

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Extraktion von Altpapier und Altpapierstoffen mit überkritischem CO₂ – eine Möglichkeit zur Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus trockenem Altpapier

der Forschungsstelle(n)

Technische Universität Darmstadt,

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

Das IGF-Vorhaben 17756 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, 23.05.2016

Ort, Datum

Saskia Runte

A handwritten signature in blue ink that reads 'S-Runte'.

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

Zusammenfassung

Das wesentliche Ziel des Projektes war die Untersuchung der Extraktion mit überkritischem CO₂ zur Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier, um weiterhin einen multifunktionalen Einsatz dieses Rohstoffs, der auch die sensitiven Bereiche der Lebensmittel- und Verpackungsindustrie nicht ausschließt, zu gewährleisten.

Um einen möglichst repräsentativen Überblick über die Beladung an kritischen Inhaltsstoffen in verschiedenen Papier- und Kartonsorten aus dem deutschsprachigen Raum zu erhalten, wurden zunächst Produkte aus unterschiedlichen Kategorien (Zeitung, Faltschachtelkarton, ...) auf ihren Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen geprüft. Analysiert wurden Benzophenon, Bisphenol A, Diisopropylnaphthalin, Mineralölkohlenwasserstoffe (C₁₀ - C₂₅), Pentachlorphenol, Phthalate, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle, Formaldehyd, Glyoxal und primäre aromatische Amine. Bis auf polychlorierte Biphenyle und primäre aromatische Amine wurden alle Inhaltsstoffe in diversen Papier- und Kartonprodukten detektiert. Insgesamt zeigt sich, dass sich der Gehalt der Inhaltsstoffe zwischen den verschiedenen Papier- und Kartonprodukten sowie auch innerhalb der Produktkategorien deutlich voneinander unterscheiden kann.

Um den Extraktionsprozess zur Entfrachtung dieser Inhaltsstoffe mit überkritischem CO₂ effektiv und optimal gestalten zu können, wurden die für die Prozessauslegung und -gestaltung wesentlichen ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen der überkritischen CO₂-Extraktion betrachtet. Neben dem Einfluss der Extraktionsparameter Druck, Temperatur und eingesetzter CO₂-Menge, wurden weitere Parameter wie die Probenvorbehandlung und die Auswirkung des Ausgangsfeuchtegehalts der Probe auf die Extraktionseffizienz untersucht. Die Bearbeitung dieses Projektes hat gezeigt, dass die Extraktion von unerwünschten Inhaltsstoffen aus Altpapier mit überkritischem CO₂ möglich ist. Für jeden kritischen Inhaltsstoff und jede Produktkategorie müssen die optimalen Extraktionsbedingungen zur Entfrachtung individuell bestimmt werden. So lassen sich unpolare Stoffe wie Mineralöle aus Zeitungen bei moderaten Bedingungen von 40 °C und 100 bar bei geringem CO₂-Einsatz nahezu vollständig extrahieren, wohingegen polare Stoffe bei höherem Druck und/oder Temperatur bzw. einem höheren Feuchtegehalt besser extrahiert werden. Insgesamt lassen sich fast alle analysierten kritischen Inhaltsstoffe bei Extraktionsbedingungen bis zu 400 bar und 90 °C aus den verschiedenen Papier- und Kartonprodukten entfrachten.

Durch die Modellierung wurde gezeigt, dass die spezifische Menge an gelösten Inhaltsstoffen über die eingesetzte CO₂-Menge abnimmt. Da bei der Extraktion eine Vielzahl an Inhaltsstoffen aus den Altpapieren gleichzeitig entfrachtet werden, können sich die Löslichkeiten der einzelnen Stoffe möglicherweise, in Abhängig des extrahierten Papier- oder Kartonproduktes und des Ausgangsgehalts der Inhaltsstoffe, gegenseitig beeinträchtigen. So werden zum Beispiel neben einigen µg PCP noch diverse weitere Inhaltsstoffe im mg-Bereich extrahiert. Unter der Verwendung von drei zu ermittelnden Konstanten kann die Extraktion der

Inhaltsstoffe über die eingesetzte CO₂-Menge modelliert werden, wobei hier u. a. die Extraktorgeometrie und Porosität des Faserstoffs nicht betrachtet wurden. Eine weiterführende Modellierung war in dem Projekt nicht vorgesehen.

Ein weiterer Schwerpunkt des Projektes lag in der Erfassung von potenziellen Synergien, die sich aus der Behandlung mit überkritischem CO₂ für weitere Prozessschritte ergeben. Die Untersuchung verschiedener Papier- und Kartonsorten nach der Extraktion bei unterschiedlichen Prozessbedingungen hat gezeigt, dass die Extraktion keinen signifikanten Einfluss auf den Aschegehalt, auf die Fasereigenschaften, das Entwässerungsverhalten und das Wasserrückhaltevermögen hat. Untersuchungen des Makrostickygehalts haben gezeigt, dass die Gesamtstickyfläche sowie die Makrostickys unter 2.000 µm äquivalentem Kreisdurchmesser durch die Extraktion reduziert werden. Einen positiven Einfluss hat die Extraktion auf die Weiterreißarbeit, die bis auf eine Ausnahme durch die Behandlung mit scCO₂ gleich geblieben, bzw. gestiegen ist. Bei Betrachtung des Tensile-Index lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen. Unabhängig von Altpapier und Extraktionsbedingungen sinkt bzw. steigt der Tensile-Index durch die Extraktion. Alles in allem lässt sich bei den untersuchten Produkten kein signifikanter Einfluss der Extraktion auf die optischen Eigenschaften feststellen. Je nach Extraktionsbedingungen verändert sich der Weißgrad, bis auf zwei Ausnahmen, um ± 1 %-Punkt. Eine erste Untersuchung hat gezeigt, dass nach der Extraktion die Flotierbarkeit leicht reduziert ist und auch die Dithionitbleiche etwas schlechter wirkt, jedoch hat die Extraktion einen positiven Einfluss auf die Peroxidbleiche.

Wird die Auswirkung der Extraktion auf Prozesswassereigenschaften betrachtet, so zeigt sich, dass der pH-Wert leicht sinkt und die Leitfähigkeit ansteigt. Eine deutliche Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs konnte ermittelt werden, was die Umweltauswirkungen positiv beeinflusst. Nach der Extraktion ist die Retention im Prozesswasser erhöht, jedoch kann kein weiterer positiver Einfluss auf die Retentionswirkung der eingesetzten Additive festgestellt werden.

Die Wirtschaftlichkeit des Extraktionsprozesses lässt sich nicht genau abschätzen, da eine Übertragung vom Labor- auf den Industriemaßstab nicht uneingeschränkt möglich ist. Um die Wirtschaftlichkeit für eine potenzielle industrielle Anwendung zu verbessern und ein hochwirksames Verfahren für die Papier- und die papierverarbeitende Industrie zu schaffen, wurde innerhalb dieses Projektes ein erfolgreicher erster Vorversuch zur Förderung von Altpapierstoff im Extruder durchgeführt, was eine wesentliche Voraussetzung für eine kontinuierliche Prozessführung ist.

Insgesamt ist bereits der Nachweis einer erfolgreichen Entfrachtung der verschiedenen kritischen Inhaltsstoffe als innovativ zu werten. Besonders durch die Diskussionen über kritische Inhaltsstoffe in Lebensmittelverpackungsprodukten profitieren KMU der altpapierverarbeitenden Industrie und Papierverarbeiter von der Extraktion mit überkritischem CO₂, da der längerfristige und nachhaltige Einsatz von Altpapier als Rohstoff damit gesichert werden könnte.

Inhalt

Zusammenfassung	II
Inhalt.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.1.1 Altpapier	1
1.1.2 Kritische Inhaltsstoffe in Altpapier – Art, Vorkommen, toxikologische Eigenschaften und Gefährdungspotenzial	1
1.2 Stand der bisherigen Forschung zur Reduzierung kritischer Inhaltsstoffe in Papier- und Kartonprodukten aus Altpapier	11
1.3 Stand der Technik zur Extraktion mit überkritischen Fluiden	19
1.3.1 Überkritisches CO ₂ (scCO ₂)	19
1.3.2 Überkritische CO ₂ -Extraktion	21
1.3.3 Stand der bisherigen Forschung zur Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen mittels scCO ₂ in anderen Industriebereichen.....	24
2 Forschungsziel / Lösungsweg	25
2.1 Forschungsziel.....	25
2.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse	25
2.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse.....	26
2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels / Arbeitsschritte	27
2.2.1 Messung der Konzentration kritischer Inhaltsstoffe in Altpapierproben (Arbeitspaket 1)	27
2.2.2 Extraktion mit überkritischem CO ₂ – Ermittlung der Einflussgrößen (Arbeitspaket 2 + Arbeitspaket 3)	27
2.2.3 Modellierung der Löslichkeitskinetik verschiedener kritischer Inhaltsstoffe (Arbeitspaket 4)	28
2.2.4 Bewertung von Synergien – Auswirkung der Extraktion mit überkritischem CO ₂ auf Papiereigenschaften (Arbeitspaket 5)	29
2.2.5 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu alternativen Entfrachtungsverfahren (Arbeitspaket 6)	30
2.2.6 Voruntersuchungen für eine mögliche kontinuierliche Prozessführung (Arbeitspaket 7)	30
2.2.7 Dokumentation (Arbeitspaket 8)	30
2.2.8 Personaleinsatz	30

3	Material und Methodik	32
3.1	Auswahl der Rohstoffe	32
3.1.1	Altpapier	32
3.1.2	Flotationschemikalien	32
3.1.3	Bleichchemikalien	32
3.1.4	Retentionsmittel	33
3.2	Probenvorbehandlung	33
3.3	Quantitative Bestimmung von kritischen Inhaltsstoffen	36
3.4	Versuchsdurchführung	38
3.4.1	Extraktionsanlage HPE lab500	38
3.4.2	Bestimmung der papiertechnologischen Eigenschaften	39
3.4.3	Flotation	41
3.4.4	Bleiche	41
3.4.5	Retention	41
3.4.6	Prozesswassereigenschaften	41
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Extraktion von Altpapier mit scCO ₂	43
4.1.1	Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen im Altpapier	43
4.1.1.1	Benzophenon	44
4.1.1.2	Bisphenol A	45
4.1.1.3	Diisopropylnaphthalin	45
4.1.1.4	Mineralölverbindungen	47
4.1.1.5	Pentachlorphenol	48
4.1.1.6	Phthalate	49
4.1.1.7	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	50
4.1.2	Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier mit scCO ₂	51
4.1.2.1	Extraktion von Zeitungen	52
4.1.2.2	Extraktion von Wellpappenrohpapier	57
4.1.2.3	Extraktion von Selbstdurchschreibepapier	60
4.1.2.4	Extraktion von Faltschachtelkarton (unbedruckt)	61
4.1.2.5	Einfluss Strömungsgeschwindigkeit	68
4.1.2.6	Einfluss Packungsart und -dichte	69

4.1.3 Modellierung der Löslichkeit und deren Kinetik von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier.....	73
4.1.4 Einfluss Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften	82
4.1.5 Einfluss Extraktion auf Prozesswassereigenschaften und Wirksamkeit von Prozessadditiven.....	93
4.2 Vorversuch kontinuierliche Fahrweise.....	96
4.3 Wirtschaftlichkeitsschätzung und Verfahrensvergleich	98
4.4 Schlussfolgerung.....	105
5 Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)	106
5.1 Voraussichtlicher Nutzen der angestrebten Forschungsergebnisse	106
5.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit.....	106
5.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse.....	107
6 Ergebnistransfer	108
7 Danksagung	109
8 Literaturverzeichnis	110

Abkürzungsverzeichnis

A	Ausbeute
AP	Altpapier
BBP	Benzyl-butyl-phthalat
Bed.	Bedruckt
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BPA	Bisphenol A
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMEL	Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (früher BMELV)
CO ₂	Kohlendioxid
COC	Reinigungskosten
COL	Arbeitskosten
COM	Herstellungskosten
CRM	Rohstoffkosten
CUT	Energiekosten
CWT	Abfallbehandlungskosten
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBP	Di-n-butyl-phthalat
DEHP	Di-ethylhexylphthalat
DIBP	Di-isobutylphthalat
DIDP	Di-isodecyl-phthalat
DIPN	Diisopropylnaphthalin
DK	Dielektrizitätskonstante
DP	Deinkter Faserstoff
DSM	Desorptionsmodell
EFSA	Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde
EuPIA	Europäischer Druckfarbenverband
FCI	Investitionskosten
FSK	Faltschachtelkarton
FSt.	Forschungsstelle
H	Enthalpie
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
IfP	Institution for Paper Science and Technology
JECFA	Joint Food and Agriculture Organisation/World Health Organisation Expert Committee on Food Additives
K.A.	Keine Angabe
K.M.	Keine Messung
LM	Logistic model
Mag	Magazin
MOAH	Mineral oil aromatic hydrocarbons
MOSH	Mineral oil saturated hydrocarbons
N.m.	Nicht messbar
Na ₂ S ₂ O ₄	Natriumdithionit
Na ₂ SiO ₃	Wasserglas

NaOH	Natriumhydroxid
P	Druck
PaA	Primäre aromatische Amine
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAM	Polyacrylamid
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCD	Kationischer und anionischer Bedarf
PCP	Pentachlorphenol
PEI	Polyethylenimin
PMV	Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
PVAm	Polyvinylamin
RM	Retentionsmittel
SC	Super Calendered
ScCO ₂	Überkritisches CO ₂
SD-Papier	Durchschreibepapier
SR-Wert	Entwässerungswiderstand
SSP	Single plate model
SVOC	Semi Volatile Organic Compound
T	Temperatur
TS	Trockensubstanz
U.B.	Unter Bestimmungsgrenze
Unbed.	Unbedruckt
VOC	Volatile Organic Compound
WePaRoPa	Wellpappenrohpapier
WRV	Wasserrückhaltevermögen
Y	Löslichkeit bzw. Menge an gelöster Substanzen

Formelverzeichnis

A, B	Konstanten in %
C	Konstante in kg/kg
H	Höhe Papierkern/Extraktor in m
k _d	Desorptionskonstante, dimensionslos
m ₁	CO ₂ -Menge in kg/kg
m ₂	Gehalt kritischer Inhaltsstoff (Referenzgehalt - Gehalt nach Extraktion) in mg/kg bzw. µg/kg
n ₁	Eingesetzte CO ₂ -Menge in mol
n ₂	Gehalt kritischer Inhaltsstoff (Referenzgehalt - Gehalt nach Extraktion) in mol
S	Querschnittsfläche Extraktor in m ²
t	Extraktionszeit in min
Q _{CO₂}	Strömungsgeschwindigkeit CO ₂ in g/min
X ₀	Konzentration Inhaltsstoff in Referenzprobe in mg/kg
Y ₂	Löslichkeit bzw. Menge an gelöster Substanzen, dimensionslos bzw. in mol/mol

ε	Porosität Papierkern, dimensionslos
ρ	Dichte scCO ₂ in kg/m ³
ρ_s	Dichte Papierkern in kg/m ³

Indizes-Verzeichnis

K	Kritischer Punkt
1	Eins
2	Zwei
Max.	Maximum

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

1.1 Ausgangssituation

Zur Verdeutlichung der Motivation für dieses Projekt wird in diesem Kapitel die Ausgangssituation näher beschrieben. Es wird gezeigt, wie wichtig der Rohstoff Altpapier für die deutsche Papierindustrie ist und welche kritischen Inhaltsstoffe im Altpapier vorkommen können.

1.1.1 Altpapier

2014 wurden in Deutschland 16,6 Mio. Tonnen Altpapier zur Produktion von Papier- und Kartonprodukten eingesetzt. Im Vergleich zum Frischfaserverbrauch ist das Altpapier mit 64 % damit der wichtigste Rohstoff zur Herstellung von neuen Papiererzeugnissen [1]. Im Bezug auf die Nachhaltigkeit ist der Einsatz von Altpapier als sehr positiv zu bewerten, da im Vergleich zum Frischfasereinsatz die Ressourcen Wasser, Holz und Energie geschont werden. Durch die Substitution von Altpapier durch Frischfasern zur Herstellung von Karton und Wellpappenrohpaper in Deutschland würde ein jährlicher Mehrverbrauch von 3,9 Mio. MWh an elektrischer Energie, 34,2 Mio. GJ an thermischer Energie in Form von Dampf und 63,1 Mio. m³ an Wasser entstehen [2].

Die Papierindustrie ist aufgrund der Technologie der Papierherstellung und der benötigten Rohstoffe eine Branche, die einen hohen Verbrauch an Wasser, Holz und Energie aufweist. Zielstellung zahlreicher innovativer Forschungs- und Entwicklungsprojekte in den letzten Jahren und Jahrzehnten war daher die Einsparung natürlicher Ressourcen bei gleichzeitiger Qualitätserhöhung der erzeugten Papiere. Der notwendige Trend zur Nachhaltigkeit und zur Einsparung erhöht die Ansprüche an energie- und ressourcenintensive Industrien wie die Papier- und Zellstoffindustrie weiter. Als Folge dieser Bewegung wurden beispielsweise Kennzeichnungen wie der „Blaue Engel“ für Papiere und Kartons auf Altpapierbasis eingeführt [3]. Besonders für Papier- und Kartonprodukte, die mit Lebensmitteln in Kontakt treten können, müssen bestimmte Anforderungen eingehalten werden, die den weiteren Einsatz dieser Produkte gewährleisten. So gibt es kritische Inhaltsstoffe, die in den Papier- und Kartonprodukten nicht enthalten beziehungsweise vermieden werden sollten.

1.1.2 Kritische Inhaltsstoffe in Altpapier – Art, Vorkommen, toxikologische Eigenschaften und Gefährdungspotenzial

Im Bereich der Lebensmittelindustrie werden viele Produkte in Verpackungen verkauft, die vollständig oder zumindest anteilig rezyklierte Fasern enthalten. 2009 wurden allein in Europa 9,2 Millionen Tonnen Altpapier im Bereich der Lebensmittelverpackungen eingesetzt [4]. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist dies sehr sinnvoll, dennoch ist die Verwendung von rezyklierten Fasern für diese sensible Nutzungsart nicht unproblematisch. Zahlreiche Quellen belegen eine Belastung von Lebensmittelverpackungen mit papierfremden organischen

Kontaminanten. Kritische Inhaltsstoffe, die regelmäßig überwacht werden müssen, sind zum Beispiel polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Formaldehyd, Glyoxal, primäre aromatische Amine, Bisphenol A, Epichlorhydrin-Hydrolyseprodukte, UV-Photoinitiatoren, polychlorierte Biphenyle (PCB), Pentachlorphenol (PCP), Phthalate und Diisopropylnaphthalin (DIPN) [5, 6]. Viele dieser Kontaminanten sollten aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften in Lebensmittelverpackungen nicht oder nur in technisch unvermeidbaren Konzentrationen enthalten sein. Problematisch ist das Potenzial zur Migration dieser Stoffe aus den hergestellten Recyclingverpackungen (Faltschachtelkarton, Wellpappenverpackungen und deren Umverpackungen) in das verpackte Lebensmittel. Die Migration kann dabei auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Mineralölverbindungen, Phthalate und DIPN haben beispielsweise bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck. Es besteht daher die Gefahr, dass diese kritischen Inhaltsstoffe aus den Verpackungen bei Raumtemperatur über die Gasphase in Lebensmittel migrieren können. Eine weitere Möglichkeit zum Übergang besteht durch den direkten benetzenden Kontakt zwischen Verpackung und Lebensmittel. Vor allem UV-Photoinitiatoren, PCB und PCP, aber auch andere polare und unpolare Stoffe können durch den direkten Kontakt mit fettenden oder feuchten Lebensmitteln in diese übergehen. Auch hier kann mit zunehmender Lagerdauer des Lebensmittels in der Verpackung eine Anreicherung dieser Inhaltsstoffe im Lebensmittel festgestellt werden, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dennoch werden diese Substanzen durch verschiedene Bearbeitungsschritte wie Bedrucken, Verkleben oder auch die Entsorgung von Archivpapieren in den Recyclingkreislauf eingetragen und dort nur teilweise wieder entfernt. Auch Verpackungen von importierten Gütern aus dem nichteuropäischen Ausland erhöhen das Eintragsrisiko verschiedener kritischer Inhaltsstoffe.

Nachfolgend wird ein detaillierter Überblick über das Vorkommen von relevanten kritischen Inhaltsstoffen sowie deren toxikologischen Eigenschaften gegeben. Bei der Auswahl der in diesem Projekt zu untersuchenden Stoffe wurden die oben genannten chemisch-physikalischen Eigenschaften der Kontaminanten berücksichtigt.

Bisphenol A (BPA)

In der Papierindustrie wird Bisphenol A vor allem bei der Herstellung von Thermopapieren eingesetzt. Diese werden unter anderem für Kassenbelege und Lotteriescheine verwendet. Früher wurden die Thermopapiere auch bei Faxpapieren genutzt. Des Weiteren wird BPA bei der Herstellung von Kunstharzen und als Additiv in Polyvinylchlorid verwendet.

Da BPA eine östrogene Wirkung hat, wird es als endokrin eingestuft. Obwohl unter anderem Diabetes und Herz-Kreislaufprobleme mit einem erhöhten BPA-Spiegel im Blut in Verbindung gebracht wurden, ist eine toxische Wirkung nicht nachgewiesen [7].

In der Empfehlung XXXVI des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) ist für Lebensmittel ein BPA-Grenzwert im Kaltwasserextrakt von 0,6 mg/kg vorgegeben [5], jedoch gibt es bisher noch keinen Grenzwert für den BPA-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten. Es erfolgt derzeit eine Diskussion, ob für den Erhalt des Blauen Engels ein bestimmter Grenzwert unterschritten werden muss [3].

BPA ist ein eher polarer Inhaltsstoff und besitzt damit im unpolaren CO₂ eine geringere Löslichkeit. Jin et al. haben gezeigt, dass bei einem Druck zwischen 100 bar und 250 bar die molare Löslichkeit von BPA im Bereich von $0,1 \cdot 10^{-6}$ bis $3,5 \cdot 10^{-6}$ liegt. Zunächst steigt die Löslichkeit mit steigendem Druck an und ab ca. 130 bar wird sie durch eine steigende Temperatur weiter verbessert [8].

Diisopropylnaphthalin (DIPN)

DIPN ist vor allem im Selbstdurchschreibepapier enthalten. Dort wird es als Lösungsmittel für Farbbildner eingesetzt. Es gab bereits vor einigen Jahren Lösungsansätze, die das Ziel verfolgten, DIPN aus den Stoffkreisläufen zu entfernen. Im Zuge dessen wurde eine separate Sammlung dieser Papiere veranlasst und eine separate Altpapiersorte eingeführt [9]. Trotz dieser Maßnahme ist es bisher nicht gelungen, DIPN im Altpapier vollständig zu entfernen. Im Altpapier werden regelmäßig DIPN-Gehalte bis zu 20 mg/kg TS gemessen, der Übergang in das Lebensmittel ist mit bis zu 1 mg/kg noch nennenswert [10]. Über das Recycling von Altpapier gelangt das DIPN wieder in den Altpapierkreislauf und kann damit in Papieren und Kartons für Verpackungen von Lebensmitteln vorkommen.

Für DIPN gibt es keine belastbaren toxikologischen Daten, aufgrund derer sich eine Festlegung eines Grenzwertes in Lebensmittelverpackungen rechtfertigen lassen würde. Schädigungen des menschlichen Organismus und der Umwelt konnten bisher nicht festgestellt werden. Dennoch gibt es in der Empfehlung XXXVI des BfR sowie in der Europarat-Resolution ein Minimierungsgebot für DIPN in Verpackungen, die mit Lebensmitteln in Verbindung gebracht werden [5, 11, 12]. Hintergrund dazu ist maßgeblich der Gedanke zur Prävention.

Da bekannt ist, dass DIPN durch den direkten Kontakt mit Lebensmittel und auch durch Migration über die Gasphase in Lebensmittel übergehen kann [10, 13], soll für die Vergabe des „Blauen Engels“ der Gehalt an DIPN in Papier und Karton so gering wie technisch möglich gehalten werden. Werden DIPN-haltige Altpapiersorten (2.05, 2.06 und 5.09) eingesetzt, muss beispielsweise durch Deinking ausreichend DIPN aus dem Papierkreislauf ausgeschleust werden, damit der DIPN-Gehalt im fertigen Recyclingpapier max. 50 mg/kg (RAL-UZ 14, 2014) und im fertigen Recyclingkarton max. 80 mg/kg (RAL-UZ 56, 2014) beträgt. Auch der Arbeitskreis Lebensmittelchemischer Sachverständiger empfiehlt für Lebensmittelkontaktpapier einen Maximalgehalt des DIPN von 100 mg/kg.

Mineralölverbindungen

In den letzten Jahren sind vor allem die Mineralölverbindungen in Lebensmittelverpackungen sehr stark in den Fokus des öffentlichen Interesses gerückt.

„Mineralöle“ sind dabei eine Sammelbezeichnung für verschiedene Destillationsprodukte, die im Wesentlichen aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen bestehen [14]. Diese sind Bestandteil von Erdöl und können nach verschiedenen chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie Siedetemperatur, Kettenlänge, Viskosität etc. klassifiziert werden. Nach Grob et al. werden zwei verschiedene Arten von Kohlenwasserstoffen unterschieden [15, 16]:

- Paraffin (kettenförmige)- und naphthenartige (ringförmige) Kohlenwasserstoffe, sogenannte „mineral oil saturated hydrocarbons“ (MOSH) und
- alkylierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, die „mineral oil aromatic hydrocarbons“ (MOAH).

Mineralölbestandteile ohne Aromatenanteil werden auch als Weißöle bezeichnet, für die verschiedene toxikologische Untersuchungen auf genetisch verändernde und kanzerogene Eigenschaften sowie subchronische Toxizität und Anreicherung im Körper durchgeführt wurden. Sie sind als sogenannte „Food-grade mineral oils“ für den Lebensmittelkontakt zugelassen [17].

Die Ergebnisse dieser und anderer Untersuchungen zeigen, dass niedrig- bis mittelviskose Mineralöle mit einer Kettenlänge < C24 zu 95 % resorbierbar sind und sich im Fettgewebe von Tieren und Mensch akkumulieren [18, 19, 20]. Diese Ablagerungen niedrig viskoser Mineralölverbindungen haben toxikologische Wirkungen und führen zu Entzündungsreaktionen oder Histiozytose in Leber, Milz, Lymphknoten und anderen Körpergeweben [21]. Im menschlichen Körperfett wurden Einträge artifizierender mineralischer Kohlenwasserstoffe festgestellt, die in ähnlichen Konzentrationen auch in der Muttermilch nachweisbar waren [22]. 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 [23]. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass verschiedene raffinierte Mineralöle, die zur Herstellung von Druckfarben eingesetzt werden, zu mutagenen und kanzerogenen Wirkungen führen können [23].

Aufgrund der deutlich erhöhten Mineralölgehalte, die in zahlreichen kartonverpackten Lebensmitteln in den letzten Jahren ermittelt worden sind, arbeitet das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) seit einigen Jahren an einer „Mineralölverordnung“, die Grenzwerte für MOSH und MOAH im Lebensmittel und/oder in Papier- und Kartonprodukten vorsieht. 2014 wurde ein neuer Entwurf für die „Zweiundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung“ (Mineralölverordnung) veröffentlicht [24]. Dieser sieht vor, die Gehalte von MOSH und MOAH für aus Altpapier hergestellte Lebensmittelbedarfsgegenstände zu begrenzen. Diese dürfen nur in den Verkehr gebracht werden, wenn sie maximal 24 mg/kg_{Papier/Karton} (MOSH) bzw. 6 mg/kg_{Papier/Karton} (MOAH) enthalten. Der Kettenlängenbereich, auf den sich die Grenzwerte beziehen, ist abhängig von dem jeweiligen Anwendungszweck. Für Bedarfsgegenstände, die zur Verwendung für trockene und nichtfettende Lebensmittel bei Lagerung bei Raumtemperatur oder darunter bestimmt sind, gilt ein Kohlenstoffbereich von C16 bis C25, für alle übrigen Bedarfsgegenstände von C16 bis C35. Des Weiteren sieht der

Entwurf eines Grenzwertes für den Übergang aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl von C16 bis C35 von 0,5 mg/kg in Lebensmittel (Nachweisgrenze) und gesättigter Kohlenwasserstoffe der gleichen Kohlenstoffzahl von 2 mg/kg in Lebensmittel vor.

Papierspezifische Regelungen, wie die Empfehlung XXXVI des BfR [5] und die Europarat-Resolution Res AP (2002)1 [25], sehen aus Vorsorgegründen lediglich eine Minimierung des Gehaltes an flüchtigen organischen Stoffen in Papierprodukten vor, wenn diese in Kontakt mit Lebensmitteln stehen.

Die Haupteintragsquelle für Mineralölverbindungen in den Papierkreislauf sind Druckfarben. Vor allem Tageszeitungen und andere Druckprodukte, die im Coldset-Offset-Druckverfahren bedruckt werden, gelten als Haupteintragsquelle. Diese Druckfarben bestehen zu 20 % - 40 % aus Mineralölverbindungen [26]. Die Mineralöle bestehen dabei zu 75 % - 85 % aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (MOSH) und zu 15 % - 25 % aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH). Zeitungen können laut einer Studie des BMELV mit 8.000 mg/kg MOSH und 1.600 mg/kg MOAH sehr stark belastet sein [27]. Durch den Recyclingprozess werden die mineralölbehafteten Fasern unter anderem zur Herstellung neuer Verpackungen für den Lebensmittelbereich eingesetzt. Nachstehende **Abbildung 1** gibt einen Überblick über den Gehalt von MOSH und MOAH in nicht bedruckten Recyclingkartons.

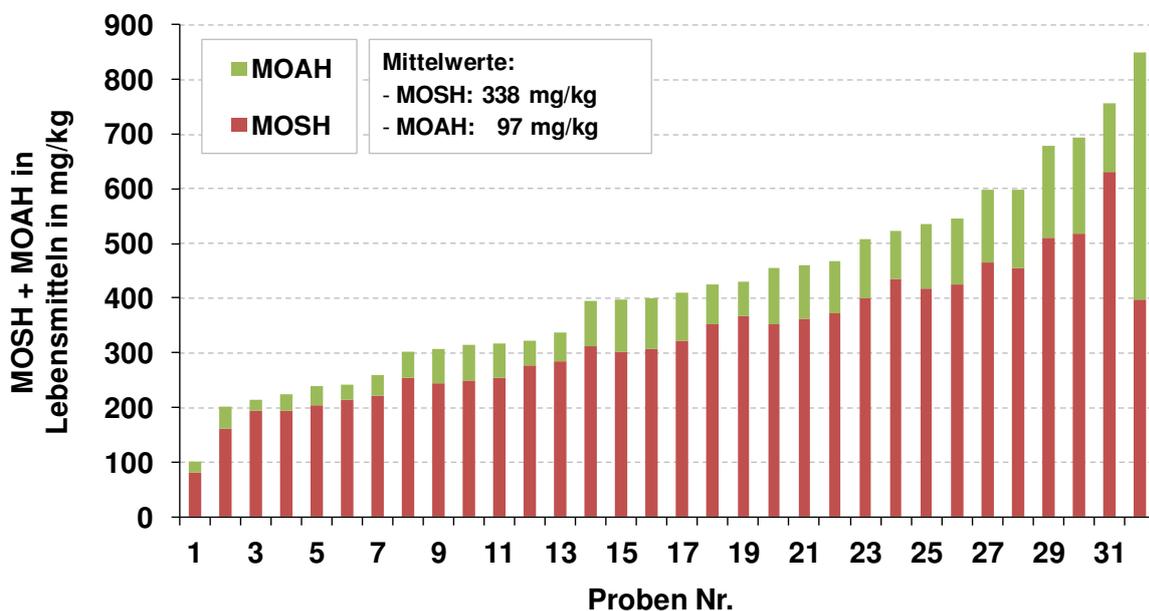


Abbildung 1: Gehalt an MOSH und MOAH in nicht bedruckten Recyclingkartons unterschiedlicher Papierfabriken im Jahr 2010 [28]

Zur Verdeutlichung der Migrationsproblematik zeigt **Abbildung 2** die Gehalte von MOSH in Lebensmitteln, die in Verpackungen aus Recyclingfasern verpackt und bei Raumtemperatur gelagert waren.

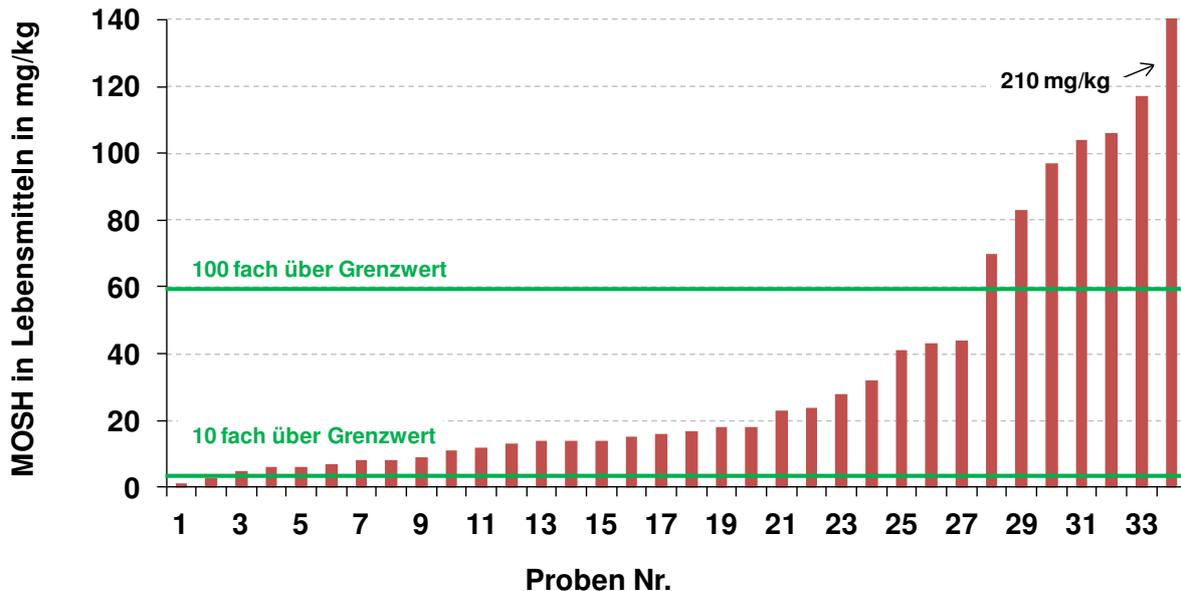


Abbildung 2: MOSH in trockenen Lebensmitteln, verpackt in Recyclingkarton, Lagerung bei Raumtemperatur [28]

Insgesamt sind die Mineralölverbindungen flüchtig und bis zu einer Kohlenstoffkettenlänge von 16 gelten sie als leicht flüchtig. Auf Grund ihrer Dielektrizitätskonstante von 2,2 werden sie als eher unpolarer Stoff charakterisiert, der gute Löslichkeitseigenschaften in unpolarem CO₂ haben sollte.

Pentachlorphenol (PCP)

PCP wurde aufgrund seiner fungiziden und bakteriziden Eigenschaften bis zum Ende der 80-iger Jahre in Deutschland als Holzschutzmittel eingesetzt. Die toxikologischen und ökotoxischen Eigenschaften dieses chlorierten Phenols führten allerdings zu einem Herstellungs- und Verwendungsverbot, das ab 1989 in Deutschland und ab 1991 EU-weit gültig wurde. PCP wird als karzinogen und mutagen wirksam eingestuft. Nur wenige, stark eingeschränkte Ausnahmetatbestände (beispielsweise massiver Schädlingsbefall) erlauben noch den Einsatz von PCP in geringen Mengen. Die Haupteintragsquelle von PCP ist Altpapier [29], sodass es auch heute immer noch im Recyclingkreislauf nachgewiesen wird. In eigenen Untersuchungen am PMV zum Gehalt von PCP in verschiedenen Papierproben vergleichbaren Ursprungs aus den Jahren 1991 und 2005 (Methode: Methanolextrakt) ergaben sich zwar zunächst rückläufige PCP-Gehalte, dennoch wurde in einem weiteren Projekt am PMV 2014 gezeigt, dass ein signifikanter PCP-Gehalt im Stoffaufbereitungsprozess von Papierfabriken gemessen werden kann. Dies ist auch der Tatsache geschuldet, dass immer wieder ältere Papierproben (zum Beispiel durch Archiventsorgungen) in den Recyclingkreislauf eingetragen werden und somit ein Wiedereintrag von PCP in den Papierkreislauf stattfindet.

In der Europarat-Resolution wird gefordert, dass PCP mit maximal 150 µg/kg TS im Papier enthalten sein darf [11]. In der aktuellen Empfehlung XXXVI des BfR von 2015 wird der PCP-Grenzwert nicht mehr erwähnt [5].

PCP ist ein chlorierter, aromatischer Kohlenwasserstoff, der auf Grund seiner phenolischen OH-Gruppe polare Eigenschaften aufweist. Damit ist dieser Stoff in unpolarem CO₂ schlechter löslich. Dennoch ist es möglich, PCP mit überkritischem CO₂ zu extrahieren. So hat Anastassiades gezeigt, dass bei einer Extraktion mit 500 bar und einer Temperatur von 55 °C bis zu 97 % des PCP aus Holzproben extrahiert werden konnte [30].

Phthalate

Phthalate sind Ester der Phthalsäure und finden in verschiedenen Industriezweigen Anwendung. So werden sie als Weichmacher in Kunststoffprodukten eingesetzt, sowie als Additive in Farben, Klebstoffen und Lacken. Des Weiteren werden sie in der Kosmetik und in medizinischen Präparaten verwendet. Der Einsatz von Phthalaten in Papier- und Kartonprodukten erfolgt dadurch nicht direkt bei der Papierherstellung. Zumeist werden sie als Bestandteil von verschiedenen Rezepturen diverser Additive der Papierverarbeitung (zum Beispiel Druckfarben und Klebstoffe) zur Verbesserung von Haftung und Flexibilisierung eingesetzt. Diisobutylphthalat (DIBP) resultiert vor allem aus Dispersionsklebstoffen, die bei der Herstellung von Wellpappenverpackungen, bei selbstklebenden Etiketten und auch in den Rückenverklebungen einiger Zeitschriften verwendet werden. Ein Rückgang des DIBP-Gehaltes in Papieren und Karton konnte durch eine Selbstverpflichtung vom 15.11.2007 seitens der deutschen Papier- und der Klebstoffindustrie erreicht werden. Diese beinhaltet den Entschluss zur DIBP-freien Produktion von geklebten Papiererzeugnissen [31, 32].

Vor allem niedermolekulare Phthalate wurden bisher als reproduktionstoxisch und erbgutverändernd eingestuft. Aber auch bei hochmolekularen Phthalaten wird vermutet, dass sie eine endokrine Wirkung aufweisen [33]. Laufende Untersuchungen zum Nachweis von möglichen kanzerogenen und endokrinen Wirkungen sind noch nicht abgeschlossen. Das BfR gab 2009 mit der Empfehlung XXXVI für die drei wichtigsten Phthalate Grenzwerte zum Übergang dieser Substanzen aus Recyclingverpackungen in Lebensmittel heraus [34]. 2011 wurden die Grenzwerte verschärft. Die neuen Grenzwerte können **Tabelle 1** entnommen werden.

Tabelle 1: Übergangs-Grenzwerte verschiedener Phthalate in Lebensmittel [5]

Substanz	Übergang auf Lebensmittel bzw. Lebensmittelsubstanz
Di-ethylhexylphthalat (DEHP)	höchstens 1,5 mg/kg
Di-n-butylphthalat (DBP)	höchstens 0,3 mg/kg
Di-isobutylphthalat (DIBP)	höchstens 0,3 mg/kg
Die Summe von DBP und DIBP darf 0,3 mg/kg nicht überschreiten.	

In einer Studie des BMELV wurden Phthalate in Altpapieren nachgewiesen (bis zu 35 mg/kg in Kartons, bis zu 5 mg/kg in Zeitungen und Zeitschriften) und auch in untersuchten Lebensmitteln aus altpapierhaltigen Verpackungen, waren diese Stoffe nachweisbar. Der mittlere Wert von DIBP lag bei 0,95 mg/kg, womit die Grenzwertempfehlung des BfR überschritten wurde. Beim Einsatz von Frischfasern für die Lebensmittelverpackungen wurde keine Grenzwertüberschreitung festgestellt [27].

Auf Grund ihrer chemischen Strukturen weisen die Phthalate eine unterschiedliche Polarität auf. Nach Alessi [35] besitzen Benzyl-butyl-phthalat (BBP) eine hohe, DIBP und Di-n-butyl-phthalat (DBP) eine mittlere und Di-isodecyl-phthalat (DIDP) und DEHP eine niedrige Polarität. In einer Untersuchung von Marín [36] wurde gezeigt, dass sich durch die überkritische CO₂-Extraktion Phthalate wie DBP und DIDP aus Polyvinylchlorid mit steigendem Druck besser extrahieren lassen. Auch eine hohe Temperatur von 95 °C ist für die Extraktion vorteilhaft.

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, die in der Natur nicht vorkommen. An den beiden Phenylringen können bis zu zehn Wasserstoffatome in einem Molekül durch Chlor ersetzt sein. Insgesamt gibt es 209 mögliche Verbindungen, meist liegen Mischungen von 70 bis 100 Verbindungen vor. Diese Mischungen sind je nach Chlorgehalt leicht- bis zähflüssige Öle. Einige Kongenere sind in ihrer Struktur und in ihrer biologischen Wirkung dioxinähnlich [37].

Das seit 1929 industriell hergestellte PCB wurde als Weichmacher in Dichtungsmassen, Isolierungen und elektrischen Kondensatoren eingesetzt, sowie für Wärmeüberträger, elektrische Kondensatoren und Transformatoren verwendet. In der Papierindustrie wurde PCB in den Kapseln von Selbstdurchschreibepapier sowie in Thermopapieren und Glasfilterpapier verwendet. Des Weiteren wurde es als Beschichtungsmittel von Holz und Papier eingesetzt. Ab 1989 wurde PCB in Deutschland verboten [38] und in Selbstdurchschreibepapieren durch chlorierte Paraffine und später durch DIPN ersetzt. 2001 wurde es weltweit verboten, da es als krebserregend und umweltgefährdend eingestuft wurde [39]. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass PCB beim Menschen zu Leberfunktionsstörungen, Störungen in Fortpflanzungsfähigkeit und zu anderen gesundheitlichen Schädigungen führen können [40, 41].

Heute findet man PCB in kleineren Mengen im Altpapier, wo es durch das Recycling von den erwähnten Selbstdurchschreibepapieren und mit Auflösung von Archiven mitunter wieder in den Papierkreislauf eingetragen wird. Durch seine gute Fettlöslichkeit können PCB in größeren Mengenaus Lebensmittelkontaktpapieren in ein fetthaltiges Lebensmittel übergehen und sich anreichern.

Ein früherer Grenzwert von 2 mg/kg TS für Lebensmittelkontaktpapier wurde in der Empfehlung XXXVI des BfR wieder aufgehoben, da die derzeit gemessenen PCB-Gehalte wesentlich geringer sind.

Bei einer Untersuchung zur scCO₂-Extraktion von PCB aus Flusssedimenten wurde gezeigt, dass unabhängig vom Extraktionsdruck die Effizienz bei steigender Temperatur zunimmt [42]. In einem semi-empirischen Modell wurde eine Löslichkeit von PCB in überkritischem CO₂ im Bereich von 10⁻² bis 10⁻⁷ ermittelt [43].

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK sind organische Verbindungen, die aus zwei oder mehreren aromatischen Ringsystemen bestehen. Sie sind Bestandteil von Kohle und Erdöl und entstehen bei unvollständig stattfindenden Verbrennungen (bei Sauerstoffmangel) von organischem Material. PAK können als Bestandteile von Erdölprodukten und in Rußpigmenten (Schwarzpigment für Offset-Coldset bedruckte Zeitungen) in den Altpapier- und damit auch in den Recyclingkreislauf gelangen.

Einige Vertreter der PAK gelten als krebserregend [44]. Die European Food Safety Authority (EFSA) gab 2008 eine Liste mit 16 PAK heraus, die in Lebensmitteln gefunden wurden und denen potenzielle kanzerogene bzw. genotoxische Wirkungen zugeschrieben werden [45]. Auch die U.S. Environmental Protection Agency hat insgesamt sieben, wahrscheinlich humankanzerogene PAK klassifiziert [44, 46].

PAK sind in verschiedenen Papier- und Kartonsorten noch in Spuren messbar. In der Studie des BMELV wurden PAK-Konzentrationen von 2,6 mg/kg in Zeitungen und 0,8 mg/kg in Zeitschriften festgestellt. Andere Proben ergeben im Mittel eine Konzentration von 0,2 mg/kg. Dabei wurden neun der 16 EPA-PAK identifiziert. Grenzwerte für die Kontaminierung von Lebensmitteln sind nur in Einzelfällen vorgegeben. Von der EU ist ein Grenzwert für Säuglingsnahrung (1 µg/kg) und Trinkwasser festgelegt [47, 48]. Für den PAK-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten existieren jedoch keine Grenzwerte. Um jegliche toxikologische Bedenklichkeit von Kartons und Umverpackungen für ein Lebensmittel zu minimieren, sollte eine möglichst vollständige Entfernung von PAK aus dem eingesetzten Altpapier dennoch das Ziel der Zukunft sein.

In der Literatur sind einige Modelle zur Löslichkeit von einzelnen PAK in überkritischem CO₂ zu finden. Diese beziehen sich überwiegend auf die PAK Anthracen, Phenanthren und Pyren. Bei ihnen liegt die Löslichkeit im Bereich von 0,2 · 10⁻⁴ bis 40 · 10⁻⁴ [49]. In weiteren Untersuchungen wurde in den letzten Jahren gezeigt, dass PAK gut durch überkritisches CO₂ extrahiert werden können. Die Extraktion von PAK aus pyrolytisch zersetztem Holz zeigte, dass die Extraktionseffizienz mit steigendem Druck zunimmt. Jedoch wurden niedermolekulare PAK (molare Masse bis 192 g/mol) besser bei 100 bar herausgelöst, während hochmolekulare PAK (202 g/mol – 278 g/mol) besser bei dem hohen Versuchsdruck von 371 bar herausgelöst wurden [50]. Andere Studien zeigen, dass eine hohe Temperatur einen positiven Einfluss auf die Entfrachtung hat [51, 52]. Dabei fördert ein Feuchtegehalt bis 10 % die Entfrachtung von hochmolekulare PAK, wohingegen ein höherer Feuchtegehalt (20 % und 30 %) sich negativ auswirkt [51]. Durch den Einsatz von Methanol als Cosolvent können gute Extraktionsergebnisse gezeigt werden [52].

UV-Photoinitiatoren

UV-Photoinitiatoren in altpapierhaltigen Papieren resultieren maßgeblich aus UV-Druckfarben und UV-Lacken. Diese UV-härtenden Farben und Lacke, bei denen die Trocknung durch radikalische, UV induzierte Polymerisation erfolgt, werden maßgeblich für Zeitungen, Zeitschriften und Verpackungen verwendet [53]. Beispiele für UV-Photoinitiatoren sind sowohl Benzophenon als auch 4-Methyl-Benzophenon.

Durch den Einsatz diverser UV-Photoinitiatoren in Papier- und Kartonprodukten gelangen diese Stoffe auch in den Papierkreislauf und werden durch die Aufbereitung im Recycling weiterverteilt. In den Niederlanden und Belgien wurden in den letzten Jahren einige Fälle von Migration von UV-Photoinitiatoren in verpackte Lebensmittel registriert [54].

Die toxikologische Bewertung von verschiedenen UV-Photoinitiatoren ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Ergebnisse der EFSA aus dem Jahr 2009 ergaben allerdings für Benzophenon mehrere tiertoxikologisch bedenkliche Wirkungen [55]. Einflüsse im Hinblick auf kanzerogene, reproduktionstoxikologische und endokrine Wirksamkeit (östrogen und antiandrogyn) wurden festgestellt. In der Empfehlung XXXVI des BfR [5] und der Kunststoff-Verordnung Nr. 10/2011 [56] wurde ein Grenzwert für den maximal erlaubten Übergang von Benzophenon von 0,6 mg/kg aus Lebensmittelverpackungen in verpackte Lebensmittel aufgenommen.

Es gibt bereits von Seiten des europäischen Druckfarbenverbandes (EuPIA) erste Maßnahmen, die ein Erkennen der Problematik signalisieren und erste Lösungen darstellen. So hat die EuPIA im April 2011 eine aktualisierte Fassung einer freiwilligen Ausschlussliste für verschiedene Druckfarben und die zugehörigen Produkte (z. B. Michler's Keton) herausgegeben [57]. Diese schließt den Einsatz verschiedener als kritisch einzustufende Druckfarben und Druckfarbenbestandteile in Lebensmittelverpackungen aus. Darüber hinaus gibt es von der EuPIA noch eine Präferenzliste für Photoinitiatoren, die sich für einen Einsatz in Lebensmittelverpackungen eignen [58]. Eine komplette Säuberung des Altpapierkreislaufes ist allerdings durch diese Maßnahmen nicht zu garantieren, da auch Papier- und Kartonprodukte für andere Anwendungen hergestellt werden und in den Recyclingkreislauf gelangen und auch aus dem nichteuropäischen Raum UV-bedruckte Papiere in den hiesigen Kreislauf eingebracht werden [59].

In der Studie des BMELV [27] wurden vereinzelt die UV-Photoinitiatoren Benzophenon, 4-Methyl-Benzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon und Phenylbenzophenon in Altpapier gemessen. Die maximalen Konzentrationen von 60 mg/kg wurden überwiegend in Hochglanz-Zeitschriften und Illustrierten gemessen. Die Migration aus altpapierhaltigen Verpackungen in Lebensmittel war gering und lag mit nur 35 µg/kg bis 59 µg/kg deutlich unterhalb des vom BfR bestimmten Grenzwertes.

Weitere kritische Inhaltsstoffe

Glyoxal und Formaldehyd werden hauptsächlich durch Nassfestmittel in den Papierkreislauf eingetragen. Beide Stoffe sind toxisch und zusätzlich wird

Formaldehyd vom BfR als kanzerogen eingestuft. In der Empfehlung XXXVI des BfR wird für Glyoxal ein Grenzwert im Kaltwasserextrakt von Lebensmittelkontaktpapier von 1,5 mg/dm² angegeben, der Grenzwert von Formaldehyd liegt bei 1 mg/dm² [5]. Des Weiteren darf Glyoxal nicht eingesetzt werden, wenn das Papier oder der Karton das Umweltzeichen "Blauer Engel" erhalten soll [3].

In einer umfassenden Studie am PMV wurden verschiedene Papiere auf ihren Formaldehydgehalt untersucht. Die Formaldehydwerte lagen dabei deutlich unter den aufgestellten Grenzwerten [60].

Primäre aromatische Amine (paA) gelangen durch ihren Einsatz in Azo-Druckfarben in den Altpapierkreislauf. Sie werden als gesundheitsgefährdend eingestuft und da eine kanzerogene Wirkung bei Tieren festgestellt wurde, wird diese Auswirkung auch auf den Menschen vermutet [60]. Obwohl der Einsatz der Azofarben deutlich zurückgegangen ist, können sie durch Altpapierimporte und Archivauflösungen noch immer in den deutschen und europäischen Altpapierkreislauf eingetragen werden. Die paA dürfen laut BfR nicht im Lebensmittelkontaktpapier nachweisbar sein [5].

1.2 Stand der bisherigen Forschung zur Reduzierung kritischer Inhaltstoffe in Papier- und Kartonprodukten aus Altpapier

Um die Migration von kritischen Inhaltsstoffen aus Papier- und Kartonprodukten in Lebensmittel zu verhindern, können im Wesentlichen drei Lösungsansätze angesetzt werden. Eine detailliertere Betrachtung dieser Lösungsansätze wird im Folgenden beschrieben:

1. Verhinderung des Eintrags von kritischen Inhaltsstoffen in den Papierkreislauf.
2. Verhinderung des Übergangs von kritischen Inhaltsstoffen aus den Papier- und Kartonprodukten in das Lebensmittel.
3. Entfernung der kritischen Inhaltsstoffe aus dem Papierkreislauf.

Verhinderung des Eintrags von kritischen Inhaltsstoffen in den Papierkreislauf

Die sinnvollste Lösung ist die generelle Verhinderung des Eintrages von kritischen Inhaltsstoffen in den Papierkreislauf. Dies wird sich jedoch in der Industrie nicht durchsetzen lassen und löst auch nicht das Problem der jetzt schon im Altpapier vorkommenden kritischen Inhaltsstoffe, die dann z. B. über Archivpapiere wieder in den Altpapierkreislauf eingetragen werden. In der Stellungnahme des BfR vom 09. Dezember 2009 werden verschiedene kurz- und längerfristige Optionen zur Problemlösung aufgezeigt [34]. Im Bereich der kurzfristigen Optionen liegen beispielsweise die Beschränkung der Verwendung von Verpackungen aus rezyklierten Fasern für Transport und Lagerung von trockenen Lebensmitteln mit großer spezifischer Oberfläche (z. B. Reis, Pasta, Gries, Paniermehl). Weitere Maßnahmen sind der Einsatz von Frischfasererzeugnissen für die Verpackungen von Lebensmitteln. Beide Optionen haben verschiedene wirtschaftliche und logistische Nachteile. Als längerfristige Optionen speziell bezüglich der Mineralölproblematik werden eine Umstellung von den bisherigen kurzketten, mineralölbasierenden

Druckfarben auf längerkettige Syntheseöle ohne aromatische Anteile, eine verbesserte Aufreinigung der rezyklierten Fasern während des Recyclingprozesses oder ein Ausschluss von belasteten Materialien wie bedruckten Zeitungen als Rohstoffquelle für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen genannt [34]. Die Verwendung von Druckfarben, die nicht auf Mineralölbasis hergestellt werden, würde zumindest den Anteil an MOSH und MOAH langfristig reduzieren. Da eine komplette Umstellung auf mineralölfreie Druckfarben in der Zeitungsdruckbranche nach derzeitigem Kenntnisstand aber nicht umsetzbar ist und eine alleinige Umstellung nur im Lebensmittelbereich aufgrund des komplexen Recyclingkreislaufes keine ausreichende Maßnahme darstellt, führt dieser Vorschlag längerfristig zu keiner befriedigenden Lösung. Das Aussortieren von Zeitungspapieren aus dem Rohstoffkreislauf für Lebensmittelkontaktpapiere würde eine der Haupteintragsquellen für MOSH und MOAH unterbinden. Allerdings muss festgehalten werden, dass aufgrund des komplexen Sammel- und Sortiersystems von Altpapier, die Ansätze zur Aussortierung von als kritisch eingestuftem Einzelerzeugnissen aus der Herstellung von Lebensmittelverpackungen schwer realisierbar sind [61]. Des Weiteren besteht noch die Möglichkeit der Cross-Kontamination der kritischen Inhaltsstoffe zwischen den Papier- und Kartonprodukten während der Altpapiersammlung – besonders im privaten Haushalt.

Verhinderung des Übergangs von kritischen Inhaltsstoffen aus den Papier- und Kartonprodukten in das Lebensmittel

Eine weitere Möglichkeit ist die Verhinderung vom Übergang der kritischen Inhaltsstoffe aus den Papier- und Kartonprodukten auf die Lebensmittel durch den Einsatz von Innenverpackungen als Barriere zwischen Lebensmittel und Verpackungen (als Innenbeutel oder Barrierebeschichtung realisierbar). Die geeigneten Materialien für eine effektive Barrierewirkung sind jedoch begrenzt und nicht alle Barrierschichten sind für jedes Lebensmittel geeignet. Durch die fehlende Durchlässigkeit von z. B. Wasserdampf kann u. a. ein größeres Risiko für Schimmelbildung gegeben sein, sodass die Haltbarkeit des Lebensmittels beeinflusst wird.

Da die Barrierebeschichtungen hohe Entwicklungs- und Investitionskosten generieren, werden sie vor allem von Firmen entwickelt, die nicht den KMU angehören. Somit ist dies besonders für die KMU zur Herstellung von Verpackungspapieren und -karton im Lebensmittelsektor keine optimale Lösung der kritischen Inhaltsstoffproblematik. Des Weiteren ist dies nur eine Möglichkeit die Migration der Inhaltsstoffe aus dem Papier- oder Kartonprodukt in das Lebensmittel zu vermeiden, jedoch löst es nicht die Problematik der vorhandenen kritischen Inhaltsstoffe im Altpapierkreislauf.

Entfernung der kritischen Inhaltsstoffe aus dem Papierkreislauf

Als weiterer Lösungsansatz wird die Entfernung der kritischen Inhaltsstoffe während des Papierherstellungsprozesses betrachtet. In der Vergangenheit gab es mehrere Ansätze, die eine Reduktion bzw. eine Entfernung von verschiedenen kritischen

Inhaltsstoffen als Ziel hatten. Diese bezogen sich dabei meistens auf eine Behandlung von desintegriertem Altpapier, das heißt Stoffsuspensionen mit unterschiedlichen Stoffdichten. Nur die Versuche zur Extraktion mit überkritischem CO₂ sind nicht in einer Suspension sondern in trockenem bzw. teilfeuchtem Altpapier durchgeführt worden. Im Rahmen des INFOR-Projektes 155 wurden verschiedene Maßnahmen bezüglich ihrer Wirksamkeit und ihrer Kosteneffizienz miteinander verglichen [62]. Die Autoren kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass eine effektive Lösung der Mineralölproblematik durch eine Kombination von Ausschleusung der Mineralöle aus dem Altpapierkreislauf sowie Verwendung von mineralölfreien Druckfarben langfristig erreicht werden kann. Im Folgenden wird näher auf die Ergebnisse der einzelnen Versuche zur Entfrachtung mit verschiedenen Technologien eingegangen.

Behandlung mit Ozon

In ersten orientierenden Untersuchungen wurden am PMV getestet, wie sich eine Behandlung mit dem starken Oxidationsmittel Ozon auf den Gehalt verschiedener kritischer Inhaltsstoffe in einer wässrigen Altpapierstoffsuspension auswirkt. Es ergaben sich bezüglich der Entfrachtung von PCP, Gesamt-DIPN und migrierfähigem DIPN zwar positive Entfrachtungsraten, aber der Gehalt an freiem DIPN konnte mit diesem Verfahren nicht maßgeblich reduziert werden. Auch die Gesamtmigration von organischen Substanzen konnte durch eine Ozonbehandlung nicht reduziert werden.

Austrag von kritischen Inhaltsstoffen durch Fein- und Füllstoffaustrag

Am PMV wurden verschiedene Arbeiten durchgeführt, die sich mit der Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier und der Verteilung von flüchtigen organischen Verbindungen (volatile und semi volatile organic compounds (VOC und SVOC)) in verschiedenen Altpapierfraktionen beschäftigt haben. Der Anstoß zur Untersuchung der Verteilung waren erste Ergebnisse, bei denen ein Fein- und Füllstoffaustrag zu einer Abreicherung kritischer Kontaminanten führte. Dies legte die Vermutung nah, dass zumindest ein Teil dieser kritischen Inhaltsstoffe im Besonderen an Fein- und Füllstoffen angelagert ist. Weiterführende Untersuchungen beschäftigten sich anschließend mit der Fraktionierung und der gerichteten Entfernung von Feinstoffen aus Stoffsuspensionen. In verschiedenen Untersuchungen konnte erfolgreich demonstriert werden, dass mit zunehmendem Austrag der Feinstofffraktion aus einer Stoffsuspension der Anteil an kritischen Inhaltsstoffen gesenkt werden konnte [63, 64]. Darüber hinaus konnte eine Abreicherung von kritischen Inhaltsstoffen mit zunehmender Entfernung von Feinstoffen aus Stoffsuspensionen nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage zu weiteren Untersuchungen vor allem im Hinblick auf potenzielle Entfrachtungen von Teilströmen. Auch in einem weiteren Projekt am PMV wurde gezeigt, dass durch Flotation und Sedimentation der Mineralölaufstrag mit dem Ascheaustrag korreliert [65].

