mineralölmigration zwischen Zeitung (50 %), Wellpappen und Kartons (je 25 %) bei Gemischtlagerung von 2 x 2 cm großen Partikeln über mehrere Wochen

3.2 Hitzebehandlung vor der Zerkleinerung

Im Folgenden werden Ergebnisse der Hochtemperaturbehandlung trockener Altpapierproben dargestellt, wobei relevante Einflussfaktoren und maximale Entfrachtungsraten zunächst separat für die Verfahren Heißluftbehandlung und Dampfbehandlung erläutert werden. Anschließend folgt eine Gegenüberstellung beider Verfahren.

3.2.1 Heißluft

Für die Heißluftbehandlung von trockenen Altpapierproben wurde eine kompakte Versuchszelle entwickelt, die in **Abbildung 3.2** dargestellt ist. Die exakten Abmaße sind der Konstruktionszeichnung in **Abbildung 8.2** im Anhang zu entnehmen. Zugunsten einer geringen Vorheizdauer und einer guten Reproduzierbarkeit wurde das Volumen der Versuchszelle möglichst gering gehalten. Ausschlaggebender Punkt hierbei war die verhältnismäßig geringe Wärmekapazität von Luft. Zur Vergleichmäßigung der Luftströmung wurde eine Kombination aus einem grobmaschigen Trägersieb und einem feinmaschigen Messingsieb mit 200 µm lichter Maschenweite gewählt und zwischen den oberen und unteren Zylinder der Zelle eingespannt. Die Kombination der beiden Siebe ist in der Explosionszeichnung in **Abbildung 3.2** in Form einer runden Scheibe dargestellt. Als Heißluftgeräte kam ein Heißluftfön von Steinel zum Einsatz, der auf maximaler Stufe laut Herstellerangaben ein Luftvolumen von 500 l/min fördert [77].

Nach Aufheizen der Versuchszelle zu Versuchsbeginn, wurde die Altpapierprobe in den oberen Teil der Zelle (siehe Abbildung 3.2) auf das Trägersieb gegeben und mit einem weiteren Sieb abgedeckt. Die definierte Altpapiermenge wurde dann über einen bestimmten Zeitraum behandelt.

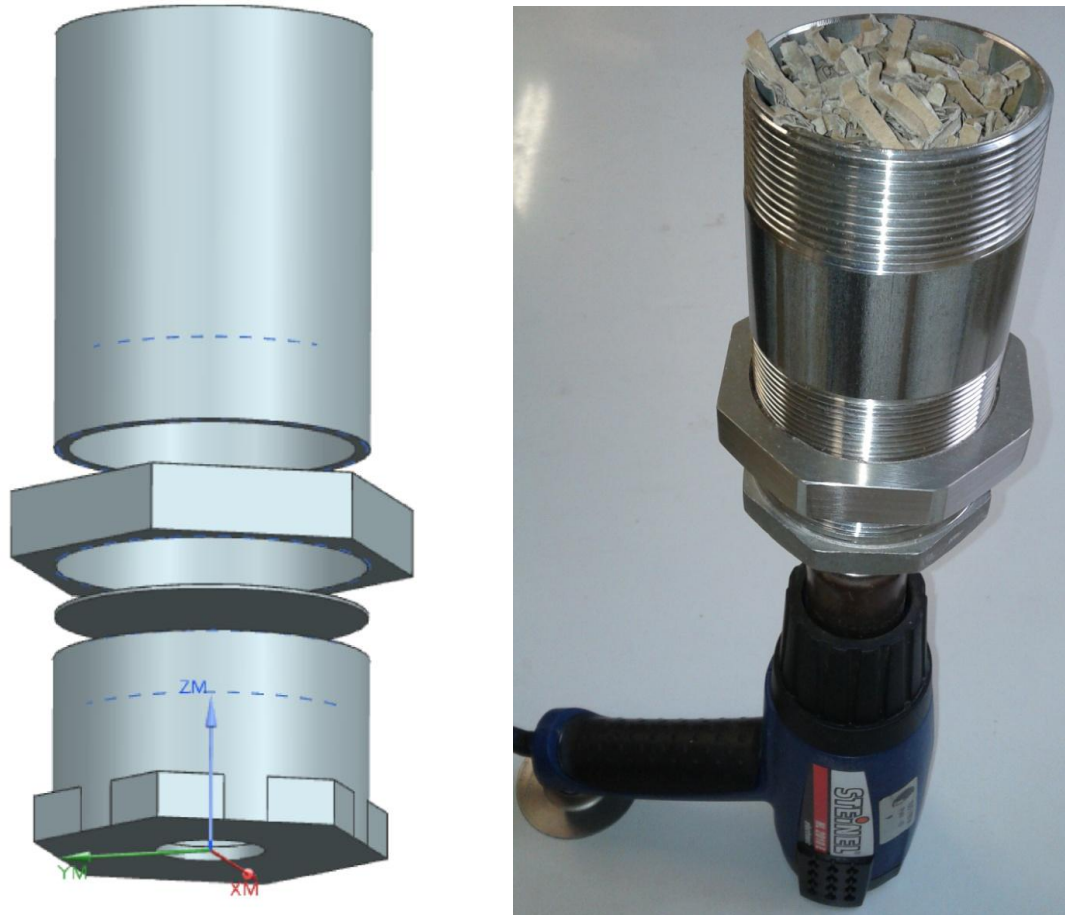


Abbildung 3.2: Versuchszelle zur Heißluftbehandlung; Explosionszeichnung links und Foto des Versuchsaufbaus mit auf den Heißluftfön aufgesetzter Versuchszelle rechts

Zur Berechnung der spezifischen Energie wurden folgende Annahmen getroffen sowie Geräteparameter zugrundegelegt:

- Der Volumenstrom an Luft beträgt auf höchster Stufe 500 l/min.
- Die Luft wird bei einer gleichbleibenden Temperatur von 20 °C angesaugt.
- Die Dichte der Luft bei 20 °C beträgt 1,1885 kg/m³.

Damit ergibt sich ein Volumenstrom von 0,594 kg/min, der für die nachfolgenden Berechnungen zugrunde gelegt wurde. Über die Formel

$$Q = c_p * \Delta T \quad (3)$$

lässt sich dann die Energiemenge (Q) zum Aufheizen von Luft mit einer spezifischen Wärmekapazität (c_p) von 1,005 J/kg K für unterschiedliche Temperaturdifferenzen bestimmen. Bei 70 °C beträgt diese 0,5 kW, bei 100 °C 0,8 kW und bei 150 °C 1,3 kW. Durch Multiplikation mit der Versuchsdauer und Division durch die eingebrachte Altpapiermenge lässt sich daraus der spezifische Energieeintrag bestimmen.

Bei den Untersuchungen wurde zunächst der Einfluss der Temperatur und des spezifischen Energieeintrags auf die Entfrachtung untersucht. Ferner wurden Entfrachtungsverläufe für die unterschiedlichen Faserstoffe und der Einfluss der Probengröße auf den Mineralölauftrag bestimmt.

Wie **Abbildung 3.3** zu entnehmen ist, hat die Temperatur den höchsten Einfluss auf den Mineralölauftrag. Bei gleicher spezifischer Energie erzielt man den höchsten Mineralölauftrag bei 150 °C. Auch eine Steigerung des spezifischen Energieeintrags führt bei geringer Temperatur nur zu einem geringfügig höheren Mineralölauftrag.

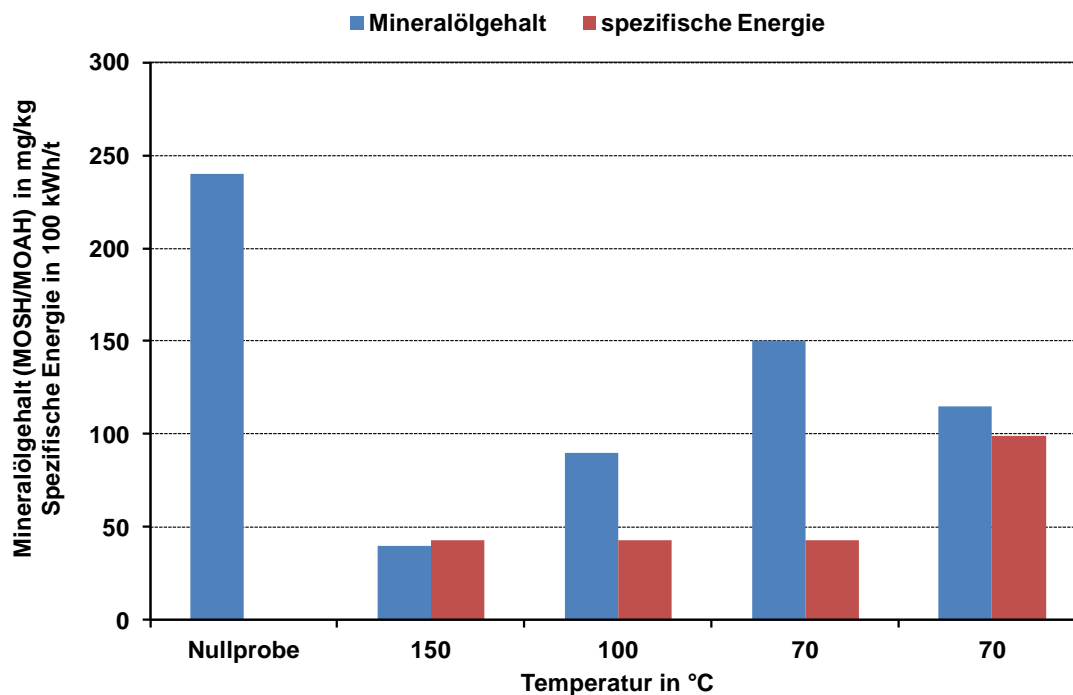


Abbildung 3.3: Einfluss von Temperatur und spezifischer Energieeintrag auf Entfrachtungseigenschaften bei Heißluftbehandlung

Dies liegt im Wesentlichen am sehr geringen Dampfdruck der Mineralöle mit hoher Kohlenstoffzahl. Wie den Chromatogrammen in **Abbildung 3.4** und **3.5** zu entnehmen ist, verschiebt sich der Ölberg bei Behandlung mit gleicher spezifischer Energie und steigender Temperatur in Richtung größerer Retentionszeit, also in Richtung zunehmender Kettenlänge der Mineralöle. So wird bei 70 °C nur knapp die Hälfte der kritischen Bestandteile aus dem Bereich C10 – C25 ausgetragen, wohingegen bei 150 °C bis auf ein sehr kleiner Teil der Mineralöle aus dem Bereich hoher Kohlenstoffzahl verbleibt. (bei geringen Mineralölgehalten, wie bei Karton in **Abbildung 3.5** der Fall, wird ein optischer Vergleich der Chromatogramme erschwert. Die Basislinien wurde daher von Hand nachgezeichnet.)

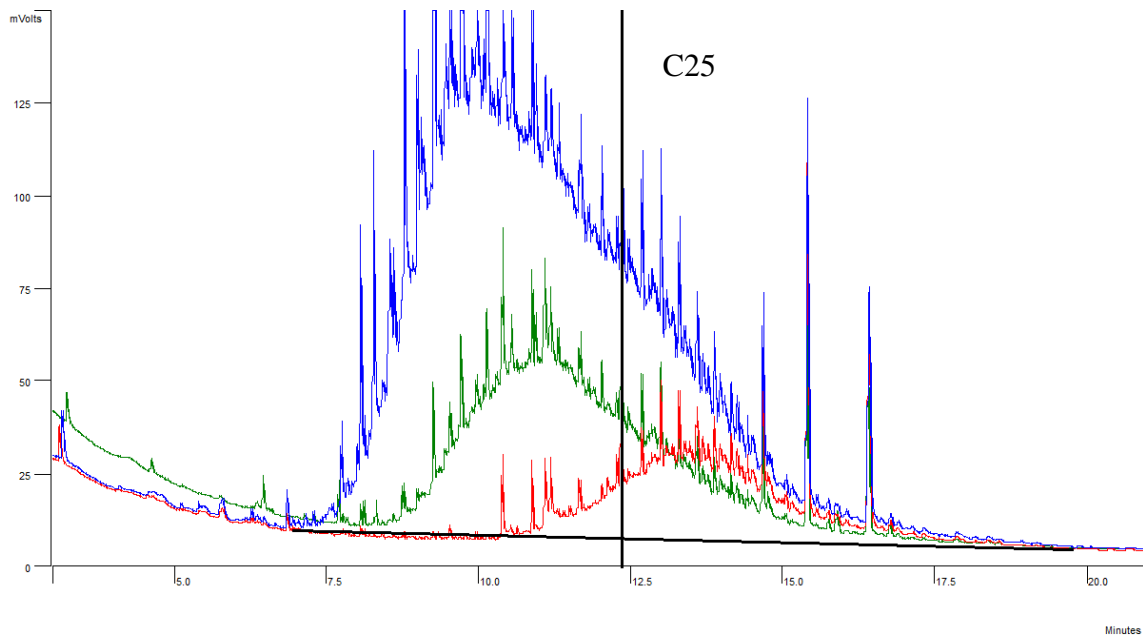


Abbildung 3.4: Chromatogramm von unbehandelter Zeitung (blau), nach Behandlung bei 100 °C (grün) und 150 °C (rot); senkrechte Linie gibt Retentionszeit von C25 wieder, waagerechte Linie ist Basislinie für die Berechnung des Mineralölgehalts in der Probe

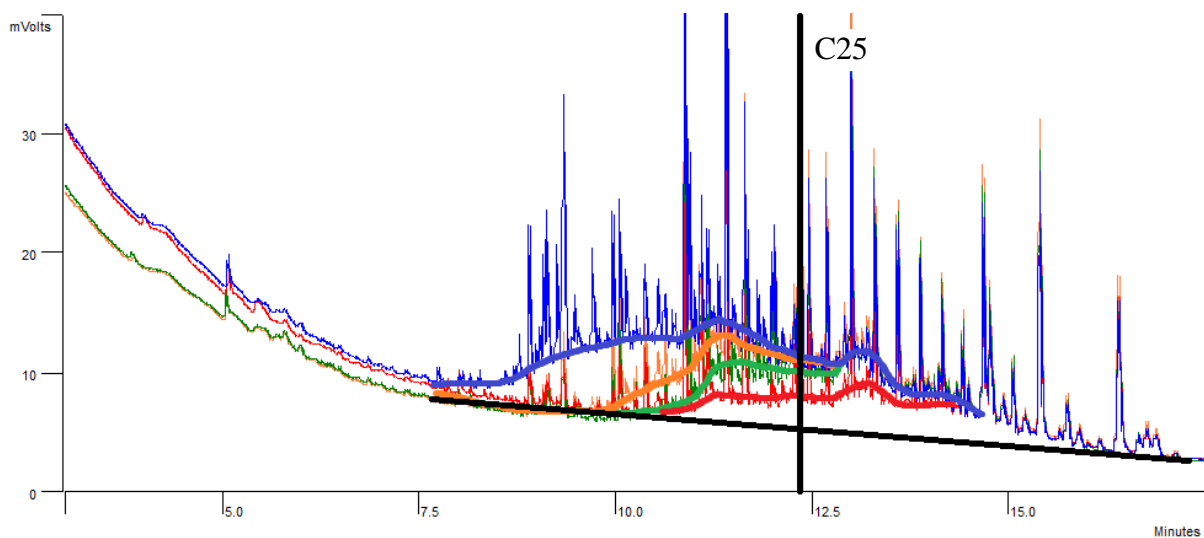


Abbildung 3.5: Chromatogramm von unbehandeltem Karton (blau), nach Behandlung bei 70 °C (orange), 100 °C (grün) und 150 °C (rot); senkrechte Linie gibt Retentionszeit von C25 wieder, waagerechte Linie ist Basislinie für die Berechnung des Mineralölgehalts in der Probe

Dieses Phänomen lässt sich anhand des zweiten Fick'schen Gesetzes zur Diffusion (1) erklären, nach dem die zeitliche Konzentrationsänderung vom örtlichen Konzentrationsunterschied und dem Diffusionskoeffizienten abhängt (siehe Kapitel 1.2.2). Letzterer ist ein Maß zur Berechnung des Stofftransports in einem Medium und lässt sich im Papier über die molekulare Masse der Mineralölverbindung und die Temperatur beschreiben [78], was den bevorzugten Austrag bei 150 °C erklärt. Demnach ist es hier sinnvoller, den Mineralölauftrag in Abhängigkeit der Zeit und nicht des spezifischen Energieeintrags anzugeben, da sich die spezifische Energie durch Wärmerückgewinnung in einem kontinuierlichen Prozess drastisch reduzieren ließe. Zu beachten ist jedoch, dass die für das Ausdampfen der Mineralöle nötige

Zeit auch von der Dicke und der Dichte der Papierbestandteile abhängt [79]. Dies liegt daran, dass bei erhöhter Dichte die Diffusion und damit das Ausdampfen behindert wird. Gleiches gilt für dickere Papierproben, wobei zudem zu berücksichtigen wäre, dass es deutlich länger dauert, bis im Kern eine konstant hohe Temperatur erzielt wird.

Eine weitere Temperaturerhöhung über 150 °C sollte den Mineralölauftrag zusätzlich beschleunigen. Die Untersuchungen zeigen jedoch, dass bei einer Temperatur von 200 °C der Mineralölauftrag nur noch minimal zunimmt (siehe **Abbildung 8.3**). Die Temperaturerhöhung scheint sich verstärkt auf den Auftrag von Mineralölen mit einer Kettenlänge größer C25 auszuwirken, wie **Abbildung 3.5** bereits bei einer Temperatur von 150 °C vermuten lässt. Auch finden bei 200 °C bereits thermische Zersetzungsreaktionen statt, die zu einer erheblichen Schädigung der Fasern führen. Daher wurde bei weiteren Untersuchungen von Temperaturen über 150 °C Abstand genommen.

Nachfolgend sind in **Abbildung 3.6** Verläufe für den Mineralölauftrag aus Altpapier und Altpapiermischungen dargestellt. Anders als zu erwarten, erreicht man selbst nach einer Versuchsdauer von 15 min keine vollständige Entfrachtung, was sich auf die Messmethode zurückführen lässt. Diese wird besonders im Bereich sehr niedrigen Mineralölgehalten durch die manuelle Auswertung der Chromatogramme sehr ungenau. Auffällig ist aber, dass man bei allen untersuchten Papieren und Mischungen nach ca. 5 min Behandlungsdauer eine Mineralölfremdung von über 90 % erzielt. Damit ist eine komplette Entfrachtung aller flüchtigen organischen Substanzen im Kettenlängenbereich zwischen C10 und C24 denkbar, auch solcher, die nicht in die Kategorie der Mineralöle fallen. Allerdings ist darauf zu achten, dass das gesamte Probenmaterial gleichmäßig angeströmt wird und über die gesamte Versuchszeit eine hohe Temperatur aufweist.

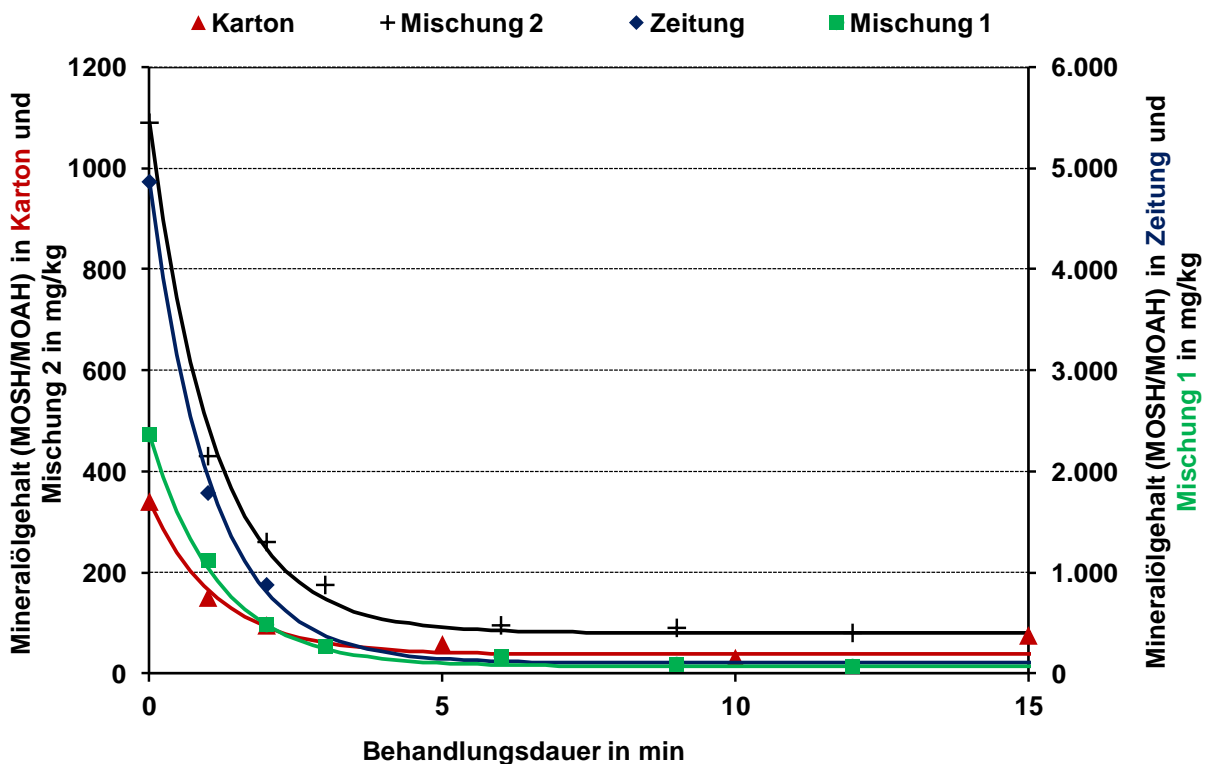


Abbildung 3.6: Mineralölfremdung bei Heißluftbehandlung für verschiedene Rohstoffe

Dies wird besonders in **Abbildung 3.7** deutlich. Hier wurden immer größere Proben in die Versuchszelle gegeben und der Mineralölauftrag bei gleicher Behandlung gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Mineralölauftrag mit zunehmender Partikelgröße verschlechtert, was darin begründet liegt, dass teilweise mehrere Lagen Papier übereinander liegen und somit die mittleren Lagen von der Luftströmung isoliert werden. Daher wäre im industriellen Maßstab entweder eine längere Verweilzeit oder eine Vorzerkleinerung des Altpapiers vorzusehen.

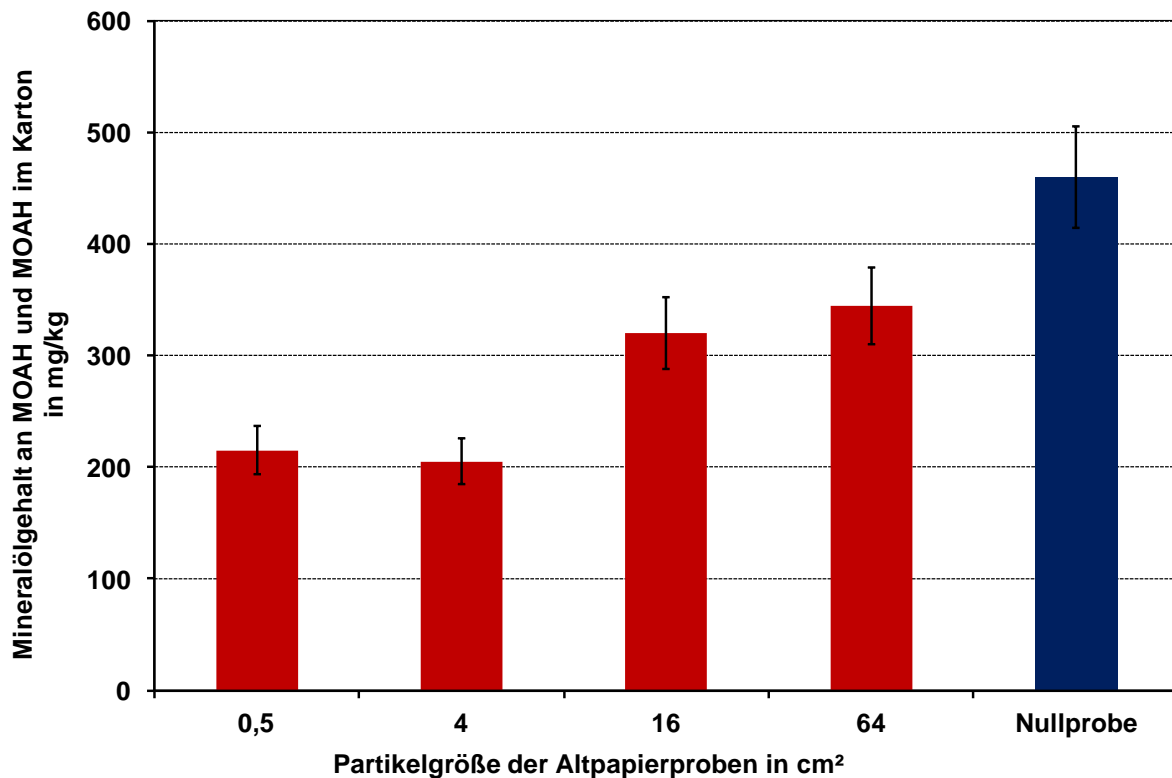


Abbildung 3.7: Einfluss der Partikelgröße auf das Entfrachtungsergebnis bei Heißluftbehandlung von Karton (Bedingungen: 500 l/min, 100 °C, 15 min, 200 g otro)

Der gleiche Zusammenhang zeigt sich auch für unterschiedlich dicke Papiere. Wie in **Abbildung 3.8** ersichtlich, ist der Mineralölauftrag bei Zeitungen etwas schneller als bei Karton, der deutlich dicker als Zeitungsdruckpapier ist. Bei Mischungen nimmt die Höhe und Geschwindigkeit des Austrags mit abnehmendem Kartonanteil zu. Die Kurve für Wellpappe wurde nicht dargestellt, da die Messwerte aufgrund des niedrigen Mineralölgehalts extrem schwankten und auch eine wiederholte Messung keinen schlüssigen Verlauf für den Mineralölauftrag lieferte.

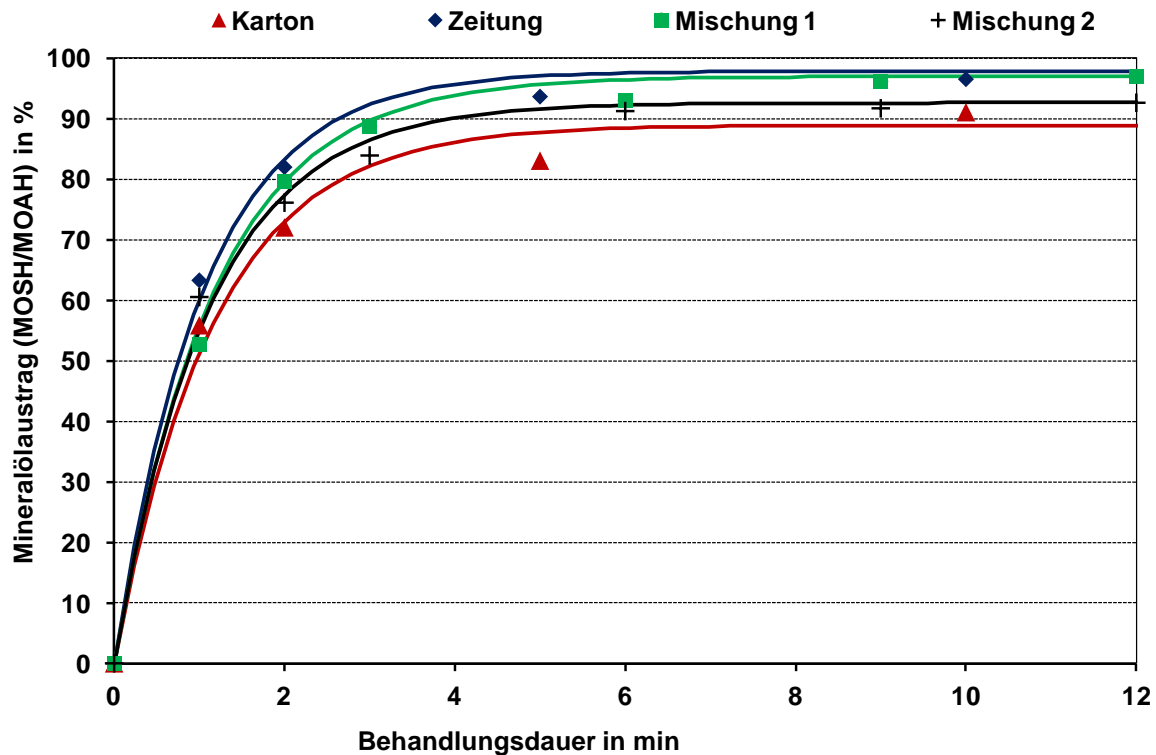


Abbildung 3.8: Mineralölauftrag in Abhängigkeit des Rohstoffs

3.2.2 Heißdampf

Für die Heißdampfbehandlung von Altpapier wurde eine separate Versuchszelle konstruiert. Hierbei lag der Fokus auf einer guten Isolierung, der Druckstabilität zur Anpassung der Entfrachtungstemperatur, einer Abluftführung zum Vorbeugen von Verbrennungen und einer Einlaufstrecke zur Montage eines Dampfmengezmählers. Der Aufbau der Zelle ist in **Abbildung 3.9** dargestellt, eine Konstruktionszeichnung mit genauen Abmaßen kann **Abbildung 8.4** im Anhang entnommen werden.

Vor den Einlass der Zelle wurde der Dampfmengezmähler der Firma Metra montiert, mit dem Druck, Temperatur und Volumenstrom des einfließenden Dampfes überwacht wurden. Die Kondensatabscheidung war über ein zwischen Versuchszelle und Dampfzähler installiertes Auslassventil möglich. Die Dampfversorgung erfolgte über einen industriellen Dampfreiniger, dessen Handdüse an das Einlaufrohr des Dampfmengezmählers geschraubt war. Die Dampfmenge wurde manuell am Dampfreiniger geregelt und so eingestellt, dass ein kontinuierlicher Dampfstrom über die gesamte Versuchsdauer gewährleistet war. Die Zelle selbst war so konstruiert, dass sie einem Überdruck von 2 bar stand hält. Ihr Aufbau bestand, wie aus **Abbildung 3.9** ersichtlich wird, aus einem zylindrischen Körper mit konisch nach unten zulaufender Einlaufstrecke. Der Winkel des Konus wurde möglichst klein gewählt, um die Dampfströmung langsam zu weiten, ohne große Reibungsverluste zu verursachen. In das Innere der Zelle wurde ein Probenhalter mit Trägersieb eingebracht, der eine schnelle und einfache Entnahme der Proben nach Versuchsende garantierte. Die Überwachung der Parameter Druck und Temperatur erfolgte über zwei am Deckel integrierte Sensoren.

