

INFOR-Projekt Nr. 168 R

Experimentelle Studie zur Trennung organischer und anorganischer Feinstoffe aus der Papiererzeugung und Verwertung der organischen Fraktion zu Cellulose-Nanokristallen (CNC) bzw. Umsetzung zu Biogas über anaerobe Verfahren

Schlussbericht

September 2014

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik
(PMV)

Universität Freiburg
Institut für Forstbenutzung und
Forstliche Arbeitswissenschaft
(FOBAWI)

Universität Hamburg
Institut Chemische Holztechnologie
und Holzbiologie

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Projektbearbeiter:

Dipl.-Ing. Christian Ewald

Dr.-Ing. Hans-Joachim Putz

Prof. Marie-Pierre Laborie

Projektbearbeiter:

Ph.D Jia Mao

Dr. Heiko Winter

Professor Dr. Bodo Saake

Projektbearbeiter:

Friedrich Steffen

Dr. Ron Janzon

Schlussbericht INFOR-Projekt 168R

Experimentelle Studie zur Trennung organischer und anorganischer Feinstoffe aus der Papiererzeugung und Verwertung der organischen Fraktion zu Cellulose- Nanokristallen (CNC) bzw. Umsetzung zu Biogas über anaerobe Verfahren

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische
Verfahrenstechnik (PMV)
Technische Universität Darmstadt

Institut für Forstbenutzung und Forstliche
Arbeitswissenschaft (FOBAWI)
Universität Freiburg

Institut Chemische Holztechnologie und Holzbiologie
Universität Hamburg

Projektbearbeiter:

Christian Ewald (PMV)
Dr. Hans-Joachim Putz (PMV)
Jia Mao (FOBAWI)
Dr. Heiko Winter (FOBAWI)
Prof. Marie-Pierre Laborie (FOBAWI)
Friedrich Steffen (Uni Hamburg)
Dr. Ron Janzon (Uni Hamburg)

September 2014



Projektbegleiter:

Volker Gehr / Steinbeis Papier, Glückstadt

Heiner Grussenmeyer / Stora Enso Research Center, Mönchengladbach

Martin Mühlhauser / Mayr-Melnhof, Frohnleiten

Mario Nürnberg / Weig Karton, Mayen (Projektsprecher)

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.....	5
Ausgangssituation.....	6
1 Zielstellung der Studie.....	7
1.1 Geplante Vorgehensweise.....	7
1.1.1 Arbeitspaket Trennung.....	8
1.1.2 Arbeitspaket Cellulose-Nanofasern.....	8
1.1.3 Arbeitspaket anaerobe Umsetzung.....	9
2 Optimierung des Dispergierprozesses und der Feinstofftrennung	10
2.1 Probenauswahl und Probenvorbereitung	10
2.2 Methoden	10
2.3 Versuchsaufbau und -durchführung.....	11
2.3.1 Feinstoffseparierung und -behandlung.....	11
2.3.2 Dispergierung der Feinstoffe.....	11
2.3.3 Erzeugen von organisch angereicherten Feinstofffraktionen.....	14
2.3.4 Feinstofftrennung durch Feinsiebung.....	15
2.4 Ergebnisse und Diskussion	16
2.4.1 Ergebnisse Feinstoffseparierung im Drucksortierer.....	16
2.4.2 Ergebnisse Feinstofftrennung nach Referenzmethode	16
2.4.3 Ergebnisse Optimierungsversuche	20
2.4.4 Ergebnisse Feinsiebung.....	24
3 Herstellung und Charakterisierung von Cellulose-Nanokristallen (CNCs) aus Altpapierfeinstoffen.....	26
3.1 Material und Methoden.....	26
3.1.1 Material	26
3.1.2 Herstellungsmethoden und Charakterisierung	27
3.2 Ergebnis und Diskussion.....	29
3.2.1 Machbarkeit der CNC-Herstellung aus Altpapierfeinstoff mit H ₂ SO ₄ und IL... 29	
3.2.2 Morphologie und Eigenschaften der CNCs	34
3.3 Schlussfolgerungen und Empfehlungen.....	37
4 Anaerobe Umsetzung von Feinstofffraktionen	39
4.1 Probenauswahl	39
4.2 Methoden	40

4.3	Experimenteller Aufbau	40
4.4	Ergebnisse und Diskussion	41
5	Anhang	50
5.1	Zu Projektteil 1 – Optimierung der Feinstofftrennung	50
6	Literaturverzeichnis	54

Zusammenfassung

Die vorliegende Studie wurde im Rahmen eines vom INFOR-Forschungsrat genehmigten und geförderten Projektes in Zusammenarbeit zwischen den Forschungseinrichtungen der Universitäten Darmstadt, Freiburg und Hamburg durchgeführt. Sie verfolgte das Ziel Feinstofffraktionen aus der Altpapieraufbereitung, die aufgrund ihres hohen Füllstoffgehalts nachweislich die Festigkeitseigenschaften von Recyclingpapieren reduzieren und die Entwässerbarkeit auf der Papiermaschine verschlechtern, von der Altpapierstoffsuspension zu trennen und zu Biogas oder Cellulose-Nanokristallen (CNCs) umzusetzen. Beide Prozesse versprechen eine Wertschöpfung. Zur Verbesserung der Effizienz wurde eine Trennung in anorganische und organische Feinstoffe durch Flotation und Feinsiebung optimiert, wobei untersucht wurde, ob eine Verbesserung der Trennung nach vorgeschalteter hochkonsistenter Dispergierung möglich ist und ob die Anlagerung von anorganischen Partikeln an Luftblasen durch den Einsatz ausgewählter Flotationschemikalien verbessert werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Dispergierung unabhängig vom Dispergieraggregat eine stark eingedickte Feinstoffsuspension zu bevorzugen ist. Allerdings sollte eine zu intensive Dispergierbehandlung vermieden werden, da andernfalls die Effizienz der flotativen Trennung wieder sinkt, da die Partikel zu klein werden, wodurch eine stabile Adhäsion an Luftblasen unmöglich wird. Auch mit anderen Flotationschemikalien lässt sich keine Effizienzsteigerung erreichen. Für die beste Trennung ließ sich eine Reduzierung des anorganischen Gehalts im Gutstoff der Flotation um 50 % erzielen. Entsprechend lag der anorganische Anteil nach Trennung bei etwa 25 %. Gleichzeitig treten aber hohe Verluste von bis zu 60 % auf. Bei der Feinsiebung lagen die Verluste sogar noch höher, weshalb abzuwägen wäre, ob eine Feinstofftrennung für die Folgeprozesse wirklich notwendig und wirtschaftlich ist.

Für die Umsetzung von Feinstofffraktionen zu Cellulose-Nanokristallen lässt sich zusammenfassen, dass der klassische Prozess mit konzentrierter Schwefelsäure aufgrund verbleibender Verunreinigungen (wie z. B. Druckfarben, Klebstoffe, etc.) und des Restgehalts an anorganischen Substanzen nach Feinstofftrennung ungeeignet ist, wohingegen sich bei der CNC-Herstellung mit ionischen Flüssigkeiten aus dem Gutstoff der 60 minütigen Flotation CNCs mit ähnlichen Eigenschaften und gleichem Wirkungsgrad (30 %) wie bei der traditionellen CNC-Herstellung aus Zellstoff erzeugen lassen. Allerdings eignen sich diese CNCs aufgrund der schlechten Filmbildung, die auf den Ligningehalt und andere Verunreinigungen zurückgeführt wird, nicht für den Einsatz in Hochleistungscellulosenanopapier. Eine Verwendung dieser vielversprechenden CNCs in Lösungen und in Kombination mit Thermoplasten wäre jedoch denkbar und müsste im Einzelnen noch geprüft werden.

Die Untersuchungen zur Biogaserzeugung haben gezeigt, dass man auf eine vorherige Feinstofftrennung verzichten kann, da anorganische Feinstoffe keine hemmende Wirkung auf die bakterielle Umsetzung von Faserfeinstoffen haben. Allerdings wirkt sich der hohe Ligningehalt von Altpapierstoffsuspensionen negativ auf die Ausbeute aus. Wie die Untersuchungen belegen, lassen sich ligninhaltige Fasern und Feinstoffe nicht zu Biogas umwandeln, weshalb der Wirkungsgrad der Biogaserzeugung aus Altpapierstoff nur etwa 50 % beträgt. Bei Altpapierfeinstoffen lag der Wirkungsgrad aufgrund des hohen Anteils an Verunreinigungen, die einen inhibierenden Effekt zu haben scheinen, sogar noch geringer. Die Biogaserzeugung wird daher für diesen Bereich als nicht wirtschaftlich eingeschätzt.

