



INFOR-Projekt Nr. 156

Entfrachtung von Mineralölen aus Altpapierstoffsuspensionen

Schlussbericht

August 2014

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik

Papiertechnische Stiftung – PTS
München

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Projektbearbeiter:

Dipl.-Ing. Christian Ewald

Dipl.-Chem. Antje Kersten

Dr.-Ing. Hans-Joachim Putz

Dr. Frank Miletzky

Projektbearbeiter:

Dipl.-Ing. Ingrid Demel

Dr.-Ing. Elisabeth Hanecker

Schlussbericht INFOR-Projekt 156

Entfrachtung von Mineralölen aus Altpapier- stoffsuspensionen

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische
Verfahrenstechnik (PMV)
Technische Universität Darmstadt

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Projektbearbeiter:

Dipl.-Ing. Ingrid Demel (PTS)
Dr.-Ing. Elisabeth Hanecker (PTS)
Dipl.-Ing. Christian Ewald (PMV)
Dipl.-Chem. Antje Kersten (PMV)
Dr.-Ing. Hans-Joachim Putz (PMV)

August 2014

Projektbegleiter:

Thomas Bock / Reno De Medici, Arnsberg

Dr. Roland Dietrich / Weig Karton, Mayen

Johann Oberndorfer / UPM, Augsburg

Andreas Faul / INGEDE, Bietigheim-Bissingen

Dr. Alexander Fried / DS Smith, Aschaffenburg (Projektsprecher)

Dr. Hans-Günter Ludwig / Weig Karton, Mayen

Martin Mühlhauser / Mayr-Melnhof, Frohnleiten

Dr. Reinhardt Thiel / VDP, Bonn

Roland Thiemann / VPWP, Darmstadt

Dr. Bernhard Wirth / Papierfabrik Palm, Wörth

Projektlaufzeit: 01.11.2011 – 31.08.2014

Kontakt:

Technische Universität Darmstadt

Fachgebiet Papierfabrikation und

Mechanische Verfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Alexanderstr. 8

D-64283 Darmstadt

Telefon: +49 – 61 51 – 16 21 54

Fax: +49 – 61 51 – 16 24 54

E-Mail: schabel@papier.tu-darmstadt.de

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
1 Ausgangssituation.....	3
2 Zielstellung der Studie.....	5
3 Mineralölanalytik	7
3.1 Probenvorbereitung.....	7
3.2 Analytik.....	8
4 Lösungsweg A – Mineralölentfrachtung durch Feinstoffabtrennung	9
4.1 Probenauswahl und Probenvorbereitung	9
4.2 Messmethoden	10
4.2.1 Mineralölanalytik	10
4.2.2 Bestimmung des anorganischen Anteils	10
4.2.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung.....	10
4.3 Versuchsaufbau und -durchführung.....	10
4.3.1 Feinstofftrennung und Feinstoffbehandlung	10
4.3.2 Dispergierung der Feinstoffe.....	11
4.3.3 Erzeugen von organisch angereicherte Feinstofffraktionen.....	13
4.4 Ergebnisse und Diskussion	15
4.4.1 Ergebnisse Feinstofftrennung.....	15
4.4.2 Ergebnisse Dispergierung im Knetter	17
4.4.3 Ergebnisse Flotations- und Sedimentationsbehandlung der Feinstofffraktionen.....	18
5 Lösungsweg B – Druckwechselverfahren in Kombination mit selektiven Adsorptionsmitteln	24
5.1 Probenvorbehandlung und Mineralölanalytik.....	24
5.2 Versuchsdurchführung.....	25
5.2.1 Austrag durch Flotation.....	25
5.2.2 Mechanische Behandlung	25
5.2.3 Probenbehandlung.....	26
5.2.4 Verfahrensablauf	27
5.3 Ergebnisse und Diskussion	27
5.3.1 Mineralölanteil in Altpapierfraktionen der Offsetzeitung.....	27
5.3.2 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit.....	28
5.3.3 Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren.....	30

5.3.4	Mechanische Behandlung zur Unterstützung der Desorption.....	33
5.3.5	Chemikalieneinsatz zur Unterstützung der Desorption der Mineralöle von den Stoffkomponenten im Altpapierstoff	35
5.3.6	Vergleichende Bewertung	40
6	Vergleich und Bewertung beider Ansätze	41
7	Ausblick	42
8	Anhang.....	43
8.1	Zu Lösungsweg A	43
8.2	Zu Lösungsweg B:	49
8.2.1	Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit.....	49
8.2.2	Ergebnisse der MOAH-Gehalte	50
9	Literaturverzeichnis	54

Zusammenfassung

Die vorliegende Studie wurde von PTS und PMV im Rahmen eines vom INFOR-Forschungsrat genehmigten und geförderten Projektes durchgeführt. Es verfolgt die Zielstellung, verschiedene Verfahren zur Mineralölentfrachtung aus Altpapiersuspensionen im Labormaßstab zu untersuchen und das Potenzial für eine industrielle Umsetzung abzuschätzen. In dem Projekt wurden zwei unterschiedliche Projektvorschläge von PMV und PTS zusammengeführt.

A) Mineralölentfrachtung durch **Feinstoffabtrennung**

B) Mineralölentfrachtung durch **Druckwechselverfahren** in Kombination mit **selektiven Adsorptionsmitteln**

Lösungsweg A:

Am PMV wurde das Potenzial der Mineralölentfrachtung durch Feinstoffabtrennung aus der Altpapierstoffsuspension bewertet. Dazu kamen vier für die Produktion von Zeitungen, Wellpappe, Faltschachtelkarton (auch für den Lebensmitteleinsatz) und andere Pappen übliche Rohstoffmischungen (gemäß INFOR-Projekt 155) zum Einsatz. Diese wurden im Niederkonsistenzpulper der PMV-Versuchsanlage suspendiert und die Feinstoffe über einen Drucksortierer mit 150 µm Lochsiebkorb abgetrennt.

Da anorganische und organische Feinstoffe in der Regel in Form von Agglomeraten vorliegen, wurden die Feinstofffraktionen einem Dispergierprozess unterzogen, der eine Aufspaltung der Agglomerate zum Ziel hatte. Anschließend folgten die Trennprozesse Flotation und Sedimentation, um Feinstofffraktionen mit unterschiedlichen Aschegehalten zu erzeugen, die hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche sowie ihres Mineralölgehalts untersucht wurden. Dadurch sollte bestimmt werden, ob Feinstoffe bevorzugt an anorganischen oder organischen Feinstoffoberflächen adsorbiert vorliegen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die Mineralölgehalte von Gutstoff und Rejekt nach Flotations- und Sedimentationsbehandlung bezogen auf Werte unbehandelter Proben mit den Ergebnissen für die Reduzierung oder Erhöhung der spezifischen Oberfläche in Gutstoff und Rejekt korrelieren. Darüber hinaus wurde eine Korrelation zwischen der Reduzierung des Mineralölgehalts und der Reduzierung des Aschegehalts im Gutstoff festgestellt, was darauf schließen lässt, dass Mineralöle bevorzugt an Füllstoffen mit hoher spezifischer Oberfläche vorliegen. Außerdem scheinen Mineralöle eine höhere Affinität zu anorganischen Feinstoffen aufzuweisen, was mit deren verhältnismäßig hydrophoberen Oberfläche im Vergleich zu Faserfeinstoffen zusammenhängen könnte. Ein unterschiedliches Abtrennverhalten der MOSH- im Vergleich zu den MOAH-Verbindungen wurde in keinem der untersuchten Verfahren beobachtet. Die Eliminierungsraten der MOSH-Verbindungen stimmen mit denen der MOAH-Verbindungen unter Berücksichtigung der üblichen Schwankungsbreiten überein.

Durch Abtrennen anorganischer Feinstoffe bei der Flotation konnte bei Ausbeuten zwischen 20 und 40 % eine Aschereduzierung von knapp 55 – 75 % erzielt werden, die mit einer ähnlich hohen Mineralölreduzierung einher ging. Der Sedimentationsprozess hingegen erreichte lediglich Abtrennraten von knapp 30 - 50 %, die Ausbeuten lagen mit durchschnittlich 50 % aber wesentlich höher. Da der Mineralölaustrag aber im Wesentlichen mit den Austrag anorganischer Partikel zusammenhängt, wäre es denkbar, mit angepassten Flotationschemikalien

bessere Ausbeuten zu erzielen. Allerdings wären die Mineralölgehalte im Flotationsgutstoff aber immer noch 2 - 3 mal so hoch wie im Faserstoff nach Feinstofftrennung. Demnach wäre die Rückführung des Gutstoffs zur Festigkeitssteigerung und zur Reduzierung der Verluste in den Papierherstellungsprozess nur in Kombination mit anderen Maßnahmen denkbar.

Lösungsweg B:

Die Untersuchungen der PTS legten den Schwerpunkt auf im Offset-Coldset Druckverfahren hergestellte Zeitungen. Voraussetzung für eine möglichst vollständige Mineralölentfrachtung ist die Ablösung von an den Fasern adsorbierten Mineralölen. Der Lösungsweg untergliederte sich in die Vorgänge der Unterstützung der Desorption der Mineralöle von den Stoffkomponenten im Altpapierstoff durch den Einsatz von Druckwechselverfahren und Chemikalien, der Stabilisierung bzw. Adsorption der desorbierten hydrophoben Bestandteile und dem Austrag der stabilisierten bzw. adsorbierten Mineralölbestandteile.

Der überwiegende Teil der Mineralölbestandteile in Zeitungen haftet an der Feinstofffraktion, vor allem an Druckfarbenpartikeln und kann mit diesen ausgetragen werden. Der an der Faserfraktion haftende Anteil kann mit ca. 10 % abgeschätzt werden. Somit liegt die maximale Mineralölentfrachtung bei Abtrennung sämtlicher Feinstoffe durch Wäsche bei 90 %, wodurch erhebliche Verluste auftreten. Ein Ablösen der an den Fasern haftenden Mineralölbestandteile ist mit den untersuchten Verfahren nicht gelungen. Betrachtet man die MOAH Anteile in den einzelnen Stofffraktionen, so lässt sich keine bevorzugte Anreicherung von aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen in den unterschiedlichen Fraktionen feststellen.

Durch den Einsatz von Tensiden bei der Zerkleinerung kann der Mineralölanteil in der Feinstofffraktion reduziert werden. Die Ursache hierfür ist die Stabilisierung der Mineralöle in der wässrigen Phase. Somit kann der Mineralölanteil durch Eindickung verlustfrei um 30 – 40 % reduziert werden. Eine bessere Entfrachtung um bis zu 70 % erfordert allerdings den Austrag eines Teils der Feinstofffraktion durch Entwässerung oder Flotation und ist mit Verlusten von bis zu 10 % verbunden. Keinen oder sogar einen negativen Einfluss auf den Reinigungsgrad haben eine mechanische Vorbehandlung mittels Druckwechselverfahren oder Knetdispersion sowie der Einsatz von Seife ohne nachfolgende Flotation. Bei Einsatz von Adsorptionsmitteln kann der Mineralölaustrag verbessert werden.

1 Ausgangssituation

Die in 2009 veröffentlichte Stellungnahme des BfR zum Thema Mineralölgehalte in Lebensmitteln¹ sowie diverse Veröffentlichungen in Funk und Fernsehen haben zu einer Vielzahl an Aktivitäten aller Beteiligten der Papierkette geführt. Die Tatsache, dass Lebensmittelverpackungskarton toxikologisch relevante Mineralölbestandteile enthalten können, ist nicht wegzudiskutieren, weshalb in verschiedenen Workshops, Tagungen, Seminaren, Arbeitskreisen etc. Lösungsmöglichkeiten und deren Auswirkungen auf die Stoffströme in der Papier- und Verpackungsindustrie mit unterschiedlicher Beteiligung der Industrie und der Behörden diskutiert wurden.

Bei den kritischen Bestandteilen handelt es sich im Wesentlichen um niedermolekulare Mineralölverbindungen mit Kettenlängen zwischen C10-C25 und einem Anteil aromatischer Verbindungen zwischen 15 und 25 %. Sie lassen sich im Wesentlichen in zwei Gruppen einteilen, die ungesättigten offenkettigen, meist verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffe („Mineral Oil Saturated Hydrocarbons“ – MOSH) und aromatische Kohlenwasserstoffe („Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons“ – MOAH), häufig mit alkylierten Seitenketten. Während für MOSH-Verbindungen mit einer Neubewertung der EFSA in Kürze gerechnet wird, ist über die Toxizität von MOAH-Verbindungen, zu denen hunderte Einzelsubstanzen gehören, wenig bekannt. Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist eine kanzerogene Wirkung einiger Stoffe dieser Substanzklasse möglich, für einige wenige Verbindungen wurde dies bereits nachgewiesen.² Für kanzerogene Stoffe gibt es keinen Grenzwert für Gehalte im Lebensmittel, sie sollten im Lebensmittel nicht enthalten sein. Das Vorkommen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in den Mineralölen kann durch Hydrierung und weitere verfahrenstechnische Maßnahmen deutlich gesenkt werden, man spricht dann von Weißölen, die der Gruppe der MOSH-Verbindungen zuzuordnen wären. Diese Öle sind toxikologisch weniger kritisch. Aromatenfreie Weißöle mit hoher Viskosität sind mit einem ADI-Wert von 12 mg/kg Körpergewicht und Tag sogar als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen. Darüber hinaus dürfen laut einer Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) Kohlenwasserstoff-Lösemittel als Formulierungshilfsmittel eingesetzt werden, sofern diese den Reinheitsanforderungen für flüssige Paraffine genügen, eine Kettenlänge zwischen C10 und C16 haben und der Übergang auf Lebensmittel einen Wert von 12 mg/kg nicht überschreitet.³

Mineralölverbindungen sind im Wesentlichen in Recyclingkartons zu finden, können aber auch in Frischfaserkartons gemessen werden, wobei der Gehalt in Recyclingmaterialien ungleich höher ist. Typischerweise sind Werte zwischen 300 – 1.000 mg/kg Mineralöl festzustellen. Als wesentliche Quelle wurde Offsetdruckfarbe aus Tageszeitungen identifiziert. Aufgrund ihrer geringen Kettenlänge können die Mineralölbestandteile aus dem Papier ausdampfen und in Lebensmittel übergehen, was in Fachkreisen als Migration bezeichnet wird. Innenbeutel aus Papier oder Polyethylen stellen in Lebensmittelverpackungen keine effektive Barriere dar, weshalb grundsätzlich auch von einem Mineralölübergang aus Umverpackungen (z. B. Wellpappentransportkisten) auf Lebensmittel ausgegangen werden muss. Dies gilt übrigens nicht nur für Lebensmittel, die sich in Kartonverpackungen befinden, sondern auch für Lebensmittel in anderen Verpackungen, z. B. Plastikbeuteln, die in Umverpackungen aus Wellpappe gelagert und/oder transportiert werden.⁴

Obwohl die Vermeidung des Eintrags der Mineralöle in den Papierkreislauf durch Substitution der mineralöhlhaltigen Druckfarben wünschenswert wäre, ist inzwischen klar geworden, dass hier in der näheren Zukunft nicht mit signifikanten Veränderungen zu rechnen ist. Insgesamt sind sich die Experten einig, dass eine Reduzierung des Mineralölanteils in altpapierhaltigen Papieren und Kartons nur mit einer Abklingkurve von statten gehen wird. Deshalb sind die Hersteller von Recyclingpapieren und -kartons aufgefordert, über sinnvolle, technologisch und wirtschaftlich machbare Lösungen zur Mineralölentfrachtung des Altpapiers nachzudenken.^{5, 6} Dies gilt inzwischen umso mehr, da vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) am 24. Juli 2014 ein erneut überarbeiteter Entwurf der „Zweiundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung (Mineralölverordnung)“⁷ veröffentlicht wurde, der strenge Grenzwerte für den möglichen Übergang von Mineralölen auf Lebensmittel vorsieht.

2 Zielstellung der Studie

Angesichts der aktuellen und weitreichenden Diskussion um Mineralölkomponenten und andere Kontaminanten, die aus Recyclingverpackungen in Lebensmittel übergehen können, verfolgt das vorliegende Projekt die Zielstellung, verschiedene Verfahren zur Mineralölentfrachtung aus Altpapiersuspensionen im Labormaßstab zu untersuchen und das Potenzial für eine industrielle Umsetzung abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurden zwei Projektvorschläge von PMV und PTS, die auf unterschiedlichen Verfahrensansätzen beruhen, zusammengeführt.

A) Mineralölentfrachtung durch **Feinstoffabtrennung**

B) Mineralölentfrachtung durch **Druckwechselverfahren** in Kombination mit **selektiven Adsorptionsmitteln**

Lösungsweg zu A: Mineralölentfrachtung durch Feinstoffabtrennung

Am PMV wird der Lösungsansatz verfolgt, Mineralöle mittels Feinstoffabtrennung von der Faserstoffsuspension zu trennen und das Entfrachtungspotential verschiedener Rohstoffmischungen zu bewerten. Aus Voruntersuchungen am PMV ist bekannt, dass sich hydrophobe Mineralölverbindungen in der Feinstofffraktion anreichern. Eine gezielte Ausschleusung dieser Fraktion wäre demnach eine geeignete Mineralölsenke im Prozess der Altpapieraufbereitung. Dem gegenüber stehen aber Faserstoffverluste, die durch einen erhöhten Faserstoffeinsatz kompensiert werden müssten. Alternativ wäre aber auch eine Teilrückführung der Feinstofffraktion denkbar, sofern die Mineralölkomponenten MOSH und MOAH größtenteils an der Oberfläche anorganischer Feinstoffe adsorbiert vorliegen. Da aber weder die organischen Faserfeinstoffe, noch die anorganischen Feinstoffe (wie z. B. Füllstoffe) in der Altpapierstoffsuspension isoliert vorliegen, sondern größtenteils in Form von Agglomeraten, deren Wechselwirkungen untereinander und mit anderen Stoffen durch eine Vielzahl von chemisch-physikalischen Parametern beeinflusst werden, befasste sich die Untersuchung vorrangig mit der Trennung anorganischer und organischer Feinstoffe. Dafür werden vier unterschiedliche Modellmischungen für die Herstellung von Recyclingpapieren (Zeitungen, Wellpappen, Falt-schachtelkartons und andere Pappen) erstellt und einer Feinstoffabtrennung unterzogen. Anschließend folgen eine Eindickung und ein Dispergierprozess.

Zur Trennung organischer und anorganischer Fraktionen kommen dann die Prozesse Flotation und Gegenstromsedimentation zum Einsatz, da sie auf unterschiedlichen Trennmechanismen basieren. Während die Flotation Partikel überwiegend nach ihren Oberflächeneigenschaften trennt, findet bei der Gegenstromsedimentation eine Separation entsprechend der Sedimentationsgeschwindigkeit von Partikeln statt, also der Partikeldichte und -größe. Sie lässt sich über die Stokessche Gleichung wie folgt berechnen:

$$U = \frac{\Delta\rho \cdot g}{18\eta} \cdot d^2 \quad (1),$$

wobei $\Delta\rho$ für den Dichteunterschied zwischen Partikel und Medium, g für die Erdbeschleunigung, η für die dynamische Viskosität des Fluids und d für den Partikeldurchmesser stehen. Da der Partikeldurchmesser quadratisch eingeht, ist mit einem bevorzugten Austrag feiner Füllstoffpartikeln am Überlauf der Zelle zu rechnen, während Feinstoffflocken nach unten sedimentieren.

Es ist möglich, dass Mineralöle unterschiedlich gut und ggf. auch in unterschiedlichen Verhältnissen von MOSH zu MOAH von beiden Verfahren abgetrennt werden. Dies sollte eine Aussage über deren Affinität und Verteilung in der Feinstofffraktion zulassen und geeignete Ansatzpunkte für mögliche Trennverfahren liefern. Darüber hinaus besteht die Annahme, dass die Flotation Mineralöle aufgrund ihres hydrophoben Charakters deutlich besser abtrennt als die Gegenstromsedimentation, was zu überprüfen ebenfalls Gegenstand dieser Untersuchung ist.

Mit Hilfe der Flotation werden fünf Feinstofffraktionen mit unterschiedlichem Gehalt an anorganischem Material erzeugt und die Mineralölgehalte in diesen Fraktionen bestimmt. Im Fall der Gegenstromsedimentation wird die Anzahl unterschiedlich stark entfrachteter Feinstofffraktionen prozessbedingt auf drei begrenzt. Die Auswertung erfolgt in Anlehnung an die vom BfR veröffentlichten Analysenmethode zur Auftrennung des „Ölbergs“ in gesättigte paraffinartige und zyklische Kohlenwasserstoffe, auch bezeichnet als Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH) und Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH)⁸, wobei aufgrund des enormen laborativen Aufwands nur bei ausgewählten Proben eine Trennung von MOSH und MOAH durchgeführt wird. Hierbei gilt es zu bestimmen, ob MOSH und MOAH in unterschiedlichen Rohstoffen jeweils in gleichem Verhältnis zueinander vorliegen und auch in gleichem Maße von den beiden untersuchten Trennverfahren ausgetragen werden. Von den übrigen Proben erfolgt die Messung des Mineralölgehalts jeweils als Summenwert aus MOSH und MOAH, um die Analyse einer Vielzahl an Versuchspunkten bei unterschiedlichen Rohstoffen zu ermöglichen.

Lösungsweg zu B: Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren in Kombination mit selektiven Adsorptionsmitteln

Die Untersuchungen der PTS legen den Schwerpunkt auf im Offset-Coldset Druckverfahren hergestellte Zeitungen. Zeitungsdruckfarben trocknen im Wesentlichen durch Wegschlagen, einem physikalischen Vorgang. Sie enthalten daher einen höheren Anteil an Mineralölen. Dabei dringen die dünnflüssigen Mineralöle rasch in die Kapillaren des saugfähigen Papiers ein. Dadurch kommt es bei den hochviskosen Druckfarben noch mal zu einer Erhöhung der Viskosität. Die Trocknung erfolgt durch Absorption der Ölanteile aus dem Bindemittel in den Bedruckstoff und Verfestigung der Harzanteile an der Oberfläche zu einem Druckfarbenfilm.

Voraussetzung für eine Entfernung von Mineralöl aus Altpapierstoff ist die Ablösung der Mineralöle von den Faserstoffen und eine selektive Abtrennung der Mineralölfraction.

Der Lösungsweg der PTS untergliedert sich in die Vorgänge der Unterstützung der Desorption der Mineralöle von den Stoffkomponenten im Altpapierstoff durch den Einsatz von Druckwechselverfahren, der Stabilisierung bzw. Adsorption der desorbierten hydrophoben Bestandteile und dem Austrag der stabilisierten bzw. adsorbierten Mineralölbestandteile.

3 Mineralölanalytik

3.1 Probenvorbereitung

Die MOSH-/MOAH-Analytik nach BfR-Methode ist vornehmlich für die Analyse von Papier, Karton und anderen trockenen Proben sowie verschiedenartige Lebensmittel gedacht, nicht aber für flüssige Stoffsuspensionen mit geringen Stoffdichten. Wegen des hohen Wasseranteils der Suspensionsproben ist die für Papier und Karton erforderliche Lösemittlextraktion der Proben nicht sinnvoll durchführbar. Deshalb muss für die Untersuchung von Altpapier-suspensionen zunächst eine Entwässerung des Materials vorgenommen werden. Dies betrifft insbesondere Proben aus Entfrachtungsuntersuchungen, wie im vorliegenden Projekt.

Gemäß BfR-Methode sind wässrige Suspensionsproben zunächst einzudicken und anschließend das verbleibende Wasser mit Ethanol aus der Probe heraus zu extrahieren.⁹ Dazu bietet es sich gemäß BfR an, die Probe abzunutschen. Da die Löslichkeit von Mineralölen in Wasser zu vernachlässigen ist, sollten dadurch keine signifikanten Verluste auftreten. Jedoch ist zu bedenken, dass bei Verwendung von Vakuum immer die Gefahr besteht, dass der Dampfdruck zu stark absinkt und in Bereichen, in denen die Probe schneller entwässert, ein Verlust an Mineralölen auftritt. Zur Vermeidung dieses Verlustes sollte die Probe laut BfR nur auf ca. 20 % Stoffdichte eingedickt werden, was sich in Realität aber nur schwerlich umsetzen lässt. Auch ist davon auszugehen, dass sich bei unterschiedlichen Faserstofffraktionen und Stoffmengen unterschiedliche Entwässerungszeiten und Schichtdicken einstellen, die zu Fehlern bei der Mineralölanalytik führen können. Zudem lässt sich das Vakuum meist nicht kontrollieren, weshalb die Entwässerungszeiten in verschiedenen Laboratorien nicht vergleichbar sein werden. Auch wurde nicht berücksichtigt, dass Mineralöle oft an Feinstoffen angelagert vorliegen, diese aber bei einem Entwässerungsvorgang über ein Filtermedium oft in dessen Poren zurück bleiben und man folglich eine Verfälschung des Ergebnisses zu erwarten hat. Darüber hinaus wäre nach BfR-Methode eine extrem große Menge an Ethanol für das Entfernen des verbleibenden Wassers aus den 20 %-igen Suspensionen nötig.

Daher fanden am PMV zahlreiche Voruntersuchungen statt, bei denen verschiedene alternative Trocknungsvarianten hinsichtlich des Verlustes an Mineralölen während der Trocknung getestet wurden:

- Laborblattbildung und -trocknung mit Rapid-Köthen-Blattbildner nach DIN EN ISO 5269-1:05 (mit und ohne Filtratrecycling),
- Nutschenblattbildung nach ISO 3688:99 (mit und ohne Filtratrecycling),
- Lufttrocknung (mit und ohne vorherige Zentrifugation),
- Gefriertrocknung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung waren, dass sich die Lufttrocknung sowie die Gefriertrocknung am besten zur Trocknung von Faserstoffsuspensionen eignen. Im vorliegenden Fall wurde nach Absprache mit den Projektbegleitern festgelegt, die Stoffsuspensionen an der Luft zu trocknen. Bei flüssigen Proben (Stoffdichte 0 – 5 %) wurde zur Verkürzung der Trocknungszeit eine Probenzentrifugation durchgeführt und das überstehende Wasser verworfen. Entsprechende Untersuchungen haben ergeben, dass mit der Entfernung der wässrigen Phase der Stoffsuspension ein Verlust von nur 0 – 5 % der Mineralöle verbunden ist. Die luftge-

trockneten Proben wurden schließlich zerkleinert, homogenisiert, in Aluminiumfolie eingeschlagen und im Klimaraum bis zur Analyse aufbewahrt.

3.2 Analytik

Die lufttrockenen Stoffproben wurden in Anlehnung an die manuelle MOSH-/MOAH-Methode nach BfR analysiert. Dafür wurden 2 g der Probe mit 10 ml Hexan/Ethanol überschichtet, 2 h stehen gelassen und mit dem Glasstab gelegentlich umgerührt. In Einzelfällen musste die Extraktion mit 20 ml durchgeführt werden, da die Proben die 10 ml Extraktionsmittel komplett aufgesogen haben. In jedem Fall musste das Probenmaterial komplett mit dem Lösemittelgemisch überschichtet und benetzt sein. Der Extrakt wurde dann für die Summengehaltsbestimmung direkt analysiert oder aber im Falle der manuellen Trennung über eine Glassäule mit Glaswatte und einer Füllung aus 2/3 aktiviertem Kieselgel (bei 400 °C 24 h erhitzt) und 1/3 Kieselgel mit 5 % Silbernitrat geleitet und im Rotationsverdampfer auf 0,3 ml eingengt.

Die Analyse erfolgte für die Summengehaltsbestimmung mittels GC-FID. Bei der Auswertung der manuell getrennten Proben kam ein GC-MS zum Einsatz. Als interne Standards wurden n-Dodecan (C12) und n-Tetradecan (C14) eingesetzt. Zur Bestimmung der Integrationsgrenzen im Chromatogramm wurden die entsprechenden n-Alkane (C10, C16, C25) verwendet.

4 Lösungsweg A – Mineralölentfrachtung durch Feinstoffabtrennung

4.1 Probenauswahl und Probenvorbereitung

Im Zuge des Kick-Off-Meetings wurde vom projektbegleitenden Ausschuss beschlossen, dass für die Bewertung der Mineralölentfrachtung durch Feinstofftrennung und zur Bestimmung bevorzugter Feinstoffoberflächen für die Mineralöladsorption vier Rohstoffmischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung zu wählen sind. Vorgeschlagen wurden typische Rohstoffmischungen für die Produktion von graphischen Produkten, Wellpappenrohpa-pieren und zwei unterschiedlichen Recyclingkartons (auch für den Lebensmitteleinsatz), deren Zusammensetzung in **Tabelle 4-1** dargestellt ist. Die Modellmischungen bestehen im Wesentlichen aus fünf Hauptkomponenten, die mengenmäßig am häufigsten im Altpapier zu finden sind. Sie lassen sich einteilen in:

- Zeitungen und zeitung-sähnliche Beilagen,
- Illustrierte und Kataloge,
- Wellpappe,
- Faltschachtelkartons und
- Pappen.