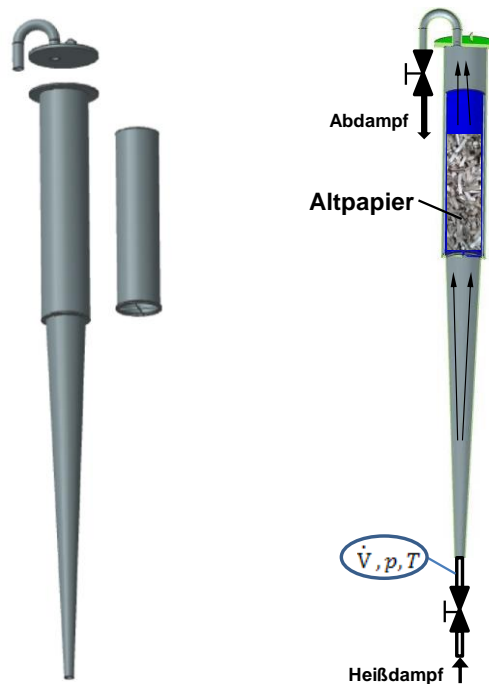


Abbildung 3.9: Versuchszelle zur Heißdampfbehandlung; Explosionszeichnung links und Funktions-skizze rechts

Wie schon bei der Heißluftbehandlung konnte auch für die Mineralölentfrachtung mit Dampf ein exponentieller Verlauf für den Mineralölauftrag festgestellt werden. Allerdings findet der Austrag deutlich langsamer statt und endet auf einem höheren Niveau, was die Ergebnisse in **Abbildung 3.10** verdeutlichen. Dies lässt sich, wie bereits bei der Heißluftbehandlung beschrieben, auf die Prozesstemperatur zurückführen, die mit 100 °C noch nicht ausreichend hoch ist, um den Diffusionskoeffizienten aller kritischen Inhaltsstoffe ausreichend stark zu erhöhen und einen schnellen und intensiven Austrag zu erzielen. Der Mineralölauftrag nach 20 min Behandlungsdauer liegt zwischen 650 und 80 % (siehe **Abbildung 8.5**) und ist damit deutlich niedriger als bei der Heißluftbehandlung. Auch ist der Energiebedarf deutlich höher, da neben einer längeren Behandlungsdauer auch die Verdampfungsenthalpie des Wassers berücksichtigt werden muss. So ergibt sich für eine zwölfminütige Behandlung bei einem Dampfstrom von 0,042 kg/min ohne Energierückgewinnung ein spezifischer Energiebedarf von 12.000 kWh/t, der viermal höher ist als bei der Heißluftbehandlung, wie **Abbildung 8.6** im Anhang zu entnehmen ist.

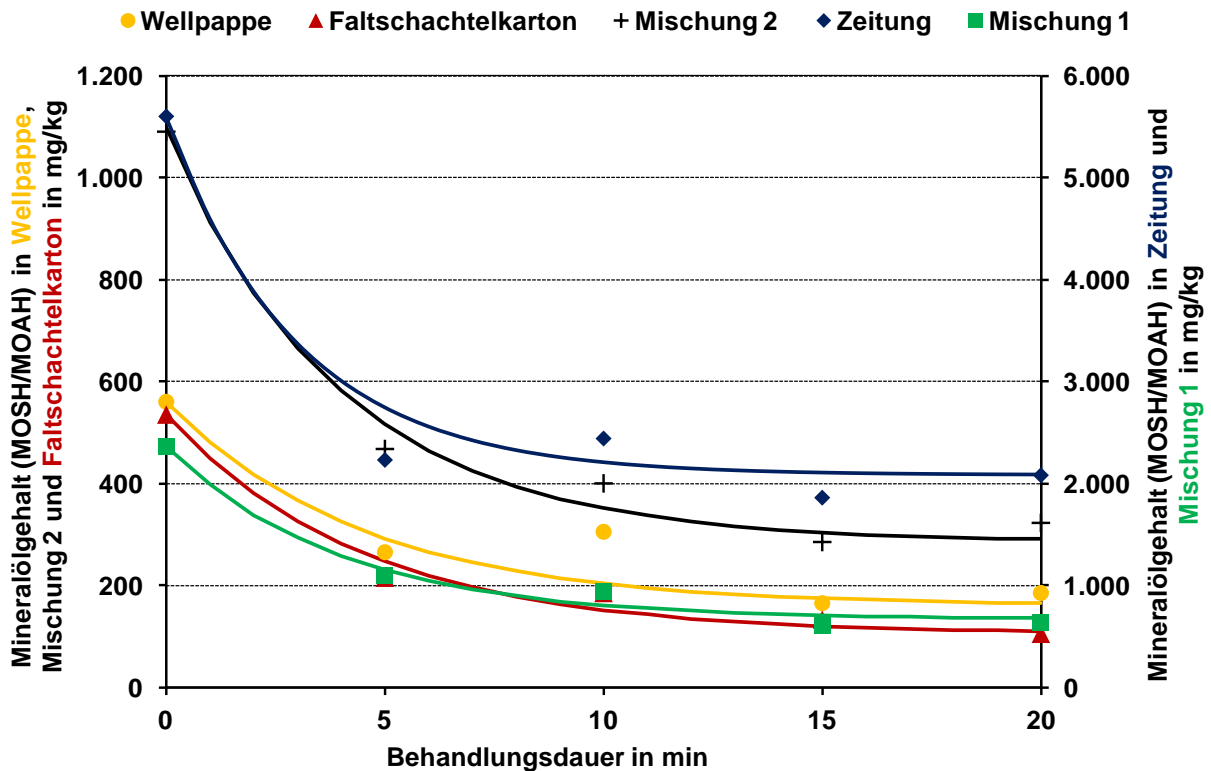


Abbildung 3.10: Mineralölentfernung bei Heißdampfbehandlung für verschiedene Rohstoffe

Bei genauer Betrachtung der einzelnen Messreihen fällt eine deutlich höhere Schwankungsbreite der Messwerte als bei der Heißluftbehandlung auf. Diese wurde anfangs auf die Kondensation des Dampfs im Rohstoff zurückgeführt, was allerdings widerlegt werden konnte, wie die Ergebnisse in **Abbildung 3.11** zeigen. Demnach hat die Feuchtigkeit der Proben nach zwanzigminütiger Behandlung von Karton keinen Einfluss. Auch konnte durch die erhöhte Probenfeuchte kein Rückgang der benötigten Energiemenge zur Zerfaserung der Altpapierprobe festgestellt werden, wie **Abbildung 8.7** zeigt.

Die Schwankungen der Messungen sind also vielmehr auf die Probenahme und Probetrocknung zurückzuführen. Hier spielen insbesondere die Konzentrationsgradienten innerhalb der Probe eine Rolle. Nähere Untersuchungen dazu zeigen, dass ein solcher Gradient besonders bei kürzeren Behandlungszeiten festzustellen ist, sich die Konzentration in verschiedenen Schichten bei längerer Behandlungsdauer aber angleicht (siehe **Abbildung 3.12**). Demnach ist besonders bei kurzen Behandlungszeiten mit höheren Schwankungen zu rechnen. Allerdings wurde die Versuchszelle bei den vorangehenden Versuchen nur minimal mit 50 g otro Faserstoff gefüllt, um gerade solche Einflüsse weitestgehend zu reduzieren.

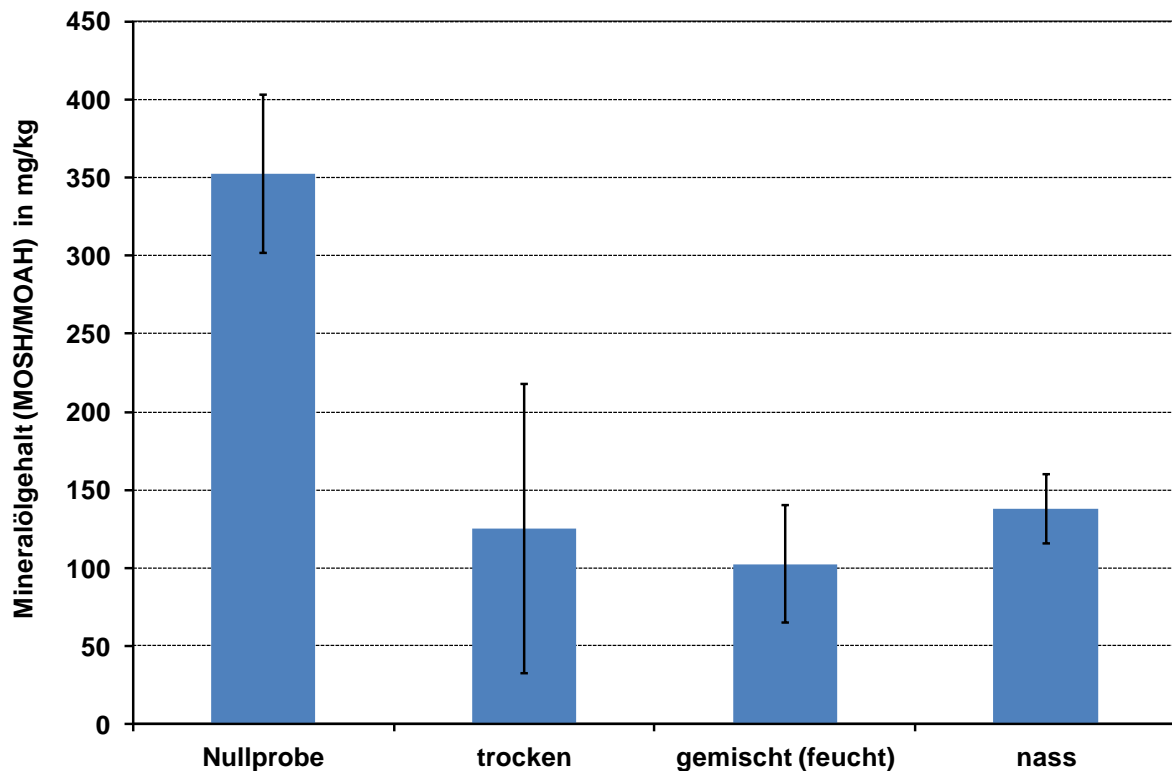


Abbildung 3.11: Einfluss der durch Kondensation hervorgerufenen Probenfeuchte auf die Entfrachtungseigenschaften während der Dampfbehandlung

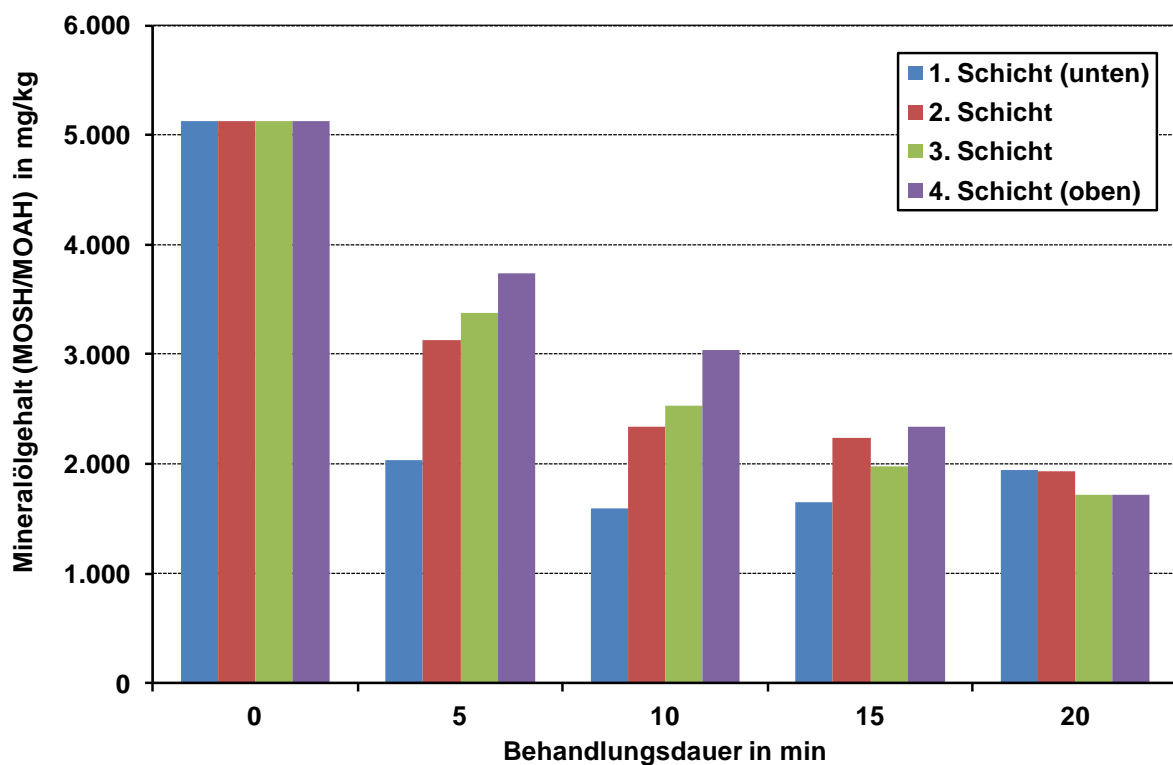


Abbildung 3.12: Mineralölauftrag in Abhängigkeit der Füllhöhe bei Dampfbehandlung von Zeitung (Probenmenge: 200 g)

Neben der Füllmenge hat, wie zuvor bei der Heißluftentfrachtung, auch die Probengröße einen Einfluss auf die Entfrachtung. Mit größer werdenden Partikeln nimmt der Mineralölauftrag

kontinuierlich ab, wie im **Abbildung 3.13** für Zeitung beispielhaft dargestellt ist. Dieses Phänomen lässt sich erneut auf die schlechtere Anströmung bei größeren Proben zurückführen.

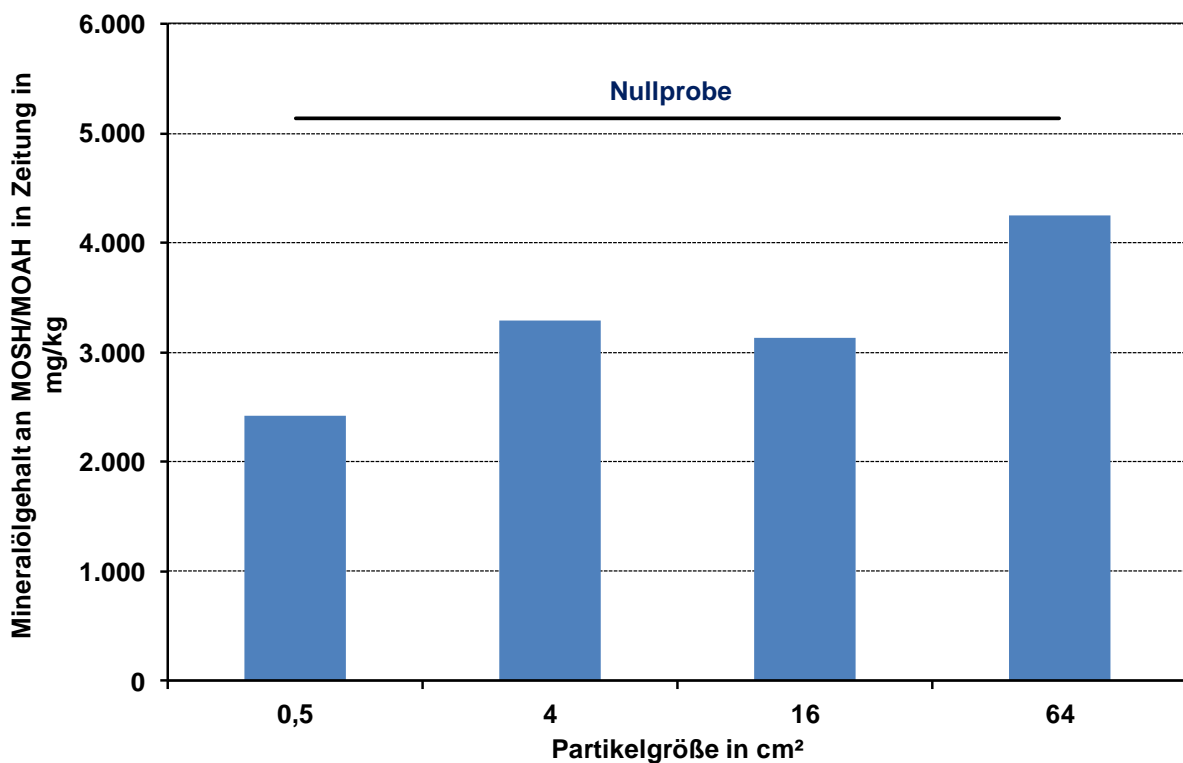


Abbildung 3.13: Einfluss der Partikelgröße auf das Entfrachtungsergebnis am Beispiel von Zeitung (Entfrachtungsbedingungen: Normaldruck und 8 min Behandlungsdauer)

Wie eingangs beschrieben, hängt die Höhe des Mineralölaustrags direkt mit der Behandlungstemperatur zusammen. Da sich diese aber bei Satttdampf nicht unabhängig vom Druck einstellen lässt und der Versuchsaufbau nicht mit einem Überhitzer ausgestattet war, wurde der Druck in zwei Stufen auf 0,5 und 1 bar Überdruck erhöht und der Mineralölaustrag nach achtminütiger Behandlung gemessen. Die Ergebnisse in **Abbildung 3.14** zeigen, dass durch diese Maßnahme keine erhöhte Entfrachtung erzielt werden kann. Ursache hierfür ist der höhere Druck selbst, der den Dampfdruck bei der entsprechenden Temperatur und damit die Beweglichkeit (Diffusionsgeschwindigkeit) der Mineralölkomponenten im Papier reduziert [78]. Die Menge der ausdampfenden Mineralölverbindungen bleibt somit annähernd gleich. Es ist jedoch anzunehmen, dass mit überhitztem Dampf ein ähnlicher Mineralölaustrag wie bei Heißluftbehandlung zu erwarten wäre. Dies könnte insbesondere für Papierfabriken interessant sein, die Niederdruckdampf aus der Papiertrocknung nach Überhitzung zur Mineralölentfrachtung von Altpapier nutzen können.

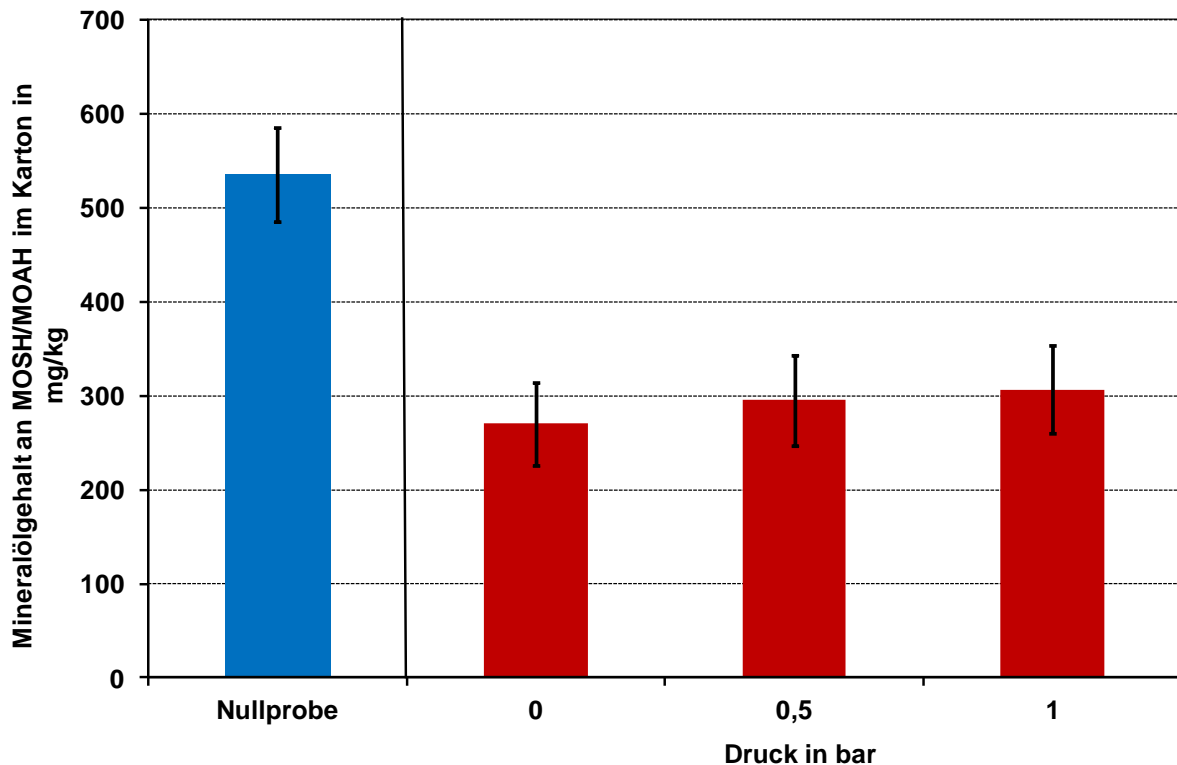


Abbildung 3.14: Einfluss des Dampfdrucks in der Versuchszelle auf das Entfrachtungsergebnis nach achtminütiger Behandlung

3.3 Entfrachtung eingedickter Faserstoffe

Der für die Dampfbehandlung im Rahmen des Projekts finanzierte Linden Knetter wurde entsprechend den Anforderungen für den Versuch umgebaut. Hierzu wurde ein dreiteiliger Kunststoffeinsatz aus temperaturbeständigem Polyethylen 500 gefertigt. Ziel war es, die Knetkammer auf ein Minimum zu verkleinern, um eine gleichmäßige und intensive Durchströmung der Faserstoffsuspension mit Dampf im Wirkungsbereich der Schaufeln zu erzielen. In die äußeren der beiden Teile des Einsatzes wurde je ein Langloch gebohrt, das zum Ein- und Ausströmen des Dampfes diente. Auf der Ausströmseite wurde zudem ein in **Abbildung 3.15** dargestellter Siebeinsatz eingebracht und mit einem Messingrohr fixiert, um ein Austreten der Faserstoffsuspension zu verhindern. Der Anschluss an den Dampferzeuger erfolgte über einen Silikonschlauch, der durch eine Öffnung im Deckel des Kneters durchgeführt und auf den an der Einströmseite des Einsatzes angeschraubten Stutzen aufgeschoben wurde. Die Funktionsweise ist schematisch in **Abbildung 3.15** eingezeichnet. Die Beheizung des Kneters erfolgte über einen externen Durchlauferhitzer, mit dem Temperaturen im Mantel des Kneters von bis zu 150 °C möglich waren.

Bei den Versuchen, die im wesentlichen im Rahmen einer Bachelor-Thesis [80] stattfanden, wurde zunächst die gewünschte Feststoffkonzentration (Stoffdichte) der aus Zeitungen erzeugten Stoffsuspension eingestellt, die Suspension dann in den Knetraum eingefüllt, der Kunststoffeinsatz eingebaut und angeschlossen und der Faserstoff unter langsamen Kneten (12 min^{-1}) auf Betriebstemperatur vorgeheizt. Anschließend wurden die Dampfzufuhr und gleichzeitig die Versuchszeit gestartet.



Abbildung 3.15: Aufbau und Funktionsweise der Dampfbehandlung eingedickter Faserstoffe im Knetzer

In Anlehnung an die Dampfbehandlung trockener Altpapierproben wurden eine maximale Versuchsdauer von 20 min und eine Ölbadtemperatur von 100 °C für die ersten Versuche festgelegt. In Tastversuchen fand dann die Optimierung der Parameter Stoffdichte und Dampfstrom statt. Hierbei war festzustellen, dass es zu Beginn eines jeden Versuchs zur Kondensatbildung in der Zufuhrleitung kam, die zu einer Absenkung der Stoffdichte im Faserstoff führte. Dieser Effekt wurde zusätzlich durch eine Kondensation aufgrund des erhöhten Strömungswiderstands im Faserstoff verstärkt, wodurch die Stoffdichte um 20 % gesenkt und somit das Füllvolumen mehr als verdoppelt wurde (siehe **Abbildung 3.16**). Folge war, dass über den Dampfauslass Wasser aus dem Knetraum austrat. Der Entwässerungseffekt hatte aber meist zur Folge, dass sich das Sieb zusetzte, der Druck im Knetbereich anstieg, nach wenigen Minuten der Dampfanschluss abplatzte und der Versuch abgebrochen werden musste. Um dies zu vermeiden, wurde der Dampfstrom auf 0,03 kg/min reduziert und die Stoffdichte auf 35 % erhöht. Letzterer Wert stellt die maximale, durch mechanische Entwässerung erreichbare Faserstoffdichte dar. Zudem wurden Versuche bei erhöhten Ölbadtemperaturen von 135 und 150 °C durchgeführt. Wie die Ergebnisse in **Abbildung 3.16** zeigen, sinkt innerhalb der ersten 5 min bei allen Versuchen die Stoffdichte aufgrund des Kondensats, das sich in der Dampfzuleitung bildet. Die Reduzierung der Stoffdichte ist aber umso geringer, umso höher die Ölbadtemperatur ist, da sich Dampftemperatur und Umgebungstemperatur angleichen.

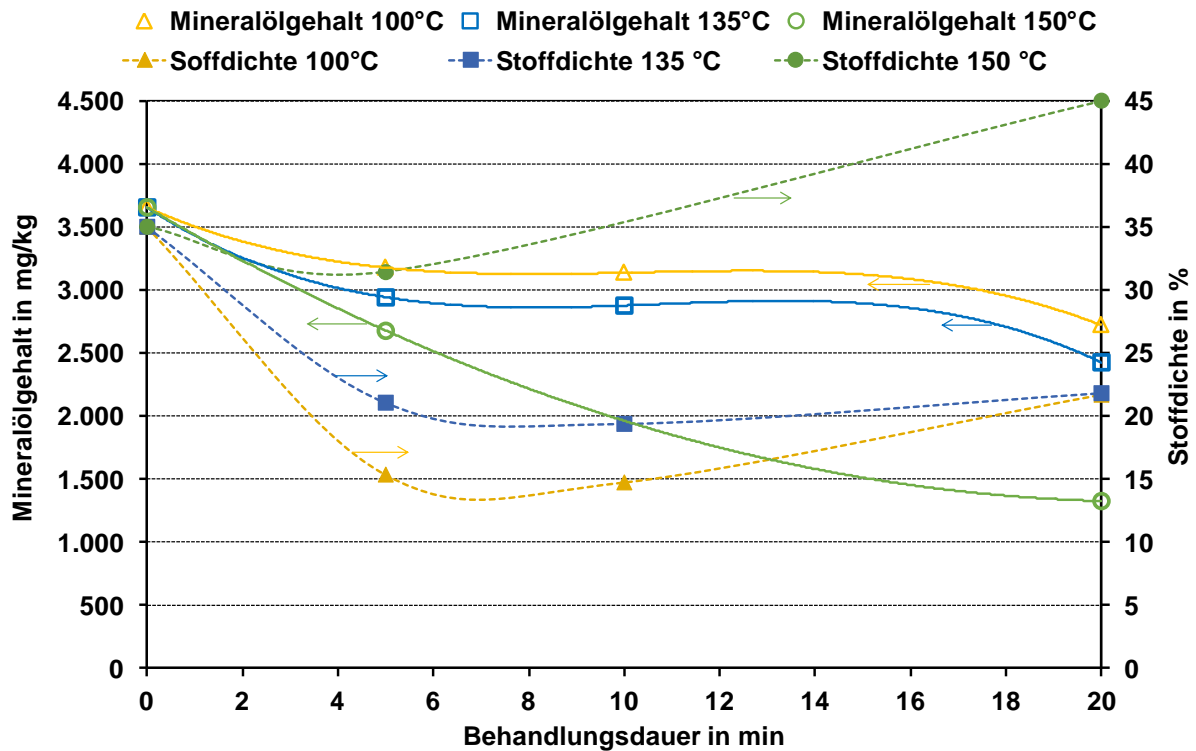


Abbildung 3.16: Mineralölaustrag und Stoffdichteänderungen für zunehmende Behandlungsdauern bei Ölbadtemperaturen von 100, 135 und 150 °C

Auffällig ist zudem, dass sich stets eine Differenztemperatur zwischen Ölbad und Faserstoffsuspension ausbildet (siehe **Abbildung 3.17**). Bei einer Öltemperatur von 100 °C erreicht man lediglich eine Faserstofftemperatur von 80 °C, was die starke Kondensation zu Beginn des Versuchs erklärt. Im Verlauf des Versuchs steigt dann die Temperatur und nähert sich der Dampftemperatur an. Ab 10 min Behandlungszeit wird immer mehr Wasser ausgetragen.

Bei 135 °C ist ein anderer Temperaturverlauf zu beobachten. Hier hat der Dampf einen abkühlenden Effekt. Zu Beginn des Versuchs wird eine Temperatur von 110 °C im Faserstoff gemessen, was sich dadurch erklären lässt, dass sich ein Dampffilm um die Suspension herum bildet, der etwas heißer als die Suspension selbst ist. Allerdings kommt es auch bei dieser Temperatur zu einer kondensationsbedingten Reduzierung der Stoffdichte, die wie bei 100 °C zu Ende des Versuchs wieder ansteigt. Bei einer Ölbadtemperatur von 150 °C erzielt man über die gesamte Versuchsdauer eine Temperatur im Randbereich der Suspension von ca. 115 °C. Zwar kann man auch hier noch eine minimale Absenkung der Stoffdichte nach 5 min Versuchszeit feststellen, allerdings findet danach ein sehr starker Anstieg aufgrund von Verdampfung am Knetgehäuse statt, wodurch der beste Mineralölaustrag mit knapp 60 % zu verzeichnen ist.

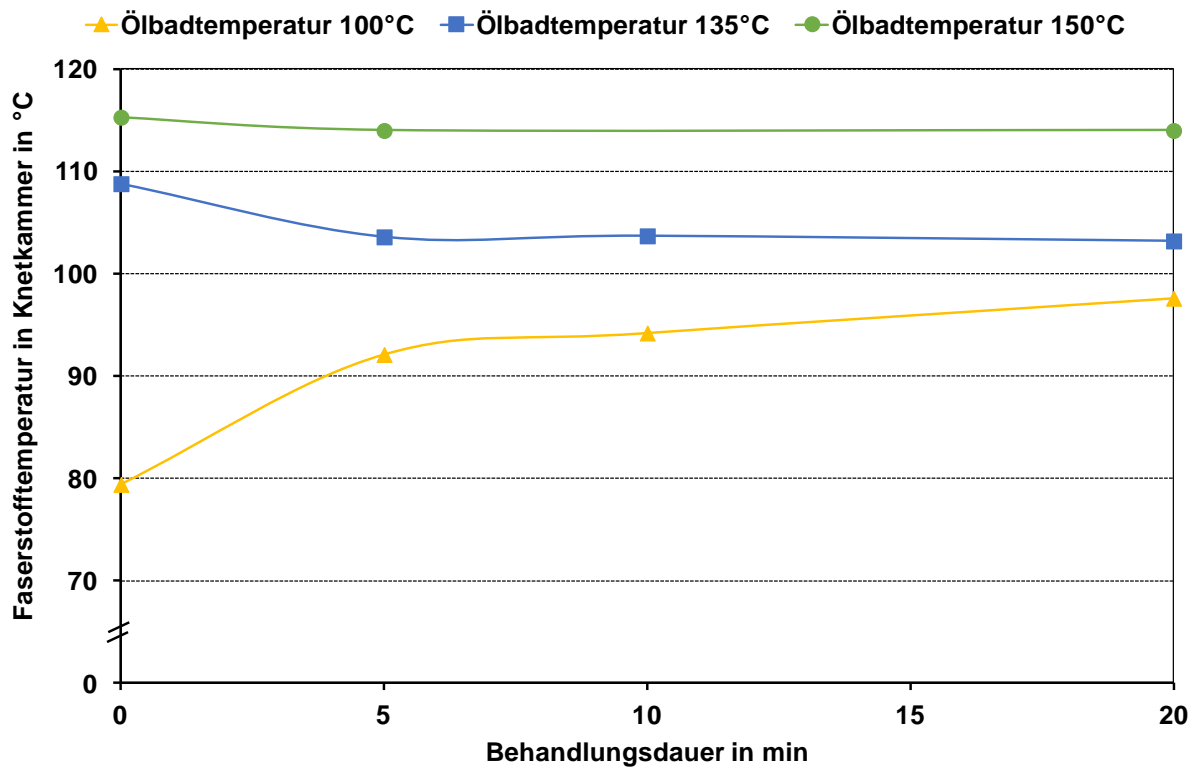


Abbildung 3.17: Verlauf der Faserstofftemperatur im Knetter bei zunehmender Behandlungsdauer und verschiedenen Ölbadtemperaturen

Damit steht fest, dass die Höhe der Mineralölentfrachtung direkt mit der Feststoffkonzentration der Faserstoffsuspension zusammenhängt, wie auch **Abbildung 3.18** zeigt. Denselben Zusammenhang fanden auch Biedermann-Brem et al. für das garen von Reis und Nudeln bei unterschiedlichen Mengen an Garflüssigkeit [81].