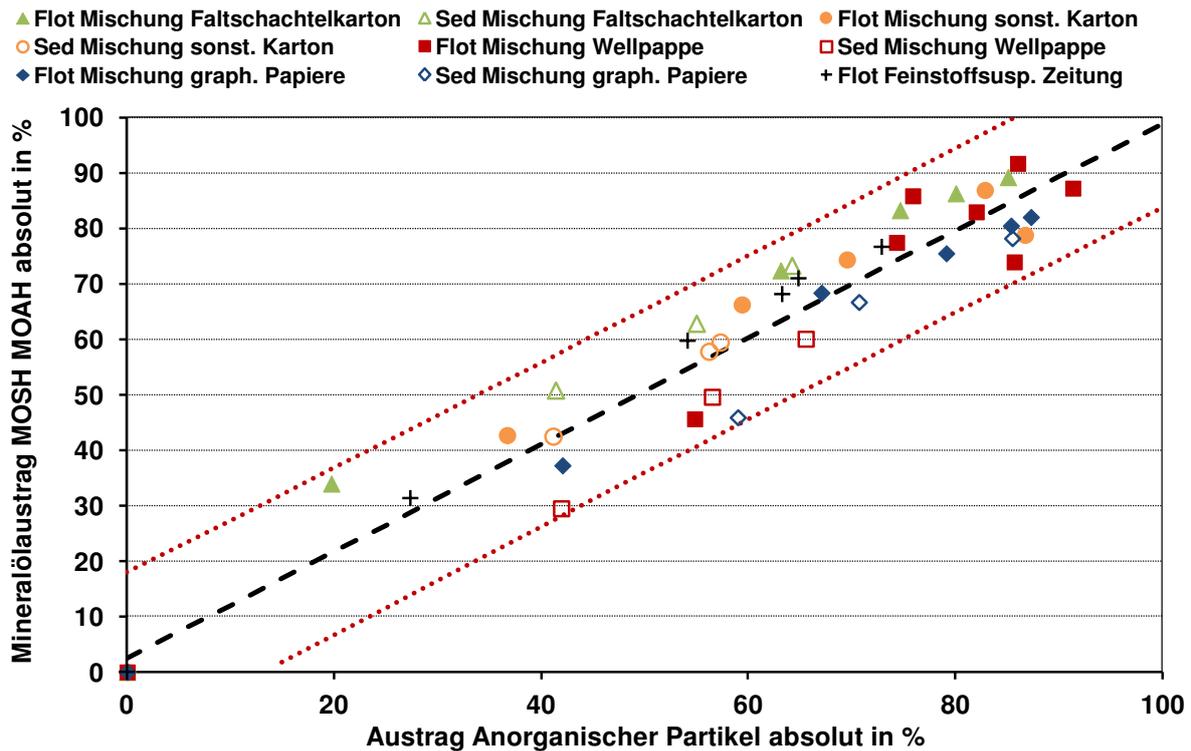


Abbildung 3: Korrelation zwischen Mineralölaustrag und anorganischen Partikeln durch Flotation und Sedimentation von dispergierten Altpapiersuspensionen [65]

Flotation und Wäsche als Mittel zur Entfrachtung

Wie bereits in vorangegangenen Abschnitten beschrieben, belegen verschiedene Studien, dass sich ein großer Anteil an kritischen Inhaltsstoffen an Fein- und Füllstoffen anlagert. Beim Deinking werden in der Flotation und bei der Wäsche neben den Druckfarben vor allem Fein- und Füllstoffe ausgetragen. Insgesamt werden bei der konventionellen Flotation im industriellen Prozess bis zu 25 % Fein- und Füllstoffe ausgetragen [66, 67]. Daher besteht die Möglichkeit einer Entfrachtung während des Deinkingprozesses.

Bilanzierungen von VOC und SVOC vor und nach der Flotation ergaben Entfrachtungsraten bis zu 50 % [68, 69]. Ähnliche Ergebnisse konnten mit einer Wäsche erreicht werden. Die Entfrachtung war dabei im untersuchten Bereich eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Feinstoffaustrag. Zusätzlich konnte ein lineares Verhältnis zwischen Entfrachtung und Druckfarbenaustrag festgestellt werden. Abhängig vom untersuchten Papiermuster 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. Die hohen Stoffverluste wirken sich nachteilig auf die Festigkeiten des neu produzierten Papiers aus und die Verluste müssen teuer ersetzt werden. Aus wirtschaftlicher Sicht ist es daher sinnvoller, die belasteten Fraktionen nicht aus dem Kreislauf zu entfernen, sondern sie zu reinigen und der Papierproduktion wieder zuzuführen.

In weiteren Untersuchungen am PMV konnte bestätigt werden, dass durch Prozessschritte wie Flotation und Wäsche ein Teil der kritischen Inhaltsstoffe wie DIPN und PCP in einer Faserstoffsuspension reduziert werden konnte [70]. Es wird vermutet, dass einige Kontaminanten aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften an diesen Fraktionen adsorbieren. Es wird davon ausgegangen, dass sich die organischen Inhaltsstoffe aufgrund der großen spezifischen Oberfläche an den Feinstoffen (Faserfeinstoffe, Füllstoffe) anlagern.

Ein Projekt zur Beurteilung der Belastung von verschiedenen Altpapiersorten wurde 1998 am PMV gestartet. Innerhalb dieses AiF-geförderten Projektes wurde in fünf verschiedenen Papierfabriken, in denen aus unterschiedlichen Altpapiersorten Faltschachtelkarton, Wellenstoff bzw. Packpapier hergestellt wurden, Untersuchungen zu Herkunft und Verbleib von kritischen Inhaltsstoffen durchgeführt [71]. Dafür wurden alle relevanten Stoffströme untersucht, sodass Entfrachtungsraten für die einzelnen Prozessstufen ermittelt werden konnten. Für DIPN und PCP sind die Entfrachtungsraten in **Tabelle 2** zusammengefasst.

Tabelle 2: Entfrachtung von DIPN und PCP in AP-Aufbereitungsstufen [71]

Prozess	DIPN-Konzentration	PCP-Konzentration
Reinigung, Sortierung (Stoffverlust ca. 1 - 2 %)	Reduzierung um 2 – 5 %	Reduzierung um 2 – 5 %
Fraktionierung	Anreicherung Kurz- und Langfaserfraktion um 25 %	Kein Effekt
Dispergierung	Kein Effekt	Kein Effekt
Mahlung	Kein Effekt	Kein Effekt
Flotationsdeinking (Stoffverlust 10 – 15 %)	Reduktion um bis zu 65 %	Reduktion um 25 – 30 %

Ähnliche Entfrachtungsraten wurden für DIPN und PCP im Faserstoff vor und nach dem Deinking durch Flotation in Industrierversuchen in den Jahren 1997/98 von Müller-Mederer et al. [72] ermittelt.

Im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes sind in den Jahren 2000 bis 2002 vom Fraunhofer IVV unter Mitarbeit des PMV umfangreiche Untersuchungen zum Vorkommen und zur Minimierung papierbegleitender Inhaltsstoffe in Verpackungspapieren und –kartons durchgeführt worden [70]. Ein wesentliches Arbeitspaket bestand in den Untersuchungen zur Reduzierung kritischer Inhaltsstoffe im Altpapier durch verschiedene Deinkingverfahren. Diese Untersuchungen wurden im Labormaßstab am PMV durchgeführt. Bei der Bewertung der Entfrachtungsraten ist zu berücksichtigen, dass diese nicht nur von der Zusammensetzung der Altpapiersuspension abhängen, sondern auch von der Absolutkonzentration des untersuchten Inhaltsstoffs. Deshalb wurden auch für die Untersuchungen im Labormaßstab stets Proben aus der Industrie mit realen Inhaltsstoffkonzentrationen als Ausgangsmaterial verwendet. In **Tabelle 3** sind die Entfrachtungsraten für DIPN

und verschiedene Phthalate bei einer einstufigen Flotation unterschiedlicher Papiere und Kartonagen mit der IfP-Flotationszelle dargestellt.

Tabelle 3: Entfrachtung von DIPN und Phthalaten mittels Laborflotation [70]

Altpapiersorte	DIPN-Konzentration	Phthalat-Konzentration
Graukarton	Reduzierung um 41 %	Reduzierung um 60 %
Faltschachtelkarton	Reduzierung um 58 %	Reduzierung um 63 %
Zeitungsdruckpapier	Reduzierung um 56 %	Reduzierung um 39 %
SC Papier	Reduzierung um 89 %	Reduzierung um 45 %
Gemischte Probe versch. Kartonagen	Keine Reduzierung	Reduzierung um 34 %

Bei der Bewertung muss berücksichtigt werden, dass ein Vergleich mit industriellen Reinigungsprozessen nur eingeschränkt möglich ist. Ein wesentlicher Grund liegt darin, dass die Laborflotation mit Leitungswasser betrieben wird, während industrielle Flotationsanlagen mit bereits vorbelastetem Kreislaufwasser arbeiten.

Weitere Experimente in dem BMBF-Verbundprojekt hatten die Optimierung der Altpapierreinigung durch eine Kombination von Flotation und Wäsche zum Ziel. Dabei wurde der Altpapierstoff nach erfolgter einstufiger Flotation in einer Labor-Flotationszelle einer weitergehenden Reinigung durch eine Wäsche in einer Labor-Waschzelle unterzogen. **Tabelle 4** enthält eine Übersicht der Entfrachtungsraten, die bei diesen Versuchen ermittelt worden sind. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Industrierversuchen.

Tabelle 4: Entfrachtungsraten für DIPN, Phthalate und PCP nach Flotations- und Waschdeinking [70]

Altpapiersorte	DIPN-Konzentration	Phthalat-Konzentration	PCP-Konzentration
Zeitungsdruckpapier	93 % Reduzierung	71 % Reduzierung	Nicht bestimmbar
SC Papier	80 % Reduzierung	80 % Reduzierung	41 % Reduzierung
Wellpappe	75 % Reduzierung	76 % Reduzierung	27 % Reduzierung
Faltschachtelkarton	76 % Reduzierung	58 % Reduzierung	Nicht bestimmbar
Tissue	87 % Reduzierung	72 % Reduzierung	93 % Reduzierung

Die Stoffverluste, die mit diesen mehrstufigen Deinkingverfahren verbunden sind, sind in dem Endbericht nicht dokumentiert worden. Im industriellen Maßstab treten Stoffverluste von ca. 10 % – 15 % beim Flotationsdeinking und bis zu 40 % – 50 % bei der Wäsche (Tissueproduktion) auf. Aufgrund der hohen Stoffverluste und der

damit einhergehenden Entsorgungsprobleme und –kosten werden Waschverfahren derzeit in Europa fast ausschließlich bei der Tissue-Herstellung eingesetzt, bei der der Reinigungsprozess auf die Entfernung von Füllstoffen und Feinstoffen zur Erzielung von Weichheit und Saugfähigkeit des Materials ausgerichtet ist.

Behandlung mit Tensiden mit anschließender Wäsche bzw. Flotation [70]

Neben den Versuchen zur Abreicherung von kritischen Inhaltsstoffen durch die beiden Prozessschritte Flotation und Wäsche wurde noch eine Behandlung der Stoffsuspensionen mit Tensiden vor einer angeschlossenen Wäsche beziehungsweise Flotation getestet. Diese Versuche wurden für die Abreicherung von DIBP und DIPN durchgeführt und ergaben nur partiell positive Ergebnisse.

Versuche zur Solubilisierung der kritischen Inhaltsstoffe mit Tensiden und der anschließenden Entfernung dieser mittels Flotation brachten nur marginale Abreicherungsraten im Vergleich zum gleichen Vorgehen mit angeschlossener Wäsche. Eine Tensidvorbehandlung kann daher als nicht wirksam angesehen werden und als potenzielle Methode zur erhöhten Abreicherung während des Deinkingprozesses verworfen werden.

Lösemittelextraktion

Das Verfahren der Lösemittelextraktion wurde mit unterschiedlichen polaren und unpolaren Lösemitteln (z. B. Aceton, Butoxyethanol) bei verschiedenen Extraktionszeiten zur Abreicherung kritischer Inhaltsstoffe bei bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen am PMV angewendet. In einer Soxhlet-Apparatur wurde dafür luftgetrockneter Einlagenstoff (Kurzfaserfraktion) für die Kartonherstellung behandelt. Insgesamt zeigte die Lösemittelextraktion gute Ergebnisse für die Entfrachtung von mit DIPN belasteten Papierproben.

Nachteilig an diesem Verfahren sind die notwendigen erhöhten Temperaturen zum Sieden der verschiedenen Lösemittel, zur Extraktion sowie zur Rückgewinnung des Lösemittels aus der verunreinigten Extraktionslösung. Darüber hinaus müssen beim Umgang mit Lösemitteln verschiedenste Sicherheitsmaßnahmen beachtet werden. Sehr viele Lösungsmittel sind leicht bis hoch entzündlich und bezüglich ihres Gefahrenpotenzials als mindestens gesundheitsgefährdend einzustufen. Dadurch wird der Umgang mit Lösungsmitteln im technischen oder sogar industriellen Maßstab vor allem durch notwendige Sicherheitsmaßnahmen und -vorkehrungen beeinträchtigt und ist unter wirtschaftlichen Aspekten praktisch nicht umsetzbar.

Mineralölentfrachtung von Altpapierstoffen durch thermisch-mechanische Maßnahmen [73]

Im AiF-Projekt 17272 N wurden am PMV neue Verfahren zur Entfernung von Mineralölverbindungen aus Altpapier, basierend auf einer thermisch-mechanischen Behandlung, untersucht. Durchgeführt wurden eine Dampf- bzw. Heißluftbehandlung des trockenen Altpapiers vor der Zerfaserung, eine Dampfbehandlung während der Dispergierung im Kneiter, eine Flotation der Stoffsuspension und eine Fraktionierung

der Stoffsuspension mit anschließender Teilstrombehandlung. Auch in diesem Projekt wurde gezeigt, dass sich die Flotation und Wäsche zur Entfernung von Mineralölen aus Altpapier sehr gut eignen, diese jedoch mit hohen Stoffverlusten einhergehen. Die beste Entfernung von Mineralölbestandteilen wurde durch die Heißluftbehandlung des trockenen Altpapiers erzielt. Über 90 % der Mineralölbestandteile konnte entfernt werden, jedoch musste eine Heißlufttemperatur von 150 °C eingestellt werden.

Entfrachtung mit überkritischem CO₂ (scCO₂)

Blaney et al. [74] haben 1997 die prinzipielle Eignung von überkritischem Propan und Kohlendioxid für die Extraktion von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDF) aus Altpapier untersucht. Von gezielt kontaminiertem Papier, welches zunächst auf eine Partikelgröße von unter 0,5 mm gemahlen wurde, konnten Reduktionen des PCDD/PCDF-Gehaltes von über 95 % erreicht werden. Jedoch ist eine technische Umsetzung aufgrund der Brennbarkeit von Propan als schwierig einzustufen. Als positiver Nebeneffekt erwies sich bei der Nutzung von Kohlendioxid die Tatsache, dass Bakterien und Mikroben durch die keimtötende Wirkung des CO₂ ebenfalls zerstört wurden. Jedoch ist durch die Mahlung des Altpapiers dieses für den weiteren Papierherstellungsprozess nicht mehr geeignet. Auch Nerín et al. [75] haben durch den Zusatz von Methanol zum Kohlendioxid Inhaltsstoffe aus Papierproben im Labormaßstab extrahiert. Jedoch war durch das Volumen des Extraktors (5 ml) die Extraktionsmenge auf ein Gramm limitiert. Schwarz et al. [76] haben ein Patent veröffentlicht, welches die prinzipielle Eignung der überkritischen CO₂-Extraktion zur Entfernung von Mineralölanteilen aus Altpapier beschreibt, jedoch wird dort auf keinerlei Prozessbedingungen oder ähnliches eingegangen. Dieses Patent ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt bereits erloschen.

Als Vorarbeit für das geplante Forschungsvorhaben konnte eine Anlage zur überkritischen Extraktion von Feststoffen mit einem Extraktionsvolumen von ca. 2 l und einem maximalen Extraktionsdruck von 500 bar an der TU Hamburg-Harburg genutzt werden. Das Probenmaterial wurde für diese Versuche geschreddert und in dem Einsatzkorb des Extraktors gleichmäßig vorverdichtet. In diesen ersten orientierenden Versuchen wurden zunächst der Einfluss der Extraktionsdauer und der Probenfeuchte bei 400 bar und 60 °C untersucht. Insgesamt wurde die Entfrachtung von Mineralölen, PCP, verschiedenen Phthalaten und DIPN durch Extraktion mit überkritischem CO₂ gemessen. Der DIPN-Gehalt war bereits in der unbehandelten Referenzprobe unterhalb der Bestimmungsgrenze, daher kann an dieser Stelle für die Entfrachtung des DIPN durch überkritisches CO₂ keine Aussage gemacht werden. In der Referenzprobe konnte ein Mineralölgehalt (MOSH/MOAH) von 2.010 mg/kg TS festgestellt werden. Nach der Behandlung mit überkritischem CO₂ waren nach 30 min noch 210 mg/kg TS der Mineralölbestandteile enthalten. In allen anderen Proben, die länger als 30 min extrahiert wurden, lag der Mineralölgehalt nach der Extraktion unterhalb der Bestimmungsgrenze von 200 mg/kg TS.

In der Referenzprobe konnten drei verschiedene Phthalate (Di-isobutyl-Phthalat, Di-n-butyl-Phthalat und Di-ethyl-hexyl-Phthalat) in nennenswerten Mengen gemessen werden. Für DBP und DIBP konnte nach der CO₂-Extraktion in allen Proben eine deutliche Reduktion festgestellt werden. Alle Werte lagen nach der Behandlung unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1,0 mg/kg TS. Auch für DEHP konnten deutliche Reduktionen der Gehalte verzeichnet werden. Die Ergebnisse für die Entfrachtung von PCP sind im Vergleich zu denen der anderen kritischen Inhaltsstoffe weniger eindeutig. In den Proben mit einem Ausgangstrockengehalt von 93 % konnte im Vergleich zur Referenzprobe nur eine geringe oder nahezu gar keine Reduktion des PCP-Gehaltes gemessen werden. Eine deutlichere PCP-Reduktion konnte in den Proben mit einem höheren Feuchtegehalt von 15 % gemessen werden.

Insgesamt haben die Versuche gezeigt, dass mit einem Extraktionsdruck von 400 bar bereits nach kurzer Zeit eine nahezu vollständige Entfrachtung für Phthalate und Mineralöle erreicht wird. Für das polare PCP ist ein höherer Feuchtegehalt vorteilhaft.

1.3 Stand der Technik zur Extraktion mit überkritischen Fluiden

1.3.1 Überkritisches CO₂ (scCO₂)

Der überkritische Zustand eines Gases wird erlangt, indem eine stoffspezifische kritische Temperatur bei gleichzeitig hohem stoffspezifischem Druck erreicht und aufrecht gehalten wird. Überkritische Fluide vereinen verschiedene Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen in sich und haben dadurch ein hohes Anwendungspotenzial in verschiedenen Industriebereichen. Sie eignen sich aufgrund ihrer niedrigen Viskosität bei hoher Dichte hervorragend zum Benetzen von Stoffen. Gleichzeitig zeigen sie ein gutes Lösevermögen durch hohe Diffusionskoeffizienten und begünstigen dadurch Stoffaustauschvorgänge. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften der Fluide bei verschiedenen Aggregatzuständen ist in **Tabelle 5** dargestellt.

Tabelle 5: Größenordnungsvergleich physikalischer Daten von Gas, verdichtetem Gas und Flüssigkeit [77]

	Dichte in g/cm ³	Dyn. Viskosität in g/cm*s	Diffusionskoeffizient* in cm ² /s
Gas (1 bar; Zimmertemperatur)	$(0,6 - 2) * 10^{-3}$	$(1 - 3) * 10^{-4}$	0,1 – 0,4
Verdichtetes Gas (T _k , p _k)	0,2 – 0,5	$(1 - 3) * 10^{-4}$	$0,7 * 10^{-3}$
Verdichtetes Gas (~ T _k , 4*p _k)	0,4 – 0,9	$(3 - 9) * 10^{-4}$	$0,2 * 10^{-3}$
Flüssigkeit (Zimmertemperatur)	0,6 – 1,6	$(0,2 - 3) * 10^{-2}$	$(0,2 - 2) * 10^{-5}$

*Selbstdiffusion für Gas und verdichtetes Gas, binäre Mischung für Flüssigkeit

Der überkritische Zustand ist bei Druckentspannung leicht reversibel. Das hat den Vorteil, dass im überkritischem CO₂ gelöste Stoffe leicht und rückstandsfrei abgetrennt werden können, indem der überkritische Zustand durch Temperatur- und/oder Druckentlastung aufgehoben wird und das CO₂ wieder in den gasförmigen Zustand übergeht. Dies macht das Verfahren besonders im Bereich der Lebensmitteltechnologie interessant.

Die Vorteile der Extraktion mit überkritischem CO₂ sind neben den schon erwähnten Punkten vielseitig. Die vergleichsweise niedrige Temperatur von 31 °C beim Erreichen des überkritischen Zustandes von CO₂ ermöglicht die Bearbeitung von thermolabilen Substanzen. Weiterhin ist CO₂ nicht brennbar, nahezu chemisch inert sowie physiologisch und umwelttechnisch unbedenklich. Als Nachteil können hohe Investitionskosten für die notwendigen Hochdruckanlagen genannt werden.

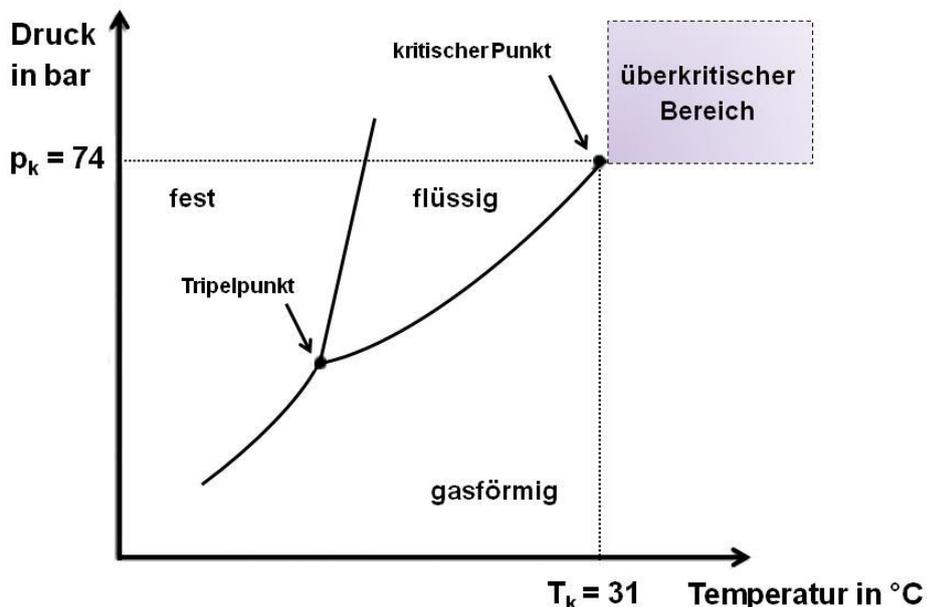


Abbildung 4: Phasendiagramm von Kohlendioxid [78]

Abbildung 4 zeigt das Phasendiagramm von Kohlendioxid. Der kritische Punkt ist bei einer Temperatur von 31 °C (T_k) und bei einem Druck von 74 bar (p_k) erreicht. Durch die Eigenschaft, als Fließmittel sehr agil zu sein, und auch in sehr kleine Poren und Zwischenräume eindringen zu können, eignet sich überkritisches CO₂ hervorragend als Lösemittel. Zusätzlich attraktiv ist die variable Einstellung von Dichte und Viskosität des überkritischen CO₂ durch Veränderung von Druck und Temperatur. Zu den Dichteigenschaften eines flüssigen Mediums kommen Stoff- und Wärmetransporteigenschaften wie in einem gasförmigen Medium.

Überkritisches Kohlendioxid vermag unpolare Stoffe zu lösen. Aufgrund seines überkritischen Zustands besitzt es jedoch keinerlei Grenzflächenspannung, wodurch eine vollständige Diffusion in die Poren des Extraktionsgutes als Voraussetzung für eine vollständige Extraktion möglich ist. Mit Hilfe sogenannter Co-Solventien (Methanol, Ethanol, ...) kann in gewissen Bereichen eine Polaritätsverschiebung bei der Extraktion erreicht werden, falls polare Stoffe extrahiert werden sollen [79].

1.3.2 Überkritische CO₂-Extraktion

Die Vorteile der scCO₂-Extraktion wurden bereits in anderen Industriebereichen erkannt, sodass die Extraktion für verschiedene Anwendungsbereiche mittlerweile gängige Praxis ist. So werden zum Beispiel Tee und Kaffee entkoffeiniert und Hopfen, Gewürze und Öle schonend extrahiert [80]. Vereinzelt finden sich auch Anwendungen in der Kunststoffverarbeitung zum Schäumen und Reinigen [81] oder zum Entölen von Metall- und Glas-Schleifschlämmen [82, 83]. Des Weiteren kann das scCO₂ auch zum Imprägnieren von Kunststofftextilien genutzt werden [84]. Stahl et. al [85] haben eine umfangreiche Zusammenfassung über mögliche Anwendungen von Extraktionen gegeben. Für diverse Extraktionsanwendungen sind das eingesetzte verdichtete Gas sowie die Extraktionsbedingungen aufgezeigt.

Vereinfacht lässt sich die Extraktion mit scCO₂, wie in **Abbildung 5** dargestellt, erklären. Das CO₂ wird im überkritischen Zustand durch das zu extrahierende Material (hier: Faserstoff) geführt und nimmt der Extrakt (z. B. kritische Inhaltsstoffe) auf. Nach dem Extraktionsvorgang wird das CO₂ wieder entspannt und geht in den gasförmigen Zustand über. Durch die damit einhergehende Phasentrennung wird der Extrakt vom CO₂ abgeschieden und kann aufgefangen werden.

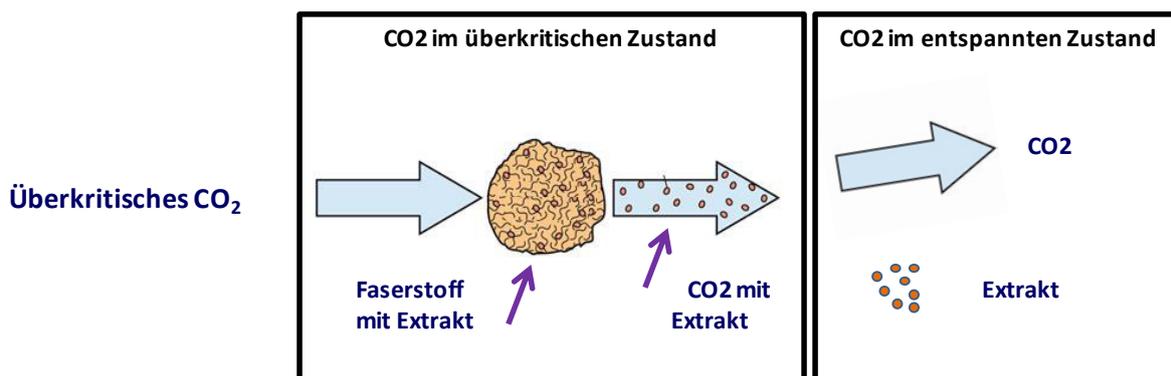


Abbildung 5: Vereinfachtes Modell zur Extraktion mit scCO₂

Die Extraktionsausbeute folgt in der Naturstofftechnik dabei einem typischen Verlauf. Dieser Verlauf wird in **Abbildung 6** deutlich, in der die Extraktionsausbeute (A in %) über die eingesetzte Lösungsmittelmenge bzw. über die Extraktionszeit dargestellt ist. Zunächst werden in der ersten Phase, der sogenannten Auswaschphase, die in der Matrix frei zugänglichen und im scCO₂ löslichen Inhaltsstoffe extrahiert. Der Verlauf der Extraktionskurve steigt linear an. In der darauf folgenden Übergangsphase werden die Effekte der ersten und dritten Phase überlagert. Die Steigung der Extraktionskurve nimmt leicht ab, bis in der dritten Phase der Diffusionsbereich erreicht wird. Die übrigen Inhaltsstoffe sind hier nur noch durch relativ langsame Diffusionsprozesse erreichbar und die Kurve nähert sich langsam der maximalen Extraktionsausbeute an.

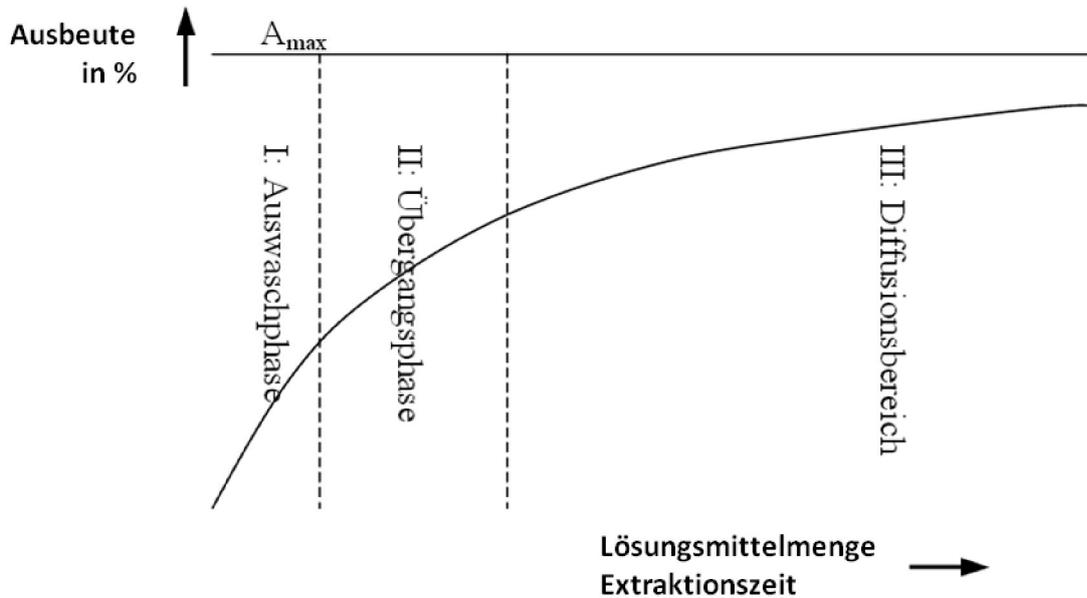


Abbildung 6: Extraktionsverlauf bei der Extraktion von Naturstoffen [85]

Die Löslichkeit eines Stoffes in CO₂ hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab. So haben die Dichte des CO₂, der Dampfdruck des CO₂ und des Stoffes, die Polarität von CO₂ und Stoff sowie die Molekularmasse des Stoffes einen erheblichen Einfluss auf das Extraktionsergebnis. Des Weiteren haben die Anlagen- und Prozessparameter Druck, Temperatur, eingesetzte CO₂-Menge und die Probenbeladung mit extrahierbarem Material einen Einfluss auf die Extraktion.

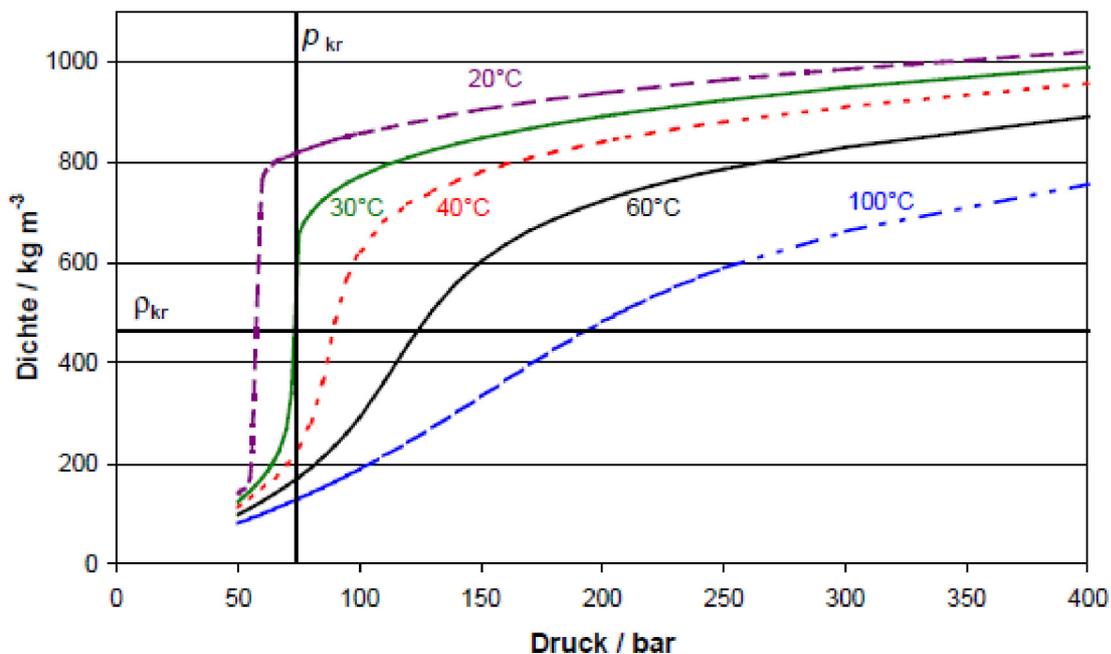


Abbildung 7: Dichte von CO₂ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur; semi-empirisches Modell von Bender [86]

Die Dichte des CO₂ kann durch Temperatur- und Druckvariation gezielt beeinflusst werden. Wie in **Abbildung 7** zu sehen, steigt die Dichte mit steigendem Druck an.

Die Erhöhung der Dichte ist besonders in der Nähe des kritischen Punkts schon durch eine leichte Erhöhung des Drucks ausgeprägt. Bei konstantem Druck wird durch eine Erhöhung der Temperatur die Dichte des CO₂ reduziert. Nach Stahl et. al [85] ist die Löslichkeit bis zu einem Druck von ca. 150 bar ($\sim 2 \cdot p_K$) durch die Dichteregulierung bei Temperatur- und Druckänderung ausschlaggebend. Bei höherem Druck ist die Löslichkeit durch den höheren Dampfdruck des Substrats, also durch eine höhere Temperatur, entscheidend. Typische Verläufe für Extraktionskurven bei verschiedenen Temperaturen für zwei Komponenten, die einen sogenannten Crossover-Bereich aufweisen, sind in **Abbildung 8** dargestellt [87]. Im niedrigen Druckbereich ist die Löslichkeit (y_2) bei niedriger Temperatur (T_1) höher als bei hoher Temperatur (T_2). Entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit hat demnach die Dichte als eine Funktion aus Temperatur und Druck. Nach dem Crossover-Bereich, der sich nach Stahl [85] im Druckbereich um ca. $2 \cdot p_K$ befindet, ist die Löslichkeit hingegen bei hoher Temperatur höher, als bei niedriger Temperatur. Der entscheidende Einfluss auf die Löslichkeit ist durch den Dampfdruck, also die Temperatur gegeben.

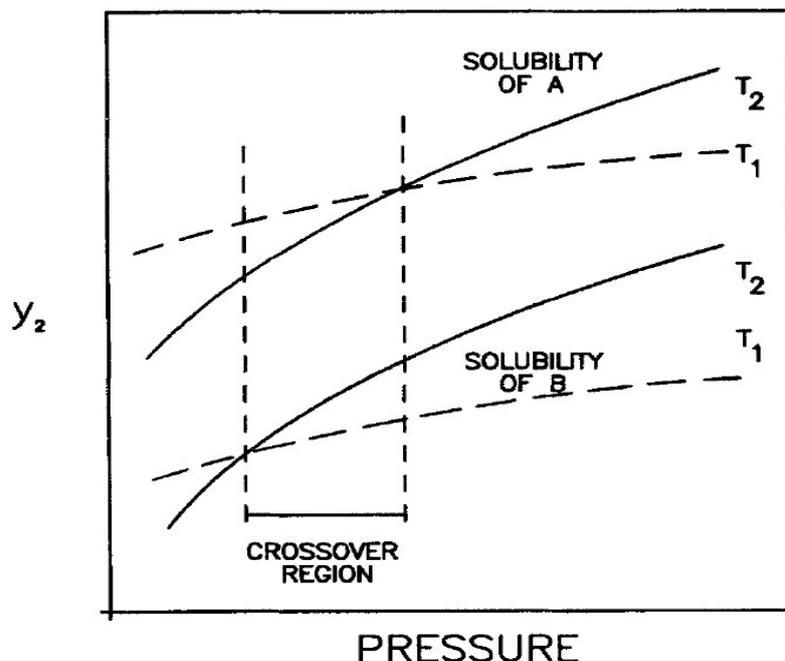


Abbildung 8: Typisches Löslichkeitsverhalten zweier Komponenten, die bei der Extraktion einen "Cross-Over"-Bereich aufweisen [87]

Bezüglich der Polarität vom CO₂ und dem zu extrahierenden kritischen Inhaltsstoff gilt die Faustformel, dass sich unpolare Stoffe in unpolarem und polare Stoffe in polarem Lösemittel am besten lösen. Je ähnlicher die Wechselwirkungskräfte sind, desto besser ist die Löslichkeit. Die Polarität kann unter anderem durch die Dielektrizitätskonstante (DK) beschrieben werden. Wie in **Abbildung 9** zu sehen, steigt die relative DK von CO₂ analog zur Dichte durch die Erhöhung des Drucks an. Je niedriger die Temperatur, desto höher ist die DK.

Von den zu extrahierenden Stoffen liegen nur bedingt Werte in der Literatur vor, mit denen eine Abschätzung der Löslichkeit anhand der DK durchgeführt werden könnte.

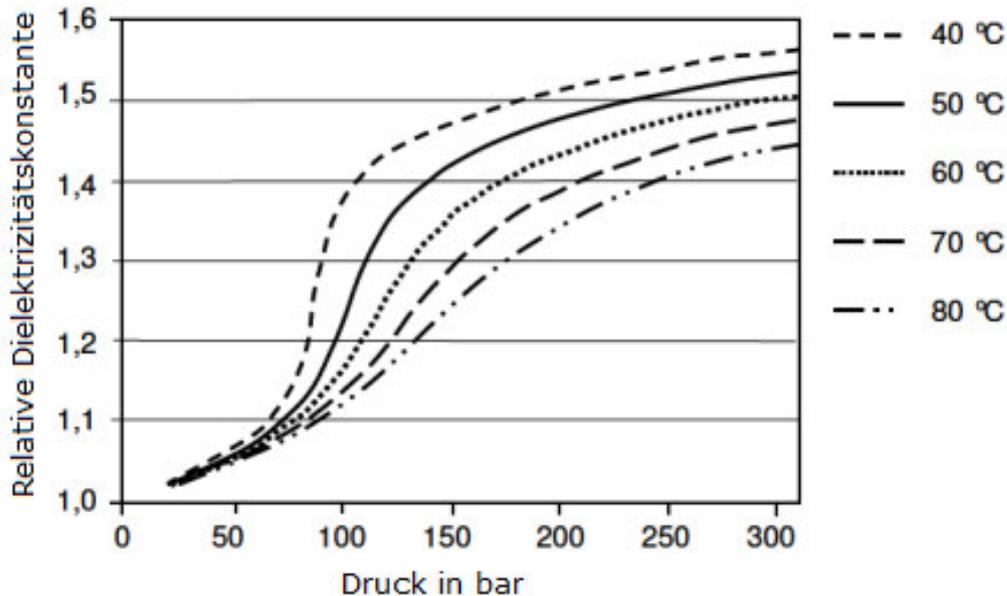


Abbildung 9: Relative Dielektrizitätskonstante von CO₂ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [88]

Des Weiteren ist die Extraktion von der Molekülmasse des zu extrahierenden Stoffs abhängig. Insgesamt lassen sich lipophile Stoffe mit Molekülmasse bis zu 300-400 g/mol bis 300 bar leicht extrahieren. Mit steigender C-Zahl und insbesondere mit der Einführung polarer Gruppen nimmt die Extrahierbarkeit jedoch ab [85].

1.3.3 Stand der bisherigen Forschung zur Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen mittels scCO₂ in anderen Industriebereichen

Sunarso and Ismadji [89] haben einen umfassenden Überblick über die Dekontamination von kritischen Stoffen aus festen Materialien und Flüssigkeiten mit überkritischem CO₂ veröffentlicht. Sie geben für verschiedene Stoffe wie Naphthalen und Pentachlorphenol (PCP) die Druck- und Temperaturbereiche für deren Löslichkeit in reinem scCO₂ an. Des Weiteren zeigen sie eine Zusammenfassung über die Extraktion von kritischen Stoffen wie polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Pestiziden aus Böden und Sedimenten. Auch eine Vielzahl von Veröffentlichungen über die Extraktionsbedingungen zur Entfernung von Pestiziden aus Früchten, von kritischen Stoffen aus tierischem Gewebe und Lebensmitteln sowie von Metallen wie Kupfer oder Zinn aus Feststoffen und Flüssigkeiten sind dargestellt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Stoffe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, der Extraktionszeit und der zu extrahierenden Matrix in unterschiedlich hohem Maß entfernen lassen. Teilweise ist für die Extraktion der Einsatz von Cosolventen notwendig. Für jede zu extrahierende Matrix und die zu extrahierenden Stoffe müssen die optimalen Extraktionsbedingungen individuell gefunden werden. Der aktuelle Literaturstand zur Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier wurde bereits in Kapitel 1.2 unter Punkt 7 (Entfrachtung mit überkritischem CO₂ (scCO₂)) betrachtet.

2 Forschungsziel / Lösungsweg

2.1 Forschungsziel

Ein wichtiges Ziel des vorliegenden Projektes ist es, die Prozessparameter zu ermitteln, die Einfluss auf die Entfrachtung kritischer Inhaltsstoffe aus Papier- und Kartonproben haben. Darüber hinaus soll der Extraktionsprozess effektiv und optimiert gestaltet werden, um die Wirtschaftlichkeit für eine potenzielle industrielle Anwendung zu verbessern und ein hochwirksames, effizientes Verfahren für die Papier- und die papierverarbeitende Industrie zu schaffen. Übergeordnetes Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines effizienten Reinigungsverfahrens für die Entfrachtung des Rohstoffes Altpapier für einen multifunktionalen Einsatz, der auch die sensitiven Bereiche der Lebensmittel- und Verpackungsindustrie nicht ausschließt.

Neben der Extraktion einer repräsentativen Auswahl verschiedener Altpapierqualitäten ist ein weiterer Schwerpunkt die Erfassung von potenziellen Synergien, die sich aus der Behandlung mit überkritischem CO₂ für weitere Prozessschritte ergeben. Dabei liegt der Fokus zum einen auf dem Einfluss auf papiertechnologische Eigenschaften wie die Festigkeiten der behandelten Papiere und Kartons. Zum anderen soll geprüft werden, ob sich durch eine Extraktion mit CO₂ auch Einflüsse bezüglich der Wirksamkeit von zugesetzten Additiven im Prozesswasser ergeben. Eine Detektion möglicher Synergie-Effekte, die sich aus Anwendung der CO₂-Extraktion zum restlichen Produktionsablauf im Kreislauf ergeben, kann nachhaltige Energie- und Ressourceneinsparungen bei weiteren Teilen des Papieraufbereitungsprozesses nach sich ziehen.

Das abschließende Forschungsziel des Projektes ist die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit. Bezüglich einer kontinuierlichen Fahrweise wird ein erster Versuch zur Abschätzung der Machbarkeit der überkritischen CO₂-Extraktion im Extruder durchgeführt, indem die generelle Förderfähigkeit des Altpapiers untersucht wird.

2.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Wesentliches Ziel des Projektes ist es, ein wirksames, effizientes Verfahren zur Entfrachtung von Altpapier mit hoher Belastung durch verschiedene kritische Inhaltsstoffe zu identifizieren und die für eine Prozessauslegung und –gestaltung wesentlichen ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen zu erarbeiten. Im Bereich der Naturstoffextraktion mit überkritischen Fluiden konnten bereits viele Erfahrungen gesammelt werden. Im Bereich der Anwendung dieser Technologie in der Papierindustrie ist bisher allerdings kein großes Hintergrundwissen vorhanden. Die Ergebnisse verschiedener Vorversuche am PMV zeigen, dass es sich bei der Extraktion mit CO₂ um ein potenziell erfolgreiches Verfahren handelt. Dies könnte möglicherweise auch einen Beitrag zur Lösung der Inhaltsstoffproblematik in der Papierindustrie leisten. Ein wichtiges angestrebtes Ziel ist daher die genaue Analyse des Einflusses der verschiedenen Prozessparameter auf die Extraktion.

Ziel ist es, alle prozessbeeinflussenden Variablen aufzuführen und deren Einfluss auf die Extraktion der jeweiligen Inhaltstoffe der getesteten Papier- und Kartons zu charakterisieren. Die optimalen Extraktionsbedingungen sollen abschließend herausgearbeitet werden.

Da die getesteten Papier- und Kartonprodukte im Altpapieraufbereitungsprozess verschiedene Prozessschritte durchlaufen, soll der Einfluss der Extraktion auf papiertechnologische- und Prozesswassereigenschaften untersucht werden. Angestrebt werden im Wesentlichen Untersuchungsergebnisse zum Einfluss auf Festigkeiten, optische- und Fasereigenschaften, Makrostickygehalt, Deinkbarkeit, Bleiche, Prozesswassereigenschaften und die Wirksamkeit von Additiven. Es wird erwartet, dass sich einige der genannten Eigenschaften durch den Extraktionsprozess möglicherweise positiv beeinflussen lassen. Einige der bedruckten Altpapiere, wie beispielsweise Zeitungen und Magazine, durchlaufen während des Recyclings einen Deinkingprozess, in dem Druckfarben von den Fasern abgelöst und aus der Stoffsuspension entfernt werden. Auch zur Herstellung von weißen Decklagen aus Altpapier kommt im Verpackungsbereich das Deinking zum Einsatz. Dabei werden Prozessschritte wie Flotation und auch Wäsche (zur Herstellung von Tissue-Papieren) eingesetzt. Diese Prozesse sind jedoch zum Teil mit hohen Stoffverlusten verbunden. Des Weiteren wird untersucht, ob durch die Extraktion mit überkritischem CO₂ neben dem Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen auch Parameter wie Schmutzpunktentfernung, Druckfarbenablösung und Stickygehalt im Altpapier beeinflusst werden. Sollte sich zeigen, dass durch die CO₂-Behandlung der Altpapiere im nachgeschalteten Deinkingprozess eine erleichterte Ablösung dieser Verunreinigungen von den Fasern möglich ist, könnte beispielsweise die Zeit zur Stoffauflösung im Pulper reduziert werden. Auch die Zeit zum Dispergieren könnte unter Umständen verkürzt werden. Beide Maßnahmen hätten größere Einsparungen beim Energieverbrauch im Recyclingprozess zur Folge.

Ein weiteres wichtiges Ziel dieses Projektes ist es, den bisher als Batch ausgeführten Prozess in einen wirtschaftlichen Rahmen zu bringen. Daher werden Voruntersuchungen angestrebt, die sich mit einer potenziell kontinuierlichen Prozessführung im Extruder befassen. Es soll gezeigt werden, ob der Rohstoff Papier in einem Extruder förderfähig ist.

2.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Im Bereich der Papierindustrie sind bisher wenige Kenntnisse zum Extraktionsverhalten und zu den notwendigen Parametern für eine optimale Extraktion bekannt. Daher soll dieses Projekt in erster Linie zur Methoden- und Parameteretablierung, zur Bilanzierung und zur Optimierung dienen. Darüber hinaus sollen mögliche Synergieeffekte aufgedeckt werden. Die Möglichkeit zur Weiterentwicklung eines teilkontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahrens soll im Anschluss in einem Folgeprojekt untersucht werden. Erste Versuche zur Abschätzung der Durchführbarkeit sind im Rahmen des Projektes vorgesehen.

Insgesamt ist bereits der Nachweis einer erfolgreichen Entfrachtung zunächst im Batch-Modus als innovativ zu werten. Eine Anlage zur Extraktion im überkritischen Bereich wäre völlig neuartig in der Papierindustrie. Die bisher in der Papierindustrie angewendeten Verfahren zum Deinking von rezyklierten Fasern wie Flotation und Wäsche sind zum einen nur teilweise wirksam bezüglich der Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen und zum anderen sind sie auch mit mittleren bis hohen (bis zu 50 %) Stoffverlusten verbunden. Durch das angestrebte Verfahren können höhere Entfrachtungsraten bei minimalem Stoffverlust erreicht werden. Auch die Ausnutzung potenzieller Synergien auf den bisherigen Recyclingprozess und die Wirksamkeit von Additiven im Prozesswasser nach der Wiederauflösung der behandelten Altpapiere hat einen innovativen und möglicherweise kostensenkenden Charakter.

Ein weiterer bisher einmaliger, innovativer Ansatz, ist die Vielzahl an kritischen Inhaltsstoffen, die in diesem Projekt durch einen einzigen Prozessschritt entfernt werden sollen.

2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels / Arbeitsschritte

2.2.1 Messung der Konzentration kritischer Inhaltsstoffe in Altpapierproben (Arbeitspaket 1)

Um einen möglichst repräsentativen Überblick über die Beladung der verschiedenen Papier- und Kartonsorten mit verschiedenen kritischen Inhaltsstoffen zu erhalten, wurden während der Projektlaufzeit jeweils drei Produkte aus den Produktkategorien Zeitung, Magazine, Faltschachtelkarton (jeweils bedruckt) und Faltschachtelkarton (FSK), Wellpappe, Wellpappenrohpaper (WePaRoPa) und Selbstdurchschreibepapier (SD-Papier) (jeweils unbedruckt) von Papier- und Kartonherstellern sowie -verarbeitern organisiert und die nichtfraktionierten, trockenen Altpapiere auf ihren Gehalt an verschiedenen kritischen Inhaltsstoffen geprüft. So kann ein umfassender Überblick über die große Bandbreite an kritischen Inhaltsstoffen in Altpapieren erhalten werden. Analysiert wurden mittels den in Kapitel 3.3 dargestellten Methoden Benzophenon, Bisphenol A, Diisopropylnaphthalin (DIPN), Mineralölkohlenwasserstoffe (C10 - C25), Pentachlorphenol (PCP), Phthalate, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und teilweise polychlorierte Biphenyle (PCB), Formaldehyd, Glyoxal und primäre aromatische Amine.

Im Kick-Off Meeting wurde mit dem projektbegleitenden Ausschuss beschlossen, dass im Gegensatz zum Antrag auf die Analyse von Altpapiermischungen verzichtet wird, da von den Ergebnissen kein weiterer Kenntnisk Gewinn zu erwarten ist. Der Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen kann additiv aus den Gehalten der einzelnen Bestandteile ermittelt werden.

2.2.2 Extraktion mit überkritischem CO₂ – Ermittlung der Einflussgrößen (Arbeitspaket 2 + Arbeitspaket 3)

Die Extraktion mit überkritischem CO₂ zeigte sich in den Vorversuchen als ein vielversprechendes Verfahren zur Entfrachtung von trockenen bzw. teilweisen feuchten (bis 15 % Feuchte) Altpapierproben. Bisher gab es keine Literatur zu

optimalen Versuchsbedingungen und Parametern während der Extraktion von Papier- und Kartonprodukten. Auch die Aufnahme und Validierung der prozessrelevanten Parameter wurde bisher nicht beschrieben. Anhand der Verwendung von überkritischem CO₂ in der Naturstoffextraktion kann aber geschlussfolgert werden, dass verschiedene Anlagen- und Prozessparameter in unterschiedlichen Gewichtungen einen Einfluss auf die Extraktion von Altpapier haben. So hatten der Druck und die Temperatur in der Extraktionskammer sowie die eingesetzte CO₂-Menge einen entscheidenden Einfluss auf die Extraktion. Relevant sind auch verschiedene Eigenschaften der zu extrahierenden Papier- und Kartonprodukte. Neben dem Ausgangsgehalt an zu extrahierenden Inhaltsstoffen hatte auch die Feuchte der Faserstoffproben einen bedeutenden Einfluss. Des Weiteren wurden der Einfluss der eingesetzten Papier- und Kartonart und deren Packungsdichte untersucht. Anschließend konnten die extrahierten Proben auf die zu testenden kritischen Inhaltsstoffe analysiert und quantifiziert werden. Aufgrund dieser in Arbeitspaket 2 erhobenen Daten konnte eine erste Aussage zu den möglichen Entfrachtungsraten für alle untersuchten kritischen Inhaltsstoffe in verschiedenen Altpapiersorten gemacht werden. Die Einflüsse der signifikanten Einflussgrößen wurden dann im dritten Arbeitspaket in einer weiterführenden Versuchsreihe quantitativ bestimmt. Ziel war es, einen Überblick über die relevanten Parameter zu bekommen und darüber hinaus eine optimale Prozessführung für eine erfolgreiche Entfrachtung verschiedener Papiersorten zu erreichen. Die Auswirkungen der verschiedenen Einflussgrößen auf die Extraktion werden in Kapitel 4.1.2 erläutert.

Im Kick-Off Meeting wurde mit dem projektbegleitenden Ausschuss beschlossen, dass die Auswahl an Rohstoffen aus Arbeitspaket 1 zu groß für das Parameterscreening von Prozessparametern der CO₂-Extraktionsanlage ist. Aus diesem Grund werden für die Untersuchungen relevante Proben mit signifikanten Kontaminationen ausgewählt. Des Weiteren wurde entschieden, dass die Extraktionen nicht anhand eines statistischen Versuchsplans durchgeführt werden, sondern die Extraktionsparameter individuell verändert werden.

Die Versuchsanlage zur Extraktion der kritischen Inhaltsstoffe mit scCO₂ ist für einen maximalen Druck von 500 bar und eine maximale Temperatur von 120 °C ausgelegt und mit einer Rückführung des CO₂ ausgestattet. Die Anlage und der Prozessablauf sind in Kapitel 3.4.1 näher beschrieben.

2.2.3 Modellierung der Löslichkeitskinetik verschiedener kritischer Inhaltsstoffe (Arbeitspaket 4)

Um zu überprüfen, inwieweit bereits existierende Modelle zur Beschreibung der Löslichkeit von Substanzen in CO₂ auch auf die hier relevanten kritischen Inhaltsstoffe angewendet werden können, wurden für ausgewählte und für das Papierrecycling relevante Stoffe, wie z. B. Mineralölverbindungen, Verteilungskoeffizienten ermittelt und mit bestehenden Ergebnissen verglichen. Eine weiterführende Anpassung der Modelle oder Simulationsrechnungen war jedoch nicht vorgesehen.

2.2.4 Bewertung von Synergien – Auswirkung der Extraktion mit überkritischem CO₂ auf Papiereigenschaften (Arbeitspaket 5)

In diesem Arbeitspaket wurde untersucht, ob sich durch die Behandlung mit überkritischem CO₂ Synergien bei der späteren Stoffaufbereitung während des Recyclingprozesses ergeben. Untersucht und verglichen wurden eine Auswahl der in Arbeitspaket 1 ausgewählten Papier- und Kartonprodukte vor und nach deren Extraktion mit überkritischem CO₂. Ziel der Untersuchungen war es zu überprüfen, ob sich durch die Behandlung mit überkritischem CO₂ Veränderungen bezüglich verschiedener Faser- und Papiereigenschaften ergeben, die sich im späteren Papierherstellungsprozess eventuell positiv oder negativ auswirken können. In **Abbildung 10** ist zur Verdeutlichung der Stoffaufbereitungskreislauf für höherwertige grafische Papiersorten aus Altpapier dargestellt.

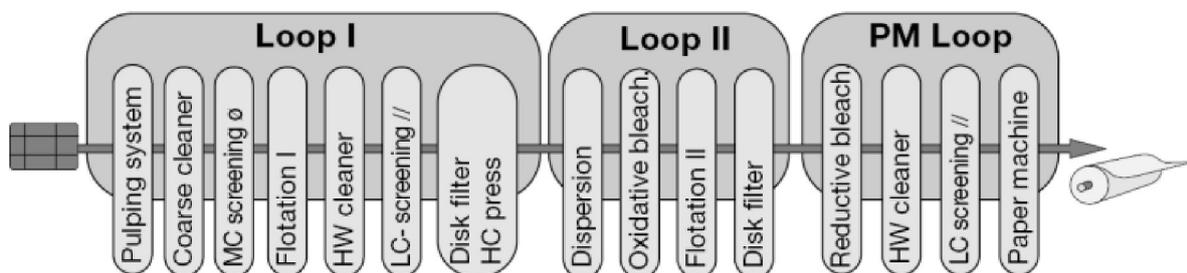


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Stoffaufbereitung von altpapierbasierten höherwertigen Papieren (z. B. grafische Papiere) [90]

Die Untersuchungen sollten klären, ob durch den Extraktionsprozess beispielsweise eine leichtere oder schwere Entfernung von Druckfarbenpartikeln, Schmutzpunkten und/oder klebenden Verunreinigungen (Makrosticky) verursacht wird. Außerdem wurde im Rahmen dieses Projektes überprüft, ob sich Vor- oder Nachteile durch die CO₂-Behandlung bezüglich der Altpapieraufbereitung ergeben. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Eigenschaften untersucht, wie sich die entfrachteten Altpapiere im Vergleich zu unbehandelten Referenzproben verhalten.

- Festigkeiten,
- Optische Eigenschaften,
- Makrostickygehalt,
- Faserlänge,
- Deinkbarkeit und
- Bleiche.

Ein dritter Aspekt in diesem Arbeitsbereich war die Untersuchung der Auswirkung der Extraktion auf die Prozesswassereigenschaften (CSB, Leitfähigkeit, pH-Wert und PCD-Gehalt) nach der Wiederauflösung der extrahierten Papiere. So wurde getestet, wie sich eine extrahierte Probe im Vergleich zu einer unbehandelten Probe im Bereich der Additivwirksamkeit verhält. Dazu wurden drei Additivsysteme, die sich in ihrer Wirkungsweise unterscheiden, im Labormaßstab auf ihre Wirksamkeit hin überprüft.

2.2.5 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu alternativen Entfrachtungsverfahren (Arbeitspaket 6)

Für die Wirtschaftlichkeitsberechnung sollten die Investitionskosten für den Bau der Anlage sowie die Betriebskosten (Energie- und CO₂-Verbrauch) betrachtet werden. Zusammen mit den Volumenströmen, Entfrachtungsraten und Stoffverlusten sollte die überkritische CO₂-Extraktion mit alternativen Maßnahmen zur Entfernung kritischer Inhaltsstoffe in der Stoffaufbereitung verglichen werden.

2.2.6 Voruntersuchungen für eine mögliche kontinuierliche Prozessführung (Arbeitspaket 7)

Da die Extraktion mit überkritischem CO₂ ein kostenintensiver Prozess und der Durchsatz an potenziellen Proben in der Papierindustrie sehr groß ist, wurde im Rahmen dieses Arbeitspaketes ein erster Vorversuch zur kontinuierlichen Förderung von Altpapier im Extruder durchgeführt. Ziel war es, erste Voruntersuchungen durchzuführen, die zur Entwicklung des bisherigen Batch-Prozesses zu einem kontinuierlichen Prozess notwendig sind. Zunächst musste überprüft werden, ob sich Papier kontinuierlich fördern lässt. Im Projektantrag war geplant, verschiedene Papierproben (geschreddert, geknüllt) zunächst in einem handelsüblichen Doppelschnecken-Extruder auf die Möglichkeit zur kontinuierlichen Förderung zu überprüfen. Nach Rücksprache mit Extruderbetreibern wurde deutlich, dass eine Förderung von trockenem Altpapier nicht realisierbar ist. Aus diesem Grund wurde ein Altpapierstoff mit einer Stoffdichte von 30 % hergestellt und auf die Förderfähigkeit hin untersucht.

Des Weiteren sollte getestet werden, ob sich während der Förderung des Papiers auch kontinuierlich möglichst homogene hohe Druckverhältnisse aufbauen und halten lassen können. In diesem Zusammenhang war die Messung des Druckverlustes über die Schüttung von entscheidender Bedeutung. Dafür wurden ergänzend Versuche in der eigenen CO₂-Extraktionsapparatur zum Druckverlust bei unterschiedlichen Vorverdichtungen der Papierschüttung im Extraktor geplant.