Ihre Anteile in den Modellmischungen wurden gemäß AIF Projekt Nr. 14508 N berechnet, wobei der Anteil papierfremder Stoffe sowie mengenmäßig kleiner Fraktionen wie holzfreie Papiere, Bücher und Briefumschläge heraus gerechnet und der Anteil der anderen Komponenten anteilig erhöht wurde. Für sämtliche Bestandteile der Mischungen wurde je eine repräsentative Probe im Zeitraum November 2011 bis Februar 2012 beschafft. Dies ist insofern von Bedeutung, da in den vergangenen zwei Jahren Änderungen an der Rohstoffauswahl und -zusammensetzung sowie der Rezeptur von Druckfarben (z. B. im Verpackungsdruck) und chemischen Additiven erfolgt sind, die mit Veränderungen im Mineralölgehalt der einzelnen Fraktionen und Papiere verbunden sein können.

Das Probematerial wurde unmittelbar nach den Probenahmen in Aluminiumfolie verpackt und gelagert, mit dem Ziel, ein Ausdampfen von Mineralölen aus dem Probematerial weitestgehend zu verhindern.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung der verwendeten Modellmischungen

Rohstoffe für Modellmischungen	Modellmischung			
	Zeitungsdruck-papier	Wellpappen-rohpapier	Faltschachtel-karton	Sonstiger Karton
Zeitungen Coldset-bedruckt (FAZ)	52%	9%	16%	18%
Illustrierte Heatset-bedruckt (SC-Papier)	42%	12%	22%	26%
Wellpappe einwellig (C-Welle)	3%	59%	45%	39%
Faltschachtelkarton unbedruckt (GD III, 320 g/m ² , gestrichen und migrationsarm)	3%	15%	15%	15%
Sonst. Karton (GK II, 1900 g/m ²)	0%	5%	2%	2%

Darüber hinaus wurde die Mineralölentfernung einer, aus alten Zeitungen (FAZ) erzeugten, Feinstoffsuspension während der Flotation untersucht. Ziel hierbei war es, die Übertragbarkeit

der Ergebnisse auf andere Untersuchungen zur Trennung von anorganischen und organischen Feinstoffen (insbesondere von Hirsch¹⁰) zu überprüfen.

4.2 Messmethoden

4.2.1 Mineralölanalytik

Die Mineralölanalytik wurde gemäß Kapitel 3 in Anlehnung an die BfR-Methode durchgeführt.

4.2.2 Bestimmung des anorganischen Anteils

Der anorganische Anteil wurde thermogravimetrisch mit dem Veraschungsautomaten Thermogravimetric Analyzer 701 (TGA) der Firma Leco gemessen. Die verwendeten Temperaturen und Haltezeiten sind an ISO 1762 und DIN 54370 angelehnt und in **Tabelle 4-2** aufgelistet.^{11,12}

Tabelle 4-2: Temperaturpunkte und Haltezeiten des Veraschungsautomaten TGA

Temperatur	Haltezeit	Vorgang
105 °C	1 h	Entfernung des Wassers
450 °C	2 h	Zersetzung des größten Teils der organischen Substanzen
525 °C	6 h	Vollständige Zersetzung der organischen Substanzen sowie ein Glühverlust des Kaolin
900 °C	3 h	Zersetzung des CaCO ₃

4.2.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Laserdiffraktometrie im Partikelgrößenanalysator LS 200 der Firma Beckman Coulter bestimmt. Die Auswertung der Beugungsmuster erfolgte mittels Fraunhofer-Näherung, für die im Gegensatz zu Mie-Theorie keine Kenntnisse über die optischen Eigenschaften der Probe erforderlich sind. Sie eignet sich demnach ideal für die Auswertung von Füll- und Feinstoffmischungen, ist jedoch im Bereich besonders kleiner Partikel fehlerbehaftet.^{13,14}

4.3 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuche zur Feinstofftrennung fanden in der Pilotstoffaufbereitung des PMV statt, wo eingangs die fünf ausgewählten Rohstoffe gemäß den Mengenangaben in Tabelle 4-1 zu Modellmischungen vermengt und bei einer Stoffdichte von 4 % im Niederkonsistenzpulper 90 min lang zerfasert wurden.

4.3.1 Feinstofftrennung und Feinstoffbehandlung

Anschließend folgte eine Verdünnung der Suspension auf 1 % Stoffdichte (3 m³) und die Trennung der Feinstoffe in einem Drucksortierer mit eingebauten 150 µm Lochsiebkorb, wobei die eingedickte Faserstoffsuspension (Reject) wieder in die Ausgangsbütte zurückgeführt wurde (**siehe Abbildung 4-1**). Während des Sortiervorgangs wurde kontinuierlich Wasser in die Ausgangsbütte gepumpt, mit dem Ziel, die Faserstoffsuspension auf konstant 1 % Stoffdichte zu halten. Um zu verhindern, dass Kurzfaserverluste auftreten, wurde eine Volumentrennung von 50 % eingestellt und der Sortierer bei einem Durchsatz von 200 l/min betrieben.

Die Sortierung wurde beim Erreichen einer Accept-Menge (Durchgang durch das Sieb) von 6 m³ gestoppt, was statistisch gesehen einer Anzahl von 4 Siebdurchgängen entspricht. Nach jedem Siebdurchgang wurde eine Faserstoffprobe entnommen, die Änderung der Zusammensetzung über eine Haindl-McNett-Fraktionierung und der Austrag an Mineralölen (MOSH und MOAH) gemäß der in Kapitel 3 beschriebenen Methodik bestimmt.

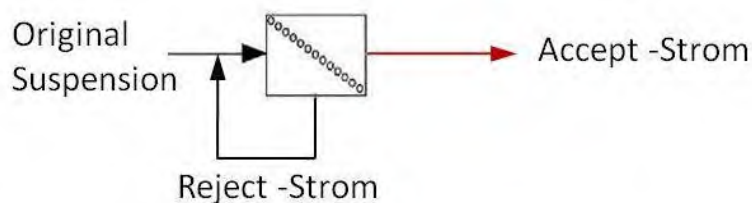


Abbildung 4-1: Prozessführung Feinstofftrennung im Drucksortierer mit 150 µm Loch-Siebkorb

Die Feinstoffsuspension (Accept) wurde dann einige Tage lang in den Büten stehen gelassen, bis die Sedimentation der Feinstoffe abgeschlossen war und das überstehende Wasser abgetrennt werden konnte. Die verbleibende Feinstoffsuspension wurde anschließend unter Zugabe von 0,1 % kationischem Retentionsmittel (Organopol 6415 der Firma Ciba) bezogen auf otro Feinstoff in einer Filternutsche entwässert (ca. 35 % Feststoffkonzentration). Das Retentionsmittel diente hierbei lediglich zur Beschleunigung der Entwässerung und wurde gezielt ausgewählt, da es nachweislich nur lockere Flocken bildet, die im späteren Dispergierprozess wieder zerstört werden und damit Auswirkungen auf die nachfolgenden Prozesse Dispergierung, Flotation und Sedimentation zu vernachlässigen sind.¹⁵ Von der eingedickten Feinstofffraktion wurde ebenfalls der Mineralölgehalt bestimmt. Neben der Summenwertbestimmung wurde auch der Gehalt an MOAH gemessen. Dies diente dazu, mögliche Unterschiede bei verschiedenen Rohstoffen feststellen und Effekte bei den nachfolgenden Trennverfahren besser bewerten zu können.

4.3.2 Dispergierung der Feinstoffe

Da Mineralien und organische Faserfeinstoffe nachweislich als Agglomerate vorliegen¹⁶ und daher keine Aussage über die Anlagerungsneigung der Mineralöle möglich ist, wurden die eingedickten Feinstoffsuspensionen einem 10-minütigen Dispergierprozess im unbeheizten Becken Laborkneter bei einer Drehzahl von 120 min⁻¹ unterzogen, um Feinstoffagglomerate mit einem hohen Wirkungsgrad aufzubrechen. Der Kneter ist mit zwei in einem Verhältnis von 2:1 gegeneinander drehenden Wellen ausgestattet, auf denen, wie in **Abbildung 4-2** und **4-3** zu sehen, ineinandergreifende Schaufeln sitzen.

Je Dispergierung wurden 1200 g feuchte Probe in den Kneter gefüllt. Nach der mechanischen Vorbehandlung folgte eine Konditionierung der Probe für die nachfolgenden Trennprozesse Flotation und Sedimentation. Hierzu wurde der Inhalt des Kneters auf vier gleiche Teile zu je 300 g aufgeteilt, mit eingestelltem Wasser (18 °dH) auf 2 l aufgefüllt und in einem Standard-desintegrator 2 min lang homogenisiert. Zur Bewertung des Dispergiereffekts wurden von jeder Feinstoffsorte jeweils vor und nach Dispergierung der Aschegehalt, Mineralölgehalt und die Partikelgrößenverteilung bestimmt.



Abbildung 4-2: Knetkammer des Becken Kneters mit ineinander greifenden Schaufeln

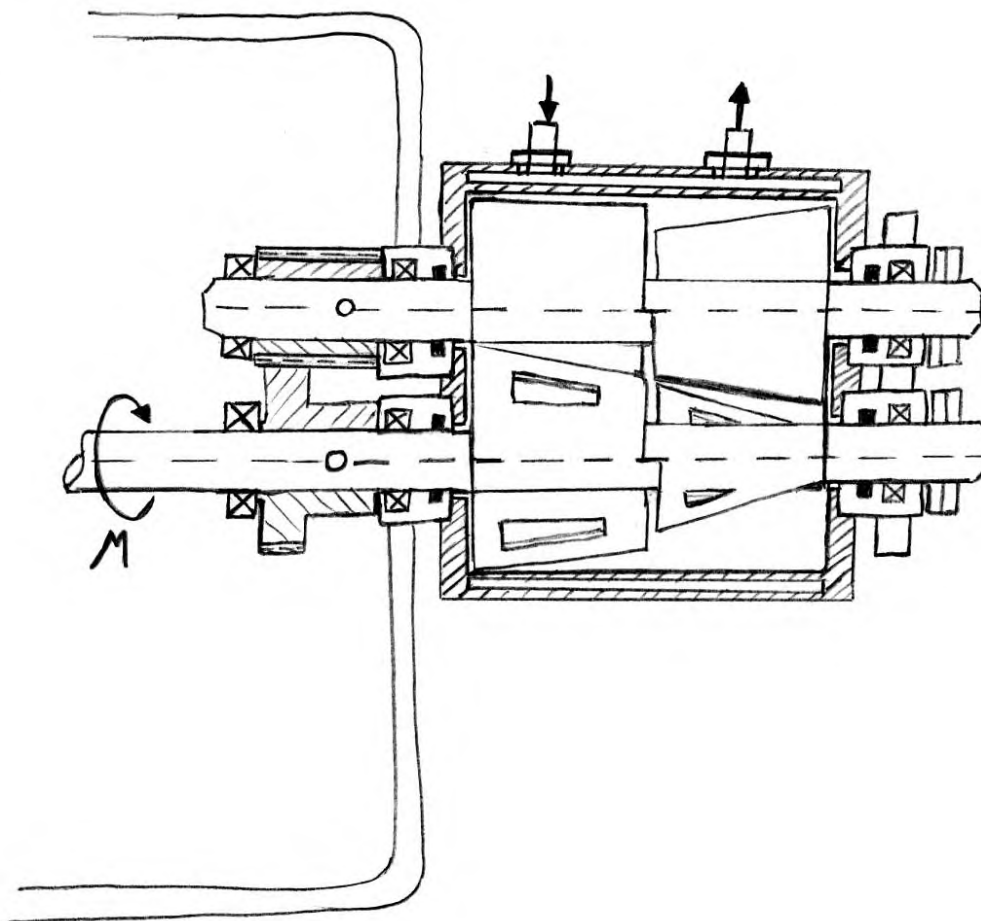


Abbildung 4-3: Prinzipskizze des Becken Kneters ¹⁷

4.3.3 Erzeugen von organisch angereicherte Feinstofffraktionen

Zur Trennung der Altpapierfeinstoffe in eine anorganisch und eine organisch angereicherte Fraktion wurden die dispergierten Feinstofffraktionen sowohl einer Gegenstromsedimentation als auch einer Flotation unterzogen. Ziel war hierbei, Feinstofffraktionen mit unterschiedlichen Aschegehalten zu erzeugen, um das Anlagerungsverhalten von Mineralölen besser beschreiben und Aussagen darüber treffen zu können, ob sich Mineralölverbindungen bevorzugt an mineralischen oder organischen Feinstoffen befinden.

Gegenstromsedimentation

Bei der für die Gegenstromsedimentation eingesetzten Versuchszelle handelt es sich um einen am PMV entwickelten Prototypen. Er besteht, wie in **Abbildung 4-4** dargestellt, aus drei übereinander aufgesetzten Konen und besitzt ein Füllvolumen von 13,18 l. Die Trennung erfolgt im Erdschwerefeld. Hierbei wird die Versuchszelle von unten mit Leitungswasser durchströmt, wodurch kleine Partikel sowie solche geringer spezifischer Dichte von der Strömung mitgerissen werden, während alle anderen Partikel entgegen der Strömung in Richtung Boden der Zelle sedimentieren.

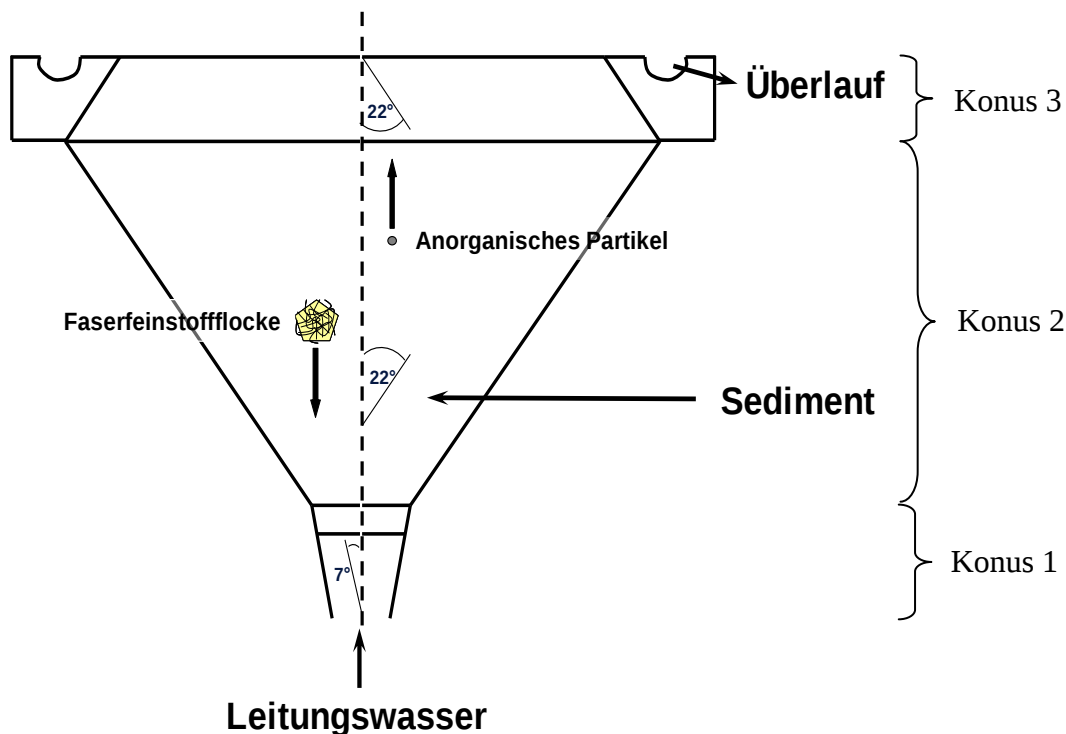


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der konischen Gegenstromsedimentationszelle ¹⁸

Die Zelle lässt sich kontinuierlich und diskontinuierlich betreiben. Aus Voruntersuchungen geht allerdings hervor, dass sich bei diskontinuierlichem Betrieb eine schärfere Trennung zwischen anorganischen und organischen Partikeln erzielen lässt,¹⁹ weshalb sich die Untersuchungen zu diesem Projekt auf den diskontinuierlichen Betrieb beschränken.

Da es Ziel der Untersuchung war, drei Feinstofffraktionen mit unterschiedlichem anorganischen Anteil zu erzeugen, wurden drei Sedimentationsversuche durchgeführt, ein einstufiger, ein zweistufiger und ein dreistufiger. Die Sedimentationszeit je Stufe betrug 60 min und der Frischwasservolumenstrom wurde auf 1,1 l/min eingestellt, was aus Optimierungsversuchen als beste Einstellung hervor ging. Bei der einstufigen Gegenstromsedimentation wurde die

Versuchszelle langsam von unten gefüllt und gleichzeitig der Volumenstrom auf 1,1 l/min eingestellt. Nach Erreichen der halben Füllhöhe, wurde die Feinstoffsuspension zugegeben. Die Feinstoffmenge wurde so gewählt, dass eine Feststoffkonzentration von 0,1 % bezogen auf Faserfeinstoffe erzielt wurde. Beginn des Versuchs war der Zeitpunkt, an dem der Wasserspiegel den Überlauf erreichte. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die im Folgenden als Sediment bezeichnete Suspension aus der Zelle abgelassen und hinsichtlich ihres Aschegehalts, der Partikelgrößenverteilung und des Mineralölgehalt bewertet. Es folgte eine Bestimmung der Ausbeute und bei mehrstufigen Prozessen ein händisches Aufschlagen des Sediments, um Feinstoffflocken aufzubrechen und eingeschlossener anorganischer Partikel freizusetzen. Danach wurde das Sediment erneut in die Versuchszelle gegeben und der Versuch erneut gestartet. Bei mehrstufigen Versuchen fanden die Feinstoffanalysen immer am Ende des Versuchs statt. Auf eine Analyse der Sedimente aus den vorherigen Stufen wurde zugunsten der Ausbeute verzichtet.

Flotation

Für die Feinstofftrennung mittel Flotation kam eine Laborflotationszelle Delta 25 von Voith (siehe **Abbildung 4-5**) zum Einsatz. Sie fasst ein Suspensionsvolumen von 22 l. Als Flotationschemikalien wurden 1,2 % Ölsäure und 0,3 % Natronlauge bezogen auf Feststoff verwendet und unmittelbar vor Flotationsbeginn in die auf 45 °C vorgewärmte, dispergierte Feinstoffsuspension eingemischt. Die Feststoffmenge wurde auf 192 g Trockensubstanz festgelegt, was bei einem Volumen von 22 l einer Feststoffkonzentration von 0,86 % entspricht. Zum Auffüllen der Zelle kam eingestelltes Wasser (18 °dH) bei 45 °C zum Verwendung. Der Luftmengenstrom bei der Flotation betrug 8,5 l/min.

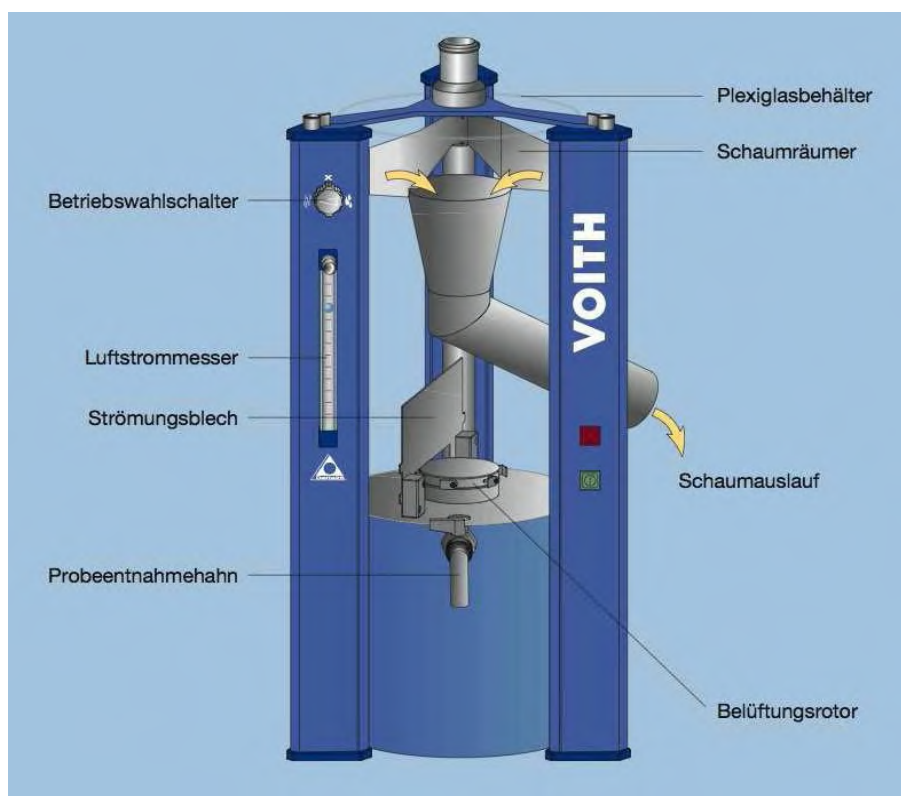


Abbildung 4-5: Skizze einer Voith Delta 25™ Laborflotationszelle ²⁰

Wie bereits zuvor erwähnt, war Ziel der Trennung, Feinstofffraktionen mit unterschiedlichem anorganischem Anteil zu erzeugen, um Zusammenhänge zwischen Mineralölgehalt und anorganischen Anteil sowie spezifischer Oberfläche erkennen zu können. Daher wurden je Feinstoffsuspension fünf Flotationen mit unterschiedlicher Dauer durchgeführt, wobei mit dem größten Effekt jeweils zu Beginn einer jeden Flotation zu rechnen war. Entsprechend wurden die Flotationszeiten auf 3, 8, 15, 30 und 60 min festgelegt. Nach jeder Flotation fand eine Auswertung hinsichtlich der Ausbeute, des Aschgehalts, des Mineralölgehalts im Gutstoff und der Partikelgrößenverteilung im Gutstoff und Schaum statt. Da sich die Relevanz des Parameters Partikelgrößenverteilung erst im Laufe des Projekts herauskristallisierte, wurden für die Modellmischung graphische Papiere einige ausgewählte Versuche wiederholt.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung zusammenfassend dargestellt. Da die Ergebnisse der vier Rohstoffmischungen in einigen Fällen nur marginale Abweichungen zeigen, werden die Ergebnisse am Beispiel einer Rohstoffmischung erläutert. Die Ergebnisse der anderen Rohstoffmischungen sind im Anhang des Berichts zu finden. Die Zusammenhänge zwischen Mineralölgehalt und spezifischer Oberfläche sowie Aschegehalt sind vergleichend für die Feinstofffraktionen aller Rohstoffmischungen in den **Abbildungen 4-13 und 4.14** aufgetragen. Abschließend wird der Zusammenhang zwischen Trennverfahren und Austrag von MOAH-Verbindungen geklärt.

4.4.1 Ergebnisse Feinstofftrennung

Zur Erzeugung von Feinstofffraktionen wurden die vier Modellmischungen für graphische Papiere, Wellpappenroh-papiere, Faltschachtelkartons und sonstige Kartons wie Pappen einer vierstufigen 150 µm Lochsortierung in einem Drucksortierer unterzogen. Die **Abbildungen 4-6, 4-7, 8-1 und 8-2** zeigen Sankey-Diagramme, die die Aufteilung der Feststoffmassen im Überlauf (Faserfraktion) und Durchlauf (Feinstofffraktion) beschreiben. Während bei der Modellmischung für graphische Papiere aufgrund des höheren Fein- und Füllstoffanteils des Rohstoffs ein Austrag von etwa 45 % und eine Mineralöltrennung von knapp 80 % resultieren, konnte bei den Modellmischungen für Wellpappe und Kartonagen nur etwa 65 % des Mineralöls entfernt werden. Allerdings ist hier der prozentuale Austrag mit ca. 25 % deutlich geringer. Zu beachten ist jedoch, dass sich für die Mineralölwerte keine Massenbilanz aufstellen lässt, da die Mineralölanalytik zu hohe Schwankungen bei Absolutwerten aufweist, was zum einen an der Kalibrierung liegt, die für jede Messreihe neu vorgenommen werden muss. Zum anderen können bei der Probenvorbereitung, insbesondere der Trocknung systematische Fehler auftreten. Letztendlich kann es bei sehr geringen Mineralölkonzentrationen zu erhöhten Messungenauigkeiten kommen, was einer manuellen Auswertung des Ölbergs geschuldet ist. Allerdings kann mit den Ergebnissen sehr anschaulich gezeigt werden, dass der Mineralölgehalt auf unter 200 mg/kg im Faserstoff gesenkt werden kann. Einziger begrenzender Faktor ist, dass ein nicht zu vernachlässigender Teil der anorganischen Partikel (Asche) an den Fasern gebunden vorliegt und somit nicht abtrennbar ist.

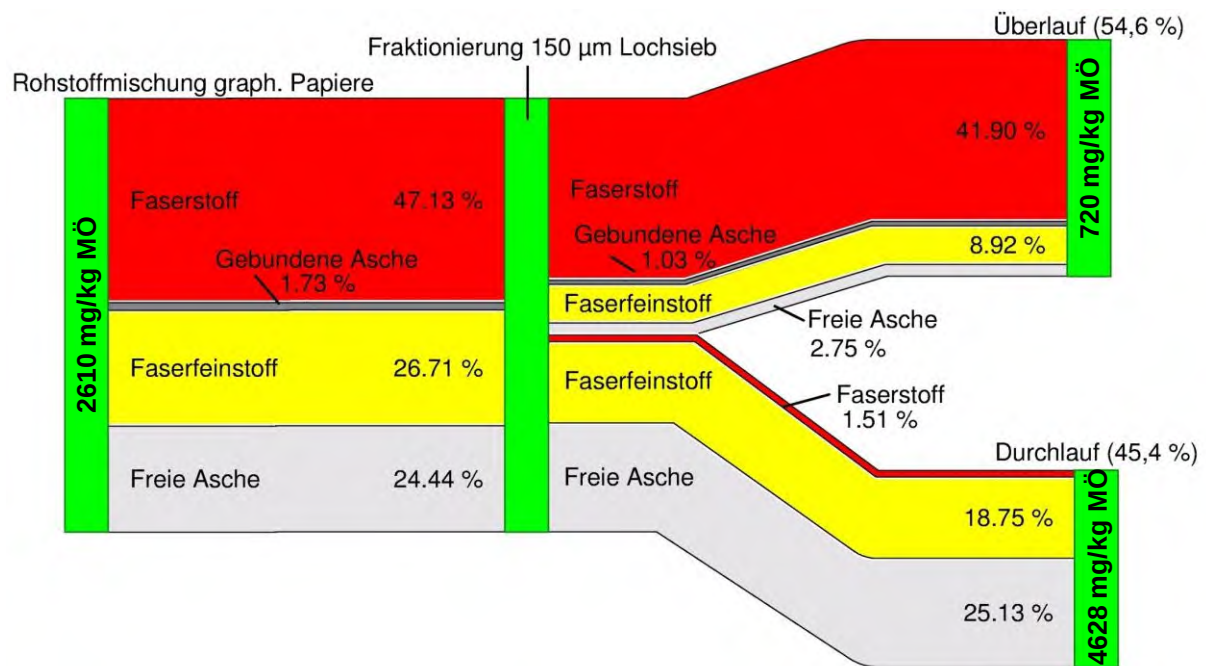


Abbildung 4-6: Zusammensetzung der Stoffströme der Rohstoffmischung graphische Papiere nach vierstufiger Feinstofftrennung im Drucksortierer über 150 µm Lochsiebkorb

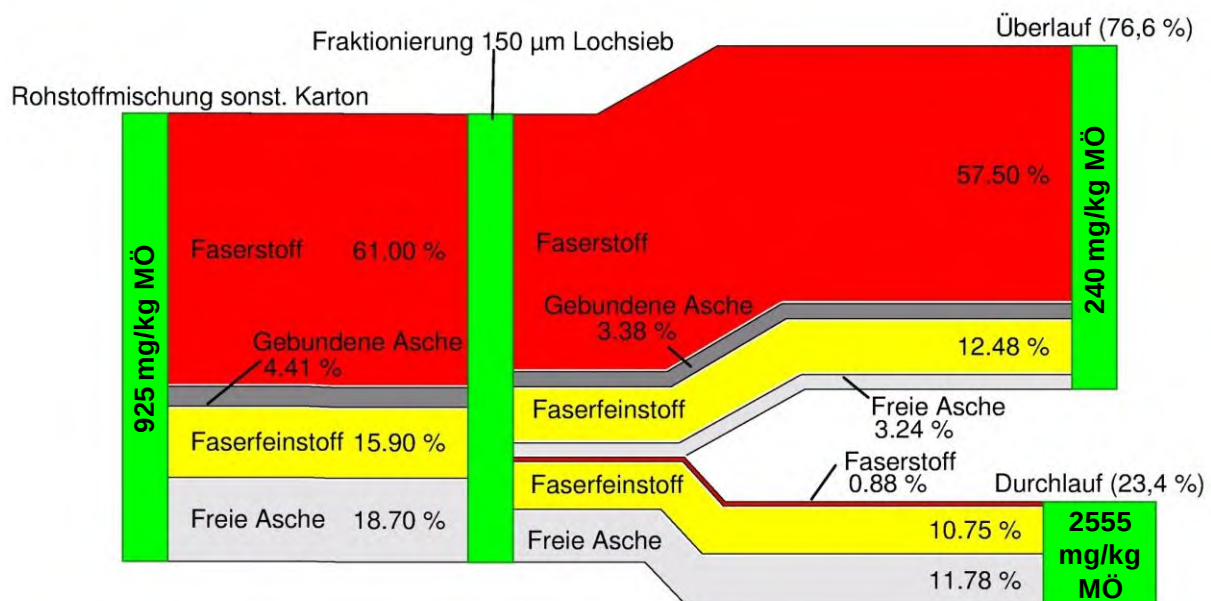


Abbildung 4-7: Zusammensetzung der Stoffströme der Rohstoffmischung sonstige Kartonagen nach vierstufiger Feinstofftrennung im Drucksortierer über 150 µm Lochsiebkorb

Auch scheint es bei den gewählten Parametern für die Sortierung unmöglich zu sein, organische Feinstoffe bei einem vierstufigen Prozess vollständig zu entfernen. Hier müsste der Sortierprozess weiter optimiert und die Eindickrate deutlich erhöht werden, was die Ergebnisse von Väth zeigen.²¹ Allerdings ist festzustellen, dass der Gehalt an organischen Feinstoffen tendenziell bei allen Rohstoffen leicht zunimmt und der Anteil an Faserstoff abnimmt, was dadurch zu erklären wäre, dass bei der Sortierung Fibrillen und leicht an die Fasern gebundene Feinstoffe abgeschert werden. Dies könnte auch den geringeren Anteil an gebundener

Asche nach der Sortierung erklären. Allerdings wäre auch eine Fehlmessung des Haindl-McNett Geräts denkbar, bei dem neben der Faserlänge ja auch die Faserflexibilität als Trennkriterium eine Rolle spielt. Zu beachten ist auch, dass neben der Zusammensetzung der Stoffströme auch die Massenströme mithilfe der Ergebnisse der Haindl-McNett Messung berechnet wurden. Hierzu fand eine Normierung der Zusammensetzung nach vierstufiger Sortierung auf die R30-Fraktion vor Sortierung statt. Auf eine Bestimmung der Massenströme während der Versuche in der Pilotanlage wurde wegen der ungenauen Füllstandsanzeigen und der Rohrverluste abgesehen.