Ausgangssituation

Feinstoffe werden bei der Papierherstellung aus Altpapier zunehmend zu einem Problem. In der Feinstofffraktion sammeln sich Verunreinigungen, wie z. B. Klebstoffe und Druckfarben, Füllstoffe und andere organische Materialien. Feinstoffe verschlechtern die Entwässerbarkeit des Stoffes auf der Papiermaschine und erhöhen so signifikant den spezifischen Energiebedarf. Ein positiver Beitrag zu den mechanischen Papiereigenschaften ist durch die heterogene Zusammensetzung oft nicht mehr gegeben. Im Rahmen des INFOR-Projektes 143R konnte in Tastversuchen gezeigt werden, dass ein Ausschleusen von Feinstoffen zu signifikanten Energie- und Rohstoffeinsparungen führen kann (etwa 10 bis 20 %) und insgesamt den Papierkreislauf von unerwünschten Bestandteilen entlasten könnte. Allerdings ist ein Ausschleusen von Feinstoffen nur dann wirtschaftlich, wenn dieses Material in anderen Produkten mit möglichst hoher Wertschöpfung genutzt werden kann. In Vorversuchen und Vorüberlegungen haben sich dafür zwei Wege als besonders viel versprechend heraus kristallisiert:

- Die Verwendung von organischen Feinstoffen zur Herstellung von CNC, welche dann ggf. wieder in der Papierherstellung oder auch in anderen Produkten genutzt werden kann.
- Die Umsetzung der organischen Feinstoffe zu Energie über anaerobe Prozesse, die in vielen Papierfabriken schon zur Verfügung stehen.

Für beide Varianten ist eine vorgeschaltete Trennung der anorganischen und organischen Feinstoffe erforderlich. Am PMV wurden in der Dissertation von Hirsch Wege aufgezeigt, wie eine solche Trennung im Labormaßstab möglich ist.¹ Eine wesentliche Erkenntnis aus dieser Arbeit ist, dass grundsätzlich eine geeignete mechanische Dispergierung von Agglomeraten vor einer Trennung notwendig ist. In der Arbeitsgruppe von Frau Laborie gibt es Erfahrungen und die technische Ausstattung zur Herstellung von CNC im Labormaßstab aus Feinstoffen sowie die Messtechnik zur Bewertung der hergestellten Produkte. In Hamburg werden im Rahmen laufender Bioraffinerieprojekten verschiedene Vorbehandlungen eingesetzt, um Abfälle der Forst- und Holzwirtschaft zu Fermentationsrohstoffen zu hydrolysieren oder direkt zu Biogas umzusetzen. Der Biogasprozess reagiert dabei sehr unempfindlich auf Störstoffe, so dass er gerade für Reststofffraktionen eine besonders aussichtsreiche Verwertungsmethode darstellt.

1 Zielstellung der Studie

Im Rahmen des Projektes sollen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Welche industriellen Trennprozesse sind geeignet, um die im Labormaßstab schon erreichte Dispergierung von Agglomeraten und Trennung von organischen und anorganischen Feinstoffen zu erreichen.
- Welche Qualitäten von CNF lassen sich aus Feinstoffen der Papierherstellung herstellen und welche Vorbehandlung ist dazu erforderlich (Trennung organisch/ anorganisch).
- Welche Effizienz kann bei der Umsetzung der Feinstofffraktionen zu Biogas erreicht werden und welcher Vorbehandlungsaufwand ist dafür ggf. erforderlich.

1.1 Geplante Vorgehensweise

Die experimentellen Untersuchungen sind an einer repräsentativen Feinstoffprobe durchzuführen, die von einer in der Industrie gezogenen Fertigstoffprobe auf Altpapierbasis zu trennen ist. Für die Feinstofftrennung soll der Pilot-Drucksortierer des PMV ausgestattet mit 150 µm Lochsieb eingesetzt werden. Die nachfolgenden Arbeiten unterteilen sich in folgende Schritte:

- Auftrennung von Altpapierfeinstoffen in eine Faserfeinstoff- und eine anorganische Partikelfraktion (TU Darmstadt),
- Erzeugung von Cellulose-Nanokristallen (CNC) aus der Faserfeinstofffraktion (Uni Freiburg),
- Erzeugung von Biogas aus der Faserfeinstofffraktion (Uni Hamburg).

Ein schematisierter Ablauf ist in nachfolgender **Abbildung 1.1** dargestellt. Um einen zügigen Projektfortschritt zu erzielen, wird die im Drucksortierer getrennte Feinstofffraktion zunächst nach der von Gallon vorgeschlagenen Methode² (Referenzmethode) aufgearbeitet und mit verschiedenen anorganischen Anteilen (unterschiedliche Flotationszeiten) den Projektbegleitern für Biogasversuche und die Umsetzung zu CNC zur Verfügung gestellt. Anschließend sind Optimierungsversuche geplant, die ein mögliches Optimierungspotenzial bei der Trennung der Feinstoffe in Organik und Anorganik aufzeigen soll. Das genaue Vorgehen ist im Arbeitspaket „Trennung“ detailliert beschrieben. Je nach Ergebnis ist eine nachfolgende Untersuchung der organisch angereicherten Feinstoffsuspensionen bei den Projektbegleitern in Hamburg und Freiburg denkbar. Ebenfalls vorgesehen ist eine iterative Vorgehensweise, sollte sich ein gewisser Gehalt an anorganischen Feinstoffen für die Umsetzung zu Biogas oder CNC als besonders interessant herausstellen.

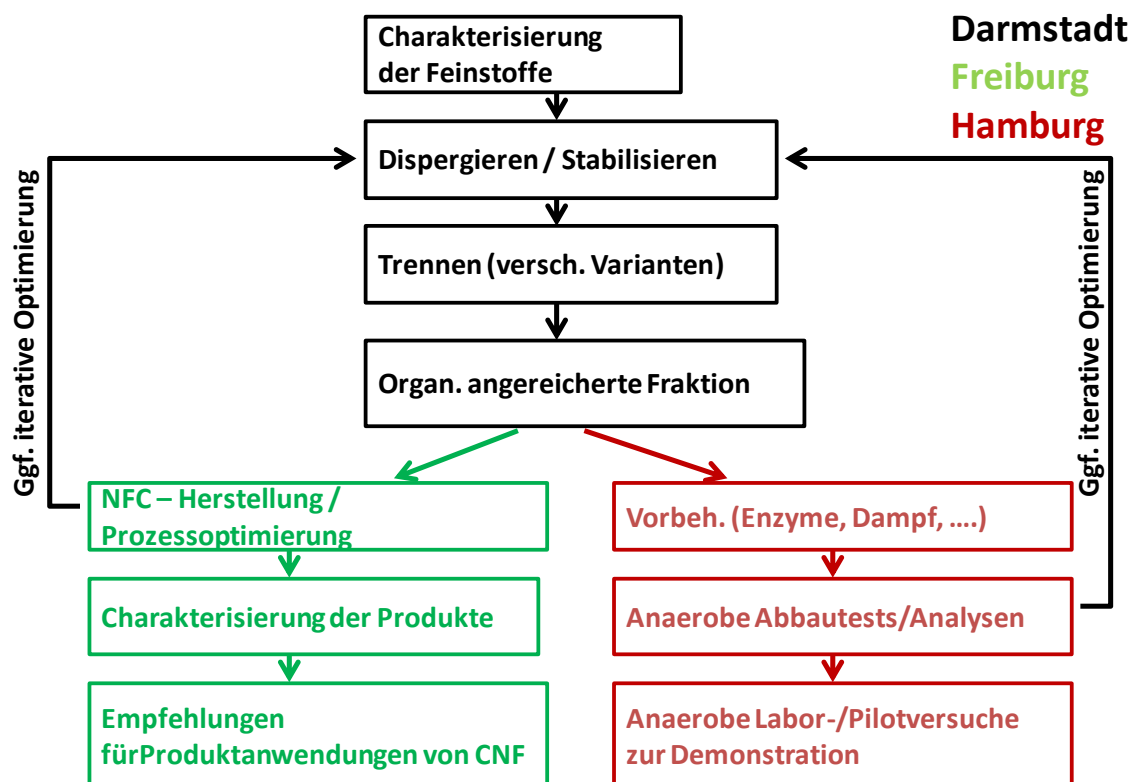


Abbildung 1.1: Konzeption und Struktur des Projektes

1.1.1 Arbeitspaket Trennung

Im Arbeitspaket „Trennung“ wird zunächst eine Referenzbehandlung der Feinstoffe vorgenommen, um einen zügigen Projektfortschritt zu gewährleisten. Anschließend folgt eine Optimierung der Dispergierung. Hierzu soll ein Labordisperger CAVIMIX 1031 der Firma Hagen & Funke GmbH eingesetzt werden, mit dem höhere Scherkräfte und geringere Behandlungszeiten als beim bislang eingesetzten Beken Knetzer zu realisieren sind. Auch soll die Wirkung eines Dispergierhilfsmittels auf das Trennergebnis überprüft werden. Weiterhin sollen industriell umsetzbare Trennverfahren auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich einer Trennung der dispergierten Feinstoffe in Organik und Anorganik getestet werden (z. B. Siebung), da die Trenneffizienz der bisher untersuchten Verfahren Flotation und Sedimentation begrenzt ist. Zudem ist der Einsatz anderer Flotationschemikalien zur Effizienzsteigerung vorgesehen.