2.2.7 Dokumentation (Arbeitspaket 8)

In diesem Arbeitspaket wurden alle Aktivitäten zur transparenten Kommunikation der Ergebnisse erfasst. Ferner wurden der Zwischen- bzw. Abschlussbericht verfasst sowie Publikationen und Beiträge für verschiedene Medien (z. B. Fachzeitschriften, Internet) vorbereitet.

2.2.8 Personaleinsatz

Für die Recherche, die Entwicklung der Versuchspläne sowie die Auswertung der Versuche, Evaluation der Versuchsergebnisse und die Kostenbetrachtungen war der wissenschaftliche Mitarbeiter der FSt. 1 (PMV, TU Darmstadt) zuständig. Ihm unterlag auch die wissenschaftliche Leitung. Die routinemäßige Durchführung von Laborversuchen zur Extraktion mit überkritischem CO₂ oblag dem Laborpersonal der FSt. 1. Das Vermessen der erforderlichen papierphysikalischen Kenngrößen in den

vorgesehenen Arbeitspaketen wurde ebenfalls vom Labormitarbeiter der FSt. 1 durchgeführt. Für die chemischen Analysen der kritischen Inhaltsstoffe im Papier war die FSt. 2 vorgesehen, da die FSt. 1 weder über geeignete Messtechnik noch über erfahrenes Personal verfügte. Für diverse Hilfstätigkeiten im Labor und bei der Auswertung war eine studentische Hilfskraft vorgesehen.

Zum 31.12.2015 erfolgte die Auflösung und damit einhergehende Integration der Institution for Paper Science and Technology IfP-gGmbH (FSt. 2) in das Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt (FSt. 1).

Entsprechend der 1. Ergänzung zum Weiterleitungsvertrag vom 17.09.2014 wurden die Einzelfinanzierungspläne für das Gesamt-Projektbudget kostenneutral geändert. So wurde jeweils ein Personenmonat des wissenschaftlich-technischen Personals (HPA A) der FSt.1 und 2 sowie ein Personenmonat des übrigen Fachpersonals (HPA D) der Forschungsstelle 2 gekürzt und auf die Ausgaben für Gerätebeschaffung übertragen. Somit konnte die für einen stabilen und konstanten Extraktionsverlauf und die daraus resultierenden weiteren Untersuchungsmöglichkeiten (höherer CO₂-Einsatz, ...) wichtige Modifizierung der Hochdruck-Extraktionsanlage durch eine CO₂-Rückführung realisiert werden, mit der das CO₂ rezykliert und im Kreislauf gefahren werden kann.

Die geleistete Arbeit des wissenschaftlich-technischen Personals (A.1, HPA A) von insgesamt 21 Personenmonaten in beiden Forschungsstellen über die gesamte Laufzeit des Vorhabens (davon 16 Personenmonate in Forschungsstelle 1 und 5 Personenmonate in Forschungsstelle 2), entsprachen im vollen Umfang dem bewilligten Antrag (einschließlich des Änderungsvertrags vom 17.09.2014) und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Gleiches gilt für die geleistete Arbeit des übrigen Fachpersonals und der Hilfskräfte sowie die Ausgaben für Gerätebeschaffung.

3 Material und Methodik

Im folgenden Kapitel werden zunächst die in diesem Projekt eingesetzten Rohstoffe (Altpapier, Flotations- und Bleichchemikalien sowie Retentionsmittel) beschrieben, bevor auf die unterschiedlichen Probenvorbehandlungen der Altpapiere eingegangen wird. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der Bestimmungsmethoden der kritischen Inhaltsstoffe im chemischen Labor. Bei der abschließenden Beschreibung der Versuchsdurchführung werden die zur Extraktion verwendete Hochdruck-Extraktionsanlage, die Verfahren zur Bleiche, Flotation und Retentionsbestimmung sowie die Methoden zur Bewertung des Prozesswassers näher beschrieben.

3.1 Auswahl der Rohstoffe

3.1.1 Altpapier

Um einen gesamten Überblick über den Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen im Altpapier zu erhalten, wurden zur Untersuchung relevante bedruckte (bed.) und unbedruckte (unbed.) Papier- und Kartonprodukte zusammen mit dem projektbegleitenden Ausschuss festgelegt. Für das erste Arbeitspaket wurden aus jeder der folgenden Kategorien jeweils drei Proben organisiert und auf ihren Gehalt an kritischen Inhaltsstoffe hin untersucht.

- Zeitung, bedruckt
- Magazine (Mag), bedruckt
- Faltschachtelkarton (FSK), bedruckt
- Faltschachtelkarton, unbedruckt
- Wellpappe, unbedruckt
- Wellpappenroh papier (WePaRoPa), unbedruckt
- Durchschreibepapier (SD-Papier), unbedruckt

Für die Untersuchungen in den Arbeitspaketen zur Extraktion mit scCO₂ wurden aus den Produktkategorien diejenigen Proben ausgewählt, die eine signifikante Belastung an kritischen Inhaltsstoffen in der Referenzprobe aufwiesen.

3.1.2 Flotationschemikalien

Zur Bewertung der Deinkbarkeit wird die Flotation entsprechend der INGEDE-Methode 11 [91] durchgeführt. Für die Versuche wird die im Folgenden angegebene Standard-Deinkingrezeptur angewendet, die jeweils auf die eingesetzte Faserstoffmenge in g_{otro} bezogen ist.

- 0,6 % Natriumhydroxid (NaOH)
- 1,8 % Wasserglas
- 0,7 % Wasserstoffperoxid (H₂O₂)
- 0,8 % Ölsäure

3.1.3 Bleichchemikalien

Zur Untersuchung des Einflusses der scCO₂-Extraktion auf die Bleichwirkung wurden eine Peroxid- und eine Dithionitbleiche durchgeführt. Die Rezepturen für die

Bleichchemikalien sind in **Tabelle 6** dargestellt und werden jeweils auf die eingesetzte Faserstoffmenge in g_{otro} bezogen.

Tabelle 6: Bedingungen der Dithionit- und Peroxidbleiche

	Dithionit	Peroxid
Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$) in %	1,5	-
Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in %	-	2
Wasserglas (Na_2SiO_3) in %	-	2
Natriumhydroxid (NaOH) in %	-	0,5
Faserstoffmenge in g_{otro}	10	10
Stoffdichte in %	3,5	12
Verweilzeit in min	60	60
Bleichtemperatur in °C	70	70
pH-Wert	6 - 7	k. A.

3.1.4 Retentionsmittel

Zur Bestimmung des Retentionsverhaltens wurden neben Stärke zwei synthetische Retentionsmittel untersucht, die sich in ihrem Bildungsmechanismus unterscheiden. Eine Zusammenfassung der Grundinformationen der eingesetzten Retentionsmittel ist in **Tabelle 7** dargestellt. Die Datenblätter sind bei den Herstellern (Percol 830 + Polymin SK von BASF, Stärke (Cationamyl 8424) von AGRANA) verfügbar.

Tabelle 7: Grundinformationen der verwendeten Retentionsmittel

Retentionsmittel	Polymer	Wirkungsmechanismus	Ladung
Percol 830	PAM	Brückenbildung	kationisch
Polymin SK	PEI	Mosaikbildung	kationisch
Stärke	-	Wasserstoffbrückenbildung	kationisch

3.2 Probenvorbereitung

Für verschiedene Versuchsziele wurden die Papier- und Kartonprodukte auf unterschiedliche Art vorbereitet, um z. B. den Einfluss der Probenfeuchte auf die Extraktion zu ermitteln (gezielte Befeuchtung) oder den Einfluss der Packungsart und -dichte auf das Extraktionsergebnis zu analysieren (geschreddert, gemahlen,...).

Insgesamt wurden alle trockenen Proben vor- und nach der Extraktion in Aluminiumfolie luftdicht verschlossen, um ein Ausdampfen o. ä. der kritischen Inhaltsstoffe zu verhindern.

Gezielte Befeuchtung

Um die Papier- und Kartonproben auf den gewünschten Trockengehalt zu befeuchten, wird zunächst die dafür erforderliche Wassermenge berechnet. Die

benötigte Menge destilliertes Wasser wird durch gleichmäßiges Besprühen aus einer Sprühflasche eingestellt. Dabei wird die Probe gut durchmischt, um eine möglichst homogene Feuchtigkeitsverteilung zu erreichen. Um das Verdampfen des Wassers zu verhindern und eine gesamt homogene Verteilung der Feuchtigkeit im Fasergefüge zu erhalten, werden die befeuchteten Proben im Gefrierbeutel luftdicht verpackt und für mindestens 24 Stunden im Klimaraum gelagert.

Schreddern

Die Altpapierproben müssen zunächst zerkleinert werden, damit sie möglichst kompakt in den Extraktor eingetragen werden können. Um das Probematerial zu schreddern, wird es in 20 mm breite Streifen geschnitten und mit einem gewöhnlichen Aktenvernichter geschreddert. Es entstehen 20 mm • 5 mm große Streifen, die eine Oberfläche von circa $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ besitzen. In **Abbildung 11** ist ein Beispiel für Zeitungen und Wellpappe dargestellt.

Mahlen

In der Literatur wird beschrieben, dass bei der Herstellung von Extrakten in der Lebensmittelindustrie die Ausgangsmaterialien oft gemahlen werden, um die spezifische Oberfläche zu erhöhen. Vor der Mahlung mit einer Schneidmühle werden die Altpapiere zunächst wie zuvor beschrieben geschreddert. Die Schneidmühle besteht aus drei rotierenden Klingen, die von oben in den Innenraum der Schneidmühle eingeführte Materialien so lange schneidet, bis sie fein genug sind, um durch ein Sieb mit 1 mm • 1 mm großen Löchern in den Auffangbehälter zu fallen. Durch das unkontrollierte Schneiden kommt es dazu, dass auch kleinere Partikel als 1 mm entstehen. Durch die Mahlung werden gut homogenisierte Altpapierproben generiert (Abbildung 11). Jedoch können die Fasern nach der Mahlung nicht mehr für die Herstellung von neuen Papier- und Kartonprodukten genutzt werden, sodass mit diesen vorbehandelten Stoffen nur Untersuchungen zum Einfluss der Packungsdichte auf das Extraktionsergebnis durchgeführt werden.

Gestanz - Kreise

Zum Erreichen eines maximalen Packungsvolumens werden die Altpapiere in Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm gestanz (Abbildung 11). Die Scheiben dichten an den Rändern des Extraktors ab und verhindern, dass das CO₂ am Rand der Scheiben vorbeiströmt. Limitierend für diese Vorbehandlung ist der Zeitaufwand, da immer nur eine begrenzte Menge auf einmal gestanz werden kann, um u. a. ein Einreißen der Probe im Randbereich zu verhindern.

Geschnitten - Stücke

Als weitere Packungsart werden die Altpapiere in 20 mm • 20 mm große Stücke geschnitten. Die Auswahl dieser Größe ist aus der Probenvorbereitung der INGEDE-Methode 11 abgeleitet [91]. Vor allem bei den Papierprodukten wird damit ein homogenerer Eintrag der Papiere im Extraktor erwartet. Wie für die anderen Vorbehandlungsmethoden sind in Abbildung 11 Beispiele für geschnittene Zeitungen und Wellpappe dargestellt.



Abbildung 11: Geschreddert, gemahlen, gestanzt und geschnitten (v.l.n.r.) [92]

Zum Vergleich der in Abbildung 11 abgebildeten Vorbereitungsmethoden wurden die Schüttdichte und das Stampfvolumen bestimmt. Dabei ist die Schüttdichte der Quotient aus der Probemasse, der in einen Messzylinder geschüttet wurde und dem Volumen, welches die Zwischenräume und Hohlräume mit einschließt. Das hier betrachtete Stampfvolumen wird über den Quotienten des im Extraktor gestampften Probematerials durch das Stampfvolumen berechnet. Beide Parameter werden für die unterschiedlichen Vorbehandlungsstufen in **Tabelle 8** am Beispiel von Zeitungen, Wellpappe und Faltschachtelkarton aufgelistet.

Tabelle 8: Schütt- und Stampfdichten von Zeitung, Wellpappe und Faltschachtelkarton bei verschiedenen Materialvorbereitungen [basierend auf 92]

Material	Materialvorbereitung	Schüttdichte in g/l	Stampfdichte in g/l
Zeitung	Gestanzt	598	797
	Geschnitten	98	602
	Geschreddert	27	607
	Gemahlen	73	608
Wellpappe	Gestanzt	143	578
	Geschnitten	62	122
	Geschreddert	60	383
	Gemahlen	90	528
FSK	Geschnitten	114	285
	Geschreddert	137	570
WePa-RoPa	Geschnitten	80	276

3.3 Quantitative Bestimmung von kritischen Inhaltsstoffen

In diesem Kapitel werden die Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der in diesem Projekt gemessenen kritischen Inhaltsstoffe aufgeführt.

Auch wenn bei den Untersuchungen dasselbe Probenmaterial verwendet wurde, können z. T. Schwankungen bei den Messwerten festgestellt werden. Dies kann zum einen an der Kalibrierung des Messgeräts (GC-FID) liegen, die für jede Versuchsreihe neu vorgenommen werden muss, zum anderen waren bei bedruckten Produkten Schwankungen aufgrund unterschiedlich stark bedruckter Flächen einzelner Seiten festzustellen. Allerdings wurde bei zusammenhängenden Versuchsreihen immer eine größere Menge des gleichen Produktes vorbereitet und bis Versuchsbeginn in Aluminiumfolie gelagert, um die Schwankungen so gering wie möglich zu halten. Die in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Ergebnisse sind entsprechend immer relativ zur unbehandelten Probe zu sehen und zu interpretieren.

Bisphenol A – BPA (Bestimmung nach Hausmethode PMV)

Die zu untersuchende Probe wird für 24 Stunden mit Methanol bei Raumtemperatur extrahiert, welches anschließend mittels eines Rotationsverdampfers vollständig abgedampft wird. Die Temperatur des Wasserbades beträgt dabei 40 °C. Nach einer Acetylierung wird der BPA-Gehalt mittels GC/MS bestimmt. Die Bestimmungsgrenze des BPA liegt bei 0,5 mg/kg TS.

Diisopropylnaphthalin – DIPN (Bestimmung nach DIN EN 14719:05)

Die zu untersuchende Probe wird für 24 Stunden mit Aceton extrahiert und anschließend für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nach der Abfiltration der Probe über einen Glasfaserfilter wird der Extrakt eingeeengt. Die Messung des DIPN-Gehaltes erfolgt dann mittels GC/MS. Die Bestimmungsgrenze des DIPN liegt bei 5 mg/kg TS.

Formaldehyd (Bestimmung nach DIN 1541:01)

Zu Beginn der Probenbehandlung wird die zu untersuchende Papierprobe in einem Kaltwasserextrakt (gemäß DIN EN 645) für 24 Stunden behandelt und anschließend das freie Formaldehyd über Titration bestimmt. Die Probelösung, Bezugslösung und Blindprobe werden 15 Sekunden geschüttelt und dann für 10 Minuten im Wasserbad bei 60 °C behandelt. Nach einer 2 minütigen Kühlung im Eiswasser erfolgt die Messung der Extinktion der Extrakte mittels UV-Spektroskopie bei 410 nm. Die Bestimmungsgrenze des Formaldehyd liegt bei 3 mg/kg TS.

Glyoxal (Bestimmung nach DIN 54603:08)

Die zu untersuchende Papierprobe wird in einem Kaltwasserextrakt für 24 Stunden behandelt und anschließend über Titration der freie Glyoxal-Gehalt bestimmt. Das Kaltwasserextrakt (gemäß DIN EN 645) wird dafür zunächst bei 80 °C für 5 Minuten behandelt und daraufhin für 10 Minuten unter fließendem Wasser abgekühlt. Nach 15 Minuten werden die Extinktionswerte mittels UV-Spektroskopie bei 405 nm gemessen. Die Bestimmungsgrenze des Glyoxal liegt bei 3 mg/kg TS.

Mineralölverbindungen (Bestimmung in Anlehnung an die Methode des Bundesinstituts für Risikobewertung [93])

In diesem Projekt wird der Gesamtmineralölgehalt (Summe von MOSH und MOAH) im Kettenlängenbereich C10-C25 gemessen. Dazu wird die zu untersuchende Probe mit einem Gemisch aus 50 % Ethanol und 50 % Hexan zwei Stunden extrahiert. Der daraus gewonnene Extrakt wird anschließend über eine aktivierte Kieselgelsäure so aufbereitet, dass die Mineralölverbindungen nach Einengung im Rotationsverdampfer gaschromatographisch mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (GC/FID) analysiert werden können. Die Bestimmungsgrenze des Gehalts an Mineralölverbindungen liegt bei 20 mg/kg TS.

Pentachlorphenol – PCP (Bestimmung in Anlehnung an DIN EN ISO 15320:11)

Zu Beginn der Probenbehandlung wird die zu untersuchende Papierprobe in einem methanolischen Stoffextrakt für 24 Stunden behandelt. Durch den Einsatz von Methanol wird die Gesamtmenge, also größere PCP-Mengen, aus dem Stoff extrahiert als mit Wasser. Anschließend wird das Methanol von der Stoffprobe entfernt und nach direkter Derivatisierung die Probe zur Analyse in einen Gaschromatographen mit Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD) überführt. Die Bestimmungsgrenze des PCP liegt bei 5 µg/kg TS.

Phthalate (Bestimmung in Anlehnung an DIN EN 14719:05)

Die Bestimmung von Phthalaten in Papierproben erfolgt nach dem gleichen Prinzip mittels Acetonextraktion wie zuvor für DIPN beschrieben wurde. Die Bestimmungsgrenze der einzelnen Phthalate liegt bei 1 mg/kg TS.

Polychlorierte Biphenyle - PCB (Bestimmung nach DIN EN ISO 15318:99)

Die zu untersuchende Probe wird mit ethanolischer Kaliumhydroxid-Lösung versetzt und unter Rückflusskühlung für eine Stunde zum Sieden gebracht und extrahiert. Nach dem Abkühlen der Probe wird der Extrakt über eine Fest-Phasen-Extraktion eluiert und im Anschluss mittels einer Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD) untersucht. Die Bestimmungsgrenze des PCB liegt bei 82 µg/kg TS.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – PAK (Bestimmung nach DIN 38414-21:96)

Die zu untersuchende Papierprobe wird in einer Extraktionshülse über eine Soxhlet-Apparatur mit n-Hexan für mindestens sechs Stunden extrahiert. Nach dem Abkühlen des Extraktes wird der Extrakt eingeeengt und anschließend einer Fest-Phasen-Extraktion zugeführt. Der Gehalt an PAKs wird anschließend mittels GC/MS bestimmt. Die Bestimmungsgrenze der einzelnen PAK liegt bei 20 µg/kg TS.

Primäre aromatische Amine – paA (Bestimmung nach DIN EN 645)

Die paA wurden bei der ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft GmbH gemessen. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 2 µg/kg Wasserextrakt.

UV-Photoinitiatoren (Benzophenon) (Bestimmung in Anlehnung an DIN EN 14719:05)

Der Nachweis bzw. die Quantifizierung von UV-Photoinitiatoren erfolgt ebenfalls mittel Lösungsmittel-Extraktion (Aceton) wie zuvor für DIPN beschrieben. Die Messung erfolgt anschließend mittels GC/MS. Die Bestimmungsgrenze des Benzophenon liegt bei 0,4 mg/kg TS.

3.4 Versuchsdurchführung

In diesem Unterkapitel werden zunächst die für die Extraktion eingesetzte Hochdruck-Extraktionsanlage und deren Ablauf beschrieben. Des Weiteren werden die Versuche beschrieben, die zur Bewertung des extrahierten Altpapiers im Vergleich zum Referenzfaserstoff durchgeführt wurden (papiertechnologische Eigenschaften, Bleiche, ...).

3.4.1 Extraktionsanlage HPE lab500

Am PMV steht die durch dieses Projekt finanzierte Versuchsanlage HPE lab500 der Firma Eurotechnica zur Extraktion von unerwünschten Inhaltsstoffen aus trockenen Altpapierproben mit überkritischem CO₂ zur Verfügung. Diese wurde während der Projektlaufzeit durch eine Anlage zur Rückführung des CO₂ modifiziert. Damit ist es möglich, die Extraktion auch mit einer höheren Menge an CO₂ je Extraktion durchzuführen. Des Weiteren wurden damit Probleme bei der Prozessführung (Einfrieren des CO₂ bei der Entspannung auf Umgebungsdruck) gelöst und somit ein stabiler Extraktionsprozess gewährleistet.

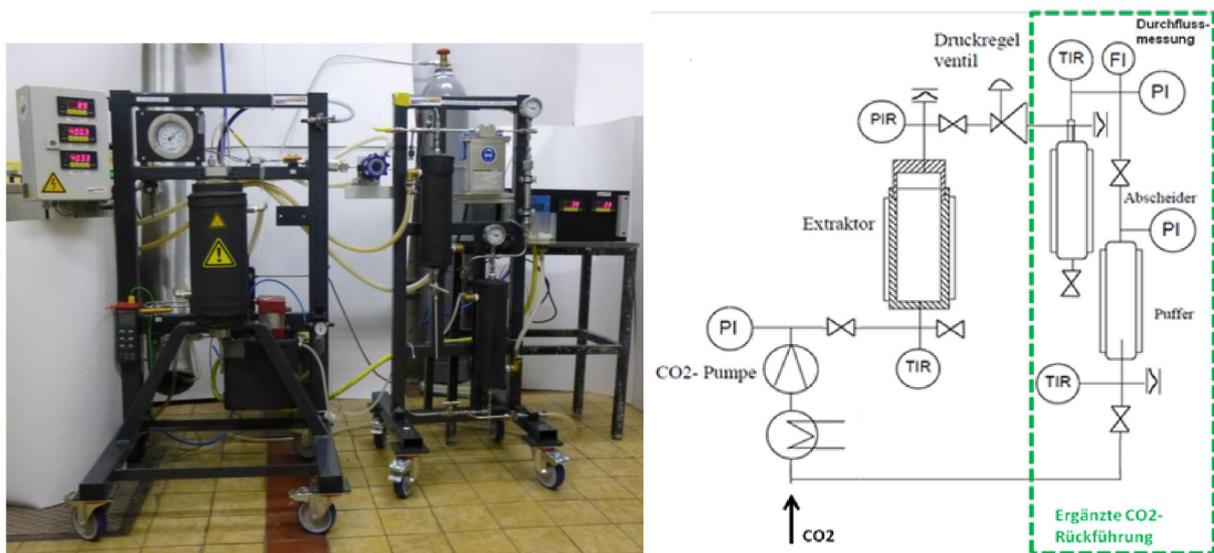


Abbildung 12: Foto und Fließbild [94] der Extraktionsanlage HPE lab500 am PMV

Abbildung 12 zeigt neben einem Foto der Versuchsanlage ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild der batchweise ablaufenden Extraktion. Das zu extrahierende Material muss für jeden Extraktionsvorgang in den Extraktor eingefüllt werden. Die Probemenge je Extraktionsversuch ist dabei durch das Volumen des Extraktors (0,5 Liter) limitiert. Zu Beginn des Versuchs strömt das flüssige CO₂ aus der CO₂-Steigrohrflasche durch die gekühlte Kolbenpumpe, durch die das CO₂ im Extraktor

bis zu 500 bar verdichtet werden kann. Der Heizmantel der Extraktors ist bis 120 °C beheizbar, um das CO₂ in den überkritischen Zustand zu überführen. Durch einen Drucksensor am Eingang und Ausgang des Extraktors sowie einen Temperaturfühler im Extraktor können die Betriebsparameter während der Extraktion kontrolliert werden. Das scCO₂ strömt anschließend mit dem gelösten Extrakt durch ein Gegendruckventil, wonach der Druck unter den kritischen Druck fällt und es somit in dem Abscheider zur Phasentrennung zwischen Extrakt und CO₂ kommt. Der Extrakt kann während der Extraktion am Abscheider über ein Auslassventil abgetrennt werden und das gasförmige CO₂ strömt durch ein Durchflussmessgerät in den Puffer. Durch gezielte Einstellung der Temperatur wird das CO₂ dort in den flüssigen Zustand gebracht und kann von der Pumpe wieder verdichtet werden, sodass es möglich ist, das CO₂ zur Extraktion im Kreislauf zu fahren.

Für Untersuchungen, bei denen weniger Probematerial, als für eine komplette Extraktorfüllung notwendig, zur Verfügung steht sowie für die Untersuchung des Einflusses der Packungsdichte auf die Extraktion, soll unter anderem das Volumen des Extraktors verändert werden. Dafür wurden zwei Einsätze entwickelt, mit denen das Extraktorvolumen um 25 %, 50 % und durch eine Kombination beider um 75 % (**Abbildung 13**) verringert werden kann, indem sie auf die beiden Extraktordeckel angeschraubt werden können [92]. Durch das Edelstahlsieb und das Filterpapier soll sichergestellt werden, dass sich feiner Staub und gemahlenes Material nicht in den Leitungen des Extraktors festsetzt.

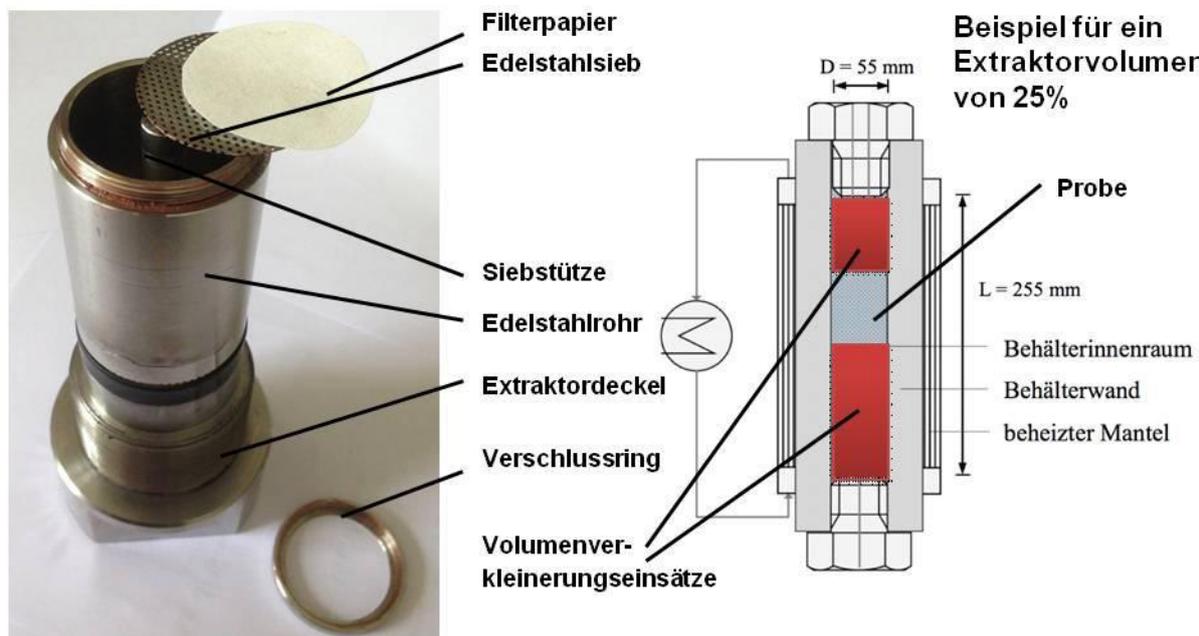


Abbildung 13: Volumenverkleinerungseinsätze für den Extraktor [92]

3.4.2 Bestimmung der papiertechnologischen Eigenschaften

Die Auswirkungen der Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften werden an Faserstoffen untersucht, die u. a. bei verschiedenen Druck- und Temperatureinstellungen bei der Extraktion beansprucht wurden. Von den

extrahierten Faserstoffen wurden die folgenden Parameter untersucht (**Tabelle 9**) und mit dem Referenzfaserstoff verglichen.

Tabelle 9: Normen zu gemessenen papiertechnologischen Eigenschaften

Parameter	Norm
Biegesteifigkeit nach der Balkenmethode	DIN 53 121; 10/2008
Statischer Entwässerungswiderstand nach Schopper-Riegler	DIN EN ISO 5267-1; 10/2000
Halbstoffe - Bestimmung der Stoffdichte	DIN EN ISO 4119; 05/1996
Wasserrückhaltevermögen (WRV)	ISO 23714
Aschebestimmung bei 525 °C	ISO 1762:2001
Fasereigenschaften	Prüfvorschrift FiberLab4.0: Faseranalyse
Makrostickybestimmung	INGEDE Methode 4
Laborblattbildung für physikalische Prüfungen	DIN EN ISO 5269-2; 10/2000
Papier, Pappe und Faserstoff – Bestimmung des Trockengehaltes – Wärmeschränkverfahren	DIN EN ISO 638; 01/2009
Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung	DIN EN 20187; 11/1993
Dicke, der Dichte und des spezifischen Volumens	DIN EN ISO 534; 05/2005
Flächenbezogenen Masse	DIN EN ISO 536; 08/1996
Bruchkraft, Bruchdehnung, E-Modul, Reißlänge, Tensile-Index	DIN EN ISO 1924-2; 04/1995
Weiterreißarbeit (WRA) nach BRECHT-IMSET	DIN 53 115; 12/1977
Weißgrad, Farbort ($L^*a^*b^*$)	DIN 53145-2; 2012

Die Zerfaserung der Referenz- sowie der extrahierten Papier- und Kartonprodukte erfolgt im Pulper bei einer Stoffdichte von ca. 16 %. Dafür werden 200 g otro Faserstoff eingesetzt und unter Zugabe von 70 °C destilliertem Wasser für 20 Minuten aufgeschlagen. Die anschließende Homogenisierung im Verteilgerät erfolgt bei einer Stoffdichte von 1 - 1,3 %.

3.4.3 Flotation

Die Flotation erfolgt entsprechend der INGEDE-Methode 11 mittels der PTS-Laborflotationszelle [91]. Die Messungen der optischen Eigenschaften werden bei der Einstellung D65/10° durchgeführt.

3.4.4 Bleiche

Zur Bewertung der Extraktion auf die Bleichwirkung von Faserstoffen werden extrahierte Zeitungen und Wellpappenrohpaper gebleicht und die optischen Eigenschaften nach der Bleiche analysiert und mit denen der gebleichten Referenzfaserstoffe verglichen.

Zur Durchführung der Bleiche wird der Faserstoff auf eine Stoffdichte von 3,5 % (Dithionit) bzw. 12 % (Peroxid) verdünnt. 10 g_{otro} des Stoffes werden zunächst für 30 Minuten bei 70 °C im Wasserbad vorgewärmt und anschließend in ein Becherglas überführt. Bei der Dithionitbleiche wird das Natriumdithionit dem Faserstoff hinzugegeben und für fünf Minuten in einem luftdichtverschlossenem Becher gerührt, bei der Peroxidbleiche werden die Chemikalien im Becherglas zugegeben. Bei beiden Bleichen verweilt der Faserstoff mit den Bleichchemikalien für eine Stunde im Wasserbad, bevor er für zwei Minuten desintegriert wird und Laborblätter und Nutschenfilter gebildet werden. Neben dem pH-Wert wird nach der Bleiche noch der Restsulfit- bzw. Restperoxidgehalt gemessen.

Zur Bewertung werden der Weißgrad und der Farbort (L*a*b*) der gebleichten Faserstoffe mit und ohne vorheriger Extraktion verglichen.

3.4.5 Retention

Für die Bewertung der Wirksamkeit von Retentionsmitteln wird die Retention der extrahierten und Referenzfaserstoffe mit dem Messgerät DFR-05 der Firma Müttek nach dem TAPPI-Standard-Verfahren T261 cm-94 bestimmt. Die Fasersuspension mit einer Stoffdichte von 0,5 % wird zusammen mit dem Retentionsmittel unter Rühren in der Mischbehälter hinzugegeben. Anschließend erfolgt die Entwässerung über ein Sieb mit 24er Maschenweite, während das Messgerät die Retention automatisiert bestimmt.

Zur Bestimmung der optimalen Dosiermenge werden die Versuche mit unterschiedlichen Retentionsmittelmengen durchgeführt.

3.4.6 Prozesswassereigenschaften

Um den Einfluss der Extraktion auf die Prozesswassereigenschaften zu bewerten, wurden zerfaserte Stoffsuspensionen untersucht und mit den Ergebnissen der Referenzfaserstoffe verglichen. Die Zerfaserung erfolgt analog zur Bestimmung der papiertechnologischen Eigenschaften. Gemessen wurden die in **Tabelle 10** dargestellten Parameter.

Tabelle 10: Normen zu gemessenen Prozesswassereigenschaften

Parameter	Norm
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN 38409-41, 1981wd
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888; 11/1993
Kationischer und anionischer Bedarf (PCD)	Prüfvorschrift PCD T3 Müttek: PCD-Gehalt
pH-Wert	DIN EN ISO 10523; 04/2012

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Projektes dargestellt. Nachdem zunächst auf die Extraktion der kritischen Inhaltsstoffe aus Altpapier eingegangen wird, soll eine mögliche Modellierung zur Extraktion dieser Stoffe kurz beleuchtet werden. Anschließend werden die untersuchten Synergien betrachtet, die sich durch die Extraktion am Faserstoff ergeben haben. Abschließend erfolgt eine wirtschaftliche Betrachtung des Extraktionsprozesses sowie die Vorstellung eines Vorversuchs Richtung kontinuierliche scCO₂-Extraktion.

Werden in einer Auswertung Mittelwerte oder prozentuale Änderungen diskutiert, so sind die Einzel- und Istwerte der Messungen im Anhang zu finden.

4.1 Extraktion von Altpapier mit scCO₂

Das Hauptziel des Projektes ist es, die prozessbeeinflussenden Parameter bei der Extraktion mit scCO₂ aufzuführen und deren Einfluss auf die Extraktion der kritischen Inhaltsstoffe zu bewerten. Darüber hinaus wird der Einfluss der Extraktion auf verschiedene Altpapiereigenschaften (Festigkeiten, Bleichwirkung,...) untersucht.

4.1.1 Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen im Altpapier

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, werden zunächst verschiedene Papier- und Kartonsorten auf ihren Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen untersucht. Die Auswahl der Altpapiere erfolgte dabei so, dass ein möglichst repräsentativer Überblick über das Vorhandensein an kritischen Inhaltsstoffen in Papieren aus dem deutschsprachigen Raum erhalten werden konnte. Zusätzlich wurde ein Fragebogen ausgegeben, in denen verschiedene Informationen zu den Papier- und Kartonprodukten abgefragt wurden. Die Analysevorschriften der gemessenen kritischen Inhaltsstoffe sind in Kapitel 3.3 beschrieben.

Insgesamt zeigt sich, dass sich der Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen zwischen den verschiedenen Papier- und Kartonprodukten sowie auch innerhalb der Produktkategorien deutlich voneinander unterscheiden kann. In den folgenden Diagrammen (Abbildung 14 - Abbildung 20) sind die Ist-Werte der untersuchten Referenzpapiere dargestellt. Als gestrichelte Linie ist jeweils die Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens eingezeichnet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle A im Anhang aufgelistet.

4.1.1.1 Benzophenon

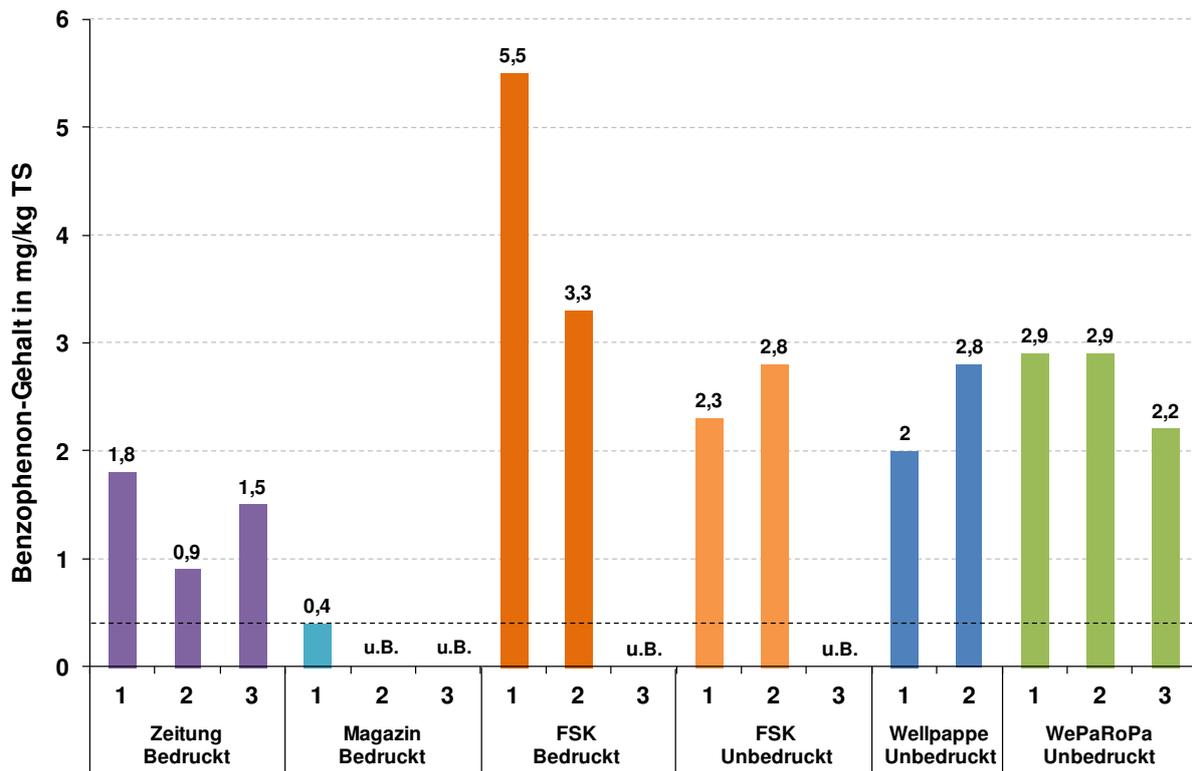


Abbildung 14: Benzophenon-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten (Bestimmungsgrenze: 0,4 mg/kg TS; u. B. = unter Bestimmungsgrenze)

In **Abbildung 14** ist der Benzophenongehalt der einzelnen untersuchten Papier- und Kartonprodukte dargestellt. In vier der 17 untersuchten Produkte lag der Benzophenongehalt unter der Bestimmungsgrenze. Diese Produkte wurden aus Frischfaserpapier und -karton hergestellt, sodass durch das Rohpapier kein Eintrag an Benzophenon resultierte. In den anderen Produkten wurde im Mittel ein Gehalt an Benzophenon von 2,4 mg/kg TS gemessen. Der maximale Gehalt von 5,5 mg/kg TS wurde in einem bedruckten Faltschachtelkarton gemessen. Dieser Karton wurde UV-lackiert, woraus sich der leicht erhöhte Wert begründen lässt. Die Benzophenongehalte in den anderen Papier- und Kartonprodukten resultieren aus dem eingesetzten Altpapier.

Insgesamt sollte auf den Einsatz von benzophenonhaltigen Druckfarben verzichtet werden, was durch die freiwillige Ausschlussliste der EuPIA für verschiedene Druckfarben und die enthaltenen UV-Photoinitiatoren (z. B. Michler's Keton) schon umgesetzt wird.

4.1.1.2 Bisphenol A

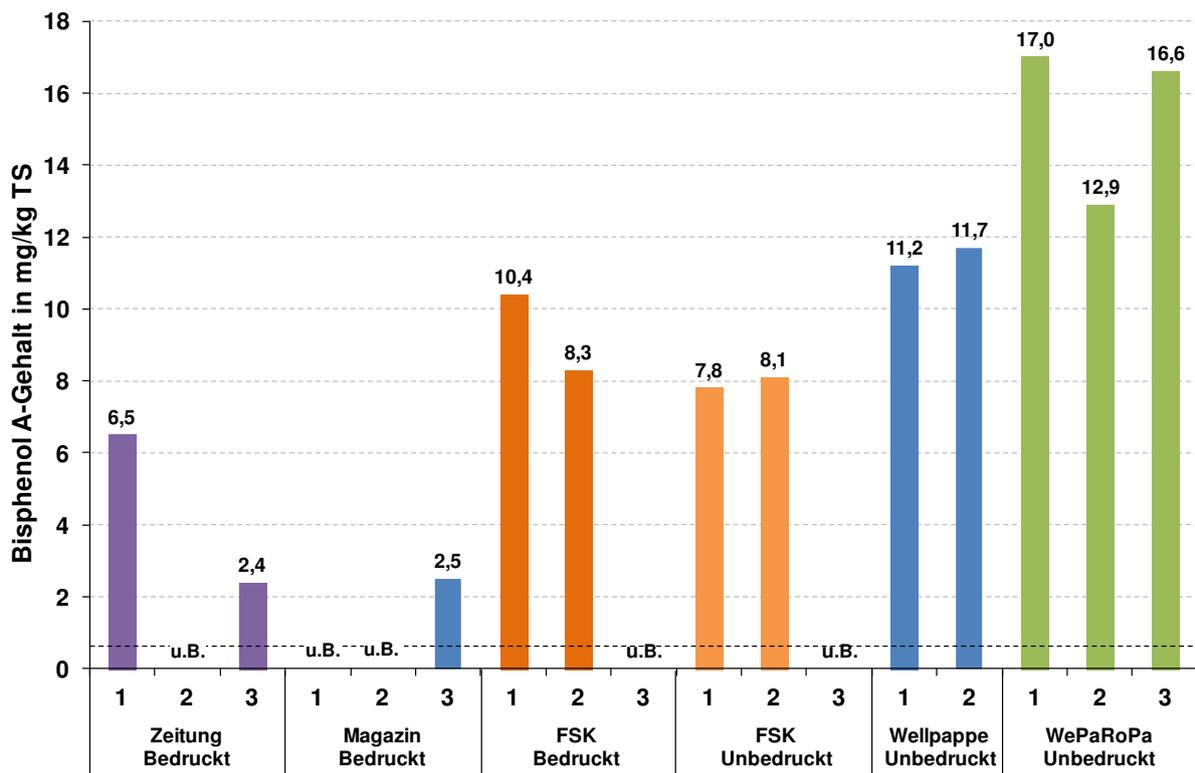


Abbildung 15: Bisphenol A-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten (Bestimmungsgrenze: 0,5 mg/kg TS; u. B. = unter Bestimmungsgrenze)

Der BPA-Gehalt der analysierten Papier- und Kartonprodukte ist in **Abbildung 15** aufgezeigt. Die Rohpapiere aller Produkte, in denen kein BPA nachgewiesen wurde, wurden aus 100 % Frischfasern hergestellt. Der durchschnittliche BPA-Gehalt der anderen Papier- und Kartonprodukte liegt bei 9,6 mg/kg TS, wobei ein maximal gemessener Gehalt von 17,0 mg/kg TS ermittelt wurde. Bei allen Produkten die BPA enthalten, kann davon ausgegangen werden, dass dies durch das Altpapier zur Herstellung der Papiere und Kartons eingetragen wurde.

Da BPA, welches u. a. durch Thermopapiere in den Recyclingkreislauf eingetragen wird, eine östrogene Wirkung hat und als endokrin eingestuft ist, sollte es möglichst nicht im Recyclingkreislauf vorhanden sein. Vom BfR gibt es, wie bei Benzophenon, einen Grenzwert von 0,6 mg/kg für den BPA-Gehalt in Lebensmitteln, jedoch keinen für den BPA-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten.

4.1.1.3 Diisopropyl-naphthalin

Als weiterer kritischer Inhaltsstoff wurde der Gehalt von DIPN in den Papier- und Kartonprodukten, sowie zusätzlich in zwei Selbstdurchschreibepapieren analysiert (**Abbildung 16**). Insgesamt konnte in sieben der 18 untersuchten Produkte kein DIPN nachgewiesen werden. Sechs dieser Produkte wurden auf Frischfaserbasis hergestellt, sodass durch den Rohstoff kein DIPN in das Produkt eingetragen wurde. Obwohl bei einer untersuchten Zeitung (Zeitung_3) neben Frischfasern auch Altpapier für das Zeitungsrohmaterial eingesetzt wurde, liegt der DIPN-Gehalt unter der Bestimmungsgrenze. Im Mittel liegt der DIPN-Gehalt in den anderen altpapierhaltigen

Papier- und Kartonprodukten bei 13,4 mg/kg TS, der maximal ermittelte Wert bei 20,8 mg/kg TS. Die beiden getesteten Selbstdurchschreibepapiere auf Frischfaserbasis generieren auf Grund ihrer Mikrokapselbeschichtung, die DIPN enthält, sehr hohe Werte von bis zu 20.000 mg/kg TS.

Auch wenn es noch keine belastbaren Daten bezüglich gesundheitsschädlicher Auswirkungen gibt, sollte der DIPN-Gehalt im Altpapier so gering wie technisch möglich sein. Besonders die hohen Gehalte im Selbstdurchschreibepapier zeigen, wie wichtig ist, dass es in der EN 643 eine separate Altpapiersorte zur Sammlung dieser Papiere gibt und das DIPN somit in möglichst geringen Konzentrationen in den Recyclingkreislauf eingetragen wird. Insgesamt zeigt sich bei dieser Untersuchung, dass der DIPN-Gehalt bei allen Produkten (mit Ausnahme der Selbstdurchschreibepapiere) weit unter dem vorgeschlagenen Maximalgehalt von 100 mg/kg TS für Lebensmittelkontaktpapier liegt, der vom Arbeitskreis Lebensmittelchemischer Sachverständiger aufgeführt wird.

Im Vergleich zur einer Studie des PMV von 2010 [10], bei dem der DIPN-Gehalt in den Altpapiersorten 1.11, 1.02 und 1.04 im Mittel bei 20 – 25 mg/kg TS lag, ist der DIPN-Gehalt im Altpapier in den letzten Jahren gesunken. Um diesen Trend zu bestätigen, müsste jedoch eine umfangreichere Untersuchung zum DIPN-Gehalt im Altpapier durchgeführt werden.

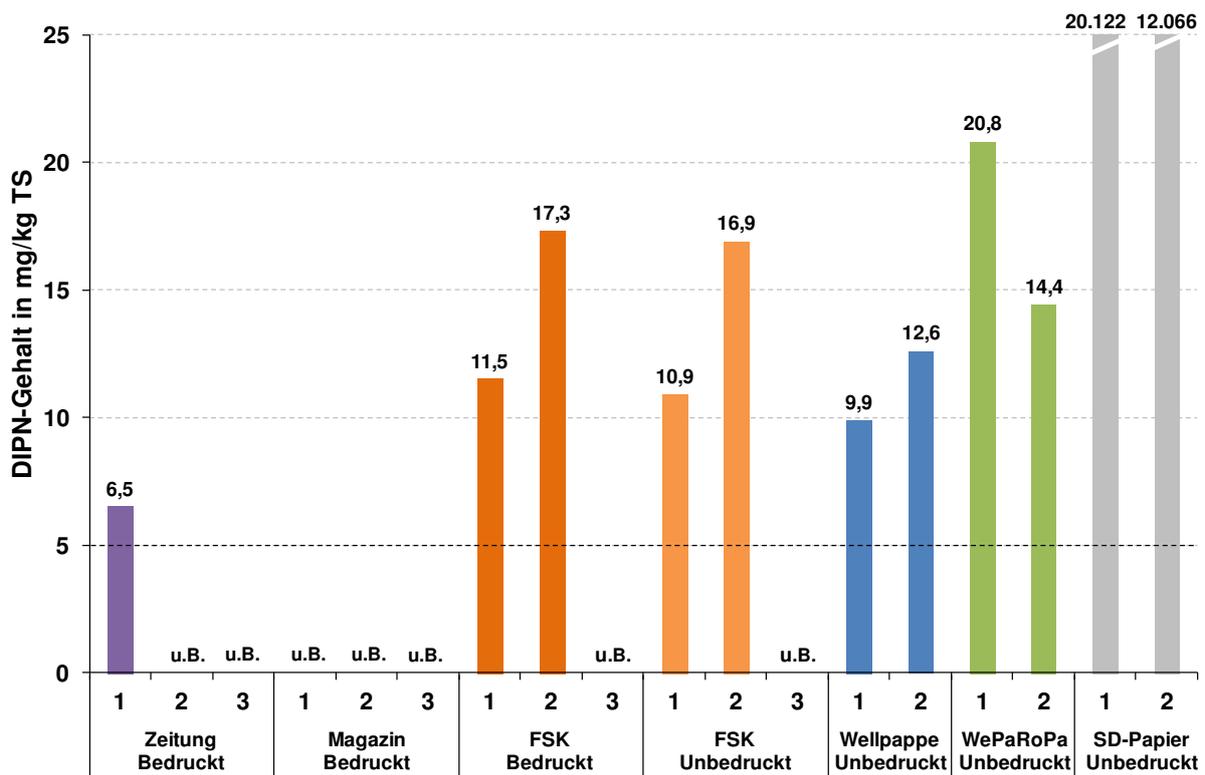


Abbildung 16: Diisopropylnaphthalin (DIPN)-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten (Bestimmungsgrenze: 5 mg/kg TS; u. B. = unter Bestimmungsgrenze)

4.1.1.4 Mineralölverbindungen

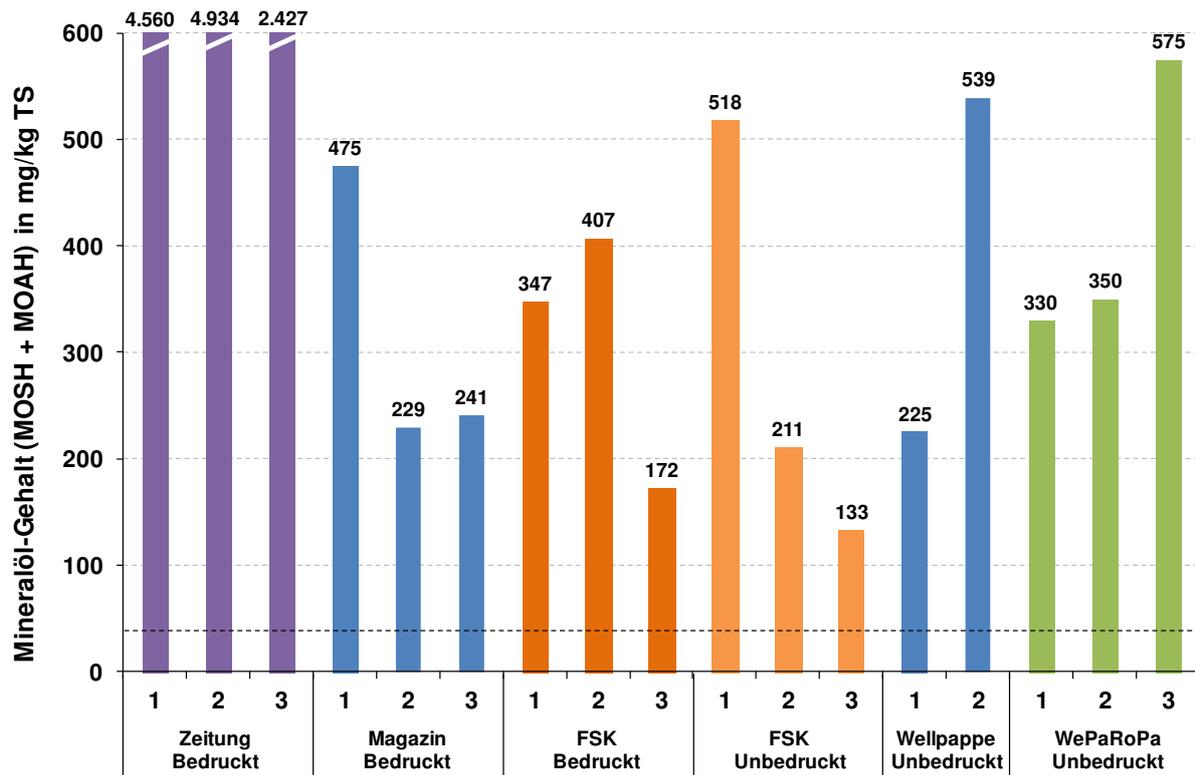


Abbildung 17: Mineralöl-Gehalt (MOSH+MOAH, Kettenlängenbereich: C10-C25) in Papier- und Kartonprodukten (Bestimmungsgrenze: ~20 mg/kg TS)

In **Abbildung 17** ist der in den verschiedenen Papier- und Kartonprodukten gemessene Mineralölgehalt dargestellt. Im Gegensatz zu den anderen kritischen Inhaltsstoffen wurden Mineralölverbindungen im Kettenlängenbereich C10-C25 in allen Produkten nachgewiesen. Der durchschnittliche Gehalt liegt bei 981 mg/kg TS, wobei dieser erhöhte Wert durch die bedruckten Zeitungen resultiert, die typischerweise relativ viele Mineralölbestandteile beinhalten, da die Mineralöle als Bindemittel in der Druckfarbe dienen. In den Offset bedruckten Zeitungen werden Mineralölgehalte von knapp 2.500 mg/kg TS bis 5.000 mg/kg TS gemessen. Unter Ausschluss der Zeitungen liegt der mittlere Mineralölgehalt der anderen Papier- und Kartonprodukte immer noch bei 339 mg/kg TS. Dies resultiert zum einen aus dem bei der Papier- und Kartonherstellung eingesetzten Altpapier, wie es bei dem unbedruckten Wellpappenrohpaper der Fall ist, oder auch aus dem Druck, wie bei dem Offset-Heatset bedrucktem Magazin_1. Auch eine Kombination dieser beiden Eintragsquellen ist möglich, wie bei den bedruckten Faltschachtelkarton_1 und -_2. Des Weiteren können "Mineralöle" auch durch natürliche Bindemittel zum Beispiel durch den Tiefdruck vorgetäuscht werden. So besteht das Rohpapier der Magazine_2 und -3 aus Holzstoff und die Papiere sind im Tiefdruckverfahren bedruckt, dennoch weisen sie einen Mineralölgehalt von durchschnittlich 235 mg/kg TS auf.

Auf Grund der potenziell gesundheitsschädlichen Auswirkungen von Mineralölverbindungen und deren Migrationspotential aus Papier- und Kartonprodukten in Lebensmittel, wird aktuell über mögliche Grenzwerte dieser

Mineralöle im Altpapier, welches für den Lebensmittelkontakt eingesetzt wird, diskutiert. Ein Umstieg von mineralöhlhaltigen auf mineralölfreie Druckfarben würde das Mineralölniveau im Altpapier zwar signifikant reduzieren, jedoch können durch den Einsatz von Archivpapieren und den Import von Altpapieren wieder Mineralöle in den Recyclingkreislauf eingetragen werden.

4.1.1.5 Pentachlorphenol

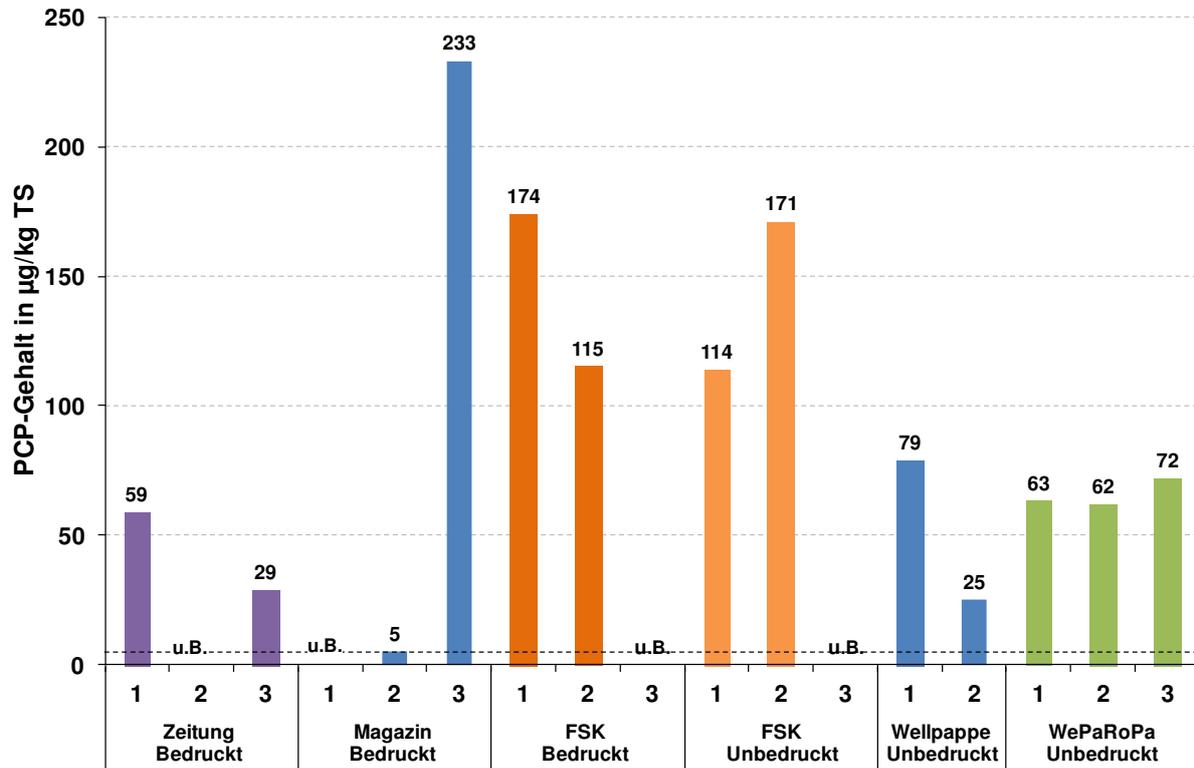


Abbildung 18: Pentachlorphenol (PCP)-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten (Extraktionsmittel zur Analytik: Methanol; Bestimmungsgrenze: 5 µg/kg TS; u. B. = unter Bestimmungsgrenze)

Der Gehalt an PCP in den untersuchten Papier- und Kartonprodukten ist in **Abbildung 18** dargestellt. Insgesamt lag dieser in vier der 17 Produkte unter der Bestimmungsgrenze und einmal wurde die Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg TS gemessen. Bei diesen Produkten wurden Frischfasern bei der Herstellung der Rohpapiere- und Kartons eingesetzt. Auffällig ist, dass das Magazin_3 zwar auch auf Frischfaserbasis hergestellt wurde, jedoch deutlich den höchsten PCP-Gehalt aufweist. Obwohl auf Grund der stark gesundheitlich gefährdenden Wirkung von PCP ab 1991 ein Verwendungsverbot in Europa gilt, darf bei schwerwiegendem Baumbefall (beispielsweise durch Schädlinge) mit einer Sonderregelung PCP ausnahmsweise als Biozid eingesetzt werden. Möglicherweise resultiert aus solch einem Fall der hohe PCP-Gehalt in dem einen Frischfaserpapier. Im Mittel liegt der PCP-Gehalt in den altpapierhaltigen Papier- und Kartonprodukten bei 81 µg/kg TS (92 µg/kg TS bei Mitbetrachtung von Magazin_3). Generell wird PCP durch den Einsatz von Altpapier in den Papierkreislauf eingetragen. Durch Archivauflösungen

und auch durch den Import aus Ländern, bei denen der Einsatz von PCP noch erlaubt ist, wird auch weiterhin PCP in den Recyclingkreislauf eingetragen.