4.4.2 Ergebnisse Dispergierung im Knetter

Da anorganische Partikel in Feinstofffraktionen überwiegend in gebundener Form als Agglomerat aus anorganischen und organischen Feinstoffen vorliegen und für einen gezielten Ausstrag während der Flotation oder Gegenstromsedimentation nicht zugänglich sind, wurden die Feinstoffsuspensionen nach Eindickung einer zehnminütigen Dispergierbehandlung im Knetter unterzogen. Wie man im Fall der Rohstoffmischung sonstige Kartonagen in **Abbildung 4-8** erkennt, konnte die Partikelgrößenverteilung der Feinstoffe in Richtung kleiner Partikel verschoben werden, was für eine erfolgreiche Zerkleinerung der Füllstoffagglomerate spricht. Die Verteilungskurven der anderen Rohstoffmischungen weisen ähnliche Verschiebungen auf (siehe **Abbildung 8-3 – 8-5**).

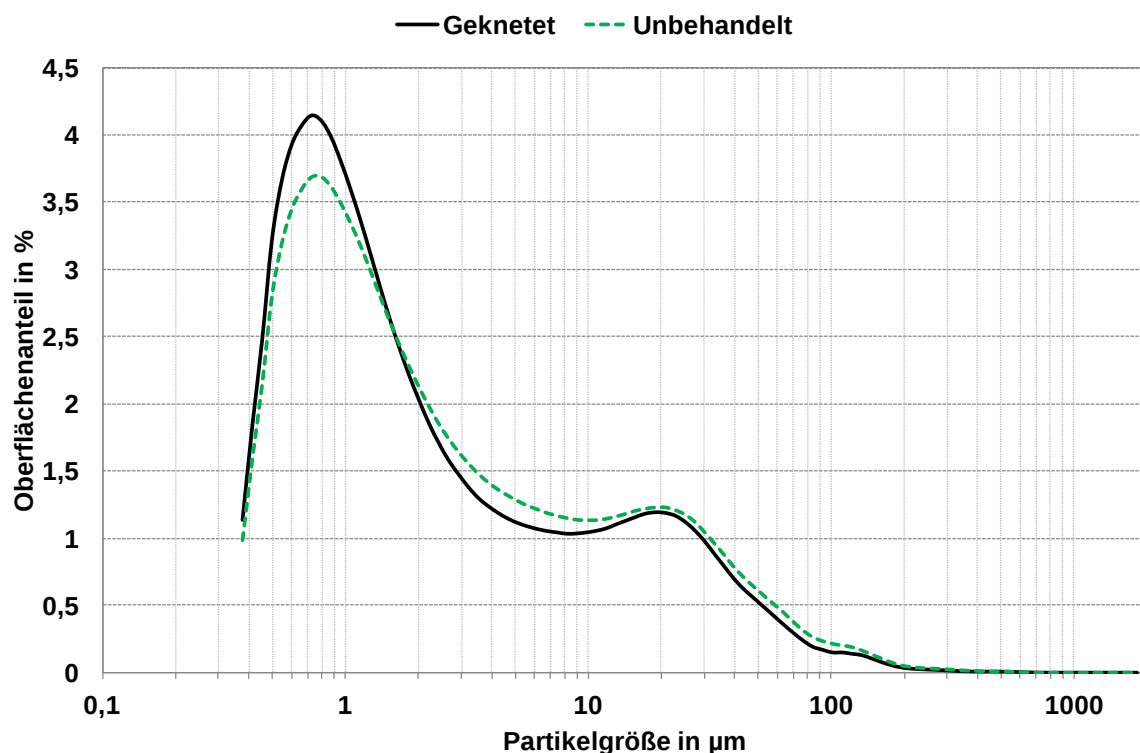


Abbildung 4-8: Veränderung der Partikelgrößenverteilung bei Knetbehandlung für die Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für sonstige Kartonagen

4.4.3 Ergebnisse Flotations- und Sedimentationsbehandlung der Feinstofffraktionen

Die Ergebnisse der Flotationsbehandlung (**Abbildung 4-9**) und der Sedimentationsbehandlung (**Abbildung 4-10**) der Feinstofffraktion sonstiger Karton zeigen, dass in beiden Fällen die Verteilungskurve für die kumulative Partikelgrößenverteilung mit zunehmender Behandlungsdauer in Richtung größerer Partikel verschoben wird. Allerdings ist diese Verschiebung für hohe Flotationszeiten deutlich ausgeprägter als bei der Sedimentation, die bei zunehmender Behandlungsdauer (mehr Stufen) immer kleiner werdende Verschiebungen aufweist. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass verbleibende Füllstoffpartikel bereits nach der ersten Behandlungsstufe in Flocken eingeschlossen vorliegen und durch manuelles Durchmischen der Suspension auch nicht mehr gelöst werden können. Auch ist wahrscheinlich, dass die Oberfläche der anorganischen Feinstoffe mit Retentionsmitteln benetzt ist, was eine Einlagerung in Faserfeinstoffflocken begünstigt. Bei genauerer Betrachtung (**siehe Abbildung 4-11**) fällt zudem auf, dass die Sedimentation deutlich größenspezifischer in einem Partikelgrößenbereich zwischen 1 – 10 µm trennt, während die Flotation aufgrund ihres Trennkriteriums auch Partikel im Bereich von 10 bis 50 µm austrägt. Hier werden bevorzugt Partikel mit hydrophober Oberfläche ausgetragen, also diejenigen, an die sich auch Mineralöle bevorzugt anlagern sollten. Dies zeigt sich auch in den Ergebnissen der Mineralölmessung in **Tabelle 8-2**. Bei der Flotation konnte bei graphischen Produkten der Mineralölgehalt im Gutstoff um bis zu 55 %, bei Rohstoffmischungen für braune Papiere sogar um bis zu 75 % gesenkt werden. Die Sedimentation erzielte hingegen nur Werte zwischen 30 und 48 %. Allerdings erzielt die Gegenstromsedimentation mit durchschnittlich 50 % auch deutlich höhere Ausbeuten als die Flotation bei 60-minütiger Behandlungsdauer, bei der Ausbeuten von 20 – 40 % resultierten.

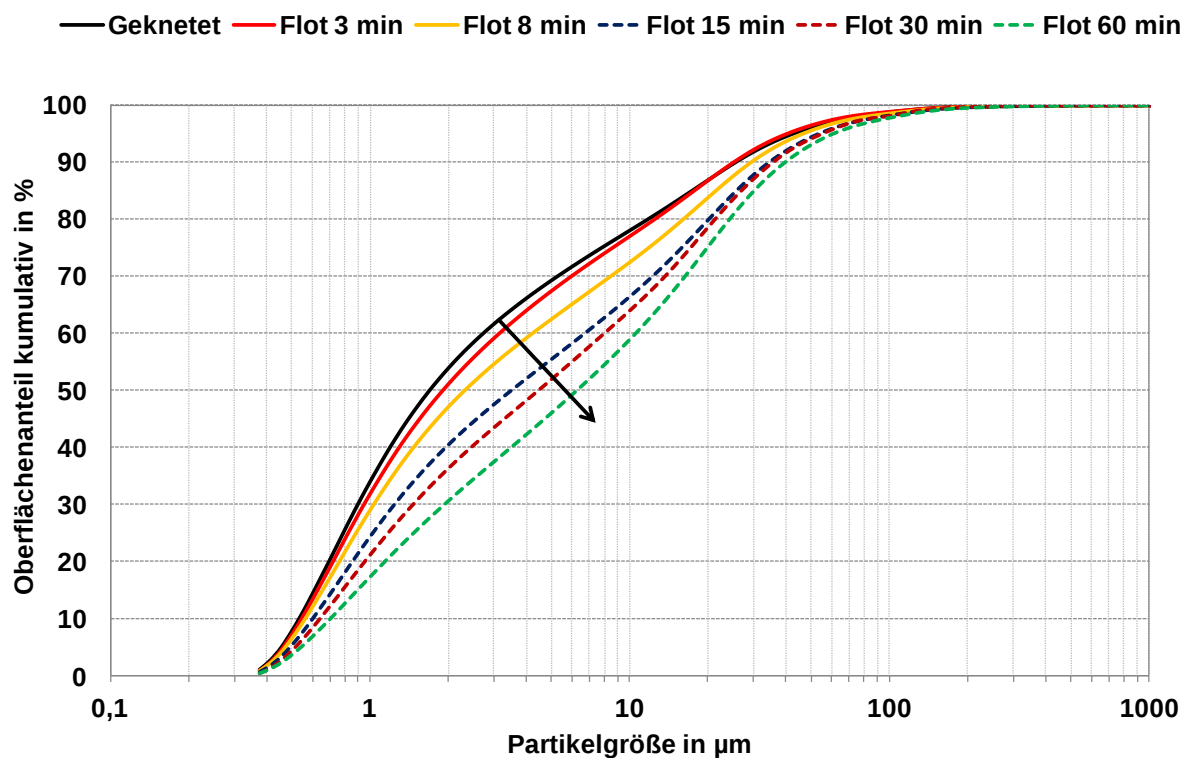


Abbildung 4-9: Kumulierte Partikelgrößenverteilung der Feinstoffsuspension sonstige Kartonagen nach Dispergierung und Flotationsbehandlung

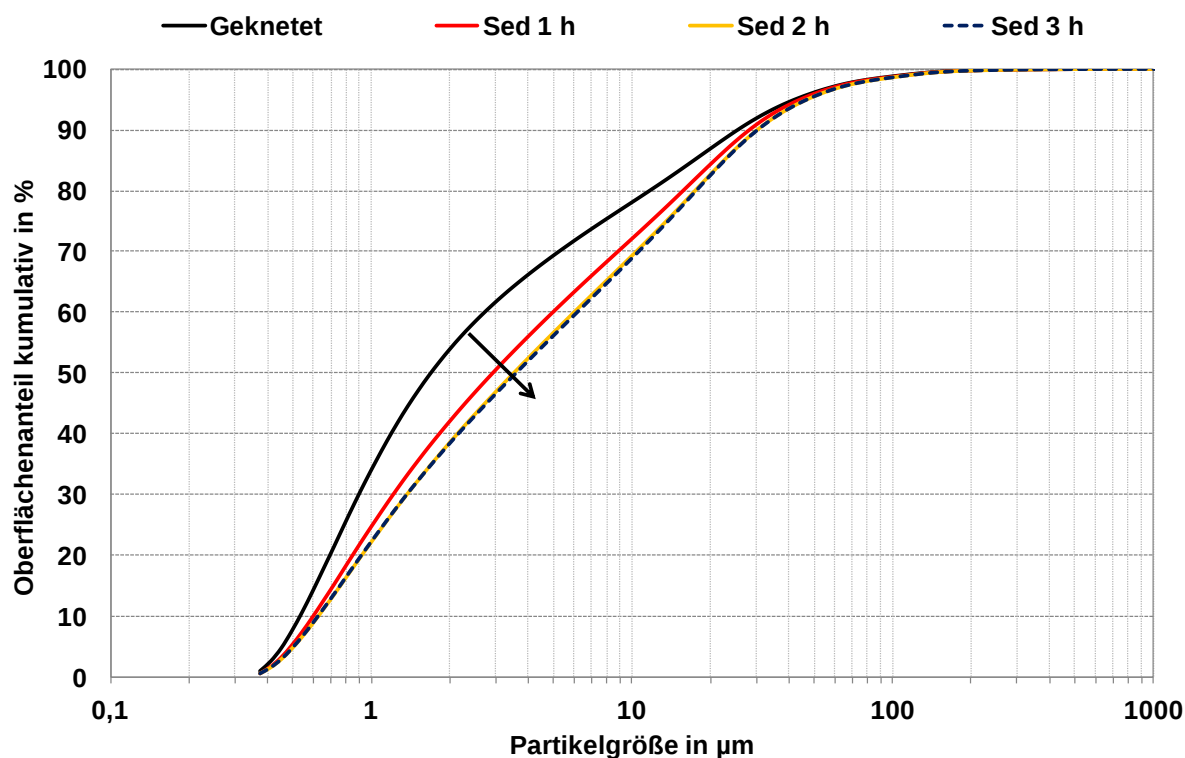


Abbildung 4-10: Kumulierte Partikelgrößenverteilung der Feinstoffsuspension sonstige Kartonagen nach Dispergierung und Sedimentationsbehandlung

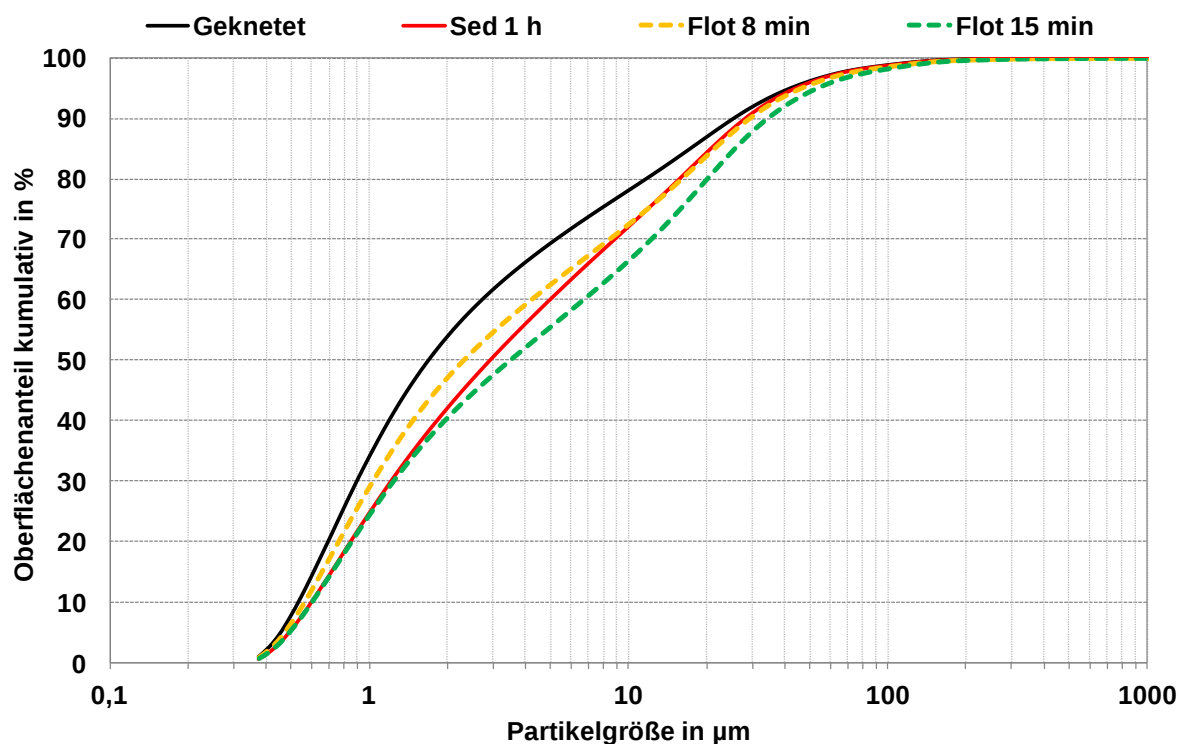


Abbildung 4-11: Vergleich der kumulierten Partikelgrößenverteilung der Feinstoffsuspension sonstige Kartonagen nach Dispergierung, acht- und fünfzehnminütiger Flotations- sowie einstündiger Sedimentationsbehandlung

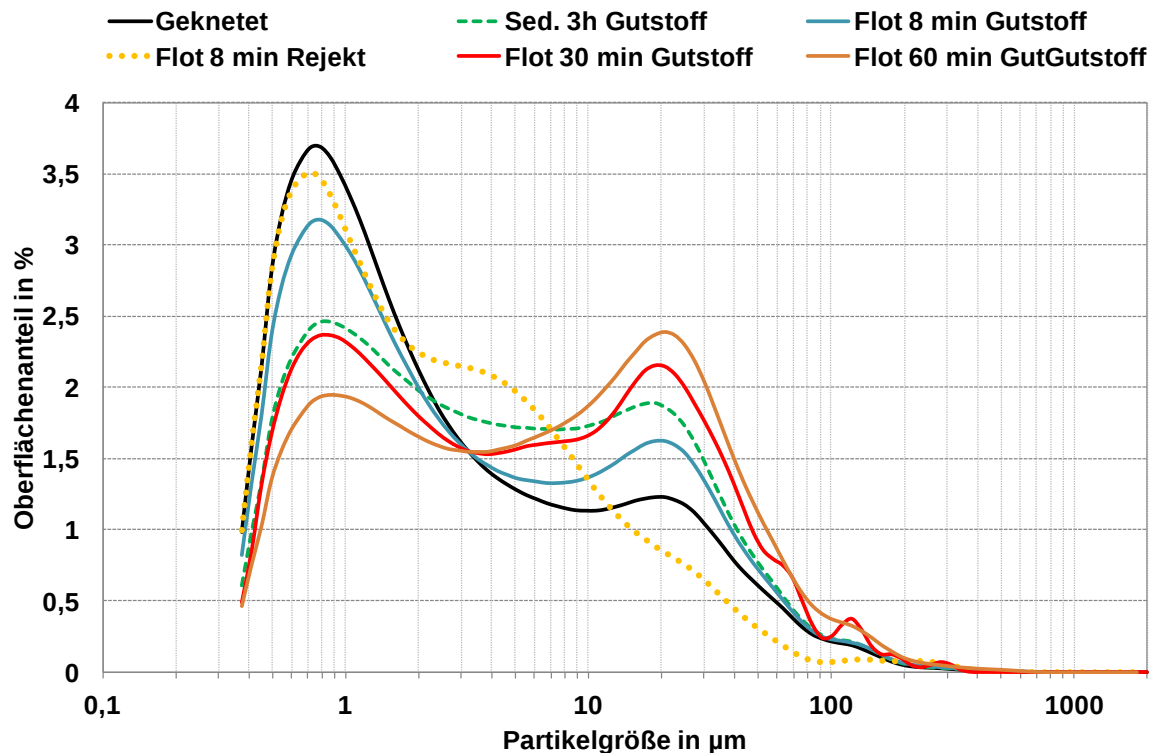


Abbildung 4-12: Veränderung der Partikelgrößenverteilung nach Flotations- und Sedimentationsbehandlung der gekneteten Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für sonstige Kartonnagen

Interessanterweise erzielt die Flotation unabhängig von der Rohstoffmischung bereits nach 8-minütiger Behandlung eine sowohl ähnliche Ausbeute als auch spezifische Oberfläche wie eine dreistufige Gegenstromsedimentation. Auch Mineralölgehalt und anorganischer Anteil im Gutstoff sind annähernd identisch, trotzdem bei der Flotation anfangs auch verstärkt größere Partikel im Spektrum zwischen 2 und 8 µm abgetrennt werden. Erst nach ca. 30 min werden bei der Flotation ähnliche Anteile an Partikeln kleiner 2 µm erreicht wie bei der Sedimentation.

Der anorganische Anteil im Flotationsschaum ist bei allen Behandlungszeiten annähernd identisch und liegt bei etwa 70 %.

Auch Flotations- und Sedimentationsbehandlung liefern bei allen vier Feinstofffraktionen sowie der Feinstofffraktion von Zeitungen (wurde im Zuge anderer Untersuchungen erzeugt) vergleichbare Ergebnisse. Entsprechende Abbildungen (8-6 – 8-8) sind im Anhang zu finden.

Bezieht man nun bei allen Rohstoffmischungen den Mineralölgehalt (gemessen als Summe aus MOAH und MOAH) des Gutstoffs und der Rejekte auf den Mineralölgehalt der gekneteten Feinstofffraktion und korreliert diese Werte mit der ebenfalls auf den Ausgangswert bezogenen spezifischen Oberfläche selbiger Stoffströme, so erhält man eine lineare Korrelation, die für alle Rohstoffmischungen gilt. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 4-13** dargestellt. Zu beachten ist allerdings, dass bei der Flotation der Mineralölgehalt der Rejekte analytisch nicht bestimmt werden konnte und daher über Massenbilanzen aus den Werten für Ausbeute, Mineralölgehalt im gekneteten Feinstoff und Mineralölgehalt im Gutstoff wie folgt berechnet wurde:

$$C_{Rej} = (C_{unbehandelt} - C_{Gut} * Ausbeute) / (1 - Ausbeute) \quad (2).$$

C steht jeweils für die Mineralölkonzentration der jeweiligen Stoffströme. *Rej*, *Gut* und *unbehandelt* bezeichnen die Stoffströme Gutstoff, Rejekt und Feinstoffssuspension vor Flotationsbehandlung.

Bei der Sedimentation hingegen konnte aufgrund der geringen Feststoffkonzentration im Überlauf und der großen Überlaufvolumina keine Partikelgrößenverteilung gemessen werden, weshalb auf eine Auswertung der Rejekte verzichtet wurde.

Die Ausgleichsgerade wurde über eine lineare Regression (Methode der kleinsten Quadrate) aller Messwerte berechnet. Die roten gestrichelten Linien geben jeweils den oberen und unteren Vorhersagebereich für einen Einzelwert zum Vertrauensniveau von 95 % an.

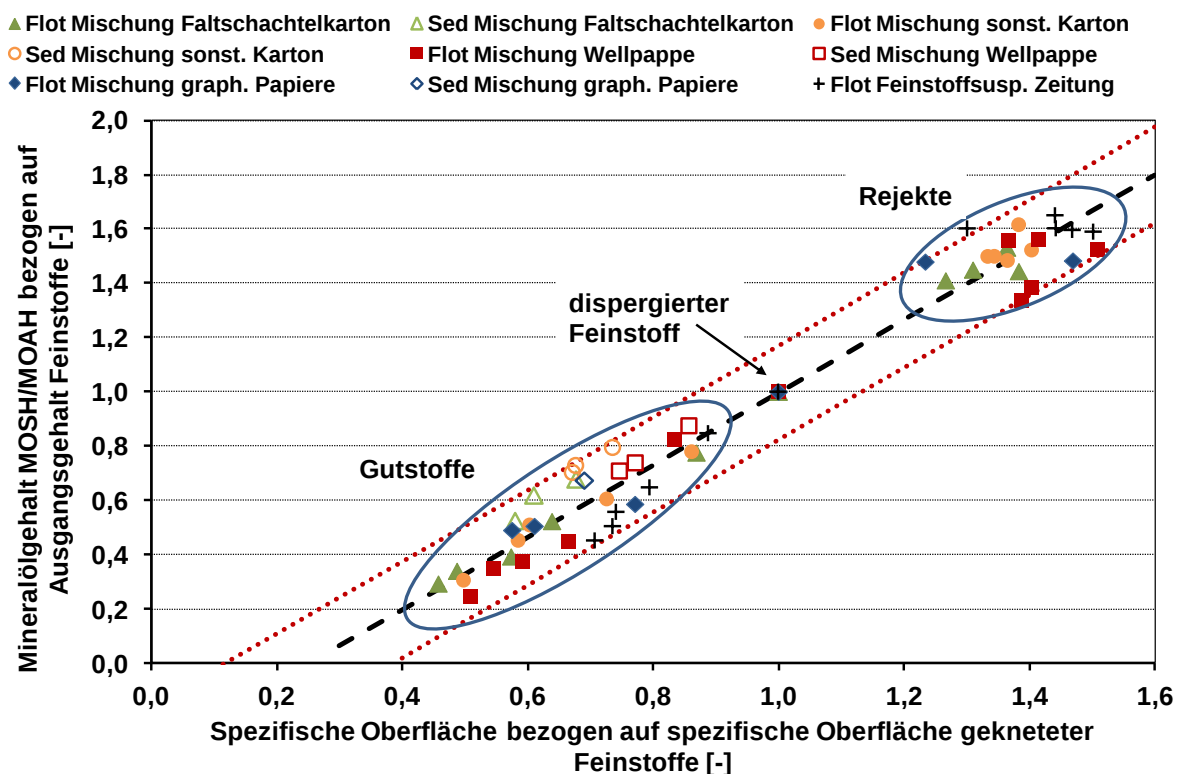


Abbildung 4-13: Korrelation zwischen relativer spezifischer Oberfläche und Mineralölgehalt der Gutstoffe und Rejekte der Feinstoffssuspensionen nach der Trennung mittels Flotation und Sedimentation bezogen auf Werte nach der Dispergierung

Bei genauerer Betrachtung der **Abbildung 4-13** fällt auf, dass die lineare Regression für Mineralölgehalt und spezifische Oberfläche nicht durch den Ursprung der Grafik verläuft. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Mineralöle zu organischen Feinstoffen eine geringe Affinität als zu anorganischen Feinstoffen aufweisen. Ein Grund dafür wäre die hydrophile Oberfläche der Faserfeinstoffe, an die sich hydrophobe Mineralölkomponten nur bedingt anlagern, während Füllstoffe wie Kaolin und Talkum deutlich hydrophobere Oberflächeneigenschaften ausweisen. Dieser Zusammenhang zeigt sich auch für die Korrelation der Werte des prozentualen Austrags an Mineralöl und anorganischen Partikeln in **Abbildung 4-14**. Die Werte für den Austrag wurden über Mengenzbilanzen bei der Feinstoffbehandlung berechnet:

$$Austrag = 100 - C_{Gut} * Ausbeute / C_{unbehandelt} \quad (3),$$

wobei C_{Gut} und $C_{unbehandelt}$ für die Mineralölkonzentration oder den anorganischen Anteil im Gutstoff und der gekneteten Feinstoffsuspension vor Flotation oder Sedimentation stehen.