1.1.2 Arbeitspaket Cellulose-Nanofasern

Bewertet und optimiert werden soll die Herstellung von Cellulose Nanofasern (bzw. „Cellulose Whiskers“) aus Feinstoffsuspensionen der altpapierverarbeitenden Industrie, wobei möglichst reine Fraktionen aus überwiegend Faserfeinstoffen sowie Fraktionen mit definierten Anteilen anorganischer Feinstoffe zu untersucht sind. Die Herstellung der CNC erfolgt durch Säure-Hydrolyse unter kontrollierter Temperatur, Reaktionsdauer und Säure-Konzentration. Durch einen Versuchsplan sollen die Hydrolysefaktoren optimiert werden. Erfolgskriterien für die Umwandlung sind: eine hohe Umsatzausbeute, die Länge der Nanofaser und deren Kristallinität. Die Umsatzausbeute wird gravimetrisch gemessen. Die Qualität der CNC wird durch mikroskopische Analyse (AFM, TEM) und X-Ray Diffraktion (WAXD) bewertet. Von den besten Einstellungen sind dann Filme mittels Lösungsverfahren zu produzieren, deren

Qualität über optische Eigenschaften sowie durch Analyse der anorganischen Elemente Schwefel und Calcium (EDAX), der thermische Stabilität und der Oberflächeneigenschaften (Oberflächen-Energie) gemessen wird. Der Schwefel beeinflusst die thermische Stabilität der Nanofasern (Roman und Winter 2004) und ist ein kritischer Faktor für die Anwendung von Nanofasern. Die thermische Stabilität wird mittels TGA-Messung (Thermogravimetric Analyzer) bestimmt. Zusätzlich wird der Kontaktwinkel gemessen, der Aussagen über die Oberflächenchemie und die Dispergierfähigkeit in verschiedenen Polymeren zulässt. Anschließend werden die mechanischen Eigenschaften der Filme mittels DMA (Dynamic Mechanical Analysis) beurteilt. Aus den gemessenen Qualitätskriterien werden potentielle Anwendungen vorgeschlagen. Vorgesehen sind Anwendungsmöglichkeiten für Beschichtungen (auch für Papier), für Filme, mechanische Zusatzstoffe sowie für bestimmte Polymere und in Nanokompositen.

1.1.3 Arbeitspaket anaerobe Umsetzung

Die vom PMV nach Referenzmethode aufbereiteten Feinstoffsuspensionen sind zunächst einer chemische Analyse zu unterziehen, um den Kohlenhydrat- und Lignin- und Aschegehalte zu bestimmen. Aus diesen Daten soll auf das Verhältnis der Feinstoffanteile aus Holzstoffen und Zellstoffen geschlossen werden, da diese Relation für die Beurteilung der Versuche essentiell ist. Die Proben werden dann in Biogastestsystemen eingesetzt und direkt die Methanbildung in Abhängigkeit von der Umsetzungszeit verfolgt. Anhand einer Umsetzungsgeschwindigkeit und des Maximalwertes der Methanbildung kann auf die Zugänglichkeit und das Gesamtpotential im Prozess beurteilt werden. Parallel wird für die Proben eine vollständige enzymatische Hydrolyse unter Laborbedingungen mit einer Mischung aus Cellulasen und Hemicellulasen (Celltec2, Novozymes) in Puffersystemen durchgeführt. Nachfolgend werden die freigesetzten Monosaccharide chromatographisch bestimmt. Die enzymatische Hydrolyse ist der erste Schritt in der Abbaufolge des Biogasprozesses. Der Vergleich der enzymatischen Hydrolyse und des Biogastest ermöglicht es daher abzuschätzen, ob das Potential der Kohlenhydrate voll genutzt werden konnte, ob Inhibierungen im Biogasprozess vorliegen oder ob eine stärkere Vorbehandlung erforderlich ist. Sollte eine zusätzliche Vorbehandlung erforderlich sein würde hier eine rein mechanische Behandlung und eine Dampfdruck-Behandlung getestet.

2 Optimierung des Dispergierprozesses und der Feinstofftrennung

2.1 Probenauswahl und Probenvorbereitung

Im Zuge des Kick-Off-Meetings wurde vom projektbegleitenden Ausschuss beschlossen, die angedachten Untersuchungen an einer Faserstoffsuspension zur Herstellung der Mittellage von Faltschachtelkartons durchzuführen. Entsprechend wurde eine frische Probe Fertigstoff in einer Papierfabrik genommen und einer Feinstofftrennung in der Pilotanlage des PMV unterzogen. An der gewonnenen Feinstoffprobe wurden dann weiterführende Untersuchungen durchgeführt.

2.2 Methoden

Nachfolgend sind die für das Arbeitspaket Optimierung der Dispergierung und Feinstofftrennung angewandte Methoden aufgelistet.

Bestimmung der Zusammensetzung der Stoffströme

Zur Bewertung der Feinstofftrennung wurde die Zusammensetzung der Faserstoffe vor und nach Drucksortierung über Haindl-McNett Messung gemäß ZELLCHEMING Merkblatt V/1.4/86 bestimmt. Darüber hinaus wurden lichtmikroskopische Aufnahmen einiger Proben genommen.

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 2.1.** aufgelistet.^{3,4}

Tabelle 2.1: 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

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 Feinstoffmischung, ist jedoch im Bereich besonders kleiner Partikel fehlerbehaftet.^{5, 6}

2.3 Versuchsaufbau und -durchführung

2.3.1 Feinstoffseparierung und -behandlung

Die Versuche zur Feinstofftrennung fanden in der Pilotstoffaufbereitung des PMV statt, wo eingangs die 6 %-ige Altpapierstoffsuspension für die Herstellung von Faltschachtelkartons auf 1 % Stoffdichte verdünnt wurden. Anschließend folgte die Trennung der Feinstoffe in einem Drucksortierer mit eingebauten 150 μm Lochsiebkorb (die offene Siebfläche beträgt 10 %), wobei die eingedickte Faserstoffsuspension (Reject) wieder in die Ausgangsbütte zurückgeführt wurde (**siehe Abbildung 2.1**). 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 jeweils 1,5 m³ Accept-Volumen wurde eine Faserstoffprobe aus der Vorlagebütte entnommen und die Änderung der Zusammensetzung über eine Haindl-McNett-Fraktionierung bestimmt.

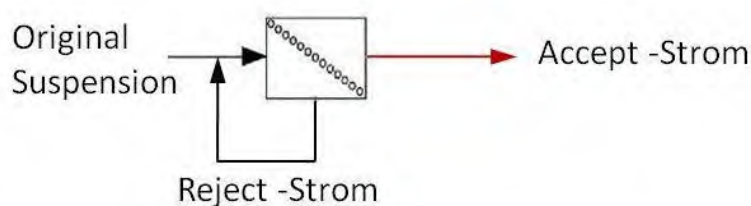


Abbildung 2.1: Prozessführung Feinstofftrennung im Drucksortierer mit 150 μm Loch-Siebkorb

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 ofentrockenen (otro) Feinstoff in einer Filternutsche entwässert (ca. 38 % 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 und Flotation zu vernachlässigen sind.⁷

2.3.2 Dispergierung der Feinstoffe

Da Mineralien und organische Faserfeinstoffe nachweislich als Agglomerate vorliegen¹ und daher nur bedingt voneinander getrennt werden können, wurden die eingedickten Feinstoffsuspensionen einem Dispergierprozess unterzogen. Feinstofffraktionen für die Untersuchungen bei den Projektpartnern (Erzeugung von CNF und anaerobe Umsetzung) wurden nach Referenzmethode gemäß den von Gallon bestimmten optimalen Versuchsbedingungen im Becken Kenter behandelt.² Der Knetor ist mit zwei in einem Verhältnis von 2:1 gegeneinander drehenden Wellen ausgestattet, auf denen, wie in **Abbildung 2.2** und **2.3** zu sehen, ineinandergreifende Schaufeln sitzen. Je Dispergierung wurden 1.200 g feuchte Probe in die unbe-

heizte Knetkammer gefüllt und einer 10-minütigen Behandlung bei einer Drehzahl von 120 min^{-1} unterzogen.

Nach der mechanischen Vorbehandlung folgte eine Konditionierung der Probe für die nachfolgende Trennung mittels Flotation. 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 Standarddesintegrator 2 min lang homogenisiert. Zur Bewertung des Dispergiereffekts wurden vor und nach Dispergierung der anorganische Anteil und die Partikelgrößenverteilung bestimmt sowie Bilder der Suspensionen über ein Lichtmikroskop genommen.



Abbildung 2.2: Knetkammer des Becken Kneters mit ineinander greifenden Schaufeln

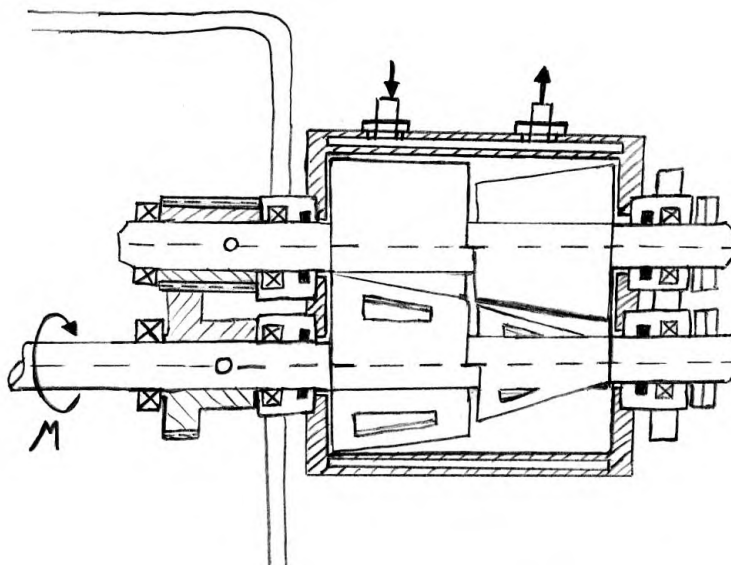


Abbildung 2.3: Prinzipskizze des Becken Kneters⁸

Für weiterführende Untersuchungen zur Optimierung des Dispergierprozesses wurden der in **Abbildung 2.4** dargestellter Labordisperger *CAVIMIX 1031* der Firma *Hagen & Funke GmbH* eingesetzt, der höhere Scherkräfte als der Knetter aufbringen kann. Davon ausgehend, wurde eine bessere Spaltung von Feinstoffagglomeraten bestehend aus anorganischen und organischen Partikeln erwartet.