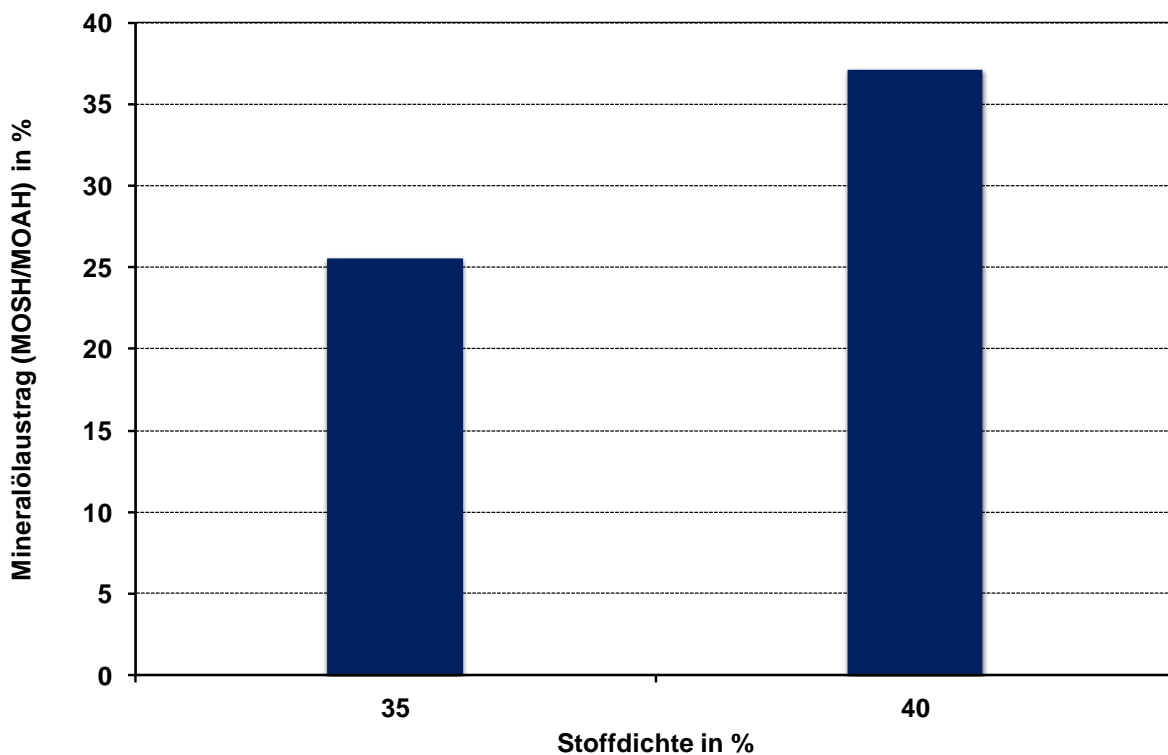


Abbildung 3.18: Einfluss der Stoffdichte auf den Mineralölaustrag nach 20 min bei 100 °C Ölbadtemperatur

Da aufgrund der hohen Prozesstemperatur und der benötigten Trocknungsenergie bei der Dampfbehandlung im Knetter der spezifischer Energiebedarf weitaus höher liegt als bei der Dampfbehandlung von trockenem Altpapier, die Entfrachtung mit 60 % allerdings deutlich schlechter ausfällt und somit eine industrielle Umsetzung unwahrscheinlich ist, wurde auf eine weitere Optimierung des Prozesses und den Einsatz anderer Rohstoffe verzichtet. Auch wurden Parameter wie die Intensität der Dispergierung und das Füllvolumen nicht näher betrachtet, da von ihnen ein nur geringfügiger bis gar kein Einfluss zu erwarten ist.

Allerdings wurden weiterführende Versuche unter Vakuum (0,6 bar Unterdruck) durchgeführt, die jedoch ebenfalls keine nennenswerten Ergebnisse lieferten. Ziel hierbei war es, den Systemdruck zu senken und dadurch das Ausdampfen von Mineralölen bei erhöhter Temperatur zu fördern. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch hier das umgebende Wasser ein Austreten der Mineralöle verhindert. Somit ergab sich ein maximaler Mineralölaustrag von 25 % bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur von 90 °C und einer langen Behandlungsdauer von 30 min. Bei kürzeren Zeiten und einer niedrigeren Temperatur resultierte ein entsprechend niedriger Mineralölaustrag. Zwar ist zu erwarten, dass bei längerer Behandlung und höherer Temperatur der Mineralölgehalt weiter sinkt, dies wäre jedoch äußerst unwirtschaftlich und würde zudem den Faserstoff nachhaltig schädigen, da der Trockengehalt im Faserstoff durch die Temperierung sehr stark ansteigt (Siehe **Tabelle 8.13**). Somit kann geschlossen werden, dass ein Transportmedium wie Dampf oder Luft benötigt wird, um ausdampfende Mineralöle effektiv aus dem Faserstoff zu entfernen. Weitere Details zu den Versuchen unter Vakuum können der Bachelor-Thesis von Sharfi entnommen werden [80].

3.4 Entfrachtung bei der Flotation

Neben der Entwicklung neuer Anwendungen galt es auch, die Flotation hinsichtlich einer besseren Mineralölabtrennung zu optimieren. Hierfür wurden im Rahmen der Master-Thesis von Rosenbach [82] zunächst Funktionschemikalien recherchiert, die für den Lebensmitteleinsatz unbedenklich sind und eine emulgierende Wirkung bei Mineralölen versprechen. Die Wahl fiel zum einen auf den Emulgator Metolat[®] TH 75 der Firma MÜNZING Chemie GmbH, der speziell für das Emulgieren von Mineralölen in wässrigen Medien empfohlen wurde und aus sulfatiertem Seetieröl und Natrium-Ammonium-Salz zusammengesetzt ist [83]. Da er nicht schäumt, wurde er in Kombination mit Ölsäure eingesetzt. Zum anderen wurde ein Ölsäureester basiertes Produkt mit der Bezeichnung Mathtrein P der Firma Erista Systemtechnik GmbH gewählt [84]. Sein Anwendungsgebiet liegt im Bereich der Abwasser- aufbereitung, wo es im speziellen für das Abtrennen von Ölen zum Einsatz kommt. Neben den Flotationschemikalien sollten auch die Einflüsse der Flotationsparameter, Luftmenge, Flotationsdauer, Natronlaugendosierung (die Natronlauge unterstützt die Faserquellung und bewirkt ein Abplatzen von Druckfarben), Stoffdichte und Temperatur auf den Mineralölaustrag bewertet werden. Hierzu wurde ein Versuchsscreening durchgeführt und mit der Software JMP zur statistischen Datenanalyse ausgewertet. Die Screening-Versuche fanden an gealterten Zeitungen statt, da diese einen höheren Mineralölgehalt als Verpackungen aufweisen, was die Genauigkeit der Mineralölanalytik verbessert. Die Versuche wurden in Anlehnung an INGEDE Methode 11 durchgeführt. [85] Diese dient der Bewertung der Druckfarbenentfernung beim Flotations-Deinking. Abweichend von der Methode wurden, wie in **Abbildung 3.19** dargestellt, die Funktionschemikalien Metolat, Mathtrein und Ölsäure bei

einer sehr hohen Stoffdichte von 24 % zehn Minuten lang in den Faserstoff eingeknetet. Anschließend fand ein Einmischen der übrigen Flotationschemikalien bei 10 % Stoffdichte statt. Im Fall von Metolat wurde die Ölsäure vor der zweiten Homogenisierungsstufe bei 10 % Stoffdichte mit den anderen Chemikalien eindosiert. Die Auswahl der Dosiermenge erfolgte anhand von Herstellerinformationen und wurde für Metolat auf 0,5 % und für Matthrein auf 1,6 % Substanz bezogen auf trockenen Faserstoff festgelegt. Bei Verwendung von Matthrein wurde auf Empfehlung des Herstellers zudem bei der Hochkonsistenzzerfaserung zunächst nur mit deionisiertem Wasser gearbeitet und das auf 18 °dH eingestellte Wasser (wird zur Bildung von Seifenflocken benötigt) erst mit den anderen Chemikalien sowie später zur Verdünnung der Suspension vor der Reaktionszeit und in der Flotationszelle selbst zugegeben.

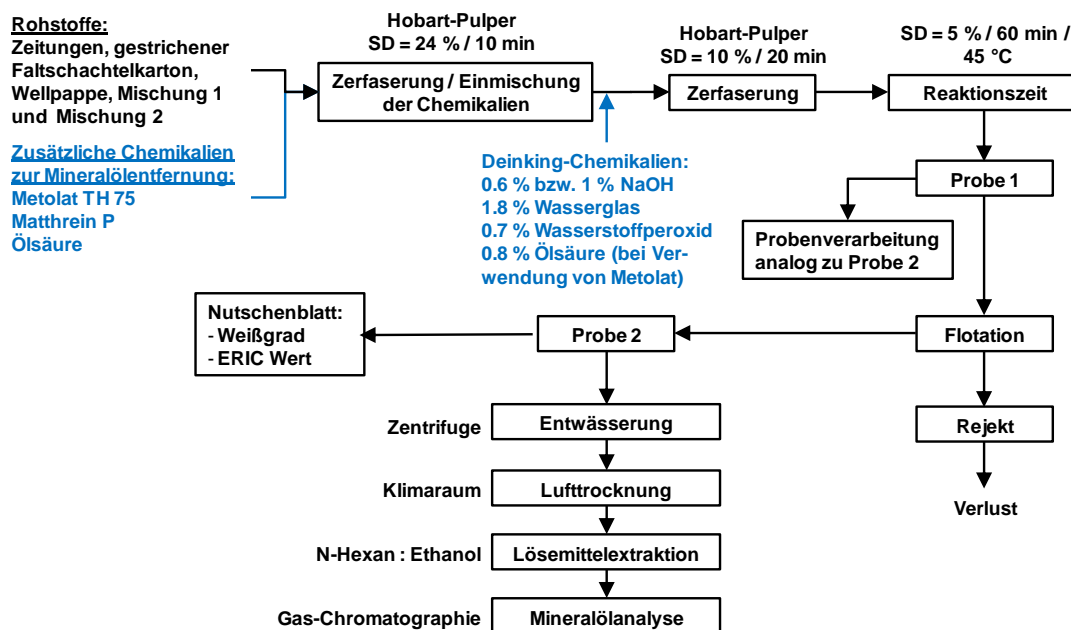


Abbildung 3.19: Vorgehen bei den Versuchen zur optimierten Mineralölfotation

Ebenfalls in das Versuchsscreening eingeschlossene Parameter waren die Natronlaugendosierung, die Flotationstemperatur, die Flotationsdauer, Stoffdichte des Faserstoffs und das Luftvolumen, die sich bei Versuchen im Labormaßstab variieren lassen und bei der Druckfarbenentfernung nachweislich einen Einfluss haben [86-91]:

- Eine erhöhter pH-Wert als Folge einer erhöhten Natronlaugendosierung fördert die Quellung der Faser und damit das Abplatzen und die Abscheidung von Druckfarben, weshalb hier auch ein bevorzugter Mineralölaustrag vermutet wurde.
- Durch einen erhöhten Lufteintrag sowie eine größere Flotationsdauer erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass Mineralölmoleküle oder mineralölbelastete Partikel auf Luftblasen auftreffen und abgeschieden werden.
- Die Stoffdichte beeinflusst die Luftblasengröße und somit die Selektivität, da kleinere Luftblasen generell auch kleinere Partikel anlagern und abscheiden können. Allerdings ist zu erwähnen, dass ab einer bestimmten Blasengröße die Selektivität wieder abnimmt und sich eine Totalflotation einstellt. Diese wird gezielt zur Prozesswasserreinigung eingesetzt. Entsprechende Prozesse sind die Druckentspannungs- und Mikroblasenflotation. Auch sinkt die Wirtschaftlichkeit mit abnehmender Stoffdichte drastisch.

- Die Temperatur hat zwei Effekte. Einerseits wird durch die Viskositätserniedrigung infolge einer Temperaturerhöhung die Aufstiegsgeschwindigkeit der Luftblasen größer und somit die Wahrscheinlichkeit geringer, dass Partikel anhaften. Andererseits erhöht sich die Turbulenz in der Suspension, woraus eine erhöhte Auftreffwahrscheinlichkeit resultiert. Eine Vorhersage über den Mineralölauftrag ist somit nicht möglich.

Die beschriebenen Parameter wurden im Versuchsscreening zweistufig variiert und als stetige Parameter, die Chemikalien als kategoriale Parameter definiert. Als sinnvolle Variationsstufen wurden eine 0,6 und 1 % ige Dosierung an Natronlauge, eine Stoffdichte von 0,8 und 1,2 %, eine Temperatur von 45 und 55 °C, ein Luftvolumen zwischen 70 und 100 % sowie eine Flotationsdauer von 15 und 20 min entsprechend den Literaturangaben und erwarteten Effekten definiert.

Für die Flotation kam eine IfP-Flotationszelle zum Einsatz. Neben dem Mineralölgehalt des unflotierten und flotierten Stoffs wurden beim Screening auch die optischen Eigenschaften der Faserstoffe bestimmt.

Bei Versuchen mit anderen Rohstoffen als Zeitung, wurde auf den Einsatz der für die Bleiche benötigten Chemikalien Wasserglas und Wasserstoffperoxid verzichtet. Hintergrund hierfür war, dass bei Verpackungspapieren das durch Natronlauge verursachte Vergilben des Faserstoffs keine Rolle spielt. Auch wurde bei diesen Versuchen auf die optische Auswertung der Faserstoffe verzichtet.

Wie die nachfolgenden Ergebnisse des Versuchsscreenings in **Abbildung 3.20** zeigen, haben die Parameter Temperatur, Luftvolumen, Natronlaugendosierung keinen Einfluss auf die Mineralölfentfernung und den Suspensionsverlust, wohingegen der größte Einfluss von den eingesetzten Chemikalien ausgeht. Flotationsdauer und der Stoffdichte haben erwartungsgemäß einen geringen Einfluss, wobei sich eine höhere Stoffdichte im Wesentlichen auf einen höheren Verlust auswirkt, eine längere Flotationsdauer eher Auswirkungen auf den Mineralölauftrag hat. Als optimale Parameter ergeben sich demnach die Einstellung nach INGEDE Methode 11, nach denen weitere Versuch mit anderen Rohstoffen durchgeführt wurden. Allerdings wurde der vorangeschaltete Prozessschritt der Hochkonsistenzfaserung zum Einkneten der Funktionschemikalien beibehalten.

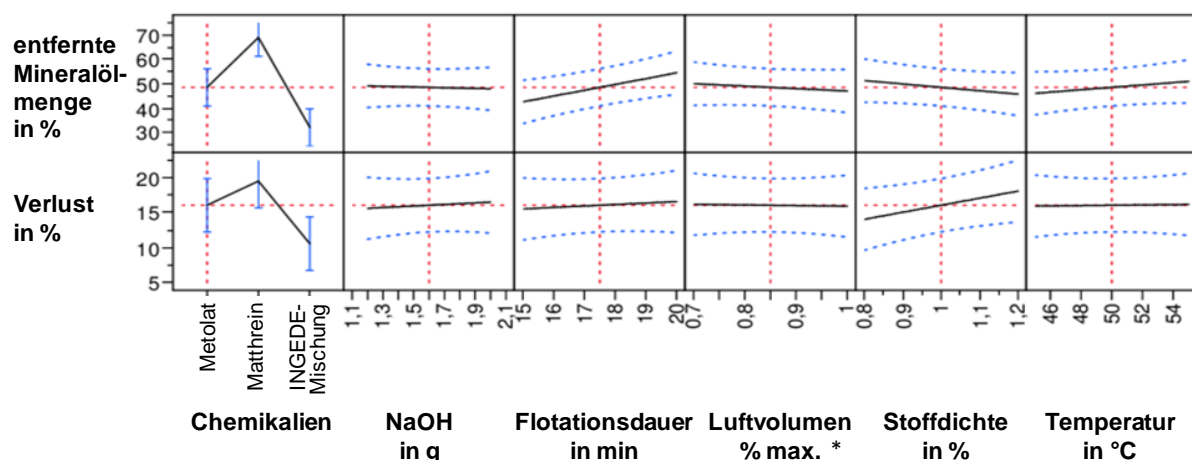


Abbildung 3.20: Einflüsse der Prozessparameter Prozesschemikalie, Natronlaugendosierung (NaOH), Flotationszeit, Luftvolumen, Feststoffkonzentration und Temperatur auf die Mineral-

ölenfrachtung nach Auswertung des statistischen Versuchsplans (* 100 % entspricht 2,5 l/min)

Da sich ein besserer Mineralölauftrag für die Chemikalien Metolat und Matthrein zeigte, wurden weitere Versuche zur Chemikalienoptimierung durchgeführt. Hierbei wurde zunächst der Einfluss der Natronlauge und Ölsäurezugabe unter Einsatz von Metolat untersucht. Wie **Abbildung 3.21** zeigt hat die Zugabe dieser beiden Chemikalien einen wesentlichen Effekt auf den Mineralölauftrag und die Druckfarbenentfernung (gemessen als Ink Elimination, die gemäß INGEDE Methode 2 [92] über die Effective Residual Ink Concentration (ERIC) berechnet wurde). Auch wurde überprüft, ob eine erhöhte Zugabe von Metolat sich positiv auf die Mineralölenfrachtung auswirkt. Hier konnte aber keine Verbesserung gemessen werden.

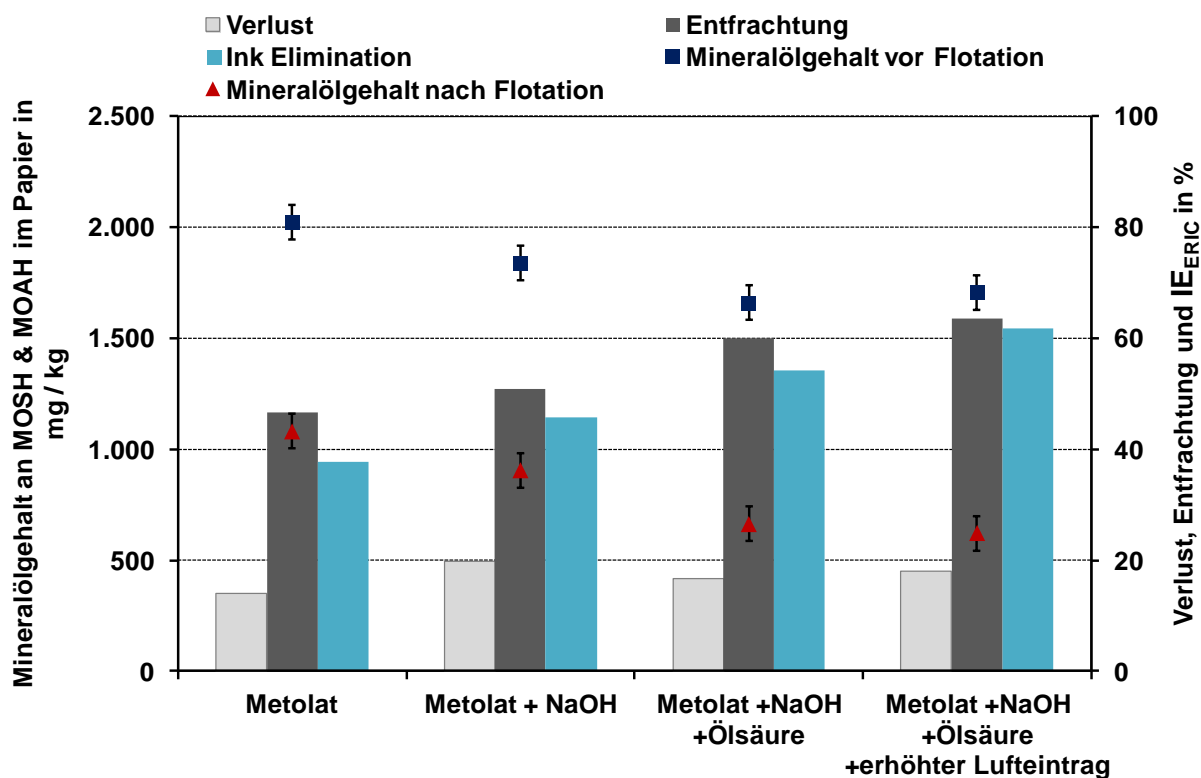


Abbildung 3.21: Einfluss der Chemikalienzusammensetzung auf das Flotationsergebnis bei Verwendung von Metolat

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde bei der Zerkleinerung (Pulping) mit Matthrein zunächst nur mit deionisiertem Wasser gearbeitet, um eine optimale Emulgierung von Mineralölen zu erzielen. Anschließend wurde dann wie bei den anderen Chemikalien Natronlauge zugesetzt, um die Chemikalie grenzflächenaktiv zu machen und zu ermöglichen, dass in Kombination mit Kalziumionen stabile Seifenmizellen gebildet werden, die in Kombination mit Luft als Schaum zur Oberfläche steigen. Da der Einsatz von deionisiertem Wasser in der Papierindustrie aber aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht umsetzbar wäre, fanden Versuche statt, bei denen die Auswirkung der Zugabezeit von Kalziumionen und Natronlauge bestimmt wurde. Wie **Abbildung 3.22** zu entnehmen ist, erzielt man bei Zugabe aller Chemikalien vor der ersten Zerkleinerungsstufe den besten Mineralölauftrag und die größte Druckfarbenentfernung (gemessen als Ink Elimination (ERIC)), wohingegen die Verluste mit ca. 13 % deutlich geringer ausfallen.

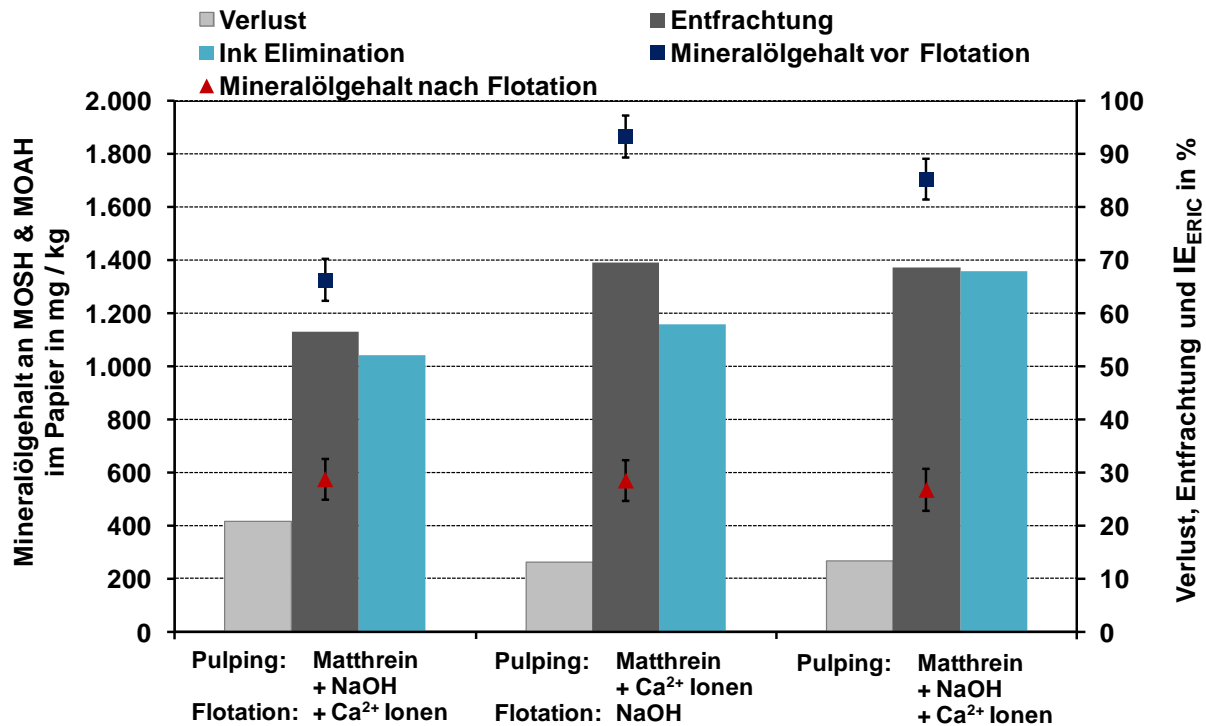


Abbildung 3.22: Einfluss des Zugabezeitpunkts von Natronlauge (NaOH) und Kalziumionen (Ca²⁺-Ionen) auf Mineralölentfrachtung und Verluste bei der Flotation mit Matthein

Aber nicht nur die Chemikalien, sondern auch die Rohstoffzusammensetzung selbst hat einen Einfluss auf die Höhe der Mineralölentfernung, wie aus **Abbildung 3.23** ersichtlich wird. Hier scheint sich der höhere Anteil anorganischer Partikel des gestrichenen Kartons von 26,6 % im Vergleich zu Zeitungen mit 19,6 % und Wellpappe mit 15,6 % positiv auf den Mineralölauftrag auszuwirken. Sämtliche Messungen des anorganischen Anteils wurden mithilfe eines Thermogravimetric Analysers 701 der Firma Leco durchgeführt und erfolgte in Anlehnung an ISO 1762 [93] und DIN 54379 [94].

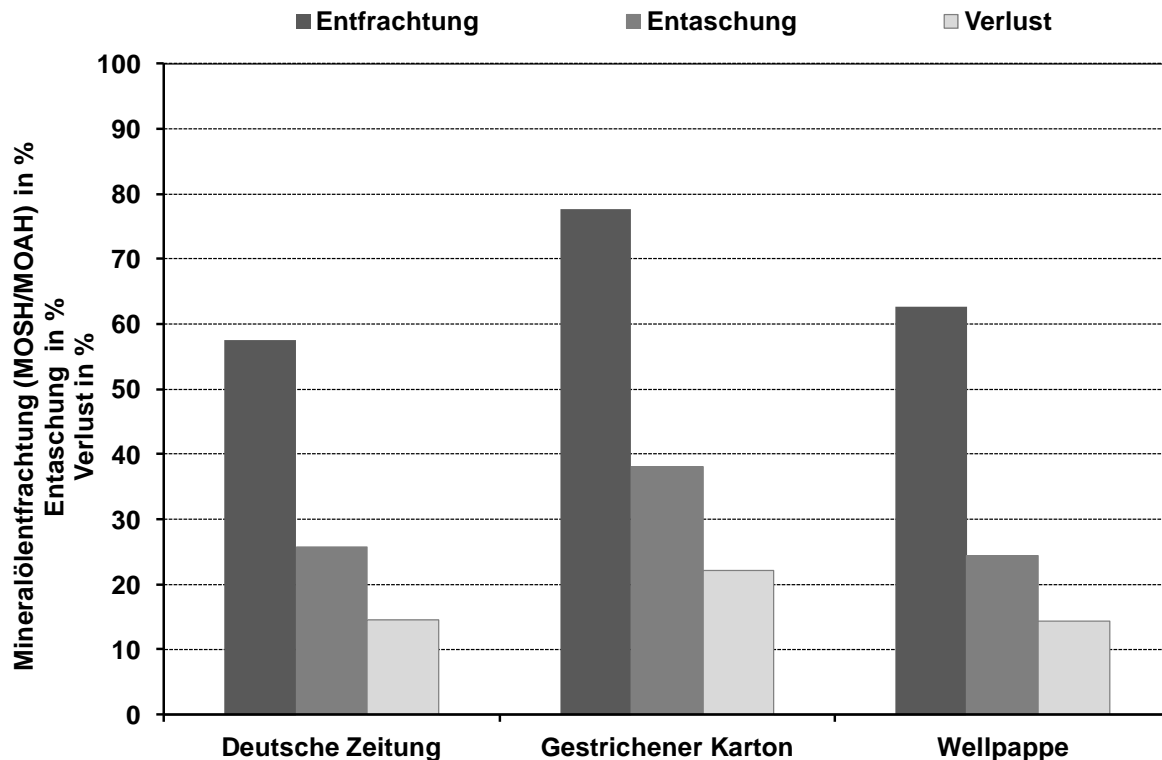


Abbildung 3.23: Einfluss des Rohstoffs auf das Flotationsergebnis (Flotationschemikalie: Matthrein)

Trägt man den über die Massenbilanz berechneten absoluten Mineralölauftrag über dem absoluten Massenauswurf an anorganischen Partikeln auf, so ergibt sich für die Flotation eine lineare Korrelation, die für alle Chemikalien gilt und leicht oberhalb der Winkelhalbierenden liegt, was den Schluss zulässt, dass der Mineralölauftrag nicht alleine vom Ascheauftrag abhängt. Hier ist vielmehr zu erwarten, dass Teile der Mineralöle an Druckfarben und Faserbestandteilen vorliegen, die ebenfalls bei der Flotation entfernt werden (siehe **Abbildung 3.24**).

Am besten ist die Korrelation für Metolat, berücksichtigt man die Streuung der Mineralölmessung. Auch scheint diese Korrelation bei allen Rohstoffen unabhängig von deren Zusammensetzung zu gelten (siehe **Abbildung 8.8**). Die für Metolat maximal mögliche Mineralölentfernung liegt bei knapp 80 %, ähnlich hoch wie bei Matthrein, wobei letztere Chemikalie eine deutlich höhere Flotationsgeschwindigkeit aufweist. Hier bildete sich ein sehr fester und dunkler Schaum, der innerhalb kürzester Zeit einen Mineralölauftrag zwischen 62 und 82 % erzielt. Eine längere Flotationszeit führt demnach nur zu einem geringfügig höheren Auftrag an Mineralöl. Ein Unterschied für verschiedene Rohstoffe ist auch hier nicht zu erkennen, wie **Abbildung 8.9** verdeutlicht.

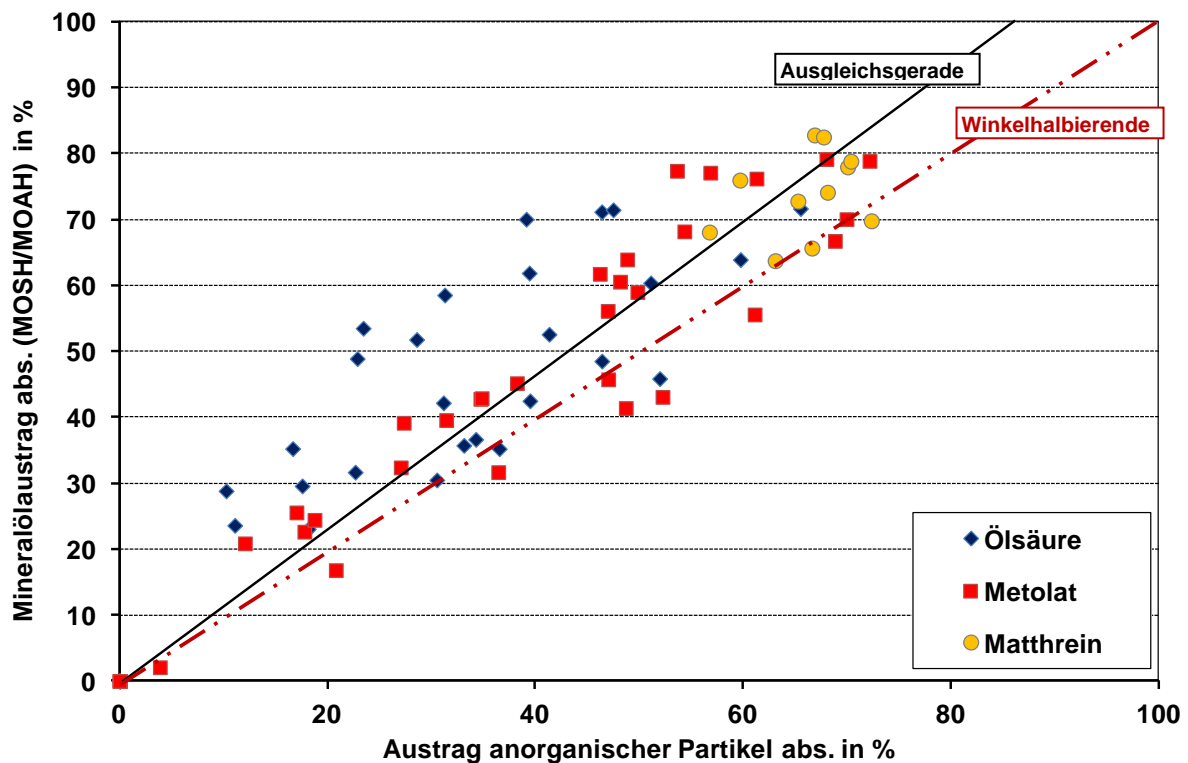


Abbildung 3.24: Zusammenhang zwischen massebezogenem Gesamtaustrag an Mineralöl und Massenaustrag an anorganischen Partikeln

Im Gegensatz zur guten Korrelation bei Metolat und Matthrein, lässt sich für Ölsäure in **Abbildung 3.25** eine deutlich Abhängigkeit der Ergebnisse von der Rohstoffzusammensetzung erkennen. Besonders groß sind hier die Abweichungen für Wellpappe, die von allen Rohstoffen den geringsten Mineralölgehalt aufweist sowie bei ungealterter Zeitung und der Mischung 1.02, die einen hohen Anteil an grafischen ungealterten Papieren enthält. Damit scheint Ölsäure hydrophobe Bestandteile wie Druckfarben deutlich selektiver abzuscheiden als die beiden anderen Chemikalien, die eine gute Aschereduzierung erzielten, was aufgrund der guten Korrelation zum Mineralölgehalt für die Mineralölfentfernung besonders wichtig zu sein scheint. Dies würde auch die erhöhte Mineralöladsorption in Karton bei der Gemischtlagerung erklären.