4.1.1.6 Phthalate

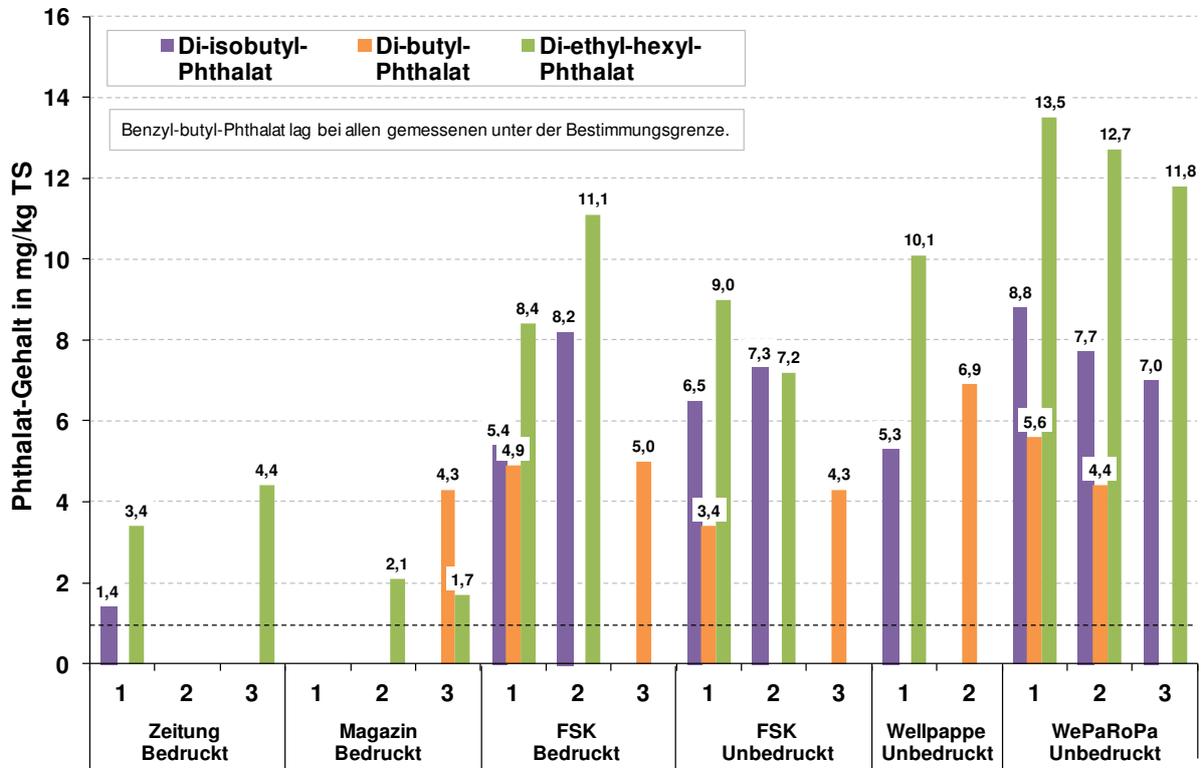


Abbildung 19: Phthalat-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten (Bestimmungsgrenze: 1 mg/kg TS; keine Angabe bedeutet unter Bestimmungsgrenze)

In **Abbildung 19** ist der DIBP-, DBP- und DEHP-Gehalt der untersuchten Papier- und Kartonprodukte aufgezeigt. Nicht dargestellt ist der BBP-Gehalt, da er in allen getesteten Produkten unter der Bestimmungsgrenze lag. Lediglich in zwei der 17 Produkte konnte keine der untersuchten Phthalatverbindungen nachgewiesen werden. Zur Herstellung dieser beiden Papiere wurden Frischfasern eingesetzt. Im Durchschnitt lag der DBP-Gehalt in den anderen Produkten bei 4,5 mg/kg TS, der DIBP-Gehalt bei 6,4 mg/kg TS und der DEHP-Gehalt bei 8,0 mg/kg TS. Insgesamt ist zu sehen, dass in den Kartons und Wellpappen und dessen Rohpapier höhere Phthalat-Gehalte gemessen wurden als in den Zeitungen und Zeitschriften.

Für Papier- und Kartonprodukte gibt es keinen Grenzwert für den Gehalt an Phthalaten, jedoch gibt es auf Grund ihrer Migrationsfähigkeit Grenzwerte, die in Lebensmitteln eingehalten werden müssen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung spiegeln die Ergebnisse der BMELV-Studie [27] wider, bei denen in den Kartons und verklebten Produkten höhere Phthalat-Konzentrationen als in den Zeitungen gemessen wurden. Insgesamt liegen die Phthalat-Konzentrationen der in diesem Projekt untersuchten Altpapiere auf einem geringeren Niveau.

4.1.1.7 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

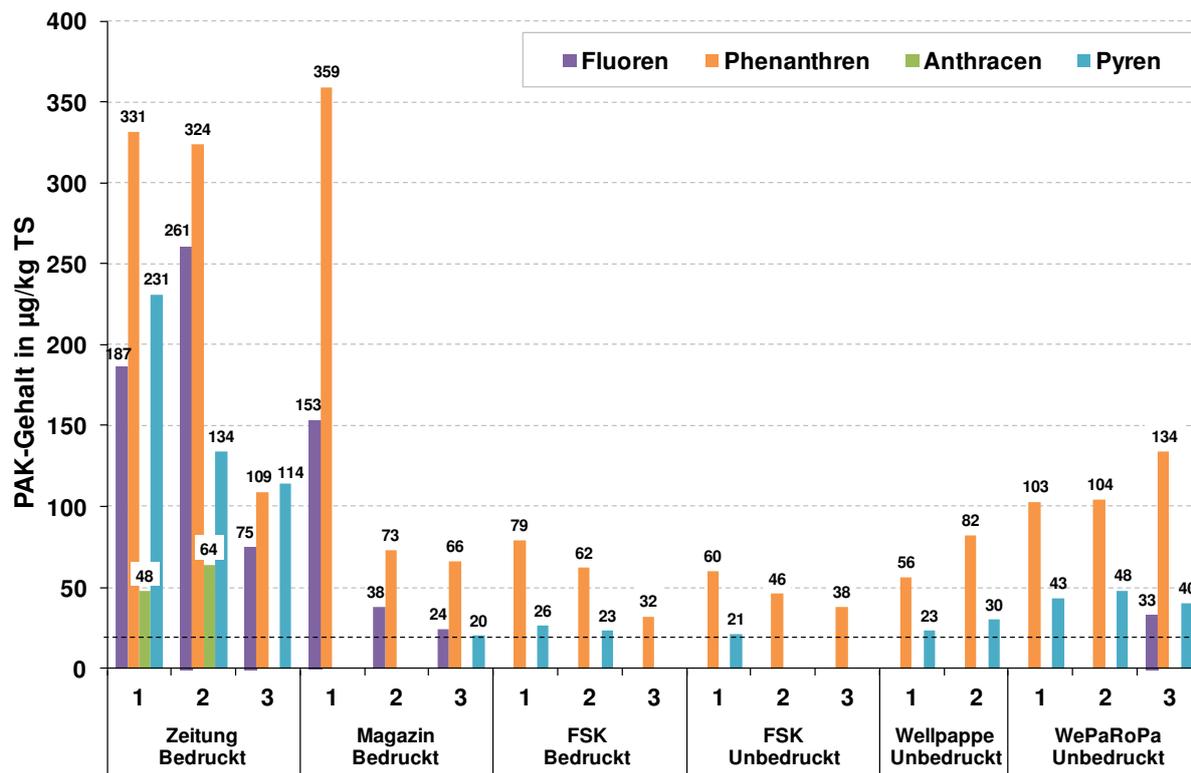


Abbildung 20: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff (PAK)-Gehalt in Papier- und Kartonprodukten (Bestimmungsgrenze: 20 µg/kg TS; keine Angabe bedeutet unter Bestimmungsgrenze)

In **Abbildung 20** sind ausgewählte PAK-Gehalte der untersuchten Papier- und Kartonprodukte dargestellt. Es wurden Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Pyren untersucht. Anthracen wurde dabei nur in zwei der 17 Produkte nachgewiesen, wohingegen Phenanthren in allen Produkten ermittelt werden konnte. Auffällig ist, dass Anthracen mit durchschnittlich 56 µg/kg TS lediglich in den beiden Offset-Coldset bedruckten Zeitungen detektiert wurde. Der Gehalt von Pyren liegt mit durchschnittlich 63 µg/kg TS ca. auf halben Niveau wie Fluoren (durchschnittlich 110 µg/kg TS) und Phenanthren (durchschnittlich 121 µg/kg TS). Insgesamt zeigt sich, dass der PAK-Gehalt in den Faltschachtelkartons unabhängig vom Druck am geringsten ist. Die höchsten PAK-Gehalte wurden in den bedruckten Zeitungen gemessen, da sie durch die Rußpigmente in der Druckfarbe direkt eingetragen werden können. Aber auch in den anderen Papier- und Kartonprodukten können PAK unabhängig vom Rohpapier nachgewiesen werden, da die PAK auch in anderen Druckfarben etc. in Spuren vorhanden sein können.

PCB, Formaldehyd und Glyoxal wurde nur in ausgewählten Zeitungen und Magazinen gemessen. Der PCB-Gehalt lag dabei bei allen Proben unter der Bestimmungsgrenze. Die Gehalte an Formaldehyd und Glyoxal lagen unter bzw. nur knapp über der Bestimmungsgrenze von 3 mg/kg TS.

Die primären aromatischen Amine wurden in allen Produktkategorien bis auf die Faltschachtelkartons untersucht. In allen Produkten lag der Wert unter der Bestimmungsgrenze von 0,002 mg/kg TS.

4.1.2 Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier mit scCO₂

Zur Bestimmung der optimalen Prozessparameter wurden der Druck und die Temperatur in dem Extraktor sowie die zur Extraktion eingesetzte CO₂-Menge variiert. Am Beispiel von Mineralölen wurden zusätzlich der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ sowie die Packungsart der eingetragenen Zeitung und Wellpappe untersucht.

Bei den Versuchen wurde der Druck von 100 bar bis 400 bar eingestellt und die Temperatur von 40 °C bis 90 °C variiert. Die eingesetzte CO₂-Menge wird hauptsächlich von 2,5 kg_{CO₂}/kg_{Altpapier} bis 25 ± 2 kg_{CO₂}/kg_{Altpapier} variiert. Einzelne Versuche wurden mit bis zu 50 kg_{CO₂}/kg_{Altpapier} durchgeführt. Die eingesetzten CO₂-Mengen je Extraktion und die benötigten Extraktionszeiten sind im Anhang für die einzelnen Versuche zusammengefasst. Bei der Betrachtung der Strömungsgeschwindigkeit wurde eine konstante Menge an CO₂ bei unterschiedlicher Extraktionszeit eingesetzt.

Je nach untersuchtem Papier- oder Kartonprodukt wird das Altpapier unterschiedlich vorbereitet (geschreddert oder in Stücke geschnitten), um optimal in den Extraktor eingetragen zu werden. Wenn nicht anders angemerkt, wurden die Zeitungen und der Faltschachtelkarton vor der Extraktion geschreddert, das Wellpappenrohpaper und Selbstdurchschreibepapier in Stücke geschnitten (Vgl. Kapitel 3.2). Untersuchungen zu den verschiedenen Probenvorbereitungen bei konstanten Extraktionsbedingungen werden in diesem Kapitel näher beschrieben.

Vorwegnehmend sei gesagt, dass sich die kritischen Inhaltsstoffe unterschiedlich gut aus den Papier- und Kartonprodukten extrahieren lassen. Die Extraktionseffizienz wird u. a. durch die Polarität der zu extrahierenden Stoffe beeinflusst (Mineralöle sind eher unipolar, wohingegen PCP eher polar ist). Aus diesem Grund müssen die Optimierungsversuche für jeden Inhaltsstoff individuell festgelegt werden. Auch das zu extrahierende Produkt hat einen Einfluss auf die Extraktionseffizienz. So lassen sich zum Beispiel die Mineralöle leichter aus Zeitungen als aus Wellpappenrohpaper extrahieren, da sie durch den direkten Druck auf die Zeitung anders gebunden sind, als im Wellpappenrohpaper, das schon einen oder mehrere Recyclingzyklen durchlaufen hat.

Auf Grund der späteren Modifizierung der Anlage durch die Rückführung – und somit der Möglichkeit, das genutzte CO₂ zu rezyklieren und im Kreislauf zu fahren – wurden die anfänglichen Versuche ohne CO₂-Rückführung, die späteren Versuche mit CO₂-Rückführung durchgeführt. Vergleichsversuche haben gezeigt, dass die CO₂-Rückführung keinen Einfluss auf die Entfrachtung der Inhaltsstoffe hat.

4.1.2.1 Extraktion von Zeitungen

Zunächst wird der Einfluss der Extraktionsparameter Druck, Temperatur, CO₂-Menge sowie der Ausgangsfeuchtegehalt der Zeitung untersucht, indem verschiedene kritische Inhaltsstoffe vor und nach der Extraktion analysiert werden. Da bedruckte Zeitungen extrahiert werden, können die zu extrahierenden kritischen Inhaltsstoffe aus dem eingesetzten Altpapier zur Herstellung dieser Produkte sowie beispielsweise die Mineralölverbindungen auch aus der Druckfarbe resultieren. Die Zeitungen werden geschreddert, bevor sie in den Extraktor eingetragen werden. Bei den Extraktionen liegt die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ (wenn nicht anders angemerkt) bei ca. 40 – 45 g/min.

Zunächst wird in **Abbildung 21** der Einfluss von Druck, Temperatur und eingesetzter CO₂-Menge auf die Extraktion von Mineralölverbindungen aus Zeitungen dargestellt. Lediglich bei dem Einsatz von 5 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} wurden keine Versuche bei 90 °C durchgeführt.

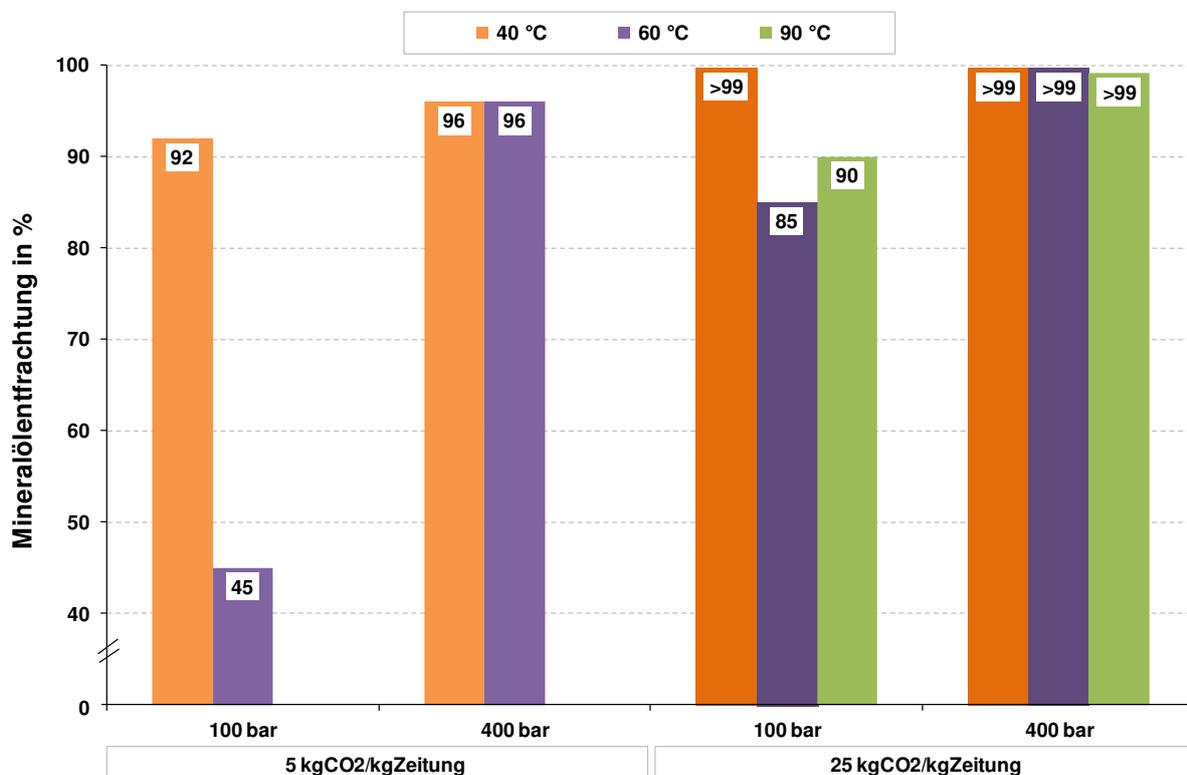


Abbildung 21: Extraktion von Mineralölverbindungen (Kettenlängenbereich: C10-C25) aus Zeitungen bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

Zur Untersuchung der verschiedenen Extraktionsparameter wurde eine Offset-Coldset bedruckte Zeitung aus 100 % Altpapier extrahiert und die Mineralölentfrachtung in Abhängigkeit der eingesetzten CO₂-Menge untersucht. Bei einem sehr geringen Einsatz von 5 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} wurden bis zu 96 % der Mineralöle, unabhängig von der Extraktionstemperatur, bei einem hohen Druck von 400 bar aus der Zeitung extrahiert. Ein deutlicher Temperatureinfluss ist bei 100 bar zu erkennen. So werden bei 40 °C 92 % der Mineralölverbindungen extrahiert, bei einer Temperatur von 60 °C jedoch nur noch 45 %. Wie in Kapitel 1.3.2 beschrieben, wird

die Dichte des CO₂ bei konstantem Druck mit sinkender Temperatur erhöht und begünstigt somit die Extraktion von leicht flüchtigen Substanzen. Besonders ausgeprägt ist dies im Bereich von geringeren Drücken bis ca. 150 bar. So ist bei 100 bar eine deutliche Reduzierung der Dichte bei steigender Temperatur zu erkennen. Liegt sie bei 40 °C noch bei 629 kg/m³, beträgt sie bei 60 °C nur noch 290 kg/m³, bei 90 °C nur noch 205 kg/m³. Bei 400 bar liegt die Dichte insgesamt auf einem höheren Niveau zwischen 790 kg/m³ (90 °C) und 956 kg/m³ (40 °C), sodass hier der Einfluss der Temperatur nicht mehr den entscheidenden Unterschied ausmacht. Wird für die Extraktion eine höhere Menge an CO₂ von 25 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} eingesetzt, so können bei 400 bar die Mineralölverbindungen, unabhängig von der eingesetzten Extraktionstemperatur, bis zu 100 % aus den Zeitungen extrahiert werden. Bei der Extraktion mit 100 bar ist zu erkennen, dass bei einer Extraktion mit 40 °C auch über 99 % der Mineralöle extrahiert werden können. Durch Erhöhung der Temperatur, was wiederum eine Dichtereduzierung bewirkt, wird die Extraktionseffizienz leicht beeinträchtigt und nur noch 85 % bzw. 90 % der Mineralöle entfrachtet. Da der Dichteunterschied bei 100 bar zwischen 60 °C und 90 °C nicht sehr hoch ist, werden durch den Einfluss des Dampfdrucks, also der höheren Temperatur an sich, wieder mehr Mineralölbestandteile extrahiert, sodass bei 90 °C die Entfrachtung der Mineralöle wieder steigt.

Insgesamt zeigt sich, dass zur Entfernung von Mineralölverbindungen aus Zeitungen relativ moderate Extraktionseinstellungen von 100 bar und 40 °C ausreichen, um die Mineralöle vollständig zu entfernen. Weiterführende Versuche haben den Einfluss der CO₂-Menge bei diesen Extraktionsparametern aufgezeigt (**Abbildung 22**).

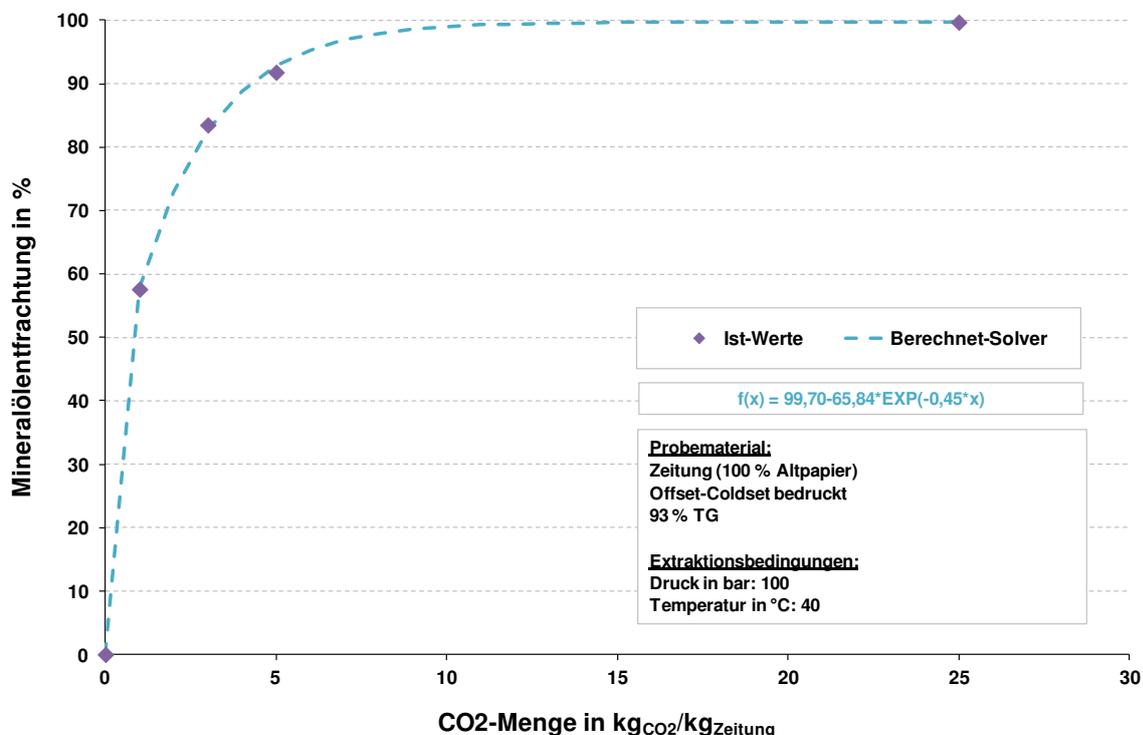


Abbildung 22: Extraktion von Mineralölverbindungen (C10-C25) aus Zeitungen (100 % Altpapier) bei 100 bar und 40 °C unter Variation der eingesetzten CO₂-Menge

In Abbildung 22 wird der Einfluss der für die Extraktion eingesetzten CO₂-Menge bei 100 bar und 40 °C dargestellt. Gezeigt wird die extrahierte Menge an Mineralölverbindungen bezogen auf den Ausgangsmineralölgehalt der Referenzprobe. Mittels des Excel-Programms Solver wurde die Ausgleichskurve berechnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass schon durch den geringen Einsatz von 3 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} über 50 % der Mineralöle aus der Zeitungsprobe extrahiert wurden und nach 7 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} eine Entfrachtung des Mineralöls von über 90 % erreicht wurde. Nach einem Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} wurden über 99 % des Mineralöls extrahiert. Es zeigt sich, dass sich das unpolare Mineralöl sehr gut im unpolaren CO₂ löst und somit schon mit einem relativ geringen Einsatz von scCO₂ aus dem Altpapier extrahiert werden kann. Die Extraktionskurve zeigt den typischen Verlauf für die Extraktion von Naturstoffen, der in Abbildung 6 dargestellt ist. So werden die Mineralölverbindungen während der anfänglichen Extraktion ausgewaschen, was durch einen relativ linearen Anstieg der Entfrachtungskurve in Abbildung 22 deutlich wird. Nach einer Übergangsphase wird der Diffusionsbereich erreicht, in dem sich die restliche Entfrachtung der Mineralöle der maximalen Extraktionsausbeute annähert.

In einem weiteren Optimierungsversuch (Offset-Coldset bedruckte Zeitung auf Frischfaserbasis) wurde versucht, die Dichte des CO₂ im Bereich der moderaten Extraktionsbedingungen (100 bar/40 °C) weiter zu erhöhen, indem die Extraktionstemperatur weiter gesenkt wurde. Um noch im überkritischen Bereich zu bleiben, wurden Versuche bei 35 °C durchgeführt.

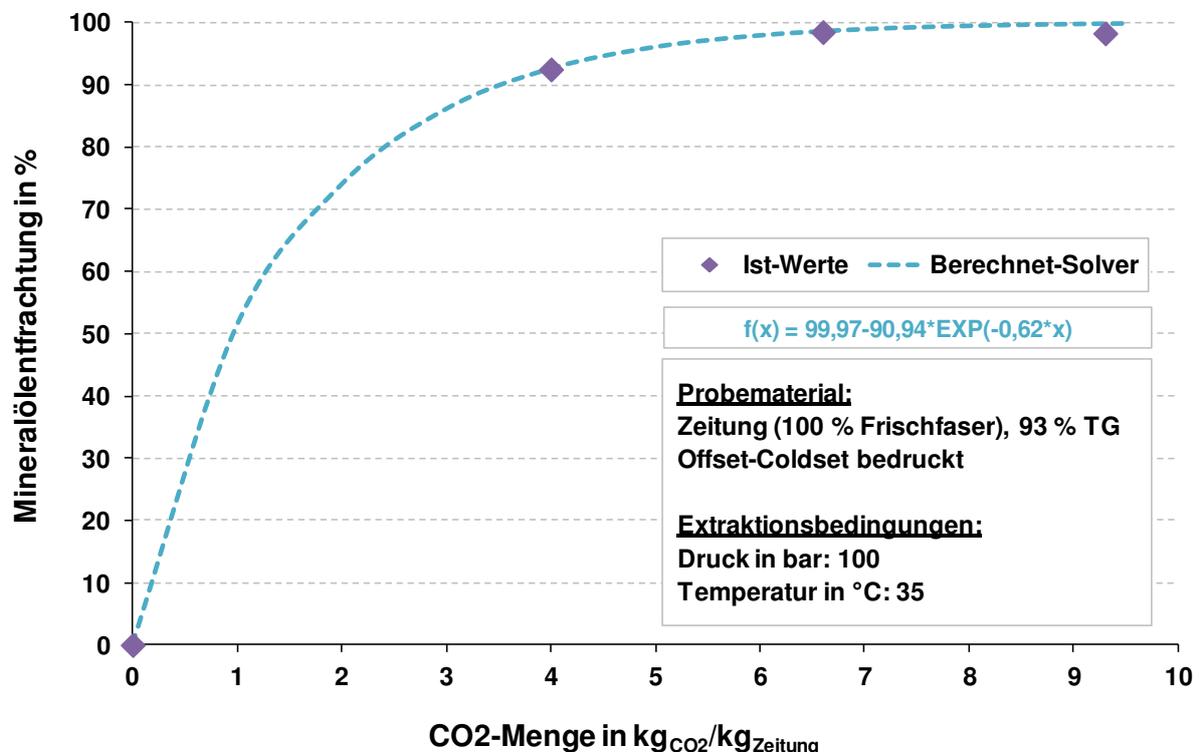


Abbildung 23: Extraktion von Mineralölverbindungen (Kettenlängenbereich: C10-C25) aus Zeitungen (100 % Frischfaser) bei 100 bar und 35 °C unter Variation der eingesetzten CO₂-Menge

In **Abbildung 23** ist die Extraktion von Mineralölen aus Zeitungen, deren Rohpapier aus Frischfasern hergestellt wurde, in Abhängigkeit der eingesetzten CO₂-Menge dargestellt. Es spiegelt sich der gleiche Extraktionsverlauf wie in Abbildung 22 wider, wobei schon nach 7 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} bis zu 99 % der Mineralölverbindungen extrahiert wurden. Da bei diesem Versuch keine Mineralöle im Rohpapier enthalten waren, mussten nur die Mineralölverbindungen extrahiert werden, die frisch auf die Zeitung bedruckt wurden.

In weiteren Versuchen wurde die Auswirkung eines steigenden Feuchtegehalts der eingesetzten Zeitung von 7 % (Standard-Feuchtegehalt von Altpapier) auf ca. 50 % auf die Extraktion von Mineralölen untersucht.

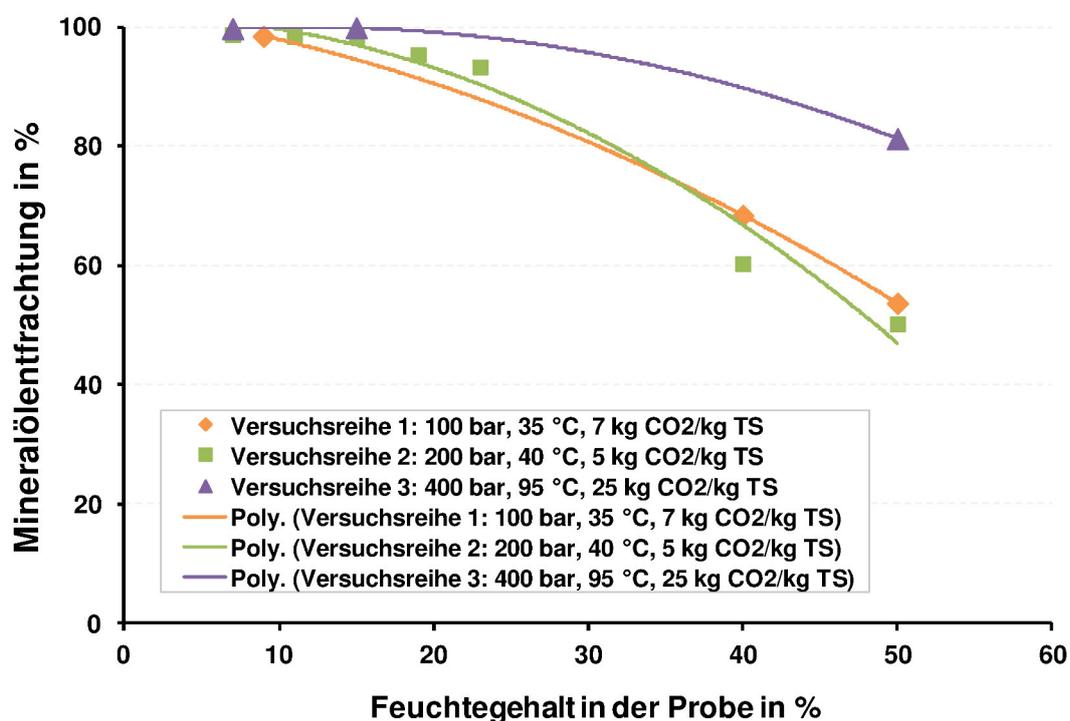


Abbildung 24: Einfluss des Feuchtegehalts auf Extraktion von Mineralölverbindungen (Kettenlängenbereich: C10-C25) aus Zeitungen. Ergebnisse basierend auf [95]

Wie bereits erläutert, kann das CO₂ als unpolares Lösungsmittel die unpolaren Mineralöle sehr gut lösen. Wird dem System Altpapier-scCO₂ jedoch Wasser hinzugefügt, werden bei der Extraktion weniger Mineralöle entfrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass das Wasser wie ein Cosolvent wirkt und die Polarität während der Extraktion beeinflusst. Als weiterer Faktor ist eine Adsorption von Wassermolekülen an der Faser Oberfläche denkbar, die den Austritt der Mineralöle aus Poren und von den Oberflächen der Fasern behindert. Durch die Steigerung des Feuchtegehalts kann, wie in **Abbildung 24** zu sehen, eine Reduzierung der extrahierten Mineralölmenge beobachtet werden. Bis zu einem Feuchtegehalt von 15 % wirkt sich das zugegebene Wasser nur geringfügig auf die Extraktion aus. Wird der Feuchtegehalt jedoch weiter verringert, verschlechtert sich die Effizienz der Mineralölentfrachtung aus der Zeitung. Bei Extraktionsbedingungen von ca. 150 bar

und 40 °C (Versuchsreihen 1 und 2 in Abbildung 24), die ausreichend sind, um die Mineralöle aus trockenem Altpapier vollständig zu extrahieren, ist dieser Einfluss eines höheren Ausgangsfeuchtegehalts der Zeitung signifikant höher. Wird dieser durch gezieltes Befeuchten auf bis zu 50 % erhöht, so reduziert sich die Extraktionseffizienz um knapp die Hälfte. Dieser Effekt ist weniger ausgeprägt, wenn mit anderen Extraktionsparametern extrahiert wird. So ist bei einer Extraktion mit 400 bar und 95 °C bei einem höheren CO₂-Einsatz (Versuchsreihe 3 in Abbildung 24) die Reduzierung der Mineralölentfrachtung geringer und es werden noch immer 80 % der Mineralöle entfrachtet. Dies resultiert wahrscheinlich daraus, dass es zum einen durch die erhöhte Temperatur und der Erhöhung der CO₂-Menge zu einer Trocknung der Zeitung kommt, sodass die Polarität bezüglich der Mineralölentfrachtung wieder positiv beeinflusst wird. Und zum anderen besitzt das CO₂ durch den höheren Extraktionsdruck von 400 bar eine höhere Dichte als bei 100 bar und 200 bar, wodurch die Löslichkeitseigenschaften insgesamt verbessert werden.

Der Feuchtegehalt hat jedoch nicht zwingend einen negativen Einfluss auf die Extraktionseffizienz. Werden polare Stoffe extrahiert, kann ein höherer Feuchtegehalt die Extraktion dieser Stoffe positiv beeinflussen.

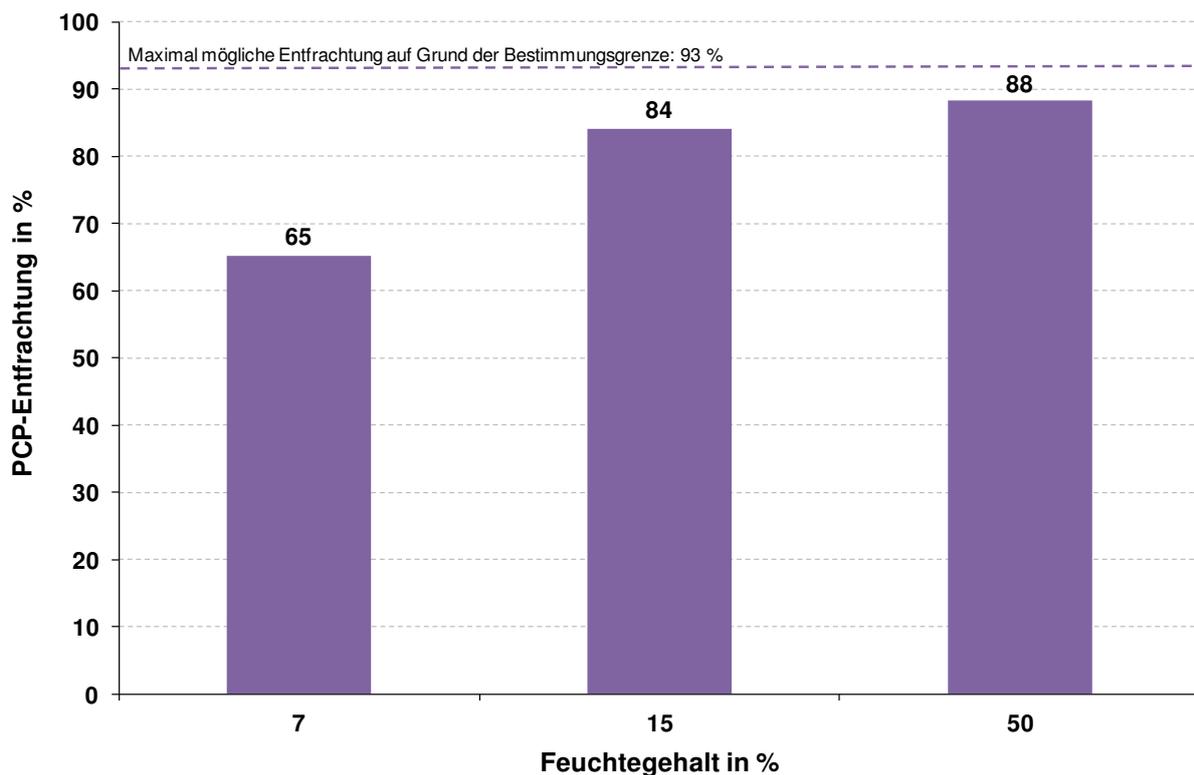


Abbildung 25: Extraktion von PCP aus Zeitungen unter Variation des Ausgangsfeuchtegehalts beim Einsatz von 25 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} bei 400 bar und 95 °C (Ausgangs-PCP-Gehalt: 69 µg/kg TS bei Methanol als Extraktionsmittel zur Analytik)

Das die Steigerung des Feuchtegehalts einen positiven Einfluss auf die Extraktion von eher polaren Inhaltsstoffen wie PCP hat, ist in **Abbildung 25** dargestellt. Bei einer Extraktion mit 400 bar und 95 °C beim Einsatz von 25 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} können 65 % des PCP aus trockenem Altpapier extrahiert werden. Wird der

Anfangsfeuchtegehalt der Zeitung durch gezieltes Befeuchten auf 50 % erhöht, so liegt der PCP-Gehalt nur noch 3 µg/kg über der Bestimmungsgrenze, also 5 % unter der maximal messbaren Entfrachtung. Dies spricht für die Theorie, dass das Wasser wie ein Cosolvent wirkt und die Polarität des CO₂ beeinflusst.

Neben Mineralölen und PCP wurden von weiteren kritischen Inhaltsstoffen die optimalen Extraktionsparameter bei der Extraktion von geschredderten Zeitungen untersucht. Wie bei den Mineralölen lassen sich auch die PAK (Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Pyren) schon bei moderaten Extraktionsbedingungen extrahieren. Beim Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} werden die PAK bei 100 bar und 40 °C bis unter die Bestimmungsgrenze extrahiert. Eine Erhöhung des Feuchtegehalts hatte keinen negativen Einfluss auf die Extraktionseffizienz. Eine signifikante Reduzierung von Bisphenol A aus Zeitungen konnte bei den Versuchen nicht beobachtet werden. Insgesamt zeigt sich, dass wie beim PCP ein hoher Druck, eine hohe Temperatur und ein möglichst hoher Feuchtegehalt der Zeitung die Extraktion begünstigt. Da die Ausgangsgehalte von Benzophenon, DIPN, Formaldehyd und den Phthalaten zu nah an der Bestimmungsgrenze waren, ist eine Bewertung der optimalen Extraktionsparameter zur Extraktion dieser Stoffe nicht sinnvoll. Insgesamt konnten diese Parameter jedoch bei verschiedenen Extraktionsbedingungen bis unter die Bestimmungsgrenze extrahiert werden.

4.1.2.2 Extraktion von Wellpappenrohpapier

Im Folgenden wird die Extraktion von Mineralölen, PCP, DIPN, Benzophenon und Bisphenol A aus zuvor in Stücke geschnittenem Wellpappenrohpapier genauer betrachtet. Da unbedrucktes Wellpappenrohpapier untersucht wurde, resultieren die zu extrahierenden kritischen Inhaltsstoffe aus dem eingesetzten Altpapier zur Herstellung dieser Produkte. Bei den Extraktionen werden neben den Extraktionsparametern Druck und Temperatur zusätzlich die eingesetzte CO₂-Menge und der Ausgangsfeuchtegehalt variiert. Die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ liegt bei den Extraktionen des Wellpappenrohpapers bei durchschnittlich 46 g/min. Die Strömungsgeschwindigkeiten der einzelnen Versuche sind in Tabelle B.1 im Anhang zusammengefasst.

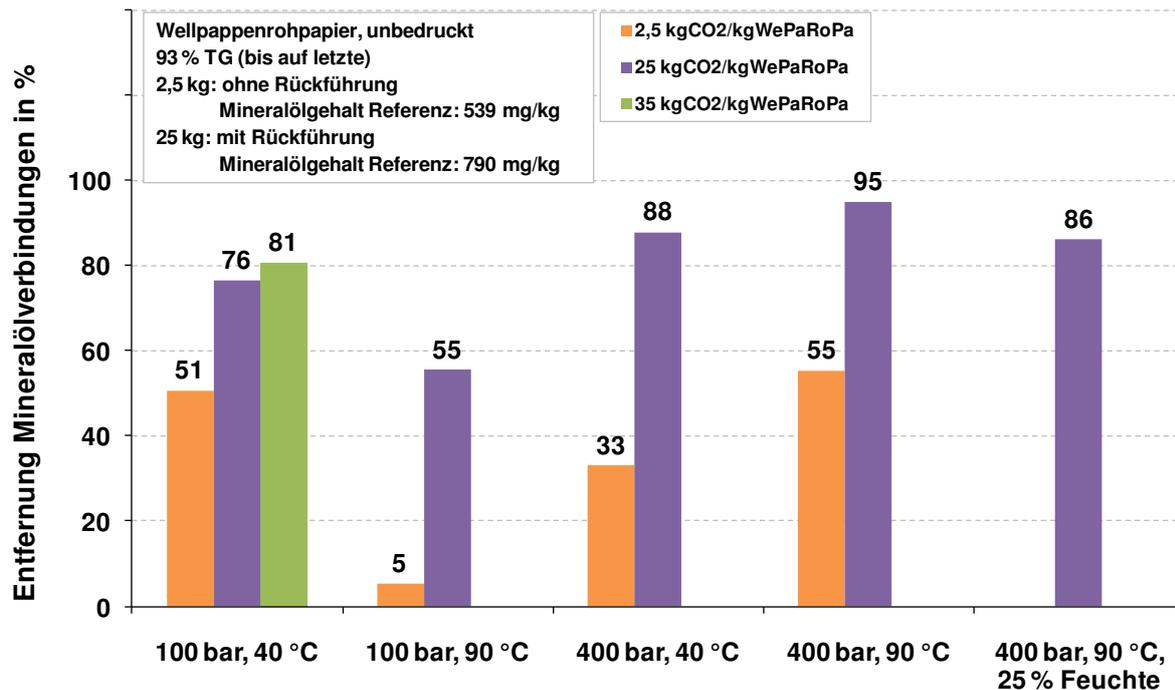


Abbildung 26: Extraktion von Mineralölverbindungen (Kettenlängenbereich: C10-C25) aus Wellpappenrohnpapier bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

Wie in **Abbildung 26** zu sehen, lassen sich die Mineralölbestandteile bei einem geringen Einsatz von 2,5 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohnpapier} schon bei relativ moderaten Extraktionsbedingungen von 40 °C und 100 bar bis zu über 50 % extrahieren. Wird die CO₂-Menge erhöht, so lassen sich bei 25 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohnpapier} 76 % extrahieren. Weitere Optimierungsversuche mit einer höheren CO₂-Menge verbessern die Extraktionsergebnisse um weitere 5 %. Ein deutlicher Anstieg der Extraktionseffizienz bei steigender CO₂-Menge ist bei den Extraktionsbedingungen 400 bar und 40 °C sowie 400 bar und 90 °C ersichtlich. So werden die Mineralöle bei 400 bar und 90 °C nahezu vollständig aus dem Wellpappenrohnpapier extrahiert. Im Vergleich zu den Zeitungen ist das Mineralöl nicht auf das Wellpappenrohnpapier gedruckt, sondern wurde durch den Recyclingprozess in das Altpapier bei der Herstellung des Papiers eingetragen. Dadurch lässt es sich schwerer aus dem Produkt extrahieren. Wie bei den extrahierten Zeitungen wirkt sich eine Erhöhung des Feuchtegehalts des Wellpappenrohnpapiers negativ auf die Extraktionseffizienz aus.

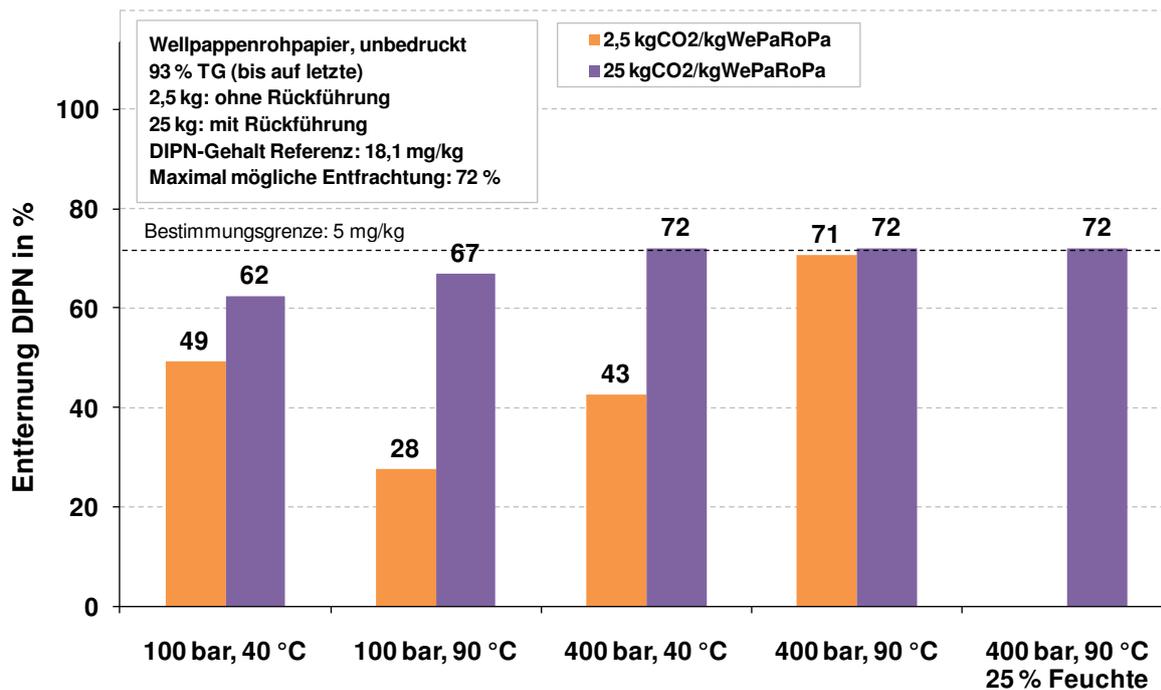


Abbildung 27: Extraktion von DIPN aus Wellpappenrohpaper bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

Die Extraktion von DIPN aus dem Wellpappenrohpaper ist in **Abbildung 27** dargestellt. Bei ersten Versuchen wurde bei einem Einsatz von 2,5 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} das DIPN bei einer Extraktion mit 90 °C und 400 bar fast vollständig extrahiert. Optimierungsversuche mit einem höheren Einsatz an CO₂ zeigen, dass eine vollständige Entfrachtung unter die Bestimmungsgrenze bei diesen Extraktionsparametern möglich ist. Des Weiteren ist bei 400 bar auch eine Temperatur von 40 °C ausreichend, um das DIPN vollständig zu entfernen. Sogar bei relativ moderaten Einstellungen von 100 bar und 40 °C lässt sich das DIPN signifikant reduzieren. Weitere Optimierungsversuche haben ergeben, dass auch bei 250 bar und 90 °C durch einen Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} der DIPN-Gehalt unter die Bestimmungsgrenze von 5 mg/kg reduziert wird.

Bei einer Einsatzmenge von 2,5 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} wurde bei der Extraktion von Wellpappenrohpaper nur knapp ¼ des PCP aus der Probe heraus extrahiert (**Abbildung 28**). Durch Optimierungsversuche konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Feuchtegehalts des Ausgangsmaterials eine Verbesserung der Extraktionseffizienz nach sich zieht. So lassen sich bei 400 bar und 90 °C bei einem Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} schon 72 % des PCP extrahieren. Weitere Optimierungsversuche haben gezeigt, dass durch die Steigerung der eingesetzten CO₂-Menge der PCP-Gehalt weiter gesenkt werden kann. Bei 35 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} liegt der Gehalt nur noch 2 µg/kg über der Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg. Würde mehr CO₂ eingesetzt werden, könnte der Gehalt unter die Bestimmungsgrenze reduziert werden. Die Zunahme des PCP-Gehalts durch die Extraktion ist theoretisch nicht möglich und ist höchstwahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen.

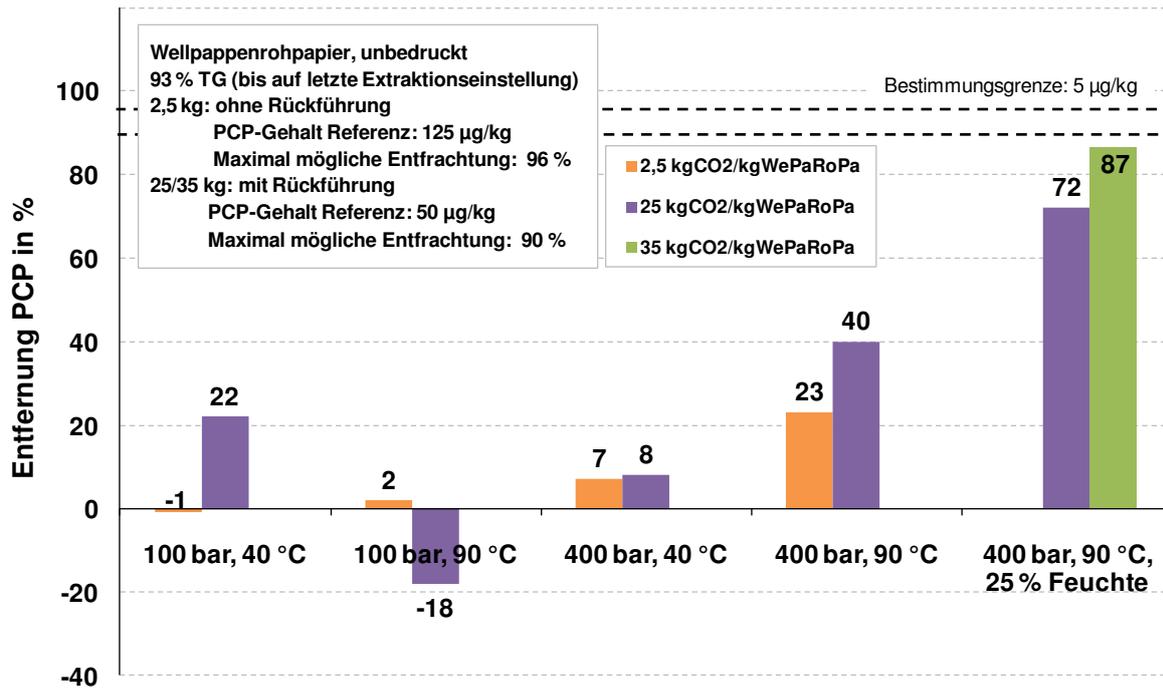


Abbildung 28: Extraktion von PCP (Extraktionsmittel zur Analytik: Methanol) aus Wellpappenrohpaper bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

Auch beim Benzophenon konnte beobachtet werden, dass eine Steigerung des Feuchtegehalts die Extraktionseffizienz verbessert. So wurde Benzophenon bei 400 bar, 90 °C und einem Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} bei 25 % Feuchtegehalt bis zur Bestimmungsgrenze extrahiert.

Die Extraktion von Bisphenol A wurde bei 400 bar, 90 °C und einem Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} durch einen höheren Feuchtegehalt positiv beeinflusst, sodass 24 % aus dem Wellpappenrohpaper extrahiert werden konnte. Durch die Steigerung auf 35 kg_{CO₂}/kg_{Wellpappenrohpaper} konnte die Entfrachtung noch auf 39 % angehoben werden. Auch hier ist bei einer weiteren Erhöhung der CO₂-Menge von einer steigenden Reduzierung des Bisphenol A-Gehalts auszugehen.

4.1.2.3 Extraktion von Selbstdurchschreibepapier

Bei der Bestimmung der optimalen Extraktionsparameter bei Selbstdurchschreibepapieren wird lediglich der DIPN-Gehalt analysiert und bewertet. Da das Rohpaper auf Frischfaserbasis hergestellt wurde, sind keine anderen kritischen Inhaltsstoffe in diesem unbedruckten Papier zu finden. Die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ liegt bei den Extraktionen des Selbstdurchschreibepapiers bei durchschnittlich 42 g/min. Die Strömungsgeschwindigkeiten der einzelnen Versuche sind Tabelle B.3 im Anhang zusammengefasst.

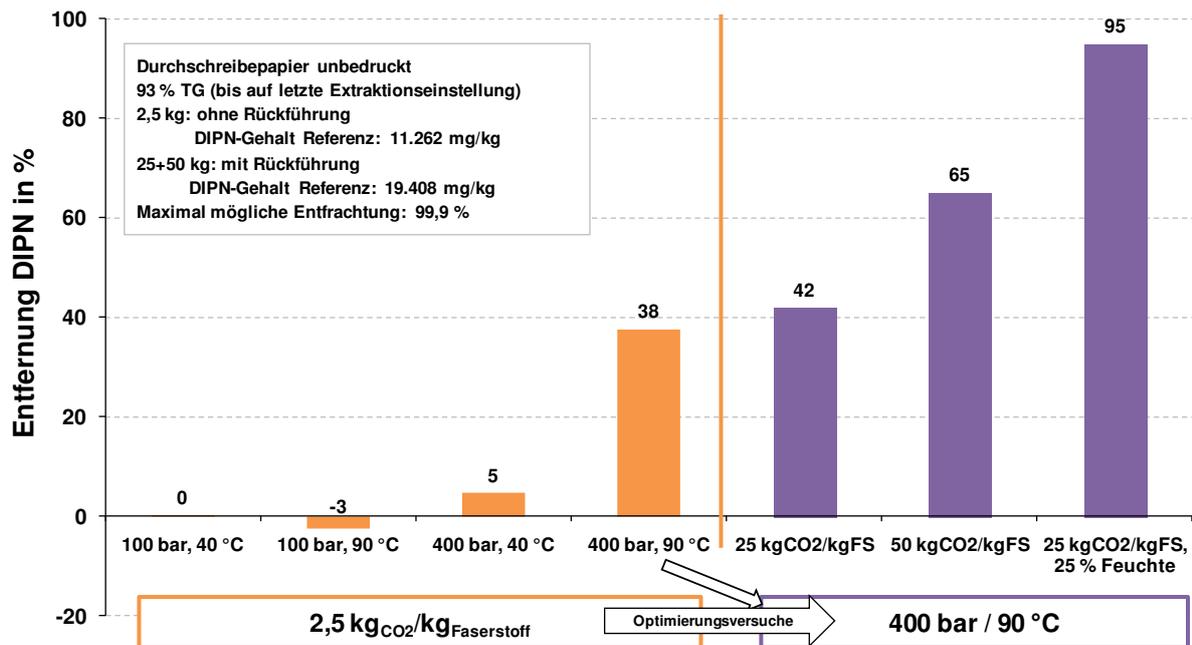


Abbildung 29: Extraktion von DIPN aus Selbstdurchschreibepapier

In **Abbildung 29** ist die Extraktion von DIPN aus Selbstdurchschreibepapier dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einem Einsatz von $2,5 \text{ kgCO}_2/\text{kg}_{\text{Selbstdurchschreibepapier}}$ die effizienteste Extraktion bei 90 °C und 400 bar stattgefunden hat, bei der 38% des DIPN aus zuvor geschreddertem Selbstdurchschreibepapier extrahiert werden konnte. Die Optimierungsversuche wurden demnach bei 90 °C und 400 bar durchgeführt. Jedoch wurde das Selbstdurchschreibepapier bei diesen Versuchen vor der Extraktion in Stücke geschnitten. Eine Erhöhung der eingesetzten CO_2 -Menge steigert die Entfrachtung des DIPN auf bis zu 65% bei einem Einsatz von $50 \text{ kgCO}_2/\text{kg}_{\text{Selbstdurchschreibepapier}}$. Ein verbesserter Austrag von DIPN kann vor allem durch die Erhöhung des Feuchtegehalts des Ausgangsmaterials erreicht werden. So konnte bei einem Feuchtegehalt von 25% mit einem Einsatz von $25 \text{ kgCO}_2/\text{kg}_{\text{Selbstdurchschreibepapier}}$ 95% des DIPN aus dem Selbstdurchschreibepapier entfernt werden. Ein Vergleich zwischen der Extraktion von geschreddertem und geschnittenem Selbstdurchschreibepapier ist am Ende dieses Kapitels unter der Überschrift Einfluss Packungsart und -dichte zu finden.

4.1.2.4 Extraktion von Faltschachtelkarton (unbedruckt)

Im Folgenden wird der Einfluss der scCO_2 -Extraktion auf geschredderte Faltschachtelkartons bei verschiedenen Extraktionsbedingungen betrachtet. Neben den Extraktionsparametern Druck und Temperatur wurde bei den Prozessbedingungen $100 \text{ bar}/40 \text{ °C}$ und $400 \text{ bar}/90 \text{ °C}$ zusätzlich die eingesetzte CO_2 -Menge variiert und des Weiteren der Ausgangsfeuchtegehalt der Faltschachtelkartons vor der Extraktion gezielt auf 25% erhöht. Die Strömungsgeschwindigkeit des CO_2 liegt bei den Extraktionen der Faltschachtelkartons bei durchschnittlich 46 g/min . Die Strömungsgeschwindigkeiten der einzelnen Versuche sind in Tabelle B.2 im Anhang zusammengefasst.

Die an dieser Stelle betrachteten kritischen Inhaltsstoffe resultieren aus dem eingetragenen Altpapier, welches für die Herstellung des Faltschachtelkartons eingesetzt wurde, da es sich um einen unbedruckten und unbehandelten Karton handelt.

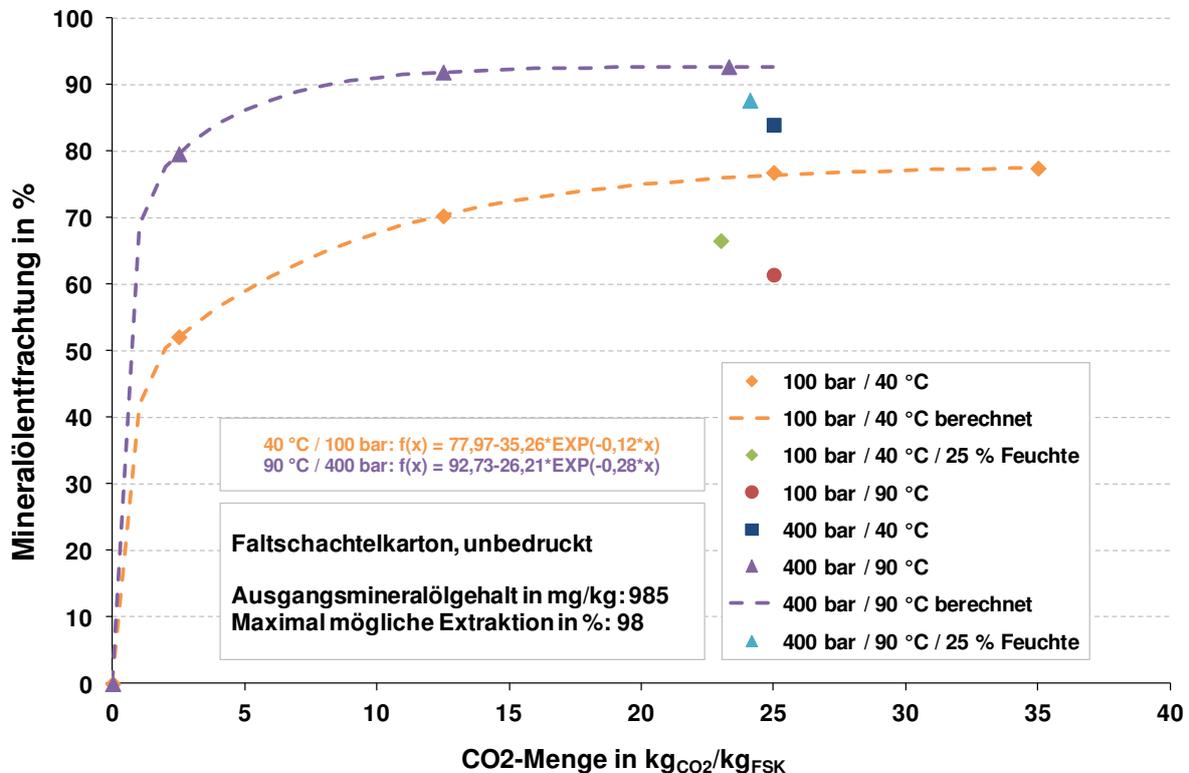


Abbildung 30: Extraktion von Mineralölverbindungen (Kettenlängenbereich: C10-C25) aus Faltschachtelkarton bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

In **Abbildung 30** ist zunächst die Extraktion von Mineralölverbindungen aus dem Faltschachtelkarton dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei allen Extraktionseinstellungen über 50 % der Mineralölverbindungen extrahiert werden konnten. Schon nach 2,5 kg_{CO₂}/kg_{FSK} wurden bei den moderaten Einstellungen von 100 bar und 40 °C die Hälfte der Mineralöle extrahiert. Wird die eingesetzte CO₂-Menge erhöht, so steigt die Extraktionseffizienz weiter an. Jedoch nähert sich nach ca. 25 kg_{CO₂}/kg_{FSK} die Extraktionskurve dem Maximum an. Auch nach 35 kg_{CO₂}/kg_{FSK} können bei diesen moderaten Einstellungen nur bis zu 80 % der Mineralöle extrahiert werden. Wird bei dem Einsatz von 25 ± 2 kg_{CO₂}/kg_{FSK} der Ausgangsfeuchtegehalt erhöht, so reduziert sich die Mineralölentfrachtung um 10 % im Vergleich zur extrahierten, trockenen Probe. Bei der Extraktion mit 100 bar und 90 °C ist die Extraktionseffizienz am geringsten. Da die Löslichkeit der Inhaltsstoffe stark von der Dichte des CO₂ abhängig ist und diese bei diesen Extraktionsparametern am geringsten ist, können hier weniger Mineralöle extrahiert werden. Dahingegen steigt die Dichte des CO₂ bei Extraktionen mit 400 bar an, was sich auch in der Mineralölentfrachtung widerspiegelt. So können bei 25 kg_{CO₂}/kg_{FSK}, 400 bar und 40 °C schon 84 % der Mineralöle entfrachtet werden. Wird die Temperatur auf 90 °C erhöht, so steigt bei diesen Extraktionsbedingungen die Entfrachtung der Mineralöle auf über 90 %. Auch bei diesen Extraktionsparametern ist bei steigender CO₂-Menge

zunächst ein linearer Anstieg der Extraktionskurve zu erkennen. In dieser - für die Extraktion von Naturstoffen typischen - Phase der Extraktion, werden die Mineralöle ausgewaschen (Vergleich: Abbildung 6). Nach einer Übergangsphase geht die Extraktionskurve in den Diffusionsbereich über, in der die Extraktion sich einem Maximum annähert und die Mineralöle zunächst durch die Probe diffundieren müssen, um von dem CO₂ aufgenommen und anschließend extrahiert werden zu können. Im Vergleich zur extrahierten Zeitung lassen sich die Mineralöle bei den bisher eingestellten Extraktionsparametern nicht zu 100 % extrahieren. Dies liegt daran, dass die Mineralöle bei den frisch bedruckten Zeitungen anders gebunden sind als bei den unbedruckten Faltschachtelkarton. Des Weiteren sind sie bei den Zeitungen größtenteils aufgedruckt, wohingegen sie beim Faltschachtelkarton schon mindestens einen Recyclingzyklus durchlaufen und in der Masse enthalten sind.