Abbildung 2.4: Labordisperger *CAVIMIX 1031* der Firma *Hagen & Funke GmbH*

Es wurden zwei aufeinander aufbauende Versuchsreihen durchgeführt, die mithilfe der Software JMP® zur statistischen Versuchsplanung erstellt und ausgewertet wurden. Bei der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Drehzahl, der Behandlungsdauer und des Dispergierhilfsmittels Carboxymethylcellulose (CMC) in einem vollfaktoriellen Versuchsplan bestimmt. Die Wahl der Variationsbereich erfolgte in Anlehnung an Ergebnisse aus dem AiF-Projekt 17299 N, für das vergleichbare Betriebszustände zu industriellen Aggregaten bestimmt wurden.⁹ Entsprechend wurde die Drehzahl dreistufig zwischen 1.000 und 1.500 min⁻¹ (Angaben beziehen sich auf die Motordrehzahl; Rotordrehzahlen sind um das 1,2-fache höher) und die Behandlungsdauer dreistufig zwischen 1 und 3 min variiert. Die Dosiermenge an CMC war als zweistufiger Faktor definiert, wobei als unterer Wert keine CMC Zugabe und als oberer Wert 0,5 % Zugabe bezogen auf Trockensubstanz festgelegt wurde. Die Suspensionsmenge je Versuch betrug 640 g Trockensubstanz bei einer Stoffdichte von 38 %, was der maximalen Eindickung in einer Vakuumnutsche entspricht.

In der zweiten Versuchsreihe galt es den Einfluss der Stoffdichte auf das Dispergierergebnis sowie die Trennung anorganischer Feinstoffe bei der Flotation zu bestimmen. Hierbei wurde auf die Zugabe von CMC als Dispergierhilfsmittel verzichtet und die Stoffdichte zwischen 25 und 35 % variiert. Drehzahl und Behandlungsdauer wurden gemäß den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe zwischen 1.000 und 1.500 min⁻¹ sowie 0,5 und 2,5 min variiert. Aufgrund der geringen verbleibenden Probenmenge fiel die Wahl auf einen Screening-Versuchsplan. Die eingesetzte Feinstoffmenge betrug je 200 g otro. Die Bewertung des Dispergiereffekts beider Screening-Versuche erfolgte in gleicher Weise wie zuvor bei den Knetversuchen im Beken Knetter, wobei auf die Mikrokopie der Feinstoffsuspensionen verzichtet wurde.

2.3.3 Erzeugen von organisch angereicherten Feinstofffraktionen

Zur Trennung der Altpapierfeinstoffe in eine anorganisch und eine organisch angereicherte Fraktion wurden die dispergierten Feinstofffraktionen einer Flotation unterzogen. Ziel war zunächst, Feinstofffraktionen mit unterschiedlichem, anorganischem Anteil zu erzeugen, die den anderen Projektpartnern für weitere Untersuchungen zur Erzeugung von CNC und Biogas zur Verfügung gestellt wurden. Dadurch sollte geklärt werden, welchen Einfluss der anorganische Anteil auf den nachfolgenden Prozesse hat und ob eine maximale Trennung von anorganischen Feinstoffen für die weitere Verwertung der Feinstofffraktionen von Nöten ist. Des Weiteren waren die Effizienz und die Wirtschaftlichkeit einer Verwertung der Feinstofffraktion zu prüfen.

Für die Feinstofftrennung kam eine Laborflotationszelle Delta 25TM von Voith (siehe **Abbildung 2.5**) zum Einsatz. Sie fasst ein Suspensionsvolumen von 22 l. Als Flotationschemikalien wurden nach Ergebnissen von Gallon² 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 Einsatz. Der Luftmengenstrom bei der Flotation betrug 8,5 l/min.

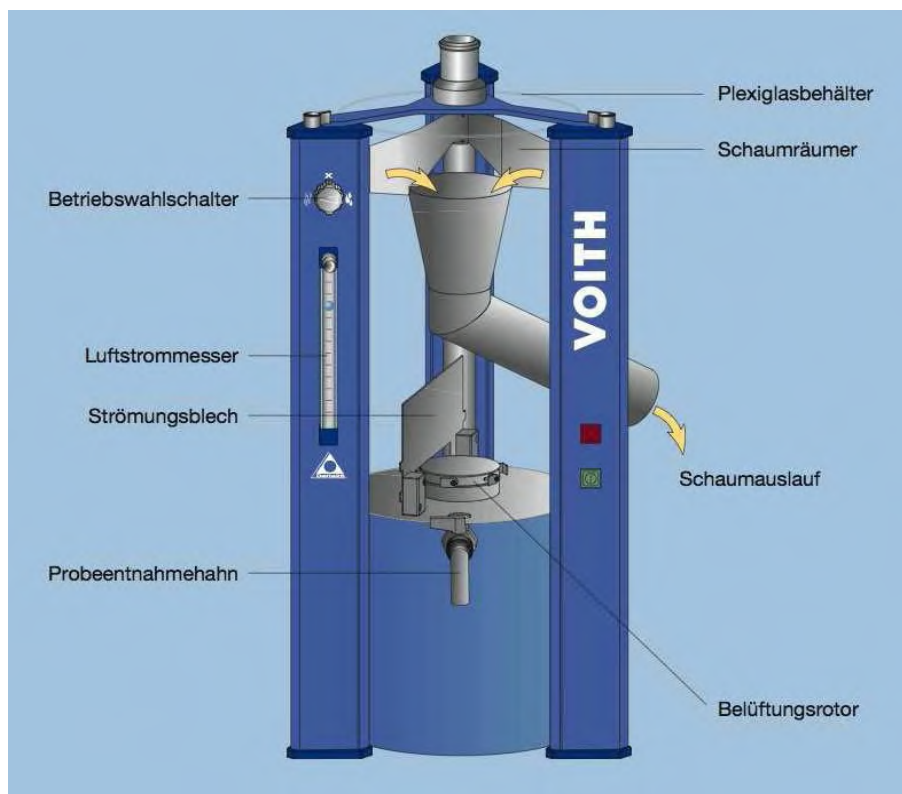


Abbildung 2.5: Skizze einer Voith Delta 25TM Laborflotationszelle¹⁰

Wie bereits zuvor erwähnt, sollten zunächst Feinstofffraktionen mit unterschiedlichem anorganischem Anteil erzeugt werden. Hierzu wurden fünf Flotationen mit unterschiedlicher Dauer durchgeführt, wobei mit dem größten Trenneffekt jeweils zu Beginn einer jeden Flotation zu rechnen war. Entsprechend wurden die Flotationszeiten auf 5, 10, 30 und 60 min festgelegt. Nach jeder Flotation fand eine Auswertung hinsichtlich der Ausbeute, des Aschgehalts

und der Partikelgrößenverteilung von Gutstoff und Schaum statt. Anhand dieser Werte wurden die dimensionslosen Kenngrößen Überlaufrate, Trenngrad und Wirkungsgrad für jede Flotation berechnet. Diese sind folgendermaßen definiert:

$$\text{Trenngrad} = 1 - \frac{\text{anorganischer Anteil Gutstoff} \cdot \text{Gutstoffmenge otro}}{\text{anorganischer Anteil Start suspension} \cdot \text{eingebrachte Stoffmenge otro}} \quad (1),$$

$$\text{Überlaufrate} = \frac{\text{Feststoffmenge Schaum otro}}{\text{eingebrachte Stoffmenge otro}} \quad (2),$$

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{\text{erreichter Trenngrad} - \text{Überlaufrate}}{\text{max.möglicher Trenngrad} - \text{Überlaufrate}} \quad (3).$$

Zudem wurden Aufnahmen der Gutstoffe mithilfe eines Lichtmikroskops genommen.