Der Grund für die höhere Selektivität der beiden Zusatzchemikalien für Asche lässt sich über das Blasengrößenspektrum erklären. Beide scheinen die Lufblasengröße bei der Flotation herabzusetzen, wodurch kleinere Partikel deutlich besser und selektiver abgetrennt werden können. Bei der Flotation mit Matthrein konnte dieses Phänomen direkt in Form eines feinporigeren Schaums beobachtet werden.

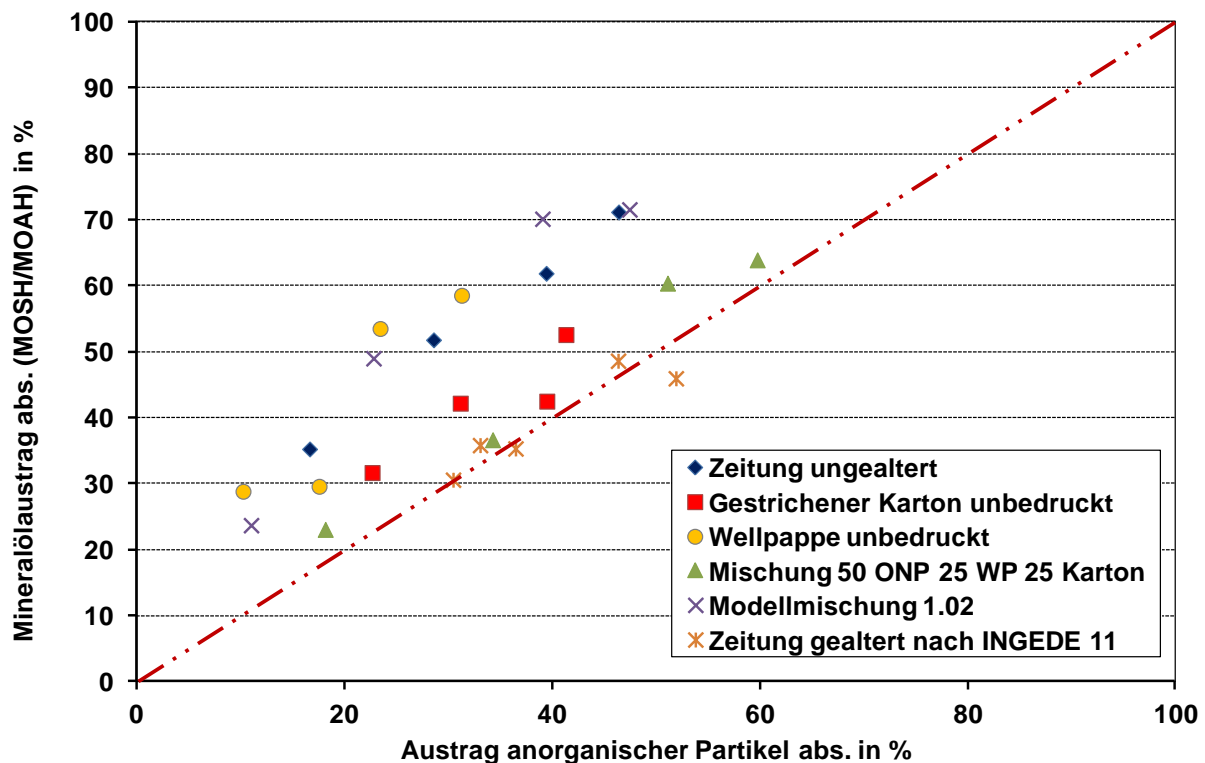


Abbildung 3.25: Korrelation zwischen absolutem Mineralölaustrag und absolutem Austrag anorganischer Partikel für verschiedene Rohstoffe und Rohstoffmischungen bei Einsatz der Chemikalie Ölsäure

3.5 Mineralölanreicherung durch Fraktionierung

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, war es Ziel dieses Arbeitspakets die Mineralöle in einer Kurzfasernfraktion anzureichern, um eine anschließende Teilstrombehandlung möglich zu machen und somit einen energetisch günstigeren Prozess etablieren zu können. Hierzu wurde im Zuge der Diplomarbeit von Väth [95] zunächst die Verteilung von Mineralölen im Altpapier bestimmt. Dies erfolgte anhand einer Haindl-McNett Klassierung gemäß ZELLCHEMING Merkblatt V/1.4/86 [96]. Die Rückstände der Siebe mit der Maschenzahl 30, 50, 100 und 200 wurden gemäß der in Kapitel 2.2 beschriebenen Methode aufbereitet und nach BfR-Methode auf Mineralöle vermessen. Der Durchlauf durch das Sieb 200 wurde errechnet. Wie aus **Abbildung 3.26** ersichtlich wird befinden sich Mineralöle überwiegend im Durchlauf, also an Partikeln mit einem Durchmesser kleiner 75 μm . Diese Fraktion setzt sich bei den meisten Altpapiersorten zu über 50 % aus anorganischen Partikeln zusammen. Bei genauer Betrachtung fällt zudem auf, dass sich über 90 % des gesamten anorganischen Anteils in dieser Fraktion wieder finden und zwar in gleichem Umfang wie die Mineralöle. Es konnte zudem gezeigt werden, dass sowohl bei Fraktionierungen der Mineralölaustrag linear mit dem Austrag anorganischer Partikel korreliert (siehe **Abbildung 8.10**). Der gleiche Zusammenhang ergibt sich auch bei der Wäsche [95]. Daher galt es im Weiteren, Partikel kleiner 75 μm weitestgehend aus der Langfasernfraktionen abzutrennen.

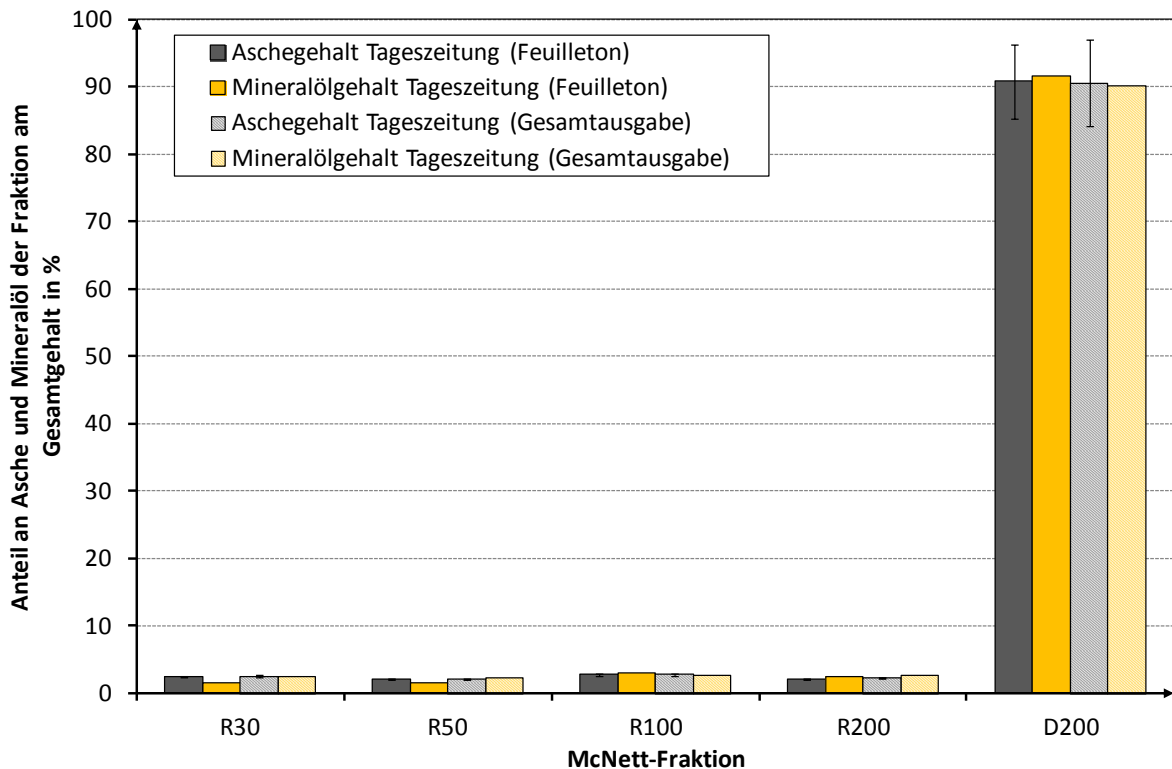


Abbildung 3.26: Anorganischer Anteil und Mineralölgehalt der McNett-Fractionen zweier aus Zeitungen erzeugter Faserstoffsuspensionen bezogen auf den Gesamtgehalt

Mit diesem Wissen wurden erste Versuche am Laborsortierer durchgeführt. Ziel war es Kennlinien und Prozessgrenzen bei der Fraktionierung mit einem 1 mm Lochsieb zu bestimmen. In **Abbildung 3.27** sind entsprechende Kennlinien dargestellt, die aus einer Vielzahl an Versuchspunkten über einen Potenzansatz bestimmt wurden. Hierbei war festzustellen, dass die Faserstoffdichte keinen Einfluss auf die Trennung selbst sondern nur auf die maximal mögliche Massentrennung hat, da sich bei zu hoher Stoffdichte im Sortierer das Sieb zusetzt. Gleiches geschah bei zu hoher Durchtrittsgeschwindigkeit ($> 0,3$ m/s). Als ideal erwies sich eine Stoffdichte um 0,5 %.

Die Auswertung der Faserzusammensetzung erfolgte zunächst über eine FiberLab Messung der Firma Metso [97]- Die damit erzeugten Bilddateien wurden anschließend mithilfe eines am PMV entwickelten Softwaretools analysiert, welches die Faser über ein so genanntes Fuzzy-Clustering und Gewichtungsfaktoren in verschiedene Klassen einteilt, die sich wiederum den Klassen Lang- und Kurzfasern sowie Feinstoffen zuordnen lassen und deren Anteile widerspiegeln [98].

Anhand der Kennlinien in **Abbildung 3.27** ist festzustellen, dass eine gute Trennung von anorganischen Partikeln (in **Abbildung** als Asche bezeichnet) und Feinstoffen (Durchgang durch das Sieb während Fasern zurückgehalten werden und überlaufen) nur bei einem sehr geringen Massenüberlaufverhältnis, also einer hohen Eindickrate, möglich ist. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass Füll und Feinstoffe keine Interaktion mit dem Sieb eingehen und sich damit wie Wasser verhalten. Die Feinstofftrennung folgt also der Volumentrennung, was Våth ebenfalls in seiner Arbeit beweisen konnte [95]. Um eine möglichst vollständige Trennung zu erzielen muss also die Eindickung möglichst hoch sein. Dies führt aber dazu, dass auch sehr viele Langfasern das Sieb passieren und es somit zu hohen Verlusten kommt.

Demnach ist eine 1 mm Lochsortierung nicht ausreichend selektiv, um Füll- und Feinstoffe möglichst vollständig in einer Fraktion anzureichern.

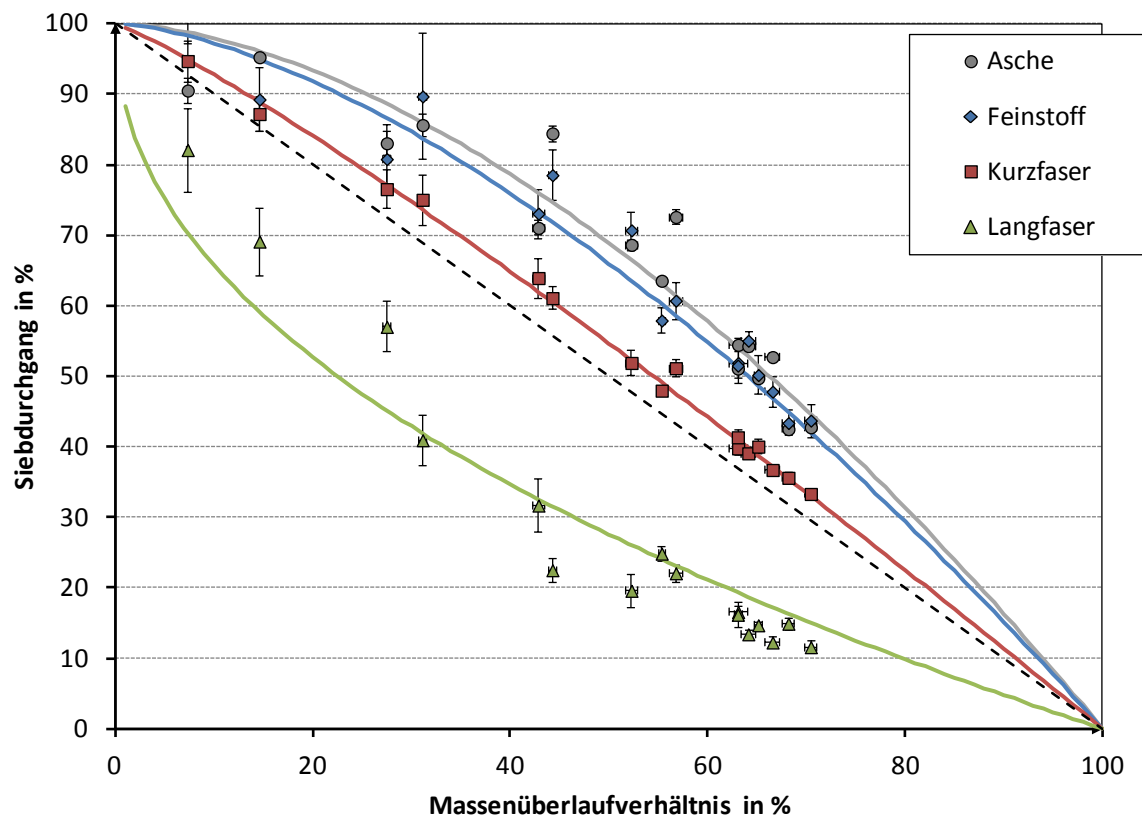


Abbildung 3.27: Kennlinien des 1 mm Lochsiebkorbs unter Einsatz eines Foil-Rotors [95]

Um zu verhindern, dass Fasern bei hohen Eindickraten das Fraktioniersieb passieren können, kam für weitere Untersuchungen ein 200 μm Lochsieb zum Einsatz. Für dieses wurden ebenfalls Kennlinien bestimmt, die in **Abbildung 3.28** dargestellt sind. Allerdings kann man hierbei nicht mehr von einer klassischen Fraktionierung sprechen. Der Prozess ähnelt eher einer Wäsche oder Eindickung ohne Aufbau einer Filterhilfsschicht.

Die Ergebnisse bestätigen, dass Langfasern effektiv durch das 200 μm Sieb zurück gehalten werden. Kurzfasern können zwar bedingt das Sieb passieren, allerdings kommt es selbst bei sehr hohen Eindickraten von 4 - 5, was einem Massenüberlaufverhältnis von etwa 50 % und eine Volumenüberlaufverhältnis von knapp 15 % entspricht, zu vertretbaren Verlusten, die in der Regel unterhalb von 20 % liegen. Auffällig ist allerdings, dass sich aus den Messungen Siebdurchgänge von bis zu 140 % für Feinstoffe ergeben. Der Grund hierfür ist, dass es aufgrund der sehr starken Veränderung der Zusammensetzung bei der Feinsortierung zu Detektions- und Klassifizierungsfehlern im FiberLab kommt. Die Kennlinie für Feinstoffe wurde daher anhand der Kennlinien für Kurz-, Langfasern und anorganischen Feinstoffe (im Diagramm als Asche bezeichnet) errechnet, da die Summe der Massenströme immer eins ergeben muss.

Weitere Kenngrößen für das 200 μm Sieb waren eine maximale Durchtrittsgeschwindigkeit durch das Sieb von 0,5 m/s, ein minimaler Volumen-Überlauf von 15 % und eine maximale Stoffdichte im Zulauf von 0,8 %, um eine Verstopfen des Siebs zu verhindern. Aufgrund der

hohen Eindickung war bei sehr geringen Volumenüberlaufzahlen eine geringere Stoffdichte von ca. 0,5 % anzustreben.

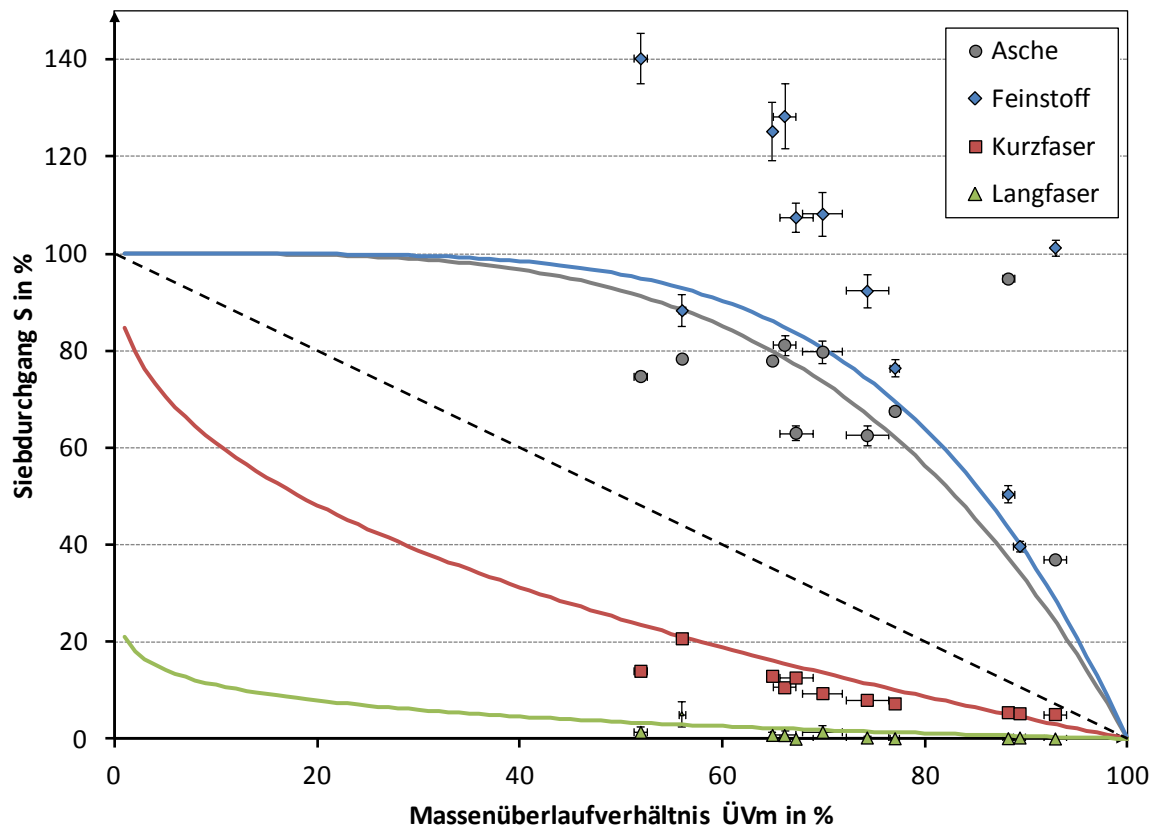


Abbildung 3.28: Kennlinien des 200 µm Lochsiebkörbs unter Einsatz eines Foil-Rotors [95]

Ein vergleichender Versuch im Pilotmaßstab zeigte, dass die Ergebnisse des Laborsortierers direkt auf den Pilotmaßstab zu übertragen sind. Wie aus **Abbildung 3.29** ersichtlich wird, ergibt sich trotz der geringfügig anderen Lochdurchmesser der verwendeten Siebkörbe nach zweistufiger Sortierung bei einem Volumenüberlaufverhältnis von 15 % ein annähernd gleicher anorganischer Anteil von ca. 15 % im Überlauf. Messungen des Mineralölgehalts zeigen, wie in **Abbildung 3.29** dargestellt, einen mit dem anorganischen Anteil vergleichbaren Wert, berücksichtigt man die Toleranz der Messung.

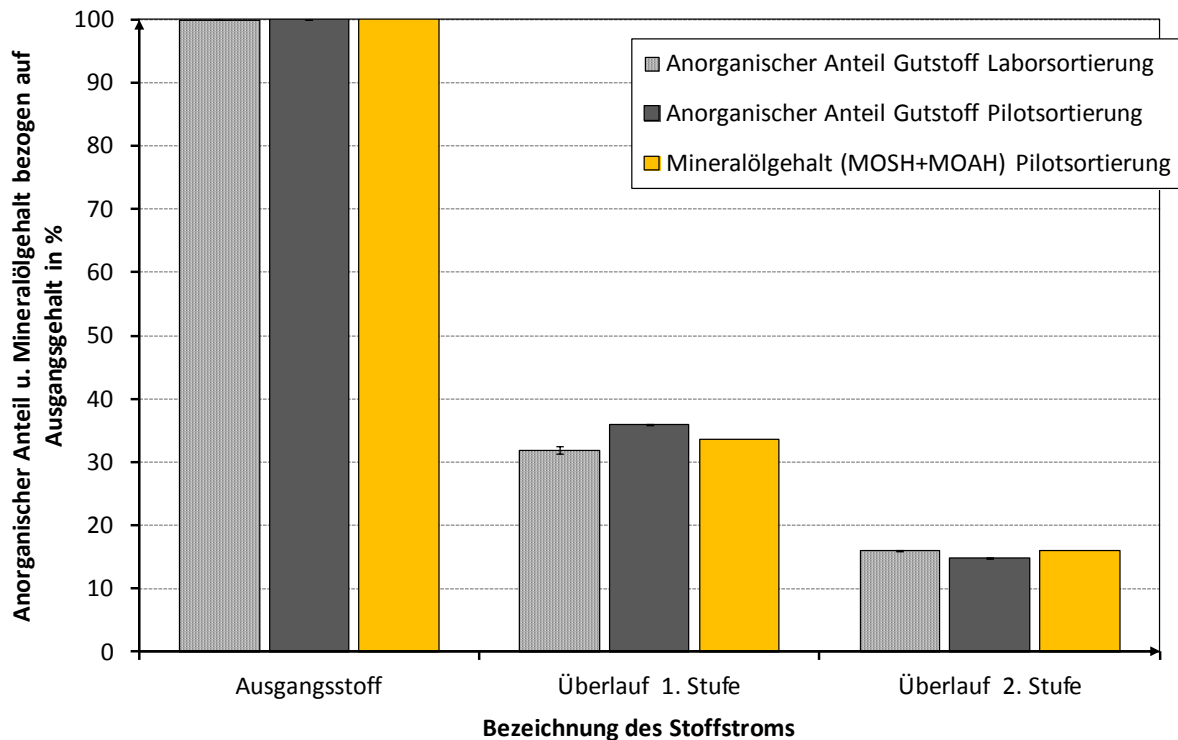


Abbildung 3.29: Ergebnisse für den Austrag anorganischer Partikel bei zweistufiger Laborsortierung mit 200 μm Lochsieb; Ergebnisse Pilot-Sortierung mit 150 μm Lochsieb bei maximaler Eindickung sowie Ergebnisse für den Mineralölaustrag im Pilotmaßstab

3.5.1 Teilstrombehandlung der angereicherten Fraktion

Da die Mineralölenfernung durch Feinstofftrennung mit hohen Faserstoffverlusten verbunden ist, wurde eine Nachbehandlung der getrennten Feinstoffe durchgeführt. Ziel hierbei war die Rückgewinnung der Faserfeinstoffe bei geringerem energetischem Aufwand verglichen mit einer Vollstrombehandlung des Altpapiers. Denkbare Verfahren wäre hier die Flotation und die Heißluftbehandlung bei 150 °C, die bei der Entfrachtung von trockenem Altpapier die vielversprechendsten Ergebnisse lieferte. Allerdings wurde von Versuchen zur Flotationsbehandlung von Feinstoffsuspensionen abgesehen, da ein entsprechender Prozess bereits im Zuge der Bachelor-Thesis von Mohr untersucht wurde [55]. Hier wurde neben der Flotation auch die Sedimentation zur Mineralölabtrennung knetdispergierter Feinstoffe des Rohstoffs Faltschachtelkarton eingesetzt. Wie die Ergebnisse in **Abbildung 3.30** zeigen, ist eine 85 %-ige Abtrennung der Mineralöle bei Feinstoffflotation möglich, allerdings führt der hohe Mineralölaustrag zu einer sehr geringen Ausbeute von nur 37 %, was das Verfahren unwirtschaftlich macht. Der Mineralölaustrag bei der Sedimentation war deutlich geringer, führt jedoch zu ähnlichen Ausbeuten wie bei der Flotation. Insgesamt war festzustellen, dass durch eine Rückführung des Flotationsgutstoffs ein Anstieg der Mineralölkonzentration im Faserstoff herbeigeführt wird, weshalb von einer Teilstrombehandlung mittels Flotation und Sedimentation Abstand genommen werden sollte. Der maximale Austrag lag für eine 40 %-ige Massentrennung bei 76 %.

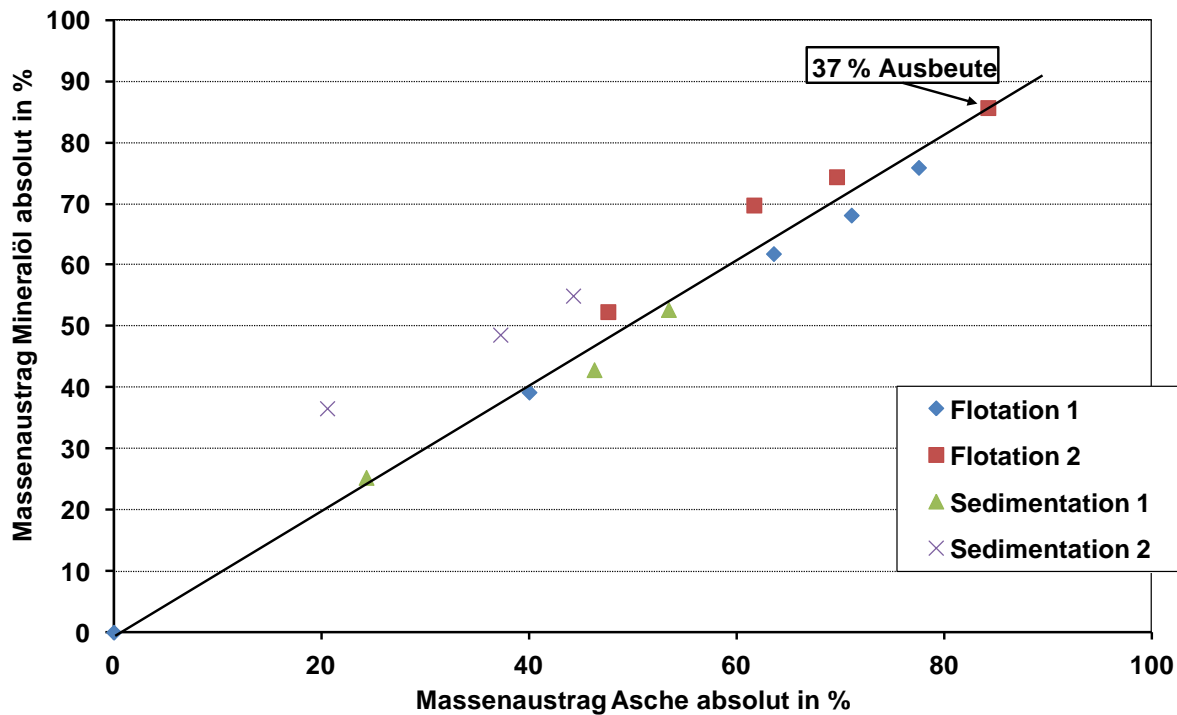


Abbildung 3.30: Mineralölauftrag aus Feinstoff Suspensionen mittels Flotation und Sedimentation nach mechanischer Vorbehandlung im Knetzer [55]

Anders als bei der Flotation kommt es bei der Heißluftbehandlung nicht zu Verlusten, hier könnte also die gesamte Feinstofffraktion nach der Mineralölentfrachtung wieder der Faserstoffsuspension zugeführt werden. Wie die Ergebnisse der Feinstoffbehandlung in **Abbildung 3.31** zeigen, lässt sich der Mineralölgehalt der auf 38,7 % Stoffdichte eingedickten Feinstofffraktion mit Heißluft um 98 % senken. Hierbei würde sich ein maximaler Mineralölauftrag von 81 % ergeben. Allerdings wird deutlich, dass sich der Verlauf der Entfrachtung deutlich von dem bei trockenem Altpapier unterscheidet. Hier scheint es einen Anlaufbereich zu geben, in dem die Trocknung der Feinstoffe im Vordergrund steht. Erst danach steigt die Geschwindigkeit des Mineralölauftrags stark an, wobei der Feuchtegehalt der Probe die Diffusionsgeschwindigkeit der Mineralöle herabsetzt und damit eine längere Behandlungsdauer resultiert. Es war zudem festzustellen, dass sich eine annähernd vollständige Entfernung der Mineralöle erst nach vollständiger Trocknung der Feinstoffe einstellt. Um den Verlauf der Entfrachtung besser beschreiben zu können, wurde versucht, die Messwerte mit einer Bertalanffy-Funktion anzunähern. Dieser Ansatz beschreibt einen exponentiellen Anstieg am Anfang (hier ist davon auszugehen, dass der Anstieg der Mineralöldiffusion direkt mit der Zunahme des Trockengehalts der Feinstoffe zusammenhängt), der anschließend wieder abnimmt und sich umgekehrt exponentiell einem Grenzwert annähert. Dieser ist der bei vorgegebener Zeit und Temperatur maximal mögliche Mineralölauftrag. Die Abweichungen von dieser Näherung hängen letztlich mit Schwankungen der Messergebnisse und der Tatsache zusammen, dass Mineralölmischungen behandelt wurden, deren Flüchtigkeit unterschiedlich hoch ist und vermutlich unterschiedlich stark vom Feuchtegehalt der Probe beeinflusst wird.