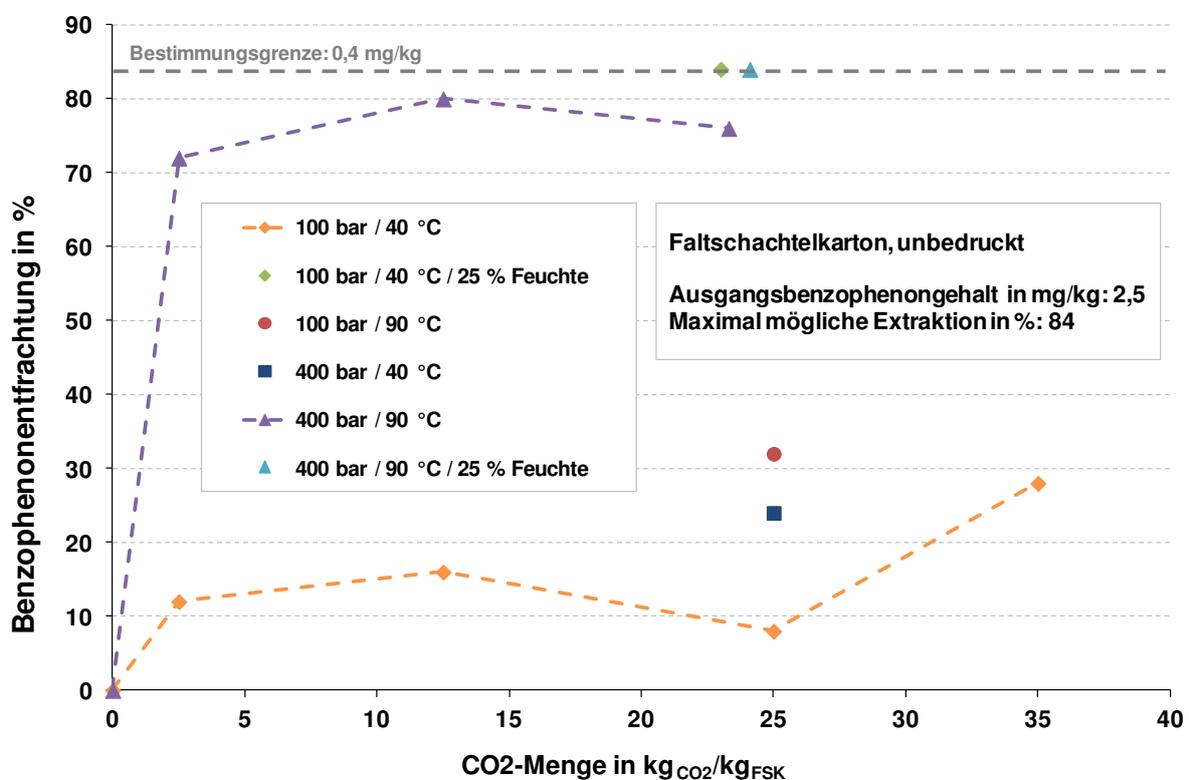


Abbildung 31: Extraktion von Benzophenon aus Faltschachtelkarton bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

Die Benzophenonreduzierung nach der Extraktion bei verschiedenen Extraktionsbedingungen ist in **Abbildung 31** dargestellt. Insgesamt ist zu erkennen, dass bei der Extraktion mit 100 bar und 40 °C nur relativ wenig Benzophenon extrahiert werden kann. Auch durch Erhöhung der eingesetzten CO₂-Menge ist kein signifikanter Anstieg zu erkennen. Wird der Druck auf 400 bar erhöht, so kann die Extraktionseffizienz nur bedingt erhöht werden. Ein deutlicherer Extraktionserfolg ist bei der Extraktion mit 400 bar und 90 °C zu erkennen. Schon nach der Extraktion mit 2,5 kg_{CO₂}/kg_{FSK} konnten über 70 % des Benzophenons extrahiert werden. Die Extraktionskurve nähert sich dann im Diffusionsbereich dem Maximum der möglichen Extraktion an. Nach 12,5 kg_{CO₂}/kg_{FSK} konnte das Benzophenon fast vollständig aus dem Faltschachtelkarton extrahiert werden. Der analysierte Gehalt lag nur noch 4 %

unterhalb der Bestimmungsgrenze. Es ist deutlich zu erkennen, dass beim Benzophenon der Ausgangsfeuchtegehalt einen starken Einfluss auf die Extraktionseffizienz hat. Die Erhöhung auf 25 % vor der Extraktion hat auch bei 100 bar und 40 °C eine vollständige Extraktion des Benzophenons aus dem Faltschachtelkarton ermöglicht. Das Wasser wirkt wie ein Cosolvent und verändert die Polarität im System, sodass die Löslichkeit des Benzophenon verbessert wird.

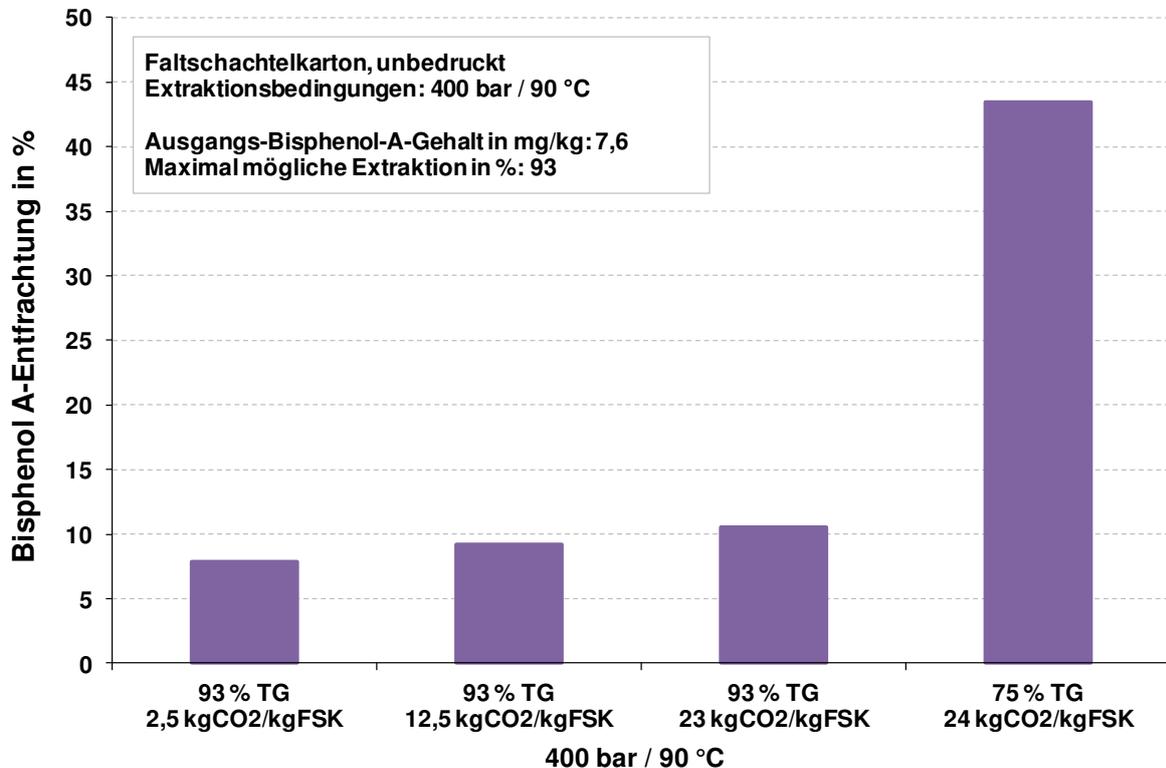


Abbildung 32: Extraktion von Bisphenol A aus Faltschachtelkarton bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

In **Abbildung 32** ist die Reduzierung von Bisphenol A nach der Extraktion von Faltschachtelkarton bei 400 bar und 90 °C dargestellt. Durch Erhöhung der eingesetzten CO₂-Menge lässt sich die Extraktionseffizienz nur bedingt verbessern. Wird diese von 2,5 kgCO₂/kgFSK auf 23 kgCO₂/kgFSK erhöht, so lassen sich nur weitere 5 % des Bisphenol A extrahieren. Wird der Ausgangsfeuchtegehalt auf 25 % durch gezieltes Befeuchten angehoben, so ist ein deutlicher Anstieg bei der Extraktionsrate zu erkennen. Bei gleicher eingesetzter CO₂-Menge (± 1 kgCO₂/kgFSK) steigt die Extraktion im Vergleich zur Extraktion von trockenem Altpapier um 33 % an. Dennoch lassen sich insgesamt nicht mehr als 50 % des Bisphenol A extrahieren. Dies ist durch die allgemein geringe Löslichkeit von Bisphenol A in scCO₂ im Vergleich zu den anderen Inhaltsstoffen erklärbar (Kapitel 1.1.2).

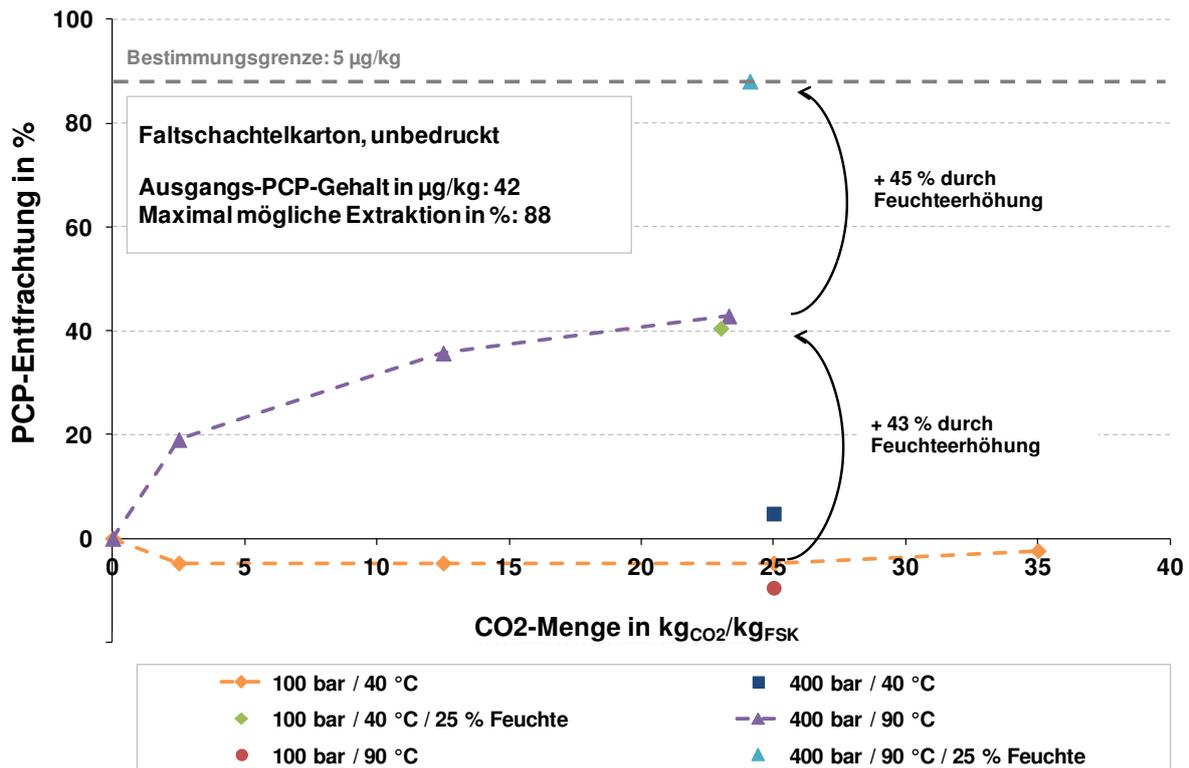


Abbildung 33: Extraktion von PCP (Extraktionsmittel zur Analytik: Methanol) aus Faltschachtelkarton bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

Die Entfrachtung von PCP nach der Extraktion von Faltschachtelkarton ist in **Abbildung 33** dargestellt. Unabhängig von der Temperatur kann bei 100 bar kein PCP aus dem trockenen Faltschachtelkarton extrahiert werden. Auch bei einer Extraktion mit 400 bar und 40 °C ist keine signifikante Entfrachtung erkennbar. Deutlich wird, dass für die Extraktion extremere Bedingungen eingesetzt werden müssen. So lässt sich das PCP durch die Extraktion bei 400 bar und 90 °C aus dem Faltschachtelkarton extrahieren. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei einer weiteren Erhöhung der eingesetzten CO₂-Menge die Extraktionseffizienz weiter ansteigt. Ein deutlicher Anstieg des extrahierten PCP ist zu erkennen, wenn der Ausgangsfeuchtegehalt des Faltschachtelkartons vor der Extraktion erhöht wird. Bei der Extraktion mit 100 bar und 40 °C konnte kein PCP aus trockenem Faltschachtelkarton extrahiert werden, wohingegen durch den Anstieg der Ausgangsfeuchte auf 25 % über 40 % des PCP extrahiert werden konnte. Auch bei der Extraktion mit 400 bar und 90 °C hat der höhere Feuchtegehalt einen positiven Einfluss auf die Extraktion. So lässt sich beim Einsatz von 24 kg_{CO₂}/kg_{FSK} der PCP-Gehalt unter die Bestimmungsgrenze reduzieren.

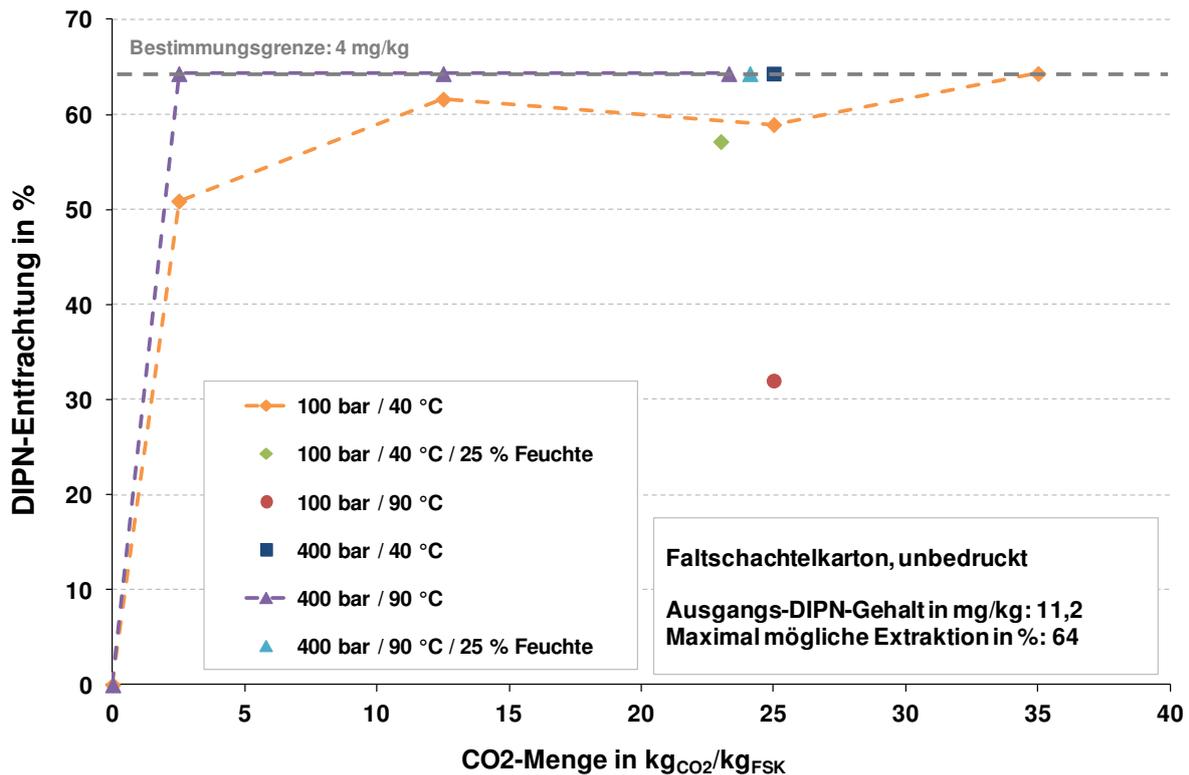


Abbildung 34: Extraktion von DIPN aus Faltschachtelkarton bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

In **Abbildung 34** ist für verschiedene Extraktionseinstellungen die Entfrachtung von DIPN dargestellt. Es wird deutlich, dass bei fast allen Extraktionsbedingungen der gesamte DIPN-Gehalt aus dem Faltschachtelkarton extrahiert werden kann. Lediglich beim Einsatz von 100 bar und 90 °C wird weniger DIPN entfrachtet, was auf die geringere Dichte des CO₂ bei diesen Einstellungen zurückzuführen ist. Insgesamt wird deutlich, dass bei hohem Druck und hoher Temperatur die Extraktion schneller stattfindet. So konnte der DIPN-Gehalt bei 400 bar und 90 °C schon beim Einsatz von 2,5 kg_{CO₂}/kg_{FSK} unter die Bestimmungsgrenze gesenkt werden.

Auch bei der Extraktion der Phthalate, die in **Abbildung 35** dargestellt ist, ist beim Einsatz von 400 bar und 90 °C eine Reduzierung unter die Bestimmungsgrenze schon bei geringem CO₂-Einsatz von 12 kg_{CO₂}/kg_{FSK} zu erkennen. Bei der Extraktion mit 100 bar und 40 °C ist dies nicht möglich, dennoch werden die Phthalate signifikant reduziert. Die Erhöhung des Ausgangsfeuchtegehalts wirkt sich bei diesen Extraktionsbedingungen positiv auf die Extraktionseffizienz aus, sodass das Diisobutyl-Phthalat und das Di-n-butyl-Phthalat auch unter die Bestimmungsgrenze extrahiert werden kann. Des Weiteren wurde noch das Benzyl-butyl-Phthalat gemessen. Da es in der Referenzprobe schon sehr nah an der Bestimmungsgrenze lag, konnte es bei allen Extraktionen bis unter die Bestimmungsgrenze entfrachtet werden.

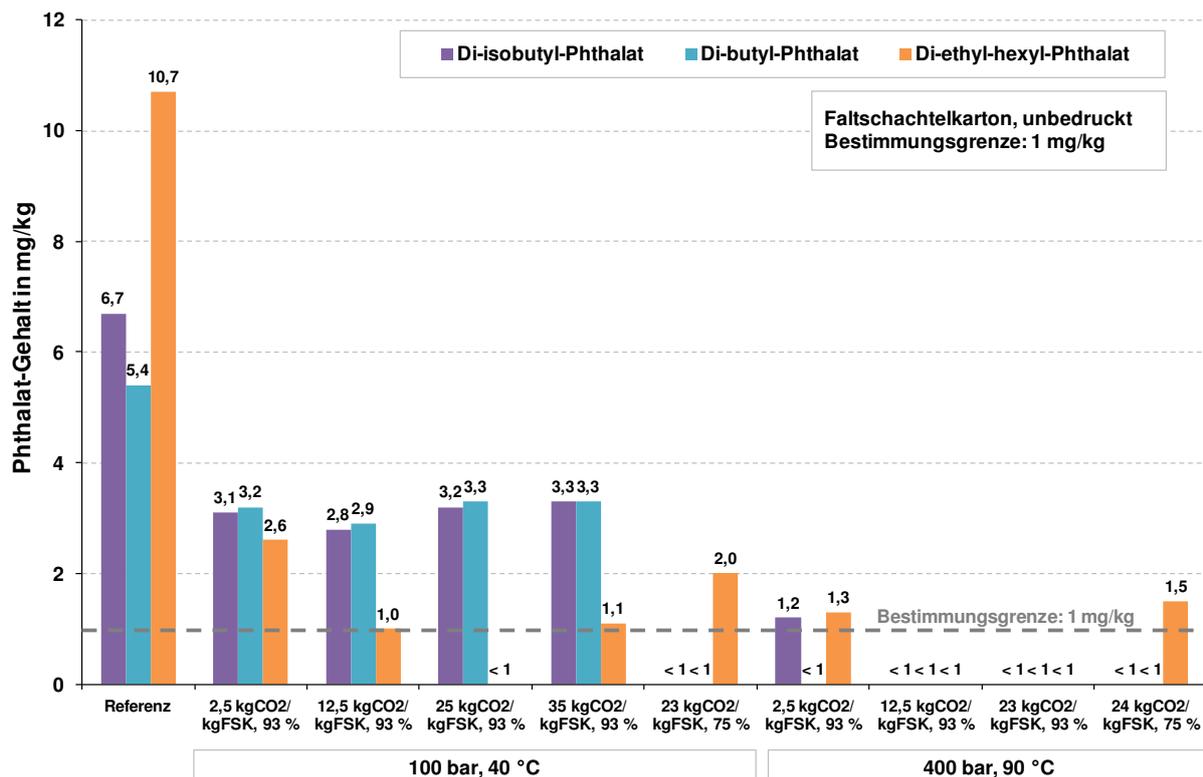


Abbildung 35: Extraktion von Phthalaten aus Faltschachtelkarton bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

Bei allen Versuchen kann beobachtet werden, dass in Abhängigkeit von Druck und Temperatur neben den kritischen Inhaltsstoffen und Wasser auch weitere Stoffe aus den Papier- und Kartonprodukten extrahiert werden. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um natürliche Holzinhaltstoffe wie Terpene, Aldehyde, Ketone, Harzsäuren und ihre Derivate bzw. Abbauprodukte. Auffällig ist, dass bei 100 bar bis auf Wasser noch keine mit dem bloßen Auge erkennbaren Stoffe aus den Papier- und Kartonprodukten extrahiert werden. Erst bei einer Erhöhung des Drucks werden weitere Stoffe extrahiert. Mit steigender Extraktionstemperatur wird zusätzlich mehr Wasser extrahiert. Wird bei 400 bar und 90 °C der Feuchtegehalt der Probe auf 25 % erhöht, ist das extrahierte Wasser trüb. In **Tabelle 11** sind als Beispiel die Extrakte von 200 g otro extrahiertem Faltschachtelkarton mit einem Ausgangstrockengehalt von 93 % bzw. 75 % bei verschiedenen Druck- und Temperatureinstellungen und einer CO₂-Menge von 25 kgCO₂/kgFSK dargestellt. Die Informationen in den unteren Zeilen geben die gesamte, am Abscheider entnommene Menge des Extrakts in Gramm sowie den gemessenen Endrockengehalt des Faltschachtelkartons nach der Extraktion an.

Tabelle 11: Extrakte von ca. 200 g otro extrahierten Faltschachtelkarton (unbedruckt)

100 bar / 40 °C	100 bar / 90 °C	400 bar / 40 °C	400 bar / 90 °C	400 bar / 90 °C / 25 % Feuchte
				
1,3 g	2,5 g	3,1 g	12,0 g	29,8 g
93,3 %	97,7 %	94,8 %	97,0 %	81,2 %

Eine Zusammenfassung der am Abscheider aufgefangenen Extraktmengen und der Trockengehalte vor und nach der Extraktion aller Versuche sind im Anhang in Tabelle B.1 - B.3 aufgelistet.

4.1.2.5 Einfluss Strömungsgeschwindigkeit

Neben den Extraktionsparametern Druck und Temperatur hat auch die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ einen Einfluss auf das Extraktionsergebnis. Je langsamer die Extraktion stattfindet, desto höher ist die Verweilzeit des scCO₂ im Extraktor. Dadurch erhöht sich die Zeit, in der das scCO₂ Inhaltsstoffe aufnehmen kann, wenn es noch nicht gesättigt ist.

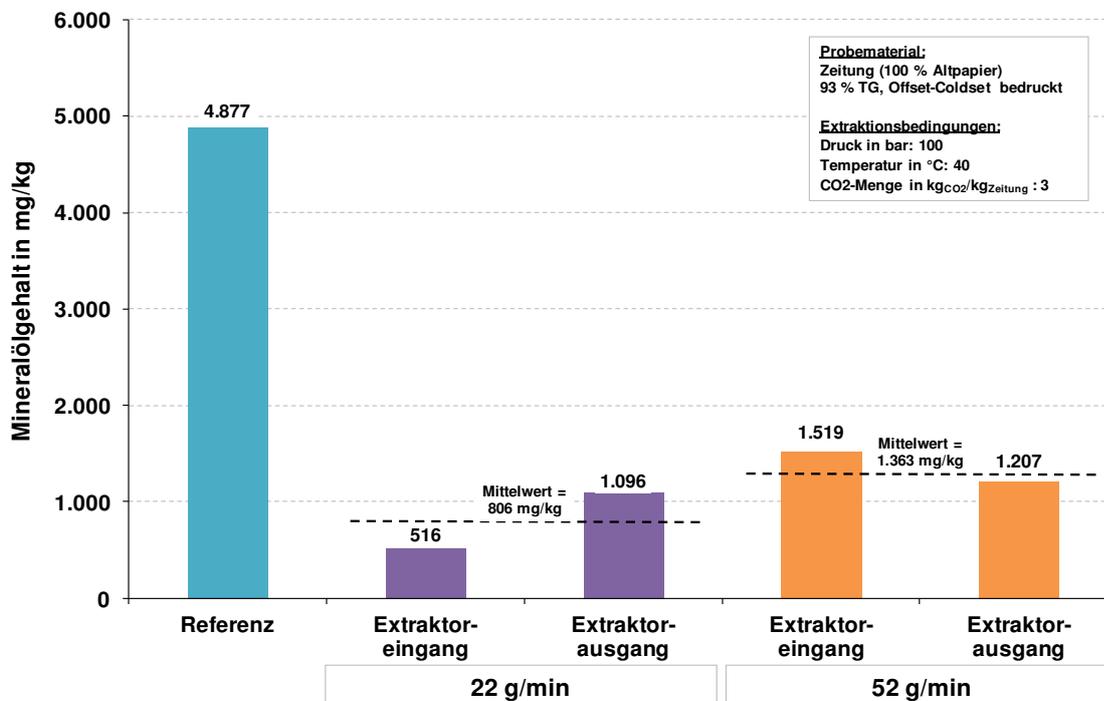


Abbildung 36: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Extraktion von Mineralölverbindungen (C₁₀-C₂₅) aus zuvor in Stücke geschnittenen Zeitungen

In **Abbildung 36** ist der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Extraktion von Mineralölbestandteilen aus Zeitungen bei einem geringen Einsatz von $3 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zeitung}}$ dargestellt. Der Mineralölgehalt wurde dabei zum einen an der Zeitung am Extraktoreingang sowie zum anderen am Extraktorausgang gemessen. Wird der Mineralölgehalt nach der Extraktion betrachtet, so ist zu erkennen, dass der Mineralölgehalt bei der langsamen Extraktion (22 g/min) im Mittel mit 806 mg/kg geringer ist als bei der schnellen Extraktion (52 g/min) mit durchschnittlich 1.363 mg/kg. Das lässt die Vermutung nah, dass das scCO_2 , wenn es zu schnell durch den Extraktor fließt, nicht vollständig mit Mineralölverbindungen gesättigt ist und Zeit fehlt, um weitere Mineralöle aufzunehmen, bevor es den Extraktor wieder verlässt. Bei der langsamen Extraktion ist ein größerer Unterschied bei der Extraktionseffizienz am Extraktoreingang im Vergleich zum Extraktorausgang erkennbar. Das scCO_2 , welches in den Extraktor eingeleitet wird, hat genug Zeit, um die Mineralöle aus der Zeitung aufzunehmen und fließt gesättigt durch die weitere Probe, sodass es weniger bzw. zunächst keine weiteren Mineralöle mehr aufnehmen kann. Werden die Zeitungen bei der Probenvorbereitung nach dem Schreddern gemahlen, so ist bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit der gleiche Trend zu erkennen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle D im Anhang dargestellt.

4.1.2.6 Einfluss Packungsart und -dichte

Um die kritischen Inhaltsstoffe bestmöglich aus den Papier- und Kartonprodukten zu extrahieren, wird der Einfluss der in Kapitel 3.2 beschriebenen Probenvorbereitungen auf die Extraktionseffizienz genauer untersucht. Durch die Vorbehandlungsstufen werden die Art und damit auch die Dichte des Probematerials verändert. Des Weiteren soll ein möglicher Druckverlust über die Schüttung untersucht werden, da für eine kontinuierliche Förderung des Altpapieres im Extruder ein möglichst homogenes und hohes Druckverhältnis aufgebaut und gehalten werden muss.

Wird der Extraktor vollständig mit dem Probematerial gefüllt, so ist nach der Extraktion durch den herrschenden Druck ein stark verdichteter Kern, der meist in einem entnommen werden kann, vorzufinden. Zur Veranschaulichung ist in **Abbildung 37** am Beispiel der extrahierten Zeitung ein Teil der extrahierten Kerne in Abhängigkeit der Probenvorbereitungsschritte dargestellt.

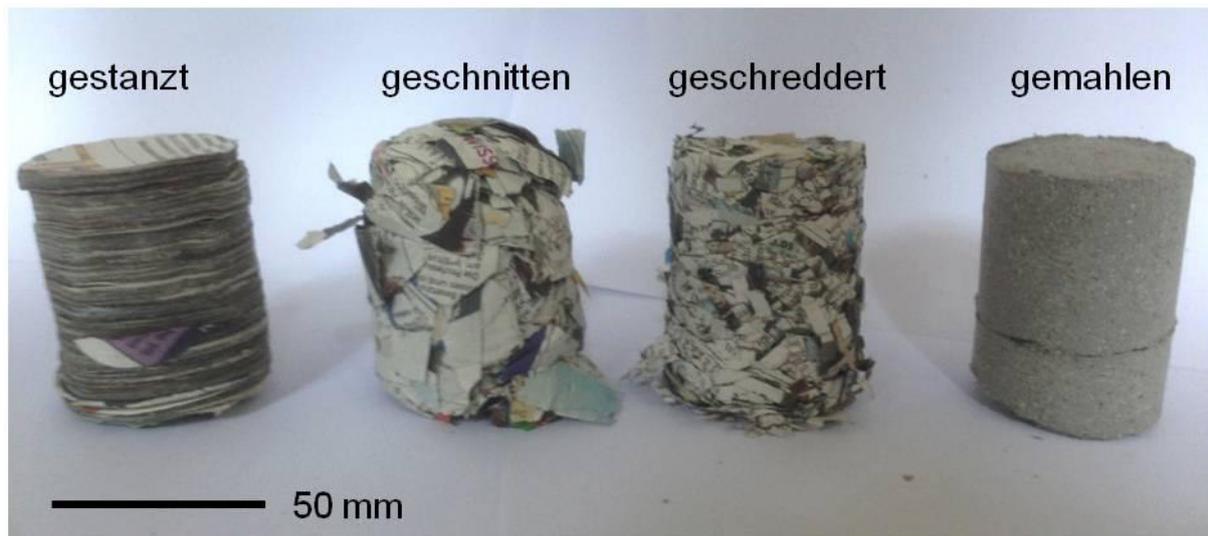


Abbildung 37: Verdichtete Materialkerne verschiedener Packungsarten nach der Extraktion von Zeitung mit 100 bar und 40 °C [92]

Bei der Extraktion der Zeitung bei verschiedenen Probevorbehandlungen konnte beobachtet werden, dass eine Extraktion der geschnittenen, geschredderten und gemahlenen Zeitung ohne Einschränkung möglich ist. Bei den gestanzten Zeitungen wurde jedoch eine Druckdifferenz von ca. 10 bar zwischen Extraktoreingang und –ausgang gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ ist dabei viel geringer, da das CO₂ durch die gesamte Probe hindurchdiffundiert und nicht wie beispielsweise bei den geschredderten Zeitungen durch die Probe bzw. an ihr vorbeiströmt. Das wird daran deutlich, dass für eine Einsatzmenge des CO₂ von 3 kg_{CO₂}/kg_{Zeitung} bei den Extraktionen der in Scheiben gestanzten Probe 70 min extrahiert werden muss, wohingegen bei den anderen Probevorbehandlungsschritten nur 15 min benötigt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ durch die gestanzte Probe kann nicht erhöht werden, da dadurch die Druckdifferenz im Extraktor weiter steigt. Das durch diese Vorbehandlungsstufe ein höherer Widerstand auftritt, wird auch durch die in Tabelle 8 dargestellte Stampfdichte deutlich, die mit 797 g/l signifikant höher liegt als bei den anderen Packungsarten. Somit muss bei vollem Extraktor die gleiche Menge an CO₂ durch eine deutlich höhere Probemenge strömen [92].

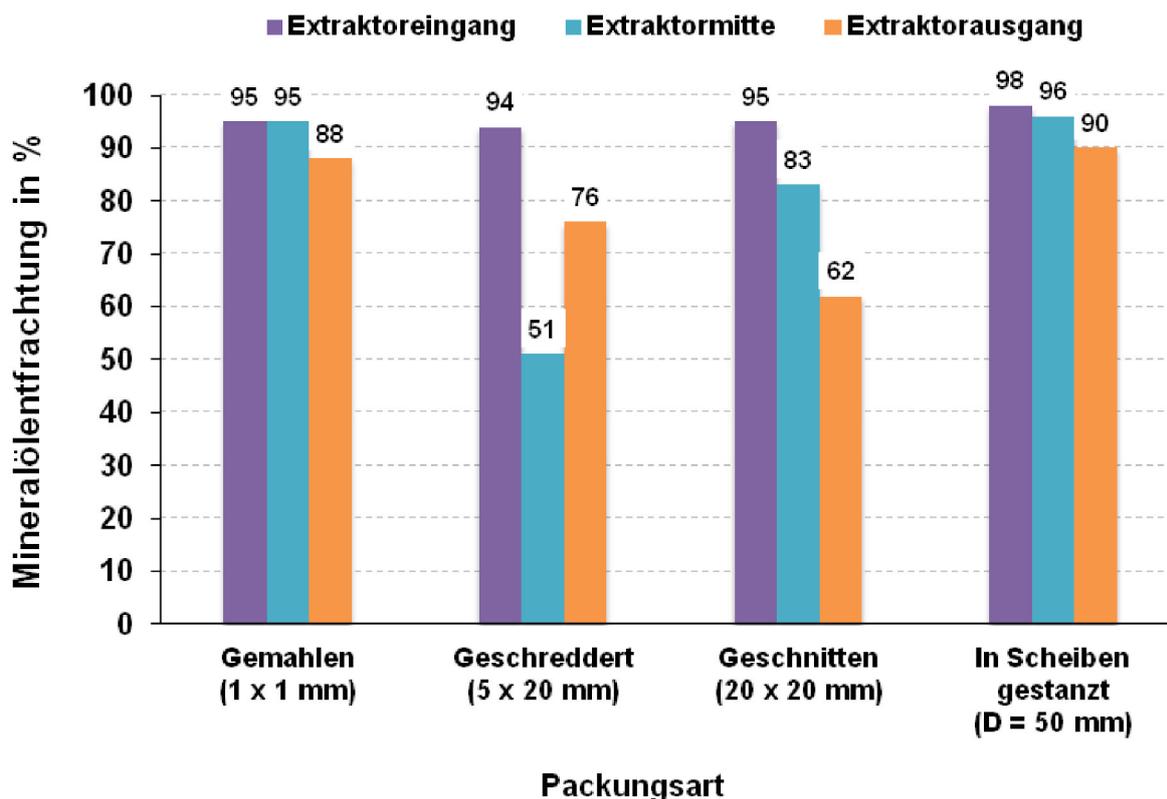


Abbildung 38: Einfluss der Packungsart auf Extraktion von Zeitungen bei 100 bar, 40 °C, 3 kg CO₂/kg TS in 15 min, in Scheiben gestanzt: in 70 min [92]

Der Einfluss der verschiedenen Packungsarten und der daraus resultierenden Materialdichte auf die Extraktion von Mineralölverbindungen im Kettenlängenbereich C10-C25 aus Offset-Coldset bedruckten Zeitungen ist in **Abbildung 38** dargestellt. Dabei wurden am Extraktoreingang, der –mitte und dem –ausgang Proben analysiert. Werden die Ergebnisse der einzelnen Packungsarten im Mittel betrachtet, so ist die Extraktion bei gemahlten und den in Scheiben gestanzten Zeitungen am effizientesten. Durch das Mahlen wird die Probe und damit auch die Mineralöle insgesamt sehr homogen verteilt und sind für das CO₂ sehr gut zugänglich. Jedoch ist das Altpapier nach dieser Vorbehandlungsstufe nicht mehr für den weiteren Papier- und Kartonherstellungsprozess geeignet, da die Faserlängen zu sehr gekürzt und beschädigt werden. Wie schon zuvor beschrieben erhöht sich die Extraktionszeit bei den in Scheiben gestanzten Zeitungen enorm. Da das CO₂ durch die gesamten Zeitungen durchströmen muss, wird auch hier eine insgesamt sehr hohe Mineralölentfrachtung realisiert. Jedoch ist diese Vorbehandlungsstufe für weitere Untersuchungen nicht geeignet, da auf Grund der hohen Materialdichte die Extraktionszeit besonders bei höheren CO₂-Einsätzen enorm steigen würde und auch die zuvor beschriebene Druckdifferenz vermieden werden sollte. Wird die Extraktion der geschredderten Zeitung betrachtet, so ist ein deutlicher Rückgang der Mineralölentfrachtung bei der analysierten Probe aus der Extraktormitte zu erkennen. Möglicherweise hat sich beim Eintragen der Zeitung in den Extraktor ein inhomogen komprimierter Materialkern in der Mitte des Extraktors gebildet. Entweder ist dieser an einigen Stellen zu locker, sodass das CO₂, welches sich den Weg des geringsten Widerstands sucht, an der Probe vorbeiströmt. Oder die Zeitung ist bis auf den

Randbereich so stark verdichtet, dass das CO₂ am Rand des Extraktors oder einer anderen für das CO₂ leichter zu durchströmenden Stelle vorbeifließt und der stark verdichtete Bereich nicht vollständig durchströmt wird. Dies kann auch die Differenz der Mineralölentfrachtung bei den in Stücke geschnittenen Zeitungen erklären. Des Weiteren ist bei den extrahierten Stücken eine höhere Entfrachtung am Extraktoreingang auf das einströmende, unbeladene CO₂ zurückzuführen. Je weiter es strömt, desto geringer wird die Aufnahmefähigkeit bis es vollständig gesättigt ist und keine Mineralöle mehr aufnehmen kann. Die Mineralölentfrachtung der in Stücke geschnittenen Zeitung ist über den Extraktor homogener und im Mittel 6 % höher als bei der geschredderten Vorbehandlung. Insgesamt würde die Mineralölentfrachtung an Extraktoreingang, -mitte und -ausgang mit steigender CO₂-Menge wahrscheinlich konstanter werden.

Die Extraktionsversuche mit Zeitungen haben gezeigt, dass die in Stücke geschnittenen Proben für die Extraktionen sehr gut geeignet sind, weshalb bei der Untersuchung der Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Wellpappenrohpaper diese Vorbehandlungsart gewählt wurde.

Bei dem Versuch den in Stücke geschnittenen Faltschachtelkarton in den Extraktor einzutragen ist aufgefallen, dass der Materialkern um einiges inhomogener ist und mehr freie Flächen offen lässt als bei geschreddertem Faltschachtelkarton. Dies wird auch in Tabelle 8 deutlich, wo die Verdichtung dieser Vorbehandlungsstufen betrachtet wird. Der geschredderte Faltschachtelkarton lässt sich besser verdichten, sodass je Extraktion mehr Material extrahiert werden kann und wahrscheinlich weniger CO₂ an dem Altpapier vorbeiströmt ohne Stoffe aufzunehmen.

Einen weiteren Vergleich zwischen der Extraktion von geschreddertem und geschnittenem Material soll die Extraktion von Selbstdurchschreibepapier zeigen (**Abbildung 39**). Hier wird deutlich, dass bei gleichen Extraktionsbedingungen durch das Schreddern 14 % mehr DIPN aus dem Selbstdurchschreibepapier extrahiert werden kann als bei den in Stücke geschnittenen. Möglicherweise ist durch das Schreddern mehr DIPN frei verfügbar bzw. durch die höhere spezifische Oberfläche mehr DIPN erreichbar.

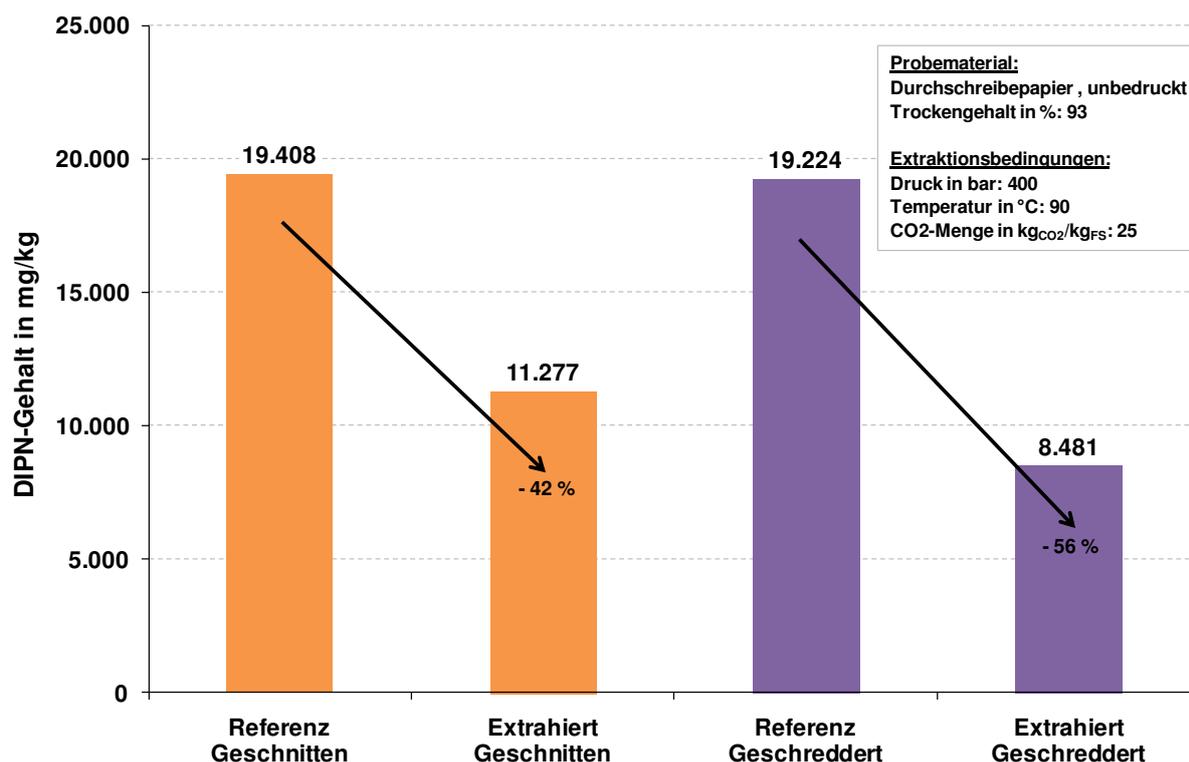


Abbildung 39: Einfluss der Packungsart auf die Extraktion von DIPN aus Selbstdurchschreibepapier

4.1.3 Modellierung der Löslichkeit und deren Kinetik von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier

Grundlegend wird die Löslichkeit eines Stoffes in überkritischem CO₂ über das Phasengleichgewicht bestimmt. Die dafür vorhandenen Messmethoden können in dynamische und statische Verfahren eingeteilt werden. Da die experimentelle Bestimmung des Phasengleichgewichts besonders bei hohem Druck sehr aufwendig ist, können zur Beschreibung der Löslichkeit von Stoffen in scCO₂ Modelle genutzt werden. Neben empirischen Zustandsgleichungen und Ableitungen vom Assoziationsgesetz (und/oder von den Entropien) werden vor allem halbempirische Zustandsgleichungen verwendet. Diese benötigen im Vergleich zu empirischen Zustandsgleichungen weniger Konstanten, sodass der Aufwand zur Bestimmung relativ gering ist. In den vergangenen Jahrzehnten wurden zahlreiche Zustandsgleichungen veröffentlicht und weiter modifiziert. Im Wesentlichen beruhen sie alle auf der Van der Waals-Gleichung. Die bekanntesten Zustandsgleichungen sind jene von Redlich und Kwong [96] sowie von Peng und Robinson [97], von denen es wiederum zahlreiche Modifikationen gibt. Da dennoch bei diesen Zustandsgleichungen der rechnerische Aufwand für Mischphasen sehr hoch ist und bestimmte thermodynamische Daten der zu extrahierenden Stoffe bekannt sein müssen, sind auch die halb-empirischen Zustandsgleichungen für Naturstoffe – vor allem mit höherem Molekulargewicht – weniger geeignet. Gupta und Shim [79] haben in ihrem Buch „Solubility in Supercritical Carbon Dioxide“ eine umfassende Auswahl

der Literatur zur Löslichkeit von verschiedenen Stoffen in überkritischem CO₂ zusammengestellt. In über 1.200 Datentabellen wurde die Löslichkeit verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, mit und ohne Einsatz von Cosolventen, dargestellt.

Die Beschreibung der Menge an gelösten Substanzen y_2 wurde in diesem Projekt durch die Lösung der folgenden Gleichung durchgeführt:

$$y_2 = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)}$$

n_1 = eingesetzte CO₂-Menge in mol

n_2 = Gehalt kritischer Inhaltsstoff (Referenzgehalt - Gehalt nach Extraktion) in mol

n_i (mit $i = 1, 2$) wird über die Molmasse der jeweiligen Inhaltsstoffe aus m_i berechnet, die für dieses Projekt aus der GESTIS Stoffdatenbank entnommen wurden /98/.

m_1 = CO₂-Menge in kg/kg

m_2 = Gehalt kritischer Inhaltsstoff (Referenzgehalt - Gehalt nach Extraktion) in mg/kg bzw. in µg/kg

Tabelle 12: Molmassen der untersuchten Stoffe

Stoff	Molmasse in g/mol
Benzophenon	182,2
Bisphenol A	228,3
Di-isobutyl-Phthalat	278,4
Diisopropylnaphthalin	212,3
Kohlendioxid	44,0
Hexadecan (als Modellsubstanz für Mineralöle)	226,5
Pentachlorphenol	266,3
Phenanthren	178,2

Für die im Altpapier enthaltenen Mineralöle kann keine Molmasse angegeben werden, da Mineralöle eine Sammelbezeichnung für verschiedene Gemische von Kohlenwasserstoffen ist. Aus diesem Grund wird die Löslichkeit in diesem Projekt mit der Molmasse von Hexadecan berechnet, welches als Modellsubstanz für die Mineralöle gewertet werden kann.

Im Folgenden ist eine Zusammenfassung der Menge gelöster Substanzen in mol/mol von verschiedenen Inhaltsstoffen aus unterschiedlichen Papier- und Kartonprodukten dargestellt. Es muss beachtet werden, dass aus den Altpapierprodukten eine

Vielzahl an Inhaltsstoffen extrahiert werden und sich somit – auch in Abhängigkeit des Ausgangsgehalts des jeweiligen Stoffes – die Löslichkeiten der einzelnen Stoffe gegenseitig beeinträchtigen können. So werden zum Beispiel neben einigen μg PCP auch noch andere Inhaltsstoffe im mg -Bereich extrahiert.

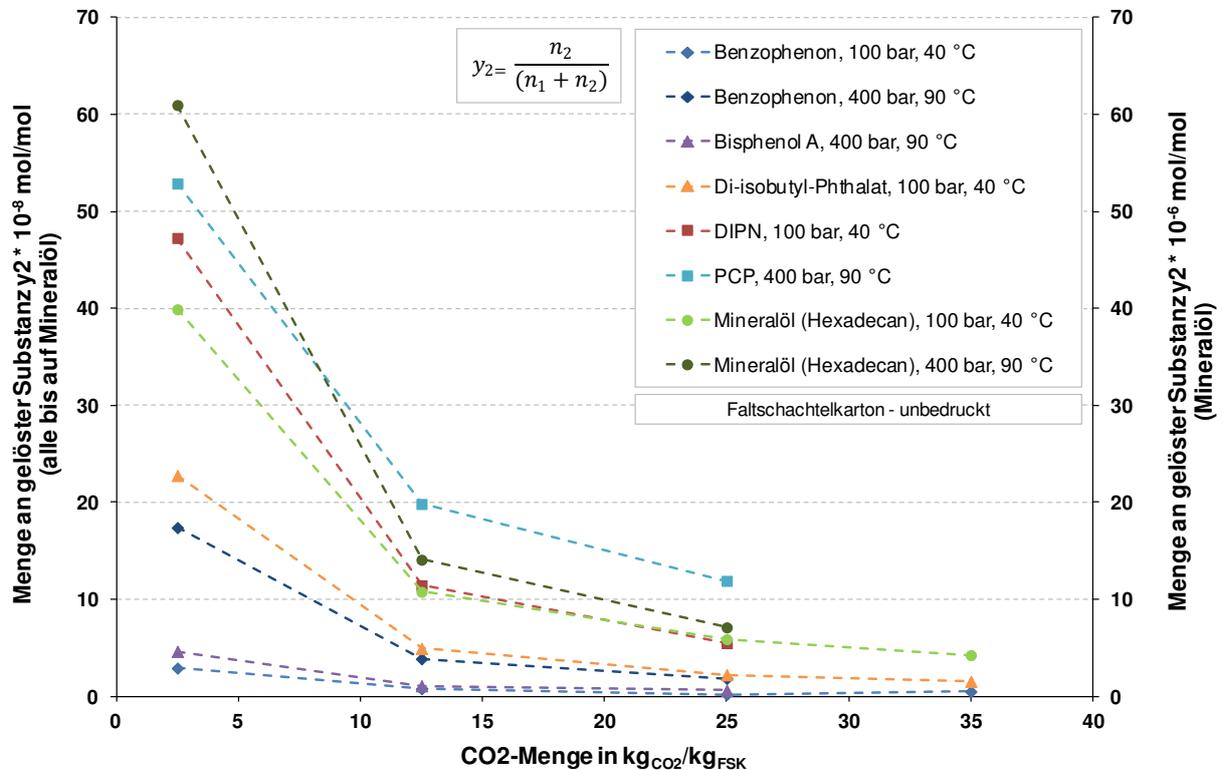


Abbildung 40: Menge gelöster Substanzen von verschiedenen Inhaltsstoffen aus Faltschachtelkarton

In **Abbildung 40** ist die Menge gelöster Substanzen verschiedener kritischer Inhaltsstoffe bei unterschiedlichen Extraktionseinstellungen unter Variation der CO₂-Menge dargestellt. Es ist zunächst deutlich zu sehen, dass die gelösten Mineralöle, welche auf der Sekundärachse in 10^{-6} mol/mol aufgetragen sind, um mindestens zwei Zehnerpotenzen höher liegen als die anderen gelösten Inhaltsstoffe, die auf der Primärachse in 10^{-8} mol/mol aufgetragen ist. Das gelöste DIPN aus Faltschachtelkarton ist schon bei einer Extraktion mit 100 bar und 40 °C auf fast gleichem Niveau wie die das PCP bei hohen Extraktionsbedingungen von 400 bar und 90 °C. Bei Betrachtung von Benzophenon wird deutlich, dass die Löslichkeit bei hohem Druck und hoher Temperatur verbessert wird, da sie im Vergleich zu den moderateren Einstellungen um fast eine Zehnerpotenz höher liegt.

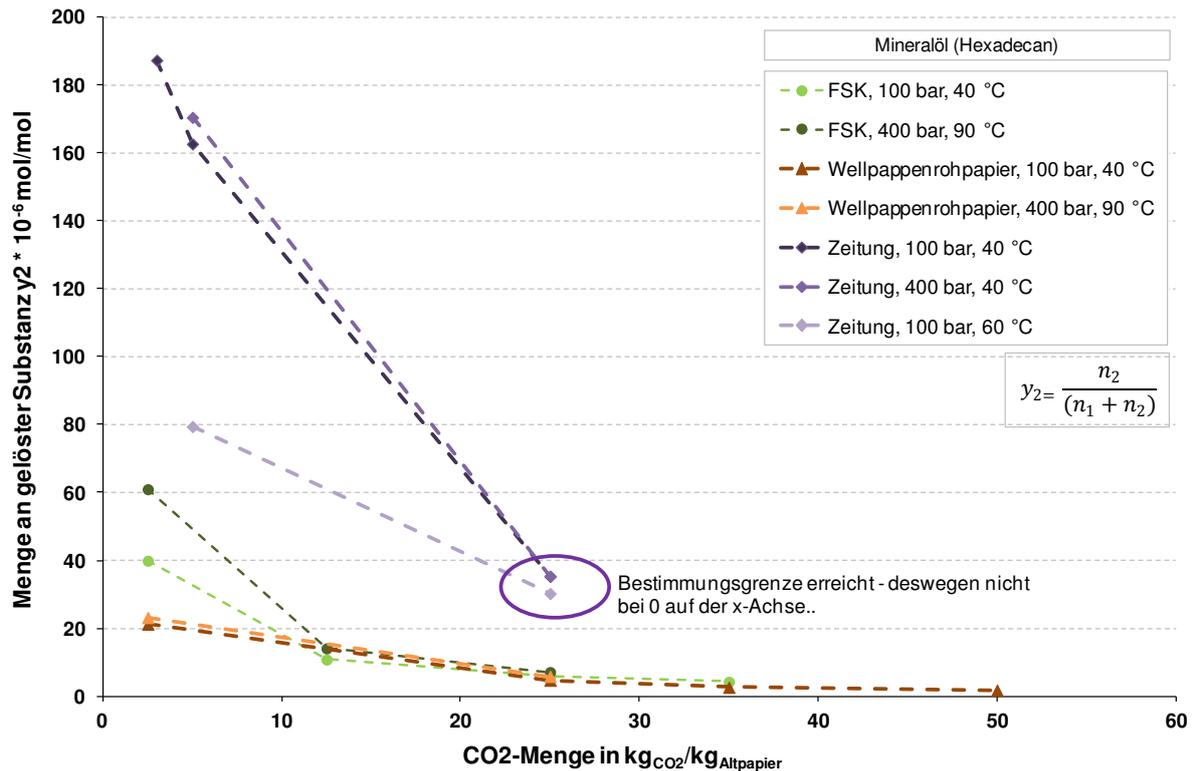


Abbildung 41: Menge gelöster Substanzen von Mineralölen aus verschiedenen Papier- und Kartonprodukten (berechnet über Molmasse von Hexadecan)

Die in **Abbildung 41** dargestellte Menge gelöster Mineralöle aus verschiedenen Papier- und Kartonprodukten bei unterschiedlichen Extraktionsbedingungen zeigt deutlich, dass die Löslichkeit bei der Extraktion von Zeitungen am höchsten ist. Dort hat der Druck bei einer Temperatur von 40 °C keinen signifikanten Einfluss. Es ist jedoch zu sehen, dass bei konstantem Druck von 100 bar die Löslichkeit bei Erhöhung der Temperatur drastisch fällt. Dies ist durch die Dichte des scCO₂ begründet, die besonders bei niedrigen Extraktionsdrücken mit steigender Temperatur enorm sinkt und somit die Löslichkeitseigenschaften des scCO₂ verringert. Dass die Löslichkeit der Mineralölverbindungen aus Zeitungen höher ist als bei der Extraktion von Faltschachtelkarton oder Wellpappenrohpaper ist zum einen durch den höheren Ausgangs-Mineralölgehalt in der Zeitung (ca. 4.500 mg/kg_{Zeitung}) im Vergleich zu ca. 500 mg/kg_{WePaRoPa} ca. 1.000 mg/kg_{FSK} in den anderen Altpapieren zurückzuführen. Des Weiteren sind wahrscheinlich durch das direkte aufdrucken der Offset-Coldset-Druckfarben auf Zeitungen die Mineralöle leichter durch das CO₂ erreichbar und lassen sich somit leichter vom Faserstoff lösen. Bei den unbedruckten Faltschachtelkarton und Wellpappenrohpaper resultieren die Mineralöle dagegen ausschließlich aus dem eingesetzten Altpapier, welches mindestens einen Recyclingzyklus durchlaufen hat, wodurch die Mineralöle anders im Faserstoff gebunden und damit schlechter entfernbar sind.

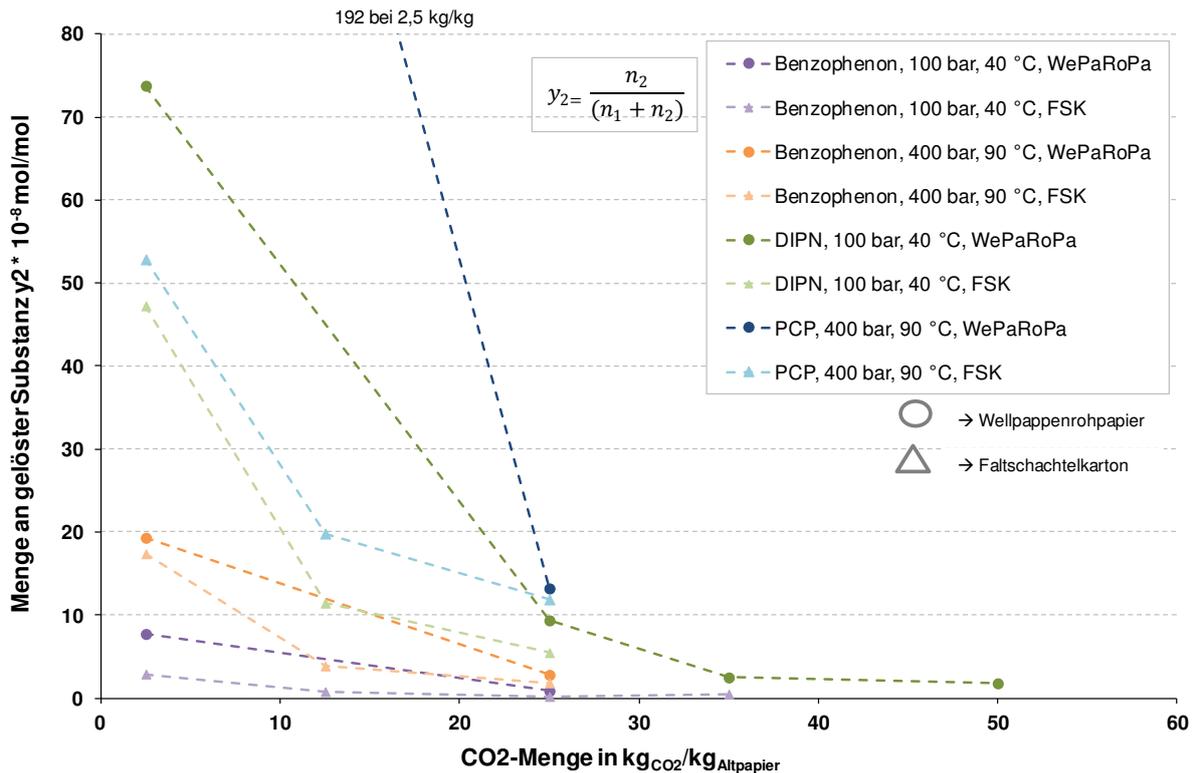


Abbildung 42: Gelöste Menge von Benzophenon, DIPN und PCP aus Wellpappenrohropapier und Faltschachtelkarton

In **Abbildung 42** ist die Menge weiterer gelöster kritischer Inhaltstoffe aus Wellpappenrohropapier und Faltschachtelkarton dargestellt. Es ist zu erkennen, dass insgesamt die Löslichkeit der Inhaltsstoffe aus Wellpappenrohropapier höher ist als aus Faltschachtelkarton. Bei der Extraktion von Benzophenon ist der Unterschied geringer und die gelöste Menge liegt bei den verschiedenen Altpapierarten auf gleichem Niveau. Anders ist dies bei DIPN und PCP, wo deutlich zu erkennen ist, dass die Menge gelöster Substanzen aus Wellpappenrohropapier signifikant höher ist. Insgesamt sind die Referenzgehalte der kritischen Inhaltsstoffe im Wellpappenrohropapier aber auch höher als im Faltschachtelkarton, was vor allem beim DIPN und PCP zu verzeichnen ist.