Bei den Versuchen zur Optimierung der Dispergierung wurden die behandelten Feinstoffsuspensionen ebenfalls einer Flotation unterzogen. Ziel hierbei war es, die Trennbarkeit in der Flotation zu bewerten und Einflüsse der Dispergierung auf die Trennung festzustellen. Als Flotationszeit wurden 30 min gewählt. Für die Auswertung wurden ebenfalls Ausbeute, anorganischer Anteil und Partikelgrößenverteilung in Gutstoff und Schaum erfasst und dimensionslose Kenngrößen errechnet. Zudem fanden Versuche mit drei alternativen Flotationschemikalien statt, die laut Hersteller bei der Deinkingflotation einen besseren Ascheaustrag als Ölsäure aufweisen. Diese wurden jeweils einem Teil der Feinstoffsuspension nach 2,5 minütiger Dispergierung bei 1.000 1/min und 25 % SD zugegeben und anschließend einer Trennung in der Laborflotationszelle unter gleichen Versuchsbedingungen wie mit Ölsäure unterzogen. In **Tabelle 2.2** sind Leitsubstanz und Dosierung der Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 2.2: Leitsubstanzen und Dosierung der alternativen Flotationschemikalien für einen bevorzugten Ascheaustrag

Leitsubstanz	Dosierung bezogen auf Feststoff
Silikonderivat	0,02 %
Tensid auf Fettsäurebasis	0,1 %
Ethylenoxid/Propylenoxid Blockpolymer	0,02 %

2.3.4 Feinstofftrennung durch Feinsiebung

Als alternatives Trennverfahren zur Flotation wurde die Feinsiebung ausgewählt. Die Versuche fanden in einer Vibrationssiebmaschine AS 200 control der Firma Retsch statt. Dabei kamen Siebe mit einer Maschenweite von 125, 80, 50 und 25 µm zum Einsatz. Zunächst wurden Vorversuche mit undispergiertem Feinstoff durchgeführt, um optimale Bedingungen für eine vollständige und reproduzierbare Trennung zu finden. Hierbei wurden die Waschwassermenge, die Suspensionsmenge, die Hubzahl und die Dauer des Versuchs variiert. Anschließend folgte die Trennung der im Labordisperger CAVIMIX dispergierten Feinstoffe des Screening Versuchs 2 der zweiten Versuchsreihe. Nach jedem Versuch fand eine Auswertung der Siebrückstände hinsichtlich Trockenmasse und anorganischen Anteil statt.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden zunächst die Ergebnisse der Feinstofftrennung nach Referenzmethode dargestellt. Anschließend folgen Erkenntnisse der Untersuchungen zur Optimierung der Trennung. Hierbei wird der Zusammenhang zwischen Dispergierwirkung und Flotierbarkeit der Feinstoffsuspensionen in Abhängigkeit der Prozesschemikalien geklärt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der Nasssiebung bei unterschiedlich intensiv dispergierten Proben aufgezeigt.

2.4.1 Ergebnisse Feinstoffseparierung im Drucksortierer

Wie eingangs beschrieben, wurde für die Erzeugung der Feinstoffsuspension eine Industrieprobe einer Faserstoffsuspension zur Herstellung der Mittellage von Faltschachtelkartons einer deutschen Papierfabrik genommen und einer vierstufigen Drucksortierung mit 150 µm Loch-Siebkorb unterzogen. **Abbildungen 2.6** zeigt die Zusammensetzung der unbehandelten Suspension sowie des Überlaufs (Faserstoffsuspension nach Sortierung) und des Durchlaufs (Feinstoffsuspension) nach Haindl-McNett-Klassifizierung. Die Ergebnisse zeigen, dass in der Feinstofffraktion überwiegend (>70 %) Partikel der Fraktion D200 enthalten sind. Der Anteil an Fasern (Rückstände der Siebe 50 und 100) ist kleiner 10 %, was für eine hohe Trenngüte spricht.

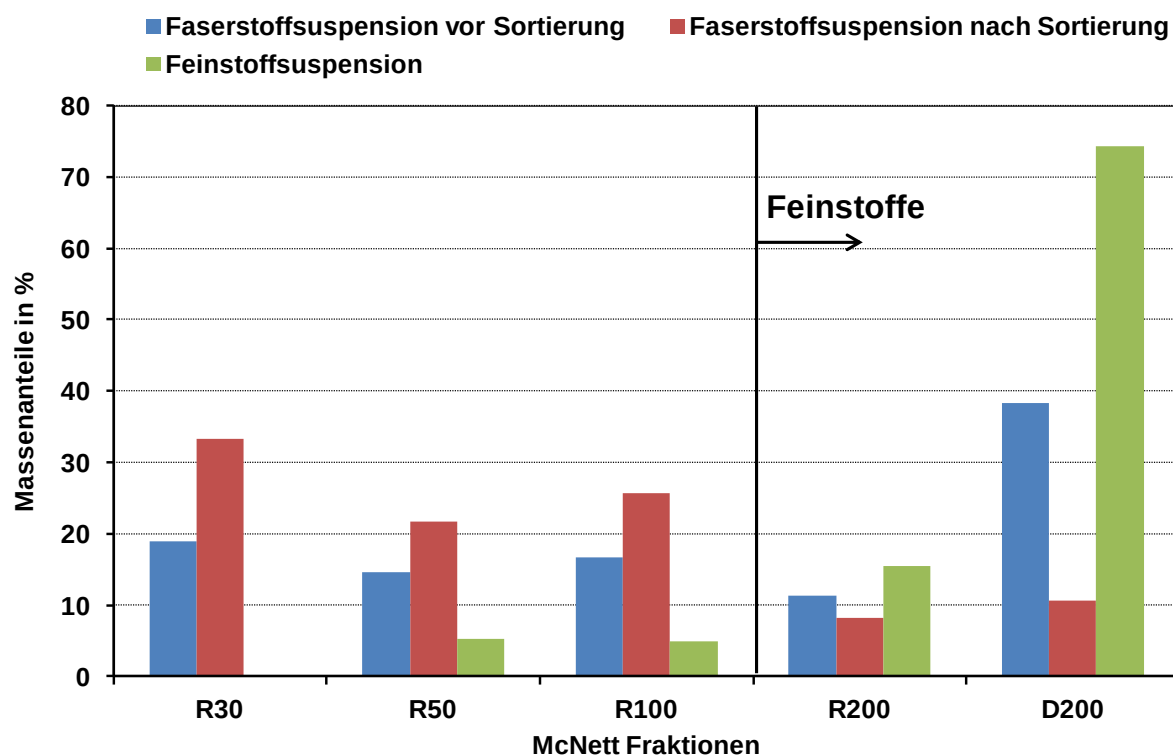


Abbildung 2.6: Zusammensetzung der Stoffströme nach vierstufiger Feinstofftrennung im Drucksortierer über 150 µm Lochsiebkorb (Partikel in den Klassen R200 und D200 werden als Feinstoffe gewertet)

2.4.2 Ergebnisse Feinstofftrennung nach Referenzmethode

Im Anschluss an die Feinstofftrennung und Eindickung folgte die Dispergierung nach Referenzmethode im Knetter. Diese führte zu einer wesentlichen Verschiebung der Partikelgrößenverteilung in Richtung kleinerer Partikel, wie **Abbildung 2.7** zu entnehmen ist. Die geknetete

Feinstoffssuspension wurde dann einer Flotationsbehandlung mit steigender Dauer unterzogen, die eine gut 50 %-igen Reduzierung des anorganischen Anteils im Gutstoff erzielte. Allerdings führte ein entsprechend hoher Austrag anorganischer Partikel auch zu einer sehr geringen Ausbeute von etwa 40 %, wie **Abbildung 2.8** zeigt. Dies liegt vor allem daran, dass Ausbeute und anorganischer Anteil einen nahezu linearen Zusammenhang aufweisen. Auffällig ist, dass die Ergebnisse der 30 und 60 minütigen Flotation nur sehr geringe Unterschiede aufweisen, weshalb für weitere Versuche die Flotationsdauer auf 30 min begrenzt wurde.

Des Weiteren lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Ausbeute und volumenspezifischer Oberfläche feststellen, der ebenfalls in **Abbildung 2.8** dargestellt ist. Den Ergebnissen zu Folge kommt es nach 60 minütiger Flotation zu einer Halbierung der spezifischen Oberfläche. Da die Dichte der Feinstoffe nicht bekannt war, wurde auf die Umrechnung in eine massenspezifische Oberfläche verzichtet.