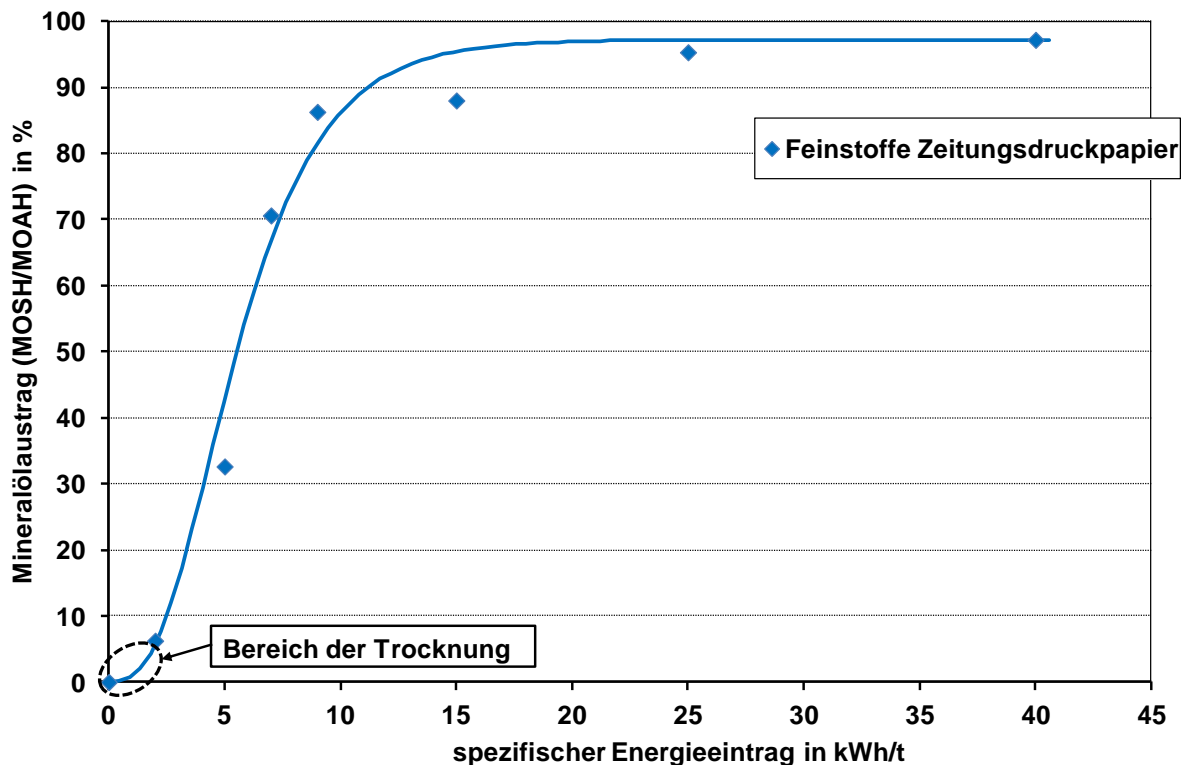


Abbildung 3.31: Heißluftentfrachtung von eingedickten Feinststofffraktionen einer Zeitungspapierprobe

3.6 Auslegung der Abluftreinigung

Es gibt eine Reihe von Verfahren, die industriell zur Entfernung von Mineralölverbindungen aus der Abluft genutzt werden. Diese umfassen Prozesse wie die Oxidation und Bio-Filtration, die Mineralöle zersetzen, aber auch Prozesse zur Mineralölrückgewinnung. Hierunter fallen die Adsorption, Kondensation, Absorption und Membran-Abscheidung, wobei letztere beide bei Mineralölmischungen nicht anwendbar sind.

Welcher der Prozesse letztlich am sinnvollsten ist, hängt von den Prozessbedingungen und den Abgasströmen ab. Wichtige Randbedingungen sind die Mineralölkonzentration in der Abluft, die Abluftmenge und die relative Luftfeuchte. Ebenfalls entscheidend ist, ob eine Energierückgewinnung sinnvoll und erwünscht ist und ob die Mineralölverbindungen regeneriert werden sollen. Ruddy et al. [99] haben bereits 1993 die wichtigsten Verfahren aufgegriffen und miteinander verglichen. Eine um neue Verfahren erweiterte und aktualisierte Aufstellung wurde in 2000 von Khan et al. veröffentlicht [100]. Ihre Veröffentlichungen umfassen und vergleichen eine Vielzahl an Publikationen miteinander, weshalb sie sich gut zur groben Kostenabschätzung und Verfahrensauswahl eignen.

Grundsätzlich ist jedoch festzuhalten, dass abgesehen von der Kondensation bei keinem der Prozesse die Mineralölkonzentration in der Abluft einen Wert von 25 % der unteren Explosionsgrenze der zu trennenden Substanzen überschreiten darf. Einzige Ausnahme wäre das Überschreiten der oberen Explosionsgrenze, was aber nur in Ausnahmefällen vorkommt. Da es sich aber im Fall von Mineralölverbindungen aus Altpapier um komplexe Mischungen handelt, ist eine Abschätzung der unteren Explosionsgrenze nicht ganz einfach. Als Richtwert für nachfolgende Berechnungen wurde die von der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie veröffentlichte untere Explosionsgrenze für aromatenreiche Kohlen-

wasserstoffgemische mit einem Flammpunkt von 55 – 100 °C von ca. 0,8 Vol.-% zugrundegelegt [101]. In diese Gruppe fällt ein Großteil der in Druckfarben vorkommenden Mineralölverbindungen, insbesondere die kurzkettigen, die wegen ihres niedrigen Flammpunktes deutlich kritischer einzustufen sind. Demnach dürfte eine maximale Volumenkonzentration von 0,2 % nicht überschritten werden, woraus sich für eine molare Masse von 255 g pro mol (als Beispiel für einen gesättigten Kohlenwasserstoff C18) eine Menge von 21,2 mg/l errechnet. Für eine Altpapiermischung der Sorte 1.02 mit einem gemessenen Mineralölgehalt von 1100 mg/kg ergibt sich damit (unter Annahme einer 100 % igen Entfrachtung) ein minimaler altpapierbezogener Luftvolumenstrom von 52 m³/t, bei Zeitungen (5000 mg/kg Mineralöl) läge der minimale Luftvolumenstrom entsprechend bei 240 m³/t. Allerdings sollte erwähnt werden, dass derart hohe Konzentrationen nur bei der thermischen Oxidation sinnvoll und möglich sind. Alle anderen Prozesse arbeiten bei Konzentrationen von etwa 1.000 – 10.000 ppm also etwa 0,8 bis 8 mg/l, in Einzelfällen auch geringer. Hier wären die Membranseparation und die katalytische Oxidation zu nennen.

Neben der Kohlenwasserstoffkonzentration in der Abluft sind, wie eingangs erwähnt, aber auch andere Randbedingungen zu beachten. So muss der Abluftstrom bei einigen Verfahren vor der Behandlung abgekühlt, teilweise sogar auf Umgebungstemperatur gebracht werden. Darunter fallen die Adsorption, Biofiltration, Absorption und Membranseparation. Letztere beide eignen sich jedoch nicht für die Abluftreinigung nach Heißluft- oder Heißdampfbehandlung. Gründe hierfür sind extrem hohe Wartungs- und Instandhaltungskosten, ein Mangel an Gleichgewichtskennwerten für Mineralölmischungen und mögliche Fouling-Vorgänge aufgrund von Störstoffen wie Staub, Faserbruchstücken und anderen organischen und anorganischen Stoffen, die in der Abluft enthalten sein könnten und sich auf den Membranen oder Oberflächen des Absorbers ablagern. Hier wäre eine zusätzliche Vorbehandlung der Abluft notwendig. Hinzu kämen hohe Kosten für die Lösemittelauflbereitung und bei der Membranseparation zusätzliche Kosten für die teuren Membranen. Daher sollen diese beiden Verfahren nicht weiter betrachtet werden.

Aber auch die Kondensation eignet sich nicht zur Abscheidung und Rückgewinnung von Mineralölen mit einer Kettenlänge zwischen 10 und 25 Kohlenstoffatomen, da diese einen Siedepunkt oberhalb von 33 °C haben und somit exzessive Kühlung der Abgasströme notwendig wäre [100].

Damit bleiben letztlich nur die thermische Verwertung, die Adsorption und die Bio-Filtration für die Aufbereitung der Abluft. Wirtschaftlich wären bei geringen Mineralölkonzentrationen in der Abluft aber nur die Bio-Filtration und Adsorption an Aktivkohle oder Zeolith, sofern die Abluft nicht im Kraftwerk als vorgewärmte Zuluft Verwendung findet. Grund hierfür sind die sehr hohen Anschaffungskosten entsprechender Anlagen zur oxidativen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen aus Abluft, besonders in Ausführungen mit Energierückführung. Allerdings könnte man insbesondere für eine Verbrennung im Kraftwerk die Energie für die Luftvorwärmung (sofern benötigt) sparen und hätte damit einen energetisch neutralen Prozess zur Entfrachtung von Altpapier. Dies schließt jedoch die Verwendung von überhitztem Dampf zur Mineralölkentfernung aus, was ebenfalls für die Adsorption an Aktivkohle und anderen Mineralien gilt. Dies hängt damit zusammen, dass die Abluft für eine erfolgreiche Adsorption von Mineralölverbindungen zunächst auf Temperaturen unter 50 °C heruntergekühlt werden müsste, wobei es zur Kondensatbildung und damit zum Aufbau eines

Flüssigkeitsfilms auf der Oberfläche der funktionellen Materialien kommen würde. Zur Behandlung des Kondensats käme lediglich die Biofiltration in Frage, die eine Mindestluftfeuchte von 90 % voraus setzt, aber auch Flüssigkeiten problemlos behandeln kann.

Demnach eignet sich die Adsorption nur für die Behandlung von Abluftströmen einer Heißluftbehandlung von trockenem Altpapier, da bei Aktivkohle eine maximale relative Luftfeuchte von 50 % nicht überschritten werden sollte [102, 100]. Im Fall höherer relativer Luftfeuchtigkeit – z. B. für eine Behandlung feuchter Altpapierproben – wäre die Verwendung adsorbierender Mineralien vorzusehen, die aufgrund ihrer hydrophoben Oberflächen auch bei verhältnismäßig hoher relativer Feuchte (bis 90 %) noch funktionieren [103, 100].

Wie bereits erwähnt, eignet sich besonders die Biofiltration zur Abluftreinigung nach sowohl Dampf- als auch Heißluftbehandlung von Papieren und Suspensionen, da die Feuchte der Abluft keine Rolle spielt und bei zu trockener Abluft entsprechend nachgeregelt werden kann. Entsprechend gibt es eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu diesem Prozess. Neben den von Khan et al. [100] zitierten Quellen soll an dieser Stelle besonders auf zwei weitere hingewiesen werden, da sich diese mit der Abluftreinigung in Papierfabriken beschäftigen [104, 105]. Besonders interessant dürfte Quelle 98 sein, da hier ein fertiges System der Firma Column Systems bestehend aus Wärmetauscher und Biokatwäscher beschrieben wird. Es wurde für die Abluftreinigung in Papierfabriken entwickelt und würde sich auch für die Reinigung der Abluftströme aus der Mineralölentfrachtung eignen.

3.7 Wirtschaftlichkeitsschätzung und Verfahrensvergleich

Bei der Berechnung der Wirtschaftlichkeit wurden die Verfahren Flotation, Hochtemperaturbehandlung von trockenem Altpapier und Fraktionierung mit Flotation oder Heißluftbehandlung im Teilstrom berücksichtigt. Die Heißluftbehandlung während der Dispergierung wurde wegen des geringen maximalen Mineralölaustrags von ca. 60 % nicht in den Vergleich mit einbezogen. Auch wurde auf eine Abschätzung der Investitionskosten verzichtet, da die neu entwickelten Verfahren nur im Labormaßstab optimiert wurden und eine Dimensionierung einer entsprechenden industriellen Anlage aufgrund mangelnder Literaturkennwerte im Zuge des Projekts nicht möglich war. Der Wirtschaftlichkeitsvergleich basiert damit im wesentlichen auf einer Gegenüberstellung der Verfahren hinsichtlich ihrer Betriebskosten und der Effizienz des Mineralölaustrags.

Da die Abluftreinigung bei Hochtemperaturprozessen den größten Anteil der Kosten ausmacht, wurden im Fall der Heißluftbehandlung drei Szenarien ausgearbeitet: Szenario 1 steht für eine möglichst hohe Energierückgewinnung, während Szenario 2 eine Minimierung der Abluftmenge vorsieht. Bei beiden Verfahren fiel die Auswahl auf eine Abluftreinigung durch Adsorption an Aktivkohle. Szenario 3 sieht ebenfalls einen minimalen Energieeintrag vor, die Abluft wird hier aber direkt als Brenngas in das Kraftwerk geleitet, wodurch keine zusätzlichen Betriebskosten anfallen. Hier wurde zugrunde gelegt, dass eine Papierfabrik gemäß Integrated Pollution and Prevention Control Bericht einen durchschnittlichen Energiebedarf von 6 – 6,5 GJ/t an Wärme und 0,7 – 0,8 MWh/t an Elektrizität hat [14]. Nimmt man einen Heizwert für Erdgas von 34 MJ/m³ und einen Mindestluftbedarf von 9 m³/m³ an, so ergibt

sich eine Mindestluftmenge von 2.900 m³/t, die für die Erzeugung der zur Papierherstellung erforderlichen Energiemenge nötig wäre [106].

Für die Berechnung der benötigten Wärmemengen bei der Hitzebehandlung und der Betriebskosten bei Flotation, Fraktionierung, Abluftreinigung, etc. wurden folgende in **Tabelle 3.2** dargestellten Literaturwerte zugrunde gelegt. Da lediglich eine überschlägige Berechnung möglich war, wurden die Werte auf eine Nachkommastelle genau gerundet. Für eine Kostenspanne wurde immer ein mittlerer Wert angenommen. Die Entropieerzeugung bei Hitzebehandlungen wurde grundsätzlich vernachlässigt.

Tabelle 3.2: Grundlegende Werte für die Berechnung der Betriebskosten

Marktpreis Altpapier Sorte 1.02 und 1.04 im Mittel	80 €/t	[107]
Durchschnittliche Produktion pro Kartonwerk	400.000 t/a	[108]
Energiekosten (Mittelwert aus Gas und Elektrizität)	9 Cent/kWh	[109]
Flotation	35 kWh/t	[110]
Fraktionierung	40 kWh/t	[110]
Eindickung	15 kWh/t	[110]
Spezifische Wärmekapazität von Papier bei Raumtemperatur	1,5 kJ/kgK	[111]
Spezifische Wärmekapazität von Dampf bei 150 °C	2 kJ/kgK	[112]
Spezifische Wärmekapazität von Luft bei 150 °C	1 kJ/kgK	[113]
Enthalpie von Wasser bei 20 °C	83 kJ/kg	[114]
Enthalpie von Wasser bei 150 °C	2.775 kJ/kg	[114]
Dichte von Luft bei 150 °C und 1 bar	0,8 kg/m ³	[113]
Dichte von Dampf bei 150 °C und 1 bar	0,5 kg/m ³	[112]
Durchströmungswiderstand	1 kPa	[115]*
Absolutmenge Trägergas	5.100 m ³ /t	**
Biofiltration	4,4 €/m ³	[100]***
Adsorption an Aktivkohle	2,2 €/m ³	[100]***

* Da Für Papier keine Strömungskennwerte verfügbar waren, wurde ein Zehnfaches des Durchströmungswiderstandes von Aktivkohlefilterpatronen zugrunde gelegt.

** Der Wert entspricht dem Dreifachen der minimalen Luftmenge, die zum Aufheizen des Altpapierstroms notwendig wäre.

*** Hier wurde eine Inflation in den Vereinigten Staaten von Amerika (USA) seit 2000 von 36 % [116] und ein Wechselkurs von 1,35 \$/€ zugrundegelegt.

Für die Heißluftbehandlung wurde nachfolgender in **Abbildung 3.32** dargestellter verfahrenstechnischer Prozess entwickelt. Er sieht eine Gegenstrombehandlung des Papiers vor, bei der die Heißluft das Papier von unten nach oben hin durchströmt. Allerdings wäre auch ein waagrechtter Aufbau mit Querstrombehandlung denkbar. Ein solcher ist in **Abbildung 3.33** dargestellt. Bei der Auslegung wurde ein besonderer Fokus auf einen möglichst geringen Energieeinsatz und einen möglichst hohen Mineralölaustrag gelegt. Daher wird Frischluft bei Umgebungstemperatur am unteren Ende der Anlage in das Papier eingeströmt, welches diese erhitzt. Dieselbe Luft wird anschließend zum Aufheizen des zuströmenden Papiers am oberen Ende des Prozesses verwendet, wobei sie sich wieder auf Umgebungstemperatur abkühlt. Um hierbei eine möglichst geringe Entropie zu erzeugen, ist der Luftstrom so zu wählen, dass der Wärmestrom von Luft und Papier gleich groß werden. Mit der thermodynamischen Formel

$$\dot{Q} = \dot{m} * c_p * \Delta T \quad (4)$$

in der \dot{m} für den Massenstrom und c_p für die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes und ΔT für die zu überwindende Temperaturdifferenz stehen, ergibt sich ein spezifischer Luftmengenstrom von 1.685 m³/t, bei dem lediglich Temperaturverluste aufgrund von Wärmeübergängen ausgeglichen werden müssten. Bei abweichenden Luftmengen wird ein erhöhter energetischer Aufwand erforderlich, was aus Szenario 2 der Heißluftbehandlung hervor geht.

Wie oben bereits erwähnt wurde, wird für die Energieerzeugung eine Luftmenge von 2.900 m³/t benötigt, womit eine direkte Verwendung der kompletten Abluft aus der Heißluftbehandlung im Kraftwerk möglich wäre.

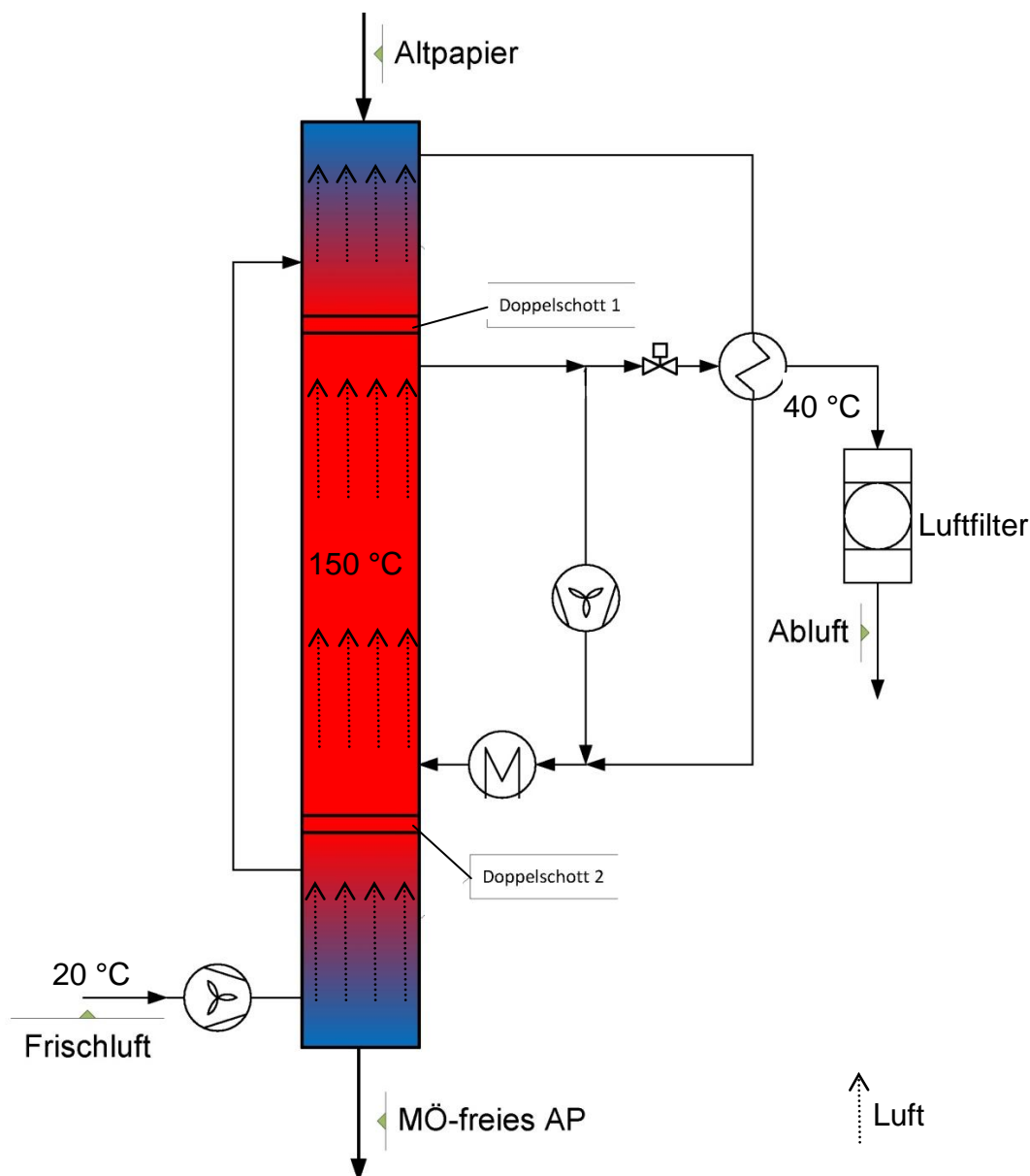


Abbildung 3.32: Möglicher Aufbau einer Heißluftanlage zur Mineralörentfernung aus Altpapier im Gegenstrom (oberer und unterer Bereich dienen dem Wärmeübergang von Luft zu Papier und umgekehrt, der mittlere Bereich dient der Mineralölanreicherung in der Luft und dem Erreichen einer bestimmten Verweilzeit)

Im Anschluss an den Vorgang des Papieraufheizens wird die Luft in einem Wärmetauscher und nachgeschalteten Heizer wieder auf 150 °C aufgewärmt und in den mittleren Abschnitt der Versuchsanlage eingeleitet, in der eine wiederholte Luftzirkulation zur Aufkonzentration des Mineralölgehalts in der Luft stattfindet. Über ein Regelventil wird die über den Wärmetauscher und den Luftfilter ausgeschleuste Luftmenge geregelt. Der Papierdurchfluss kann über Doppelschotts gesteuert werden.

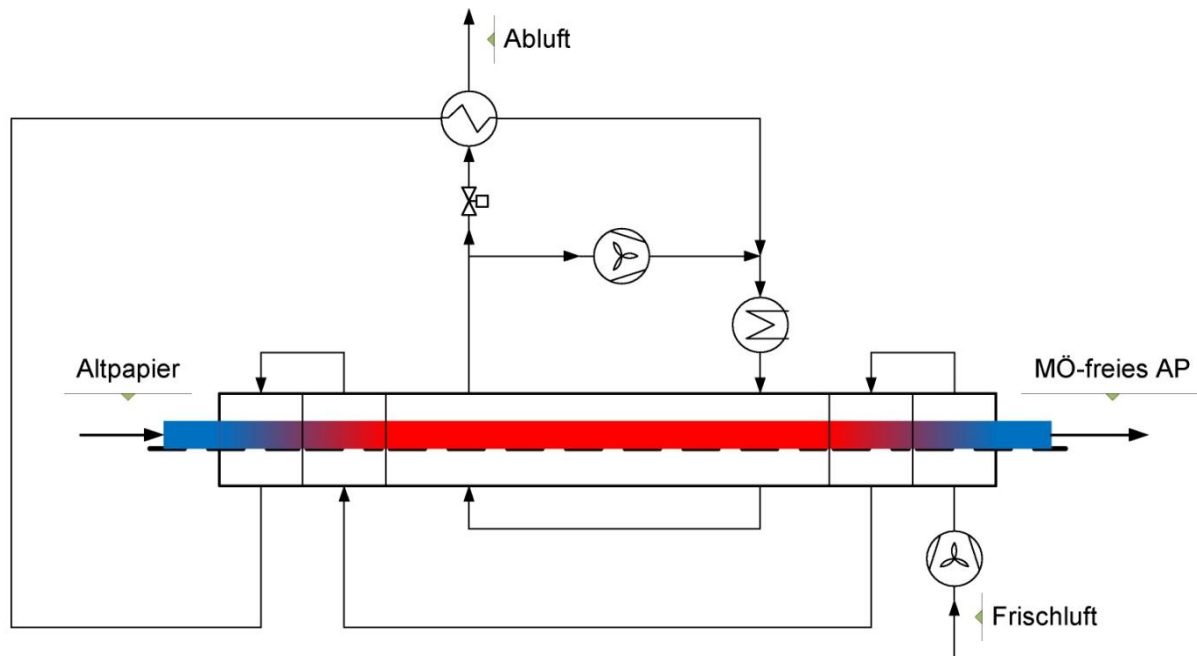


Abbildung 3.33: Möglicher Aufbau einer Heißluftanlage in waagerechter Form

Auch für die Dampfbehandlung lässt sich ein optimaler Prozess finden (siehe **Abbildung 3.34**), wobei von einem intensiven Wärmeübergang zwischen Papier und Dampf abgesehen werden muss, um Kondensation zu vermeiden. Aus diesem Grund erfolgt eine Einspeisung von frischem, überhitztem Dampf direkt in der letzten Zone der Entfrachtungsanlage und wird anschließend wieder auf 150 °C überhitzt und im Kreis zirkuliert. Ein kleiner, dem Zufluss entsprechender, Teil des Dampfes wird über ein Regelventil ausgetragen und über das zufließende Papier geleitet, wo der Dampf sich auf Sättigungstemperatur abkühlt. Anschließend folgen eine Kondensation und Mineralölabscheidung im Biofilter.

Die zirkulierende Menge Luft wurde für die nachfolgenden Berechnungen bei beiden Heißluftverfahren auf 5.100 m³/t festgelegt, was einem Dreifachen der optimalen Luftmenge bei Heißluft entspricht. Als Durchströmungswiderstand wurde mit 1 kPa das Zehnfache des Widerstandes eines Aktivkohlefilters angenommen. Die Berechnung der Energie für die Luftzirkulation erfolgte anhand der Formel für Axialventilatoren gemäß Ventilatoren Fibel [117]:

$$P = \frac{\Delta p_t \cdot \dot{V}}{\eta} \quad (5).$$

In dieser stellt P die Leistung, Δp_t die zu überwindende Druckdifferenz, \dot{V} den Luftvolumenstrom und η den Wirkungsgrad dar, der üblicherweise 0,66 beträgt. Mit einem spezifischen

Luftvolumenstrom von $1.685 \text{ m}^3/\text{t}$ ergibt sich dann ein spezifischer Energiebedarf von $2,2 \text{ kWh}/\text{t}$.

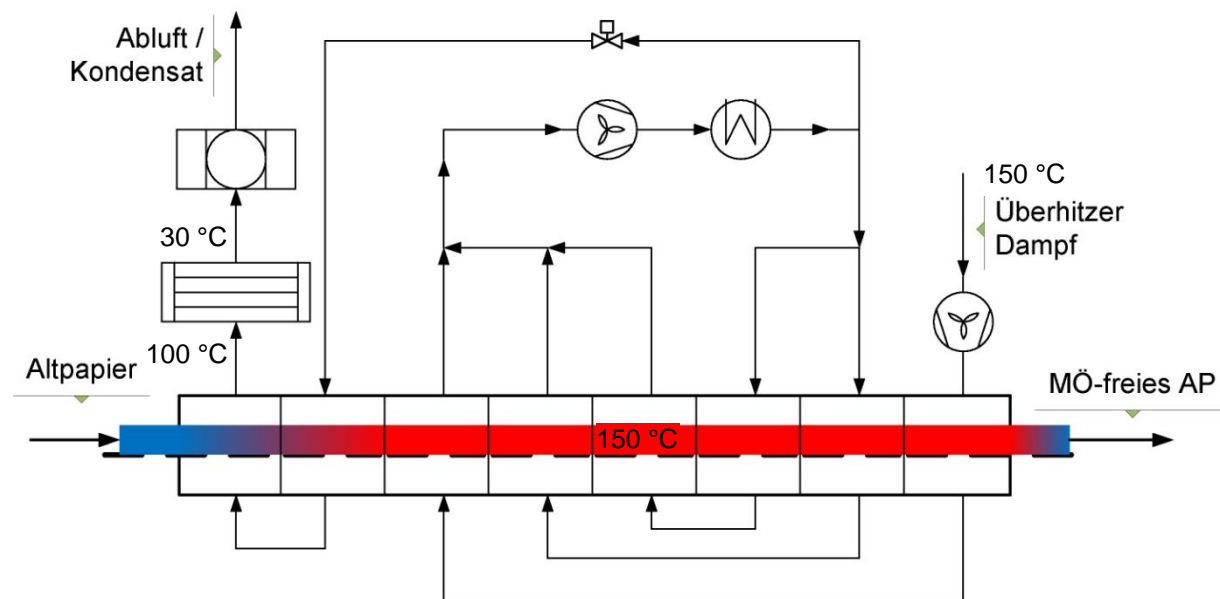


Abbildung 3.34: Möglicher Aufbau einer Anlage zur Heißdampfbehandlung (überhitzter Dampf) von trockenem Altpapier (Der Einlaufbereich dient dem Vorwärmen des Papiers und der Abkühlung des überhitzten Dampfes auf Sättigungstemperatur, anschließend folgen ein Kondensator und ein Biofilter zur Abscheidung der Mineralöle. Am Auslaufbereich des Papiers wird frischer überhitzter Dampf eingespeist.)

Bei der Flotation wurde auf die Abschätzung von Chemikalienkosten verzichtet, da hier keine aktuellen Zahlen gefunden werden konnten. Bei der Fraktionierung wurde von einem Massenanteil von 40 % in der getrennten Feinstofffraktion und einer nachfolgenden Eindickung der Feinstofffraktion auf 39 % Trockengehalt ausgegangen. Wie **Tabelle 3.3** zu entnehmen ist, resultieren aus dem hohen Wassergehalt in der Feinstofffraktion, der für einen vollständigen Mineralölauftrag komplett verdampft werden muss, die höchsten Betriebskosten verglichen mit den anderen Prozessen. Ähnlich hohe Kosten entstehen bei der Fraktionierung mit anschließender Flotationsbehandlung der Feinstofffraktion. Ursache hierfür sind die hohen Verluste, die bei der Flotation hervorgerufen und durch neue Rohstoffe kompensiert werden müssen. Drittschlechtester Prozess ist die Heißluftbehandlung in Szenario 1. Wie man deutlich erkennt, trägt die Abluftreinigung – sofern keine Verbrennung im Kraftwerk umsetzbar ist – erheblich zu den Betriebskosten bei, weshalb sich eine Optimierung der Energieeffizienz des Heißluftprozesses negativ auf die Betriebskosten auswirkt. Hier ist es sinnvoller, die Luftmenge weitestgehend zu reduzieren, was Szenario 2 verdeutlicht. Besser ist nur Szenario 3, das eine Heißluftbehandlung bei optimierter Energieeffizienz und einer thermischen Oxidation der Mineralöle im Kraftwerk darstellt. Dies ist der wirtschaftlichste aller Prozesse und weist Betriebskosten von lediglich einem Euro je Tonne Papier auf.

Die Prozesse Flotation und Heißdampfbehandlung weisen mit Betriebskosten von 23 und 20 €/t verglichen mit den anderen, untersuchten Prozessen eine mittelmäßige Wirtschaftlichkeit auf. Dies liegt vor allem daran, dass bei der Flotation erhebliche Verluste entstehen, die ausgeglichen werden müssen und bei der Heißdampfbehandlung eine große Menge an

Energie zu Erzeugung von überhitztem Dampf aufgebracht werden muss, die nur bedingt zurückgewonnen werden kann, da eine Kondensation im Altpapier zugunsten einer vollständigen Mineralölentfrachtung ausgeschlossen werden muss. Zudem muss der, verglichen mit der Adsorption an Aktivkohle, doppelt so teure Prozess der Biofiltration zur Abluftreinigung eingesetzt werden, was sich ebenfalls in den Kosten niederschlägt.