Die Menge dieser gelösten Substanzen aus Zeitungen ist in **Abbildung 42** nicht dargestellt, da die Gehalte in der Referenzprobe entweder unter oder zu nah an der Bestimmungsgrenze lagen. Lediglich von PCP und PAK konnte ein signifikanter Gehalt gemessen werden. Die Menge des gelösten Phenanthren, als Vertreter der PAK, liegt bei Variation von Druck (100 – 400 bar) und Temperatur (40 – 60 °C) beim Einsatz von 5 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} zwischen 1,1 - 1,5*10⁻⁸ und beim Einsatz von 25 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} bei 2,9 - 3,3*10⁻⁹.

Unter der Annahme, dass die unter praxisrelevanten Bedingungen ermittelte Löslichkeit von Phenanthren (Molmasse = 178,2 g/mol) über die gesamte Extraktionszeit auf vergleichbarem Niveau liegt wie in den ersten 5 kg_{CO2}, könnte die nötige CO₂-Menge (m_1) zur Extraktion von diesem Inhaltsstoff bei dem gegebenen Referenzgehalt von 331 µg/kg berechnet werden. Je nach

Extraktionsbedingungen (Druck und Temperatur) würde sich, wie in **Tabelle 13** ersichtlich, ein Einsatz von 5 – 7 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} zur vollständigen Entfrachtung des Phenanthrens bis zur Bestimmungsgrenze ergeben.

Tabelle 13: Theoretisch berechnete CO2-Menge zur Extraktion von Phenanthren aus Zeitungen bei zuvor bestimmter Löslichkeit (Annahme: Lineare Löslichkeit)

	Löslichkeit y_2	n_2 in mol	n_1 in mol	m_1 in kg/kg
CO2 Menge max	$1,1 \cdot 10^{-8}$	1,74494E-06	159	7
CO2 Menge min	$1,5 \cdot 10^{-8}$	1,74494E-06	116	5

Dieser Ansatz lässt sich jedoch nicht auf die Extraktion in diesem Projekt übertragen, da er darauf beruht, dass die gesamte Extraktion in dem Maße wie in den ersten 5 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} stattfindet. Da bekannt ist, dass die Extraktion auf Grund der Kinetik dem Extraktionsverlauf von Naturstoffen folgt (Abbildung 6), muss ein anderer Ansatz gefunden werden.

In der Literatur sind einige Modelle zur Extraktion von verschiedenen Stoffen aus Naturstoffen zu finden. Da die Extraktion, wie schon erläutert, aus einer Auswaschphase gefolgt von einer Diffusionsphase besteht, müssen für diese Bereiche theoretisch unterschiedliche Stoffaustauschkonstanten betrachtet werden. Des Weiteren muss das Modell eigentlich die benötigte CO2-Menge, die Abhängigkeit von der Extraktionszeit, die Partikelgröße sowie die Schütthöhe und den Konzentrationsgradienten ausreichend genau beschreiben. Da der mathematische Aufwand zur Berechnung dieser Einflüsse jedoch enorm hoch ist, werden vereinfachende Annahmen für die Modelle getroffen.

Die Modelle zur Beschreibung der Extraktionskurve von Stoffen aus einer festen Matrix lassen sich in vier Hauptgruppen einteilen. Neben empirischen Modellen können die sogenannten shrinking core Modelle sowie Modelle basierend auf differentiellen Massenbilanzintegration und Wärmetransportanalogie klassifiziert werden [99]. Basierend auf der differentiellen Integration der Massenbilanz können beispielsweise das logistic model (LM), welches von Martínez et al. [100] beschrieben wird und das Desorptionsmodell (DSM) von Tan and Liou [101] genutzt werden. Das single plate model (SSP), welches von Gaspar et.al [102] präsentiert wird und das Diffusionsmodell von Reverchon [103] basieren auf der Wärmetransportanalogie.

Das Desorptionsmodell [101] ist durch die Desorptionskonstante k_d beschrieben und basiert auf dem Grenzflächenmassentransport als ein Kinetikmodell erster Ordnung. Bestimmt wird das Modell durch die folgenden Gleichungen (Nomenklatur s. **Tabelle 14**):

$$m_{ext}(h = H, t) = \frac{A}{k_d} [1 - \exp(k_d * B)] * [\exp(-k_d * t) - 1]$$

$$A = Q_{CO_2} * \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} * x_0 * \frac{\rho_s}{\rho}$$

$$B = \frac{\epsilon * H * S * \rho}{Q_{CO_2}}$$

Als Beispiel wurde die Extraktion von Mineralölbestandteilen aus Faltschachtelkarton durch das DSM im Folgenden abgebildet. Bei einem Druck von 100 bar und 40 °C sind die bei der Extraktion beeinflussbaren Parameter Zeit und Strömungsgeschwindigkeit des CO₂. Die Dichte des CO₂ wird durch den eingestellten Druck und die Temperatur berechnet, die Höhe und Querschnittsfläche des Papierkerns ist durch den Extraktor vorgegeben, der als voll bepackt angenommen wird. Die Porosität wird durch die folgende Formel berechnet:

$$\epsilon = \frac{V - \frac{m}{\rho_{Faser}}}{V}$$

Dabei ist das Volumen V mit 0,5 Liter durch den Extraktor vorgegeben. Die eingesetzte Masse m lag bei dem Versuch bei 0,2 kg_{otro} und für die Dichte der Faser wird der Wert von $\rho_{Faser} = 1,5 \text{ kg/m}^3$ angenommen, der für Cellulosefasern gültig ist. Die Ausgangskonzentration x_0 ist durch den Referenzgehalt des Inhaltsstoffs im Faltschachtelkarton analytisch bestimmt worden. Zur Berechnung der Dichte des Papierkerns wird die eingesetzte Altpapiermenge auf das Extraktortvolumen bezogen.

Damit ergeben sich die folgenden Werte, durch deren Einsetzung in die oben genannte Gleichung die Desorptionskonstante k_d für die Extraktion bei 100 bar/40 °C und 400 bar/90 °C bestimmt werden kann.

Tabelle 14: Eingesetzte Parameter und Desorptionskonstante zur Lösung des DSM-Modells bei 100 bar und 40 °C aus Faltschachtelkarton

FSK, 100 bar, 40 °C		
Desorptionskonstante, dimensionslos	k_d	0,102
Zeit in min	t	0-147
Strömungsgeschwindigkeit CO ₂ in g/min	Q_{CO_2}	~ 47
Porosität Papierkern, dimensionslos	ϵ	0,734
Konzentration in Referenz in mg/kg	x_0	985
Dichte Papierkern in kg/m ³	ρ_s	400
Dichte scCO ₂ in kg/m ³	ρ	628,7
Höhe Papierkern in m	H	0,255
Querschnittsfläche in m ²	S	0,002

Wie in **Abbildung 43** gezeigt, spiegelt das Modell die eigentliche Extraktion über die Zeit nicht ausreichend genau wider. Besonders im Bereich zwischen Auswaschphase und Diffusionsphase werden durch das Modell zu hohe Werte angegeben.

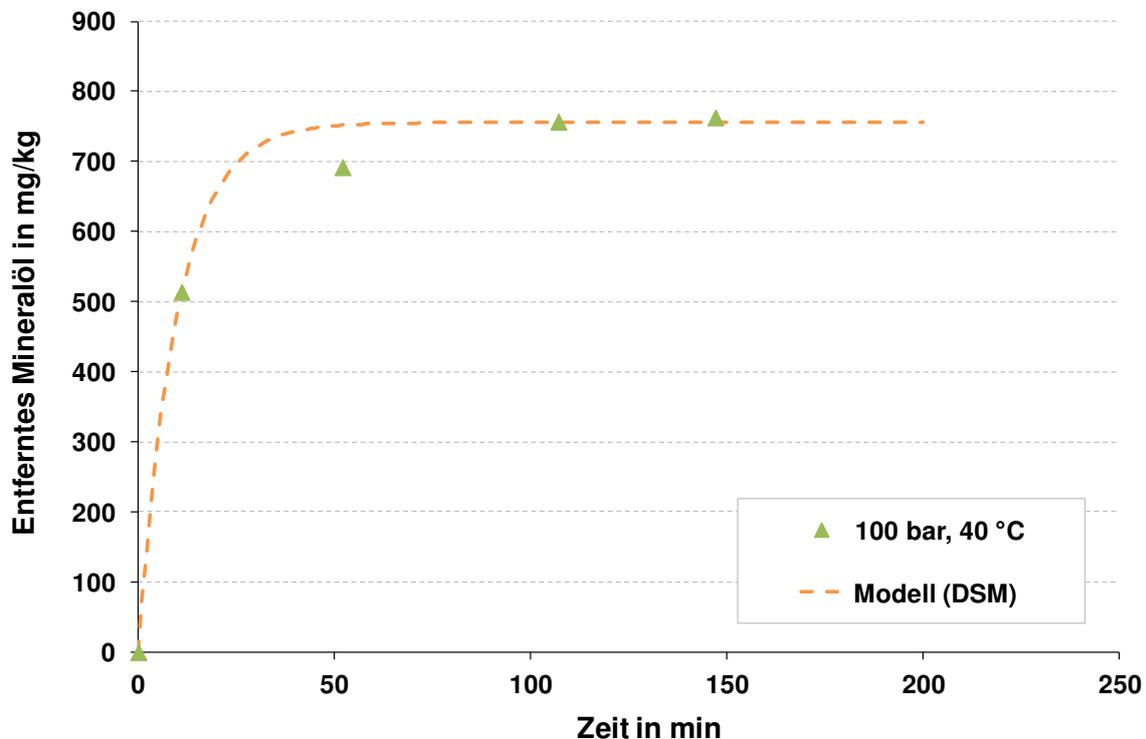


Abbildung 43: Vergleich des DSM-Modells mit Ist-Werten zur Entfrachtung von Mineralölverbindungen (C10 - C25) aus Faltschachtelkarton

Werden für die Modellierung der Extraktion drei Konstanten eingesetzt, so lässt sich die Extraktionskurve durch die folgende Gleichung beschreiben, wobei hier u. a. die Extraktorgeometrie und Porosität des Faserstoffs nicht betrachtet werden.

$$f(x) = A - B \cdot \text{EXP}(-C \cdot x)$$

Die anzupassenden Werte A, B und C können mit dem Microsoft Excelprogramm "Solver" gelöst werden. Dabei beschreibt der Wert A die maximal entfrachtete prozentuale Menge des Inhaltsstoffs bei der Extraktion.

Tabelle 15: Konstanten zur Modellierung der Mineralölentfrachtung (C10 - C25)

		A in %	B in %	C in kg _{FS} /kg _{CO2}
Faltschachtelkarton	100 bar/40 °C	78	35	0,12
	400 bar/90 °C	93	26	0,28
Zeitung	100 bar/40 °C	99,7	66	0,45
Wellpappenrohpapier	100 bar/40 °C	77	73	0,41

In **Tabelle 15** sind die Konstanten A, B und C für verschiedene Extraktionseinstellungen zur Entfrachtung von Mineralölen aus verschiedenen

Papier- und Kartonprodukten dargestellt. **Abbildung 44** zeigt neben den gemessenen Werten das Modell unter Berücksichtigung der Konstanten A, B und C, mit denen der Extraktionsvorgang im Labormaßstab abbildbar ist.

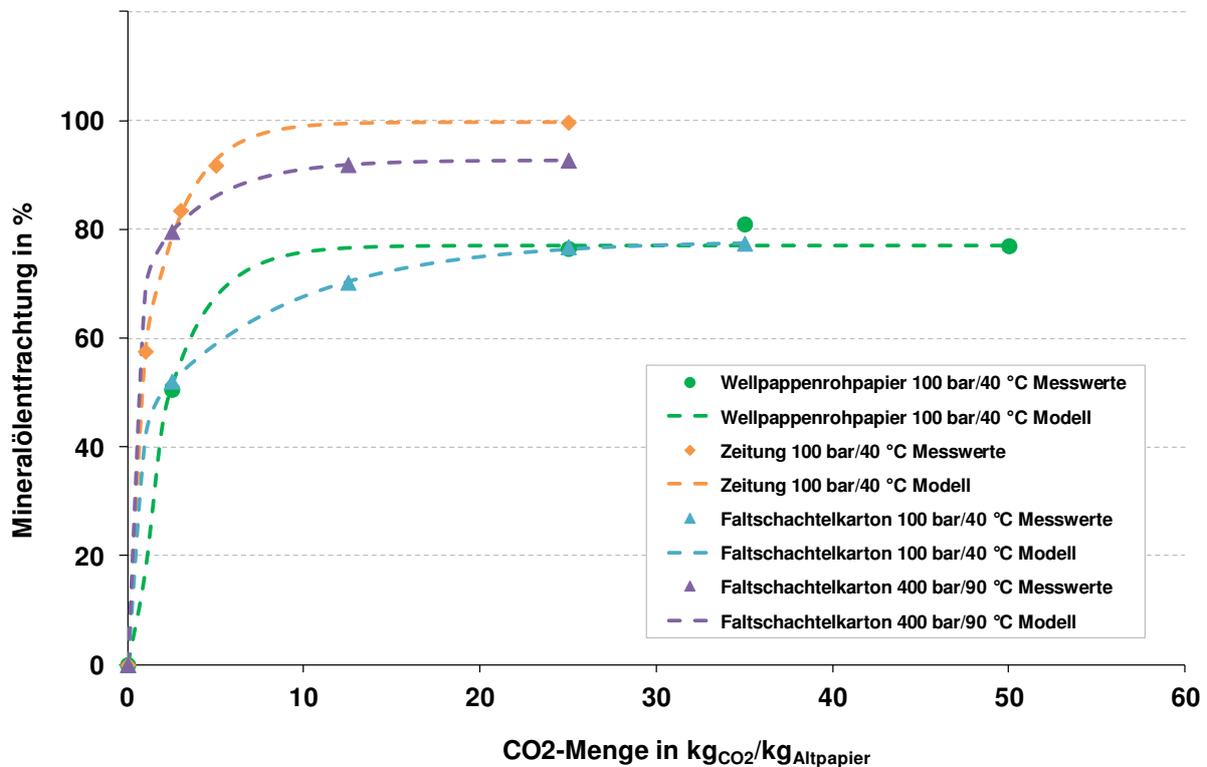


Abbildung 44: Vergleich des Modells mit Ist-Werten zur Entfrachtung von Mineralölen (C10 - C25) aus verschiedenen Papier- und Kartonprodukten

Wie in Abbildung 44 zu erkennen, lassen sich die Messwerte durch eine e-Funktion gut wiedergeben, jedoch müssen für jeden Inhaltsstoff und jedes extrahierte Produkt die Konstanten A, B und C individuell ermittelt werden.

Auch wenn die Kurven für FSK und Wellpappenrohpapier bei 100 bar und 40 °C auf Grund ihrer Steigungen beim Einsatz der ersten 20 kg_{CO2}/kg_{Altpapier} zunächst unterschiedlich erscheinen, ist deutlich zu erkennen, dass bei gleichem CO₂-Einsatz auch die prozentuale Mineralölentfrachtung aus diesen beiden Produkten den gleichen Wert erreicht. Durch Erhöhung der Extraktionsbedingungen wird die Mineralölentfrachtung aus dem Faltschachtelkarton verbessert, jedoch werden sie nicht zu 100 % entfernt. Dies wird bei Zeitungen schon bei relativ moderaten Extraktionsbedingungen von 100 bar und 40 °C erreicht. An dieser Stelle soll zur Begründung auf Kapitel 4.1.2 „Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier mit scCO₂“ verwiesen werden.

Eine weiterführende Modellierung war in dem Projekt nicht vorgesehen, sollte aber in zukünftigen Arbeiten erfolgen. Dabei sollte neben dem DMS Modell vor allem ein Modell, welches auf der Wärmetransportanalogie beruht, betrachtet werden. Dabei sollte u. a. die Extraktionseffizienz in Abhängigkeit der Dichte und Porosität der extrahierten Faserstoffe durch weiterführende Versuche untersucht werden.

4.1.4 Einfluss Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften

Ein weiteres Ziel des Projektes war die Untersuchung des Einflusses der Extraktion ausgewählter Papier- und Kartonprodukte auf papiertechnologische Eigenschaften sowie deren Einfluss auf die Flotationsfähigkeit von Druckfarbenpartikel und der Bleichbarkeit des behandelten Faserstoffs.

Laut Antrag sollten die Papier- und Kartonprodukte mit den Extraktionsbedingungen extrahiert werden, die für die Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen optimal sind. Da jedoch je nach Inhaltsstoff die optimalen Extraktionsbedingungen variieren, wurden zur Bearbeitung der Fragestellung von möglichen Synergieeffekten die Extraktionen bei 40 °C/90 °C und 100 bar sowie 40 °C/90 °C und 400 bar unter Variation der eingesetzten CO₂-Menge untersucht.

Einfluss der Extraktion auf Suspensions- und Fasereigenschaften

Wie in **Tabelle 16** am Beispiel für Faltschachtelkarton bei verschiedenen Extraktionsbedingungen zu sehen, wird durch die Extraktion keine Asche aus den Papier- und Kartonprodukten ausgetragen. Des Weiteren hat die Extraktion keinen Einfluss auf die Faserlängen und die Faserfibrillierung. Durch die Druck- und Temperaturbehandlung im Extraktor wird jedoch der Curl beeinflusst. Dieser steigt bzw. fällt je nach Extraktionsbedingungen. Ein eindeutiger Trend ist dabei jedoch nicht zu erkennen.

Tabelle 16: Einfluss der Extraktion auf Asche und Fasereigenschaften von Faltschachtelkarton (FSK)

	Asche in %	Faserlänge Lc (l) in mm	Faserfibrilla- tion in %	Curl in %
Referenz	26,7	1,07	2,55	9,84
100 bar; 40 °C; 2,5 kg _{CO2} /kg _{FSK}	26,4	1,07	2,75	14,68
100 bar; 40 °C; 12,5 kg _{CO2} /kg _{FSK}	27,5	1,12	2,80	12,21
100 bar; 40 °C; 25 kg _{CO2} /kg _{FSK}	26,3	1,11	2,72	8,11
100 bar; 40 °C; 35 kg _{CO2} /kg _{FSK}	26,6	1,09	2,78	9,20
400 bar; 90 °C; 2,5 kg _{CO2} /kg _{FSK}	26,8	1,10	2,68	13,32
400 bar; 90 °C; 12,5 kg _{CO2} /kg _{FSK}	k. M.	1,09	2,76	13,32
400 bar; 90 °C; 25 kg _{CO2} /kg _{FSK}	26,6	1,15	2,64	7,86
100 bar; 90 °C; 25 kg _{CO2} /kg _{FSK}	26,4	1,08	2,89	9,12
400 bar; 40 °C; 25 kg _{CO2} /kg _{FSK}	26,7	1,09	2,79	9,14

Unabhängig von den Extraktionsbedingungen schwankt der Aschegehalt der extrahierten Zeitungen und Wellpappenrohapiere wie beim Faltschachtelkarton um maximal 1 %-Punkt im Vergleich zur Referenzprobe. Auch die Faserlänge wird durch die Extraktion bei diesen Produkten nur um maximal 0,06 mm und die Fibrillierung um maximal 1,2 %-Punkte verändert. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang in Tabelle E.1 – E.4 zu finden.

Am Beispiel für Faltschachtelkarton ist in **Abbildung 45** der Einfluss der Extraktion auf den Entwässerungswiderstand (SR-Wert) und das Wasserrückhaltevermögen (WRV) dargestellt.

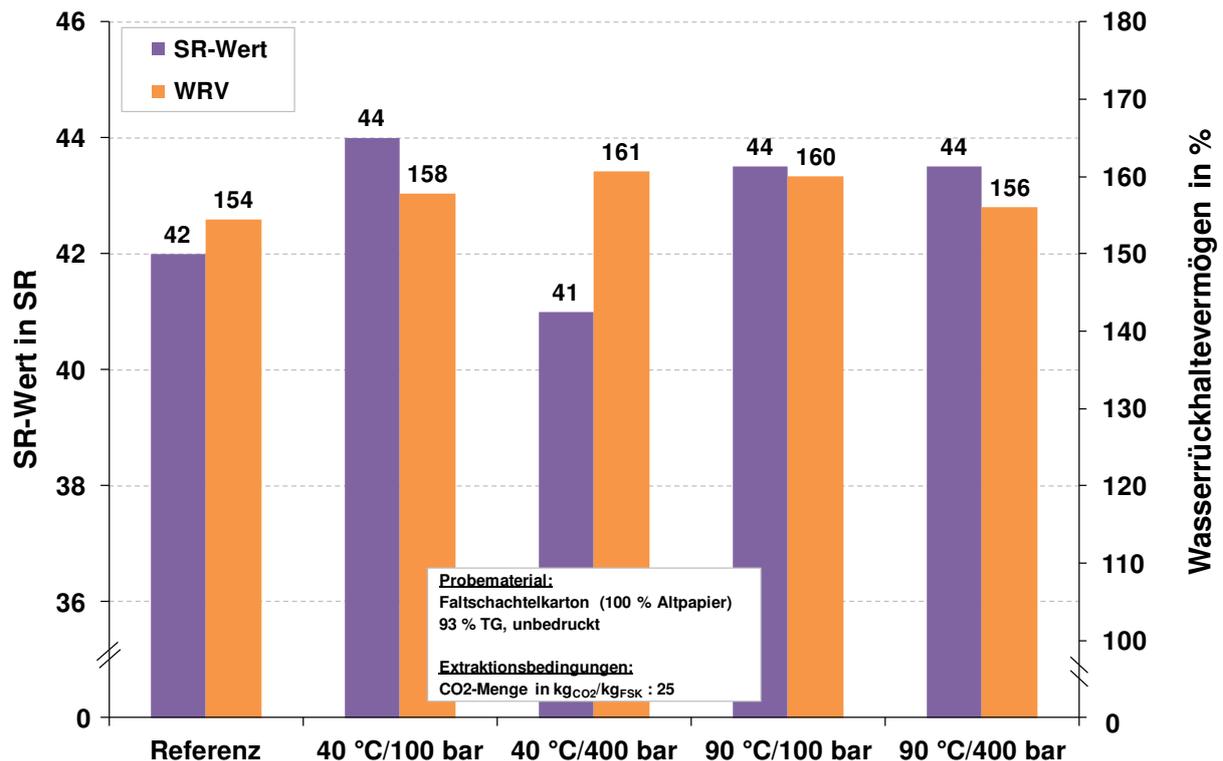


Abbildung 45: Einfluss der Extraktion auf SR-Wert und Wasserrückhaltevermögen von Faltschachtelkarton beim Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{FSK}

Wie schon bei den Fasereigenschaften wird deutlich, dass durch die Extraktion die Suspensionseigenschaften im Vergleich zur Referenz nicht signifikant beeinflusst werden. Der Entwässerungswiderstand sowie das Wasserrückhaltevermögen des FSK liegen, unabhängig von den Extraktionseinstellungen, nach der Extraktion auf dem Niveau des unbehandelten Faltschachtelkartons. Auch beim Wellpappenrohpapier und den untersuchten Zeitungen ist beim Wasserrückhaltevermögen kein signifikanter Einfluss der Extraktion zu erkennen (Messwerte in Tabelle E.1 – E.4 im Anhang).

Zur Bewertung des Einflusses der Extraktion auf die Qualitätsparameter Schmutzpunkte und Makrostickygehalt in der Faserstoffsuspension, werden im Folgenden die Ergebnisse bei verschiedenen Extraktionsstufen vorgestellt.

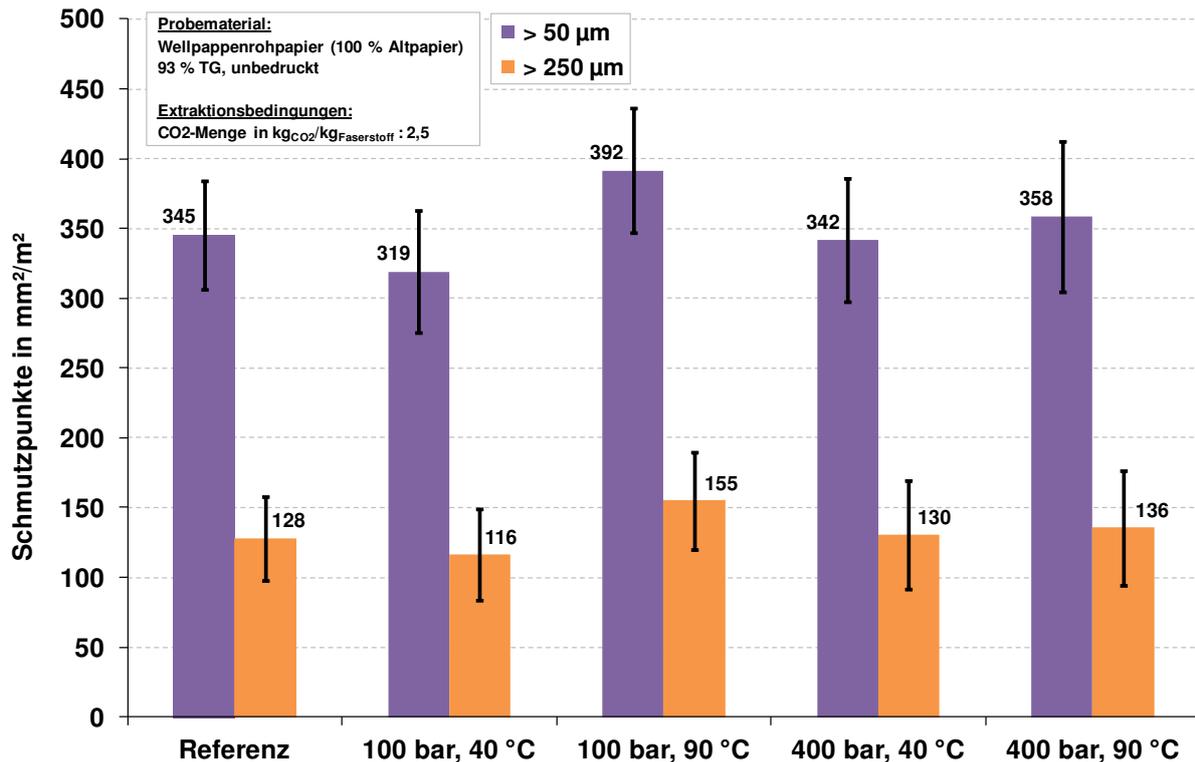


Abbildung 46: Einfluss der Extraktion ($2,5 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Faserstoff}}$) auf Schmutzpunktfäche

Wie in **Abbildung 46** dargestellt, hat die Extraktion keinen signifikanten Einfluss auf die Schmutzpunktfäche von Wellpappenrohpaper. Die Fläche der Schmutzpunkte über $50 \mu\text{m}$ sowie über $250 \mu\text{m}$ liegt unabhängig von Druck und Temperatur bei allen Extraktionen im Schwankungsbereich der Standardabweichung der Referenzprobe. Auch bei den extrahierten Zeitungen ist dies zu erkennen, wobei die Schwankungen insgesamt auf einem höheren Niveau liegen. Die Daten sind in Tabelle E.1 im Anhang aufgelistet.

Zur Bewertung des Einflusses der Extraktion auf den Makrostickygehalt wurden Etiketten auf PSA-Basis (wasserbasierte Acrylatkleber) entsprechend der INGEDE Methode 4 [104] auf holzfreies Kopierpapier geklebt und diese anschließend in geschredderter Form bei verschiedenen Parametereinstellungen extrahiert. Eine Referenz sowie die extrahierten Proben wurden unter Zugabe von 70 °C destilliertem Wasser bei einer Stoffdichte von 15% für 20 min im Pulper zerfasert. Im Anschluss wurde mittels des DOMAS-Systems eine Vierfachbestimmung zur Messung des Makrostickygehalts durchgeführt, für die zuvor jeweils $5 \text{ g}_{\text{otro}}$ des Faserstoffs sortiert wurden.

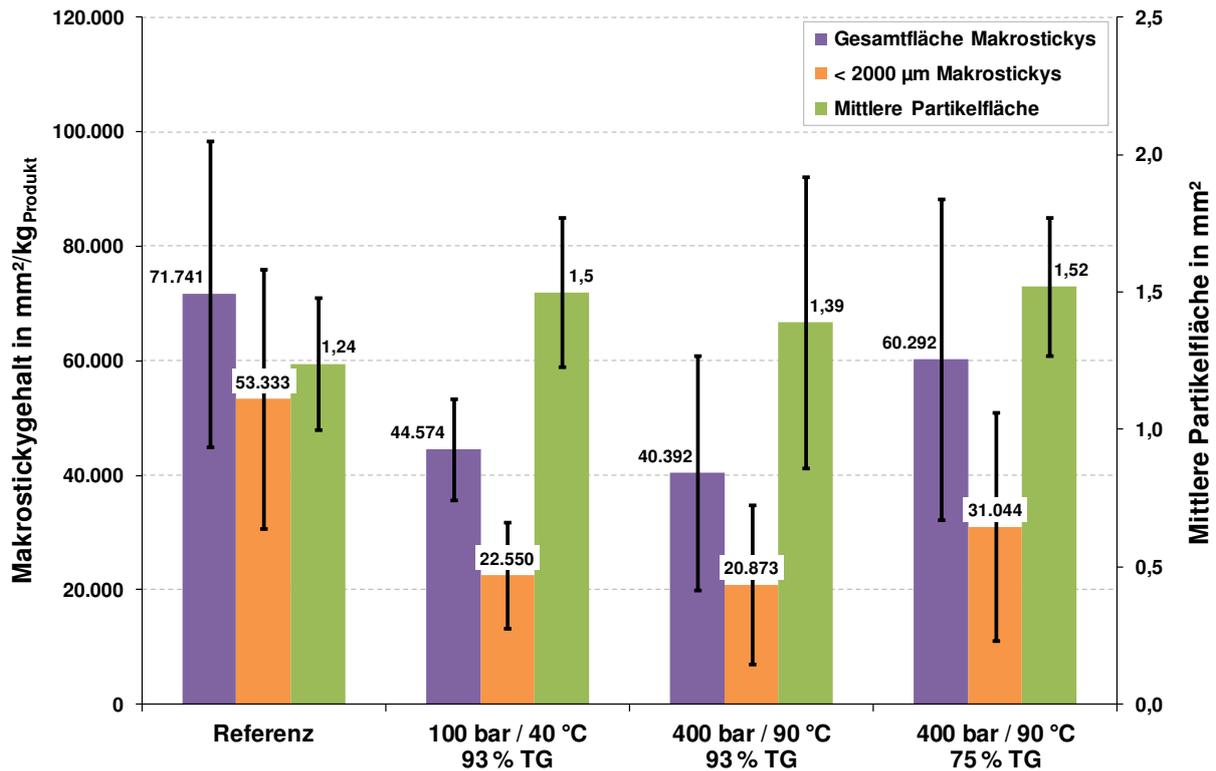


Abbildung 47: Einfluss der Extraktion auf den Makrostickygehalt

In **Abbildung 47** sind der gesamte Makrostickygehalt, der Makrostickygehalt unter 2.000 µm äquivalenten Kreisdurchmesser sowie die mittlere Partikelfläche der Referenz- und der extrahierten Proben dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der ausgewerteten Laborblätter einer Probe. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Extraktion eine Reduzierung des Makrostickygehalts erfolgt. Bei der Extraktion der trockenen Proben (93 % Trockengehalt) wird durch die Extraktion der Gesamtmakrostickygehalt um ca. 40 % gesenkt, der Makrostickygehalt unter 2.000 µm um ca. 60 %. Durch eine Erhöhung des Ausgangsfeuchtegehalts werden die Makrostickys zwar reduziert, aber auf einem geringeren Niveau als bei der Extraktion der trockenen Probe (93 % TG) bei gleichen Extraktionsbedingungen. Bei Betrachtung der mittleren Partikelfläche ist zu erkennen, dass diese durch die Extraktionen im Vergleich zur Referenzprobe leicht ansteigt. Dies spiegelt auch den visuellen Eindruck der getesteten Laborblätter wider, bei denen eine Agglomeration der Makrostickys zu erkennen ist (**Abbildung 48**). Die vier dargestellten Laborblätter stammen aus den Mehrfachbestimmungen der Makrostickymessungen der Referenzprobe sowie der jeweiligen Extraktionsstufen. Insgesamt ist dort bei der Referenzprobe zu erkennen, dass die Makrostickys vielzählig und homogen über die Blätter verteilt sind. Bei den Laborblättern der mit 400 bar und 90 °C extrahierten Probe (93 % TG) ist dagegen zu sehen, dass beispielsweise bei dem Blatt unten links weniger, aber dafür größere Makrostickys vorzufinden sind. Da durch verschiedene Eintragsquellen Makrostickys in den Papierherstellungsprozess eingetragen werden, müssen sie im Stoffaufbereitungsprozess aussortiert werden. Dies ist bei größeren Makrostickys durch Sortieraggregate möglich, jedoch können kleinere Makrostickys unter

2.000 μm äquivalentem Kreisdurchmesser nicht so gut abgetrennt werden und können sich somit an Maschinenelementen ablagern und den Produktionsprozess stören. Demnach ist die Reduzierung der Makrostickys unter 2.000 μm als sehr positiv für den Papierherstellungsprozess zu bewerten, da eine stabilere Produktion gewährleistet werden könnte.

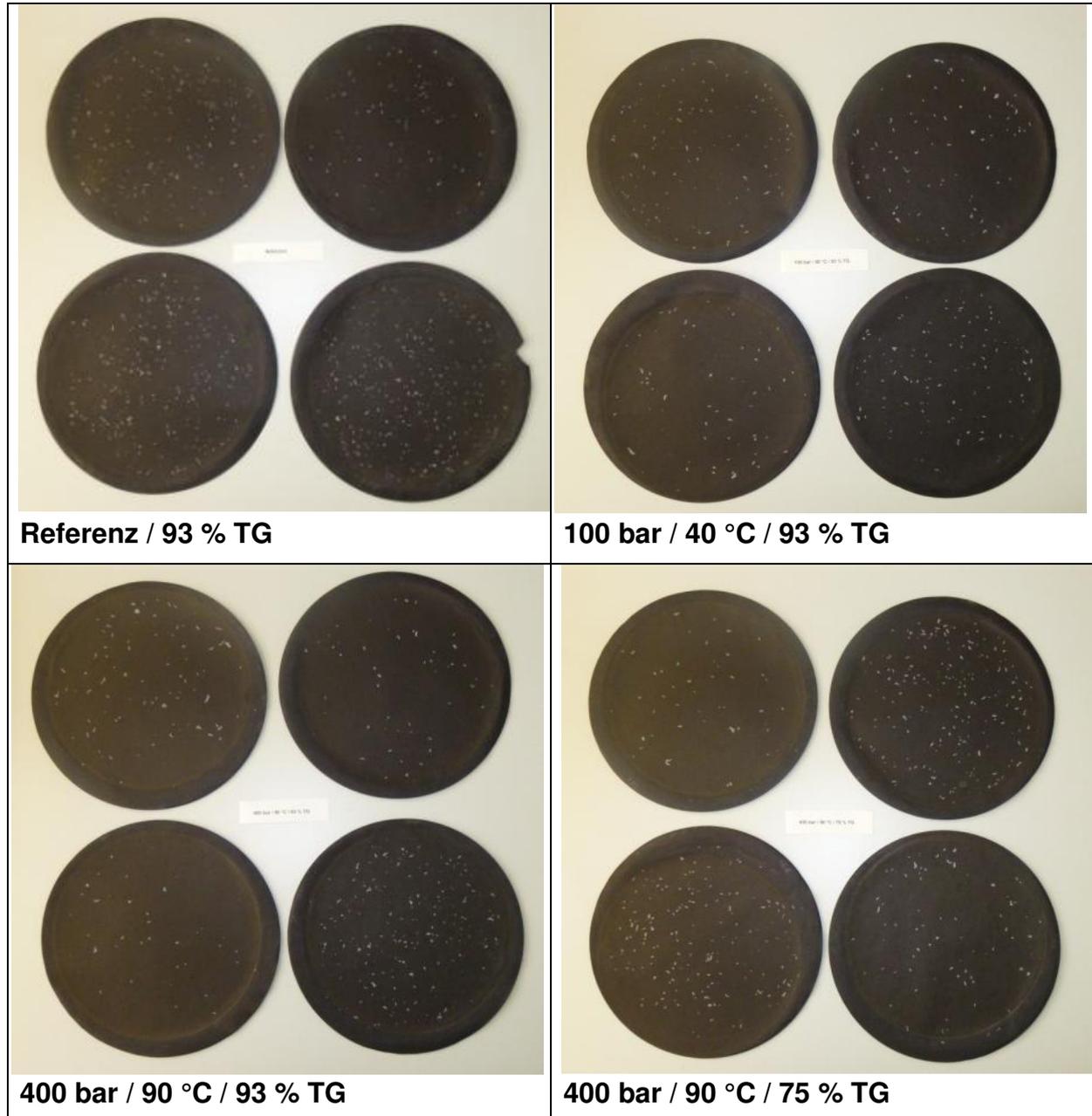


Abbildung 48: Laborblätter mit Makrostickys nach verschiedenen Extraktionsstufen

Einfluss der Extraktion auf Festigkeiten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Extraktion auf die dynamische und statische Festigkeitsentwicklung betrachtet. Dabei werden zum einen die Weiterreißarbeit untersucht, sowie der Tensile-Index und den Biege widerstand.

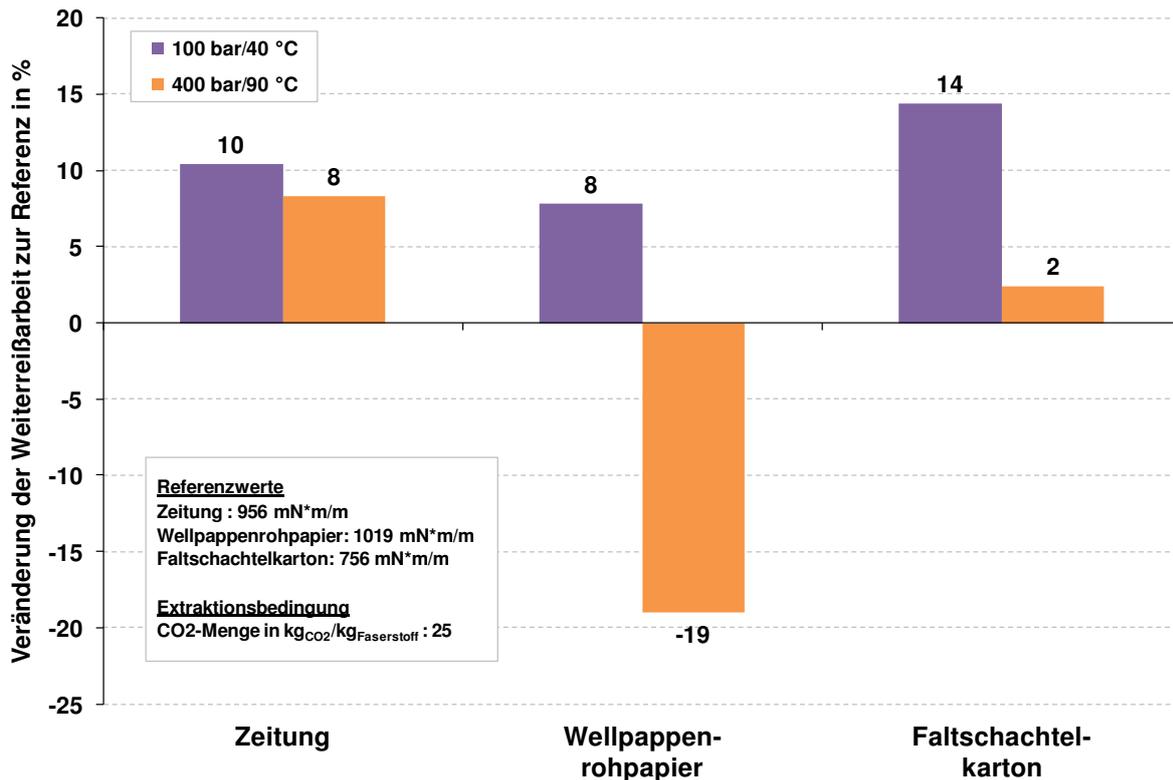


Abbildung 49: Einfluss der Extraktion auf die Weiterreißarbeit (Brecht-Imset) beim Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{AP}

Wie in **Abbildung 49** zu erkennen, hat die Extraktion beim Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{AP} insgesamt einen positiven Einfluss auf die Weiterreißarbeit. Lediglich beim Wellpappenroh-papier wurde die Weiterreißarbeit bei der Extraktion mit 400 bar und 90 °C negativ beeinflusst. Bei der Extraktion mit weniger Druck (100 bar) und einer geringeren Temperatur (40 °C) ist die Festigkeitssteigerung aller Altpapierprodukte auf höherem Niveau als bei den Extraktionen mit 400 bar und 90 °C. Bei einer ausführlicheren Untersuchung des Einflusses der Extraktion auf die Weiterreißarbeit von Faltschachtelkarton mit unterschiedlichen CO₂-Mengen (2,5 – 35 kg_{CO₂}/kg_{FSK}), wurde ermittelt, dass unabhängig von den Extraktionsbedingungen (100 bar/400 bar in Kombination mit 40 °C/90 °C) die Weiterreißarbeit um 2,4 – 14,4 % steigt. Die Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle E.5 dargestellt.

Bei der Auswertung des Einflusses der Extraktion auf den Tensile-Index kann kein eindeutiger Trend beobachtet werden. Im Folgenden wird zur Veranschaulichung die Entwicklung des Tensile-Index bei der Extraktion von Zeitungen (**Abbildung 50**) und Faltschachtelkarton (**Abbildung 51**) bei verschiedenen Druck- und Temperatureinstellungen in Abhängigkeit der eingesetzten CO₂-Menge näher betrachtet.

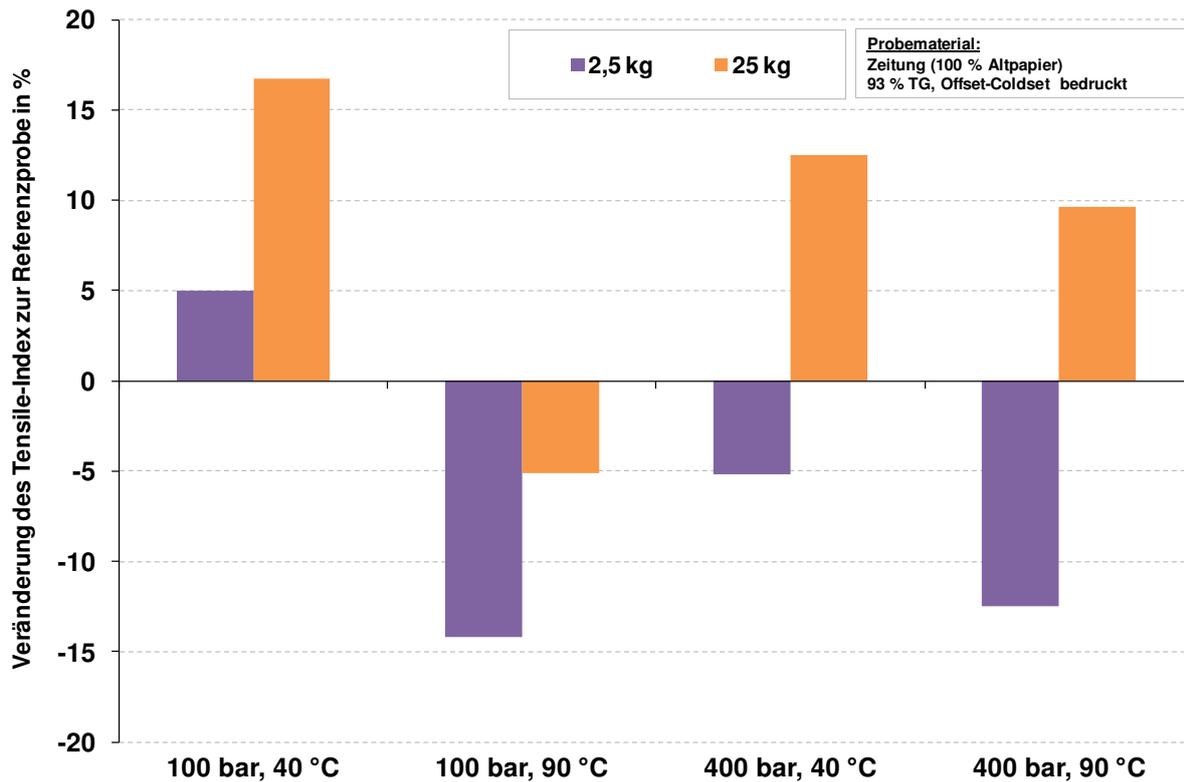


Abbildung 50: Einfluss der Extraktion auf den Tensile-Index von Zeitungen beim Einsatz von 2,5 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} und 25 kg_{CO2}/kg_{Zeitung}

Wie in Abbildung 50 zu erkennen, hat der geringe CO₂-Einsatz bei den Extraktionen mit 400 bar sowie bei 100 bar und 90 °C einen negativen Einfluss auf den Tensile-Index. Lediglich bei 100 bar und 40 °C ist ein Anstieg im Vergleich zur nicht extrahierten Probe ersichtlich. Auffällig ist, dass besonders durch die höheren Temperaturen der Tensile-Index reduziert wird. Bei Betrachtung der Absolut-Werte wird dieser bei der Verringerung um bis zu 15 % beim Einsatz von 2,5 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} um fast 5 Nm/g reduziert. Da für eine erfolgreiche Extraktion der kritischen Inhaltsstoffe meist mehr CO₂ eingesetzt werden muss (s. Kapitel 4.1.2), wurden diese Versuche nochmals mit 25 kg_{CO2}/kg_{Zeitung} durchgeführt. Auffällig ist, dass die Festigkeiten neben der Extraktion mit 100 bar und 40 °C auch bei den Extraktionen mit 400 bar signifikant steigen. Wie in Kapitel 4.1.2 (Tabelle 11) erwähnt, werden bei dieser Einstellung verschiedene Stoffe aus den Papier- und Kartonprodukten extrahiert, die anscheinend die Festigkeiten negativ beeinflussen. Lediglich bei der Extraktion mit 100 bar und 90 °C sinken die Festigkeiten. Bei diesen Extraktionseinstellungen wurden, wie in Tabelle 11 zu erkennen, mit Ausnahme des Wassers keine mit dem bloßen Auge erkennbaren Stoffe heraus extrahiert. Dies liegt an der geringen Dichte, die das CO₂ bei diesen Extraktionseinstellungen besitzt. Dass die Festigkeiten bei der Extraktion mit 400 bar und 90 °C leicht geringer sind, als die bei gleichem Druck und 40 °C, liegt möglicherweise an der Extraktionstemperatur. Durch diese können Effekte wie Verhornung auftreten, die sich negativ auf die Festigkeiten auswirken.

Wird dagegen die Entwicklung des Tensile-Index bei der Extraktion von Faltschachtelkarton betrachtet, ist keine Reduzierung des Tensile-Index beim Einsatz

von $2,5 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{FSK}}$ zu erkennen. Und auch bei den weiteren Extraktionseinstellungen steigt der Tensile-Index durch die Extraktion an. Lediglich beim Einsatz von $25 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{FSK}}$ wird der Tensile-Index bei der Extraktion mit 400 bar und 90°C um 2 Nm/g reduziert.

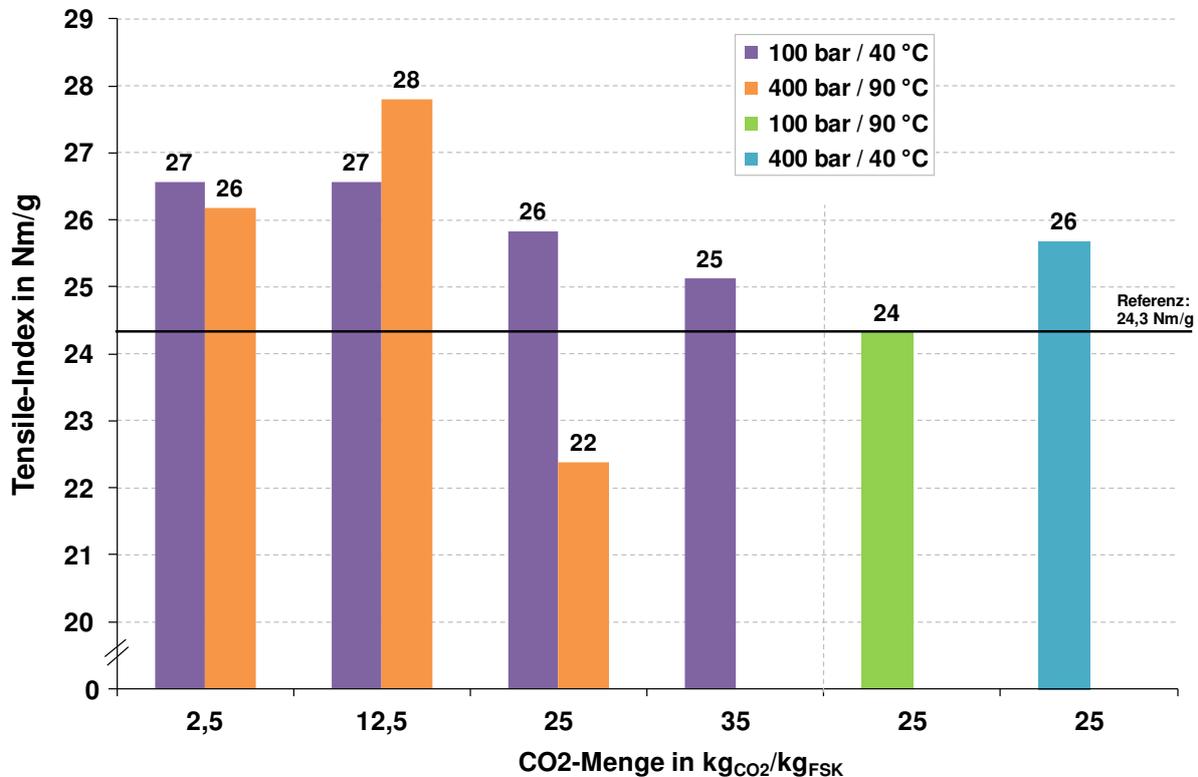


Abbildung 51: Einfluss der Extraktion auf Tensile-Index von Faltschachtelkarton beim Einsatz von $2,5 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{FSK}}$ und $25 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{FSK}}$

Bei Betrachtung des Biegegewiderstands wird kein Einfluss der Extraktion auf den Faserstoff ersichtlich. Bei den untersuchten Faltschachtelkarton-Proben wird der Biegegewiderstand unabhängig von den Extraktionsparametern um $\pm 1 \text{ mN}$ beeinflusst. Die Daten sind im Anhang in Tabelle E.5 zu finden.

Einfluss der Extraktion auf optische Eigenschaften

In **Tabelle 17** wird ein Überblick über die Änderung des Weißgrads in Bezug auf den Referenzweißgrad in %-Punkten dargestellt. Insgesamt ist kein signifikanter Einfluss auf die Weißgradentwicklung zu erkennen. Bei der Extraktion von Wellpappenroh-papier und Faltschachtelkarton (beide unbedruckt) liegt die maximale Weißgradveränderung unter 1 %-Punkt. Dahingegen werden durch die Extraktion von Zeitungen (bedruckt) die optischen Eigenschaften teilweise negativ beeinflusst. Bei den Extraktionen mit 100 bar wird der Weißgrad um bis zu 0,8 %-Punkte gesenkt. Werden die Zeitungen mit 400 bar extrahiert, so ist eine Reduzierung um bis zu 2,8 %-Punkte bei einem Einsatz von $2,5 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zeitung}}$ zu sehen. Werden $25 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zeitung}}$ für die Extraktion eingesetzt, so liegt die Reduzierung des Weißgrads bei den Extraktionen mit 400 bar bei 1 %-Punkt. Aus welchem Grund der Weißgrad bei steigendem CO₂-Einsatz bei 100 bar und 40°C weiter sinkt und bei den Versuchen mit 400 bar und 40°C wieder steigt, ist nicht abschließend geklärt.

Eine Zusammenfassung der Weißgrad- sowie der Farbortergebnisse aller dargestellten Produkte sind in den Tabellen E.1 – E.5 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 17: Veränderung des Weißgrads in %-Punkten (bezogen auf den Referenzwert) bei verschiedenen Extraktionseinstellungen

	kg _{CO2} /kg _{FS}	100 bar/40 °C	100 bar/90 °C	400 bar/40 °C	400 bar/90 °C
Zeitung	2,5	-0,35	-0,44	-2,79	-2,22
	25	-0,81	0,79	-0,90	-1,01
WePa-RoPa	25	0,34	-0,77	0,19	0,69
FSK	2,5	-0,30	k. M.	k. M.	-0,20
	25	-0,10	0,10	-0,10	0,10

Des Weiteren wurde der Einfluss der Extraktion auf die Deinkbarkeit nach der INGEDE Methode 11 beim Einsatz der PTS-Zelle untersucht. In **Abbildung 52** ist die durch die Flotation erreichte Veränderung der optischen Eigenschaften der Referenz sowie der extrahierten Stoffe von Zeitungen (100 bar/40 °C/25 kg_{CO2}/kg_{FS}) und Wellpappenrohpaper (400 bar/90 °C/25 kg_{CO2}/kg_{FS}) dargestellt.

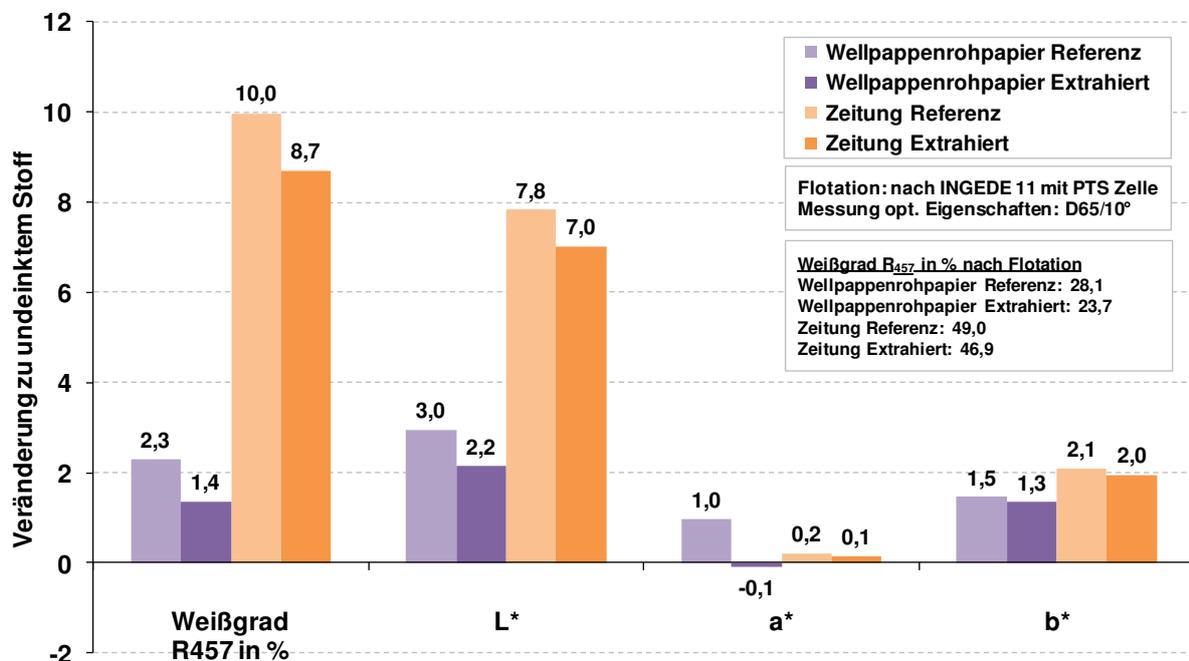


Abbildung 52: Einfluss der Extraktion auf die Flotation von Zeitungen und Wellpappenrohpaper

Wie aus der Abbildung 52 hervorgeht, hat die Extraktion einen Einfluss auf die Deinkbarkeit beider Faserstoffe. Die flotationsbedingte Weißgradsteigerung ist durch die Extraktion jeweils um ca. 1 %-Punkt geringer als bei der Flotation der

Referenzfaserstoffe. Insgesamt konnte der Weißgrad des Wellpappenroh-papiers durch die Flotation nur auf niedrigerem Niveau erhöht werden. Für diese Produktkategorien sind jedoch andere Eigenschaften, insbesondere die Festigkeiten, wichtiger. Der gleiche Trend wie beim Weißgrad ist bei der Helligkeit (L^*) zu erkennen, die durch die Extraktion auch ca. 1 Punkt weniger gesteigert werden kann wie bei den Referenzfaserstoffen. Eine deutliche Verschiebung des a^* -Wertes (rot – grün-Achse) ist bei dem Wellpappenroh-papier zu erkennen, bei dem der Farbort weiter ins grünliche verschoben wird. Durch die Extraktion wird der b^* -Wert (gelb – blau-Achse) nicht signifikant verändert. Durch die Flotation wird der berechnete ERIC-Wert der Referenzzeitung um 701 ppm gesenkt und der Wert der extrahierten Zeitung um 685 ppm. Ein etwas deutlicherer Unterschied ist beim Wellpappenroh-papier zu erkennen, dort wird der ERIC-Wert der Referenzprobe um 287 ppm gesenkt, wohingegen der extrahierte Stoff nur um 167 ppm reduziert wird. Die einzelnen Messdaten vor und nach der Flotation sind im Anhang in Tabelle G aufgelistet.

Bei der Betrachtung des Einflusses der Extraktion auf die Flotation einer Offset-Coldset bedruckten Zeitung, die auf 100 % frischfaserbasiertem Papier gedruckt wurde, ist dieser Trend nicht zu erkennen. **Tabelle 18** zeigt den Weißgrad sowie den ERIC-Wert der deinkten Faserstoffe (DP) nach der Flotation. Die Extraktion hat keinen Einfluss auf den Weißgrad, lediglich der ERIC-Wert ist leicht erhöht.

Tabelle 18: Einfluss der Extraktion auf Flotation von Zeitungen auf Frischfaserbasis

	Referenz	100 bar, 40 °C	400 bar, 60 °C
Weißgrad (DP) in %	46	46	46
ERIC (DP) in ppm	261	280	281

Neben dem Einfluss der Extraktion auf die Flotationswirkung, wurde die Auswirkung auf eine oxidierende sowie eine reduzierende Bleiche untersucht.