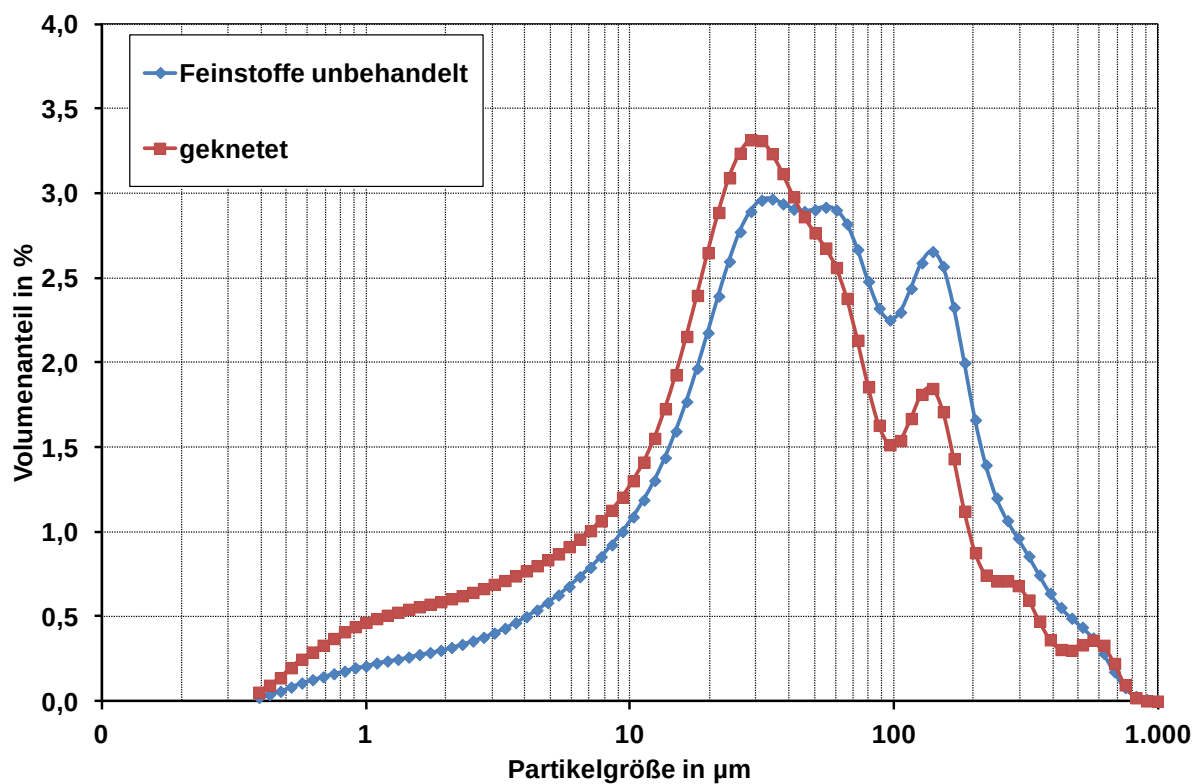


Abbildung 2.7: Veränderung der Partikelgrößenverteilung bei Knetbehandlung

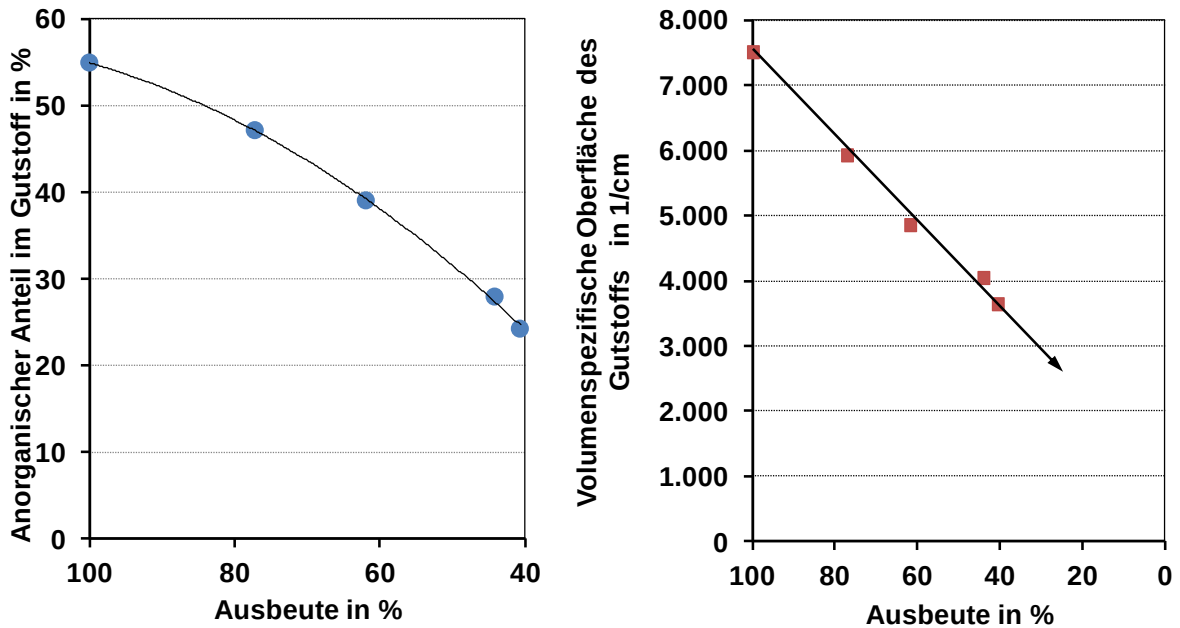


Abbildung 2.8: Zusammenhang zwischen Ausbeute und anorganischem Anteil im Gutstoff (links) sowie der volumenspezifischen Oberfläche (rechts) nach 5, 10, 30 und 60 minütiger Flotation

Wie man der Partikeldichteverteilungsfunktion in **Abbildung 2.9** entnehmen kann, werden insbesondere Partikel $< 30 \mu\text{m}$ abgetrennt, zu denen überwiegend anorganische Feinstoffe gehören. Entsprechend ist bei allen Flotationszeiten ein anorganischer Anteil von etwa 70 % im Flotationsschaum festzustellen (siehe **Tabelle 5.2**). Im Vergleich zur Start suspension führt die Feinstoffflotation damit zu einer wesentlich engeren Partikelgrößenverteilung.

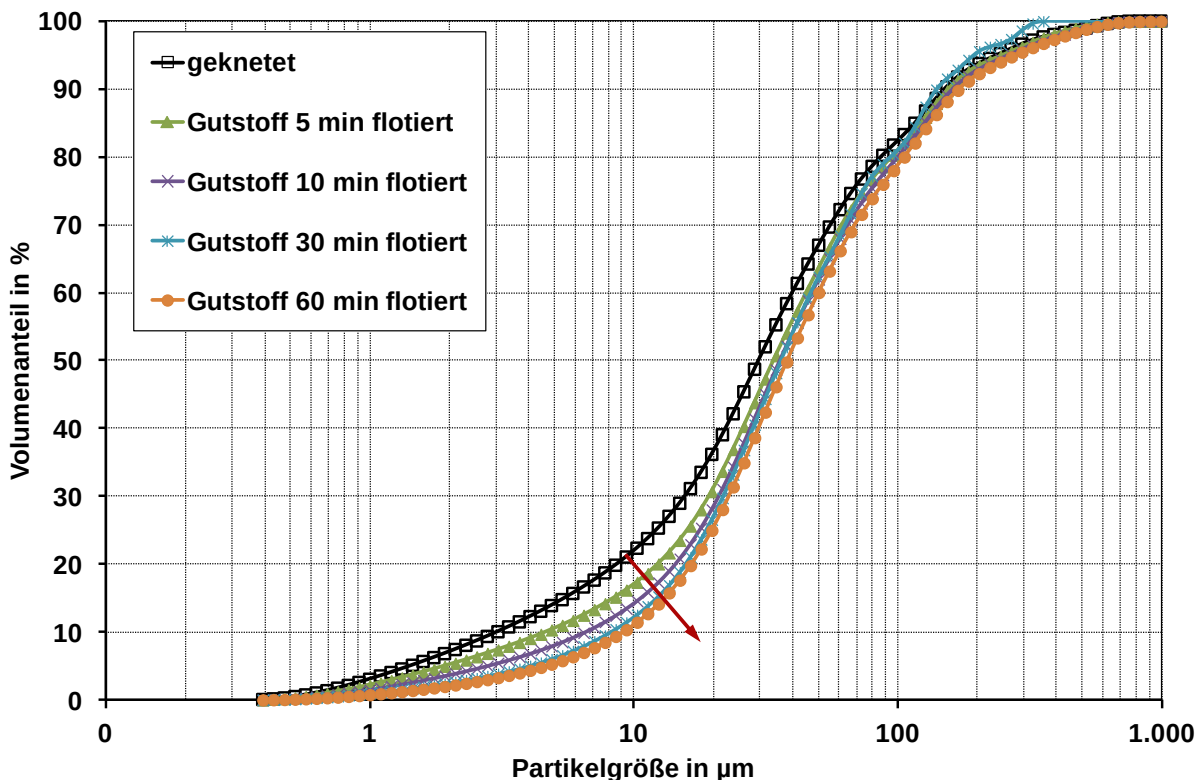


Abbildung 2.9: Partikeldichteverteilung der gekneteten und flotierten Feinstoffsuspensionen

Neben der Messung der spezifischen Oberfläche wurden auch Bilder des Ausgangsstoffs und der Flotationsgutstoffe am Mikroskop aufgenommen. Wie der Vergleich von **Abbildung 2.10** und **2.11** zeigt, liegen Feinstoffe nach der Flotation überwiegend vereinzelt vor. Auch findet man kaum noch große Schmutzpunkte. Die Feinstoffsuspension wirkt insgesamt heller, was für einen bevorzugten Austrag von mit Druckfarben verunreinigten Füll und Feinstoffe spricht. Insgesamt scheint auch die Anzahl freier Aschepartikel abzunehmen, was mit den anderen Messungen konform ist.

Aufnahmen der anderen Gutstoffe (5, 10 und 30 min Flotation) können dem Anhang entnommen werden (**Abbildung 5.1 - 5.3**).