Auch hier findet man wieder eine verhältnismäßig enge Verteilung der Messwerte aller behandelten Feinstoffe. Zudem zeigt sich, dass die lineare Regression annähernd die Winkelhalbierende zwischen Mineralöl- und anorganischem Feinstoffaustrag darstellt. Folglich hängt der Mineralölauftrag nicht mit dem Verlust sondern überwiegend mit dem Austrag an anorganischen Partikeln zusammen, wie auch den Messdaten aus **Tabelle 8-2** zu entnehmen ist. Daher ist besonders bei der Flotation darauf zu achten, dass Chemikalien mit hoher Selektivität für anorganische Feinstoffe gewählt werden, um die Ausbeute des Prozesses zu maximieren. Allerdings besitzen die Feinstofffraktionen trotz der starken absoluten Mineralölreduzierung von bis zu 90 % während der Flotation noch immer einen Mineralölgehalt, der etwa 2,5 bis 3 mal so hoch ist wie der des Faserstoffs nach Feinstofftrennung. Zwar würde sich der Mineralölgehalt bei Feinstoffrückführung auf Grund des geringen Feinstoffmassenstroms nur geringfügig erhöhen, dies wäre jedoch kontraproduktiv, wenn es um die Einhaltung von Grenzwerten ginge. Rechnerisch würde sich dann für einen Prozess mit Faserfeinstoffrückführung eine Mineralölentfrachtung von knapp 60 % für braune Kartonagen und Wellpappenroh-papiere ergeben. Nichts desto trotz wurde die Rückführung der Flotationsgutstoffe eine erhebliche Festigkeitssteigerung bedeuten, wie Forschungsergebnisse von Mohr zeigen.²²

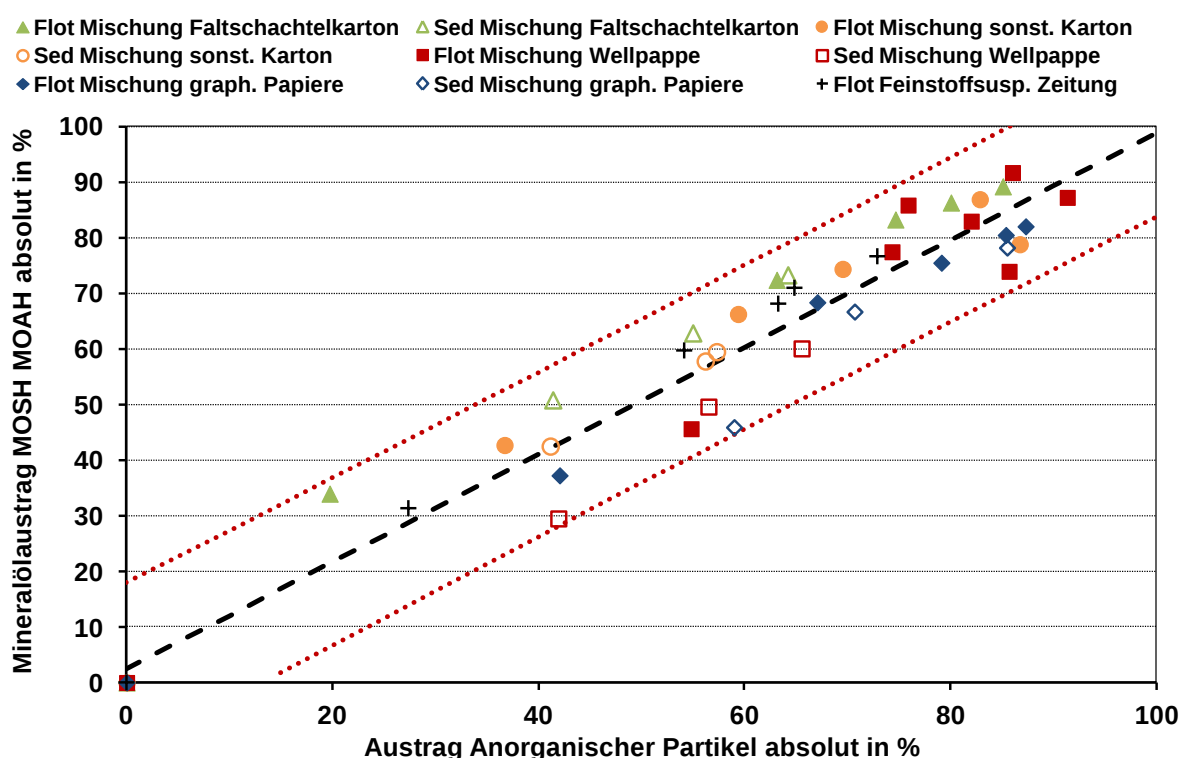


Abbildung 4-14: Korrelation zwischen absolutem Mineralölauftrag und absolutem Austrag an anorganischen Partikeln bei Flotation und Sedimentation der dispergierten Rohstoffmischungen und Zeitungsfeinstoffe

Auch in **Abbildung 4-14** stellen die roten gestrichelten Linien den Vorhersagebereich für Einzelwerte da. Der Vertrauensbereich für den Mittelwert wäre deutlich schmaler.

Betrachtet man schließlich die MOAH Anteile in der Feinstofffraktion vor Behandlung sowie nach 30-minütiger Flotation und dreistufiger Sedimentation, so lässt sich festhalten, dass kein

bevorzugter Austrag von aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen bei den untersuchten Verfahren stattfindet (siehe **Abbildung 4-15**). Vielmehr wird der Gesamtgehalt an Mineralöl durch den Austrag von Partikeln mit großer spezifischer Oberfläche, im Speziellen anorganische Partikel, gesenkt. Es ist zudem festzustellen, dass sich der MOAH-Anteil in Abhängigkeit der Rohstoffzusammensetzung leicht ändert. Grundsätzlich konnte aber der in der Literatur häufig zitierte MOAH Gehalt von 10 – 25 % bestätigt werden.⁴

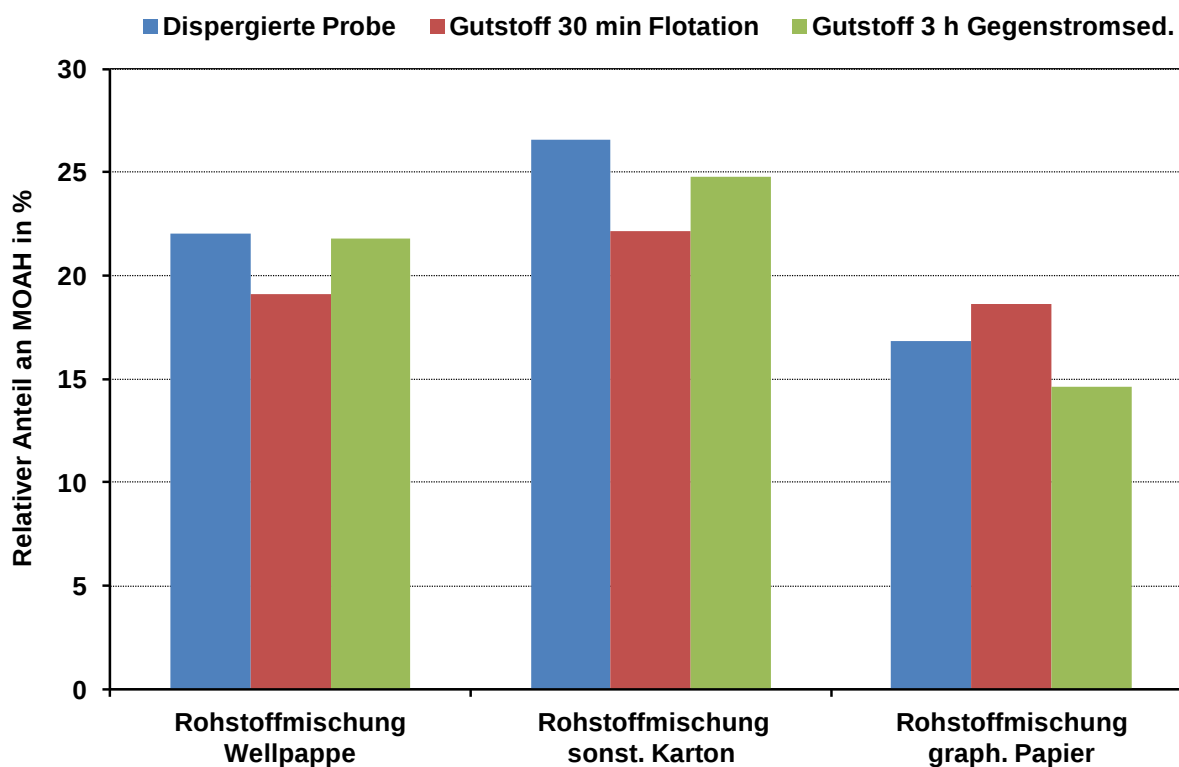


Abbildung 4-15: Anteil an MOAH Verbindungen in der Feinstofffraktion der drei Rohstoffmischungen für Wellpappe, sonstigen Karton und graphische Papiere jeweils vor Behandlung sowie im Gutstoff nach 30-minütiger Flotation und 3-stündiger Gegenstromsedimentation

5 Lösungsweg B – Druckwechselverfahren in Kombination mit selektiven Adsorptionsmitteln

Die Untersuchungen der PTS legten den Schwerpunkt auf im Offset-Coldset Druckverfahren hergestellte Zeitungen. Die Zeitungen wurden auf ihre Mineralölbelastung untersucht und in geschlossenen Behältern zur Verhinderung des Ausgasens von Mineralöl gelagert.

Der Arbeitsplan umfasste folgende Schritte:

1. Die Probe wurde nach Bestimmung des Mineralölgehalts zerfasert und anschließend flo-
tiert. Die Stoffe vor und nach Flotation wurden auf ihre Mineralölbelastung untersucht. Damit
sind Aussagen zur Anhaftung von Mineralölen an Druckfarbenbestandteilen und zum Austrag
dieser Komponenten möglich.
2. Behandlung der zerfaserten Altpapierstoffe mit Druckwechselverfahren: Es galt zu prüfen
ob sich durch Behandlung mit mechanischer Hochfrequenz (Cavitron) durch Überdruck und
die darauf folgende schockartige Entspannung sowie dem Einsatz einer hydrodynamischen
Düse durch Änderung im Geschwindigkeits- und Druckverlauf adsorbierte Mineralölbestand-
teile desorbieren lassen. Um desorbierte Mineralölbestandteile in der Suspension zu stabilisie-
ren sollten auch Tenside eingesetzt werden. Nach Behandlung erfolgte eine Abtrennung durch
Flotation.
3. Um sicherzustellen, dass desorbierte hydrophobe Mineralölbestandteile in der Altpapier-
stoffsuspension stabilisiert werden und nicht wieder auf Altpapierstoffbestandteilen aufzie-
hen, kamen zusätzlich Adsorptionsmittel zum Einsatz. Ziel war die desorbierten Mineralöle
zu adsorbieren und abzutrennen. Die anschließende Flotation diente zur Bewertung der
Abtrennbarkeit.

5.1 Probenvorbehandlung und Mineralölanalytik

Die für die Untersuchungen herangezogenen Stoffproben wurden vor den unterschiedlichen
Behandlungsverfahren zerfasert, homogenisiert und bei Normklima getrocknet. Nach der Be-
handlung wurden die Stoffe gegebenenfalls verdünnt, über einen Büchnertrichter zur Be-
schleunigung der Entwässerung filtriert und die Stoffproben bei Normklima getrocknet. Die
luftgetrockneten Proben wurden zerkleinert, homogenisiert, in Aluminiumfolie eingeschlagen
und im Klimaraum bis zur Analyse aufbewahrt. Die Mineralölanalytik wurde gemäß Kapitel 3
in Anlehnung an BfR-Methode durchgeführt.

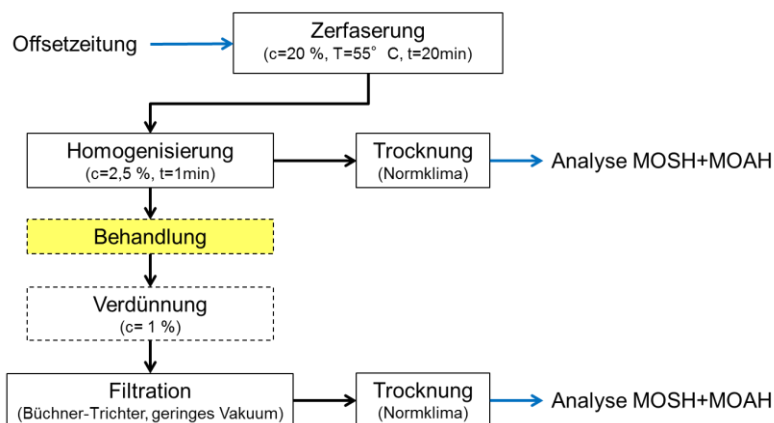


Abbildung 5-1: Vorbehandlung der Stoffproben vor der Mineralölanalytik

5.2 Versuchsdurchführung

5.2.1 Austrag durch Flotation

Der Austrag von an den Druckfarbenpartikeln haftenden Mineralölbestandteilen erfolgte durch Flotation in der Laborflotationszelle Delta 25 von Voith (siehe **Abbildung 4-5**).

5.2.2 Mechanische Behandlung

Die mechanische Behandlung wurde mit mechanischer Hochfrequenz, Ultraschall und Dispergieren im Knetzer durchgeführt.

- Versuchsstand zur Behandlung von Faserstoffsuspension mit mechanischer Hochfrequenz (Cavitation)

Die Funktionsweise beruht auf einem Rotor-Stator-System. Der Stator besteht aus vier Reihen von Zähnen mit jeweils verschiedener Anzahl und Abstand zueinander. Die Größe der Zähne sowie deren Abstand zueinander werden vom Zentrum zur Peripherie hin kleiner. Der Rotor besitzt drei Arme, die in Höhe der Zahnreihen eingekerbt sind. Auf diese Weise werden während der Rotation die zylindrischen Öffnungen zwischen den Zähnen kurzzeitig geschlossen. Dabei wird das vom Rotor mitgeführte Bearbeitungsgut in diese "Kammern" gepresst. In den geschlossenen Kammern herrscht für weniger als eine Millisekunde ein Überdruck, bevor sich die Suspension beim Öffnen schockartig entspannt.

Die Behandlung erfolgte bei einer Stoffdichte von 3 %, einem Differenzdruck von 3 bar und einem Druckfluss von 3 l/min.

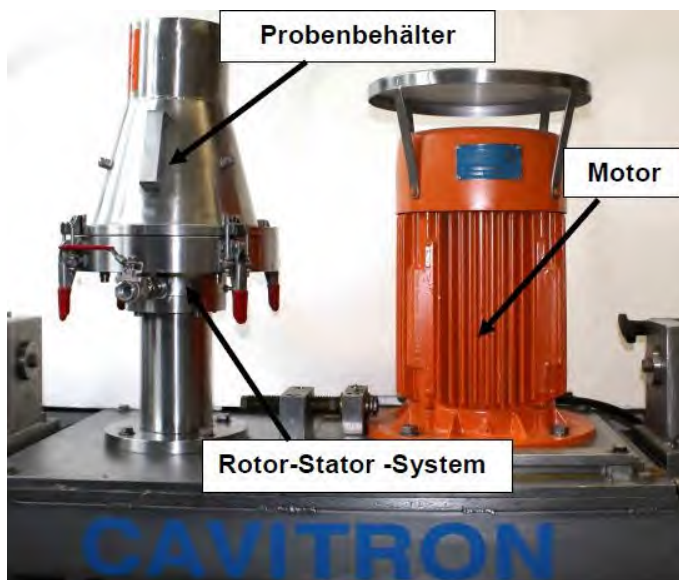


Abbildung 5-2: Versuchsstand zur mechanischen Hochfrequenz

- Versuchsstand zur Behandlung von Faserstoffsuspension mit Ultraschall

Für die Beschallung von Faserstoffsuspension wird ein Versuchsstand mit diskontinuierlicher Betriebsweise genutzt.



Abbildung 5-3: Ultraschall-Durchfluss-Anlage zur kontinuierlichen Beschallung von Faserstoffsuspension

Mit diesem Versuchsstand wird ebenfalls eine intensive Einwirkung von Schwingungen im Ultraschallbereich (20 kHz) auf Papierfasersuspension bewirkt.

Bei der Versuchsdurchführung wird die Papierfasersuspension in eine der beiden Vorlagebehälter gegeben. Eine Exzentrerschneckenpumpe fördert die Papierfasersuspension in eine Durchflusszelle, in die eine Ultraschallsonotrode ragt und den Faserstoff beschallt. Der beschallte Stoff wird in einem Behälter aufgefangen.

Die Behandlung wurde bei einer Stoffdichte von 1 % und einer Temperatur von 45 °C vorgenommen.

- Mechanische Behandlung im Kneteter

Zum Dispergieren wurde der Kneteter HKD-T 0,6 D von IKA eingesetzt. Die Behandlung im Kneteter erfolgte bei einer Stoffdichte von 20% und einer Temperatur von 75 °C für 10 min.



Abbildung 5-4: Versuchsstand zur mechanischen Behandlung im Kneteter

5.2.3 Probenbehandlung

Die Bewertung der Mineralölreduzierung erfolgte durch

- Entwässerung (im Rapid Köthen Blattbildner)
- Wäsche (mit dem Haindl-Mc-Nett Fraktionator nach INGEDE Methode 5)
- Flotation (in der PTS Laborflotationszelle).

5.2.4 Verfahrensablauf

Der Verfahrensablauf der jeweils durchgeführten Untersuchungen ist bei der Beschreibung der Ergebnisse mit aufgeführt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Mineralölanteil in Altpapierfraktionen der Offsetzeitung

Um Aussagen zum Anteil an Mineralöl zu erhalten, die an Druckfarben haften und mit diesen ausgetragen werden können, wurde der Altpapierstoff einer selektiven Flotation unterzogen. Dazu wurde die Altpapierstoffsuspension nach Zerkleinerung bei hoher Stoffdichte unter Zugabe alkalischer Standardchemikalien im Labormaßstab flотиert. Da bei der Druckfarbenflotation zu Beginn der Flotation selektiv Druckfarben ausgetragen werden und erst mit zunehmender Flotationsdauer Füllstoffe und Feinstoffe flотieren, wurde eine verringerte Flotationsdauer von 4 min gewählt. Im Anschluss an die Flotation wurde eine Hyperwäsche durchgeführt, um den an den Fasern haftenden Anteil an Mineralöl zu bestimmen. Der Durchlauf der Wäsche wurde eingedickt, um zusätzlich die an der Feinstofffraktion anhaftenden Mineralölbestandteile zu bestimmen.

Es findet eine Anreicherung der Mineralölanteile in der Feinstofffraktion statt. Durch selektive Flotation von Druckfarbenpartikeln kann der Mineralölanteil um über 60 % reduziert werden. Im Gutstoff der Flotation wurde 20 % des Mineralölanteils an der Faserfraktion und 80 % an der Feinstofffraktion ermittelt.

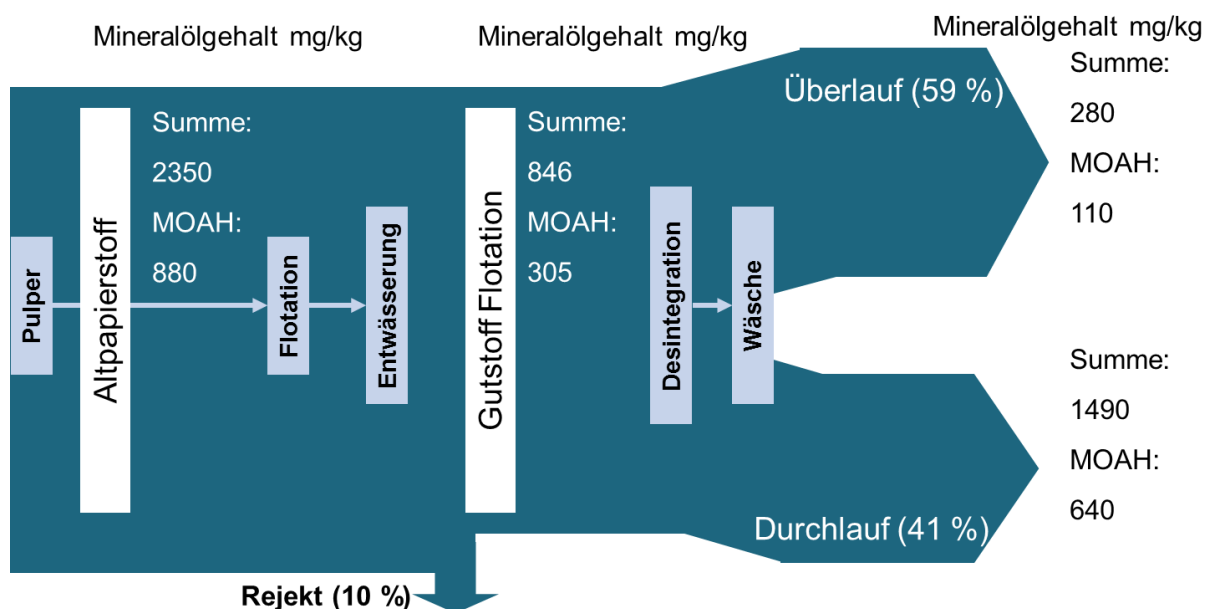


Abbildung 5-5: Veränderung des Mineralölanteils durch Flotation und Wäsche

- **Fazit:**

Der überwiegende Teil der Mineralölbestandteile in Zeitungen haftet an der Feinstofffraktion, vor allem an Druckfarbenpartikeln und kann mit diesen ausgetragen werden. Der an der Faserfraktion haftende Anteil kann mit ca. 10 % abgeschätzt werden.

Betrachtet man die MOAH Anteile in den einzelnen Stofffraktionen, so lässt sich keine bevorzugte Anreicherung von aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen in den unterschiedlichen Fraktionen feststellen.

5.3.2 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit

Um die Schwankungsbreite der Messergebnisse zu ermitteln, wurden Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit durchgeführt.

- Versuchsreihe 1

Zum Einsatz kam eine Offsettageszeitung. Zwei Ansätze wurden zerfasert und nach Homogenisierung jeweils mindestens fünf Proben für die Mineralölanalytik der unbehandelten Proben entnommen und bei Normklima getrocknet. Zum Einfluss einer Entwässerung wurden von den homogenisierten Stoffe weitere fünf Proben entnommen, diese verdünnt, entwässert, filtriert und bei Normklima getrocknet.

- Versuchsreihe 2

Bei der weiteren Versuchsreihe kamen Chemikalien bei der Zerfaserung zum Einsatz. Jeweils fünf Stoffproben wurden nach Homogenisierung ohne bzw. mit Entwässerung filtriert und bei Normklima getrocknet

Die Versuchsdurchführung ist nachfolgend zusammengefasst (siehe **Abbildung 5-6**).

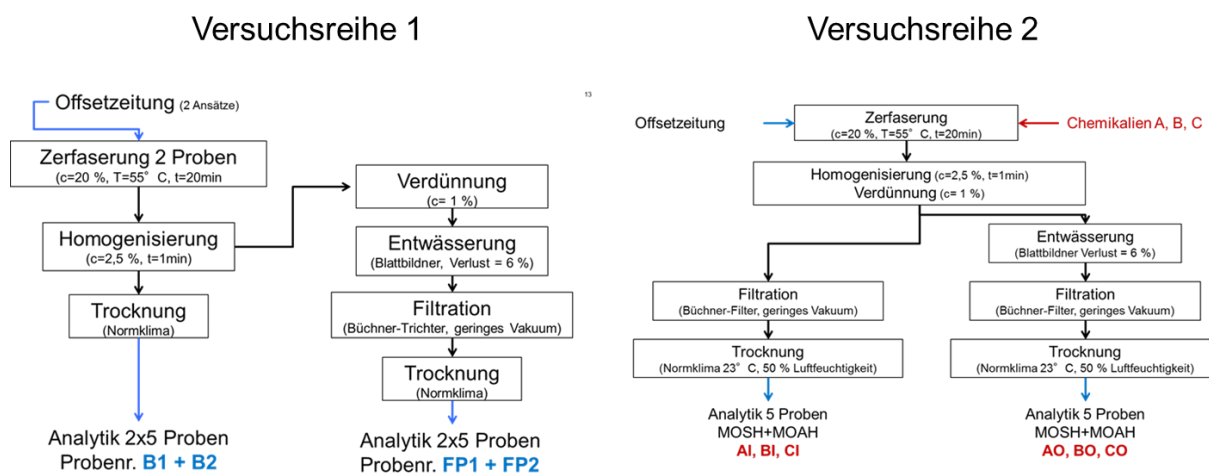


Abbildung 5-6: Versuchsdurchführung zur Schwankungsbreite der Messergebnisse

Die Schwankungsbreite der analysierten Mineralölgehalte als Summe der MOSH und MOAH-Fractionen (Doppelbestimmung je Extrakt) ist exemplarisch für die Versuchsreihe 1 in der **Abbildung 5-7** dargestellt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen der Versuchsreihe 2 sind im Anhang zu finden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Einzelmessungen durchaus Schwankungen aufweisen. Der Variationskoeffizient ist > 8 %. Die Mittelwerte der Messungen an Stoffproben je Ansatz und Probenahmestelle der Versuchsreihe 1 stimmen gut überein.

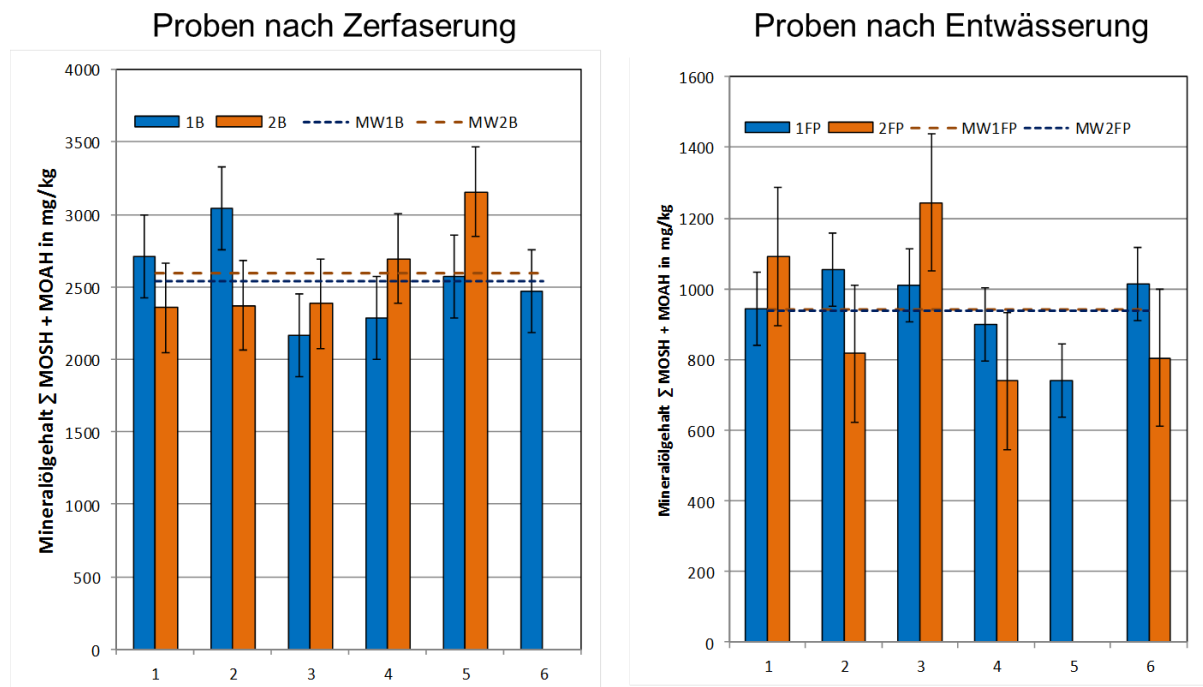


Abbildung 5-7: Schwankungsbreite der Mineralölgehalte (Summe MOSH und MOAH) der Versuchsreihe 1

Die Mittelwerte der Mineralölgehalte als Summe der MOSH + MOAH-Fraktion sowie als Summe der MOAH-Fraktion, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient der einzelnen Versuche ist in der nachfolgenden **Tabelle 5-1** zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Zusammenfassung der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit

Mineralölgehalt Σ MOSH+MOAH			
Versuchs-Nr	Mittelwert	Standard-abweichung	Variations-koeffizient
1B	2542	286	11,3
2B	2593	309	11,9
B	2565		
1FP	944	103	11,0
2FP	939	194	20,7
FP	942		
AI	1808	144	8,0
BI	1851	179	9,7
CI	2713	211	7,8
AO	1161	107	9,2
BO	1199	149	12,5
CO	1454	178	12,3
MW			11,4
Min			7,8
Max			20,7

Mineralölgehalt Σ MOAH			
Versuchs-Nr	Mittelwert	Standard-abweichung	Variations-koeffizient
2B	608	77	12,7
1B	628	108	17,1
B	617		
1FP	272	43	16,0
2FP	257	48	18,7
FP	265		
AI	426	32	7,5
BI	428	33	7,7
CI	720	107	14,9
AO	255	20	7,7
BO	282	62	22,0
CO	428	79	18,5
MW			14,3
Min			7,5
Max			22,0

• Fazit

Bei der Bewertung und Interpretation der Ergebnisse von Versuchen zu unterschiedlichen Verfahrenskombinationen muss ein Variationskoeffizient von ca. 11 % für die Gehalte an

Mineralöl als Summe der MOSH + MOAH-Fraktion und für die MOAH-Fraktion von ca. 14% berücksichtigt werden.

- Schwankungsbreite der Mineralölgehalte in den Ausgangsstoffen

Zur Bewertung des Einsatzes von Chemikalien zur Unterstützung des Mineralölaustrags wurden die Chemikalien vor der Zerkleinerung zugegeben. Dieses Ausgangsmaterial wurde nach Homogenisierung bei Normklima getrocknet und hinsichtlich des Mineralölgehalts analysiert. Wie die Ergebnisse zeigen, liegen die Ergebnisse der eingesetzten Ausgangsmaterialien überwiegend im Bereich der Messgenauigkeit (**Abbildung 5-8**).