Tabelle 3.3: Betriebskosten der untersuchten Prozesse zur Mineralölentfernung aus Altpapier in teilweise verschiedenen Szenarien

Prozess	Flotation	Heißluft- behandlung Szenario 1	Heißluft- behandlung Szenario 2	Heißluft- behandlung Szenario 3	Heißdampf- behandlung	Fraktionierung + Flotations- behandlung	Fraktionierung + Heißluft- behandlung
Maximaler Mineralölauftrag in %	82	95	95	95	95	76	81
Massenanteil Feinstofffraktion in %						40	40
Temperaturdifferenz in K		20	130	20	140		
Gasvolumenstrom in m ³ /t		1.685	250	1.685	250		250
Spez. Energie Heizer in kWh/t		8	52	8	131		191
Spez. Energie Gebläse in kWh/t		2	2	2	2		2
Spez. Energie Flotation in kWh/t	35					14	
Spez. Energie Fraktionierung in kWh/t						40	40
Spez. Energie Eindickung in kWh/t						6	6
Spez. Energie gesamt in kWh/t	35	10	54	10	133	60	239
Verlust in %	20					24	
Energiekosten in €/t	3	1	5	1	12	5	22
Faserstoffkosten in €/t	20					25	
Kosten Abluftbehandlung in €/t		27	4		8		8
Betriebskosten in €/t	23	28	9	1	20	30	30

Bezieht man den maximal möglichen Mineralölauftrag der Prozesse in den Vergleich mit ein, so wären lediglich die Prozesse Heißluft- und Heißdampfbehandlung von trockenem Altpapier sinnvoll und wirtschaftlich, wobei von der Heißluftbehandlung die geringsten Betriebskosten bei gleichzeitig überschaubaren Investitionskosten ausgehen.

3.8 Schlussfolgerung

Wie anhand der Laborergebnisse gezeigt werden konnte, lassen sich Mineralölbestandteile effektiv (bis zu 95 %) durch Hochtemperaturprozesse aus dem trockenen Altpapier entfernen, während mit herkömmlichen Prozessen der Stoffaufbereitung nur maximal 85 % bei gleichzeitig hohen Verlusten ausgetragen werden können. Wichtig bei der Hitzebehandlung ist das Erzielen einer ausreichenden Verweilzeit und einer Kerntemperatur der Altpapierbestandteile von 150 °C, was durch eine Luftzirkulation realisierbar sein sollte. Bei geeigneter Prozessführung lassen sich rechnerisch Betriebskosten von weniger als 10 €/t erzielen. Auch die Investitionskosten sollten verhältnismäßig gering ausfallen, da zur Abluftreinigung der bewährte Prozess zur Adsorption an Aktivkohle vorgesehen wurde.

3.8.1 Erreichen der geplanten Ziele

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sämtliche Ziele des Projekts erreicht wurden. So konnte bei allen angestrebten Prozessen und Prozesskombinationen ein Mineralölauftrag erzielt, wesentliche Einflussfaktoren bestimmt und optimale Prozessbedingungen festgelegt werden. Zudem war es möglich Rohstoffspezifische Einflussfaktoren zu beschreiben. Lediglich bei der Heißluftbehandlung im Knetter, wurde aufgrund der schlechten Effizienz und den häufig durch Kondensation auftretenden Verstopfungen auf eine Bewertung der Dispergierwirkung und des Einflusses des Füllvolumens verzichtet, da bei ihnen von einem nur sehr geringer bis gar kein Einfluss auf die Mineralölentfrachtung ausgegangen werden musste. Anstelle dessen, fanden weiterführende Untersuchungen unter Vakuum statt, die allerdings zu noch schlechteren Ergebnissen für den Mineralölauftrag führten. Der Prozess wurde daher nicht in den Verfahrensvergleich mit einbezogen. Für alle anderen Prozesse wurden mögliche Szenarien und eine passende Abluftbehandlung (sofern nötig) ausgelegt, die bei der Berechnung der Betriebskosten herangezogen wurde. Somit konnten wie geplant Vor- und Nachteile der Prozesse und Prozesskombinationen dargestellt und ein effektizienter und kostengünstigster Prozess gefunden werden.

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

4.1 Voraussichtlicher Nutzen der angestrebten Forschungsergebnisse

Angesichts der anhaltenden Debatte über kontaminierte Lebensmittel aus mineralöhlhaltigen Verpackungen haben Recyclingkartons, die sich ohnehin seit einiger Zeit gegenüber anderen Materialien wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Kunststoffen sowie Frischfaserprodukten behaupten müssen, ein schlechtes Image bekommen. Daher besteht die Gefahr, dass Recyclingverpackungen im Lebensmittelsektor nach und nach verdrängt und durch alternative Materialien ersetzt werden. Dies sollte jedoch verhindert werden, um die hohe Altpapier-Einsatzquote der deutschen Papierindustrie, die einen erheblichen Beitrag zur Ressourcenschonung liefert, im Sinne der Umweltverträglichkeit zu erhalten.

Mit dem neuen Verfahren zur Heißluftbehandlung von trockenem Altpapier wurde im Labormaßstab eine Möglichkeit aufgezeigt, migrationsarme Lebensmittelverpackungspapiere herzustellen, die für den direkten Lebensmittelkontakt geeignet und gesundheitlich unbedenklich sind. Eine industrielle Applikation würde längerfristig den Einsatz von Altpapier als Rohstoff für Lebensmittelverpackungen sichern und wichtige Marktanteile erhalten, von denen neben KMU der altpapierverarbeitenden Industrie auch Altpapiersortierbetriebe und Papierverarbeiter in Deutschland profitieren würden, von denen die meisten ebenfalls den KMU angehören. Darüber hinaus hilft der Prozess, die Mineralölkonzentrationen im Altpapier kontinuierlich zu senken und führt im Gegensatz zu Barrierebeschichtungen nicht zu weiteren Problemen beim Altpapierrecycling, die mittelfristig gelöst werden müssten.

Zudem liefern die Forschungsergebnisse ein kostengünstiges Entfrachtungsverfahren, welches sich optimal in den Energiehaushalt kleiner und mittlerer Unternehmen der Papierindustrie einfügt und damit ein nachhaltiges Konzept zur Entfrachtung von Lebensmittelkartons liefert. Des Weiteren beruhen die Lösungsansätze auf Methoden, die geringe Investitionskosten für eine industrielle Umsetzung der entsprechenden Entfrachtungstechnologie erfordern.

Das Forschungsthema umfasst Schnittmengen zu den Fachgebieten Rohstoffe, Verfahrenstechnik, Verpackungstechnologie, Umwelttechnik sowie Mess-, Regel- und Automatisierungstechnik. Die angestrebten Ergebnisse werden in KMU der Wirtschaftszweige Papier-, Verlags- und Druckgewerbe sowie Datenverarbeitung, Maschinenbau und Dienstleistungen auf hohes Interesse stoßen.

4.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit

Für die Wettbewerbsfähigkeit der KMU der deutschen Papierindustrie ist es von enormer Bedeutung, Absatzmärkte im Bereich der Lebensmittelverpackungen zu sichern und international auszubauen. Insbesondere auf diesem Gebiet haben KMU zurzeit einen schweren Stand, der zu Absatzproblemen bei Produkten auf Altpapierbasis führt. Die vermehrte Nachfrage nach Frischfaserprodukten kann kurzfristig nur durch den ausländischen Markt gedeckt werden, weil die Produktion hiesiger Papierfabriken aus Kosten- und Umweltschutzgründen überwiegend auf der Verarbeitung von Altpapier beruht. Eine Umstellung auf Frischfasererzeugnisse wäre ohne teure Neuinvestitionen nicht realisierbar

und würde aufgrund der deutlich höheren Ressourcenbelastung (Holz, Wasser, Energie) in der Papierproduktion zu einem starken Kostenanstieg führen, der den Frischfaserkarton für den Einsatz als Lebensmittelkarton unattraktiv erscheinen lässt.

Die Forschungsergebnisse tragen dazu bei, den Rohstoff Altpapier in ausreichendem Maße zu entfrachten und so die Migration von Mineralölverbindungen in Lebensmitteln auf ein Minimum zu beschränken. Damit wird ein wesentlicher Beitrag geleistet, um die Hersteller von altpapierhaltigen Lebensmittelverpackungen in ihrer Produktverantwortung zu stärken und den Verbraucher vor der Aufnahme toxikologisch bedenklicher Stoffe zu schützen. Dies sichert längerfristig die Marktanteile von Recyclingkartons auf dem Lebensmittelverpackungsmarkt und hilft, KMU der deutschen Papierindustrie zu erhalten, die nicht über genügend Mittel verfügen, um in Forschungsprojekte zur Entwicklung möglicher Entfrachtungsverfahren oder die Umstellung auf Frischfaserprodukte investieren zu können.

Neben der Papierindustrie können auch kleine KMU des Maschinenbaus, der Verfahrenstechnik sowie der Regelungs- Prozess- und Messtechnik von den Forschungsergebnissen profitieren, da eine neue Entfrachtungstechnologie die Entwicklung und Installation neuer verfahrenstechnischer Anlagen bedeutet.

4.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse

Aufgrund der anhaltenden Debatte zur Mineralölproblematik, für die es noch immer keine geeignete Lösung zwischen Verlagen, Druckindustrie, Altpapiersortierbetrieben, Kartonherstellern, Verpackungs- und Lebensmittelindustrie gibt, ist ein schnelles Handeln und ein neues Verfahren zur Mineralölfentfernung aus Altpapier, das sich innerhalb kürzester Zeit in den Stoffaufbereitungsprozess der Papierfabriken integrieren lässt, von größter Bedeutung.

Da es sich bei den untersuchten Prozessen grundsätzlich um Verfahren handelt, die sich schnell in den industriellen Maßstab umsetzen lassen, ist eine industrielle Umsetzung in kleinen und mittelständischen Unternehmen der Papierindustrie nach Projektende sehr wahrscheinlich. Unterstützend kommt hinzu, dass die entwickelten Prozesse der Hochtemperaturbehandlung sich optimal in den Energiehaushalt der Papierfabriken integrieren lassen und ein geringes Investitionskapital verlangen. Damit können Lebensmittelverpackungen bei einer geringen Kostensteigerung weiterhin nachhaltig produziert werden, was längerfristig wichtige Marktanteile für die ökologische Verpackung Recyclingkarton im Lebensmittelbereich sichert.

Ein weiterer Punkt, der auf längere Sicht für eine Umsetzung spricht, ist die Tatsache, dass durch die Heißluftbehandlung neben Mineralölverbindungen aus Druckfarben auch andere flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem Altpapier ausgetragen werden, was das Verfahren zusätzlich für Produzenten von Lebensmittelverpackungspapieren interessant macht.

5 Ergebnistransfer

Nachfolgende **Tabelle 6.1** listet durchgeführte Aktionen zum Ergebnistransfer auf.

Tabelle 5.1: Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
1. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Festlegung & Abstimmung der ersten Arbeitspakete (AP) 1-4	30.11.2011
Erstellung 1. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	15.03.2012
Masterarbeiten zur Problematik des Forschungsvorhabens („Bewertung der Mineralölentfrachtung verschiedener Altpapierstoffe während der Flotation“)	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Zeitraum: IV. Quartal 2011 – I. Quartal 2012
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Vorstellung des Projekts und Bericht der ersten Erkenntnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	29.03.2012
PTS-CTP Deinking Symposium, München	Ergebnisbericht über das Projekt, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	24.-26.04.2012
4th International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology, Nanjing, China	Präsentation der Projektergebnisse und schriftliche Veröffentlichung von Zwischenergebnissen, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	7.-9.12.2012
2. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht und Abstimmung der AP 3&5	06.12. 2012
COST Young Researchers' Forum bei der 8. FTP Konferenz, Barcelona	Präsentation der Projektergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	11.-14.03.2013
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Präsentation der Zwischenergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	20.03.2013
Bachelorarbeiten zur Problematik des Forschungsvorhabens („Bewertung der Mineralölentfrachtung eingedickter Faserstoffe während der Dampfbehandlung im Knetter“)	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Zeitraum: II. Quartal 2013 – III. Quartal 2013
Diplomarbeit zur Problematik des Forschungsvorhabens („Fraktionierkonzepte zur Minimierung der Mineralölbelastung in der Langfaserfraktion“)	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Zeitraum: II. Quartal 2013 – IV. Quartal 2013
Vortrag CTP-PTS Advanced Training Course on Paper and Board Packaging recycling, Grenoble	Präsentation der Projektergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	28.-30.05.2013
3. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht und Abstimmung der AP 4-9	12.09.2013
Vortrag Research Forum on Recycling, USA	Präsentation der Projektergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	15.-18.09.2013
Bericht auf Herbstsitzung des ZELLCHEMING FA RECO	Präsentation erster Projektergebnisse für die ZELLCHEMING Fachausschussmitglieder	24.10.2013
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Präsentation der Projektergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	20.03.2014
Veröffentlichung in der Zeitschrift TAPPI Journal/Progress in Paper Recycling	Bericht über die erzielten Ergebnisse in einer wiss. Veröffentlichung	Angenommen und vorgesehen für den Druck in 2014

Veröffentlichung im Internet	Ausführliche Darstellung der Projektergebnisse auf PMV/TUD-Homepage	04/2014
Veröffentlichung im Internet	Ausführliche Darstellung der Projektergebnisse auf Homepage der ZELLCHEMING-Internetbibliothek	04/2014

6 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17272 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 (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

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

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

7 Literaturverzeichnis

1. **Thiel, R.:** Herausforderungen für das Recycling in der Papierindustrie. In: 9. BfR-Forum Verbraucherschutz, 28.-29.10.2010. Berlin, 15 S.
2. **Grob, K.:** Resultate zu Mineralöl in und aus Recyclingkarton und Druckfarben. Vortrag, gehalten: Workshop des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) Berlin und des Kantonalen Labors Zürich - Mineralölanalytik im Lebensmittelbereich, Zürich, 10.-11.07.2010, nicht veröffentlicht
3. **Cruickshank, B.:** Follicular (mineral oil) lipidosis: I. Epidemiologic studies of involvement of the spleen. In: Human pathology. 15(1984)8, S. 724-730
4. **Cruickshank, B.; Jane Thomas, M.:** Mineral oil (follicular) lipidosis: II. Histologic studies of spleen, liver, lymph nodes and bone marrow. In: Human pathology. 15(1984)8, S. 731-737
5. **Fleming, K.; Zimmerman, H.; Shubik, P.:** Granulomas in the livers of humans and Fischer rats associated with the ingestion of mineral hydrocarbons: a comparison. In: Regulatory Toxicology and Pharmacology. 27(1998)1, S. 75-81
6. **Concin, N.; Hofstetter, G.; Plattner, B.; Tomovski, C.; Fiselier, K.; Gerritzen, K.; Fessler, S.; Windbichler, G.; Zeimet, A.; Ulmer, H.:** Mineral oil paraffins in human body fat and milk. In: Food and Chemical Toxicology. 46(2008)2, S. 544-552
7. **EFSA:** Scientific opinion on the use of high viscosity white mineral oils as a food additive. In: EFSA Journal [online]. 39 S. (Published Online: 10.2903/j.efsa.2009.1387 (Stand: 27.11.2009))
8. **JECFA:** Evaluation of certain food additives. 161 S. Genf, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 2002
9. **Doak, S.; Brown, V.; Hunt, P.; Smith, J.; Roe, F.:** The carcinogenic potential of twelve refined mineral oils following long-term topical application. In: British journal of cancer. 48(1983)3, S. 429
10. **Siemiatycki, J.; Richardson, L.; Straif, K.; Latreille, B.; Lakhani, R.; Campbell, S.; Rousseau, M. C.; Boffetta, P.:** Listing occupational carcinogens. In: Environmental Health Perspectives. 112(2004)15, S. 1447
11. **BfR:** Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. 6 S. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Stellungnahme Nr. 008/2010, 09.12.2009
12. **N.N.:** Papier 2010 - Ein Leistungsbericht. 89 S. Bonn, Verband Deutscher Papierfabriken e.V., 2010
13. **Kersten, A.; Hamm, U.; Putz, H.-J.; Schabel, S.:** Zur Diskussion um die Migration von Mineralöl in Lebensmittel und das Altpapier-Recycling. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 139(2011)1, S. 14-21
14. **N.N.:** Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. 17 S. European Commission, I. P. P. a. C. (IPPC), Executive Summary, 2001
15. **Weinert, S.; Putz, H.-J.:** Qualitätseigenschaften der wichtigsten Altpapiersorten in Abhängigkeit von den Sortierbedingungen. 111 S. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Papierfabrikation u. Mechanische Verfahrenstechnik, AiF-Schlußbericht zum AiF-Vorhaben Nr. 15408N, 2010
16. **Miletzky, F.; Seidemann, C.:** Recyclingkreislauf - Herausforderungen für die Papierindustrie. 18-37 S. Vortrag, gehalten: FTP-Workshop: Migration von Mineralölen in den Papierkreislauf, München, 10.12.2010, nicht veröffentlicht
17. **Biedermann, M.; Grob, K.:** Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. In: European Food Research and Technology. 230(2010)5, S. 785-796
18. **Vollmer, A.; Altkofer, W.; Biedermann, M.; Biedermann, S.; Grundböck, F.; Ingenhoff, J.-E.; Grob, K.:** Mineralölmigration aus Kartonschachteln: EH-119-Proben-Studie und neuere Daten. Vortrag, gehalten: BMELV Tagung, Bonn, 25.08.2010,
19. **Droz, C.; Grob, K.:** Determination of food contamination by mineral oil material from printed cardboard using on-line coupled LC-GC-FID. In: Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A. 205(1997)3, S. 239-241
20. **Vollmer, A.; Biedermann, M.; Grundböck, F.; Ingenhoff, J.-E.; Biedermann-Brem, S.; Altkofer, W.; Grob, K.:** Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. In: European Food Research and Technology. 232(2011)1, S. 175-182

21. Norm: RAL-UZ 14. 02/2009. Vergabegrundlage für Umweltzeichen - Recyclingpapier.
22. ARD Plusminus: Mineralöl in Lebensmitteln. (02.11.2010). URL: http://www.daserste.de/plusminus/beitrag_dyn~uid.f24ifcpsszvbgi3e~cm.asp (Stand: 03.11.2010)
23. Spiegel Online: Mineralöl in Lebensmitteln: Aigner will Gifffarben verbieten. (01.11.2010). URL: <http://www.spiegel.de/wirtschaft/service/0,1518,726597,00.html> (Stand: 23.11.2010)
24. ZDF Heute-Nachrichten: Mineralöl in Recyclinkartons entdeckt. (05.02.2011). URL: <http://www.zdf.de/ZDFmediathek/kanaluebersicht/aktuellste/166#/beitrag/video/1251942/Mineral%C3%B6l-in-Recycling-Kartons-entdeckt> (Stand: 06.02.2011)
25. **Friedel, C.:** Mogelpackung - Schweizer Wissenschaftler warnen vor Mineralöl-Aromaten aus Recyclingkarton. In: Entsorga Magazin [online]. 20-23 S. (Published Online: 15.10.2010). <http://www.entsorga-magazin.de/default.asp?Menue=3&Jahrgang=924&Ausgabe=1865&ArtikelPPV=18565> - (Stand: 24.11.2010)
26. **N.N.:** Keine runde Sache. - In: Stiftung Warentest. (11-2010) S. 18-24
27. **N.N.:** Schwarz auf Reis. - In: Öko-Test-Magazin. (09-2010) S. 14-21
28. **BfR:** Empfehlung XXXVI: Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt. 16 S. Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2011
29. **N.N.:** Resolution AP (2002) 1 on paper and board materials and articles intended to come in contact with foodstuff. 6 S. Council of Europe, Partial agreement in the social and public health field, Committee of Ministers, 2002
30. hubergroup: Technische Information Hubergroup - Konformität von Lebensmittelverpackungen - Migration und Abklatschen. (19.01.2003). URL: <http://www.mhm.de/ti/VP19103D.pdf> (Stand: 17.11.2010)
31. **Franz, R.:** Programme on the Recyclability of Food Packaging Materials with Respect to Food Safety Considerations - Polyethylene Terephthalate (PET), Paper & Board and Plastic Covered by Functional Barriers: Final Synthetic Report - EU-Project FAIR-CT98-4318 "Recyclability". 23 S. Freising, Fraunhofer Institut Verfahrenstechnik und Verpackung, 2002
32. **Nerin, C.; Asensio, E.:** Behaviour of organic pollutants in paper and board samples intended to be in contact with food. In: Analytica Chimica Acta. 508(2004) S. 185-191
33. **Triantafyllou, V. I.; Akrida-Demertzi, K.; Demertzis, P. G.:** Determination of partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. In: Journal of Chromatography A. 1077(2005) S. 74-79
34. **Triantafyllou, V. I.; Akrida-Demertzi, K.; Demertzis, P. G.:** A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. In: Food Chemistry. (2007)101, S. 1759-1768
35. **Zhao, S.:** Modelling the Simultaneous Heat and Mass Transfer in Paper Calendering Process. - Aachen: Shaker-Verl., 2007. - 143 S. - ISBN 978-3-8322-6749-0. - Zugl.: Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Dissertation, 2007
36. **Probstein, R. F.:** Physicochemical hydrodynamics. Wiley Online Library, 1995. ISBN 0471010111
37. **Franz, R.:** Programme on the Recyclability of Food Packaging Materials with Respect to Food Safety Considerations - Polyethylene Terephthalate (PET), Paper & Board and Plastic Covered by Functional Barriers: Consolidated project report for the period 1999-2002, Section 2. Paper and Board - EU-Project FAIR-CT98-4318 "Recyclability". 24 S. Freising, Fraunhofer Institut Verfahrenstechnik und Verpackung, 2002
38. **Ewender, J.; Franz, R.; Welle, F.:** Permeation of Mineral Oil Components from Cardboard Packaging Materials through Polymer Films. In: Packaging Technology and science. 26(2013) S. 423-434
39. **Fiselier, K.; Grob, K.:** Barriers against the Migration of Mineral Oil from Paperboard Food Packaging: Experimental Determination of Breakthrough Periods. In: Packaging Technology and Science. 25(2012)5, S. 285-301
40. **Franz, R.:** Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers. In: Food Additives and Contaminants. 19(2002) S. 93-110

41. **Lorenzini, R.; Biedermann, M.; Grob, K.; Garbini, D.; Barbanera, M.; Braschi, I.:** Migration kinetics of mineral oil hydrocarbons from recycled paperboard to dry food: monitoring two real cases. In: Food Additives & Contaminants: Part A. 30(2013)4, S. 760-770
42. **Biedermann, M.; Fiselier, K.; Grob, K.:** Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in foods: method for determining the total concentration and first results. In: Journal of agricultural and food chemistry. 57(2009)19, S. 8711-8721
43. **BfR:** Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kuststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID. Berlin, Germany, BfR, 2012
44. **N.N.:** Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen. 22 S. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, 2008
45. **Kersten, A.; Putz, H.-J.; Schabel, S.:** Volatile Organic Compounds in Printed Papers and Measures for Removal in Recovered Paper Processing. In: 9th Research Forum on Recycling, Norfolk Virginia, USA, TAPPI, 2010, S. 1.1-1.10.
46. **Gehr, V.; Jann, O.; Söffge, M.; Wilke, O.:** Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen aus Recyclingpapier und ihre Relevanz für die Innenraumluftqualität. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 17(2004) S. 1010-1014
47. **Jepsen, D.; Grauer, A.; Trebert, C.:** Senkung der VOC-Emissionen aus Druckereien. 247 S. Hamburg, Ökopol GmbH, Abschlussbericht zu Ufoplan-Vorhaben Nr. 297 44 906/01, 1999
48. **Oittinen, P.; Saarelma, H.:** Mechanical printing. - In: Papermaking Science and Technology. Bd. 13: Printing - Helsinki: Fapet Oy, 1998. ISBN 952-5216-13-6. - S. 133-171
49. **N.N.:** Handbuch Abfall 1 - Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und -verwertung in Baden-Württemberg / L. f. U. Baden-Württemberg. - Karlsruhe: Zentraler Fachdienst Wasser, Boden, Luft, Abfall & Altlasten, 1997. 320 S. Branchengutachten: Untersuchung von Druckereien 9
50. **Kersten, A.; Putz, H.-J.; Schabel, S.:** INFOR Projekt 155 - Bewertung von Maßnahmen zur Problemlösung von Mineralöl in Verpackungspapieren und Karton. Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Technische Universität Darmstadt / Papiertechnische Stiftung (PTS), München, 2012
51. **Hirsch, G.; Putz, H.-J.; Schabel, S.:** Nachhaltige Nutzung des Rohstoffs Altpapier-Ausschleusen ungeeigneter Partikel. In: Chemie Ingenieur Technik. 82(2010)9, S. 1578-1578
52. **Hirsch, G.; Putz, H.-J.; Schabel, S.:** Reasonable use of recovered paper - Removal of low-grade fiber material of recovered fiber suspensions. In: 9th Research Forum on Recycling, Norfolk, Virginia, USA, 17-20 Oct. 2010. Norcross, GA: Tappi, 2010. S. 1.1-1.13.
53. **Hirsch, G.; Putz, H.-J.; Schabel, S.:** Removal of Low-Grade Fibre Material. In: Internationale Papierwirtschaft, ISSN 0070-4296. (2011)6., S. 17-20
54. **Hirsch, G.; Putz, H. J.; Schabel, S.:** Nachhaltige Stoffkreisläufe in der Papierindustrie – Potentiale durch die gezielte Ausschleusung minderwertigen Fasermaterials für die energetische Verwertung : Faudi-Projekt Nr. 77. 84 S. Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Technische Universität Darmstadt, 2012
55. **Mohr, J.:** Möglichkeiten der Mineralölentfrachtung durch gezielte Feinstoffbehandlung. 41, XV S. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Bachelor Thesis, 2012.
56. **Ganz, M.:** Feinsortierung zur Druckfarbenentfernung. 79 S. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Institut Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2009.
57. **Ackermann, C.; Putz, H.-J.; Göttching, L.:** Verbesserung der optischen Eigenschaften von deinktem Halbstoff durch Kombination der Verfahrensschritte Flotation - Wäsche - Dispergierung - Fraktionierung - Bleiche : INGEDE-Projekt 12 90. 40 S. Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für Papiertechnik, 1992
58. **Aregger, H. J.; Hertl, E.; Sket, P.; Janisch, K.-P.:** Fraktionierung in Deinkinganlagen - ein neuer Weg in der Altpapieraufbereitung. In: PTS-CTP Deinking Symposium, Vol. 12, Leipzig, 25-27 April 2006. München: PTS, 2006. S. 28.21-28.11.

59. **Endras, S.:** Einsatz der Fraktionierung zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von deinktem Halbstoff. 120 S. Darmstadt, Technische Hochschule Darmstadt, Institut für Papierfabrikation, Diplomarbeit, 1991.
60. **Ewald, C.:** Bewertung alternativer Alagenkonzepte der Stoffaufbereitung durch Fraktionierung und selektiver Teilstrombehandlung. 118 S. S. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2010.
61. **Fabry, B.; Carré, B.:** Bedeutung mechanischer Behandlungsverfahren vor der Vorflotation zur Vereinfachung von Deinkinganlagen. In: PTS-CTP Deinking Symposium, Leipzig, 15-17 April 2008. München: PTS, 2008. S. 12.11-12.18.
62. **Lascar, A.; Fernandez de Grado, A.; Faul, A.:** Deinking "2 in 1" - ein fortschrittlicher Ansatz zur Vereinfachung von Deinkingsystemen. In: PTS - CTP Deinking Symposium, München, 27-29 April 2010. München: PTS, 2010. S. 18.11-18.11.
63. **Ämmälä, A.; Jussilia, T.; Niinimäki, J.:** Bedeutung des Rejektanteils für die Fraktionierung von Holzstoff mit Schlitz-Drucksortierern. In: Paperi ja Puu and Timber. 83(2001)2. S. 128-131
64. **Friesen, T.; Bourdet, N.; Allison, B.; Olson, J. A.:** Simulation des Drucksortiersystems für optimale Fraktionierung. In: PAPTAC - Annual Meeting. 88(2002) S. C33-C38
65. **Gooding, R.; Olson, J. A.; Roberts, O.:** Parameter zur Bewertung der Faserfraktionierung und ihre Anwendung zur Beurteilung der Rotorwikung. In: Int. Mechanical Pulping Conference. (2001) S. 407-424
66. **Olson, J. A.; Allison, B.; Roberts, N.:** Faserlängenfraktionierung verursacht durch Sortieren. Lochsiebe mit glatter Lochung. In: Journal of Pulp and Paper Science. 26(2000)2, S. 128-131
67. **Phan-Tri, D.; Götttsching, L.:** Fraktionierung von gemischtem Altpapier sowie getrennte und gemischte Mahlung der Langfaserkomponente. In: Deutsche Papierwirtschaft. (1983)4, S. 150-160
68. **Putz, H.-J.; Török, I.; Götttsching, L.:** Fraktionierung von Altpapierstoff mit unterschiedlichen Siebkörben. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 118(1990)8, S. 303-310
69. **Hamm, U.; Bobek, B.; Götttsching, L.:** Bilanzierung organischer Inhaltsstoffe bei der Papiererzeugung aus Altpapier. 103 S. Darmstadt, Technische Hochschule, IfP, Abschlussbericht zum AIF-Projekt 115 65 N, 2001
70. **Müller-Mederer, C.; Hamm, U.; Putz, H.-J.; Götttsching, L.:** Verringerung der Schadstoffbelastung bei gleichzeitiger Qualitätsverbesserung von Altpapierstoff durch Anwendung der Flotationstechnologie für die Herstellung von Verpackungspapieren und Karton. 109 S. Darmstadt, Technische Hochschule, IfP, Abschlussbericht zum AIF-Projekt 107 19 N, 1998
71. **Renner, K.; Putz, H.-J.; Götttsching, L.:** Zusammensetzung und Qualität holzhaltiger und holzfreier Deinkingware. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 126(1996)14/15, S. 662-666
72. **Blickle, P.:** Erarbeitung einer Labor-Prüfmethode zur Simulation des zweiten Prozessloops bei der Aufbereitung von Deinkingstoff in Bezug auf Optische Eigenschaften. 124 S. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2006. (Stand: 2.11.2006)
73. **Kumar, S.; Fabry, B.; Carré, B.; Cochaux, A.; Julien Saint Amand, F.; Galland, G.:** Past, Present and Future of Dispersion and Kneading. In: Progress in Paper Recycling. 16(2007)4, S. 6-33
74. Andritz AG: Compa DisTM Refiner -(2009). URL: <http://www.myvietinvest.com/products/equipment-for-pulp-a-paper/88-compadis-disperger.html> (Stand: 09.12.2010)
75. Prüfmethode: INGEDE Methode 11. (INGEDE e.V.). 2012. Assesment of Print Product Recyclability - Deinking Test.
76. **Ackermann, C.; Müller, J.; Putz, H.-J.; Götttsching, L.:** Labor-Flotationszelle mit Injektorbelüftung. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 120(1992)21, S. 869-874
77. Steinel: Elektronisch geregeltes Heißluftgebläse HL 2010 E. (2014). URL: <http://www.steinell.de/Heissluftgeblaese/Uebersicht-Heissluftgeraete/elektronisch-geregeltes-Heissluftgeblaese-HL-2010-E-0-860-kg.html> (Stand: 11.03.2014)
78. **Hauder, J.; Benz, H.; Rüter, M.; Piringner, O.:** The specific diffusion behaviour in paper and migration modelling from recycled board into dry foodstuffs. In: Food Additives & Contaminants: Part A. 30(2013)3, S. 599-611