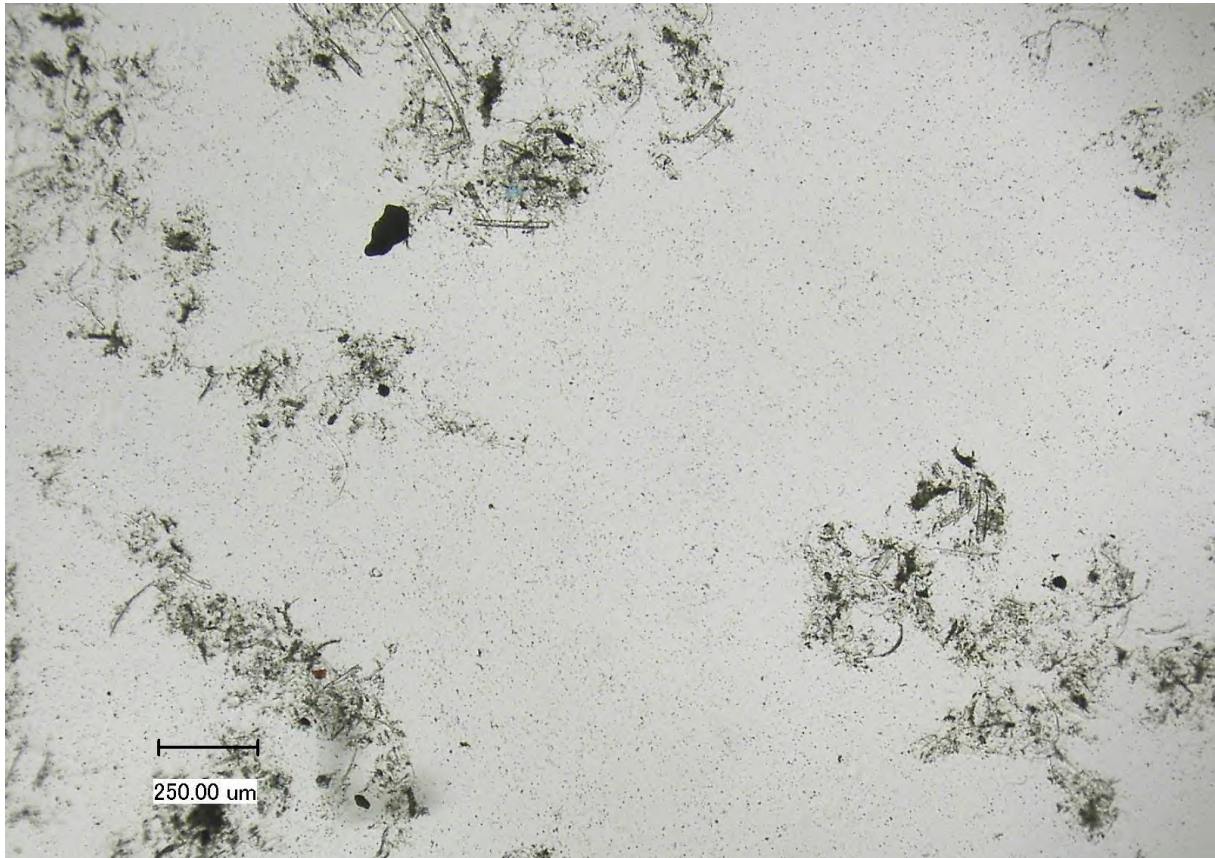


Abbildung 2.10: Aufnahme des dispergierten Feinstoffs

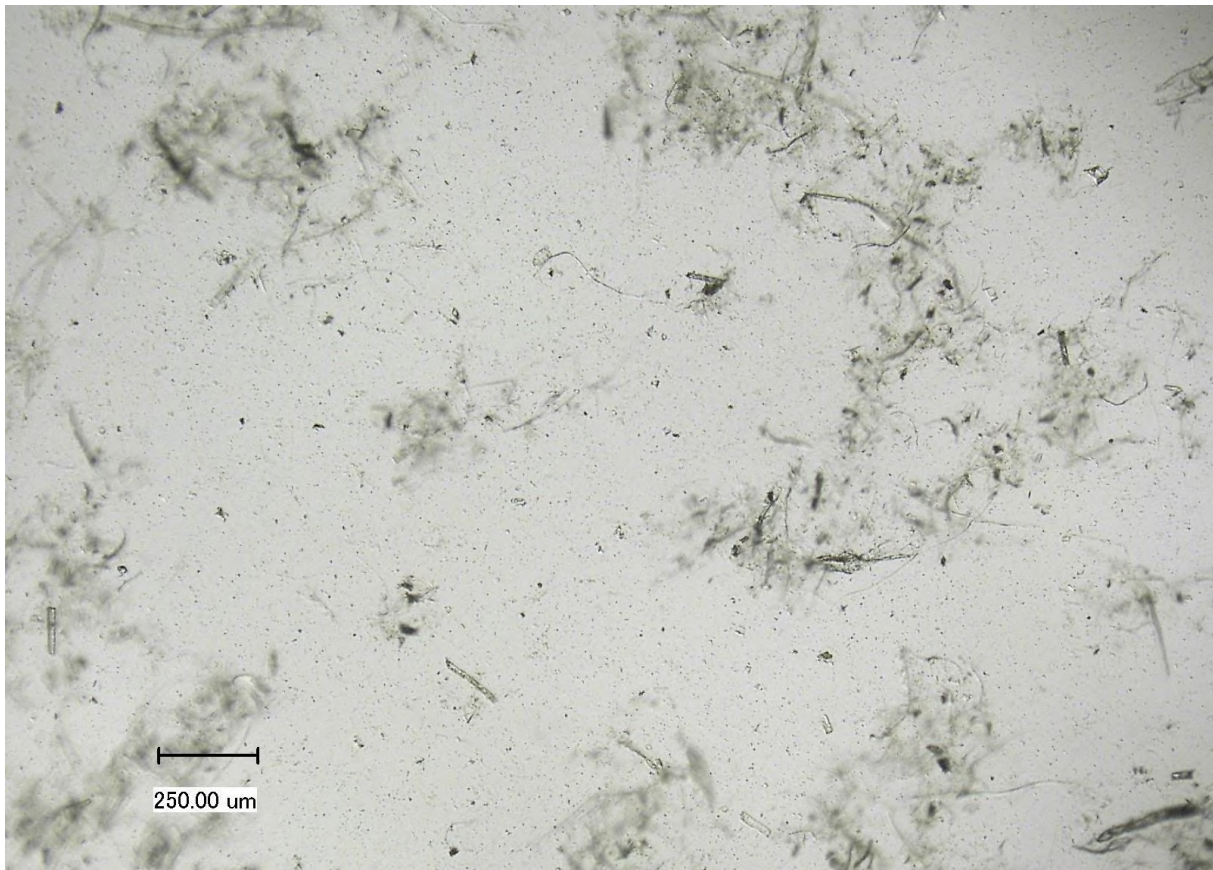


Abbildung 2.11 Aufnahme des 60 min flotieren Feinstoffs (Gutstoff)

2.4.3 Ergebnisse Optimierungsversuche

Wie die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zeigen, hat die Drehzahl des Dispersers im variierten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die spezifische Oberfläche der dispergierten Feinstoffprobe, genau wie die Zugabe von Carboxymethylcellulose (CMC) (siehe **Abbildung 2.12**). Ausschließlich die Behandlungsdauer hat einen wesentlichen Einfluss. Mit zunehmender Dispergierdauer nimmt die spezifische Oberfläche der Feinstoffprobe zu, was für eine stärkere Zerkleinerung der Füllstoffagglomerate spricht.

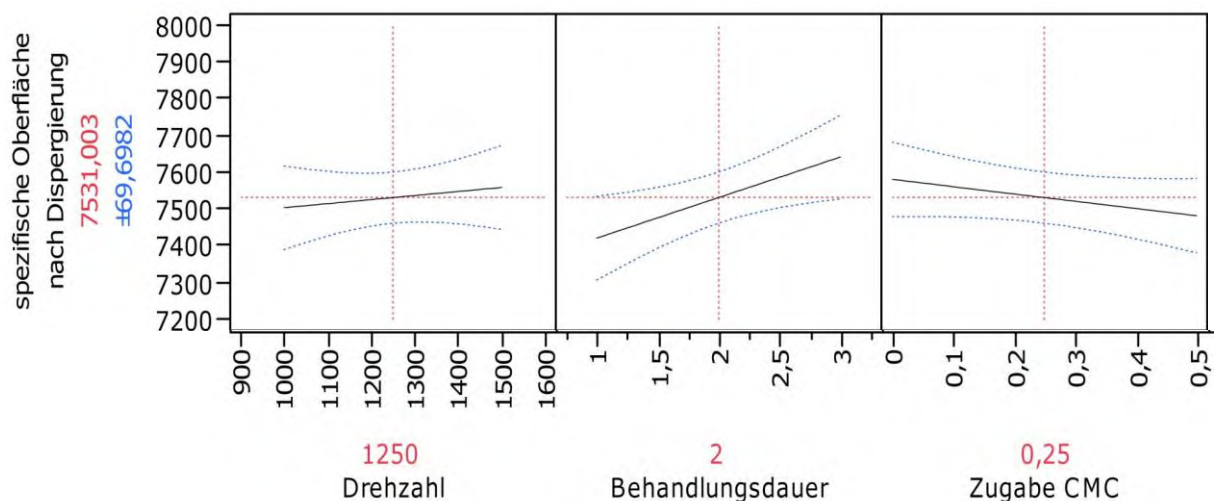


Abbildung 2.12: Auswertung des statistischen Versuchsplans für den Einfluss der Drehzahl, Behandlungsdauer und CMC-Zugabe auf die spezifische Oberfläche nach Dispergierung