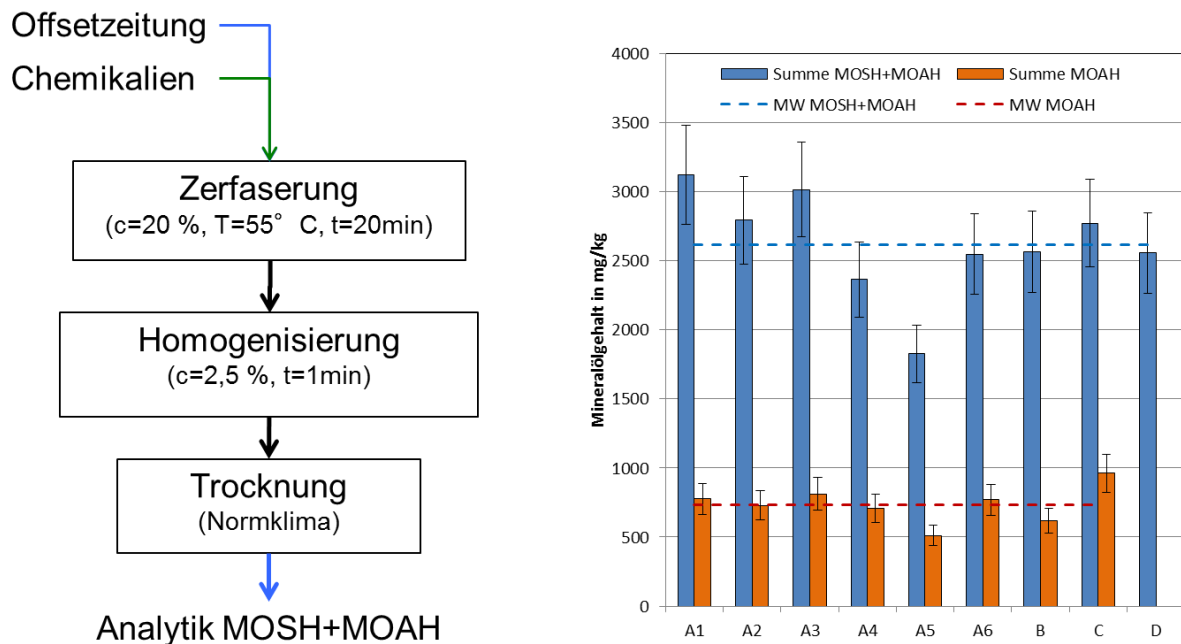


Abbildung 5-8: Schwankungsbreite der Mineralölgehalte (Summe MOSH und MOAH sowie Summe MOAH) der Altpapierstoffe nach Zerkleinerung

5.3.3 Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren

- Versuche zur Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren

Zur Bewertung der Mineralölentfrachtung durch mechanische Beanspruchung wurde der Altpapierstoff nach Zerkleinerung bei 5 % Stoffdichte mit mechanischer Hochfrequenz bzw. Ultraschall behandelt. Die Zerkleinerung erfolgte ohne Tensid bzw. bei Einsatz eines nichtionischen Tensids. Bewertet wurde die Mineralölreduzierung durch Flotation ohne Behandlung bzw. nach Behandlung durch Druckwechselverfahren. Der Verfahrensablauf und die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt (**Abbildung 5-9**).

Die Ergebnisse zeigen, dass der Mineralölanteil im Stoff nach Zerkleinerung mit Tensid deutlich niedriger ist als im Altpapier bzw. nach Zerkleinerung ohne Tensid (Reduzierung ca. 37 %), was auf eine Stabilisierung der Mineralöl in der Wässrigen Phase (Überstand im Scheidetrichter) zurückgeführt wird. Durch Flotation konnte nach Zerkleinerung mit bzw. ohne Tensid ein vergleichbares Ergebnis erzielt werden (Messgenauigkeit). Die Ergebnisse nach Behandlung durch Druckwechselverfahren (Ultraschall, Cavitron) waren vergleichbar bzw. sogar schlechter als ohne Behandlung.

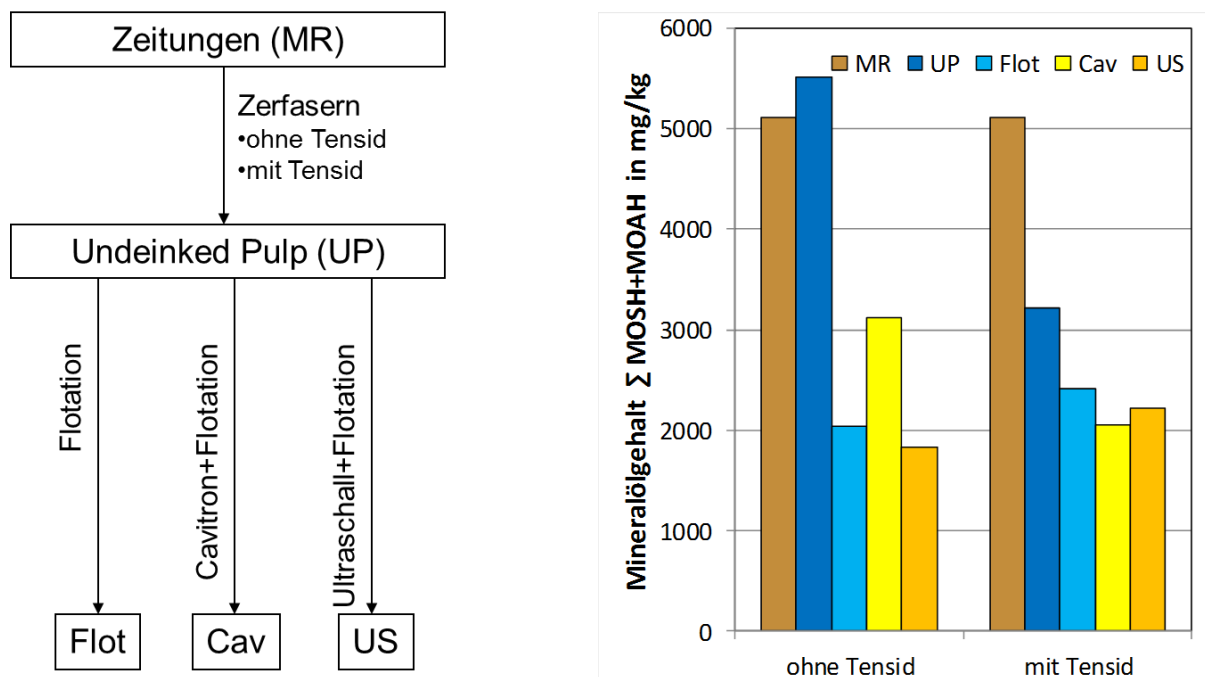


Abbildung 5-9: Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren

- Versuche zur Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren nach der Druckfarbenentfernung durch Flotation

Um zu ermitteln, ob die unzureichende Mineralölentfrachtung durch mechanische Behandlung dadurch verursacht wurde, dass an Druckfarben anhaftende Mineralölbestandteile in die Fasern eingerieben wurden oder auf eine Zerkleinerung der Druckfarbenpartikel und damit Verschlechterung des Austrags durch Flotation zurückzuführen ist, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

Dazu wurde der Altpapierstoff einer selektiven Flotation nach Zerkleinerung bei hoher Stoffdichte unter Zugabe alkalischer Standardchemikalien unterzogen. Der entwässerte Gutstoff der Flotation wurde mechanisch unter Zusatz eines Tensids behandelt. Im Anschluss an die Behandlung wurde eine Hyperwäsche durchgeführt, um den an den Fasern haftenden Anteil an Mineralöl zu bestimmen. Der Durchlauf der Wäsche wurde eingedickt, um zusätzlich die an der Feinstofffraktion anhaftenden Mineralölbestandteile zu bestimmen (siehe **Abbildung 5-10**).

Die Ergebnisse bestätigen die Reduzierung des Mineralölanteils durch den Einsatz eines nichtionischen Tensids. Der Tensideinsatz reduziert den Mineralölanteil in der Feinstofffraktion. Eine mechanische Behandlung wirkt sich negativ auf die Mineralölentfrachtung aus (siehe **Abbildung 5-11**).

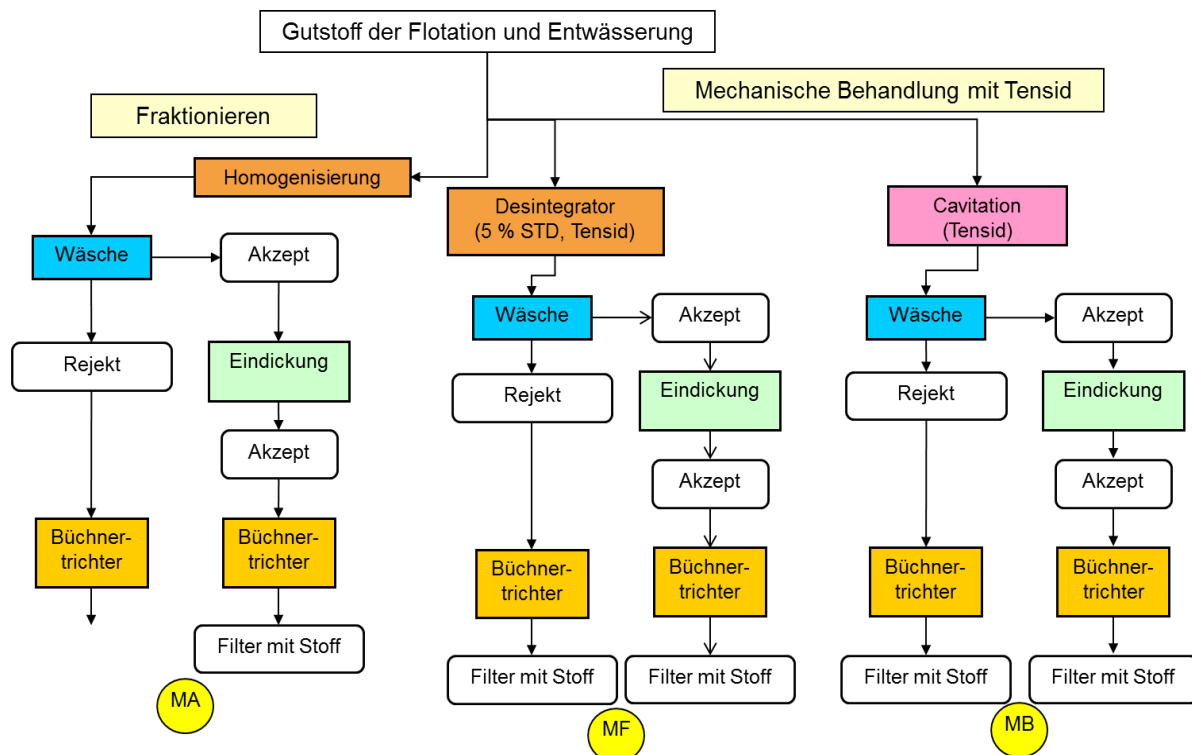


Abbildung 5-10: Verfahrensablauf zur Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren nach der Druckfarbenentfernung durch Flotation

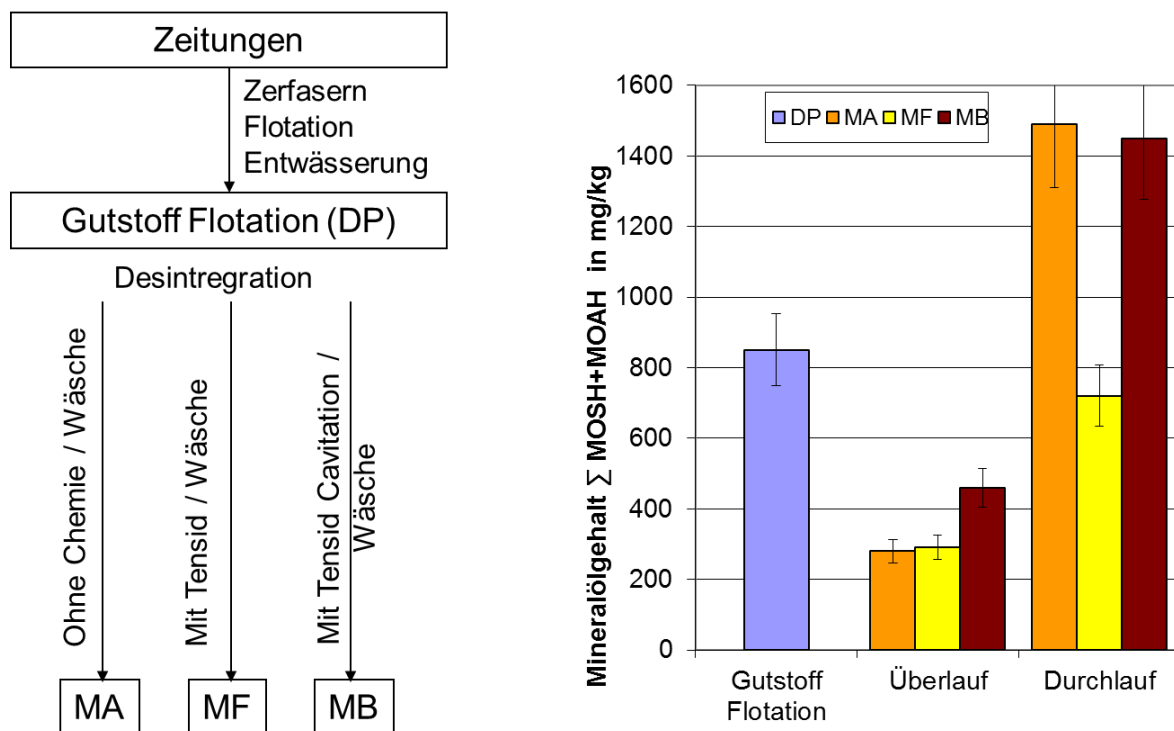


Abbildung 5-11: Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren nach Druckfarbenentfernung (Flotation)

• Fazit

Durch den Einsatz von Tensiden kann der Mineralölanteil in der Feinstofffraktion reduziert werden, womit eine Stabilisierung der Mineralöle in der wässrigen Phase bestätigt wäre. Keinen oder sogar einen negativen Einfluss auf den Reinigungsgrad hat eine mechanische Vorbehandlung mittels Druckwechselverfahren.

5.3.4 Mechanische Behandlung zur Unterstützung der Desorption

Die vorliegenden Ergebnisse (siehe Kap. 5.3.3) zeigten, dass eine mechanische Behandlung durch Druckwechselverfahren sich negativ auf die Mineralölentfrachtung auswirkt. Es wurde vor allem der Mineralölgehalt an der Faserfraktion erhöht. Eine Versuchsreihe sollte aufzeigen, ob eine mechanische Behandlung bei hohen Stoffdichten im Knetter eine Mobilisierung der Mineralölbestandteile ermöglicht und so ein Austrag unterstützt werden kann.

Der Verfahrensablauf ist in **Abbildung 5-12** zusammengefasst. In der 1. Versuchsreihe erfolgte die Zerkleinerung ohne Zugabe von Chemikalien. Nach Behandlung im Knetter wurden dem Verdünnungswasser Tensid zur Mobilisierung von Mineralöl und zusätzlich Kaolin als Adsorptionsmittel zugesetzt. Bei der 2. Versuchsreihe kamen Tensid und Adsorptionsmittel bei der Zerkleinerung vor der Behandlung im Knetter zum Einsatz. Die Bewertung erfolgte durch Wäsche.

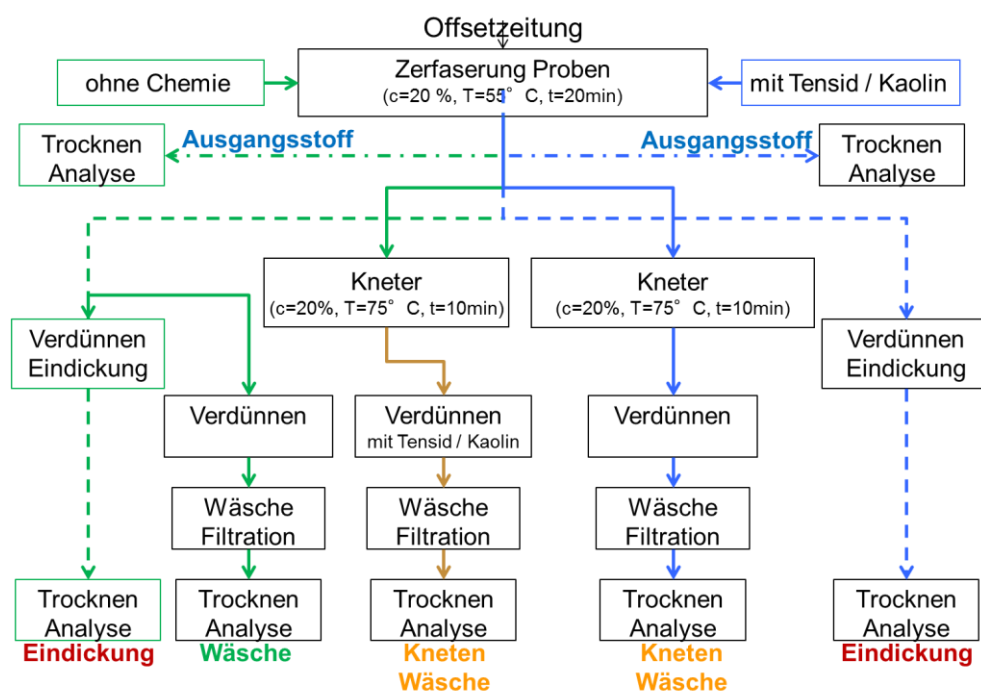


Abbildung 5-12: Verfahrensablauf zur Bewertung einer mechanischen Behandlung und Wäsche

Die Ergebnisse zeigt **Abbildung 5-13**. In Abwesenheit von Chemikalien bei der Zerkleinerung wirkt sich die mechanische Behandlung im Knetter negativ auf die Mineralölentfrachtung aus. Der Mineralölgehalt an der Faserfraktion wurde erhöht im Vergleich zu der unbehandelten Probe.

Durch den Einsatz der Tensid / Kaolin Kombination vor der Behandlung im Knetter konnte der Mineralölgehalt im Stoff nach Eindickung reduziert werden. Eine Reduzierung des Mineralölanteils von der Langfaserfraktion konnte allerdings nicht erzielt werden. Dies bestätigt, dass der Einsatz nichtionischer Tenside eine Reduzierung des an der Feinstofffraktion haftenden Mineralölanteils unterstützt.

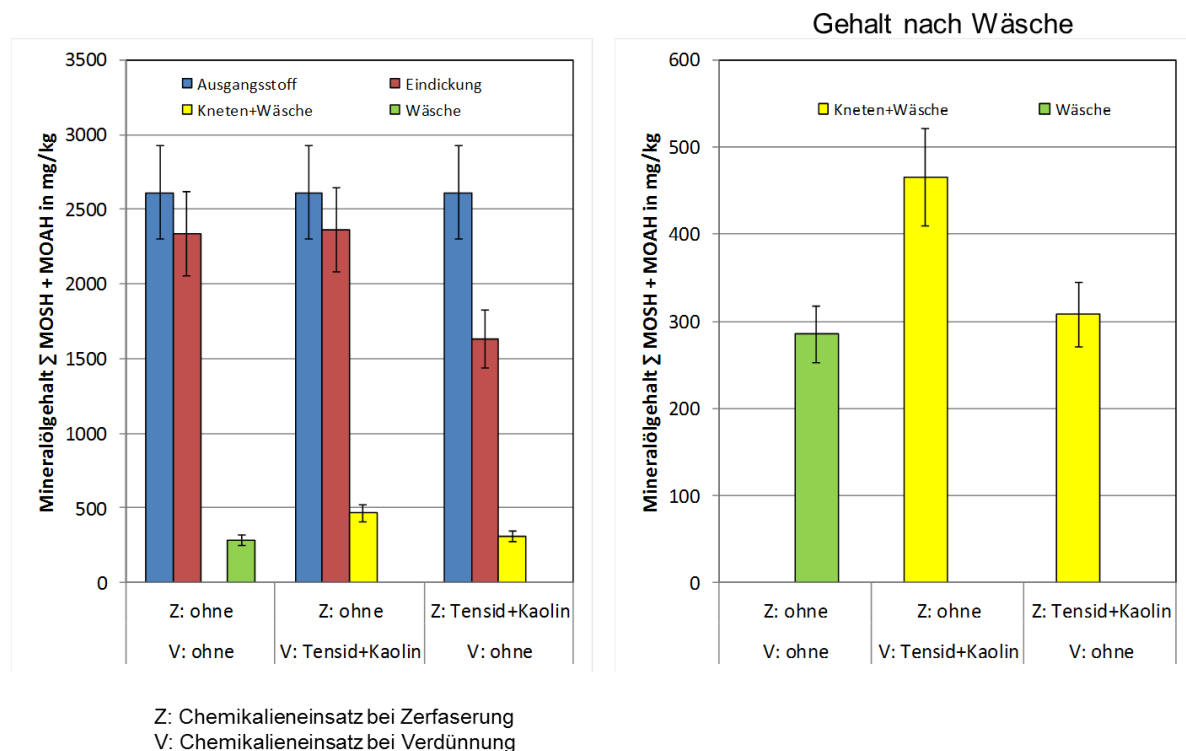


Abbildung 5-13: Einfluss einer mechanischen Behandlung auf den Mineralölgehalt nach Eindickung und Wäsche

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Talkum als Adsorptionsmittel bei der Zerkleinerung mit Seife zugegeben. Zum Vergleich erfolgte die Zerkleinerung ohne Chemikalien und in Gegenwart von Seife. Die Stoffe wurden zusätzlich im Knetter behandelt (**Abbildung 5-14**).

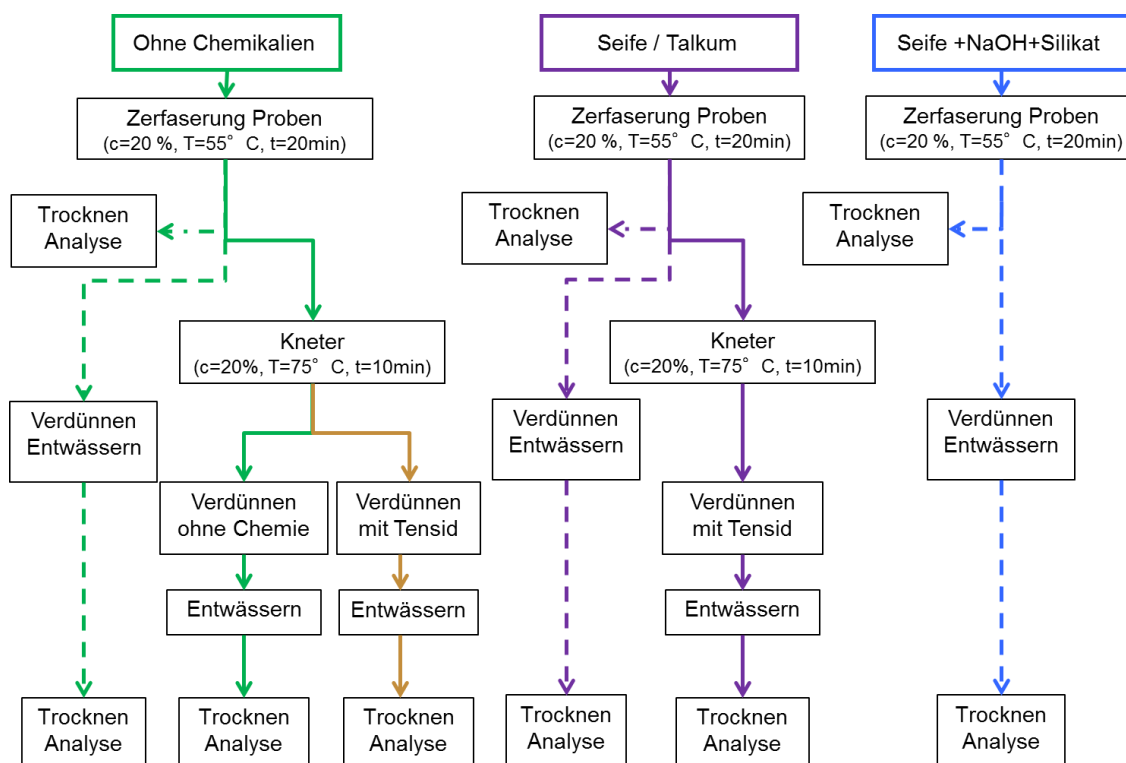


Abbildung 5-14: Verfahrensablauf zur Bewertung einer mechanischen Behandlung und Entwässerung

Die Ergebnisse bestätigen, dass sich die mechanische Behandlung im Knetter negativ auf die Mineralölentfrachtung auswirkt (**Abbildung 5-15**). Der Mineralölgehalt der entwässerten Stoffe nach Zerkleinerung ohne Chemikalieneinsatz war niedriger als der Gehalt der Stoffe nach Behandlung im Knetter. Durch Zugabe eines Tensids nach Behandlung im Knetter konnte die Entfrachtung unterstützt werden.

Die ausschließliche Seifenzugabe bei alkalischen Bedingungen führt zu einer Verschlechterung des Mineralölaustrags durch eine Entwässerung. Positiv hinsichtlich der Mineralölentfrachtung durch Entwässerung wirkt sich der Einsatz von Talkum als Adsorptionsmittel aus. Durch mechanische Beanspruchung wird allerdings der Austrag verschlechtert.

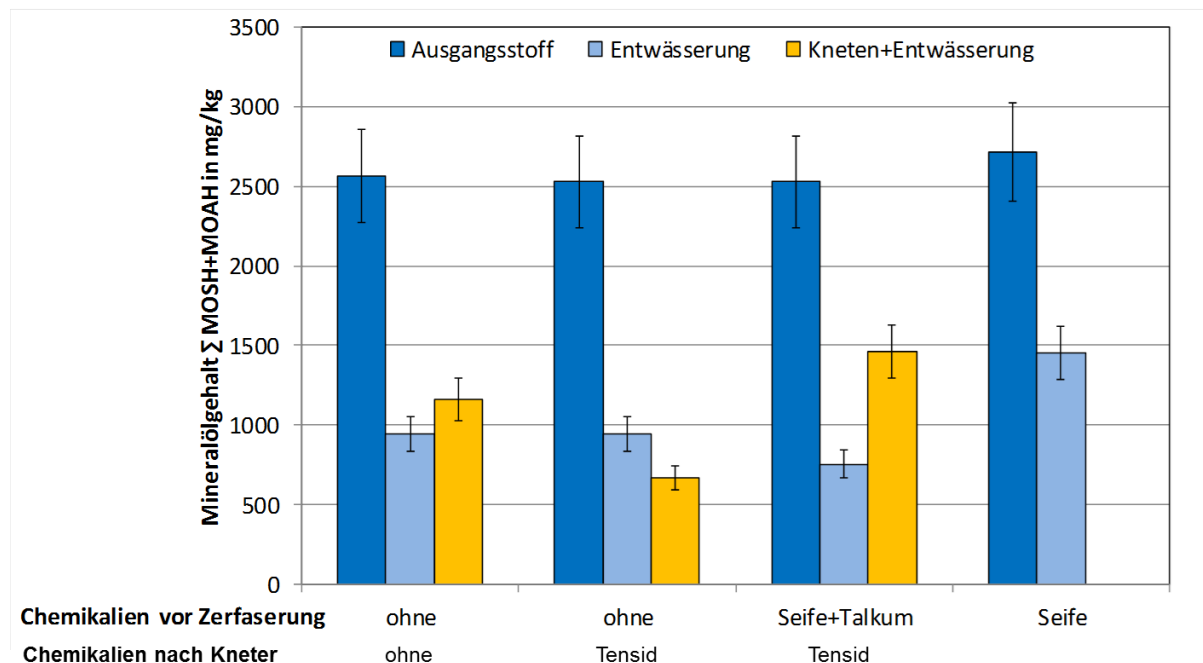


Abbildung 5-15: Einfluss einer mechanischen Behandlung auf den Mineralölgehalt und Entwässerung

- **Fazit**

Eine mechanische Behandlung im Knetter wirkt sich negativ auf die Mineralölentfernung aus. Keinen oder sogar einen negativen Einfluss auf den Reinigungsgrad hat der Einsatz von Seife ohne nachfolgende Flotation.

5.3.5 Chemikalieneinsatz zur Unterstützung der Desorption der Mineralöle von den Stoffkomponenten im Altpapierstoff

Da der Ansatz zur Ablösung der Mineralöle von den Stoffkomponenten durch mechanische Behandlung wenig erfolgversprechend war, wurden weitergehende Untersuchungen zum Chemikalieneinsatz durchgeführt. Ziel war, Mineralöle von den Stoffkomponenten im Altpapierstoff zu desorbieren und damit den Austrag zu unterstützen.

- Reduzierung des Mineralölgehalts durch Entwässerung

Bei den in Kap. 5.3.2 beschriebenen Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit wurde der Chemikalieneinsatz variiert. Es sollte bestimmt werden, ob eine Erhöhung des pH-Wertes den Austrag von Mineralöl unterstützen kann.