79. **Begley, T.; Castle, L.; Feigenbaum, A.; Franz, R.; Hinrichs, K.; Lickly, T.; Mercea, P.; Milana, M.; O'Brien, A.; Rebre, S.; Rijk, R.; Piringer, O.:** Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. In: Food Additives and Contaminants. 22(2005)1, S. 73-90
80. **Charfi, S.:** Bewertung der Mineralölentfrachtung eingedickter Faserstoffe während der Dampfbehandlung im Knetzer. 36, XIV S. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Bachelor Thesis, 2014.
81. **Biedermann-Brem, S.; Grob, K.:** Removal of mineral oil migrated from paperboard packaging during cooking of foods in boiling water. In: European Food Research and Technology. 232(2011)6, S. 1035-1041
82. **Rosenbach, M.:** Bewertung der Mineralölentfrachtung verschiedener Altpapierstoffe während der Flotation. 130 S. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Master Thesis, 2012.
83. Münzig Chemie GmbH: METOLAT TH 75. (11/2009). URL: <http://www.munzing.com/eu-de/TDS/METOLAT%20TH%2075.pdf> (Stand: 14.03.2014)
84. Erista Systemtechnik GmbH: Abwasserreinigung. (2014). URL: <http://www.erista.de/systemanlagen/systemanlagen/abwasserreinigung> (Stand: 14.03.2014)
85. Norm: INGEDE Method 11. 2012. Assessment of Print Product Recyclability – Deinkability Test.
86. **Brenner, T.; A.-M., S.:** Flotation von Altpapier für die Produktion von Wellpappenrohpapier - Technologische und ökonomische Aspekte - Abschlussbericht zum Forschungsvorhabens Nr. IW 060113 18 S. (Published Online: URL: http://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/Dokumente/Forschung/Forschungsprojekte/IW_060113.pdf (Stand: 18.03.2014)
87. **Kocer, E. V.; Johnson, H.; Thompson, D. A.:** Influence of Air Flow Rate, Time and Total Air Volume on Efficiency of Toner Removal in Mixed Office Waste Flotation. In: Recycling Symposium, TAPPI, 1995, S. 65-72.
88. **Körkkö, M.; Laitinen, O.; Vahlroos, S.; Ämmälä, A.; Niinimäki, J.:** Components removal in flotation deinking. In: Progress in Paper Recycling. 17(2008)4, S. 15-22
89. **Meinl, G.:** Entwicklung einer praxisnahen und effizienten Beschreibung der komplexen Prozesse bei der Abtrennung von Verunreinigungen in der Flotation am Beispiel der Druckfarbenentfernung in der Altpapierstoffaufbereitung. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben IW 071029 (Published Online: URL: http://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/Dokumente/Forschung/Forschungsprojekte/IW_071029.pdf (Stand: 18.03.2014)
90. **Putz, H.-J.:** Upcycling von Altpapier für den Einsatz in höherwertigen graphischen Papieren durch chemisch-mechanische Aufbereitung (Deinken und Bleichen). 202 S. Darmstadt, Technische Hochschule Darmstadt, Fachbereich für Maschinenbau, Dissertation, 1987.
91. **Voß, D.:** Möglichkeiten und Grenzen der Entfernung von wasserbasierenden Druckfarben beim Altpapier-Recycling. Aachen: Shaker-Verl., 2012. VIII, 191 S. ISBN 978-3-8440-1737-3. Zugl.: Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Dissertation, 2012
92. Prüfmethode: INGEDE-Methode 2. (INGEDE e.V.). 08/2011. Measurement of optical characteristics of pulps and filtrates from deinking processes.
93. Norm: ISO 1762. 01.12.2001. Paper, boards and pulps - Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C.
94. Norm: DIN 54370. 06-2007. Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung des Glührückstandes.
95. **Väth, S.:** Fraktionierkonzepte zur Minimierung der Mineralölbelastung in der Langfaserfraktion. 92 S. Darmstadt, TU Darmstadt, Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2014.
96. Prüfmethode: ZELLCHEMING Merkblatt V/1.4/86. (ZELLCHEMING e.V.). 20.03.1986. Prüfung von Holzstoffen für Papier, Karton und Pappe - Gleichzeitige Bestimmung des Gehaltes an Splittern und Faserfraktionen.
97. Metso Automation: kajaaniFiberLab™ - Research-Quality Fiber Measurement. (01/2006). URL: [http://www.metso.com/cn/automation/pp_prod.nsf/WebWID/WTB-061009-2256F-1AC61/\\$File/kajaaniFiberLab_Brochure_in_English.pdf](http://www.metso.com/cn/automation/pp_prod.nsf/WebWID/WTB-061009-2256F-1AC61/$File/kajaaniFiberLab_Brochure_in_English.pdf) (Stand: 21.05.2014)

98. **Villforth, K.; Hirsch, G.; Schabel, S.:** Bewertung von Faserqualität und Prozessstufen durch Klassifizierung von Fasern. In: PTS Faserstoff-Symposium, Vol. 13, Dresden, 27-28 November 2007. München: PTS, 2007, S. 13.11-13.12.
99. **Ruddy, D. N.; Carroll, L. A.:** Select the best VOC Control Strategy. In: Chemical Engineering Process. - 89(1993)7. S. 28-35
100. **Khan, F. I.:** Removal of volatile organic compounds from polluted air. In: Journal of loss prevention in the process industries. 13(2000)6, S. 527-545
101. Gefahrstoffinformationssystem Chemie geführt von der BG RCI (GisChem): Kohlenwasserstoff-Gemische, frühere Grenzwert-Gr. 3, Flammpunkt 55 - 100°C. (07.02.2014). URL: http://www.gischem.de/download/01_4-00000505109-000000_1_1_1.PDF (Stand: 21.03.2014)
102. **Cal, M.; Rood, M. J.; Larson, S. M.:** Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth. In: Gas Separation Purification. 10(1996)2, S. 177-121
103. **Goss, K.-U.; Eisenreich, S. J.:** Adsorption of VOCs from the Gas Phase to Different Minerals and a Mineral Mixture. In: Environmental Science & Technology. 30(1996)7, S. 2135-2142
104. **Mohseni, M.; Allen, D. G.:** Biofiltration of mixtures of volatile organic compounds emitted from pulp and paper industries. In: International Environmental Conference & Exhibition, De Poort, Netherlands, 1998. S. 183-189.
105. N.N.: Abluftbehandlung in der Papierindustrie. In: Aktuelle Papier-Rundschau. (2011)11, S. 34-35
106. **Zimme, A.:** Verbrennungslehre Formelsammlung (Published Online: URL: http://www.f09.fh-koeln.de/imperia/md/content/institut_tga/fachschaft/grundstudium/verbrennungslehre/verbrennungslehre_formelsammlung.pdf) (Stand: 10.04.2014)
107. N.N.: Deutschland: Großhandelspreisindex für Altpapier Januar 2014. In: EUWID - Papier und Zellstoff. (2014)12, S. 4
108. N.N.: Papier 2013 - Ein Leistungsbericht - Bonn: Verband Deutscher Papierfabriken e.V., 2013. 111 S.
109. **BMWi:** Energiedaten: Gesamtausgabe (Published Online: URL: <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energiestatistiken-grafiken,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de.rwb=true.pdf>) (Stand: 09.04.2014)
110. **Holik, H.:** Unit operations and equipment in recycled fiber processing. In: Papermaking Science and Technology. Recycled Fiber and Deinking / Ed.: L. Götsching, Pakarinen, H. Helsinki: Fapet Oy, 2000. ISBN 952-5216-07-1, S. 91-210
111. **Banerjee, D.:** Development of High Resolution Optical Measurement Techniques to Investigate Moisture Content and Thermal Properties of Paper. Aachen: Shaker-Verl., 2008. 163 S. ISBN 978-3-8322-7984-4. Zugl.: Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Dissertation, 2008
112. peace software - Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von überhitztem Wasserdampf. URL: http://www.peacesoftware.de/einigewerte/wasser_dampf.html (Stand: 09.04.2014)
113. peace software - Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Luft. URL: <http://www.peacesoftware.de/einigewerte/luft.html> (Stand: 09.04.2014)
114. Tabellensammlung Chemie/ Stoffdaten Wasser. (21.11.2013). URL: http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_Stoffdaten_Wasser (Stand: 11.04.2014)
115. Technische Daten HS-AKP-26 Aktivkohlepatronen. URL: <http://www.luftfilterbau.de/cms/upload/produkte/aktivkohlefilter/PDF/D10-D03-HS-AKP26.pdf> (Stand: 09.04.2014)
116. Bureau of Labor Statistics: CPI Inflation Calculator. URL: http://www.bls.gov/data/inflation_calculator.htm (Stand: 11.04.2014)
117. **Grundmann, R.; F., S.; Eidam, H.; Rahn, B.:** Ventilatoren Fibel: Grundlagen der Ventilatorentechnik (Published Online: URL: http://www.tlt-turbo.com/dateien/194-Ventilatoren-Fibel_Grundlagen_der_Ventilorteknik.pdf) (Stand: 10.04.2014)

8 Anhang

8.1 Gemischtlagerung

Tabelle 8.1: Ergebnisse der Gemischtlagerung 2x2 cm² großer Proben

Lagerzeit in Wochen	0	1		2		4		12	
Lagerungstemperatur in °C	-	23	50	23	50	23	50	23	50
Mineralölgehalt Zeitung in mg/kg	2795	2645	2465	2630	2640	2580	2345	2790	2335
Mineralölgehalt Wellpappe in mg/kg	580	965	1285	1045	1265	1025	1330	1355	1475
Mineralölgehalt Karton in mg/kg	755	1475	2020	1635	2105	1690	2165	2065	2210

Tabelle 8.2: Ergebnisse der Gemischtlagerung 4x4 cm² großer Proben

Lagerzeit in Wochen	0	1		2		4		12	
Lagerungstemperatur in °C	-	23	50	23	50	23	50	23	50
Mineralölgehalt Zeitung in mg/kg	2795	2685	2150	3000	2080	2705	2075	2305	2235
Mineralölgehalt Wellpappe in mg/kg	580	750	975	920	1140	1040	1150	1020	1250
Mineralölgehalt Karton in mg/kg	755	1265	1650	1445	1725	1535	1755	1510	1785

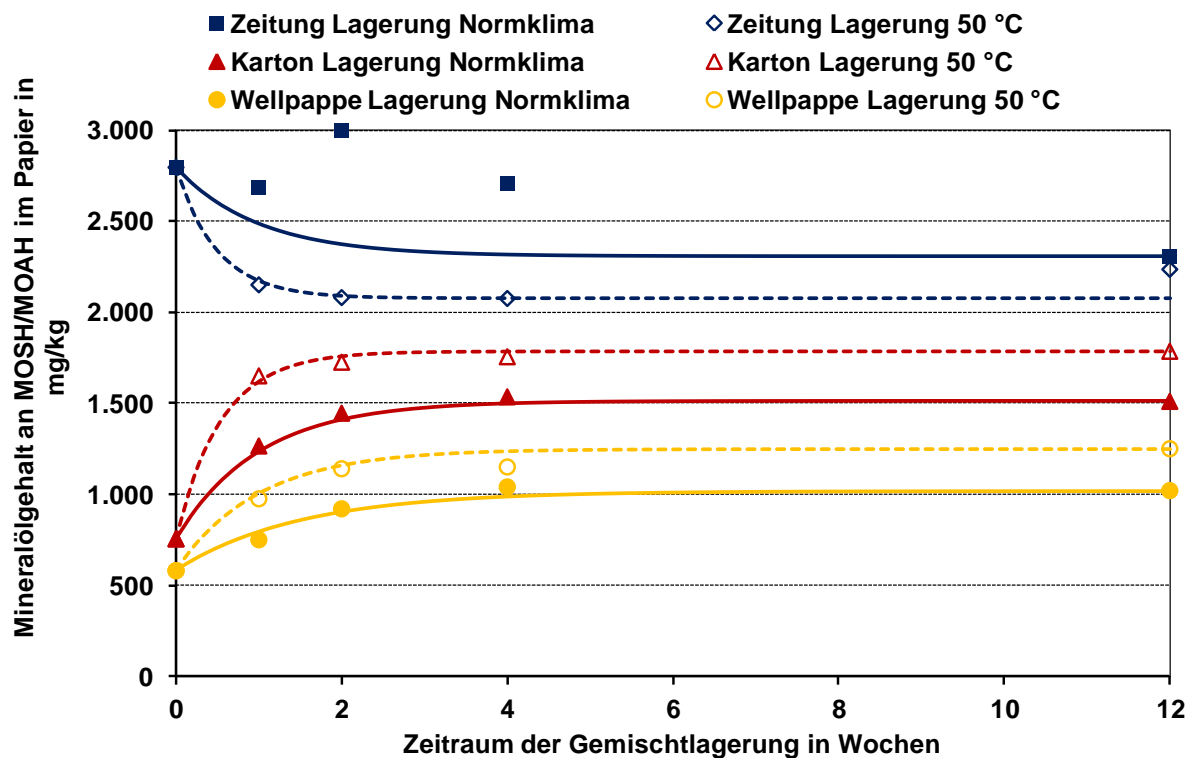


Abbildung 8.1: Mineralölmigration zwischen Zeitung (50 %), Wellpappen und Kartons (je 25 %) bei Gemischtlagerung von 4 x 4 cm großen Partikeln über mehrere Wochen

8.2 Heißluftbehandlung

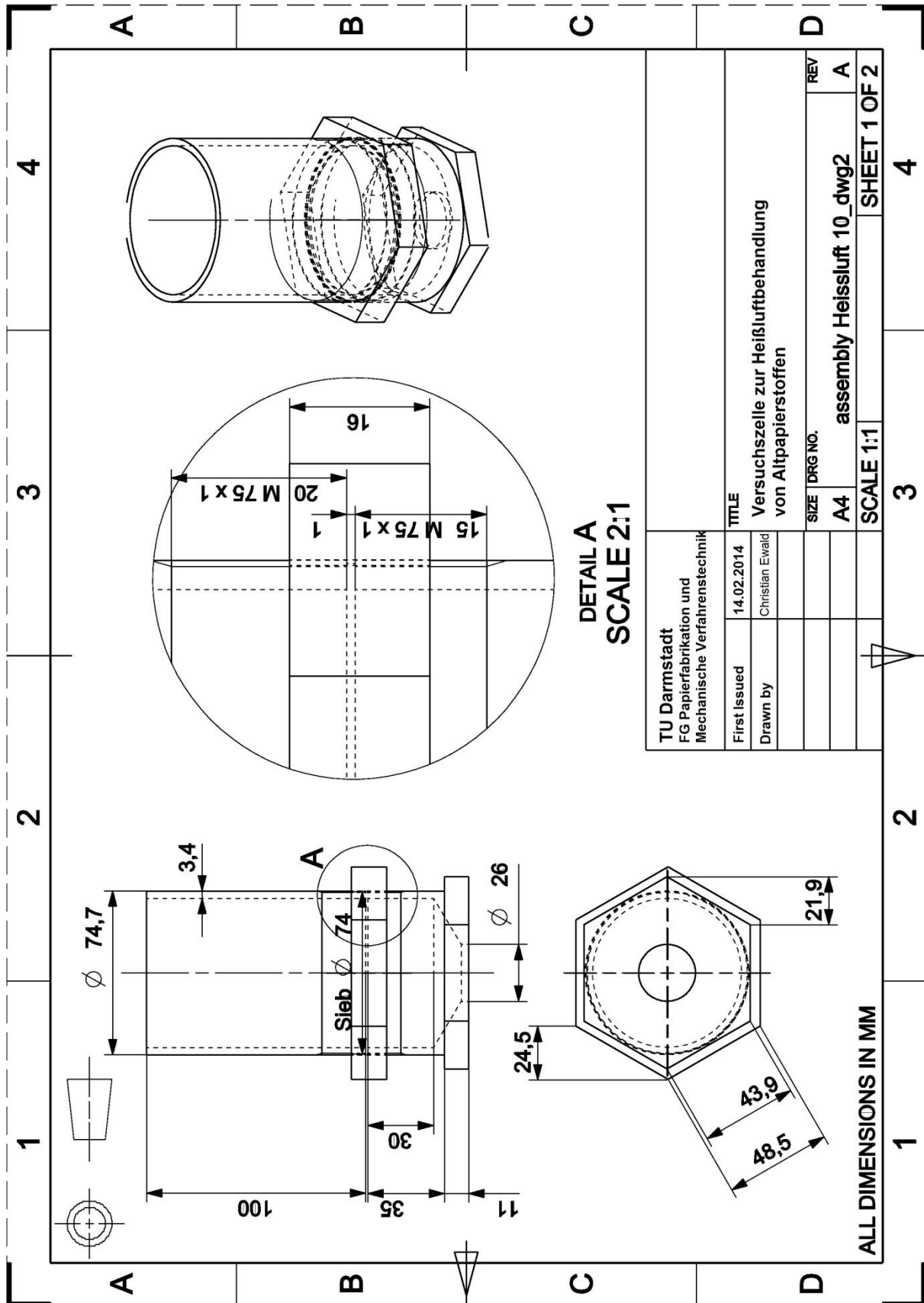


Abbildung 8.2: Technische Zeichnung der Versuchszelle zur Heißluftbehandlung bestehend aus zwei miteinander verschraubten Rohstücken, zwischen die ein feinporiges Sieb eingespannt ist

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Heißluftbehandlung von Altpapierproben bei 100 und 150 °C für zunehmende Behandlungszeiten

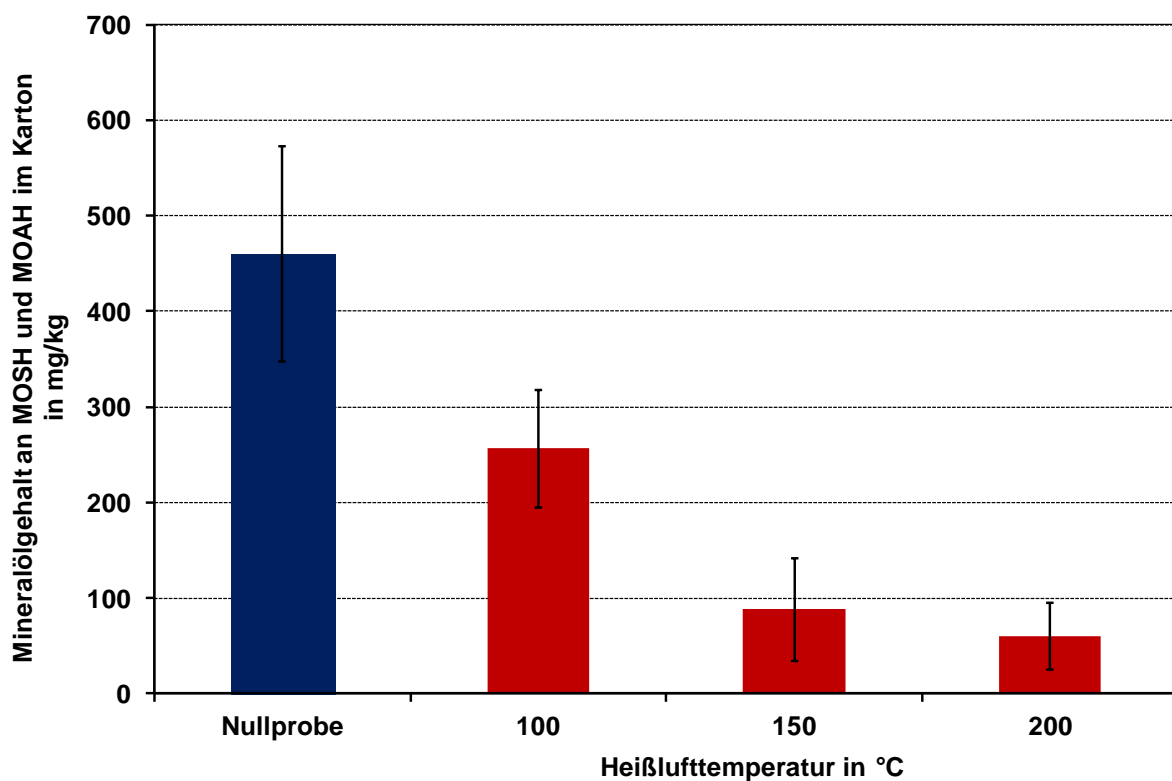
Rohstoff	Temperatur in °C	Probenmenge in g	Behandlungsdauer in min	Spezifische Heißluftmenge in kg/kg	Mineralölgehalt in mg/kg	Mineralölaustrag in %
Zeitung	-	-	0	0	5600	0,0
Zeitung	100	50	1	8,3	5880	-5,0
Zeitung	100	50	3	24,9	6170	-10,2
Zeitung	100	50	5	41,5	4535	19,0
Zeitung	100	50	10	83	3055	45,4
Zeitung	100	50	15	124,5	3460	38,2
Zeitung	100	50	20	166	2455	56,2
Wellpappe	-	-	0	0	445	0,0
Wellpappe	100	50	1	8,3	315	29,2
Wellpappe	100	50	3	24,9	390	12,4
Wellpappe	100	50	5	41,5	295	33,7
Wellpappe	100	50	10	83	270	39,3
Wellpappe	100	50	15	124,5	240	46,1
Wellpappe	100	50	20	166	230	48,3
Karton	-	-	0	0	460	0,0
Karton	100	50	1	8,3	380	17,4
Karton	100	50	3	24,9	240	47,8
Karton	100	50	5	41,5	275	40,2
Karton	100	50	10	83	250	45,7
Karton	100	50	15	124,5	195	57,6
Karton	100	50	20	166	210	54,3
Zeitung	-	-	0	0	4865	0,0
Zeitung	150	25	1	16,6	1785	63,3
Zeitung	150	25	2	33,2	875	82,0
Zeitung	150	25	5	83	307,5	93,7
Zeitung	150	25	10	166	167,5	96,6
Zeitung	150	25	15	249	40	99,2
Zeitung	150	25	20	332	102,5	97,9
Karton	-	-	0	0	340	0,0
Karton	150	25	1	16,6	150	55,9
Karton	150	25	2	33,2	95	72,1
Karton	150	25	5	83	57,5	83,1
Karton	150	25	10	166	30,25	91,1
Karton	150	25	15	249	75	77,9
Karton	150	25	20	332	37,5	89,0
Mischung 2	-	-	0	0	1090	0,0
Mischung 2	150	25	1	16,6	430	60,6
Mischung 2	150	25	2	33,2	260	76,1
Mischung 2	150	25	3	49,8	175	83,9
Mischung 2	150	25	6	99,6	95	91,3
Mischung 2	150	25	9	149,4	90	91,7
Mischung 2	150	25	12	199,2	80	92,7
Mischung 1	-	-	0	0	2360	0,0
Mischung 1	150	25	1	16,6	1115	52,8
Mischung 1	150	25	2	33,2	480	79,7
Mischung 1	150	25	3	49,8	265	88,8
Mischung 1	150	25	6	99,6	165	93,0
Mischung 1	150	25	9	149,4	90	96,2
Mischung 1	150	25	12	199,2	70	97,0

Tabelle 8.4: Ergebnisse der Untersuchung zur Partikelgröße für eine 15 minütige Behandlung von Karton

Probe	Partikelgröße in cm ²	Probenmenge in g	Mineralölgeht in mg/kg
Nullprobe	0,5	200	460
1	0,5	200	215
2	4	200	205
3	16	200	320
4	64	200	345

Tabelle 8.5: Ergebnisse der Untersuchung an geschreddertem Karton zum Temperatureinfluss bei 10 minütiger Behandlungsdauer

Temperatur in °C	Spez. Energie in kWh/t	Mineralölgehalt in mg/kg	Standardabw. Mineralölgehalt
23	0	50	112,8
100	2630	50	61,5
150	4290	50	53,8
200	5940	50	60,2

**Abbildung 8.3: Mineralölfentfernung nach zehnmütiger Heißluftbehandlung von Kartonproben bei zunehmender Temperatur (50 g otro Probe)****Tabelle 8.6: Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluss des spezifischen Energieeintrags an geschredderten Kartonproben von je 25 g**

Temperatur in °C	Entfrachtungsdauer in min	Spez. Energie in kWh/t	Mineralölgehalt in mg/kg
23	0	0	240
150	10	4293	40
100	16	4293	90
70	26	4293	150
70	60	9907	115

8.3 Heißdampfbehandlung

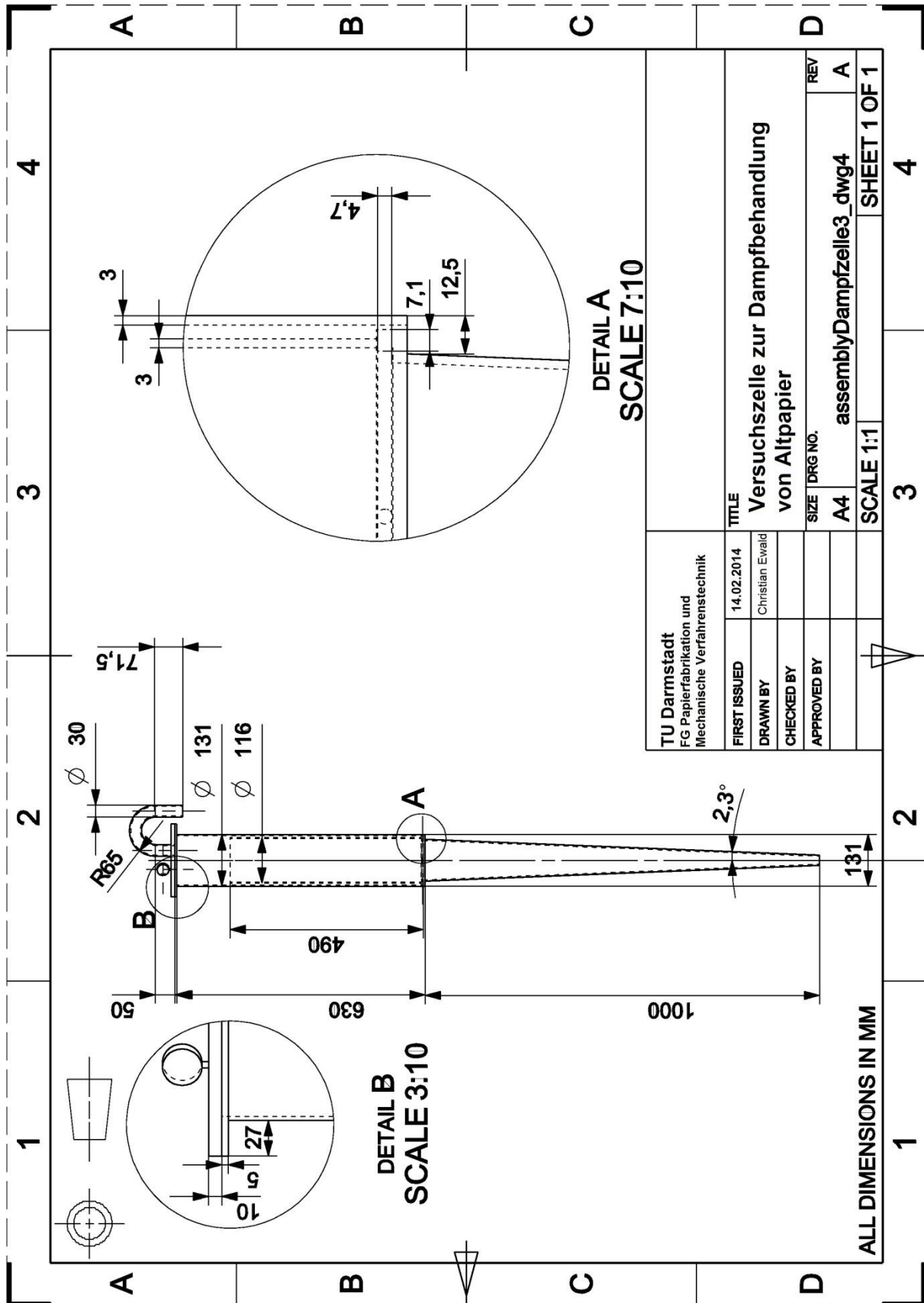


Abbildung 8.4: Technische Zeichnung der Versuchszelle zur Dampfbehandlung bestehend aus einer zylindrische Zelle mit Einsatz, in den Altpapier auf ein Sieb gegeben wird; verschlossen wird die Zelle mit einem Deckel. Der mit Druck und Temperatursensor ausgestattet ist

Tabelle 8.7: Ergebnisse der Dampfbehandlung von 50 g othro geschredderten Altpapierproben bei 100 °C und Normaldruck für zunehmende Behandlungszeiten

Rohstoff	Behandlungsdauer in min	Spezifische Dampfmenge in kg/kg	Mineralölgehalt in mg/kg	Mineralölauftrag in %
Zeitung	0	0	5600	0,0
Zeitung	5	4,2	2230	60,2
Zeitung	10	8,4	2440	56,4
Zeitung	15	12,6	1860	66,8
Zeitung	20	16,8	2080	62,9
Wellpappe	0	0	560	0,0
Wellpappe	5	4,2	265	52,7
Wellpappe	10	8,4	305	45,5
Wellpappe	15	12,6	165	70,5
Wellpappe	20	16,8	185	67,0
Karton	0	0	535	0,0
Karton	5	4,2	215	59,8
Karton	10	8,4	185	65,4
Karton	15	12,6	132,5	75,2
Karton	20	16,8	105	80,4
Zeitung	0	0	535	0,0
Zeitung	5	4,2	215	59,8
Zeitung	10	8,4	185	65,4
Zeitung	15	12,6	132,5	75,2
Zeitung	20	16,8	105	80,4
Karton	0	0	535	0,0
Karton	5	4,2	215	59,8
Karton	10	8,4	185	65,4
Karton	15	12,6	132,5	75,2
Karton	20	16,8	105	80,4
Mischung 1	0	0	2360	0,0
Mischung 1	5	4,2	1095	53,6
Mischung 1	10	8,4	935	60,4
Mischung 1	15	12,6	605	74,4
Mischung 1	20	16,8	635	73,1
Mischung 2	0	0	1090	0,0
Mischung 2	5	4,2	467,5	57,1
Mischung 2	10	8,4	400	63,3
Mischung 2	15	12,6	285	73,9
Mischung 2	20	16,8	322,5	70,4

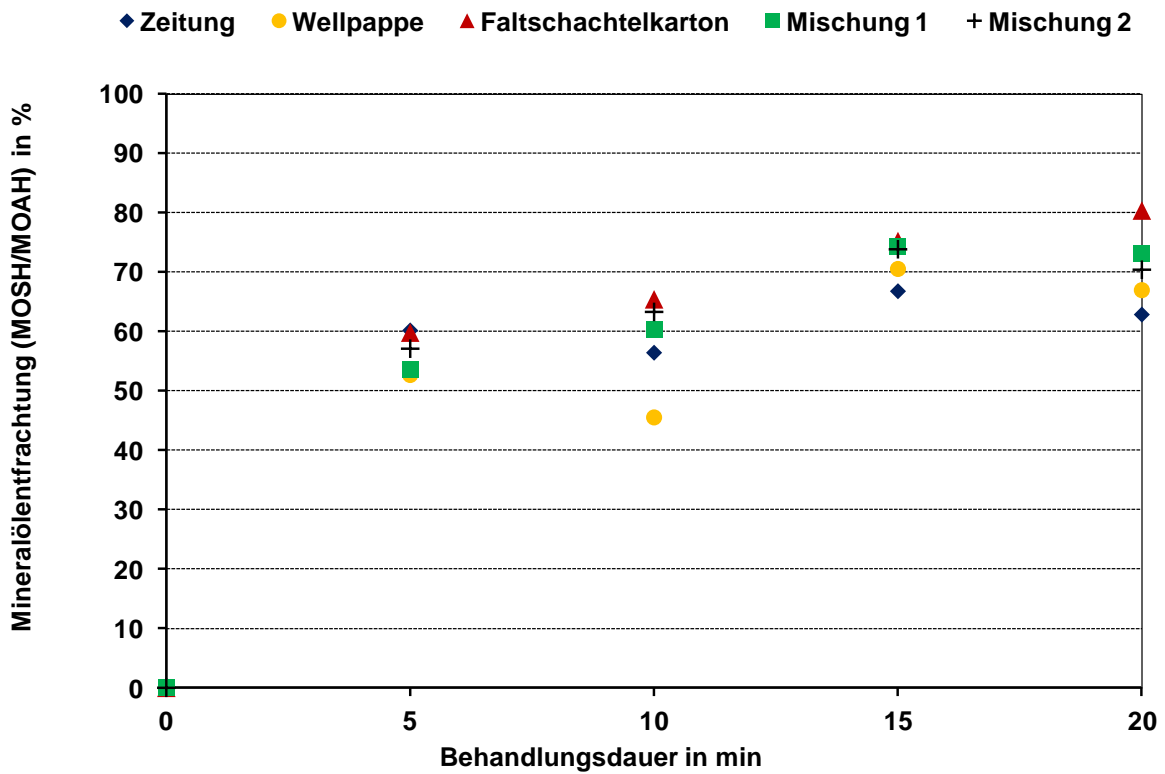


Abbildung 8.5: Mineralölentfrachtung bei der Heißdampfbehandlung für unterschiedlicher Rohstoffe in Abhängigkeit der Behandlungsdauer