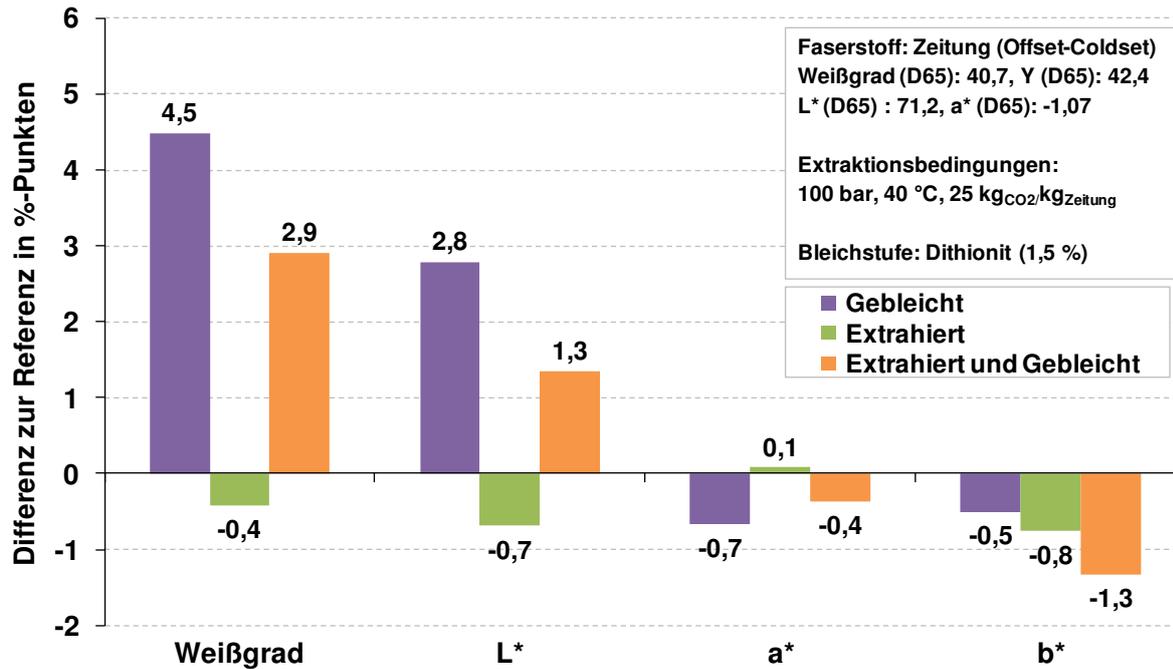


Abbildung 53: Einfluss der Extraktion auf die Bleiche von Zeitungen mit Dithionit

In **Abbildung 53** und **Abbildung 54** ist der Einfluss der Extraktion (100 bar, 40 °C, 25 kg_{CO2}/kg_{Zeitung}) auf die Bleichwirkung von Zeitungen (100 % Altpapier) dargestellt. Untersucht wurde zum einen die Bleiche mit 1,5 % Dithionit (reduzierende Bleiche) sowie zum anderen mit 2 % Peroxid (oxidierende Bleiche). Durch die Extraktion wird die Dithionitbleiche leicht negativ beeinflusst. Die Weißgraderhöhung ist ca. 1,5 %-Punkte geringer als bei der Bleiche des Referenzfaserstoffs. Dahingegen kann der Weißgrad der extrahierten Zeitung durch die Peroxidbleiche um 1,3 %-Punkte mehr gesteigert werden, als bei der Bleiche der nicht extrahierten Zeitung. Unter Berücksichtigung des Weißgradverlustes durch die Extraktion an sich, wurde durch die Peroxidbleiche eine Erhöhung des Weißgrads um 5,7 %-Punkte nach der Extraktion und Bleiche erreicht, also 1,7 %-Punkte mehr als beim gebleichten unbehandelten Faserstoff. Anscheinend wurden durch die Extraktion Stoffe aus dem Faserstoff extrahiert, durch deren Entfrachtung die oxidierende Bleichwirkung begünstigt wurde. Der Restsulfitgehalt lag nach der Dithionitbleiche bei der Referenz sowie der extrahierten Probe bei 40 mg und der Restperoxidgehalt beider Stoffe nach der Peroxidbleiche bei 30 mg.

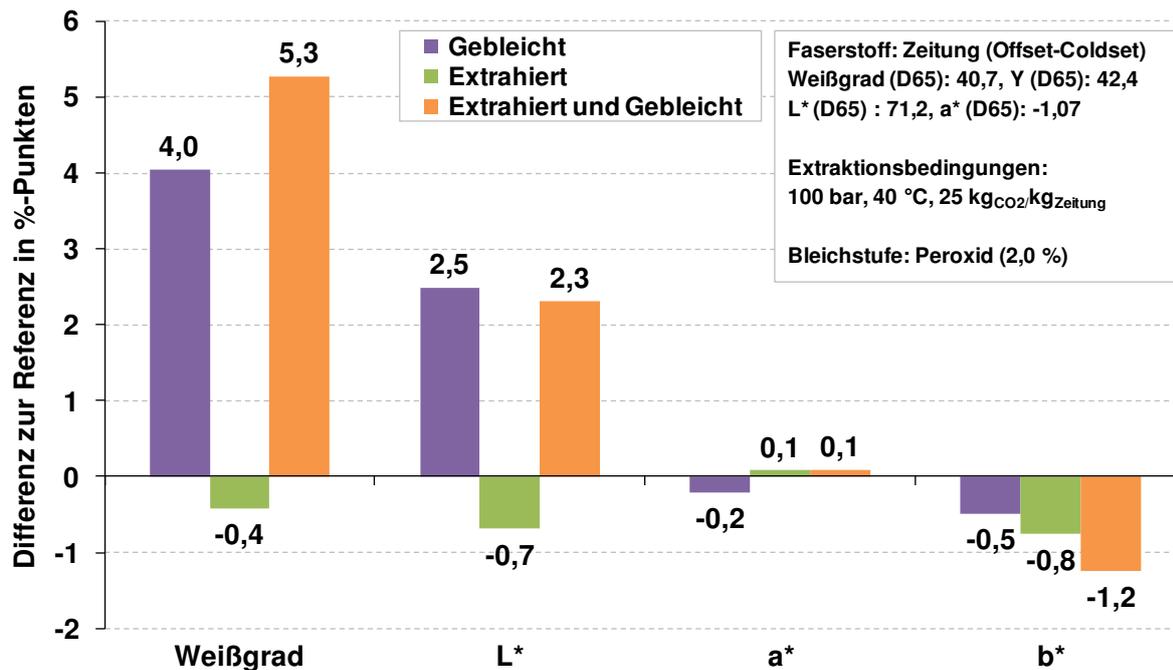


Abbildung 54: Einfluss der Extraktion auf die Bleiche von Zeitungen mit Peroxid

4.1.5 Einfluss Extraktion auf Prozesswassereigenschaften und Wirksamkeit von Prozessadditiven

Zur Untersuchung des Einflusses der Extraktion auf Prozesswassereigenschaften wurden der Referenz- sowie der extrahierte Faserstoff aufgeschlagen und an dem dadurch enthaltenen Prozesswasser verschiedene Parameter zur Bewertung der Prozesswassereigenschaften gemessen. In **Tabelle 19** sind die Ergebnisse von Wellpappenrohpapier, Magazinpapier sowie von zwei Zeitungen zusammengefasst.

Tabelle 19: Einfluss der Extraktion auf Prozesswassereigenschaften

Probe	pH-Wert	Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$	Kationischer Bedarf in mV
Wellpappenrohpapier Referenz	7,7	578	60
Wellpappenrohpapier 40 °C/100 bar/25kg _{CO2} /kg _{FS}	7,5	637	47
Zeitung_1 Referenz	8,4	600	65
Zeitung_1 40 °C/100 bar/25kg _{CO2} /kg _{FS}	7,9	752	55
Zeitung_1 90 °C/400 bar/25kg _{CO2} /kg _{FS}	7,8	674	47
Zeitung_2 Referenz	8,5	118	51
Zeitung_2 90 °C/400 bar/67 kg _{CO2} /kg _{FS}	8,1	194	56
Magazin Referenz	8,3	139	122
Magazin 90 °C/400 bar/67 kg _{CO2} /kg _{FS}	8,2	113	100

Durch die Extraktion wird der pH-Wert des Prozesswassers reduziert und die Leitfähigkeit (mit Ausnahme des Magazinpapiers) erhöht. Es scheint, dass die Extraktion einen Einfluss auf den PCD-Wert hat. Da die Werte insgesamt jedoch auf sehr geringem Niveau sind und die Titriermenge sehr gering war (< 1 ml), sind die Ergebnisse nicht als signifikant zu betrachten.

Durch die Extraktion wird der chemische Sauerstoffbedarf des abgenutzten Prozesswassers deutlich gesenkt (**Abbildung 55**). Dies hat einen positiven Einfluss auf den Papierherstellungsprozess sowie besonders auf die Abwasserreinigung.

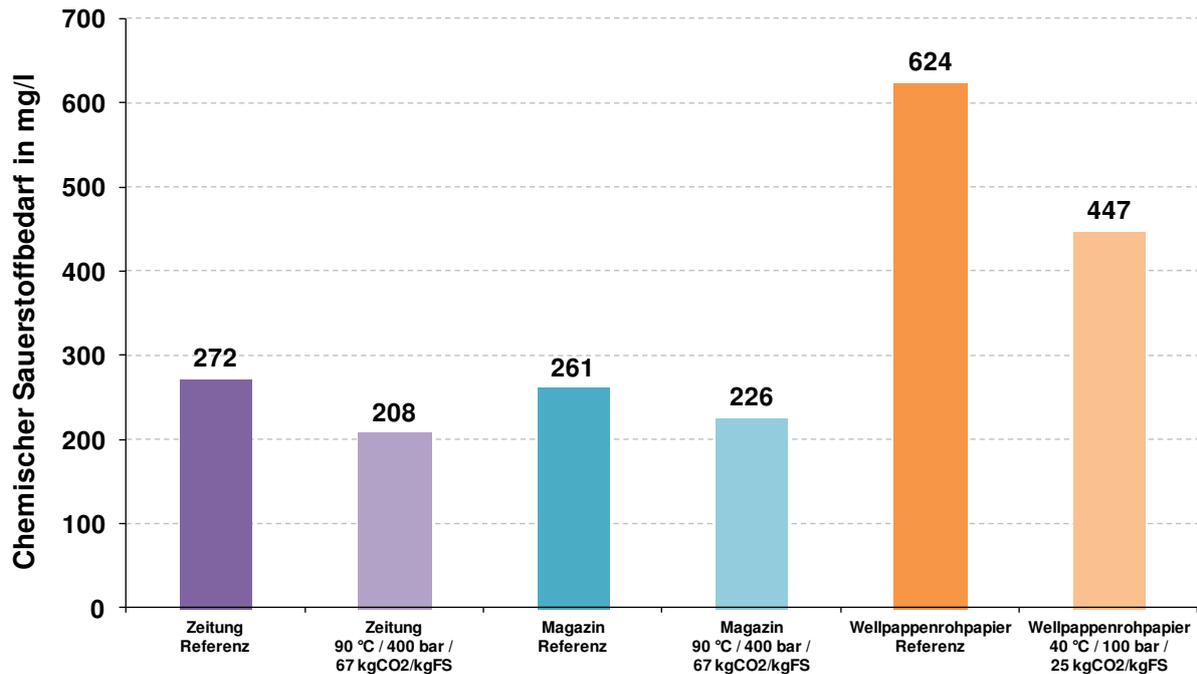


Abbildung 55: Einfluss der Extraktion auf den chemischen Sauerstoffbedarf

Um den Einfluss der Extraktion auf die Retentionswirkung zu bewerten, wurden Retentionsversuche für verschiedene Retentionsmittel, die sich in ihrer Wirksamkeit unterscheiden, durchgeführt. Zum einen wurde Stärke eingesetzt, welches primär über Wasserstoffbrückenbildung wirkt und zum anderen zwei Retentionsmittel die einerseits primär über ionische Ladungskräfte (Mosaikbildung) und andererseits primär über Adsorptionskräfte (Brückenbildung) wirken.

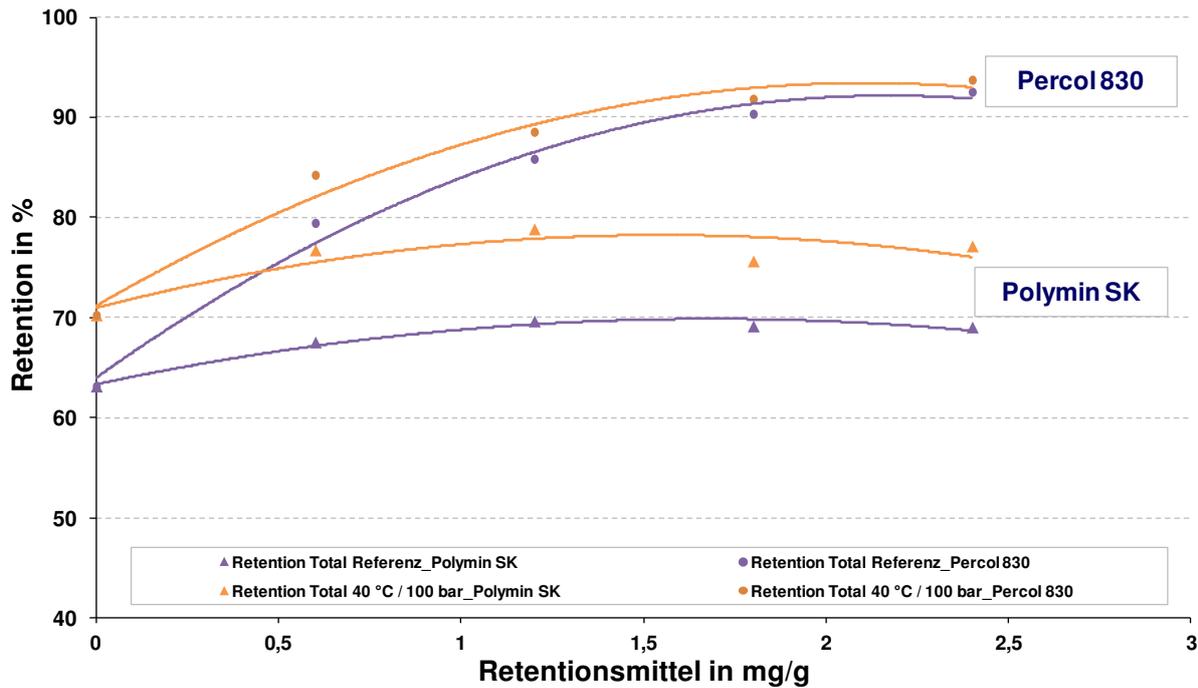


Abbildung 56: Einfluss der Extraktion auf die Wirkung von Retentionsmitteln im Prozesswasser von Wellpappenrohpapier

In **Abbildung 56** ist die Retention des Referenz- sowie des extrahierten Wellpappenrohapiers ($25 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Faserstoff}}$) beim Einsatz von Polymin SK und Percol 830 unter Variation der Retentionsmittelmenge dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch die Extraktion an sich die Retention im Vergleich zur Referenzprobe von 63 % auf 70 % angestiegen ist (ohne Zugabe von Retentionsmittel; Schnittpunkt mit y-Achse). Durch den Einsatz der Retentionsmittel wird die Retention beider Faserstoffe erhöht, wobei der Einsatz von Percol 830 mit einer Steigerung der Retention bis zu über 90 % effektiver ist. Im Gegensatz zum Einsatz von Polymin SK erreicht das Percol 830 bei einer Einsatzmenge von 2,5 mg/g beim Referenzfaserstoff fast wieder das gleiche Niveau wie beim extrahierten Faserstoff. Beim Polymin SK steigt die Retention beim Referenz- sowie beim extrahierten Faserstoff gleichmäßig. Durch den Einsatz von 12 mg/g Stärke (im Diagramm nicht dargestellt) steigt die Retention des Referenzfaserstoffs um 1 %, die des extrahierten Wellpappenrohapiers um 10 % an. Bei einer höheren Dosierung geht die Retentionswirkung wieder zurück. Insgesamt liegt die Retention des extrahierten Wellpappenrohapiers aber beim Einsatz aller Retentionsmittel auf einem höheren Niveau, was sich positiv auf den Papierherstellungsprozess auswirkt. Retentionsversuche mit Zeitungen haben ergeben, dass die Wirkung der Retentionsmittel dem gleichen Trend wie beim Wellpappenrohpapier folgt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in **Tabelle 20** dargestellt.

Tabelle 20: Einfluss der Extraktion auf die Wirkung von Retentionsmitteln im Prozesswasser beim Einsatz von 25 kg_{CO2}/kg_{FS}

	Retentionsmittel (RM)	Startwert in %		Maximale Steigerung in %		Max. Wert in % + (Einsatz RM in mg/g)	
		WePa-RoPa	Zeitung	WePa-RoPa	Zeitung	WePa-RoPa	Zeitung
Referenz	Stärke	63	68	1	4	64 (20)	72 (3)
	Polymin SK			7	10	70 (1,2)	69 (0,6)
	Percol 830			29	31	92 (2,4)	99 (1,5)
40°C/100bar	Stärke	70	70	10	-3	80 (12)	67 (16)
	Polymin SK			9	10	79 (1,2)	80 (3)
	Percol 830			24	31	94 (1,8)	101 (3)
90°C/400bar	Stärke	-	73	-	1	-	74 (10)
	Polymin SK			-	6*	-	79* (1,2)
	Percol 830			-	26	-	(2,4)

* Nur eine Messung mit 1,2 mg/g durchgeführt

4.2 Vorversuch kontinuierliche Fahrweise

In dem Projekt konnte bereits gezeigt werden, dass die scCO₂-Extraktion eine erfolgreiche Technologie zur Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier ist. Jedoch kann im hierbei üblichen Batchbetrieb bei jeder Extraktion nur eine begrenzte Menge an Altpapier behandelt werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark eingeschränkt ist. Aus diesem Grund muss ein Verfahren entwickelt werden, mit dem es möglich ist, das Altpapier innerhalb eines kontinuierlichen Prozesses zu extrahieren. Durch die kontinuierliche Extraktion im Extruder kann die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses verbessert werden, da u. a. der Durchsatz des zu extrahierenden Altpapiers erhöht wird.

Des Weiteren soll getestet werden, ob sich während der Förderung des Papiers ein möglichst homogenes Druckverhältnis aufbauen und halten lässt. In diesem Zusammenhang ist die Messung des Druckverlustes über die Schüttung von entscheidender Bedeutung. Dafür wurden Versuche in der CO₂-Extraktionsapparatur zum Druckverlust bei unterschiedlichen Vorverdichtungen der Papierschüttung im Extraktor durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Kapitel 4.1.2 (Einfluss Packungsart und -dichte) vorgestellt. In einem geplanten Folgeprojekt soll der Einfluss der Vorverdichtung näher untersucht werden, indem mittels eines unter Druck

verschiebbaren Hydraulikstempels eine definierte Kompression des eingesetzten Altpapiers erfolgen soll.

Da es nicht möglich ist, trockenes Altpapier im Extruder zu fördern, wurde für einen Vorversuch am Fraunhofer-Institut LBF (Bereich Kunststoffe) Altpapier zerkleinert und auf eine Stoffdichte von 30 % entwässert. Eingesetzt wurde ein Doppelschnecken-Extruder ZSK 32 der Firma Coperion (**Abbildung 57**). Zur Ermittlung der Förderfähigkeit wurden bei 120 min^{-1} verschiedene Schneckenausführungen getestet. Zunächst wurde der Extruder bei offenem Austrag mit Förderelementen bestückt. Da mit diesen Schneckenelementen eine Förderung ohne Einschränkungen möglich war, wurden weitere Versuche mit Knetelementen sowie mit einem und zwei Rückführelementen durchgeführt. Bei offenem Austrag konnte der Altpapierstoff auch bei diesen Schneckenkonfigurationen gefördert werden. Lediglich beim Austrag aus dem Extruder mit einem Austragswerkzeug (ohne Düse) war die Förderung nicht mehr möglich. Auffällig war, dass in Abhängigkeit der Schneckenkonfiguration der Trockengehalt des ausgetragenen Altpapierstoffs leicht erhöht wurde.



Abbildung 57: Versuchsaufbau des Doppelschneckenextruders Coperion ZSK 32 am Fraunhofer-Institut, Darmstadt

Neben der Untersuchung zur Förderfähigkeit des Altpapierstoffs mit einer Stoffdichte von 30 % wurde dieser in der Hochdruck-Extraktionsanlage bei verschiedenen Extraktionseinstellungen extrahiert und der Mineralöl- und PCP-Gehalt analysiert. Die Ergebnisse des PCP sind in **Abbildung 58** dargestellt.

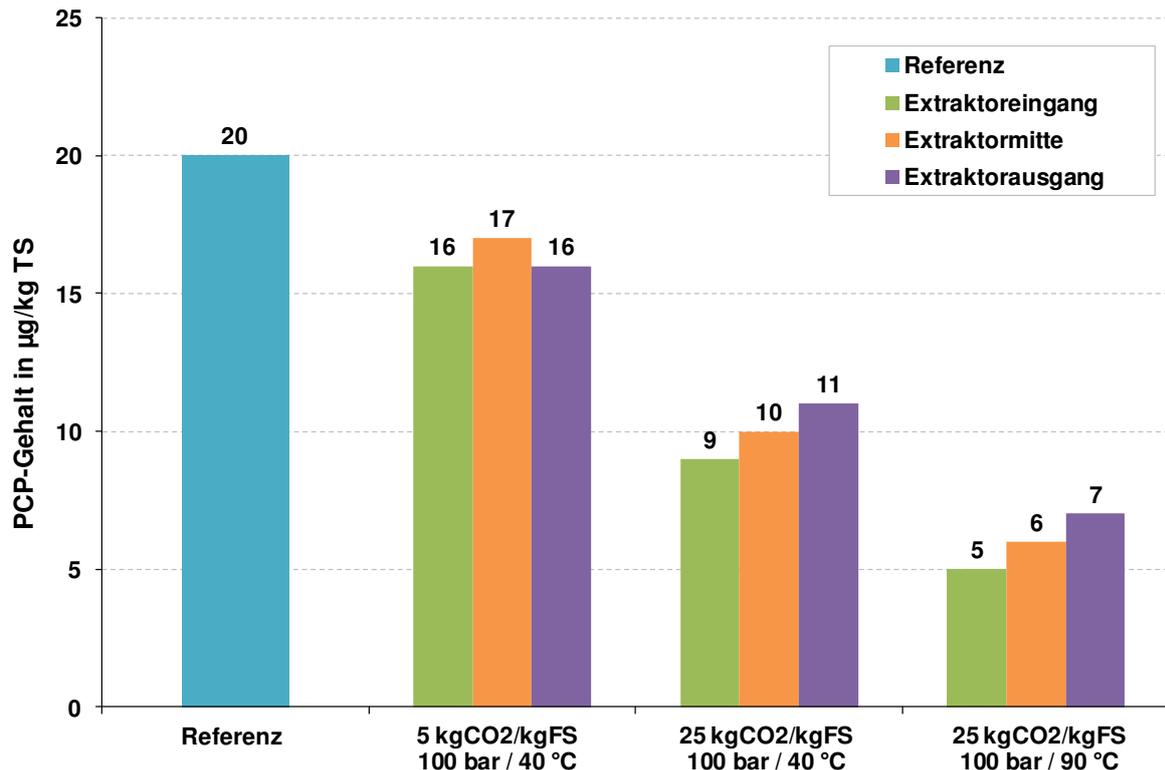


Abbildung 58: Extraktion von PCP (Bestimmungsgrenze = 5 µg/kg) aus Altpapierstoff mit 30 % Stoffdichte

Mit der Hochdruck-Extraktionsanlage konnte zerfasertes Altpapier (Krümelstoff) mit einer Stoffdichte von 30 % extrahiert werden. Bei 100 bar und 40 °C war es möglich, schon bei einem Einsatz von 5 kgCO₂/kgFaserstoff, den PCP-Gehalt um 5 µg/kg zu reduzieren. Durch Erhöhung der CO₂-Menge konnte der Gehalt weiter gesenkt werden. Durch eine Temperaturerhöhung auf 90 °C bei der Extraktion konnte das PCP am Extraktoreingang bis zur Bestimmungsgrenze extrahiert werden. Die Mineralölverbindungen konnten nicht signifikant reduziert werden, die Ergebnisse sind in Tabelle F im Anhang aufgelistet.

4.3 Wirtschaftlichkeitsschätzung und Verfahrenvergleich

Um eine vorläufige wirtschaftliche Bewertung der Prozessrentabilität im industriellen Maßstab zu erstellen, müssen die Laborergebnisse basierend auf Kriterien, die die Art der Beschränkung des Extraktionsprozesses beschreibt, berücksichtigt werden. Wenn die Löslichkeit des Stoffs die Extraktion bestimmt, sollte das Verhältnis der Masse des Lösungsmittels auf die Masse des Rohstoffs konstant gehalten werden. Wenn jedoch ein Diffusionsmechanismus dominiert, sollte der Quotient aus Lösungsmittelflussrate auf die Masse des Rohstoffs konstant gehalten werden.

Da in den industriellen Anwendungen der überkritischen CO₂ Extraktion, im Gegensatz zu diesem Projekt, meist das am Abscheider anfallende Extrakt von Bedeutung ist, werden in der Literatur die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen in Bezug auf die Herstellungskosten des Extrakts bezogen. Die Herstellungskosten werden dabei durch die Summe der direkten Kosten, Fixkosten, und allgemeine Kosten bestimmt. Meist werden die Wirtschaftlichkeitsanalysen auf der Grundlage der

Methodik von Turton et al. [105] durchgeführt, die auch von anderen Autoren für die überkritische CO₂ Extraktion verwendet wurde [106, 107, 108]. Dort werden die Kosten der Herstellung (COM) als Funktion der Investitionskosten (FCI), Arbeitskosten (COL), Energiekosten (CUT), Abfallbehandlungskosten (CWT) und Rohstoffkosten (CRM) dargestellt, die in der folgenden Beziehung stehen.

$$\text{COM} = 0,304 \text{ FCI} + 2,73 \text{ COL} + 1,23 (\text{CUT} + \text{CWT} + \text{CRM})$$

Da in diesem Projekt nicht die Herstellungskosten, sondern die Reinigungskosten (COC) des zu extrahierenden Altpapiers von Interesse sind, sollte die von Turton et al. beschriebene Funktion gleich den Reinigungskosten je t Altpapier gesetzt werden.

Investitionskosten (FCI)

In verschiedenen Literaturquellen werden Investitionskosten für Extraktionsanlagen unterschiedlicher Volumina angegeben. So wurde für die Reinigung von Reis ein Extraktionssystem aus drei Exaktoren mit einem jeweiligen Volumen von 5,8 m³ gebaut, welches eine Gesamtinvestition von 10 Millionen U.S. \$ ergeben hat. Der durchschnittliche Durchsatz liegt dort bei 4 Tonnen pro Stunde [109]. Aus verschiedenen Literaturquellen haben Rocha Uribe et al., wie in **Tabelle 21** dargestellt, die Kosten für typische Extraktionssysteme, bestehend aus zwei Exaktoren und zwei Separatoren zusammengefasst. Dabei werden ein Extraktor bei hohem Druck und ein Extraktor bei geringem Druck betrieben.

Tabelle 21: Daten für Anlagenkosten [108]

Extraktolvolumen in Liter (m ³)	Kosten in US \$
5 (0,005)	125.000*
12 (0,012)	271.000
50 (0,05)	400.000
200 (0,2)	1.253.000
400 (0,4)	2.000.000

* Kostenangabe nach weiterführender Recherche ersetzt

Je nach Anwendungsgebiet der überkritischen CO₂-Extraktion unterscheiden sich die typischen Behältergrößen und Durchsätze, wie in **Tabelle 22** zu sehen.

Tabelle 22: Spezifische Anlagen mit einer größeren Kapazität [78]

Anwendung	Behältergröße	Durchsatz
Tee-Entkoffeinierung	3 - 8 m ³	3 - 10 t/Tag
Kaffee-Entkoffeinierung	10 - 40 m ³	15 - 50 t/Tag
Reisreinigung	6 - 8 m ³	Bis 100 t/Tag
Hopfenextrakt	1,5 - 6 m ³	10 - 25 t/Tag

Bei Betrachtung der in Tabelle 22 dargestellten Durchsätze wird deutlich, dass in den verschiedenen industriellen Anwendungen der überkritischen CO₂-Extraktion geringere Durchsätze als in der Papierindustrie realisiert werden müssen. Die erforderliche Behältergröße ist zum einen von der Menge, sowie zum anderen von der entsprechenden Vorbehandlung des zu extrahierenden Guts abhängig. Bei den in der Tabelle aufgelisteten Anwendungen handelt es sich um die Extraktion von Naturstoffen mit kleinen Partikelgrößen, wohingegen in der Papierindustrie andere Partikelgrößen, Packungsdichten etc. eingesetzt werden. Da entsprechende Untersuchungen zur praktischen Umsetzung noch nicht vorliegen, ist eine Abschätzung für die Investitionskosten für die Papierindustrie derzeit nicht valide möglich.

Arbeitskosten (COL)

Da mit den bisherigen Erkenntnissen noch keine Aussage über den nötigen Einsatz an Mitarbeitern für die Extraktion getroffen werden kann, können die Arbeitskosten an dieser Stelle noch nicht berechnet werden.

Energiekosten (CUT)

Die Energiekosten ergeben sich aus den für die Extraktion notwendigen Strom- und Dampfkosten. Angenommen werden für die Papierindustrie typische Angaben von 0,08 €/kWh für Strom sowie 22 €/t für Dampf. Über die Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 100 °C (1 kg = 2.257 kJ) lassen sich die Kosten für den Dampf auf 0,04 €/kWh umrechnen.

Zur Berechnung der benötigten Energie können als Grundlage die Enthalpien der einzelnen Extraktionsprozessschritte genutzt werden.

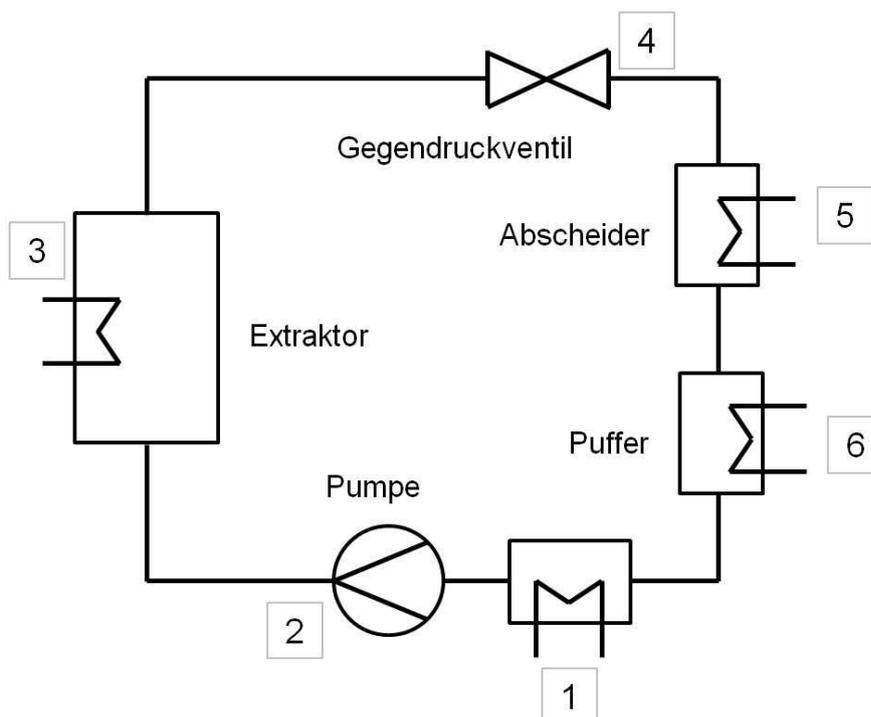


Abbildung 59: Vereinfachter Extraktionskreislauf

Wie in **Abbildung 59** dargestellt, durchläuft das CO₂ während des Extraktionskreislaufs verschiedene Aggregate, durch die der herrschende Druck sowie die Temperatur des Fluids verändert werden. Zunächst wird in Stufe 1 das CO₂ auf eine Temperatur von ca. 10 °C gekühlt, um Kavitationen in der Pumpe zu vermeiden. Durch die Verdichtung in Stufe 2 wird das CO₂ in den Extraktor gepumpt, wo es dann auf den Extraktionsdruck verdichtet wird. Neben der Verdichtung wird das CO₂ in Stufe 3 durch den beheizbaren Extraktormantel auf die gewünschte Extraktionstemperatur erhöht, sodass sich im Extraktor der überkritische Zustand des CO₂ einstellt. Nach der Extraktion strömt das CO₂ durch ein Gegendruckventil, wo es in der vierten Stufe durch adiabate Entspannung auf den Druck der Rückführung entspannt wird. Der darauffolgende Abscheider wird beheizt (Stufe 5) und das CO₂ strömt im gasförmigen Zustand in den Puffer. Dieser wird wiederum gekühlt (Stufe 6), damit das CO₂ wieder in den flüssigen Zustand übergeht und durch die Pumpe erneut für die Extraktion im Kreislauf geführt werden kann.

Je nach Extraktionsbedingungen können in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks die Enthalpien der einzelnen Schritte zur Berechnung des Energieverbrauchs herangezogen werden. In **Tabelle 23** sind die Enthalpien des CO₂ für die jeweiligen Prozessstufen für die Extraktion bei 400 bar und 90 °C dargestellt, da bei diesen Einstellungen die meisten kritischen Inhaltsstoffe aus verschiedenen Papier- und Kartonprodukten extrahiert werden können. Da durch die adiabate Entspannung die Enthalpie von Stufe 4 gleich der von Stufe 3 ist, lässt sich die Temperatur an dieser Stelle berechnen.

Tabelle 23: Enthalpie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

	Druck in bar	Temperatur in °C	Enthalpie in kJ/kg _{CO2}
Stufe 1	60	10	222
Stufe 2	400	35	259
Stufe 3	400	90	360
Stufe 4	60	22	= Schritt 3
Stufe 5	60	50	468
Stufe 6	60	15	239

Für den Extraktionsprozess können nun die Enthalpien (H) der einzelnen Prozessschritte miteinander verrechnet werden und somit der benötigte Energieverbrauch je Tonne CO₂ angegeben werden.

Tabelle 24: Energieverbrauch der einzelnen Extraktionsprozessschritte (400 bar/90 °C)

Schritt		ΔH in kJ/kg _{CO2}	Energieverbrauch in kWh/t _{CO2}
1 -> 2	Pumpen	37	10,3 + 20*
2 -> 3	Heizen	101	28,1
3 -> 4	Entspannen	0	0
4 -> 5	Heizen	108	30,0
5 -> 6	Kühlen	-229	63,7
6 -> 1	Kühlen	-17	4,7
Gesamt	-	492	156,8

* Erfahrungswert zur Pumpenleistung bei 400 bar und einer Förderung von 1.000 kg_{CO2}/h: 20 kWh/t.

Abfallbehandlungskosten (CWT)

Da das extrahierte Altpapier nach der Extraktion vollständig dem Papierherstellungsprozess zugeführt wird und damit kein Abfall anfällt, ergeben sich keine Kosten für die Abfallbehandlung. Die Entsorgungskosten des anfallenden Extrakts können vernachlässigt werden. In weiterführenden Untersuchungen sollte recherchiert werden, ob der Extrakt anderweitig verwendet und damit ggf. gewinnbringend genutzt werden kann. Nichtsdestotrotz wird es für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit keine signifikanten Auswirkungen haben, da die Menge des Extrakts relativ gering ist.

Rohstoffkosten (CRM)

Die Rohstoffkosten sind bei den Naturstoffextraktionen meist ein für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung relevanter Faktor. Dieser ist beim Einsatz der Extraktion zur Behandlung von Altpapier geringer, da das Altpapier nach der Extraktion vollständig dem Papierherstellungsprozess zugeführt wird. Lediglich das eingesetzte CO₂, welches während der Extraktion im Kreislauf geführt wird, muss betrachtet werden. Hier können 0,26 €/kg_{CO2} angenommen werden.

Reinigungskosten (COC)

Laut Projektantrag sollten die für die Extraktion am besten geeigneten Prozessparameter (Druck und Temperatur) bei der Bewertung der Wirtschaftlichkeit betrachtet werden. Da die meisten kritischen Inhaltsstoffe bei 400 bar und 90 °C extrahiert werden können, wird die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für diese Extraktionseinstellungen durchgeführt.

Insgesamt ergeben sich die höchsten Kosten beim Extraktionskreislauf für das Heizen und das Kühlen des Fluids. Unter der Voraussetzung, dass das Kühlen des CO₂ von Stufe 5 auf 6 durch kühles Wasser aus einem Fluss erfolgt, kann die

Kühlleistung in diesem Schritt minimiert werden. Dafür wird ein zweites Szenario betrachtet.

Szenario 1: Kühl- und Heißeistung muss vollständig aufgebracht werden.

Szenario 2: Heißeistung muss vollständig aufgebracht werden, Kühlung von Stufe 5 auf 6 durch einen Fluss auf 15 °C. Lediglich die Kühlung des CO₂ vor der Pumpe (Stufe 6 auf 1) muss aufgebracht werden, da dafür die Temperatur eines Flusses nicht ausreichend ist.

Für die Extraktion von Mineralölen aus Zeitungen werden bei der Extraktion mit 400 bar und 90 °C knapp 5 kg_{CO₂}/kg_{AP} benötigt. Da für andere Inhaltsstoffe sowie bei der Extraktion von weiteren Papier- und Kartonprodukten mehr CO₂ eingesetzt werden muss, wird eine weitere Betrachtung der nötigen Energiekosten für einen Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{AP} durchgeführt. Eine Zusammenfassung der errechneten Energiebedarfe anhand der Enthalpie ist für die beiden Szenarien in **Tabelle 25** dargestellt. Wie beschrieben, betragen die Kosten für Strom 0,08 €/kWh und für Dampf 0,04 €/kWh.

Tabelle 25: Energiekosten für den Extraktionsprozess (400 bar/90 °C) in €/t_{Altpapier}

Schritt	Energie- quelle	Szenario 1		Szenario 2	
		CO ₂ -Bedarf zur Reinigung		CO ₂ -Bedarf zur Reinigung	
		5 kg _{CO₂} /kg _{AP}	25 kg _{CO₂} /kg _{AP}	5 kg _{CO₂} /kg _{AP}	25 kg _{CO₂} /kg _{AP}
1 -> 2	Strom	12,1	60,6	12,1	60,6
2 -> 3	Dampf	5,6	28,1	5,6	28,1
4 -> 5	Dampf	6,0	30,0	6,0	30,0
5 -> 6	Strom	25,5	127,3	0	0
6 -> 1	Strom	1,9	9,5	1,9	9,5
Gesamtkosten in €/t _{AP}		51,1	255,5	25,6	128,2

Da u. a. keine Aussage zu den Investitionskosten getroffen werden kann, soll an dieser Stelle der COM nicht ausgerechnet werden, sondern nur die benötigte Energiemenge dargestellt werden. Die in diesem Kapitel berechneten Energiekosten wurden, basierend auf die in diesem Projekt für die Abscheidung eingestellten Parameter (Druck = 60 bar, Temperatur = 50 °C), berechnet. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Optimierung der Abscheidebedingungen die Kosten des Extraktionsprozesses signifikant reduzieren kann. De Melo et al. haben gezeigt, dass bei einer Differenz des Abscheidedrucks von 25 bar um bis zu 18 % der Energiekosten eingespart werden können [107].

Vergleich der überkritischen CO₂-Extraktion mit alternativen Maßnahmen zur Entfernung kritischer Inhaltsstoffe in der Stoffaufbereitung

Zum Vergleich der überkritischen CO₂-Extraktion mittels alternativer Maßnahmen bezüglich der Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen, soll diese mit einer Flotation, einer Teilstrombehandlung durch Fraktionierung des Faserstoffs und mit einer möglichen Dampfbehandlung des Faserstoffs vor der Zerfaserung sowie einer Dampfbehandlung der Suspension verglichen werden. Die Daten zu diesen Verfahren resultieren aus dem AiF-Projekt 17272 N „Mineralölentfrachtung von Altpapierstoffen durch thermisch-mechanische Maßnahmen“ [73].

Investitionskosten

Die Untersuchungen zur Behandlung des Altpapiers mit Heißdampf und Heißluft, die Flotationsversuche sowie die Fraktionierung des Faserstoffs erfolgten im Labormaßstab. Da eine Übertragung der Investitionskosten auf die Industrie nicht möglich war, wurden – wie auch bei der überkritischen CO₂-Extraktion – keine Kosten für die Investition angegeben [73]. Ein direkter Vergleich ist somit an dieser Stelle nicht möglich, wobei davon ausgegangen werden kann, dass die Kosten für eine Anlage zur überkritischen CO₂-Extraktion auf höherem Niveau liegen.

Betriebskosten

Innerhalb des AiF-Projektes 17272 N wurden zur Berechnung der Betriebskosten bei den einzelnen Verfahren zur Entfrachtung von Mineralölen die Energiekosten, die ggf. anfallenden Abluftbehandlungskosten sowie die Faserstoffkosten, die beispielsweise zum Ausgleich der Faserverluste bei der Flotation entstehen, betrachtet. Für die Flotation wurden je Tonne Altpapier Betriebskosten von 23 Euro berechnet. Da bei der Fraktionierung des Faserstoffs auch nach der Eindickung der Feinstofffraktion noch ein Trockengehalt von 39 % vorzufinden ist, muss das restliche Wasser zunächst verdampft werden, bevor die Mineralöle ausgetragen werden, wodurch sich die Betriebskosten im Vergleich zu den anderen Verfahren erhöhen. Auf Grund der nötigen Abluftbehandlung während der Heißluftbehandlung ergeben sich für die Mineralölentfrachtung Betriebskosten von 28 €/t. Diese können reduziert werden, wenn die nötige Luftmenge reduziert wird oder eine thermische Oxidation der Mineralöle im Kraftwerk stattfindet [73]. Bei der überkritischen CO₂-Extraktion müssen keine Faserstoffverluste, wie sie beispielsweise bei der Flotation aufkommen, kompensiert werden. Die Betriebskosten liegen in diesem berechneten Beispiel (Tabelle 25) bei 26 – 256 €/t, wobei die eingesetzte CO₂-Menge zur Reinigung des Altpapiers von entscheidender Bedeutung ist. Für eine Übertragung auf den Industriemaßstab müsste die zur Reinigung exakt nötige Menge an CO₂ nochmals analysiert werden. Des Weiteren könnten die Betriebskosten optimiert werden, wenn beispielsweise ein Wärmetauscher zwischen Extraktor und/oder Abscheider sowie dem Puffer eingesetzt werden würde. Auch bei einer möglichen Teilstrombehandlung zur Entfrachtung von Mineralölen aus Zeitungen würden sich die Betriebskosten reduzieren, da ein geringerer Druck von 100 bar und eine geringere Temperatur von 40 °C ausreichend ist, um die Mineralöle zu extrahieren.

Extraktionseffizienz

Mittels der Fraktionierungsversuche sowie der Flotation können bis zu 82 % der Mineralöle aus dem Altpapier extrahiert werden. Effizienter sind die Heißluft- und Heißdampfbehandlungen, bei denen bis zu 95 % der Mineralöle ausgetragen werden. Hierfür sind jedoch hohe Temperaturen um bis zu 150 °C nötig. Ein Einfluss auf die Faser- und papiertechnologischen Eigenschaften wurde dabei nicht betrachtet [73]. Bei der überkritischen CO₂-Extraktion lassen sich die Mineralöle aus Zeitungen bis unter die Bestimmungsgrenze extrahieren. Beim Einsatz von 25 kg_{CO₂}/kg_{AP} können die Mineralöle auch aus Wellpappenrohpaper um bis zu 95 %, sowie aus Faltschachtelkarton bis zu über 90 % extrahiert werden. Des Weiteren lassen sich durch die scCO₂-Extraktion weitere Inhaltsstoffe wie PAK, DIPN, Benzophenon und Phthalate bis unter die jeweilige Bestimmungsgrenze extrahieren (Vgl. Kapitel 4.1.2).

4.4 Schlussfolgerung

Wie anhand der Ergebnisse gezeigt werden konnte, lassen sich kritische Inhaltsstoffe durch die Extraktion mit überkritischem CO₂ aus trockenem Altpapier entfernen.

Insgesamt ist eine hohe Variation an kritischen Inhaltsstoffen (Art und Konzentration) in den Referenzprodukten zwischen und auch innerhalb der getesteten Produktkategorien (Zeitung, Wellpappenrohpaper, ...) zu finden. Für jeden kritischen Inhaltsstoff und jede Produktkategorie müssen die optimalen Extraktionsbedingungen zur Entfrachtung dieser Inhaltsstoffe individuell bestimmt werden. So lassen sich unpolare Stoffe wie Mineralöle aus Zeitungen bei moderaten Bedingungen (40 °C/100 bar) vollständig extrahieren, polare Stoffe hingegen bei höherem Druck und/oder Temperatur bzw. einem höheren Feuchtegehalt. Insgesamt lassen sich fast alle analysierten kritischen Inhaltsstoffe bei Extraktionsbedingungen bis zu 400 bar und 90 °C aus den verschiedenen Papier- und Kartonprodukten entfrachten.

Die Extraktion hat des Weiteren einen Einfluss auf papiertechnologische- und Prozesswassereigenschaften, bei denen in Abhängigkeit der Extraktionsbedingungen meist positive Effekte auf den Papierherstellungsprozess sowie die Umweltauswirkungen beobachtet werden können.

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

5.1 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 der Entwicklung einer neuen Entfrachtungsmethode für kritische Inhaltsstoffe wurden Grundlagen geschaffen, Lebensmittelverpackungspapiere herzustellen, die für den direkten Lebensmittelkontakt geeignet und gesundheitlich unbedenklich sind. Darüber hinaus hilft der Prozess, neben den Mineralölverbindungen auch weitere kritische Inhaltsstoffe wie DIPN, PCP und Benzophenon im Altpapier kontinuierlich zu senken. Dies sichert längerfristig den Einsatz von Altpapier als Rohstoff für Lebensmittelverpackungen und erhält wichtige Marktanteile, von denen neben KMU der altpapierverarbeitenden Industrie auch Altpapiersortierbetriebe und Papierverarbeiter, von denen die meisten ebenfalls den KMU angehören, in Deutschland profitieren würden.

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.

5.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit

Im Fall von positiven und, unter wirtschaftlichen Aspekten betrachtet, sinnvollen Ergebnissen kann der Rohstoff Altpapier weiterhin als nachhaltiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Verpackungspapieren, graphischen Papieren, Tissuepapieren und Spezialpapieren erhalten bleiben. Dadurch kann auch langfristig der Preis für die Erzeugung von Produkten auf Altpapierbasis unter dem Preisniveau von Frischfaserzellstoff gehalten werden. Durch die untersuchten Synergieeffekte kann der Aufwand für bisherige Teilprozesse beim bisherigen Recyclingprozess (Pulper, Disperger, Deinking, Prozesswasseraufbereitung) möglicherweise reduziert werden. Dadurch ergeben sich signifikante Einsparungen bei den Betriebskosten für den verringerten Betrieb dieser Anlagen. Ein KMU könnte damit wettbewerbsfähiger arbeiten.

Die Forschungsergebnisse werden dazu beitragen, Altpapier weiterhin effizient zu nutzen. Davon können Unternehmen profitieren, die Altpapier als Rohstoff für die Papierherstellung einsetzen. Für die Wettbewerbsfähigkeit der KMU der deutschen Papierindustrie ist es außerdem von enormer Bedeutung, ihre Absatzmärkte im Vergleich zur internationalen Konkurrenz zu sichern und auszubauen. Die hohe Altpapier-Einsatzquote bei der Papierproduktion in Deutschland, die in hohem Maße zur Ressourcenschonung bei der Papierherstellung beiträgt, gilt es im Sinne einer umweltverträglichen Papierherstellung zu erhalten.

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.

5.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse

In Hinblick auf die aktuelle Problematik durch den Eintrag von verschiedensten kritischen Inhaltsstoffen in verpackte und gelagerte Lebensmittel wird kurz- oder mittelfristig eine Lösung gefunden werden müssen. Mit Fokus auf die neuesten Entwicklungen im Bezug auf die Diskussionen um eine mögliche Grenzwerteinführung in der Mineralölverordnung, ist das Zeitfenster zur Lösungsfindung begrenzt. Die Extraktion mit überkritischem CO₂ ist eine innovative, aber energieintensive Technologie. Im Vergleich zu anderen diskutierten Maßnahmen, wie dem Einsatz von Frischfasern für alle betroffenen Produktbereiche, ist sie dennoch ein wirtschaftlich und ressourcentechnisch sinnvoller Schritt zur Entfernung einer Vielzahl an kritischen Inhaltsstoffen.

Im zeitlichen Hinblick und mit Augenmerk auf die Brisanz des Themas sowie das schnell gewachsene und immer noch zunehmende Interesse der Öffentlichkeit sollte ein schnelles Handeln erfolgen. Im Vergleich zu den sich derzeit bietenden Alternativen stellt eine Extraktion mit überkritischem CO₂ durchaus eine umsetzbare und plausible Lösung dar, die aufgrund von Erfahrungen aus dem Bereich des Anlagenbaus zur Konzeption der Anlage noch untermauert werden kann. Obwohl die prinzipielle Machbarkeit in diesem Projekt gezeigt werden konnte (s. Kapitel 4.1.2), kann noch keine endgültige Aussage zur Umsetzung getroffen werden. Um das Verfahren für die Industrie wirtschaftlich interessanter zu machen, wurde ein Nachfolgeprojekt zur kontinuierlichen Extraktion im Extruder beantragt.

6 Ergebnistransfer

Die nachfolgende Tabelle listet die durchgeführten Aktionen zum Ergebnistransfer innerhalb des Projektes auf.

Tabelle 26: Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Vorstellung des Projekts und Bericht der ersten Erkenntnisse	19.03.2013
Vortrag beim European Forest Products Doctoral Symposium, Helsinki	Vorstellung des Projekts und aktueller Ergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	21.08.2013
Masterarbeit zur Problematik des Forschungsvorhabens	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Ab IV. Quartal 2013
1. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Festlegung & Abstimmung der ersten Arbeitspakete	14.10.2013
Bericht auf Herbstsitzung des ZELLCHEMING FA RECO	Projektinformation für die ZELLCHEMING Fachausschussmitglieder	24.10.2013
Bericht auf Herbstsitzung des ZELLCHEMING FUA TECH	Projektinformation für die ZELLCHEMING Fachunterausschussmitglieder	27.10.2013
Bericht auf Sitzung der Techn. Kommission der VPWP	Projektinformation für die VPWP Kommissionsmitglieder	02.11.2013
PTS Umweltsymposium	Präsentation der Projektergebnisse (Angabe im letzten Zwischenbericht vergessen)	6./7.11.2013
Vortrag beim EFPRO Young Researcher Forum, Brüssel	Vorstellung des Projekts und aktueller Ergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	27.11.2013
2 Bachelorarbeiten zur Problematik des Forschungsvorhabens	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Ab I.+II. Quartal 2014
Erstellung 1. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	Feb. 2014
Vortrag PTS-Seminar: Verpackungen und Lebensmittelsicherheit – aktuelle Entwicklungen	Ergebnisbericht über das Projekt, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	11.02.2014
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Fortschrittsbericht, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	20.03. 2014
Bericht auf Sitzung des ZELLCHEMING FA ENVI	Projektinformation für die ZELLCHEMING Fachausschussmitglieder	27.05.2014
2. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht und weitere Abstimmung	14.10.2014
Bericht auf Sitzung des ZELLCHEMING FA CHAD	Projektinformation für die ZELLCHEMING Fachausschussmitglieder	14.11.2014
Erstellung 2. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	Feb. 2015
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Fortschrittsbericht, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	25.03.2015
3. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht und weitere Abstimmung	21.04.2015
Posterpräsentation auf der Zellcheming	Darstellung der Projektergebnisse auf der Messe der Zellstoff-, Papier- und Zulieferindustrie	30.06.- 02.07.2015

4. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Berichterstattung	25.01.2016
Bericht auf Sitzung des FA TEST	Fortschrittsbericht, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	03.03.2016
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Fortschrittsbericht, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	17.03.2016
Veröffentlichung im Internet	Darstellung der Projektergebnisse auf PMV/TUD-Homepage	2015/2016
Veröffentlichung im Wochenblatt für Papierfabrikation	Vorstellung ausgewählter Projektergebnisse	Februar-Ausgabe 2016
Veröffentlichung in der Professional Papermaking	Vorstellung ausgewählter Projektergebnisse	Voraussichtlich Mai-Juni 2016

7 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17756 N der Forschungsvereinigung „Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

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

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

8 Literaturverzeichnis

- [1] N.N.: „Papier 2015 – ein Leistungsbericht“. Verband Deutscher Papierfabriken e.V., Bonn, (März 2015)
- [2] 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
- [3] N.N.: Vergabegrundlage für Umweltzeichen - Recyclingpapier RAL-UZ 14. - 2014, abgerufen am 22.02.2016 unter - URL:<http://www.blauer-engel.de/de/fuer-unternehmen/vergabegrundlagen>
- [4] Mühlhauser, M.: “Möglichkeiten und Grenzen der Minimierung des Übergangs von Mineralölen auf Lebensmittel – Beitrag der Kartonindustrie” (Options and Limits of Minimizing the Migration of Mineral Oils to Foodstuff – Board Industry’s Contribution), Presentation at a German Federal Environmental Agency (UBA) Expert Discussion, Berlin, 2011
- [5] N. N.: Bundesinstitut für Risikobewertung: Empfehlung XXXVI. „Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt“, (Stand vom 01.07.2015) ,abgerufen am 06.03.2016 - URL:<http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf>
- [6] N. N.: Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact, Issue 2 (September 2012), abgerufen am 06.12.2012 - URL: <http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/foodcontact/2012/Industry%20guidelineGERMAN2012final.pdf>
- [7] N.N.: Stoffmonographie Bisphenol A (BPA) - Referenz- und Human-Biomonitoring- (HBM)-Werte für BPA im Urin. Bundesgesundheitsblatt 9, DOI: 10.1007/s00103-012-1525-0, Springer-Verlag, 2012, S.1215-1231, abgerufen auf: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/stoffmonographie_bisphenol_a.pdf
- [8] Jin, J.; Wang, Y.; Liu, H.; Zhang, Z.: Determination and calculation of solubility of bisphenol A in supercritical carbon dioxide. - In: Chemical Engineering Research and Design. - 91(2013)1. - S. 158-164
- [9] N.N.: Norm EN 643 – Papier und Pappe – Europäische Liste der Altpapier-Standardsorten, 2014. Verfügbar auf: www.beuth.de
- [10] Putz, H.-J.; Weinert, S.: „Qualitätseigenschaften der wichtigsten Altpapiersorten in Abhängigkeit von den Sortierbedingungen.“ AiF-Projekt 15408, Abschlussbericht, Darmstadt(2010), S. 78
- [11] N.N.: Paper and Board Materials and Articles intended to come into contact with Foodstuffs. - Europarat, 2009
- [12] Brauer, B.: „Übergang von Stoffen aus Recyclatpapieren auf Lebensmittel Untertitel: Sind recycelte Materialien – hier Papier und Kartonage – für den Lebensmittelkontakt unbedenklich?“ (März 2008), abgerufen am 05.03.2012 - URL: http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergang_von_stoffen_aus_recyclatpapieren_auf_lebensmittel.pdf
- [13] Sturaro, A.; Parvoli, G.; Rella, R.; Bardati, S.; Doretti, L.: Food contamination by diisopropyl naphthalenes from cardboard packages. - In: International Journal of Food Science and Technology. 29, (1994) - S. 593–603
- [14] Falbe, J.; Regitz, M.: Römpf Chemie Lexikon,; Stuttgart, New York, Georg Thieme Verlag, (1989); 9. Auflage, Bd. I: A-Cl, 762 Seiten
- [15] Biedermann, M.; Grob, K.: “Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing ink.” Eur. Food Res. Technol. 230 (2010): S. 785 - 796

- [16] Biedermann, M.; Fiselier, K; Grob, K.: "Aromatic Hydrocarbons of Mineral Oil Origin in Foods: Method for Determining the Total Concentration and First Results" J. Agric. Food Chem. 57 (2009): S. 8711 – 8721
- [17] N. N.: Food Science and Techniques, Report of the scientific committee of Food (SCF), 37th series (1995), abgerufen am 07.03.12 - URL: http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_37.pdf
- [18] Cruickshank, B.: "Follicular (MineralOil) Lipidosis: I. epidemiologic Studies of Involvement of the Spleen.", Human Pathology 15 (1984), 8
- [19] Cruickshank, B.; Jane Thomas, M.: "Mineral Oil (Follicular) Lipidosis: II. Histologic Studies of Spleen, Liver, Lymph Nodes, and Bone Marrow." Human Pathology 15 (1984), 8
- [20] Felming, K. A.; Zimmermann H.; Shubik, P.: "Granulomas in the liver of humans and Fischer rats associated with the ingestion of mineral hydrocarbons: A comparison." Regulatory Toxicology and Pharmacology 27 (1998): S. 75 - 81
- [21] N.N.: EFSA – "Scientific Opinion on the use of high viscosity white mineral oils as a food additive." EFSA Journal 7 (2009), 11: 1387, 39 S. Recherchiert - URL: http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1211903071498.htm am 27.11.2010
- [22] Doak, S. M. A.; Brown, V. K. H.; Hunt, P. F.; Smith, J. D.; Roe, F. J. C.: "The carcinogenic potential of twelve refined mineral oils following long-term topical application." In: British Journal of Cancer. (1983) 48: S. 429 - 436
- [23] 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 - 1459
- [24] N.N.: Entwurf der „Zweiundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung“ des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) vom 24.07.2014.
- [25] N.N.: "Resolution AP (2002)1 on paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuff", adopted by the Committee of Ministers – Council of Europe – on 18 September 2002
- [26] Kipphan, H.: Handbuch der Printmedien: Technologien und Produktionsverfahren. -: Springer, 2000. - - ISBN 9783642570247
- [27] N.N.: Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel. - Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart, TU Dresden, 2012
- [28] Grob, K.: „Resultate zu Mineralöl in und aus Recyclingkarton und Druckfarben.“ In: Workshop des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) Berlin und des Kantonalen Labors Zürich – Mineralölanalytik im Lebensmittelbereich, Zürich, 10.-11.07.2010
- [29] MAFF: "Survey of Pentachlorophenol in paper and board packaging used for retail foods", Food Surveillance information sheet No. 139 (December 1997), recherchiert am 15.03.2012 unter – URL: <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infosheet/1997/no139/139pcp.htm>
- [30] Anastassiades, M.: Extraktion von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln und anderen Bestandteilen. Stuttgart, Chemisches- und Veterinäruntersuchungsamt, 1998
- [31] Otto, M.; von Mühlendahl, K. E.: „Diethylhexylphthalat (DEHP) (Phthalat)“, (Dezember 2011), abgerufen am 05.03.2012 - URL: [http://www.allum.de/noxe/diethylhexylphthalat-\(dehp\)-\(phthalat\)-langfassung.html](http://www.allum.de/noxe/diethylhexylphthalat-(dehp)-(phthalat)-langfassung.html)