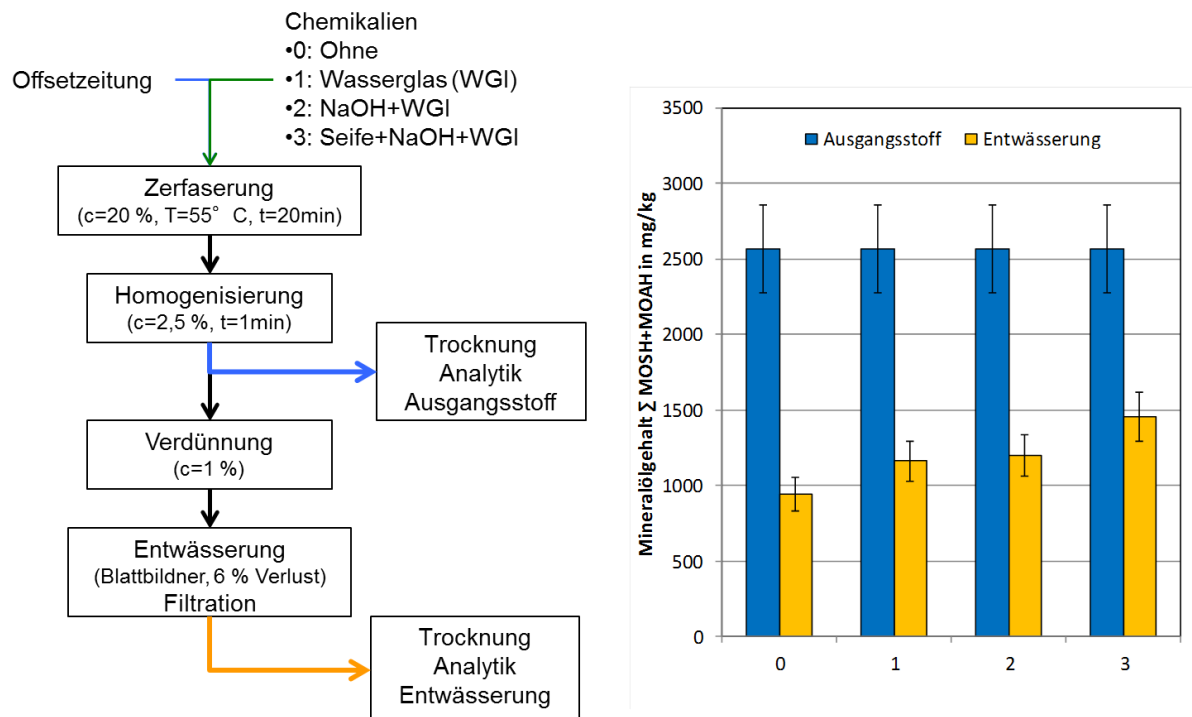


Abbildung 5-16: Reduzierung des Mineralölgehalts durch Entwässerung

Die Ergebnisse (**Abbildung 5-16**) zeigen, dass ohne Chemikalieneinsatz durch eine Verdünnung und Entwässerung eine Reduzierung des Mineralölgehalts um ca. 60 % erzielt wird. Die Zugabe von Wasserglas und NaOH führten zu keiner weiteren Unterstützung des Mineralölaustrags. Die Ergebnisse des Mineralölgehalts der entwässerten Stoffe liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Seifenzugabe bei alkalischen Bedingungen führt eher zu einer Verschlechterung des Mineralölaustrags durch eine Entwässerung.

Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass durch eine Entwässerung an kleinen Druckfarbenpartikeln haftende Mineralöle ausgetragen werden. Bei Einsatz von Seife findet eine Agglomeration der Partikel statt, die den Austrag dieser Partikel verringert.

- Einsatz von Tensiden zur Unterstützung der Desorption von Mineralöl

Die vorliegenden Ergebnisse (siehe Kap. 5.3.3) zeigten, dass durch den Einsatz eines nichtionischen Tensids eine Desorption des Mineralölanteils möglich sein sollte. Daher wurden weitergehende Untersuchungen zum Einfluss des Chemikalieneinsatzes durchgeführt. Der Chemikalieneinsatz erfolgte bei der Zerfaserung. Die Untersuchungen wurden bei Einsatz von Seife (Fettsäureseife) und nichtionischen Tensiden ohne Zugabe weiterer Chemikalien durchgeführt. Zur Bewertung der Desorption der Mineralölbestandteile vom Altpapierstoff (Faser- und Feinstoff) wurden die Proben nach Verdünnung verlustfrei eingedickt. Die Bewertung einer Ablösung von der Faserfraktion erfolgte durch eine Wäsche des Altpapierstoffs. Der Verlust durch Wäsche lag bei 45 %. Der Verfahrensablauf ist in **Abbildung 5-17** dargestellt. Die Versuche ohne Chemikalien und bei Einsatz nichtionischer Tenside wurden mehrfach durchgeführt. Dargestellt sind die Mittelwerte der Versuchsreihen.

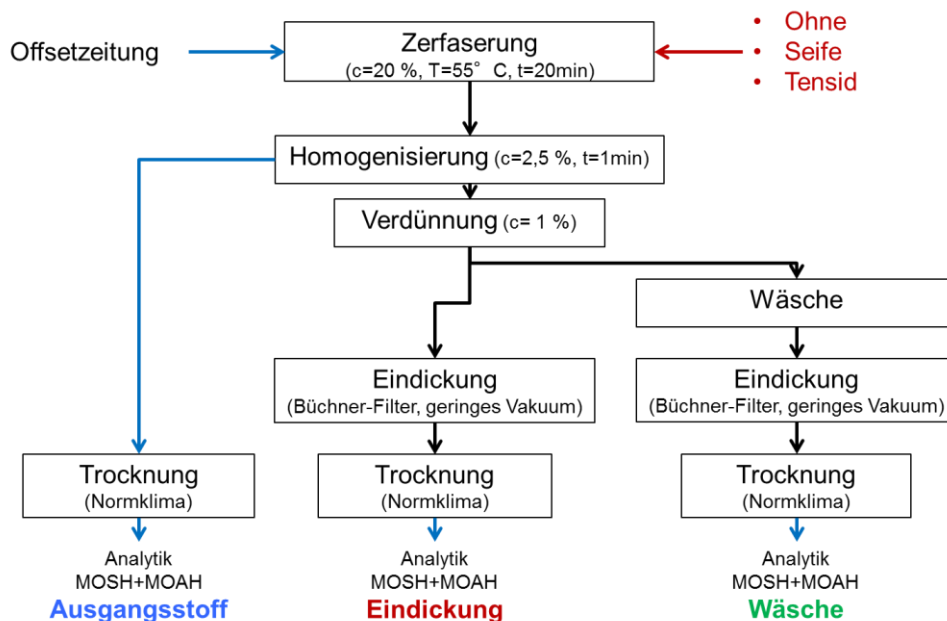


Abbildung 5-17: Verfahrensablauf zur Bewertung des Chemikalieneinsatzes

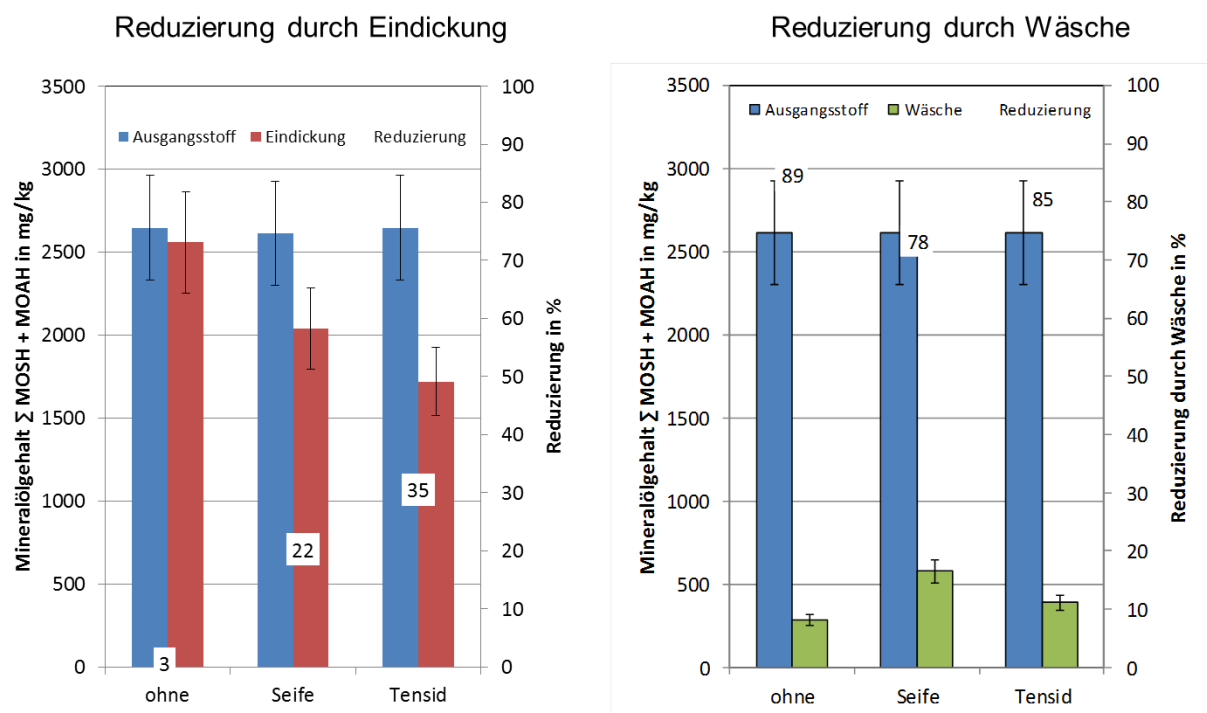


Abbildung 5-18: Einfluss des Chemikalieneinsatzes auf den Mineralölgehalt nach Eindickung und Wäsche

Die Ergebnisse zeigen (**Abbildung 5-18**), dass ohne Chemikalien keine Reduzierung des Mineralölgehalts durch Eindickung erzielt wurde. Der geringste Mineralölgehalt nach Eindickung wurde bei Einsatz nichtionischer Tenside erhalten.

Die Ergebnisse nach Wäsche mit einem Verlust von ca. 45 % bestätigen, dass der Großteil der Mineralölbestandteile an der Feinstofffraktion haftet. Eine Reduzierung des Mineralölanteils von der Langfaserfraktion konnte durch den Einsatz der Chemikalien nicht erzielt werden. Bei Einsatz von Seife wurde der Anteil an der Langfaserfraktion sogar erhöht, was darauf zurück-

geführt werden kann, dass mineralöhlhaltige Druckfarbenpartikel infolge unzureichender Stabilisierung nach Ablösung wieder auf der Faser adsorbieren.

- Einsatz von Adsorptionsmitteln

Ein Vergleich der Ergebnisse bei Tensideinsatz nach verlustfreier Eindickung mit und ohne Adsorptionsmittel lässt die Schlussfolgerung zu, dass der zusätzliche Einsatz eines Adsorptionsmittels die Reduzierung des an der Feinstofffraktion haftenden Mineralölanteils verstärkt (**Abbildung 5-19**).

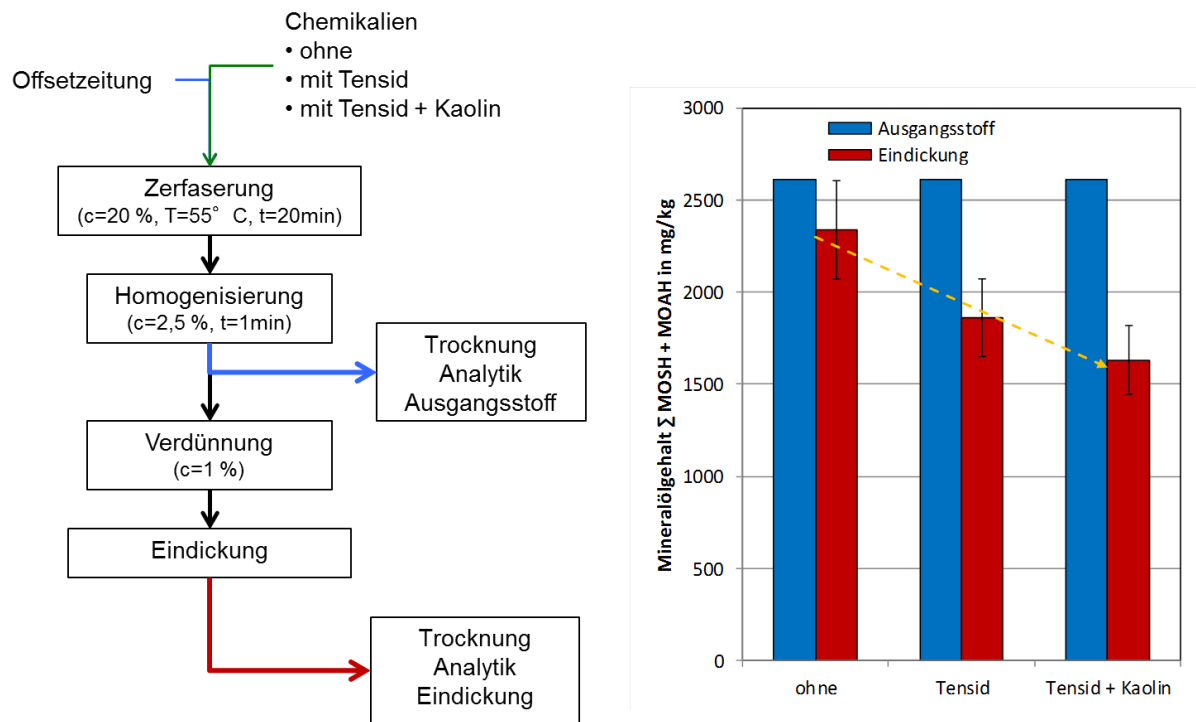


Abbildung 5-19: Einfluss eines Adsorptionsmittels auf den Mineralölgehalt nach Eindickung

Weitere Untersuchungen wurden bei Variation der Adsorptionsmittel durchgeführt. Zum Einsatz kamen Bentonit, Talkum und Silikagel, die nach Zerfaserung und Verdünnung zugegeben wurden. Die Bewertung einer Mineralölentfrachtung erfolgte durch Flotation. (**Abbildung 5-20**).

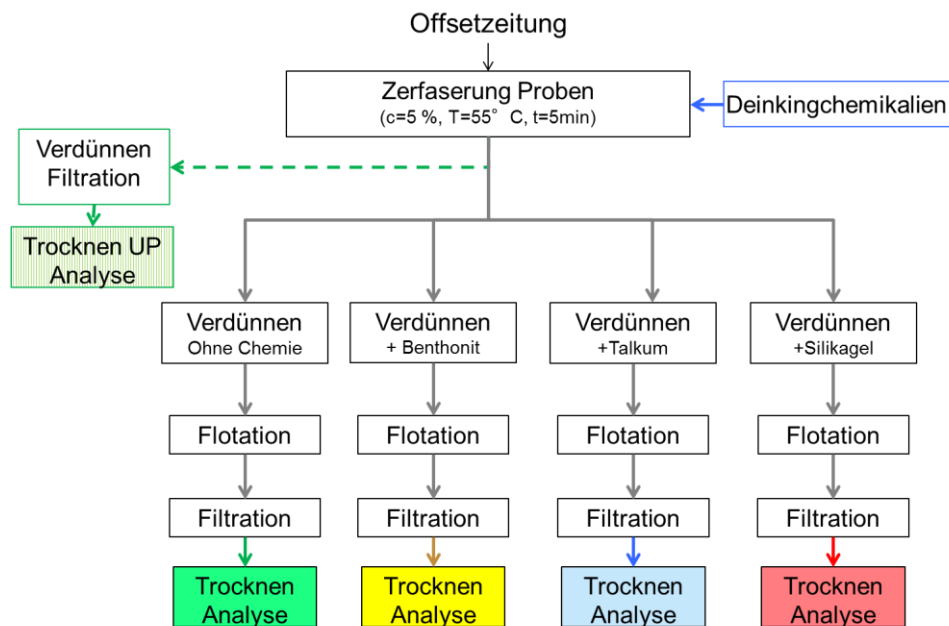


Abbildung 5-20: Verfahrensablauf zur Bewertung von Adsorptionsmitteln

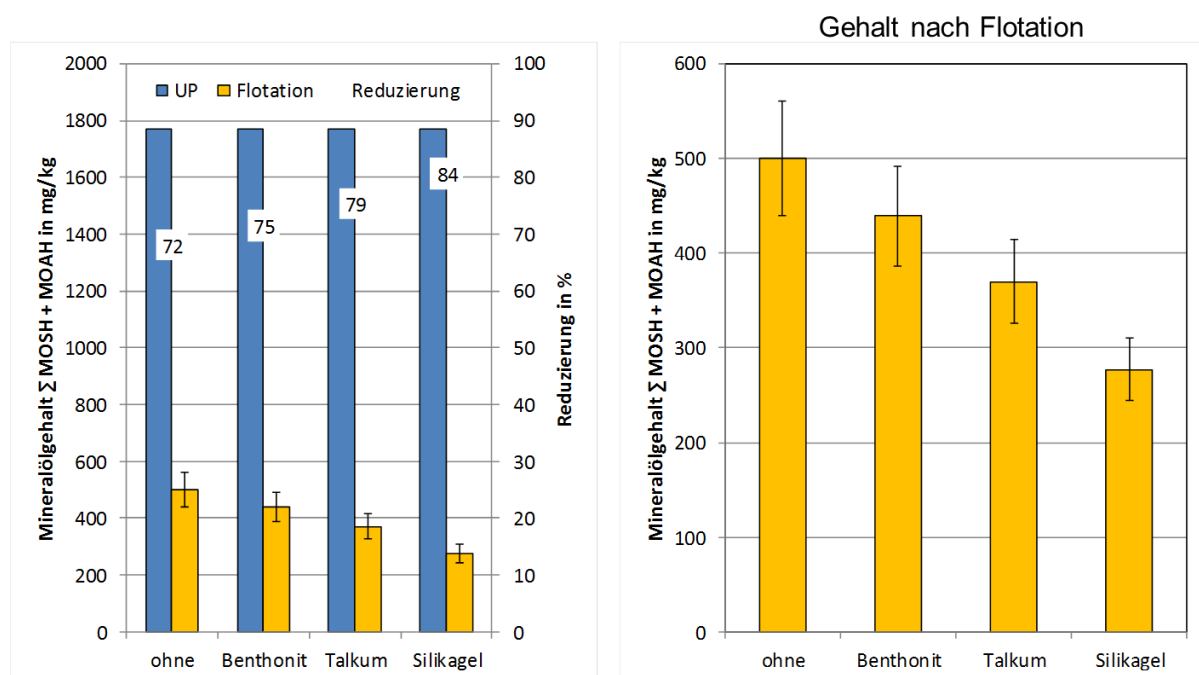


Abbildung 5-21: Einfluss von Adsorptionsmitteln auf den Mineralölgehalt nach Flotation

Die Ergebnisse bestätigen die gute Mineralölentfrachtung durch Druckfarbenflotation. Die Zugabe von Adsorptionsmitteln führte zu einer Verbesserung der Entfrachtung. Der beste Austrag wurde bei Zugabe von Silikagel erzielt.

• Fazit

Der Einsatz nichtionischer Tenside unterstützt eine Reduzierung des an der Feinstofffraktion haftenden Mineralölanteils. Der zusätzliche Einsatz eines Adsorptionsmittels verstärkt die Reduzierung des an der Feinstofffraktion haftenden Mineralölanteils. Durch den Einsatz von Adsorptionsmitteln vor einer Flotation kann der Mineralölanteil deutlich reduziert werden.

5.3.6 Vergleichende Bewertung

Abschließend erfolgt eine vergleichende Bewertung ausgewählter Behandlungsverfahren und des erforderlichen Chemikalieneinsatzes zur Mineralölentfrachtung.

Durch den Einsatz nichtionischer Tenside kann der Mineralölanteil verlustfrei um 30 – 40 % reduziert werden. Eine bessere Entfrachtung um bis zu 70 % erfordert allerdings den Austrag eines Teils der Feinstofffraktion durch Entwässerung oder Flotation und ist mit Verlusten verbunden. Auch nach vollständiger Abtrennung der Feinstofffraktion durch Wäsche kann unter erheblichen Verlusten nur eine unvollständige Mineralölentfrachtung von 90 % erzielt werden. Eine Ablösung der an den Fasern haftenden Mineralölbestandteile ist mit den untersuchten Verfahren nicht gelungen.

Betrachtet man die MOAH Anteile, so findet kein bevorzugter Austrag von aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen bei den untersuchten Verfahren statt.

Tabelle 5-2: Zusammenfassung ausgewählter Behandlungsverfahren und Chemikalieneinsatz

Nr.	Behandlung	Chemikalien	Einsatzort
A	Eindickung	Tensid	Zerfaserung
B	Entwässerung	Seife + Adsorptionsmittel	Zerfaserung
C	Flotation	Seife	Zerfaserung
D	Wäsche	ohne	

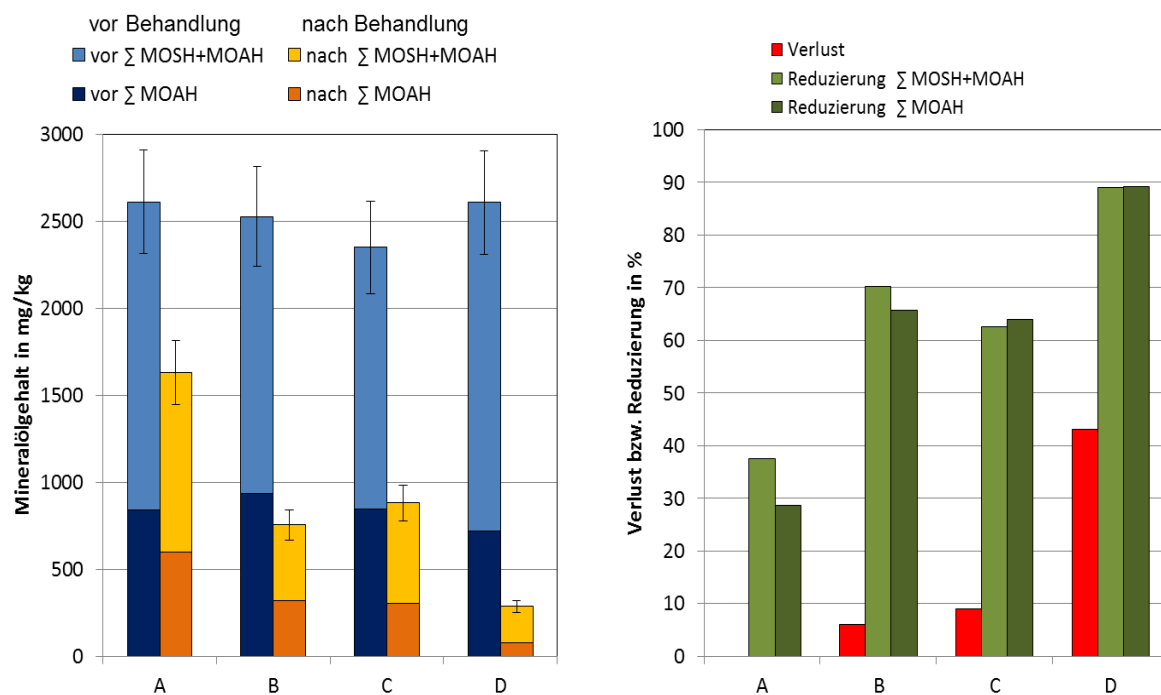


Abbildung 5-22: Vergleichende Bewertung ausgewählter Ergebnisse

6 Vergleich und Bewertung beider Ansätze

Die durchgeführten Untersuchungen führten zu folgenden Befunden:

Es findet eine Anreicherung des Mineralölanteils in der Feinstofffraktion statt. Es existiert eine Korrelation zwischen Aschegehalt und Mineralölgehalt im Feinstoff. Außerdem korreliert der Mineralölgehalt mit der spezifischen Oberfläche von Feinstoffpartikeln.

Durch Flotation der Feinstofffraktion lassen sich Partikel mit kleiner spezifischer Oberfläche deutlich effizienter und selektiver abtrennen als mit Gegenstromsedimentation. Die Mineralölentfernung aus der Feinstofffraktion beträgt bei Flotation etwa 65 % bei einer Ausbeute von etwa 50 %. Ein gezielter Austrag von Füllstoffen hilft, den Mineralölgehalt zu senken.

Durch den Einsatz von Tensiden werden Mineralöle in der wässrigen Phase stabilisiert, weshalb der Mineralölanteil im Faserstoff sowie in der Feinstofffraktion durch Eindickung verlustfrei um 30 – 40 bzw. 50 % reduziert werden kann.

Keinen oder sogar einen negativen Einfluss auf den Reinigungsgrad haben der Einsatz von Seife ohne nachfolgende Flotation und eine mechanische Vorbehandlung mittels Druckwechselsverfahren oder Dispergierung.

Durch Flotation können an den Druckfarben haftende Mineralölbestandteile aus der Altpapierstoffsuspension ausgetragen werden. Die vollständige Mineralölentfrachtung setzt allerdings eine Ablösung des an der Langfaserfraktion haftenden Mineralölanteils voraus. Weder eine mechanische Behandlung noch der Einsatz von Chemikalien führte zu einer Reduzierung der an den Faserstoffen adsorbierten Mineralöle.

In keinem der untersuchten Verfahren wurde ein unterschiedliches Abtrennverhalten der MOSH- im Vergleich zu den MOAH-Verbindungen beobachtet.

7 Ausblick

Die zurzeit verfügbaren Reinigungsverfahren für Altpapierstoffe sind zur vollständigen Entfernung von Mineralöl nicht geeignet. Die Wirkungsgrade sind zu gering und die Faserstoffverluste zu hoch.

Die Entfernung von Mineralöl aus Altpapierstoff erfordert erhebliche Modifikationen an bestehenden Verfahren oder gänzlich neue Verfahren, wie sie im AIF-Projekt 17272 N erarbeitet wurden.²³ Nachteil dieser Verfahren ist allerdings, dass sie bislang nur im Labormaßstab erprobt wurden und eine schnelle industrielle Umsetzung als schwierig einzustufen ist. Sie stellt eine große technische Herausforderung dar.