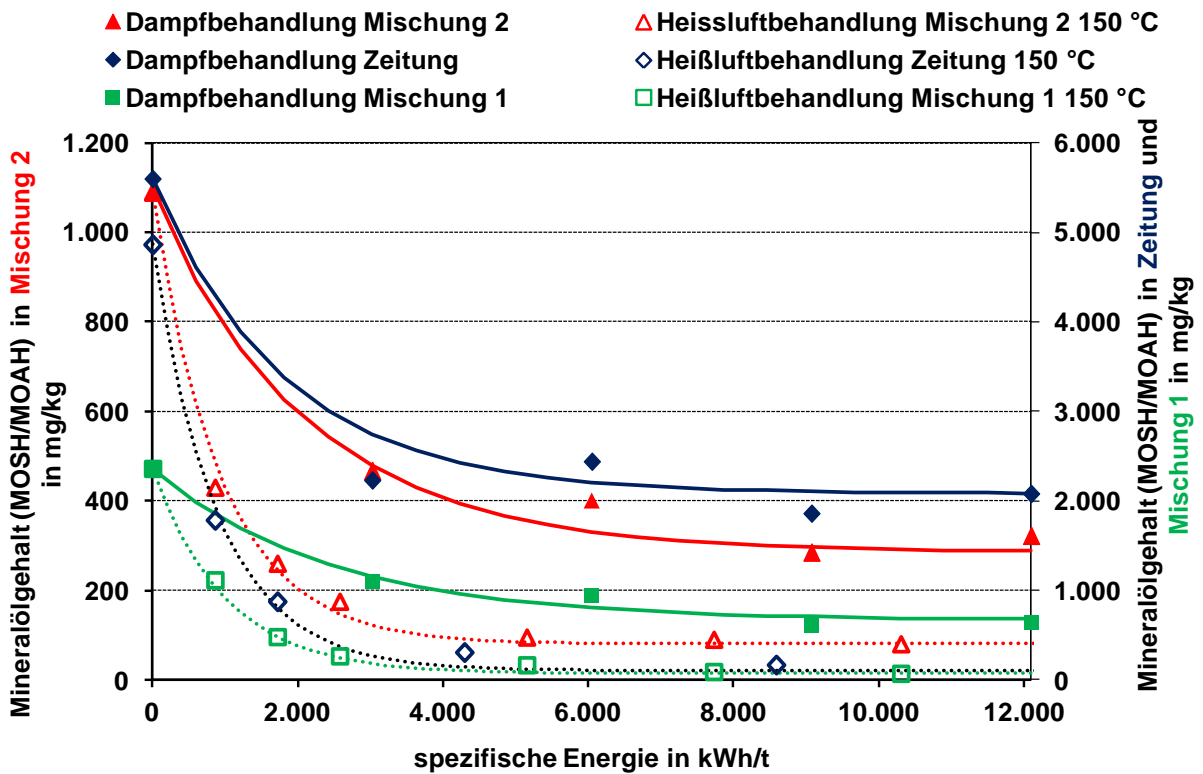


Abbildung 8.6: Vergleich der Mineralölreduzierung bei Heißluft- und Dampfbehandlung in Anhängigkeit der spezifischen Energie

Tabelle 8.8: Ergebnisse der Untersuchung zur Partikelgröße für eine 20 minütige Behandlung von Zeitungen

Probe	Partikelgröße in cm ²	Probenmenge in g	Mineralölgehalt in mg/kg
Nullprobe	0,5	200	5135
1	0,5	200	2425
2	4	200	3285
3	16	200	3130
4	64	200	4250

Tabelle 8.9: Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluss des Prozessdrucks bei 8 minütiger Behandlung von 50 g geschreddertem Karton

Überdruck in bar	Mineralölgehalt in mg/kg	Standardabw. Mineralölgehalt
Nullprobe	535	50,0
0	265	43,8
0,5	310	48,5
1	290	46,3

Tabelle 8.10: Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluss der Probenfeuchte bei 20 minütiger Behandlung von 50 g geschreddertem Karton

Probenfeuchte reaktiv	Mineralölgehalt in mg/kg	Standardabw. Mineralölgehalt
Nullprobe	353	50,6
„trocken“	125	92,5
„feucht“	103	37,7
„nass“	138	22,2

Tabelle 8.11: Ergebnisse zum Mineralölgradienten bei der Entfrachtung von 200 g otro Probe

Rohstoff	Schicht von oben	Behandlungsdauer in min	Mineralölgehalt in mg/kg
Karton	Nullprobe	0	340
Karton	1.	10	185
Karton	2.	10	235
Karton	3.	10	285
Karton	4.	10	265
Karton	1.	15	145
Karton	2.	15	225
Karton	3.	15	210
Karton	4.	15	270
Karton	1.	20	185
Karton	2.	20	215
Karton	3.	20	200
Karton	4.	20	165
Zeitung	Nullprobe	0	5125
Zeitung	1.	5	2040
Zeitung	2.	5	3135
Zeitung	3.	5	3375
Zeitung	4.	5	3740
Zeitung	1.	10	1595
Zeitung	2.	10	2335
Zeitung	3.	10	2535
Zeitung	4.	10	3035
Zeitung	1.	15	1650
Zeitung	2.	15	2235
Zeitung	3.	15	1975
Zeitung	4.	15	2345
Zeitung	1.	20	1940
Zeitung	2.	20	1935
Zeitung	3.	20	1720
Zeitung	4.	20	1720

Tabelle 8.12: Ergebnisse der Stippengehaltsuntersuchung für unterschiedlichen Behandlungs- und Zerfaserungszeiten von 100 g otro geschredderten Altpapierproben

Rohstoff	Behandlungsdauer in min	Überdruck in bar	Desintegrationszeit in min	Stippengehalt in %	Standardabw. Stippengehalt
Karton	0	0	1	61,1	36,4
Karton	0	0	3	19,8	11,9
Karton	0	0	5	9,5	5,2
Karton	10	0	1	45,4	28,7
Karton	10	0	3	20,1	9,9
Karton	10	0	5	7,9	4,4
Karton	20	0	1	48,2	29,9
Karton	20	0	3	17,3	10,8
Karton	20	0	5	8,4	5,2
Wellpappe	0	0	1	53,3	25,1
Wellpappe	0	0	3	37,3	23,7
Wellpappe	0	0	5	18,7	11,7
Wellpappe	10	0	1	51,2	31,5
Wellpappe	10	0	3	32,7	20,8
Wellpappe	10	0	5	19,4	12,5
Wellpappe	20	0	1	52,1	30,7
Wellpappe	20	0	3	32,3	20,2
Wellpappe	20	0	5	19,5	12,3
Wellpappe	20	0	1	61,5	36,2
Wellpappe	20	0	3	33,1	21,5
Wellpappe	20	0	5	21,6	13,5
Wellpappe	20	1	1	51,1	28,9
Wellpappe	20	1	3	24,0	14,7
Wellpappe	20	1	5	14,4	9,3

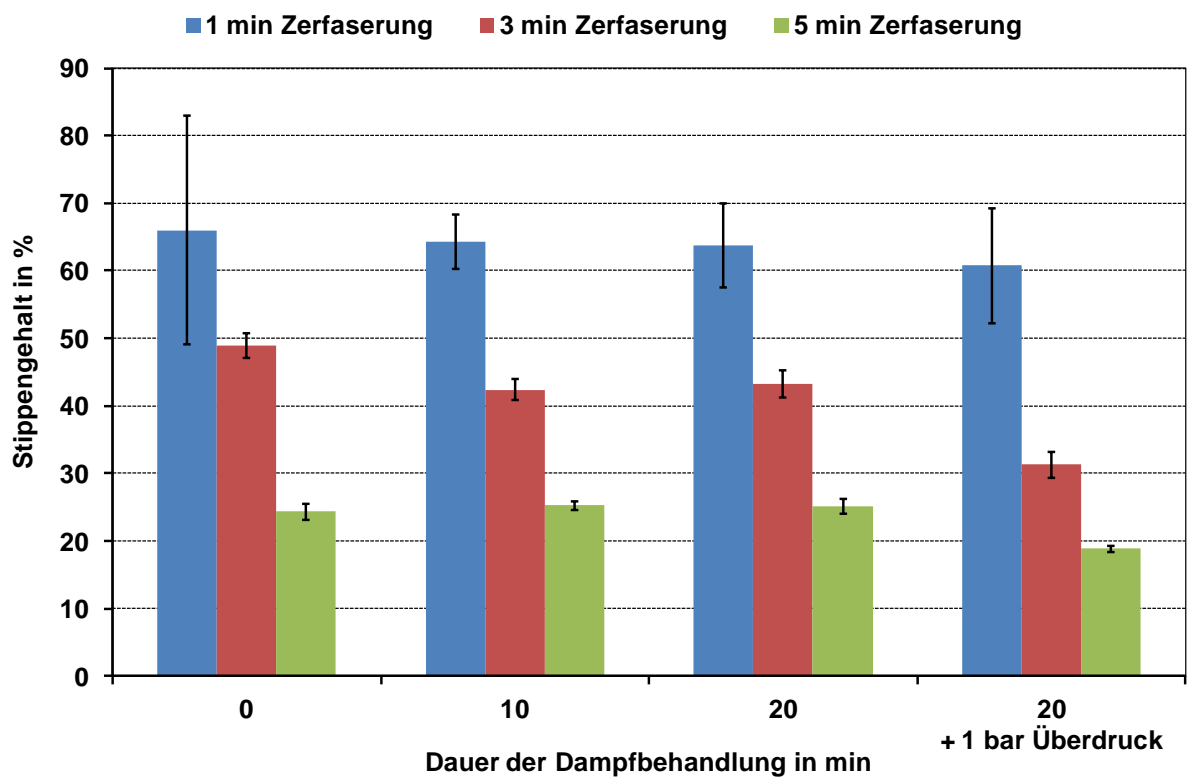


Abbildung 8.7: Einfluss der Dampfbehandlung auf das Zerfaserungsergebnis bei Wellpappe

8.4 Dampfbehandlung unter Vakuum

Tabelle 8.13: Ergebnisse der Vakuumbehandlung im Knetter bei erhöhten Temperaturen

Knetertemperatur in °C	Zeit in min	0	5	15	30
50	Mineralölgehalt in mg/kg	3505	3585	3567,5	3432,5
	Stoffdichte in %	26,65	30,21	34,43	40,61
70	Mineralölgehalt in mg/kg	3580	3585	3440	3482,5
	Stoffdichte in %	24,17	26,35	37,19	50,75
90	Mineralölgehalt in mg/kg	3742,5	3565	3247,5	3160
	Stoffdichte in %	24,97	37,185	53,55	95,45

8.5 Mineralölflotation

Tabelle 8.14: Ergebnisse der Screeningversuche zur Mineralörentfernung während der Flotation

Nr.	Funktionschemikalie	NaOH-Dos. in %	Flotationszeit in min	Luftmenge in % max	Stoffdichte in %	Temperatur in °C	Mineralölgehalt UP in mg/kg	Mineralölgehalt DP in mg/kg	Ausbeute in %
1	Matthrein	1	20	70	1,2	45	1870	620	78
2	Matthrein	0,6	15	100	0,8	55	1720	730	85,4
3	Matthrein	1	20	70	0,8	55	1820	480	80,2
4	Ölsäure	1	20	100	1,2	55	1520	986	94,2
5	Matthrein	0,6	20	70	1,2	45	1810	495	78,7
6	Ölsäure	0,6	15	70	0,8	45	1290	960	83,4
7	Metolat + Ölsäure	1	15	100	1,2	45	1360	1010	78,9
8	Ölsäure	1	15	70	0,8	45	1390	985	91,4
9	Metolat + Ölsäure	0,6	15	70	1,2	55	1540	946	88,3
10	Ölsäure	0,6	20	100	1,2	55	1030	690	80,8
11	Metolat + Ölsäure	1	20	100	0,8	45	1810	803	86,2
12	Metolat + Ölsäure	0,6	20	100	0,8	45	1530	760	88,3
13	Ölsäure	0,6	15	70	0,8	45	1320	926	91,6
14	Matthrein	1	15	100	0,8	55	1705	460	81,6
15	Ölsäure	1	20	100	1,2	55	1460	880	85,4
16	Metolat + Ölsäure	1	15	70	1,2	55	1470	760	79,3
17	Matthrein	0,6	15	100	1,2	45	1760	534	79
18	Metolat + Ölsäure	0,6	20	70	0,8	55	1660	460	82,6

Tabelle 8.15: Ergebnisse der Versuche zur Optimierung der Chemikalienrezeptur unter Verwendung von Metolat TH75

Nr.	Rezeptur	Mineralölgehalt UP in mg/kg	Mineralölgehalt DP in mg/kg	Verlust in %	Ink Elimination (ERIC)
A	Metolat	2020	1080	13,92	37,7
B	Metolat + NaOH	1838	905	19,80	45,8
C	Metolat + NaOH + Ölsäure	1658	662,5	16,79	54,2
D	Metolat + NaOH + Ölsäure + erhöhter Lufteintrag	1705,0	622,5	18,0	61,8

Tabelle 8.16: Ergebnisse der Versuche zur Optimierung des Flotationsergebnisses mit Matthrein P

Nr.	Zugabereihenfolge	Mineralölgehalt UP in mg/kg	Mineralölgehalt DP in mg/kg	Verlust in %	Ink Elimination (ERIC)
1	Zerfaserung: Matthrein + NaOH Flotation: Ca ²⁺ -Ionen	1325	575	20,89	52,1
2	Zerfaserung: Matthrein + Ca ²⁺ -Ionen Flotation: NaOH	1865	570	13,22	57,8
3	Zerfaserung: Matthrein + Ca ²⁺ -Ionen + NaOH	1705	535	13,27	68,0

Tabelle 8.17: Ergebnisse aller übrigen Flotationsversuche und Flotationsreihen bei optimierter Chemikalienrezeptur und unterschiedlichen Rohstoffen

Funktions- chemikalie	Rohstoff	Flotations- zeit in min	Mineralöl- gehalt UP in mg/kg	Mineralöl- gehalt DP in mg/kg	Verlust in %	Anorga- nischer Anteil Rohstoff in %	Mineralöl- austrag absolut in %	Austrag anorg. Partikel absolut in %
Matthrein	FAZ	15	1565	325	17,3	19,6	82,8	66,9
Matthrein	FAZ	15	1705	535	13,3	19,6	72,8	65,3
Matthrein	FAZ	15	1760	535	21,0	19,6	76,0	59,7
Matthrein	FAZ	15	1325	575	20,9	19,6	65,7	66,6
Matthrein	FAZ	20	1565	605	21,9	19,6	69,8	72,3
Matthrein	FAZ	20	1870	620	22,0	19,6	74,1	68,1
Matthrein	FAZ	15	1720	730	14,6	19,6	63,8	63,1
Matthrein	FAZ	15	1705	460	18,4	19,6	78,0	70,1
Matthrein	FAZ	20	1820	480	19,8	19,6	78,8	70,4
Matthrein	Karton	15	870	195	22,0	26,6	82,5	67,7
Matthrein	Wellpappe	15	805	300	14,4	15,6	68,1	56,8
Metolat	FAZ	20	1545	440	25,9	19,6	78,9	72,2
Metolat	FAZ	20	1530	760	11,7	19,6	56,1	47,0
Metolat	FAZ	15	1540	946	11,7	19,6	45,8	47,0
Metolat	FAZ	20	1705	623	18,0	19,6	70,1	70,0
Metolat	FAZ	20	1658	663	16,8	19,6	66,8	68,8
Metolat	FAZ	15	1360	1010	21,1	19,6	41,4	48,7
Metolat	FAZ	3	4505	3713	4,0	18,3	20,9	12,1
Metolat	FAZ	6	4505	3337	8,9	18,3	32,4	27,1
Metolat	FAZ	9	4505	2812	12,7	18,3	45,2	38,2
Metolat	FAZ	15	4505	1758	19,9	18,3	68,2	54,3
Metolat	FAZ	20	4505	1314	32,3	18,3	79,2	68,0
Metolat	Karton	5	582	483	6,7	23,9	22,6	17,8
Metolat	Karton	10	582	385	14,0	23,9	42,8	34,7
Metolat	Karton	15	582	266	22,6	23,9	63,9	48,8
Metolat	Karton	20	582	172	25,5	23,9	77,4	53,6
Metolat	Mischung 1	5	2745	2511	9,1	18,5	16,8	20,8
Metolat	Mischung 1	10	2745	2209	15,7	18,5	31,7	36,4
Metolat	Mischung 1	15	2745	2413	23,7	18,5	43,1	52,2
Metolat	Mischung 1	20	2745	1642	28,7	18,5	55,6	61,1
Metolat	Mischung 2	5	1400	1128	7,6	23,6	25,6	17,0
Metolat	Mischung 2	10	1400	993	15,4	23,6	39,6	31,4
Metolat	Mischung 2	15	1400	739	27,8	23,6	60,6	48,2
Metolat	Mischung 2	20	1400	501	38,8	23,6	76,2	61,3
Metolat	Wellpappe	5	500	494	0,9	12,8	2,1	3,9
Metolat	Wellpappe	10	500	400	5,6	12,8	24,4	18,8
Metolat	Wellpappe	15	500	333	8,9	12,8	39,2	27,3
Metolat	Wellpappe	20	500	323	12,0	12,8	42,9	34,8
Ölsäure	FAZ	20	1460	880	14,6	19,6	48,5	46,4
Ölsäure	FAZ	20	1030	690	19,2	19,6	45,9	52,0
Ölsäure	FAZ	15	1290	960	6,6	19,6	30,5	30,5

Ölsäure	FAZ	15	1320	926	8,4	19,6	35,7	33,1
Ölsäure	FAZ	15	1390	985	8,6	19,6	35,2	36,5
Ölsäure	FAZ	5	4334	2976	5,7	17,8	35,3	16,6
Ölsäure	FAZ	10	4334	2314	10,0	17,8	51,8	28,6
Ölsäure	FAZ	15	4334	1916	14,4	17,8	61,9	39,4
Ölsäure	FAZ	20	4334	1497	17,7	17,8	71,2	46,4
Ölsäure	Karton	5	438	330	9,2	24,1	31,7	22,7
Ölsäure	Karton	10	438	291	13,2	24,1	42,2	31,2
Ölsäure	Karton	15	438	302	17,5	24,1	42,5	39,5
Ölsäure	Karton	20	438	252	18,5	24,1	52,6	41,3
Ölsäure	Mischung 1	5	2230	1821	5,8	18,5	23,1	18,2
Ölsäure	Mischung 1	10	2230	1599	12,0	18,5	36,7	34,3
Ölsäure	Mischung 1	15	2230	1100	21,1	18,5	60,4	51,1
Ölsäure	Mischung 1	20	2230	1055	26,1	18,5	63,9	59,7
Ölsäure	Mischung 2	5	1464	1183	5,5	23,6	23,6	11,1
Ölsäure	Mischung 2	10	1464	857	13,2	23,6	48,9	22,9
Ölsäure	Mischung 2	15	1464	586	27,4	23,6	70,1	39,1
Ölsäure	Mischung 2	20	1464	594	33,5	23,6	71,5	47,5
Ölsäure	Wellpappe	5	495	363	3,1	14,3	28,8	10,2
Ölsäure	Wellpappe	10	495	369	5,6	14,3	29,6	17,6
Ölsäure	Wellpappe	15	495	249	7,7	14,3	53,5	23,4
Ölsäure	Wellpappe	20	495	230	11,1	14,3	58,5	31,3
Ölsäure	Wellpappe	20	895	310	18,2	14	71,7	65,5

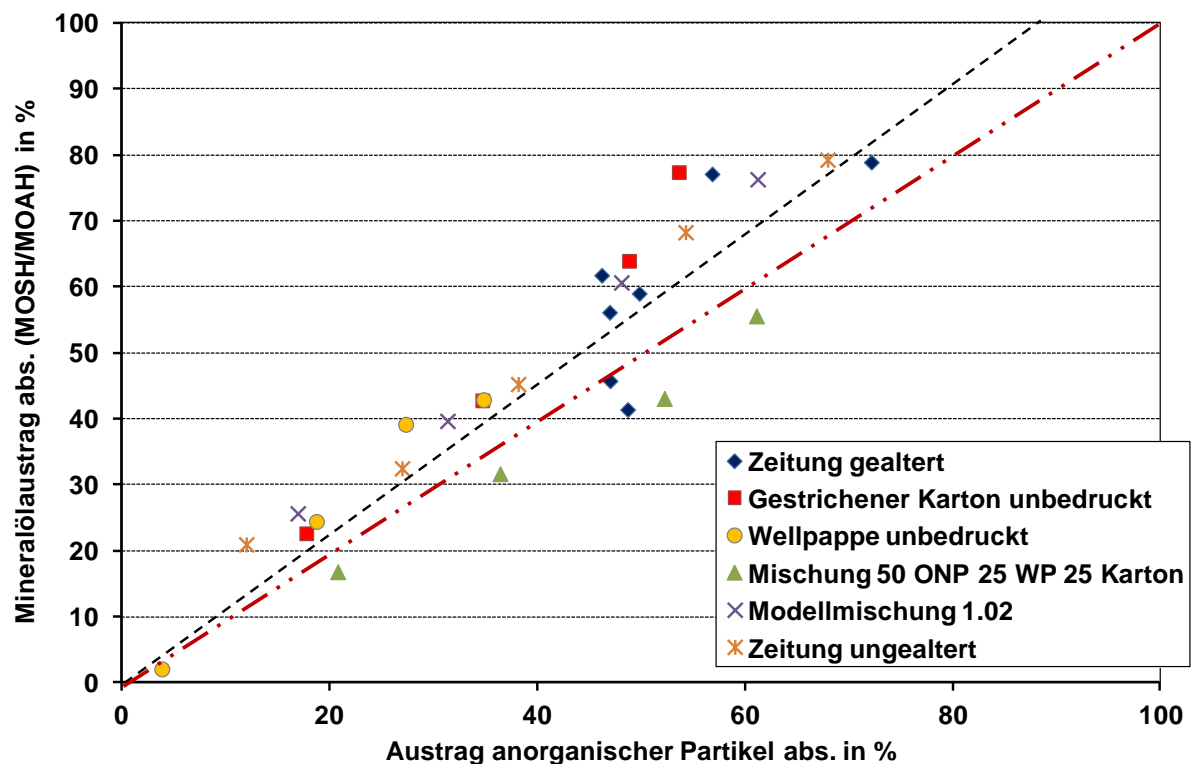


Abbildung 8.8: Korrelation zwischen absolutem Mineralölauftrag und absolutem Auftrag anorganischer Partikel für verschiedene Rohstoffe und Rohstoffmischungen bei Einsatz der Chemikalie Metolat

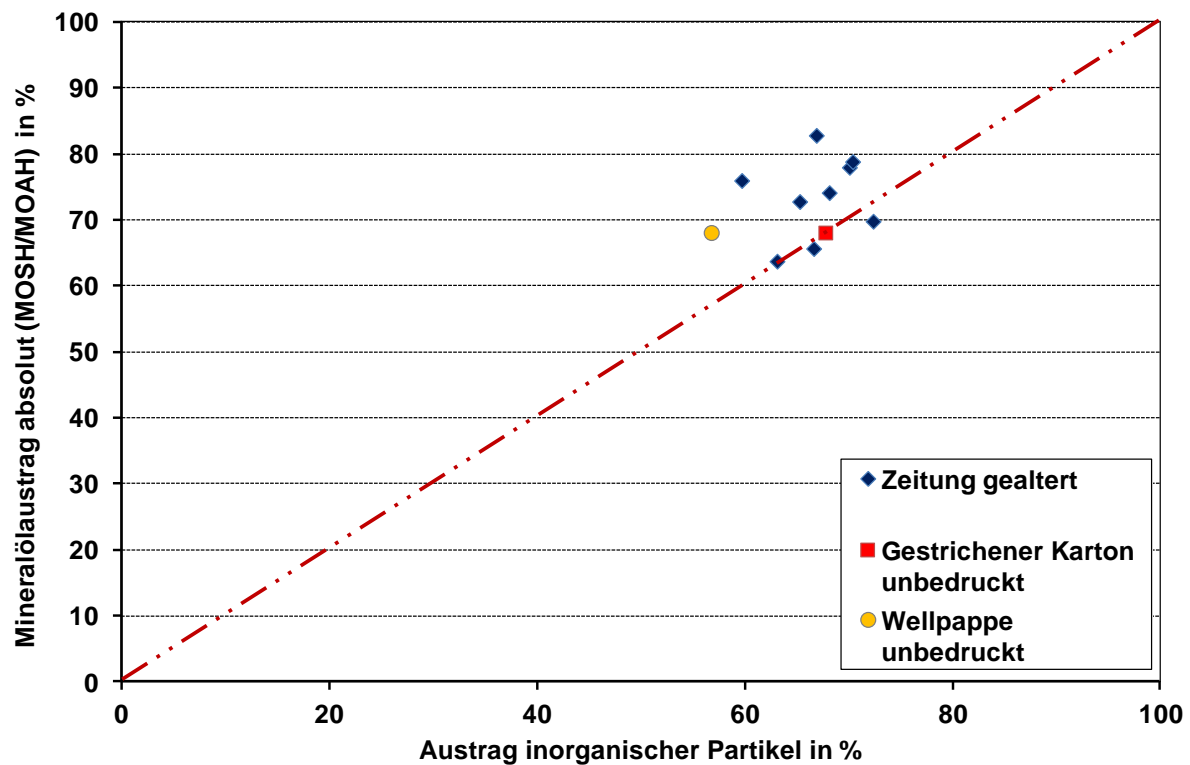


Abbildung 8.9: Korrelation zwischen absolutem Mineralölaustrag und absolutem Austrag anorganischer Partikel für verschiedene Rohstoffe und Rohstoffmischungen bei Einsatz der Chemikalie Matthrein

8.6 Dampfbehandlung im Knetzer

Tabelle 8.18: Ergebnisse der Dampfbehandlung eingedickter Faserstoffe im Knetzer

Ölbadtemperatur in °C	Behandlungsdauer in min	Stoffdichte in %	Temperatur im Knetraum in °C	Mineralölgehalt in mg/kg
100	0	35	79,4	3655
100	5	15,4	92,1	3175
100	10	14,7	94,2	3135
100	20	21,7	97,6	2720
135	0	35	108,8	3655
135	5	21,1	103,6	2940
135	10	19,4	103,7	2875
135	20	21,8	103,2	2425
150	0	35	115	3655
150	5	31,4	114	2675
150	20	45	114	1325

8.7 Fraktionierung und Teilstrombehandlung

Sämtliche Messwerte zur Fraktionierung von Faserstoffsuspensionen finden sich im Anhang der Diplomarbeit von Väth. [95]

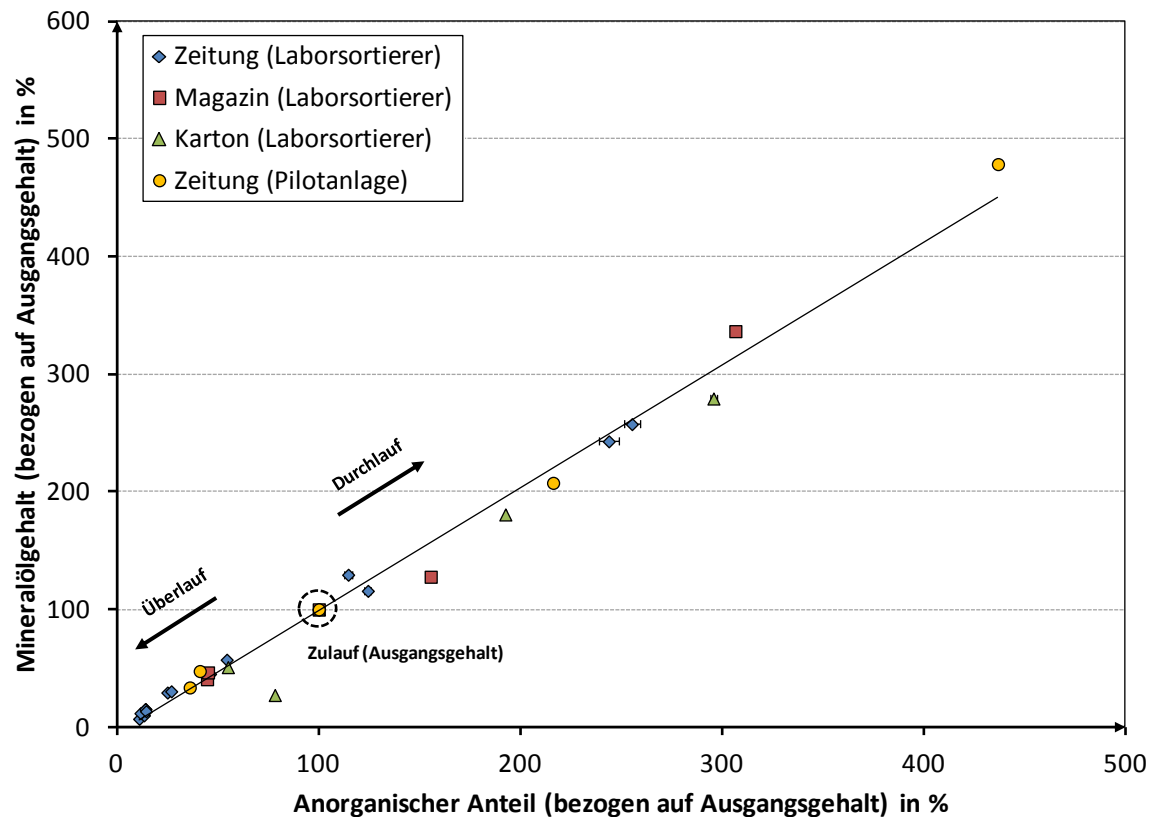


Abbildung 8.10: Zusammenhang zwischen anorganischem Anteil und Mineralölgehalt bei der Fraktionierung im Laborsortierer mit 200 µm Lochsieb.

8.7.1 Ergebnisse Teilstrombehandlung

Sämtliche Messwerte zur Sedimentations- und Flotationsbehandlung von Feinstofffraktionen finden sich in der Bachelor-Thesis von Mohr. [55]

Tabelle 8.19: Ergebnisse der Heißluftbehandlung 50 g eingedickter Feinstoffe bei einer Stoffdichte von 38,7 % und einer Temperatur von 150 °C

Behandlungsdauer in min	Spezifisches Heißluftvolumen in l/kg	Spezifischer Energieeintrag in kWh/t	Mineralölgehalt in mg/kg
0	0	0	6842
2	51680	2218	6415
5	129199	5545	4610
7	180879	7763	2010
9	232558	9981	938
15	387597	16636	820
25	645995	27726	320
40	1033592	44362	192