- [32] N. N.: „Di-isobutylphthalat in Papieren und Kartons für den Kontakt mit Lebensmitteln“, Kurzprotokoll einer außerordentlichen Sitzung der Arbeitsgruppe „Papier, Karton und Pappe“ vom 5. Juli 2007 im BfR, abgerufen am 05.03.2012 - URL: http://www.bfr.bund.de/cm/343/di_isobutylphthalat_in_papieren_und_kartons_fuer_den_kontakt_mit_lebensmitteln.pdf
- [33] N.N.: Phthalate: Die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. - Umweltbundesamt, 2007
- [34] N. N.: Stellungnahme 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009 zum Thema: Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel
- [35] Alessi, P.; Kikic, I.; Papo, A.: Polarity of phthalate esters in gas chromatography. - In: Journal of Chromatography A. - 131(1977)0. - S. 31-40
- [36] Marín, M. a. L.; Jiménez, A.; Berenguer, V.; López, J.: Optimization of variables on the supercritical fluid extraction of phthalate plasticizers. - In: The Journal of Supercritical Fluids. - 12(1998)3. - S. 271-277
- [37] Stroh, K.: Bayerisches Landesamt für Umwelt (2008), abgerufen am 05.02.2012 - URL: http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_53_polychlorierte_biphenyle_pcb.pdf
- [38] N.N.: Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien- Verbotsverordnung - ChemVerbotsV). - Bundesministeriums der Justiz, 1993
- [39] N.N.: Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe. - Verwaltungsrats des Umweltprogramms der Vereinten Nationen, 2001
- [40] N. N.: „Dioxin- und PCB-Gehalte in Wild stellen keine Gesundheitsgefahr dar“, Stellungnahme Nr. 048/2011 des BfR vom 16. Mai 2011.; abgerufen am 11.11.2011 - URL:<http://www.bfr.bund.de/cm/343/dioxin-und-pcb-gehalte-in-wild-stellen-keine-gesundheitsgefahr-dar.pdf>
- [41] N. N.: European Food Safety Authority: Webnachricht vom 31. März 2010, abgerufen am 06.03.12 – URL: <http://www.efsa.europa.eu/de/press/news/datex100331.html>
- [42] Langenfeld, J. J.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Pawliszyn, J.: Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. - In: Analytical Chemistry. - 65(1993)4. - S. 338 - 344
- [43] Anitescu, G.; Tavlarides, L. L.: Solubility of individual polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in supercritical fluids: CO₂, CO₂/MeOH and CO₂/n-C₄H₁₀. - In: The Journal of Supercritical Fluids. - 14(1999)3. - S. 197 - 211
- [44] N. N.: Stellungnahme Nr. 032/2010 des BfR vom 26. Juli 2010, recherchiert am 06.03.12 - URL: http://www.bfr.bund.de/cm/343/krebserzeugende_polyzyklische_aromatische_kohlenwasserstoffe_pak_in_verbraucherprodukten_sollen_eu_weit_reguliert_werden.pdf
- [45] N. N.: Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. The EFSA Journal (2008) 724: S. 1 - 114. Recherchiert am 05.03.12 - URL: <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/724.pdf>
- [46] N. N.: The Massachusetts Department of Environmental Protection: “Toxics and Hazards – Polycyclic aromatic Hydrocarbons”, abgerufen am 05.03.2012 - URL: <http://www.mass.gov/dep/toxics/pahs.htm>
- [47] N.N.: Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? - Umweltbundesamt, 2012

- [48] N.N.: Verordnung zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. - Kommission der Europäischen Gemeinschaft, 2006
- [49] Anitescu, G.; Tavlarides, L. L.: Solubilities of solids in supercritical fluids-I. New quasistatic experimental method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + pure fluids. - In: Journal of Supercritical Fluids. - 10 (1997) - S. 175 - 189
- [50] Pimenta, A. S.; Vital, B. R.; Bayona, J. M.; Alzaga, R.: Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products from pyrolysis of Eucalyptus grandis by supercritical fluid extraction and GC/MS determination. - In: Fuel. - 77(1998)11. - S. 1133 - 1139
- [51] Ashraf-Khorassani, M.; Combs, M. T.; Tayloe, L. T.: Effect of Moisture on Supercritical Fluid Extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Phenols from Soil Using an Automated Extractor. - In: Journal of High Resolution Chromatography. (1995)
- [52] Monserrate, M.; Olesik, S. V.: Evaluation of SFE-CO₂ and Methanol-CO₂ Mixtures for the Extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from House Dust. - In: Journal of Chromatographic Science. - Vol. 35(1997)
- [53] N. N.: Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (Februar 2007): „Photoinitiatoren in Kartonverpackungen (ITX)“, abgerufen am 27.4.2011 - URL:http://www.laves.niedersachsen.de/live/live.php?navigation_id=20061&article_id=73351&_psmand=23
- [54] Castle L.; Damant AP.; Honeybone CA.; Johns SM.; Jickells SM.; Sharman M.; Gilbert J.: "Migration studies from paper and board food packaging materials. Part 2. Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure ink photoinitiators." Food Addit. Contam. (1997)14 (1) - S. 45 - 52.
- [55] N. N.: Scientific Opinion of EFSA prepared by the Panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF) on Toxicological evaluation of benzophenone. The EFSA Journal 11 (2009), 04: S. 1 - 30.
- [56] N.N.: Verordnung der EU-Kommission Nr. 10/2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. - Europäischen Union, 2011
- [57] N. N.: Verband der deutschen Lackindustrie e.V.: Ausschlussliste für Druckfarben und zugehörige Produkte, 7. überarbeitete Auflage vom April 2011 abgerufen - URL: <http://www.druckfarben-vdl.de/default2.asp?rub=975&tma=1235&cmd=shd&docnr=129265&nd=&ond=aiud>
- [58] Langhammer, J.-P.: „Migration von Verpackungsinhalten in Lebensmittel – Aktuelle Rechtsvorschriften für das Bedrucken von Lebensmittelverpackungen (CH, D, Europa)“, 63. DTFA-Fachtagung (2011), Kassel, abgerufen am 01.03.2012 - URL: <http://www.dfta.de/media//dfta/veranstaltungen/dr.-langhammer.pdf>
- [59] N. N.: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Übersicht über die Programme des Bundesweiten Überwachungsplans 2012 „Photoinitiatoren in karton-/papierverpackten Import-Lebensmitteln“, abgerufen am 01.03.2012 - URL: http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/05_BUEp_dokumente/BUEp_programm_2012.pdf?__blob=publicationFile&v=2
- [60] Putz, H.-J.; Kersten, A.; Schabel, S.: Anorganische und organische Inhaltsstoffe in Papier - Vorkommen, Quellen und Senken. - In: Müllhandbuch. - (2012)
- [61] Bilitewski, B.; Wagner, J.; Kügler, T.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: „Möglichkeiten der getrennten Erfassung und des Recyclings von Zeitungsaltpapier“, Intecus-Studie (Mai 2011)

-
- [62] Demel, I.; Kappen, J.; Kersten, A.; Putz, H.-J.: „Bewertung von Maßnahmen zur Problemlösung von Mineralöl in Verpackungspapieren und Karton“ (Februar 2012), Schlussbericht INFOR-Projekt 155
- [63] Hirsch, G.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: “Reasonable use of recovered paper - Removal of low-grade fiber material of recovered fiber suspensions.” 9th Research Forum on Recycling, Norfolk (2010)
- [64] Hirsch, G.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: „Nachhaltige Stoffkreisläufe in der Papierindustrie – Potenziale durch die gezielte Ausschleusung minderwertigen Fasermaterials für die energetische Verwertung.“ Zwischenbericht Faudi-Projekt 77 (2010,) Darmstadt, Technische Universität, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
- [65] Ewald, C.; Kersten, A.; Putz, H. J.; Demel, I.; Hanecker, E.: Entfrachtung von Mineralölen aus Altpapierstoffsuspensionen. TU Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) / Papiertechnische Stiftung (PTS), München, Abschlussbericht zu INFOR Projekt 156, 2014
- [66] Zerler, D.; Scudlik, R.: Lehrbuchreihe der Papiererzeugung, Band 2 „Stoffaufbereitung“ (2007)
- [67] Villforth, K.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: „Increase of Flotation Yield“, (Dezember 2009), INGEDE-Bericht 120 08 PMV
- [68] Kersten, A.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: “Volatile Organic Compounds in Printed Papers and Measures for Removal in Recovered Paper Processing.” 9th Research Forum on Recycling, Norfolk (2010)
- [69] Gehr, V.; Jann, O.; Söffge, M.; Wilke, O.: „Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen aus Recyclingpapieren und ihre Relevanz für die Innenraumlufthqualität.“, Wochenblatt für Papierfabrikation. 17 (2004): S. 1010 - 1014
- [70] Mäurer, A.; Gruber, L.: „Einsatz von Sekundärrohstoffen zur Produktion von Verpackungen für die Lebensmittelindustrie – Untersuchungen zur Minimierung von papierbegleitenden Inhaltsstoffen.“ (Februar 2002), Endbericht (Band I und Band II) zum BMBF-Projekt. Freising.
- [71] Hamm, U.; Bobek, B.; Götsching, L.: „Bilanzierung organischer Inhaltsstoffe bei der Papiererzeugung aus Altpapier.“ (Januar 2001), Schlussbericht AiF-Projekt Nr. 11565 N. Darmstadt.
- [72] Müller-Mederer, Ch.; Hamm, U.; Putz, H.-J.; Götsching, L.: Verringerung der Schadstoffbelastung bei gleichzeitiger Qualitätsverbesserung von Altpapierstoff durch Anwendung der Flotationstechnologie für die Herstellung von Verpackungspapieren und Karton. TU Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Abschlussbericht zu AiF-Projekt 10719 N, 1998
- [73] Ewald, C.; Kersten, A.: Mineralölentfrachtung von Altpapierstoffen durch thermisch-mechanische Maßnahmen. TU Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Abschlussbericht zu AiF-Projekt 17272 N, 2014
- [74] Blaney, C.; Hossain, S.: “Supercritical Fluid Extraction of Recycled Fibers to Remove Dioxins, Stickies, and to Sanitize” (1997), ACS Symposium Series 670 "Supercritical Fluids: Extraction and Pollution Prevention", (1997) CH. 4: S. 57 - 66
- [75] Nerín, C.; Asensio E.; Jiménez, C.: Supercritical Fluid Extraction of Potential Migrants from Paper and Board Intended for Use As Food Packaging Materials. In: Anal. Chem. 2002. 74; S. 5831 – 5836
- [76] Schwarz, H.; Schäfer, J.: Patent DE 10 2011 004 808 B4 Entfernung von Mineralölanteilen bei der Altpapieraufbereitung, 2014

-
- [77] Randall L.G.: Sep. Sci. Technol. 17, 1 (1982) □ The Present Status of Dense (Supercritical) Gas Extraction and Dense Gas Chromatography: Impetus for DGC/MS Development
- [78] Goedecke, R.: Fluidverfahrenstechnik - Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis; Kapitel 11: Trennverfahren mit überkritischen Fluiden; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; 2006; S. 993 - 1130
- [79] Gupta, R. B.; Shim, J. J.: Solubility in Supercritical Carbon Dioxide.; Taylor & Francis, 2007; ISBN 0849342406
- [80] Stahl, E.; Quirin, K.-W.: Extraktion von Naturstoffen mit verdichteten Gasen. In: Naturwissenschaften 71, (194) Springer-Verlag 1984; S. 181 - 191
- [81] Löhr, K.: "Entfernung von Wachsresten auf komplexen Formteilen durch überkritisches CO₂.", Chemie Ingenieur Technik, 72 (2000): S. 949 – 950
- [82] Dahmen, N.; Schön, J.; Dinjus, E.: „Entölungsverfahren unter Nutzung von komprimiertem Kohlendioxid.“, Chemie Ingenieur Technik, 72 (2000): S. 950
- [83] Schön, J.; Dahmen, N.; Schmieder, H.; Ebert K.: Separation of Oil-Contaminated Glass Grinds by Supercritical Fluid Extraction (SFE), Separation Science and Technology, 32:1-4, 1997, S. 883 – 897
- [84] Banchemo, M.: Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review. - In: Coloration Technology. - 129(2013)1
- [85] Stahl E.; Quirin K.W.; Gerard D.: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1987
- [86] Buchwald, A.: Simulation von Hochdruckextraktionsverfahren zur Entfernung organischer Verbindungen aus kontaminierten Böden. Universitäts- und Landesbibliothek, 2001
- [87] Brennecke, J. F.; Eckert, C. A.: Phase equilibria for supercritical fluid process design. AIChE J., 35: 1989, S. 1409 – 1427
- [88] Moriyoshi, T. ; Kita, T. ; Uosaki, Y.: Static Relative Permittivity of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide up to 30 MPa. - In: Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. - 97(1993)4. - S. 589-596
- [89] Sunarso, J.; Ismadji, S.: Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. In: Journal of Hazardous Materials 161 (2009); S. 1 – 20
- [90] Götsching, L. and Pakarinen, H.: Papermaking Science and Technology, 7, Recycled Fibres and Deinking , Helsinki, (2000)
- [91] N.N.: INGEDE Methode 11, Bewertung der Rezyklierbarkeit von Druckprodukten – Prüfung der Deinkbarkeit –, 2012, Verfügbar auf: <http://www.ingede.de/ecopaperloop/de/methoden/INGEDE-Methode%2011%20%28DE%202012%29.pdf>
- [92] Legleitner, M.: Einflüsse verschiedener Packungsarten und -dichten auf die Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Papier mittels überkritischem CO₂. - Darmstadt, TU-Darmstadt, Institut für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Bachelor-Thesis, 2014
- [93] N.N.: BfR - Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID, <http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf>
- [94] Eurotechnica: Handbuch zur Versuchsanlage HPE Lab500

-
- [95] Lendle, I.: Parameterscreening für die überkritische CO₂-Extraktion zur Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus Zeitungen. - Darmstadt, Technische Universität, Institut für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Master-Thesis, 2013
- [96] Otto. Redlich, O.; Kwong, J. N. S.: *On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.* In: *Chemical Reviews.* 44, Nr. 1, 1949, S. 233–244
- [97] Peng, D.-Y.; Robinson D.P.: A New Two-Constant Equation of State. In: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1) (1976), S. 59-64
- [98] <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>
- [99] Özkal, S.G.; Yener, M.E.; Bayindirli, L.: Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. In: *J. of Supercritical Fluids* 35 (2005), S. 119–127
- [100] Martínez, J.; Monteiro, A.R.; Rosa, P.T.V.; Marques, M.O.M.; Meireles, M.A.A.: Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem.*, 42 (2003), S. 1057–1063
- [101] Tan, C.; Liou, D.: Modeling of desorption at supercritical conditions. *AICHE J.*, 35 (6) (1989), S. 1029–1031
- [102] Gaspar, F.; Lu, T.; Santos, B.; Al-Duri, B.: Modeling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, 25 (2003), S. 247–260
- [103] Reverchon, E.: Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercrit. Fluids*, 10 (1997), S. 1–37
- [104] N.N.: INGEDE Methode 4, Bestimmung von Makrostickys in Faserstoffen –, 2013, Verfügbar auf: <http://www.ingede.com/ecopaperloop/de/methoden/INGEDE-Methode%204%20%28DE%202013%29.pdf>
- [105] Turton, R.; Bailie, R.C.; Whiting, W.B.; Shaeiwitz, J.A.: *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 2nd ed., Prentice Hall, Westford, 2003
- [106] Rosa, P.T.V.; Meireles, M.A.A.: Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction, *Journal of Food Engineering* 67 (2005) S. 235 – 240
- [107] de Melo, M.N.R.; Barbosa, H.M.A.; Passos, C.P.; Silva, C.M.: Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: Measurement of extraction curves, oil characterization and economic analysis. *Journal of Supercritical Fluids* 86 (2014) S. 150 – 159
- [108] Rocha Uribe, J.A.; Novelo Perez, J.I.; Ruiz Mercado, C.A.: Cost Estimation for CO₂ Supercritical Extraction Systems and Manufacturing Cost for Habanero Pepper. In: *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, Cartagena de Indias (Colombia)*, 2013
- [109] Brunner, G.: Applications of Supercritical Fluids. In: *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010.1 S. 321-342

Anhang Schlussbericht IGF 17756 N

Tabelle A: Referenzgehalte der verschiedenen Inhaltsstoffe in den analysierten Papier- und Kartonprodukten

	Benzo-phenon	BPA	DIPN	MOSH/MOAH	PCP	PCB	DIBP	DBP	BBP	DEHP	Naphthalin	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Pyren	Benzo-(ghi)-perylen	Formaldehyd	Glyoxal	paA
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Bestimmungsgrenze	0,4	0,5	2	~ 20	5		1	1	1	1	20	20	20	20	20	20	3	3	0,002
Zeitung_bed_1	1,8	6,5	6,5	4560	59	< 82	1,4	1,8	< 1	3,4	1298,7	186,9	331,4	47,8	231,2	69,7	3,7	< 3	< 0.002
Zeitung_bed_2	0,9	< 0,5	< 5	4934	< 5	< 85	< 1	< 1	< 1	< 1	2212,7	261	323,7	64,1	133,6	36,9	4,5	4,4	< 0.002
Zeitung_bed_3	1,5	2,4	< 5	2427	29	n.B.	< 1	< 1	< 1	4,4	n.B.	75	109	< 20	114	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
Mag_bed_1	0,4	< 0,5	< 5	475	< 5	< 76	< 1	< 1	< 1	< 1	30,8	153,3	359,1	< 20	< 20	< 20	3,4	3,3	< 0.002
Mag_bed_2	< 0,4	< 0,5	< 5	229	5	n.B.	< 1	< 1	< 1	2,1	n.B.	38,0	73,0	< 20	< 20	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
Mag_bed_3	< 0,4	2,5	< 5	241	233	n.B.	< 1	< 1	< 1	1,7	n.B.	24,0	66,0	< 20	20	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FSK_bed_1	5,5	10,4	11,5	347	174	n.B.	5,4	4,3	< 1	8,4	n.B.	< 20	79	< 20	26	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FSK_bed_2	3,3	8,3	17,3	407	115	n.B.	8,2	4,9	< 1	11,1	n.B.	< 20	62	< 20	23	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FSK_bed_3	< 0,4	< 0,5	< 5	172	< 5	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	< 20	32,0	< 20	< 20	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FSK_unbed_1	2,3	7,8	10,9	518	114	n.B.	6,5	5	< 1	9,0	n.B.	< 20	60	< 20	21	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FSK_unbed_2	2,8	8,1	16,9	211	171	n.B.	7,3	3,4	< 1	7,2	n.B.	< 20	46	< 20	< 20	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FSK_unbed_3	< 0,4	< 0,5	< 5	133	< 5	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	< 20	38,0	< 20	< 20	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
Wellpappe_unbed_1	2	11,2	9,9	225	79	n.B.	5,3	4,3	< 1	10,1	24	< 20	56	< 20	23	< 20	n.B.	n.B.	< 0.002
Wellpappe_unbed_2	2,8	11,7	12,6	539	25	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	< 20	82,0	< 20	30,0	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
WePaRoPa_unbed_1	2,9	17	20,8	330	63	n.B.	8,8	6,9	< 1	13,5	25	< 20	103	< 20	43	< 20	n.B.	n.B.	< 0.002
WePaRoPa_unbed_2	2,9	12,9	14,4	350	62	n.B.	7,7	5,6	< 1	12,7	35	< 20	104	< 20	48	20	n.B.	n.B.	< 0.002
WePaRoPa_unbed_3	2,2	16,6	Wdh.	575	72	n.B.	7,0	4,4	< 1	11,8	44,6	33,1	133,9	< 20	40	< 20	n.B.	n.B.	< 0.002
SD-Papier_unbed_1	< 0,4	< 0,5	20122	n.B.	< 5	n.B.	< 1	< 1	< 1	1,2	38,3	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	n.B.	n.B.	< 0.002
SD-Papier_unbed_2	0,7	< 0,5	12066	n.B.	< 5	n.B.	< 1	< 1	< 1	< 1	64	165,8	< 20	78,6	< 20	< 20	n.B.	n.B.	< 0.002

Tabelle B.1: Zusatzangaben zu den Extraktionsversuchen (Wellpappenroh papier)

Probe	EW lutro g	EW TG %	AW lutro g	AW TG %	CO ₂ - Menge kg	kgCO ₂ /kg EWotro kg/kg	kgCO ₂ /kg EWlutro kg/kg	Extrakt- menge g	Zeit min	Strömungs- geschw. g/min
100bar, 40°C, 93% TG, 25 kgCO ₂ /kg	200	93	198,60	92,43	4,5	24,19	22,50	1,62	98	45,92
100bar, 90°C, 93% TG, 25 kgCO ₂ /kg	200	93	196,99	96,54	4,5	24,19	22,50	2,96	114	39,47
400bar, 40°C, 93% TG, 25 kgCO ₂ /kg	200	93	196,46	92,63	5	26,88	25,00	2,65	105	47,62
400bar, 90°C, 93% TG, 25 kgCO ₂ /kg	200	93	193,99	96,60	5	26,88	25,00	6,72	110	45,45
400bar, 90°C, 75% TG, 25 kgCO ₂ /kg	265,67	75	240,94	79,94	5	25,09	18,82	22,61	109	45,87
100bar, 40°C, 93% TG, 35 kgCO ₂ /kg	215,13	93	213,82	93,20	7	34,99	32,54	1,14	148	47,30
100bar, 40°C, 93% TG, 50 kgCO ₂ /kg	215,15	93	212,38	93,70	10	49,98	46,48	2,80	213	46,95
100bar, 40°C, 75% TG, 25 kgCO ₂ /kg	287,60	75	283,16	77,50	5	23,18	17,39	4,71	104	48,08
250bar, 40°C, 93% TG, 25 kgCO ₂ /kg	215	93	212,10	93,40	5	25,01	23,26	2,82	106	47,17
100bar, 90°C, 93% TG, 35 kgCO ₂ /kg	215	93	209,22	97,00	7	35,01	32,56	5,41	147	47,62
100bar, 90°C, 75% TG, 25 kgCO ₂ /kg	286,66	75	277,72	84,40	5	23,26	17,44	9,89	106	47,17
250bar, 90°C, 75% TG, 25 kgCO ₂ /kg	286,66	75	260,38	78,80	5	23,26	17,44	27,56	105	47,62
400bar, 90°C, 75% TG, 35 kgCO ₂ /kg	286,66	75	234,54	82,42	7	32,56	24,42	52,97	147	47,62
100bar, 90°C, 93% TG, 2,5 kgCO ₂ /kg	215,80	93	k.A.	93,50	0,5	2,49	2,32	0,20	12	41,67

Tabelle B.2: Zusatzangaben zu den Extraktionsversuchen (Faltschachtelkarton)

Probe	EW lutro g	EW TG %	AW lutro g	AW TG %	CO2- Menge kg	kgCO2/kg EWotro kg/kg	kgCO2/kg EWlutro kg/kg	Extrakt- menge g	Zeit min	Strömungs- geschw. g/min
100bar, 40°C, 93% TG, 25 kgCO2/kg	215,44	93	214,07	93,30	5	24,96	23,21	1,26	107	46,73
100bar, 90°C, 93% TG, 25 kgCO2/kg	215,15	93	209,37	97,70	5	24,99	23,24	2,50	111	45,05
400bar, 40°C, 93% TG, 25 kgCO2/kg	215,16	93	212,20	94,76	5	24,99	23,24	3,06	111	45,05
400bar, 90°C, 93% TG, 25 kgCO2/kg	215	93	206,00	97,00	5	25,01	23,26	11,65	111	45,05
100bar, 40°C, 93% TG, 35 kgCO2/kg	215,57	93	213,07	95,14	7	34,92	32,47	1,61	147	47,62
100bar, 40°C, 75% TG, 25 kgCO2/kg	290,33	75	283,13	77,00	5	22,96	17,22	7,38	95	52,63
400bar, 90°C, 75% TG, 25 kgCO2/kg	276,00	75	235,37	81,20	5	24,15	18,12	29,81	106	47,17
100bar, 40°C, 93% TG, 2,5 kgCO2/kg	215	93	214,40	93,80	0,5	2,50	2,33	0,22	11	45,45
100bar, 40°C, 93% TG, 12,5 kgCO2/kg	215	93	213,58	94,10	2,5	12,50	11,63	0,77	52	48,08
400bar, 90°C, 93% TG, 2,5 kgCO2/kg	215	93	214,13	93,90	0,5	2,50	2,33	0,46	12	41,67
400bar, 90°C, 93% TG, 12,5 kgCO2/kg	215	93	207,50	94,40	2,5	12,50	11,63	5,49	54	46,30

Tabelle B.3: Zusatzangaben zu den Extraktionsversuchen (Selbstdurchschreibepapier + Bleiche und Latenzversuch Zeitung)

Probe	EW lutro g	EW TG %	AW lutro g	AW TG %	CO2- Menge kg	kgCO2/kg EWotro kg/kg	kgCO2/kg EWlutro kg/kg	Extrakt- menge g	Zeit min	Strömungs- geschw. g/min
400bar, 90°C, 93% TG, 12,5 kgCO2/kg	130	93	126,50	95,00	1,625	13,44	12,50	3,29	38	42,76
400bar, 90°C, 93% TG, 25 kgCO2/kg	130	93	123,37	95,00	3,25	26,88	25,00	6,95	78	41,67
400bar, 90°C, 93% TG, 25 kgCO2/kg	130	93	125,60	95,00	3,25	26,88	25,00	3,97	78	41,67
400bar, 90°C, 75% TG, 25 kgCO2/kg	130	75	119,25	72,60	3,25	33,33	25,00	11,88	79	41,14
400bar, 90°C, 93% TG, 50 kgCO2/kg	130	93	124,87	94,50	6,5	53,76	50,00	5,46	145	44,83
Bleiche Zeitung	213,6	93	210,4	94,60	5	25,17	23,41	2,811	108	46,30
Latenz Zeitung	200	93	197,9	93,80	5	26,88	25,00	3,86	102	49,02

Tabelle C.1: Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen (Mittelwert aus Doppel- bzw. Dreifachbestimmung) in Zeitungen (100 % Altpapier, Offset-Coldset bedruckt, geschnitten, E.E. = Extraktoreingang, E.A. = Extraktorausgang)

Druck	Temp.	CO ₂ -Menge	Ausgangs-TG	Benzo-phenon	Bis-phenol A	DIPN	DIBP	DBP	BBP	DEHP	PCP	Mineralöle	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Pyren
bar	°C	kg _{CO2} /kg _{FS}	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
0	0	0	93	1,8	6,5	6,5	1,4	1,8	<1	3,4	59	4560	187	331	48	231
100	40	5	93	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	74	373	29	60	<20	72
100	40	25	93	1,3	7,6	<5	<1	<1	<1	<1	76	<20	<20	<20	<20	<20
100	60	5	93	1,4	7,7	<5	<1	<1	<1	3,6	74	2516	34	106	<20	<20
100	60	25	93	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	79	670	<20	40	<20	88
400	40	5	93	1,2	6,7	<5	<1	<1	<1	<1	59	172	23	44	<20	30
400	40	25	93	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	56	20	<20	21	<20	<20
400	60	5	93	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	40	160	<20	13	<20	<20
400	60	25	93	k.M.	6,3	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	33	<20	<20	<20	<20	<20
250	50	15	89	k.M.	6,7	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	27	23	<20	<20	<20	<20
250	50	15	89	0,4	7,3	<5	<1	<1	<1	<1	30	25	<20	30	<20	<20
100	40	5	85	k.M.	7,3	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	56	148	<20	20	<20	25
100	40	25	85	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	46	46	<20	<20	<20	<20
100	60	5	85	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	73	3304	51	136	<20	102
100	60	25	85	k.M.	7,8	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	58	382	<20	33	<20	61
400	40	5	85	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	30	128	<20	<20	<20	<20
400	40	25	85	0,5	6,2	<5	<1	<1	<1	<1	13	73	<20	<20	<20	<20
400	60	5	85	k.M.	5,4	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	8	28	<20	<20	<20	<20
400	60	25	85	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	18	94	<20	<20	<20	<20
200	40	5	93	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	64	56	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
200	40	5	89	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	52	70	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
200	40	5	85	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	36	71	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
200	40	5	81	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	34	211	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
200	40	5	77	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	25	304	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.

Druck	Temp.	CO2-Menge	Ausgangs-TG	Benzo-phenon	Bis-phenol A	DIPN	DIBP	DBP	BBP	DEHP	PCP	Mineralöle	Fluoren	Phenan-thren	Anthra-cen	Pyren
200	40	5	60	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	55	1809	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
200	40	5	50	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	45	2271	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	95	25	93	k.M.	5,9	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	24	<20	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	95	25	85	k.M.	4,9	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	11	<20	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	95	25	50	k.M.	4,7	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	8	854	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
0	0	0	93	1,3	7,0	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	36	3734	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
100	90	25	93	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	56	383	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
100	40	25	93	k.M.	7,4	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	40	26	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	40	25	93	1,3	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	47	118	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	90	25 E.E.	93	0,9	7,5	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	33	38	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	90	25 E.A.	93	<0,4	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	17	30	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	90	25 E.E.	75	0,7	7,5	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	25	889	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
400	90	25 E.A.	75	0,9	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	24	1145	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.

Tabelle C.2: Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen (Mittelwert aus Doppel- bzw. Dreifachbestimmung) in Zeitungen (100 % Frischfaser, Offset-Coldset bedruckt, geschreddert)

Druck	Temp.	CO2-Menge	Ausgangs-TG	Mineralöle	Fluoren	Phenan-thren	Anthra-cen	Pyren
bar	°C	kg _{CO2} /kg _{FS}	%	mg/kg TS	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
0	0	0	91	4934	261	324	64	134
100	35	3	91	372	48	60	<20	46
100	35	5	91	76	91	119	<20	42
100	35	7	91	86	36	48	<20	21

Tabelle C.3: Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen (Mittelwert aus Doppel- bzw. Dreifachbestimmung) in Faltschachtelkarton (unbedruckt, geschreddert)

Druck	Temp.	CO ₂ -Menge	Ausgangs-TG	Benzo-phenon	Bisphenol A	DIPN	DIBP	DBP	BBP	DEHP	Mineral-öle	PCP
bar	°C	kg _{CO2} /kg _{FS}	%	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg TS	µg/kg TS
0	0	0	93	2,5	7,6	11,2	7	5	1	11	985	42
100	40	2,5	93	2,2	k.M.	5,5	3	3	<1	3	472	44
100	40	12,5	93	2,1	k.M.	4,3	3	3	<1	1	293	43
100	40	25	93	2,3	k.M.	4,6	3	3	<1	<1	228	43
100	40	35	93	1,8	k.M.	<4	3	3	<1	1	222	45
100	40	25	75	< 0,4	k.M.	4,8	<1	<1	<1	2	329	25
100	90	25	93	1,7	k.M.	4,4	2	2	<1	4	380	46
400	40	25	93	1,9	k.M.	<4	3	3	<1	<1	158	40
400	90	2,5	93	0,7	7,0	<4	1	<1	<1	1	201	34
400	90	12,5	93	0,5	6,9	<4	<1	<1	<1	<1	80	27
400	90	25	93	0,6	6,8	<4	<1	<1	<1	<1	72	24
400	90	25	75	< 0,4	4,3	<4	<1	<1	<1	2	121	< 5

Tabelle C.4: Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen (Mittelwert aus Doppel- bzw. Dreifachbestimmung) in Wellpappenroh papier (unbedruckt, geschnitten)

Druck	Temp.	CO ₂ -Menge	Ausgangs-TG	Benzophenon	Bisphenol A	DIPN	Mineralöle	PCP
bar	°C	kg _{CO2} /kg _{FS}	%	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	µg/kg TS
0	0	0	93	3,2	14,0	18,1	539	125
100	40	2,5	93	2,4	14,3	9,2	266	126
100	90	2,5	93	2,3	13,9	13,1	559	124

Druck	Temp.	CO2-Menge	Ausgangs-TG	Benzophenon	Bisphenol A	DIPN	Mineralöle	PCP
400	40	2,5	93	2,6	14,2	10,4	361	116
400	90	2,5	93	1,2	14,0	56,3	241	96
0	0	0	93	3,4	12,7	18,1	790	50
100	40	25	93	2,5	14,3	6,8	186	39
100	90	25	93	1,4	k.M.	6	352	59
400	40	25	93	2	k.M.	<5	96	46
400	90	25	93	0,5	12,7	<5	41	30
400	90	25	75	<0,4	9,7	<5	110	14
0	0	0	93	2,9	14,2	12,3	580	52
100	40	35	93	k.M.	k.M.	8,1	112	k.M.
100	40	50	93	k.M.	k.M.	8,0	136	k.M.
100	40	25	75	k.M.	k.M.	9,9	184	k.M.
250	40	25	93	2,7	k.M.	7,5	98	k.M.
100	90	35	75	2,1	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
100	90	25	75	1,7	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.
250	90	25	75	0,5	k.M.	<5	121	14
400	90	35	75	k.M.	8,7	k.M.	81	7
100	90	2,5	93	2,4	14,1	10,0	550	51

Tabelle C.5: Gehalt an DIPN (Mittelwert aus Doppel- bzw. Dreifachbestimmung) in Selbstdurchschreibepapier (unbedruckt)

Druck in bar	Temp. in °C	CO2-Menge in kg _{CO2} /kg _{FS}	Ausgangs-TG in %	Vorbehandlung	DIPN in mg/kg
0	0	0	93	Geschreddert	11.262
100	40	2,5	93	Geschreddert	11.235
100	90	2,5	93	Geschreddert	11.552
400	40	2,5	93	Geschreddert	10.739

Druck	Temp.	CO2-Menge	Ausgangs-TG	Vorbehandlung	DIPN
400	90	2,5	93	Geschreddert	7.028
0	0	0	93	Geschreddert	19.224
0	0	0	93	Geschnitten	19.408
400	90	12,5	93	Geschnitten	12.833
400	90	25	93	Geschnitten	11.277
400	90	25	93	Geschreddert	8.481
400	90	25	75	Geschnitten	1.014
400	90	50	93	Geschnitten	6.772

Tabelle D: Einfluss Strömungsgeschwindigkeit von gemahlener Zeitung

Versuch	Zeitung Gemahlen	Mineralölgehalt (MOSH+MOAH) in mg/kg TS			Extraktion in % (MW)	Extraktions- zeit in min	CO2-Menge in kg/kg TS
		a	b	MW			
Referenz		355	531	443	0	0	0
3 kg CO2/kg TS; 13,5 min	Oben	50	34	42	89	13,5	3
	Unten	58	49	54			
1 kg CO2/kg TS; 13,2 min	Oben	Höher als Referenz - verworfen			79	13,2	1
	Unten	113	72	93			
3 kg CO2/kg TS; 5,8 min	Oben	69	103	86	84	5,8	3
	Unten	51	69	60			

Tabelle E.1: Papiertechnologische Eigenschaften von Zeitungen (CO₂-Menge: 2,5 kg_{CO2}/kg_{FS})

Mittelwerte	Asche	WRV	SR	m _A	Dicke	Dichte	Tensile-Index	Bruchkraft	Reißlänge	WRA	Biegesteifigkeit	Porosität	Rauheit	Weißgrad	L*	a*	b*	Opazität
	%	%		g/m ²	mm	g/cm ³	Nm/g	N	km	Nm ² /g	Nm ³ /g	ml/min	ml/min	%	-	-	-	%
Referenz zu 2,5 kg/kg	13,4	k.M.	k.M.	79,23	0,138	0,574	37,36	44,40	3,81	1150	57	200	418	39,52	70,23	-1,17	2,04	99,73
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	13,4	k.M.	k.M.	78,32	0,135	0,581	39,22	46,08	4,00	1225	51	188	440	39,17	69,78	-1,11	1,69	99,77
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	13,0	k.M.	k.M.	77,36	0,137	0,563	32,06	37,20	3,27	1169	50	286	426	39,08	70,02	-1,13	2,22	99,90
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	12,0	k.M.	k.M.	77,23	0,139	0,555	35,43	41,04	3,61	1125	55	268	488	36,73	67,96	-1,07	1,63	97,21
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	12,8	k.M.	k.M.	77,08	0,139	0,554	32,69	37,80	3,33	1144	49	317	493	37,30	68,51	-1,05	1,84	99,55
Mittelwerte	Faserlänge (LI)	Faserbreite	Fibrillation	Curl	Mittlere Partikelgröße	Schmutzpunkte - Intervall in µm für Anzahl/m ²						Schmutzpunkte - Intervall in µm für Fläche/m ²						
	mm	µm	%	%	µm ²	50 bis 100	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	50 bis 100.	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	
Referenz zu 2,5 kg/kg	1,03	21,30	5,83	15,09	11472	5424	1383	383	159	159	55	22	15	9	6	14	19	
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	1,05	21,70	5,50	15,37	15858	3616	998	376	201	176	69	15	11	9	8	15	27	
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	1,02	22,47	6,17	14,94	10706	7691	1727	525	205	209	63	31	19	12	8	17	22	
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	1,04	21,70	5,40	16,84	15710	2418	699	257	129	107	51	10	8	6	5	9	18	
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	1,02	21,10	5,27	17,24	12094	8040	2235	723	222	261	96	33	25	17	9	23	35	
StAbW	Asche	WRV	SR	m _A	Dicke	Dichte	Tensile-Index	Bruchkraft	Reißlänge	WRA	Biegesteifigkeit	Porosität	Rauheit	Weißgrad	L*	a*	b*	Opazität
	%	%		g/m ²	mm	g/cm ³	Nm/g	N	km	Nm ² /g	Nm ³ /g	ml/min	ml/min	%	-	-	-	%
Referenz zu 2,5 kg/kg	k.A.	k.M.	k.M.	0,04	0,014	-	3,02	16,17	k.A.	71	k.A.	11	21	0,69	0,51	0,04	0,05	k.A.
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	k.M.	k.M.	0,04	0,000	-	1,57	11,65	k.A.	89	k.A.	5	15	0,61	0,45	0,01	0,03	k.A.
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	k.M.	k.M.	0,01	0,000	-	1,18	6,64	k.A.	53	k.A.	3	15	0,39	0,27	0,01	0,05	k.A.
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	k.M.	k.M.	0,04	0,000	-	0,87	9,09	k.A.	76	k.A.	6	26	0,20	0,17	0,03	0,05	k.A.
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	k.M.	k.M.	0,05	0,001	-	0,98	9,71	k.A.	78	k.A.	8	27	0,12	0,11	0,03	0,06	k.A.
StAbW	Faserlänge (LI)	Faserbreite	Fibrillation	Curl	Mittlere Partikelgröße	Schmutzpunkte - Intervall in µm für Anzahl/m ²						Schmutzpunkte - Intervall in µm für Fläche/m ²						
	mm	µm	%	%	µm ²	50 bis 100	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	50 bis 100.	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	
Referenz zu 2,5 kg/kg	0,03	0,10	0,06	0,12	1912	1656	411	170	91	87	31	7	5	4	4	8	9	
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	0,04	0,46	0,36	0,33	3656	1200	316	150	96	75	47	5	4	4	4	7	25	
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	0,04	0,31	0,15	0,16	1460	2186	507	207	108	116	26	9	6	5	4	10	8	
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	0,02	0,10	0,00	0,31	4108	800	243	125	84	98	21	3	3	3	3	8	8	
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	0,07	0,10	0,12	0,05	1929	3015	914	314	145	159	61	12	10	7	6	14	25	

Tabelle E.2: Papiertechnologische Eigenschaften von Zeitungen (CO₂-Menge: 25 kg_{CO2}/kg_{FS})

Mittelwerte	Asche	WRV	SR	m _A	Dicke	Dichte	Tensile-Index	Reißlänge	WRA	Weißgrad	L*	a*	b*	Faserlänge (L)	Faserbreite	Fibrillation	Curl
	%	%		g/m ²	mm	g/cm ³	kNm/kg	km	Nm ² /g	%	-	-	-	mm	µm	%	%
Referenz zu 25 kg/kg	k.M.	205	52,5	76,04	0,129	0,589	31,17	k.M.	956	41,51	72,10	-1,40	2,79	1,18		2,82	9,43
100 bar, 40 °C, 25 kg/kg	k.M.	225	60,0	77,24	0,130	0,595	36,39	k.M.	1055	40,70	71,42	-1,43	2,58	1,12		2,92	21,80
100 bar, 90 °C, 25 kg/kg	18,1	206	54,5	77,20	0,1343	0,575	29,57	3,01	940	42,3	71,91	-0,90	1,65	1,17	18,2	2,91	12,35
400 bar, 40 °C, 25 kg/kg	18,1	208	48,0	80,68	0,1396	0,578	35,07	3,57	1059	40,61	70,56	-0,85	1,31	1,14	17,9	2,8	14,8
400 bar, 90 °C, 25 kg/kg	18,4	197	51,0	80,52	0,1355	0,594	34,17	3,48	1042,5	40,5	70,58	-0,80	1,49	1,17	18,3	2,68	11,71
StAbW																	
StAbW	Asche	WRV	SR	m _A	Dicke	Dichte	Tensile-Index	Reißlänge	WRA	Weißgrad	L*	a*	b*	Faserlänge (L)	Faserbreite	Fibrillation	Curl
	%	%		g/m ²	mm	g/cm ³	kNm/kg	km	Nm ² /g	%	-	-	-	mm	µm	%	%
Referenz zu 25 kg/kg	k.A.	k.A.	k.A.	1,44	0,003	-	1,64	0,17	47	0,29	0,20	0,04	0,05	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
100 bar, 40 °C, 25 kg/kg	k.A.	k.A.	k.A.	0,72	0,002	-	139	0,2	81	0,12	0,12	0,02	0,08	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
100 bar, 90 °C, 25 kg/kg	k.A.	8	2,1	0,05	0,0043	-	0,30	0,03	15	0,57	0,34	0,13	0,11	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
400 bar, 40 °C, 25 kg/kg	k.A.	10	1,4	0,03	0,0032	-	1,42	0,14	9	0,27	0,15	0,07	0,10	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
400 bar, 90 °C, 25 kg/kg	k.A.	33	0,0	0,03	0,0039	-	0,23	0,02	12	0,57	0,36	0,13	0,07	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

Tabelle E.3: Papiertechnologische Eigenschaften von Wellpappenrohpaper (CO₂-Menge: 25 kg_{CO2}/kg_{FS})

Mittelwerte	Asche	WRV	SR	m _A	Dicke	Dichte	Tensile-Index	WRA	Weißgrad	L*	a*	b*	Faserbreite	Fibrillation	Curl
	%	%		g/m ²	mm	g/cm ³	Nm/g	Nm ² /g	%	-	-	-	µm	%	%
Referenz zu 25 kg/kg		186	41	76,10	0,135	0,565	37,54	1019	21,88	64,73	7,90	18,68	18	2,45	7,79
100 bar, 40 °C, 25 kg/kg	17,4	186	32	82,97	0,174	0,477	24,06	1100	22,22	64,78	7,42	18,20	19	2,67	8,97
100 bar, 90 °C, 25 kg/kg	17,4	193	43	77,15	0,149	0,518	30,46	947	21,11	64,49	8,50	19,76	18	3,60	7,11
400 bar, 40 °C, 25 kg/kg	17,5	192	36	77,65	0,140	0,554	35,18	1017	22,07	64,81	7,76	18,54	18	2,32	9,13
400 bar, 90 °C, 25 kg/kg	17,5	173	38	77,62	0,175	0,444	23,61	826	22,57	65,03	7,30	18,01	20	2,28	8,81
StAbW	Asche	WRV	SR	m _A	Dicke	Dichte	Tensile-Index	WRA	Weißgrad	L*	a*	b*	Faserbreite	Fibrillation	Curl
	%	%		g/m ²	mm	g/cm ³	Nm/g	Nm ² /g	%	-	-	-	µm	%	%
Referenz zu 25 kg/kg	k.A.	52	1	0,03	0,007	k.A.	0,04	9	0,31	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
100 bar, 40 °C, 25 kg/kg	k.A.	78	2	0,19	0,013	k.A.	1,12	10	0,47	0,26	0,37	0,44	k.A.	k.A.	k.A.
100 bar, 90 °C, 25 kg/kg	k.A.	88	1	0,02	0,012	k.A.	0,31	17	0,10	0,11	0,05	0,07	k.A.	k.A.	k.A.
400 bar, 40 °C, 25 kg/kg	k.A.	4	0	0,02	0,005	k.A.	0,59	15	0,54	0,20	0,57	0,68	k.A.	k.A.	k.A.
400 bar, 90 °C, 25 kg/kg	k.A.	38	1	0,04	0,026	k.A.	1,08	14	0,13	0,09	0,04	0,08	k.A.	k.A.	k.A.

Tabelle E.4: Papiertechnologische Eigenschaften von Wellpappenrohpaper (CO₂-Menge: 2,5 kg_{CO2}/kg_{FS})

Mittelwerte	Asche	mA	Dicke	Dichte	Tensile-Index	WRA	Biege- steifigkeit	Weißgrad	L*	a*	b*	Opazität	Faser- länge (LI)	Faser- breite	Fibrillatio- n	Curl	Mittlere Partikel- größe
	%	g/m ²	mm	g/cm ³	Nm/g	mNm/m	Nm ² /g	%	-	-	-	%	mm	µm	%	%	µm ²
Referenz zu 2,5 kg/kg	7,7	77,60	0,138	0,563	44,74	1306	55,3	26,49	67,33	3,17	15,41	98,09	1,05	21,03	5,05	13,38	13934
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	8,0	76,92	0,137	0,561	46,90	1238	52,8	26,84	67,68	3,2	15,46	98,85	1,03	20,37	5,10	14,24	13850
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	8,0	76,62	0,137	0,559	39,68	1188	45,4	26,74	67,59	3,04	15,27	98,24	1,02	21,42	5,63	14,59	14228
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	7,3	78,78	0,140	0,565	44,07	1256	62,4	26,95	67,80	3,4	15,49	95,16	1,02	21,03	5,30	15,57	14225
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	7,7	77,92	0,139	0,560	40,14	1231	54,6	26,50	67,25	3,04	15,25	98,34	1,03	21,37	5,35	15,87	14145
Mittelwerte	Schmutzpunkte - Intervall in µm für Anzahl/m ²						Schmutzpunkte - Intervall in µm für Fläche/m ²						Porosität	Rauheit			
	50 bis 100	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	50 bis 100	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	ml/min	ml/min			
Referenz zu 2,5 kg/kg	14533	5827	2300	924	1094	113	62	66	53	36	92	36	525	546			
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	13327	5613	2032	891	1000	107	57	64	47	35	85	32	494	547			
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	16344	6376	2509	917	1220	155	70	73	59	35	103	52	635	549			
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	13997	5775	2189	900	1035	115	59	66	51	35	88	42	540	540			
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	14901	5907	2248	1002	1128	109	64	68	53	39	99	37	639	549			
StAbW	Asche	mA	Dicke	Dichte	Tensile- Index	WRA	Biege- steifigkeit	Weißgrad	L*	a*	b*	Opazität	Faser- länge (LI)	Faser- breite	Fibrillatio- n	Curl	Mittlere Partikel- größe
	%	g/m ²	mm	g/cm ³	Nm/g	Nm ² /g	Nm ² /g	%	-	-	-	%	mm	µm	%	%	µm ²
Referenz zu 2,5 kg/kg	k.A.	0,04	0,001	k.A.	1,51	68	2,87	0,32	0,35	0,14	0,13	k.A.	0,01	0,40	0,05	0,17	1531
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	0,04	0,001	k.A.	1,48	58	2,74	0,21	0,30	0,20	0,19	k.A.	0,02	0,25	0,10	0,09	1335
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	0,04	0,001	k.A.	1,72	79	2,32	0,08	0,07	0,04	0,07	k.A.	0,02	0,03	0,13	0,10	1133
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	0,02	0,001	k.A.	1,93	42	1,51	0,26	0,29	0,11	0,11	k.A.	0,01	0,15	0,10	0,16	1593
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	k.A.	0,03	0,001	k.A.	0,69	37	1,35	0,12	0,09	0,05	0,05	k.A.	0,01	0,06	0,05	0,18	1402
StAbW	Schmutzpunkte - Intervall in µm für Anzahl/m ²						Schmutzpunkte - Intervall in µm für Fläche/m ²						Porosität	Rauheit			
	50 bis 100	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	50 bis 100	100 bis 150	150 bis 200	200 bis 250	250 bis 500	500 bis 50000	ml/min	ml/min			
Referenz zu 2,5 kg/kg	1163	379	262	238	192	75	5	4	6	9	17	30	19	52			
100 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	1203	719	315	216	291	61	5	8	8	9	24	17	17	58			
100 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	1320	812	353	201	171	77	6	9	8	8	18	31	29	12			
400 bar, 40 °C, 2,5 kg/kg	923	462	416	202	212	72	4	6	10	8	17	36	11	43			
400 bar, 90 °C, 2,5 kg/kg	1520	794	410	185	256	70	7	9	10	7	27	26	15	51			

Tabelle E.5: Papiertechnologische Eigenschaften von Faltschachtelkarton

Mittelwerte	Asche	mA	Dicke	Dichte	WRV	SR	Bruchdehnung	Tensile-Index	WRA	WRA-Index	Biegesteifigkeit	Weißgrad D65/10° UVEX					Weißgrad D65/10° Normlichtart D65					Fiberlab Lc(l)	Faserbreite	Curl	Feinstoff	Fibrillation
	%	g/m²	mm	g/cm³	%		ε [%]	[Nm/g]	mN*m/m	mNm²/g	mN	%	Y	L*	a*	b*	%	Y	L*	a*	b*	mm	µm	%	%	%
Referenz	26,7	77,54	0,140	0,553	154	42,0	2,0	24,37	756	9,75	12,00	45,61	51,31	76,86	0,89	6,61	47,57	51,35	76,89	1,11	4,41	1,074	17,7	9,84	40,92	2,55
100 bar, 40 °C, 93 %, 2,5 kg/kg	26,4	79,24	0,137	0,578	157	40,5	2,2	26,56	810	10,22	12,60	45,29	50,82	76,57	0,22	6,23	47,08	50,93	76,63	1,10	4,51	1,072	17,7	14,68	42,04	2,75
100 bar, 40 °C, 93 %, 12,5 kg/kg	27,4	79,34	0,137	0,581	154	39,5	2,0	26,56	824	10,38	12,00	45,78	51,06	76,71	0,14	5,91	47,31	51,06	76,72	0,92	4,37	1,115	17,7	12,21	42,94	2,8
100 bar, 40 °C, 93 %, 25 kg/kg	26,3	81,01	0,141	0,575	158	44,0	1,9	25,83	865	10,68	12,80	45,52	50,71	76,50	0,69	6,04	47,50	51,31	76,87	1,07	4,44	1,114	17,6	8,11	41,1	2,72
100 bar, 40 °C, 93 %, 35 kg/kg	26,6	80,96	0,144	0,562	156	41,0	2,0	25,12	815	10,07	11,60	46,06	51,77	77,14	0,96	6,58	47,94	51,82	77,17	1,27	4,52	1,094	17,5	9,2	41,39	2,78
100 bar, 90 °C, 93 %, 25 kg/kg	26,4	78,96	0,142	0,556	161	41,0	1,9	24,33	778	9,85	12,80	45,69	51,33	76,88	0,85	6,55	47,48	51,37	76,90	1,14	4,55	1,079	17,9	9,12	41,68	2,89
400 bar, 40 °C, 93 %, 25 kg/kg	26,7	81,31	0,141	0,575	160	43,5	1,9	25,69	838	10,30	13,00	45,46	50,78	76,55	0,81	6,20	47,17	50,86	76,59	1,08	4,32	1,093	17,9	9,14	40,77	2,79
400 bar, 90 °C, 93 %, 2,5 kg/kg	26,8	78,88	0,139	0,568	160	39,5	2,1	26,17	807	10,23	12,60	45,37	50,88	76,60	0,21	6,19	47,35	51,20	76,80	0,92	4,48	1,102	17,8	13,32	43,06	2,68
400 bar, 90 °C, 93 %, 12,5 kg/kg	k.A.	79,26	0,138	0,574	157	40,5	2,2	27,79	804	10,15	12,40	44,92	50,87	76,60	0,34	6,72	46,81	50,87	76,60	1,15	4,76	1,087	17,8	13,32	43,9	2,76
400 bar, 90 °C, 93 %, 25 kg/kg	26,6	80,21	0,143	0,562	156	43,5	1,8	22,38	774	9,65	12,20	45,73	51,32	76,87	0,92	6,49	47,55	51,34	76,89	1,13	4,43	1,153	17,8	7,86	39,44	2,64
400 bar, 90 °C, 75 %, 25 kg/kg	k.A.	80,05	0,142	0,565	157	39,0	2,3	26,46	861	10,76	12,80	45,21	50,75	76,52	0,70	6,45	46,90	51,15	76,77	0,92	4,94	1,119	17,6	9,86	40,18	2,85

StAbW	Asche	mA	Dicke	Dichte	WRV	SR	Bruchdehnung	Tensile-Index	WRA	WRA-Index	Biegesteifigkeit	Weißgrad D65/10° UVEX					Weißgrad D65/10° Normlichtart D65				
	%	g/m²	mm	g/cm³	%		ε [%]	[Nm/g]	mN*m/m	mNm²/g	mN	%	Y	L*	a*	b*	%	Y	L*	a*	b*
Referenz	0,3	0,49	0,004	k.A.	3	1,4	0,1	0,38	20	0,24	1,41	0,28	0,34	0,20	0,02	0,07	0,43	0,52	0,31	0,17	0,10
100 bar, 40 °C, 93 %, 2,5 kg/kg	0,0	1,12	0,004	k.A.	3	0,7	0,1	0,26	15	0,19	0,55	0,75	0,63	0,38	0,10	0,41	0,59	0,65	0,39	0,17	0,14
100 bar, 40 °C, 93 %, 12,5 kg/kg	0,7	1,33	0,005	k.A.	5	0,7	0,1	0,27	65	0,75	1,41	0,25	0,19	0,12	0,05	0,09	0,25	0,21	0,13	0,08	0,10
100 bar, 40 °C, 93 %, 25 kg/kg	0,1	1,12	0,004	k.A.	4	1,4	0,2	0,66	39	0,50	2,49	0,30	0,22	0,14	0,10	0,26	0,17	0,19	0,12	0,18	0,11
100 bar, 40 °C, 93 %, 35 kg/kg	0,2	0,79	0,004	k.A.	4	0,0	0,2	1,30	72	0,88	1,52	0,16	0,25	0,15	0,07	0,18	0,50	0,56	0,33	0,16	0,06
100 bar, 90 °C, 93 %, 25 kg/kg	0,1	0,67	0,004	k.A.	3	1,4	0,1	0,11	29	0,42	0,45	0,19	0,21	0,13	0,12	0,34	0,19	0,26	0,16	0,17	0,13
400 bar, 40 °C, 93 %, 25 kg/kg	0,3	0,54	0,002	k.A.	2	0,7	0,1	0,86	38	0,41	0,00	0,19	0,29	0,18	0,13	0,38	0,23	0,27	0,16	0,13	0,09
400 bar, 90 °C, 93 %, 2,5 kg/kg	0,5	1,01	0,003	k.A.	2	0,7	0,1	0,17	19	0,16	0,89	0,55	0,37	0,22	0,06	0,26	0,62	0,53	0,32	0,12	0,16
400 bar, 90 °C, 93 %, 12,5 kg/kg	k.A.	1,65	0,003	k.A.	1	0,7	0,1	0,21	24	0,40	1,34	0,28	0,06	0,04	0,09	0,36	0,14	0,08	0,05	0,19	0,19
400 bar, 90 °C, 93 %, 25 kg/kg	0,1	0,92	0,005	k.A.	6	3,5	0,1	1,13	24	0,29	1,79	0,16	0,14	0,09	0,04	0,10	0,16	0,12	0,07	0,13	0,07
400 bar, 90 °C, 75 %, 25 kg/kg	k.A.	0,70	0,002	k.A.	1	1,4	0,0	0,24	29	0,43	0,45	0,60	0,47	0,29	0,14	0,25	0,47	0,42	0,25	0,14	0,10

Tabelle F: Extraktion von Mineralölen und PCP aus Altpapierstoff mit 30 % Stoffdichte

		Referenz	Referenz zentrifugiert	100bar/40°C 5kg/kg oben	100bar/40°C 5kg/kg mitte	100bar/40°C 5kg/kg unten	100bar/40°C 25kg/kg oben	100bar/40°C 25kg/kg mitte	100bar/40°C 25kg/kg unten	100bar/40°C 50kg/kg oben	100bar/40°C 50kg/kg mitte	100bar/40°C 50kg/kg unten	100bar/90°C 25kg/kg oben	100bar/90°C 25kg/kg mitte	100bar/90°C 25kg/kg unten
PCP	µg/kg TS	20	21	16	17	16	11	10	9	15	12	10	7	6	5
Mineralöle	mg/kg	3453	3433	3290	3397	3303	3307	3287	3237	3200	3240	2967	3293	3197	3133

Tabelle G: Einfluss der Extraktion auf Flotierbarkeit

Produkt	Wellpappenrohpapier Referenz			Wellpappenrohpapier Extrahiert			Zeitung Referenz			Zeitung Extrahiert		
Labormethode	INGEDE 11: PTS Zelle			INGEDE 11: PTS Zelle			INGEDE 11: PTS Zelle			INGEDE 11: PTS Zelle		
Chemie												
NaOH in %	0,60			0,60			0,60			0,60		
Wasserglas in %	1,80			1,80			1,80			1,80		
H2O2 in %	0,70			0,70			0,70			0,70		
Ölsäure in %	0,80			0,80			0,80			0,80		
SD Aufschlagen in %	15			15			15			15		
SD Flotaion in %	1			1			1			1		
Ergebnisse	Einzelwerte	Mittelwert		Einzelwerte	Mittelwert		Einzelwerte	Mittelwert		Einzelwerte	Mittelwert	
pH Werte												
Nach Pulpung (15% SD)	9,54	9,53	9,54	9,32	9,27	9,30	10,32	10,00	10,16	9,95	9,90	9,93
Vor Lagerung	9,28	9,29	9,29	9,24	9,19	9,22	9,37	9,32	9,35	9,58	9,57	9,57
Nach Lagerung	8,95	8,93	8,94	8,89	8,87	8,88	9,33	9,34	9,34	9,56	9,45	9,51
Zu Beginn der Flotation	8,71	8,61	8,66	8,76	8,74	8,75	9,10	9,07	9,08	9,10	8,99	9,05
UP - Undeinked Pulp												
Illumination C/2°												
Brightness R457 Filter Pad in %	26,76	26,76		22,32	22,32		39,05	39,05		38,17	38,17	
Y	38,23	38,23		34,30	34,30		41,41	41,41		40,44	40,44	
L*	68,19	68,19		65,20	65,20		70,46	70,46		69,78	69,78	
a*	2,12	2,12		4,42	4,42		-1,53	-1,53		-1,79	-1,79	
b*	16,40	16,40		18,59	18,59		2,98	2,98		2,89	2,89	
Illumination D65/10°												
Brightness R457 Filter Pad in %	25,81	25,81		22,32	22,32		39,04	39,04		38,17	38,17	
Y	37,50	37,50		33,46	33,46		41,41	41,41		40,44	40,44	
L*	67,65	67,65		64,53	64,53		70,46	70,46		69,78	69,78	
a*	2,31	2,31		6,71	6,71		-1,51	-1,51		-1,79	-1,79	
b*	17,02	17,02		17,62	17,62		2,99	2,99		2,89	2,89	
R [∞] , 700 in %	50,62	50,62		48,12	48,12		43,13	43,13		41,87	41,87	
ERIC Wert in ppm	595,17	595,17		549,97	549,97		1210,98	1210,98		1251,20	1251,20	
DP - Deinked Pulp												
Illumination C/2°												
Brightness R457 Filter Pad in %	27,94	28,24	28,09	23,68	23,68		48,93	48,99	48,96	46,93	46,97	46,95
Y	41,41	41,75	41,58	37,14	37,14		53,70	53,60	53,65	51,23	51,28	51,26
L*	70,47	70,69	70,58	67,38	67,38		78,29	78,23	78,26	76,82	76,85	76,84
a*	3,32	3,23	3,28	4,17	4,17		-1,28	-1,30	-1,29	-1,65	-1,62	-1,64
b*	18,49	18,44	18,47	19,96	19,96		5,19	5,01	5,10	4,80	4,80	4,80
Illumination D65/10°												
Brightness R457 Filter Pad in %	27,86	28,37	28,12	23,68	23,68		49,04	48,99	49,02	46,86	46,86	46,86
Y	41,40	41,83	41,62	36,20	36,20		53,78	53,61	53,70	51,21	51,18	51,20
L*	70,46	70,75	70,61	66,68	66,68		78,34	78,23	78,29	76,81	76,79	76,80
a*	3,35	3,22	3,29	6,63	6,63		-1,29	-1,30	-1,30	-1,66	-1,63	-1,65
b*	18,62	18,35	18,49	18,97	18,97		5,16	5,02	5,09	4,86	4,83	4,85
R [∞] , 700 in %	58,64	58,81	58,73	52,74	52,74		57,20	56,97	57,09	54,28	54,32	54,30
ERIC Wert in ppm	311,81	304,14	307,98	383,23	383,23		505,85	515,06	510,46	569,11	563,78	566,45