8 Anhang

8.1 Zu Lösungsweg A

Nachfolgend sind ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Lösungsweg A dargestellt:

Tabelle 8-1: Veränderung der Faserstoffzusammensetzung nach Haindl-McNett und des Mineralölgehalts der vier Rohstoffmischungen bei vierstufiger Feinstofftrennung

Probe	Vor Sortierung	Faserstoff 1. Stufe	Faserstoff 2. Stufe	Faserstoff 3. Stufe	Faserstoff 4. Stufe	Feinstoffsusp. nach 4. Stufe
GraphischePapiere						
Stippen in %	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1
R 30 in %	19,5	23,6	29,0	33,0	35,8	0,3
R 50 in %	12,7	15,1	17,0	18,4	19,2	0,2
R 100 in %	16,5	18,9	21,4	22,9	23,3	2,7
R 200	8,6	8,4	8,7	8,6	8,0	8,1
D 200	42,6	33,8	23,8	17,0	13,4	88,5
Anorganischer Anteil in %	26,17	18,90	13,00	9,43	6,93	57,28
Mineralölgehalt (Summe MOSH/ MOAH) in mg/kg	2610	1905	1510	975	720	4628
Wellpappenrohpapiere						
Stippen in %	9,7	4,7	2,3	1,8	0,6	0,0
R 30 in %	26,8	31,5	34,5	36,3	36,6	0,3
R 50 in %	14,4	16,9	19,3	20,2	20,6	0,7
R 100 in %	15,2	18,9	22,7	23,8	24,0	5,2
R 200	7,1	7,9	8,5	8,1	7,7	12,7
D 200	26,7	20,2	12,6	9,9	10,5	81,1
Anorganischer Anteil in %	18,10	13,26	9,73	8,06	6,98	45,30
Mineralölgehalt (Summe MOSH/ MOAH) in mg/kg	630	-	320	240	185	1830
Faltschachtelkartons						
Stippen in %	2,5	0,8	0,9	1,2	1,9	0,1
R 30 in %	25,2	27,4	30,8	31,7	32,9	0,2
R 50 in %	16,9	18,0	18,0	19,5	20,2	0,3
R 100 in %	20,8	21,6	23,3	23,8	24,4	3,5
R 200	9,8	9,3	9,0	8,7	7,8	10,9
D 200	24,7	22,9	18,1	15,1	12,7	85,1
Anorganischer Anteil in %	20,90	16,43	12,12	10,29	7,86	53,03
Mineralölgehalt (Summe MOSH/ MOAH) in mg/kg	915	630	500	390	295	2455
Sonstige Kartonagen						
Stippen in %	2,5	0,8	0,9	1,2	1,9	0,1
R 30 in %	25,2	27,4	30,8	31,7	32,9	0,1
R 50 in %	16,9	18,0	18,0	19,5	20,2	0,2
R 100 in %	20,8	21,6	23,3	23,8	24,4	3,4
R 200	9,8	9,3	9,0	8,7	7,8	10,4
D 200	24,7	22,9	18,1	15,1	12,7	85,9
Anorganischer Anteil in %	23,10	16,85	13,09	10,56	8,64	53,34
Mineralölgehalt (Summe MOSH/ MOAH) in mg/kg	925	535	400	325	240	2555

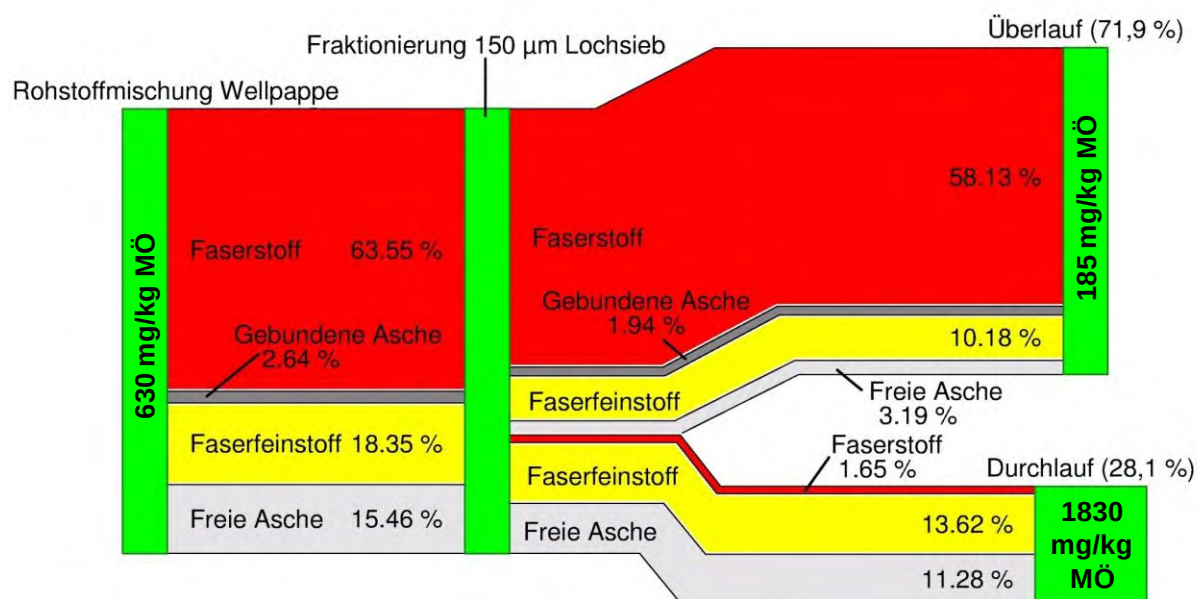


Abbildung 8-1: Zusammensetzung der Stoffströme der Rohstoffmischung Wellpappenrohapiere nach vierstufiger Feinstofftrennung im Drucksortierer über 150 µm Lochsiebkorb

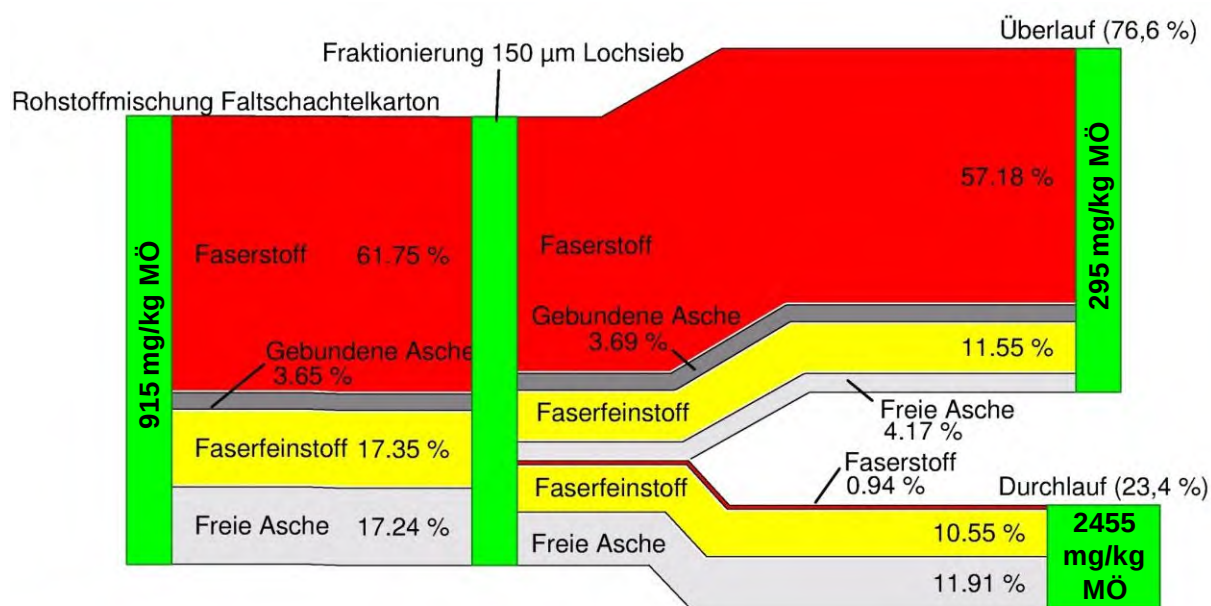


Abbildung 8-2: Zusammensetzung der Stoffströme der Rohstoffmischung Faltschachtelkarton nach vierstufiger Feinstofftrennung im Drucksortierer über 150 µm Lochsiebkorb

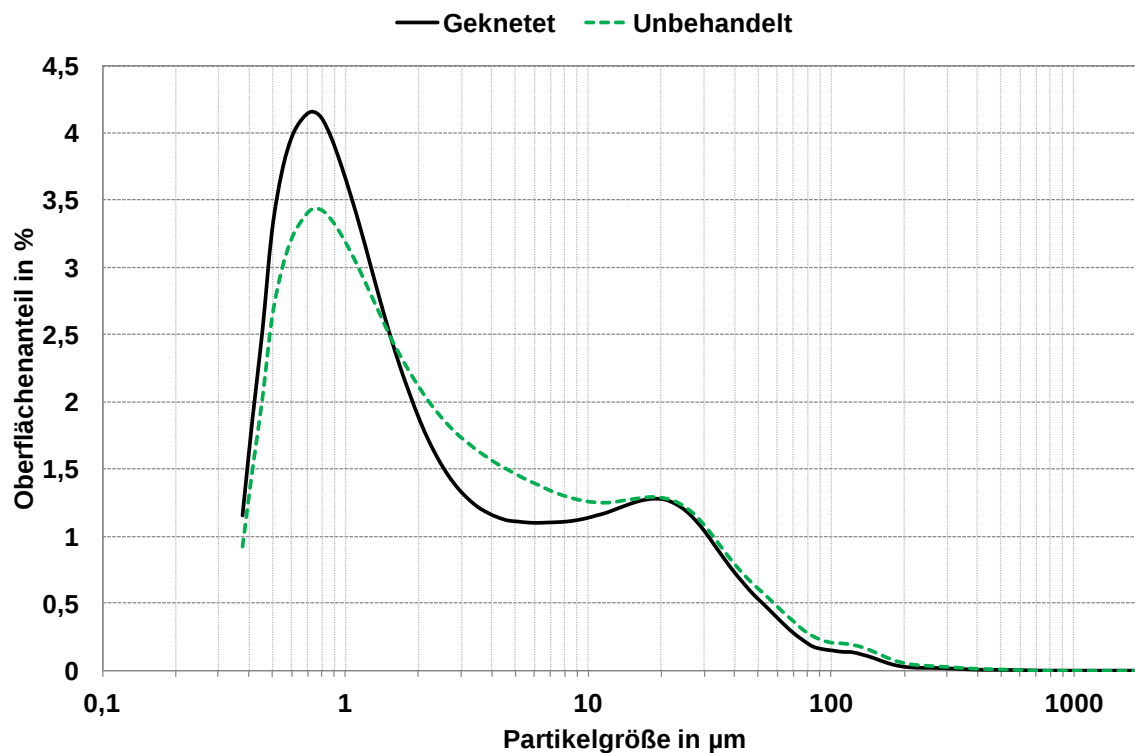


Abbildung 8-3: Veränderung der Partikelgrößenverteilung bei Knetbehandlung für die Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für graphische Papiere

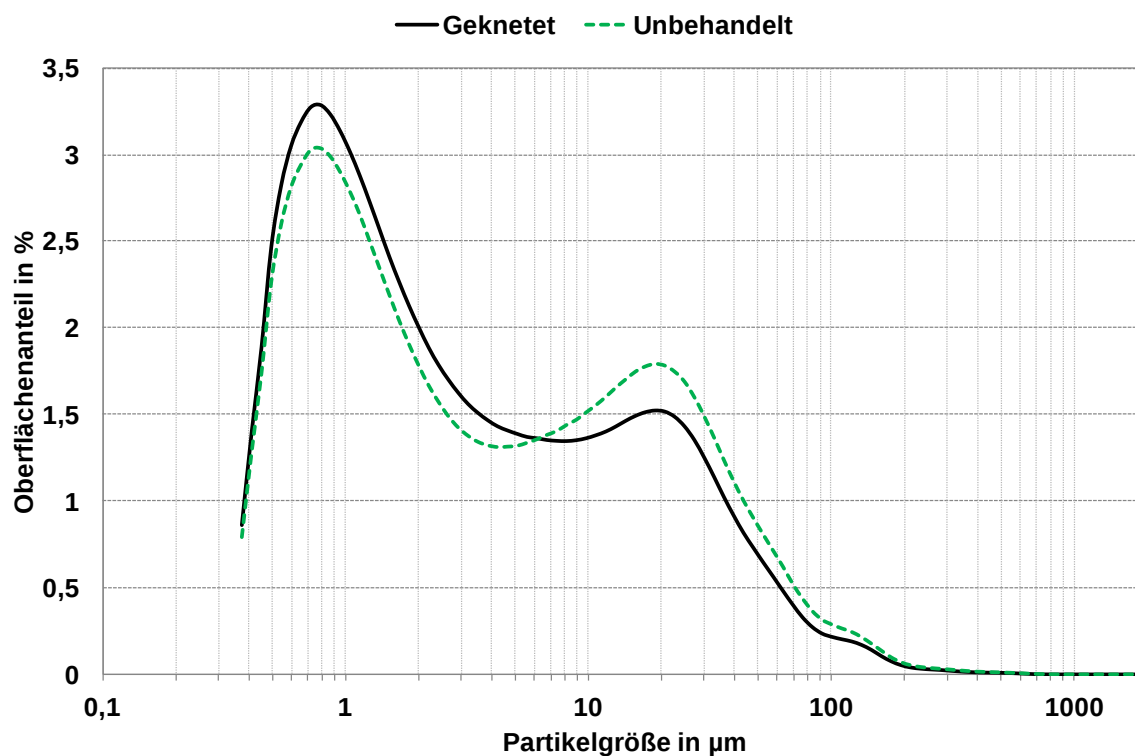


Abbildung 8-4: Veränderung der Partikelgrößenverteilung bei Knetbehandlung für die Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für Wellpappenrohapiere

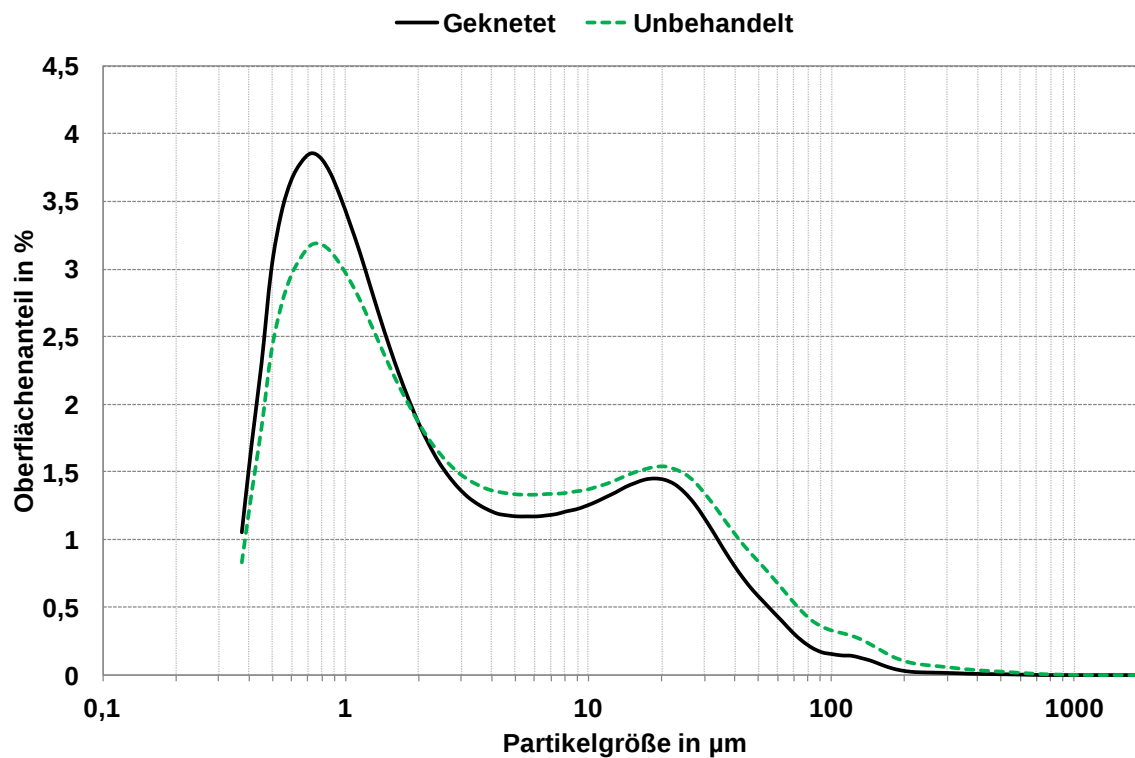


Abbildung 8-5: Veränderung der Partikelgrößenverteilung bei Knetbehandlung für die Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für Faltschachtelkarton

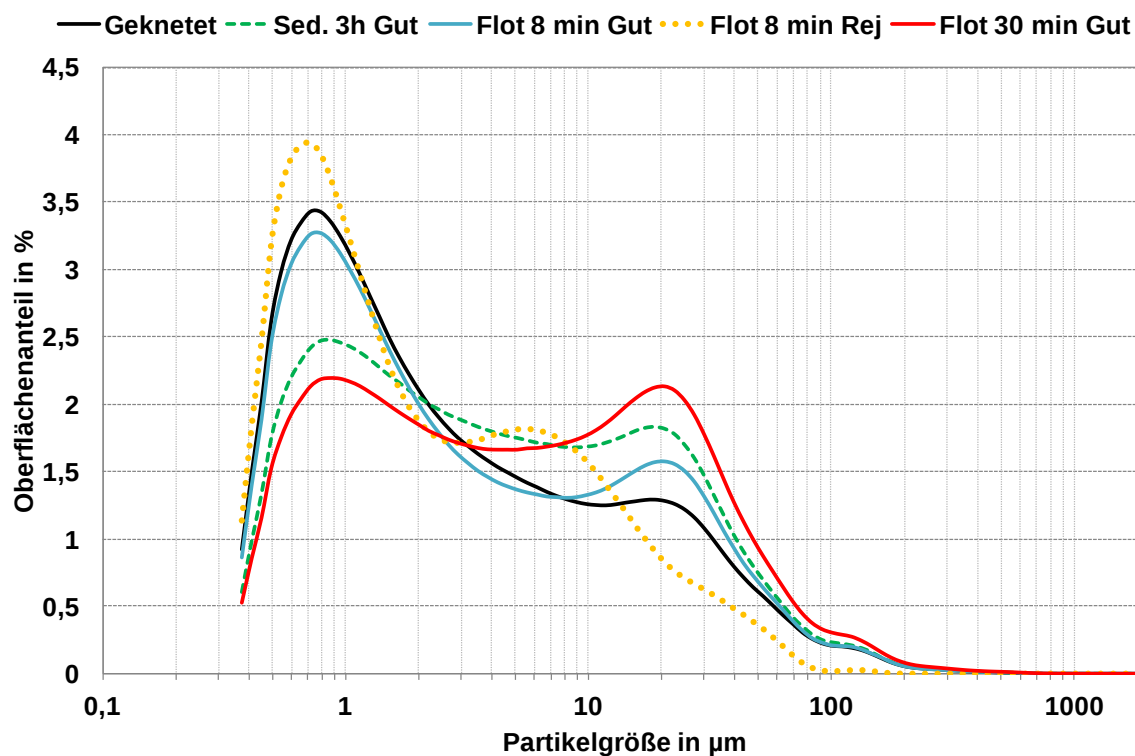


Abbildung 8-6: Veränderung der Partikelgrößenverteilung nach Flotations- und Sedimentationsbehandlung der gekneteten Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für graphische Papiere

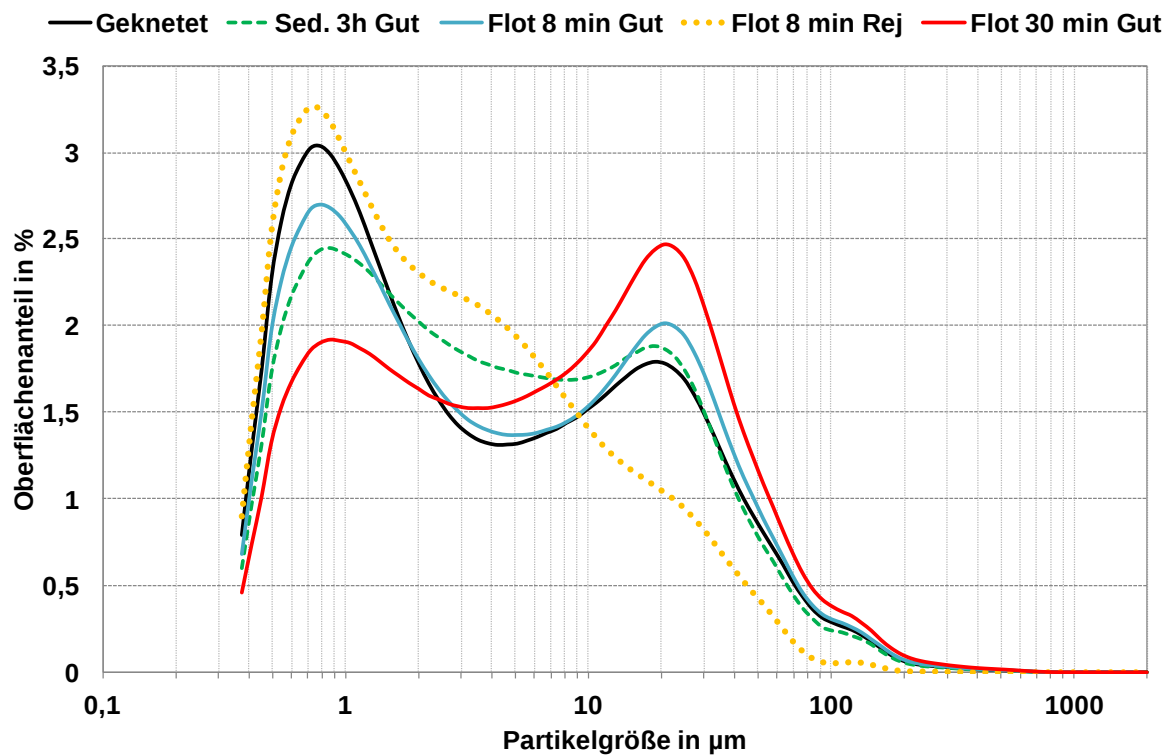


Abbildung 8-7: Veränderung der Partikelgrößenverteilung nach Flotations- und Sedimentationsbehandlung der gekneteten Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für Wellpappenrohre

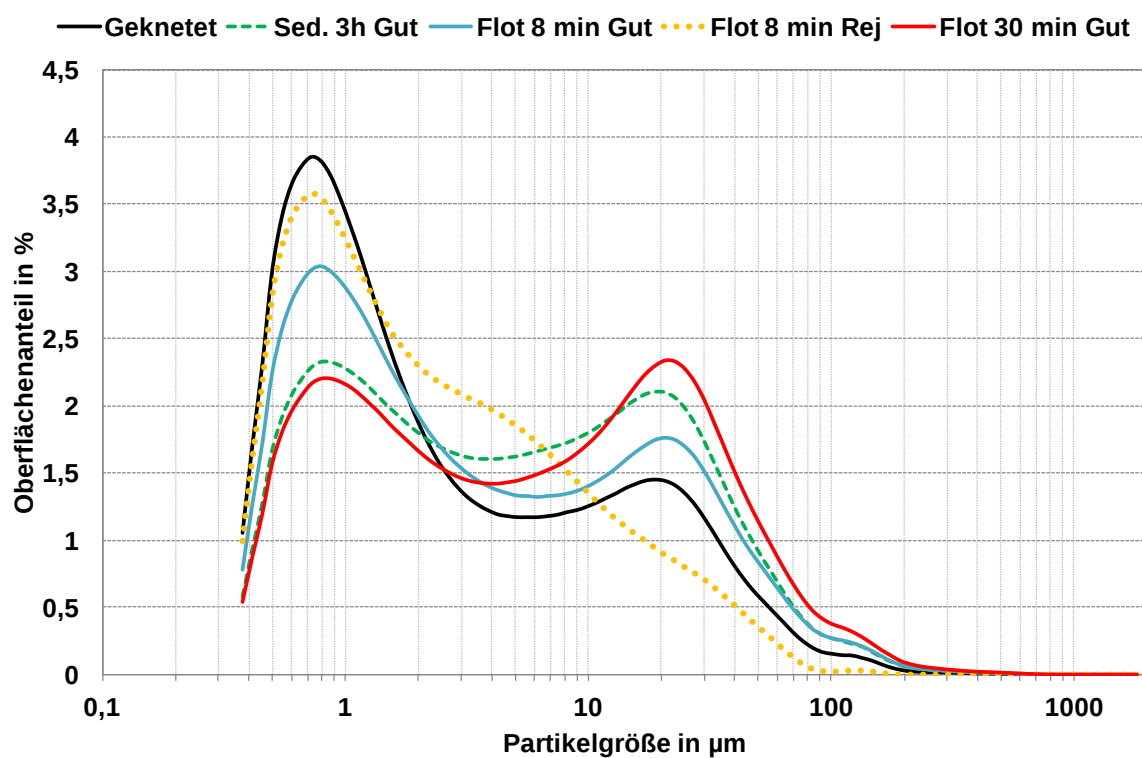


Abbildung 8-8: Veränderung der Partikelgrößenverteilung nach Flotations- und Sedimentationsbehandlung der gekneteten Feinstofffraktion der Rohstoffmischung für Faltschachtelkartons

Tabelle 8-2: Messwerte für die Feinstofftrennung mittels Flotation und Sedimentation nach dispergieren-der Behandlung der von den Rohstoffmischungen abgetrennten Feinstoffsuspensionen

Feinstoffe graphische Papiere									
Behandlungsart	-	Flotation					Sedimentation		
Behandlungsdauer in min	0	3	8	15	30	60	60	120	180
Ausbeute in %	100	74,09	53,91	48,49	39,81	39,51	69,00	55,23	32,59
Anteil anorg. Partikel im Gutstoff in %	56,18	43,94	34,31	24,18	20,63	18,04	33,34	29,75	24,89
Mineralölgehalt im Gutstoff in mg/kg**	4628	3920	2715	2340	2270	2105	3635	2800	3110
Spez. Oberfläche Gutstoff in m ² /kg	6604	***	5093	4034	3798	***	***	***	4564
Anteil anorg. Partikel im Rejekt in %	-	70,39	73,11	72,63	75,82	76,17	-	-	-
Spez. Oberfläche Rejekt in m ² /kg	-	***	9705	8150	8461*	***	-	-	-
Feinstoffe Wellpappenrohlpapier									
Behandlungsart	-	Flotation					Sedimentation		
Behandlungsdauer in min	0	3	8	15	30	60	60	120	180
Ausbeute in %	100	65,89	50,31	45,52	40,77	33,75	80,76	68,46	56,57
Anteil anorg. Partikel im Gutstoff in %	45,30	31,06	23,11	17,89	15,52	11,60	32,54	28,75	27,54
Mineralölgehalt im Gutstoff in mg/kg**	1830	1510	820	685	635	450	1600	1350	1295
Spez. Oberfläche Gutstoff in m ² /kg	6997	5007	3996	3552	3466	3060	5147	4633	4482
Anteil anorg. Partikel im Rejekt in %	-	54,20	52,86	55,71	50,61	50,58	-	-	-
Spez. Oberfläche Rejekt in m ² /kg	-	8327	8204	9054	7424	8420	-	-	-
Feinstoffe Faltschachtelkartons									
Behandlungsart	-	Flotation					Sedimentation		
Behandlungsdauer in min	0	3	8	15	30	60	60	120	180
Ausbeute in %	100	85,1	52,71	42,58	40,25	36,75	72,90	60,37	51,21
Anteil anorg. Partikel im Gutstoff in %	53,02	50,01	37,08	31,55	26,27	21,51	42,58	39,48	36,98
Mineralölgehalt im Gutstoff in mg/kg**	2455	1905	1285	965	835	720	1660	1515	1285
Spez. Oberfläche Gutstoff in m ² /kg	7005	6082	4470	4015	3411	3202	4745	4274	4066
Anteil anorg. Partikel im Rejekt in %	-	68,19	68,65	69,62	69,93	69,64	-	-	-
Spez. Oberfläche Rejekt in m ² /kg	-	-	9549	9171	9682	8866	-	-	-
Feinstoffe sonstige Kartonagen									
Behandlungsart	-	Flotation					Sedimentation		
Behandlungsdauer in min	0	3	8	15	30	60	60	120	180
Ausbeute in %	100	73,56	55,79	50,36	46,88	42,90	72,50	58,11	57,82
Anteil anorg. Partikel im Gutstoff in %	52,30	45,01	38,08	31,64	27,37	20,90	52,30	42,42	39,37
Mineralölgehalt im Gutstoff in mg/kg**	2555	1990	1545	1300	1155	780	2030	1860	1795
Spez. Oberfläche Gutstoff in m ² /kg	6671	5752	4848	4028	3906	3325	4910	4518	4483
Anteil anorg. Partikel im Rejekt in %	-	68,26	68,23	67,88	70,16	70,57	-	-	-
Spez. Oberfläche Rejekt in m ² /kg	-	9230*	8971*	8902	9112*	9368	-	-	-
Feinstoffe Zeitung (FAZ)									
Behandlungsart	-	Flotation							
Behandlungsdauer in min	0	3	8	15	30	60			
Ausbeute in %	100	79,74	63,07	57,37	56,75	51,82			
Anteil anorg. Partikel im Gutstoff in %	39,07	35,00	28,77	25,05	23,84	20,46			
Mineralölgehalt im Gutstoff in mg/kg**	5035	4265	3260	2805	2540	2275			
Spez. Oberfläche Gutstoff in m ² /kg	4941	4389	3928	3663	3636	3496			
Anteil anorg. Partikel im Rejekt in %	-	57,28	57,31	58,18	59,35	59,50			
Spez. Oberfläche Rejekt in m ² /kg	-	6430	7129	7258	7123	7424			

* Werte wurden über Massenbilanzierung berechnet, da sich die spezifische Oberfläche von Schäumen wegen der großen Menge an Flotationschemikalien und Flockenbildung in einigen Fällen nicht zuverlässig messen ließ.

** Mineralwerte wurden als Summe aus MOSH und MOAH in Anlehnung an BfR-Methode mithilfe von GC-FID bestimmt (siehe Kapitel 3).

*** Der Parameter spezifische Oberfläche wurde erst während der Projektbearbeitung als relevanter Parameter mit aufgenommen. Auf die Wiederholung der gekennzeichneten Versuche wurde aufgrund des hohen Versuchsaufwands jedoch verzichtet, da ein ähnlicher Trend wie bei den anderen Proben zu erkennen war.

8.2 Zu Lösungsweg B:

Nachfolgend sind ergänzende Abbildungen zu Lösungsweg B dargestellt:

8.2.1 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit

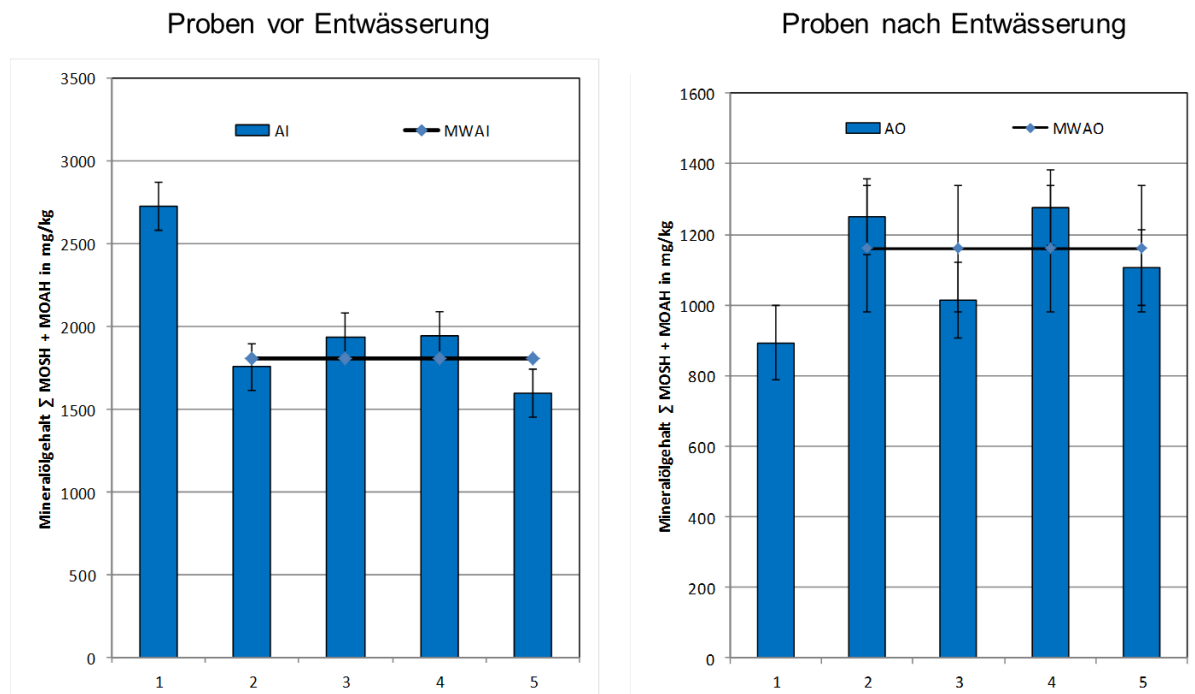


Abbildung 8-9: Schwankungsbreite der Mineralölgehalte (Summe MOSH und MOAH) der Versuchsreihe 2 bei Einsatz der Chemikalienrezeptur A (MW=Mittelwert)

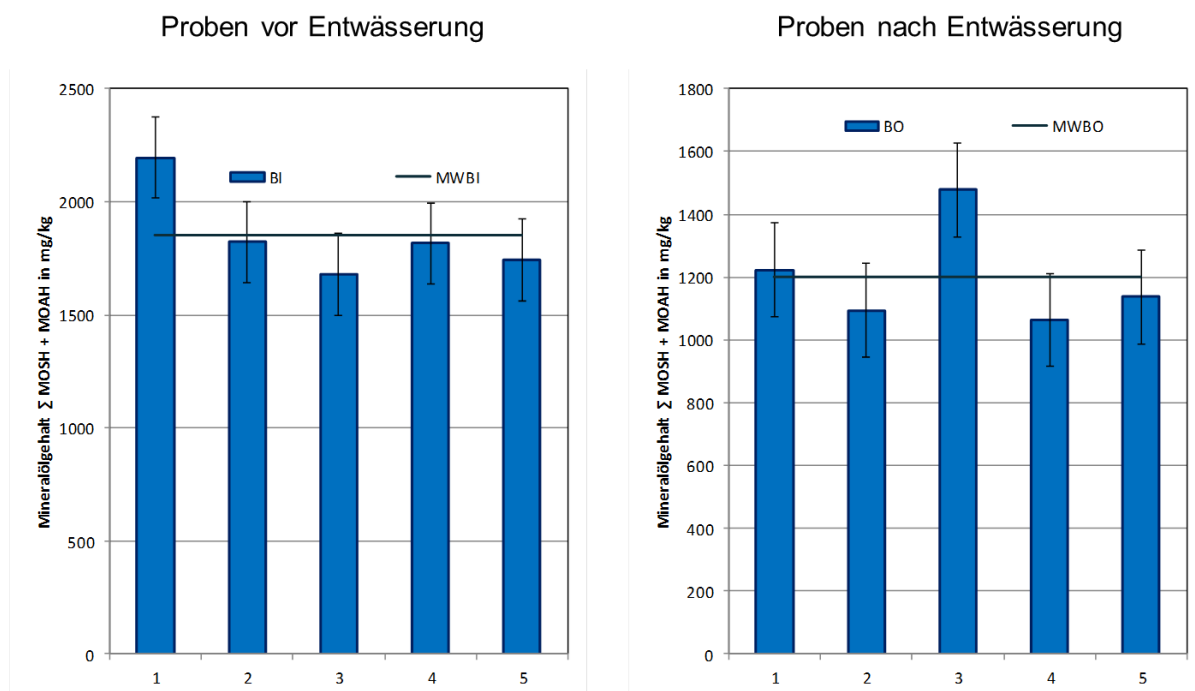


Abbildung 8-10: Schwankungsbreite der Mineralölgehalte (Summe MOSH und MOAH) der Versuchsreihe 2 bei Einsatz der Chemikalienrezeptur B (MW=Mittelwert)

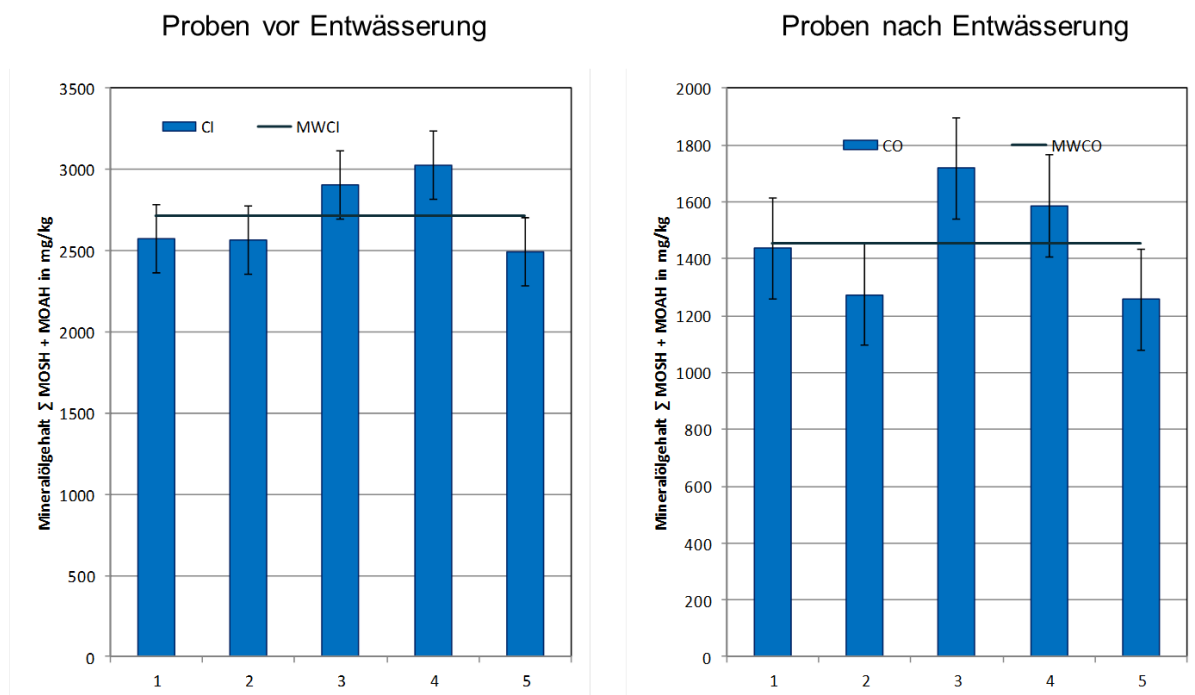


Abbildung 8-11: Schwankungsbreite der Mineralölgehalte (Summe MOSH und MOAH) der Versuchsreihe 2 bei Einsatz der Chemikalienrezeptur C (MW=Mittelwert)

8.2.2 Ergebnisse der MOAH-Gehalte

Mineralölgehalt mg/kg

Gutstoff Flotation

Summe:
846
MOAH:
305

Desintegration
(c = 5 %, t = 10 min)
Wäsche

Rejekt (59 %)

Akzept (41 %)

Mineralölgehalt mg/kg

	ohne Chemie / Wäsche (MA)	Mit Tensid / Wäsche (MF)	Mit Tensid Kavitation / Wäsche (MB)
Rejekt			
Gesamt mg /kg	280	290	461
MOAH mg /kg	109	95	258
Akzept			
Gesamt mg /kg	1493	721	1454
MOAH mg /kg	637	378	732

Abbildung 8-12: Mineralölentfrachtung durch Druckwechselverfahren nach Druckfarbenentfernung durch Flotation

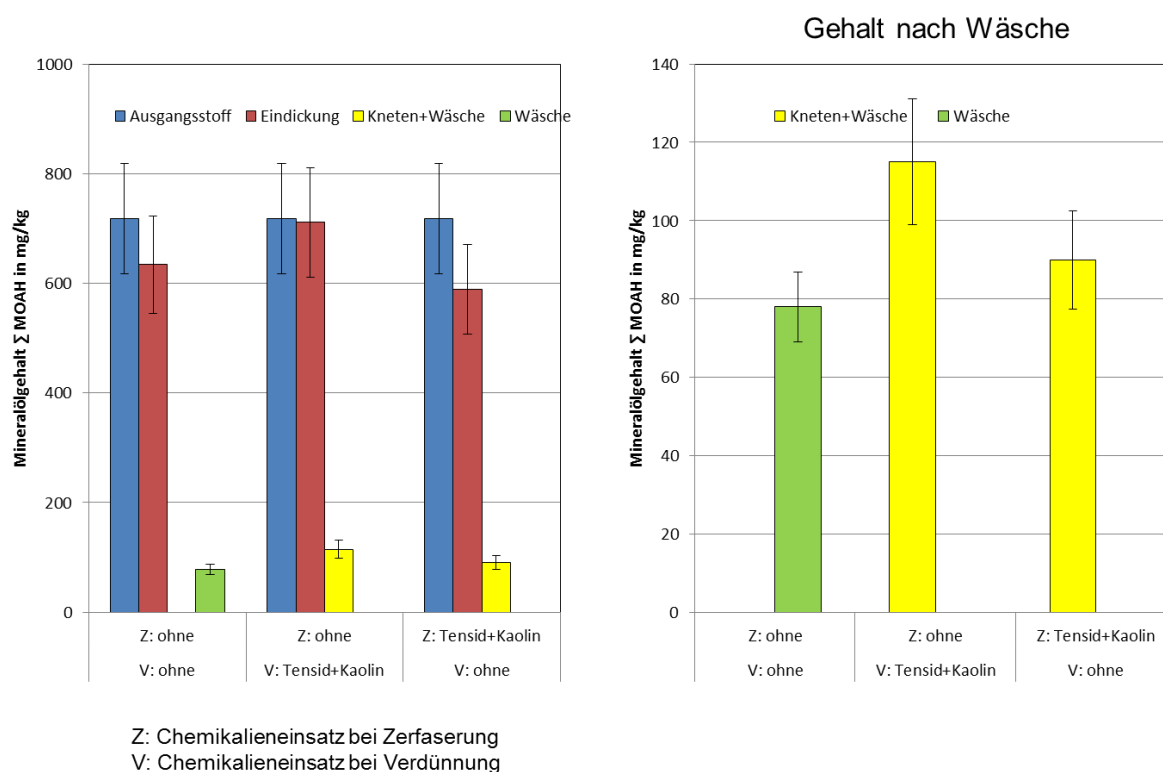


Abbildung 8-13: Einfluss einer mechanischen Behandlung auf den Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Eindickung und Wäsche

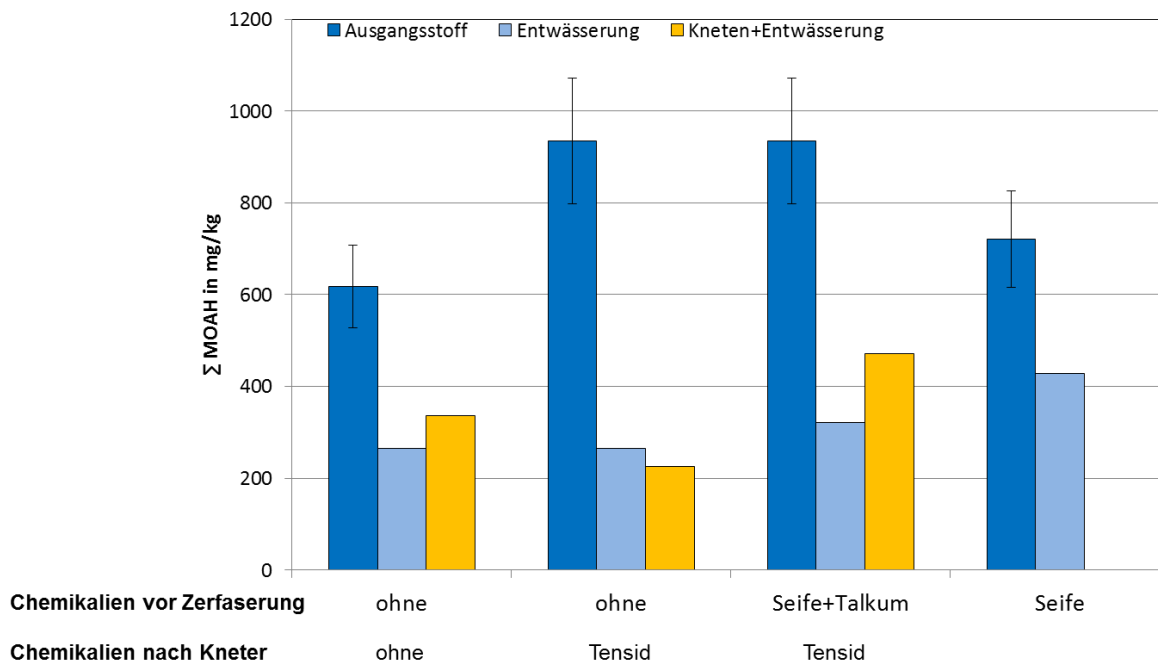


Abbildung 8-14: Einfluss einer mechanischen Behandlung auf den Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe und Entwässerung

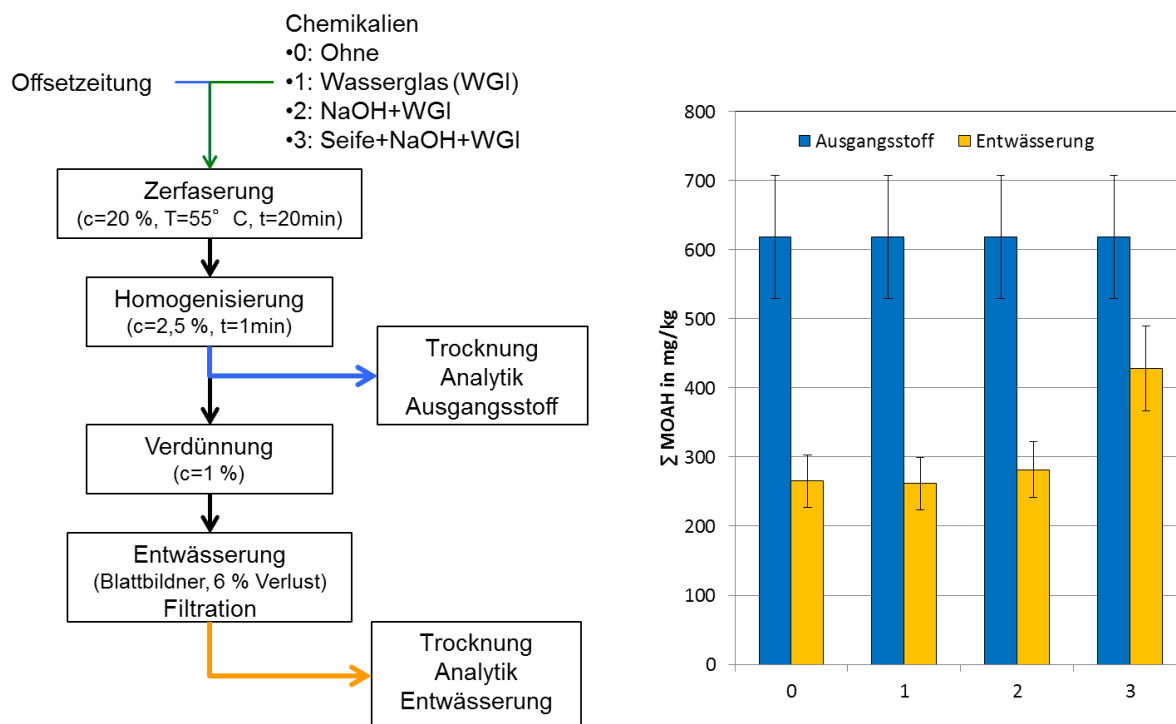


Abbildung 8-15: Reduzierung des Anteils aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Entwässerung

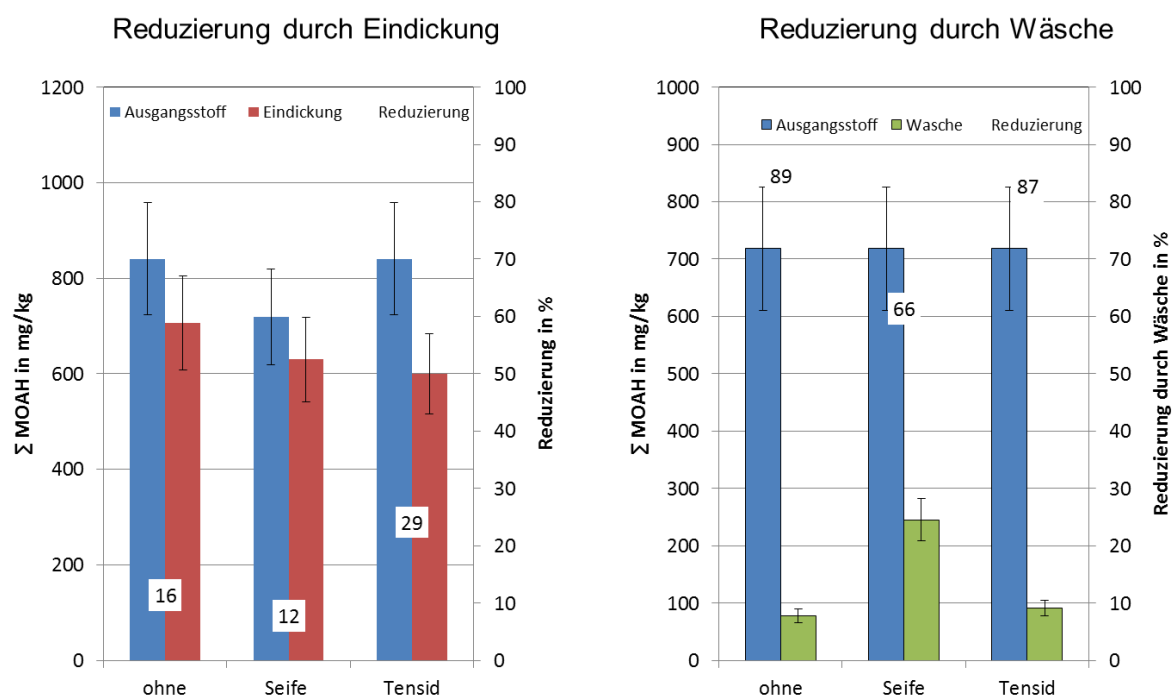


Abbildung 8-16: Einfluss des Chemikalieneinsatzes auf den Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Eindickung und Wäsche

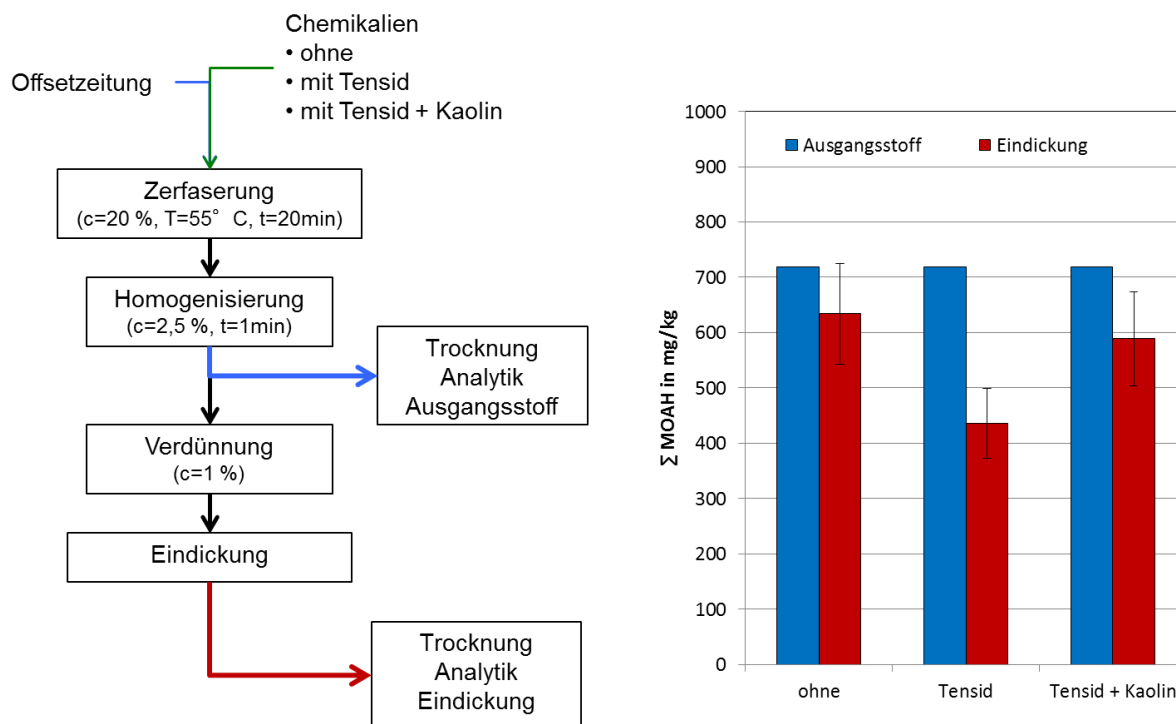


Abbildung 8-17: Einfluss eines Adsorptionsmittels auf den Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Eindickung

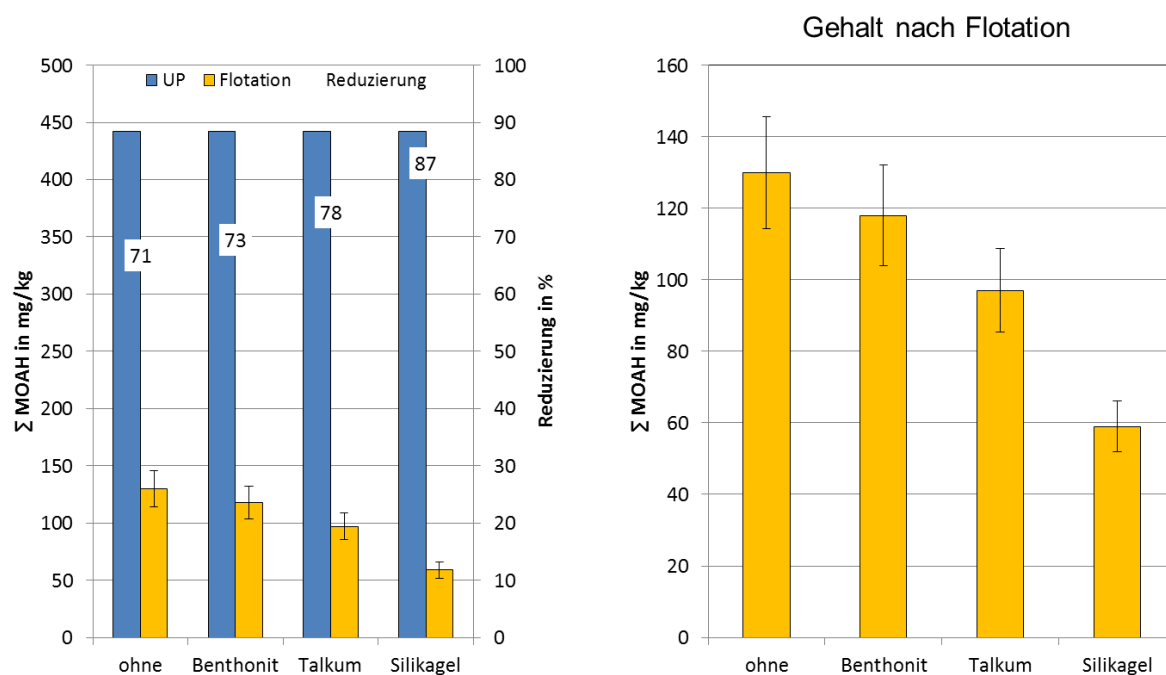


Abbildung 8-18: Einfluss von Adsorptionsmitteln auf den Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Flotation

9 Literaturverzeichnis

- ¹ N. N.: BfR-Stellungnahme 008/2010 vom 09.12.2009: „Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel“, http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf
- ² Pfaff, K., Hutzler, C.: Gesundheitliche Bewertung der Übergänge von Mineralölen. Vortrag Workshop: „Mineralölanalytik im Lebensmittelbereich“ 10./11.06.2010, Zürich
- ³ N.N.: Kohlenwasserstoff-Lösemittel zur Formulierung von Retentionsmitteln entsprechend Empfehlung XXXVI, Abschnitt B. III. Retentionsmittel, Nr. 1. Bewertung des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) auf Anfrage des Verbandes TEGEWA e. V. vom 29. April 2011
- ⁴ Vollmer, A., Altkofer, W., Biedermann, M., Biedermann, S., Grundböck, F., Ingenhoff, J.-E., Grob, K.: Mineralölmigration aus Kartonschachteln: EH-119-Proben-Studie und neuere Daten. Vortrag beim BMELV, Bonn, 2010
- ⁵ Reichart, A.: „Spannungsfeld Umwelt- und Gesundheitsschutz“. Vortrag in Fachgespräch „Mineralöl aus altpapierbasierten Verpackungen in Lebensmittel“, Berlin 18.01.2011
- ⁶ Biedermann, M., Grob, K.: Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. Eur. Food Res. Technol., Springer-Verlag, 2010, published online: 02.02.2010
- ⁷ N. N.: Verordnungsvorhaben "Zweiundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung" (Mineralölverordnung). BMEL, Bonn, 24.07.2014
- ⁸ BfR: Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID. - Berlin, Germany, BfR, 2012
- ⁹ Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Berlin und Kantonales Labor Zürich: Messung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. Quelle: www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf; 103 S.; zuletzt abgerufen am 08.08.2014
- ¹⁰ Hirsch, G.: Altpapierfeinstoffe - Trennbarkeit und Festigkeitspotential. - Aachen: Shaker-Verl., 2012. - VI, 193 S. - ISBN 978-3-8440-1668-0. - Zugl.: Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Dissertation, 2012
- ¹¹ Norm: ISO 1762:2001(E). - Paper, board and pulps – Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C.
- ¹² Norm: DIN 54370:2007-06. - Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung des Glührückstandes
- ¹³ N.N.: - Laserbeugung - Partikelgrößenverteilungen von Nanometern bis zu Millimetern. - URL: http://www.malvern.de/labger/technology/laser_diffraction/laser_diffraction.htm - (Stand:25.11.2013)
- ¹⁴ Ley, I.: Particle Size Analysis - Evaluating Laser Diffraction Systems in the light of ISO 13320-1. – URL: <https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/bibliography?docname=ta-403.pdf> - (Stand: 25.11.2013)
- ¹⁵ Kougioumtzoglou, V.: Optimierung der Vorbehandlung von Feinstoffsuspensionen zur effektiven Trennung von organischen und anorganischen Feinstoffen. - VI, 126 S. – Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2010.

- ¹⁶ Hirsch, G.: Altpapierfeinstoffe – Trennbarkeit und Festigkeitspotenzial. - 205 S. – Darmstadt, TU Darmstadt, Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Dissertation, 2012.
- ¹⁷ Ewald, C.: Bewertung alternativer Anlagenkonzepte der Stoffaufbereitung durch Fraktionierung und selektive Teilstrombehandlung. - 119 S. - Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2010.
- ¹⁸ Hirsch, G. ; Putz, H. J. ; Nirschl, H. ; Feist, M.: Trennung von organischen und anorganischen Feinstoffen aus Altpapiersuspensionen : Final Report AiF 14650N. - 77 S. - Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), TU Darmstadt, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe, Bericht, 2009
- ¹⁹ Hirsch, G. ; Putz, H. J. ; Schabel, S.: Nachhaltige Stoffkreisläufe in der Papierindustrie – Potentiale durch die gezielte Ausschleusung minderwertigen Fasermaterials für die energetische Verwertung : Faudi-Projekt Nr. 77. - 84 S. - Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Technische Universität Darmstadt, 2012
- ²⁰ Voith Paper: Technisches Datenblatt Laborflotationszelle Delta 25. - URL: <http://www.voith.com/de/Laborflotationszelle-Delta25-Produktblatt-de.pdf> - (Stand: 20.11.2013)
- ²¹ Väh, S.: Fraktionierkonzepte zur Minimierung der Mineralölbelastung in der Langfaserfraktion. – 90 S. - Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2012.
- ²² Mohr, J.: Möglichkeiten der Mineralölentfrachtung durch gezielte Feinstoffbehandlung. – 41 S. - Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Bachelor Thesis, 2012.
- ²³ Ewald, C. ; Kersten, A.: Mineralölentfrachtung von Altpapierstoffen durch thermisch-mechanische Maßnahmen : Abschlußbericht zu dem IGF-Vorhaben 17272N. - 91 S. - Darmstadt, Techn. Univ., FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Bericht, 2014