Anders sieht es für die Ergebnisse nach 30-minütiger Flotation aus. Wie **Abbildung 2.13** zeigt, hat das Dispergierhilfsmittel CMC einen deutlich negativen Einfluss auf das Flotationsergebnis. Zwar nimmt die Ausbeute bei Zugabe von CMC zu, der Trenngrad sinkt jedoch gleichermaßen. Selbiges gilt für eine zunehmende Dispergierdauer und eine höhere Drehzahl, der Effekt ist jedoch deutlich geringer. Grund für den reduzierten Trenngrad könnte ein größerer Anteil feiner Partikel sein, die bei hoher Drehzahl und langer Behandlungsdauer erzeugt werden und bei der Flotation nur noch unzureichend ausgetragen werden, da sie für eine Anlagerung an Luftblasen zu klein sind. Ein entsprechender Zusammenhang kann **Abbildung 2.14** entnommen werden, die belegt, dass mit zunehmender Behandlungsdauer und Drehzahl der Anteil an Partikel der Größe um 100 μm abnimmt, während die Anzahl der Partikel $< 40 \mu\text{m}$ zunimmt. Somit ergibt sich der höchste Trenngrad bei der Flotation für eine Dispergierung bei niedriger Drehzahl kurzer Behandlungsdauer und ohne Zugabe von CMC.

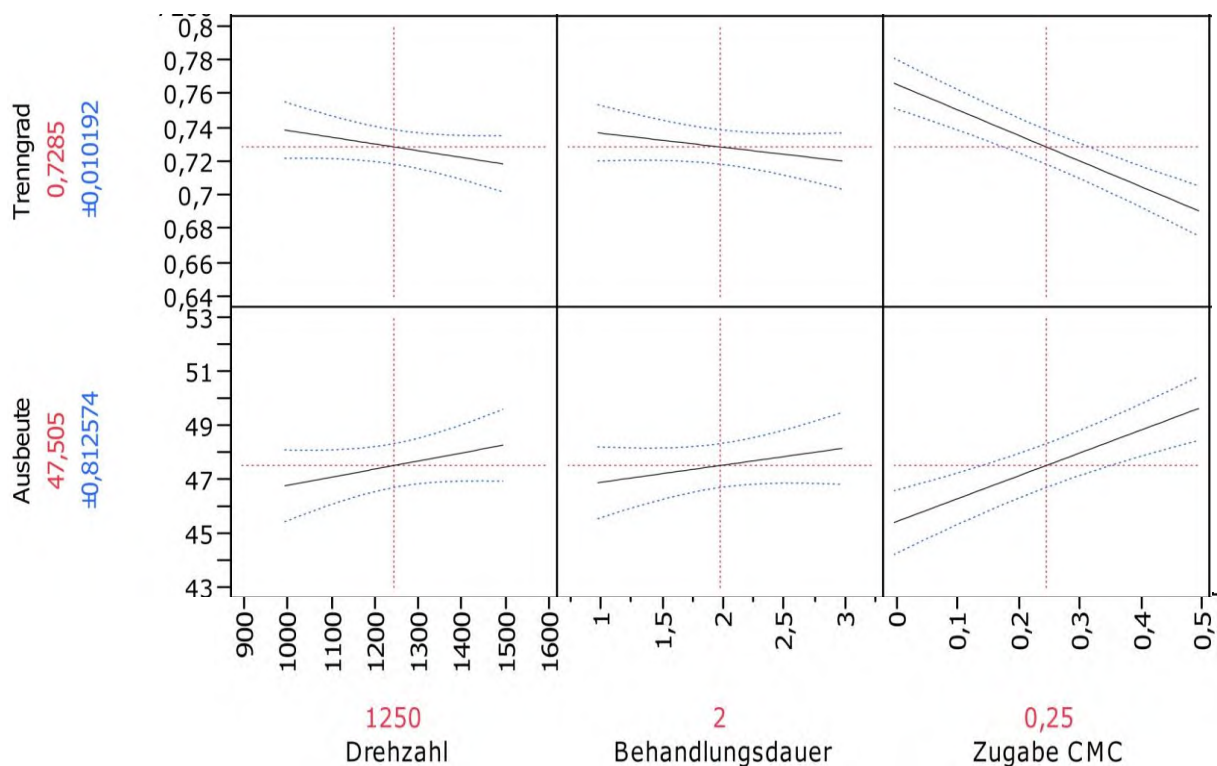


Abbildung 2.13: Einfluss von Drehzahl, Behandlungsdauer und CMC-Zugabe bei der Dispergierung auf Trenngrad anorganischer Partikel und Ausbeute bei der Flotation

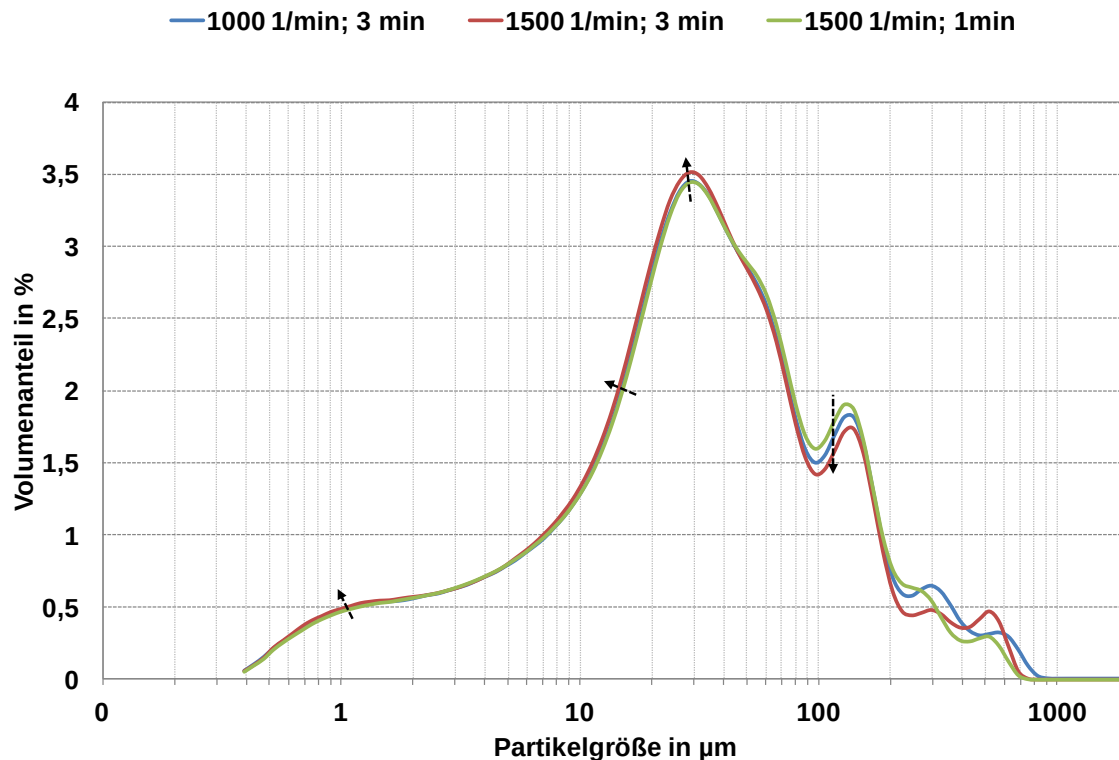


Abbildung 2.14: Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung für unterschiedliche Dispergierdauern und Drehzahlen ohne Zugabe von CMC

Die Ergebnisse des Screening-Versuchs der zweiten Versuchsreihe in **Abbildung 2.15** zeigen, dass die Stoffdichte einen entscheidenden Einfluss auf Dispergierergebnis und Trennung anorganischer Feinstoffe bei der Flotation hat. Wie zu erwarten war nimmt die spezifische Oberfläche mit zunehmender Stoffdichte zu. Gleiches gilt auch für eine längere Behandlungsdauer, wie bereits für die erste Versuchsreihe gezeigt werden konnte. Bei der Flotation ergibt sich mit zunehmender Stoffdichte eine bessere Trennung von anorganischen Partikeln und eine geringere Ausbeute, was sich durch eine bessere Zerkleinerung der Feinstoffagglomerate erklären lässt. Im Gegensatz zur vorangegangenen Untersuchung scheinen bei geringer Stoffdichte eine erhöhte Drehzahl und längere Dispergierdauer förderlich für den Austrag anorganischer Feinstoffe zu sein. Allerdings liegt der errechnete Trenngrad aller Versuche der 2. Versuchsreihe unterhalb der Werte der vorangegangenen Versuchsreihe, was **Abbildung 2.16** belegt. Dies lässt sich auf die schlechtere Dispergierwirkung und die damit resultierende, geringere Überlaufrate zurückführen. Aus diesem Grund sowie der Tatsache, dass die erzielten Ergebnisse für spezifische Oberfläche und Ausbeute die Erkenntnisse der ersten Untersuchung widerspiegeln, wurde auf weitere Versuche verzichtet und das große Konfidenzintervall in Kauf genommen.

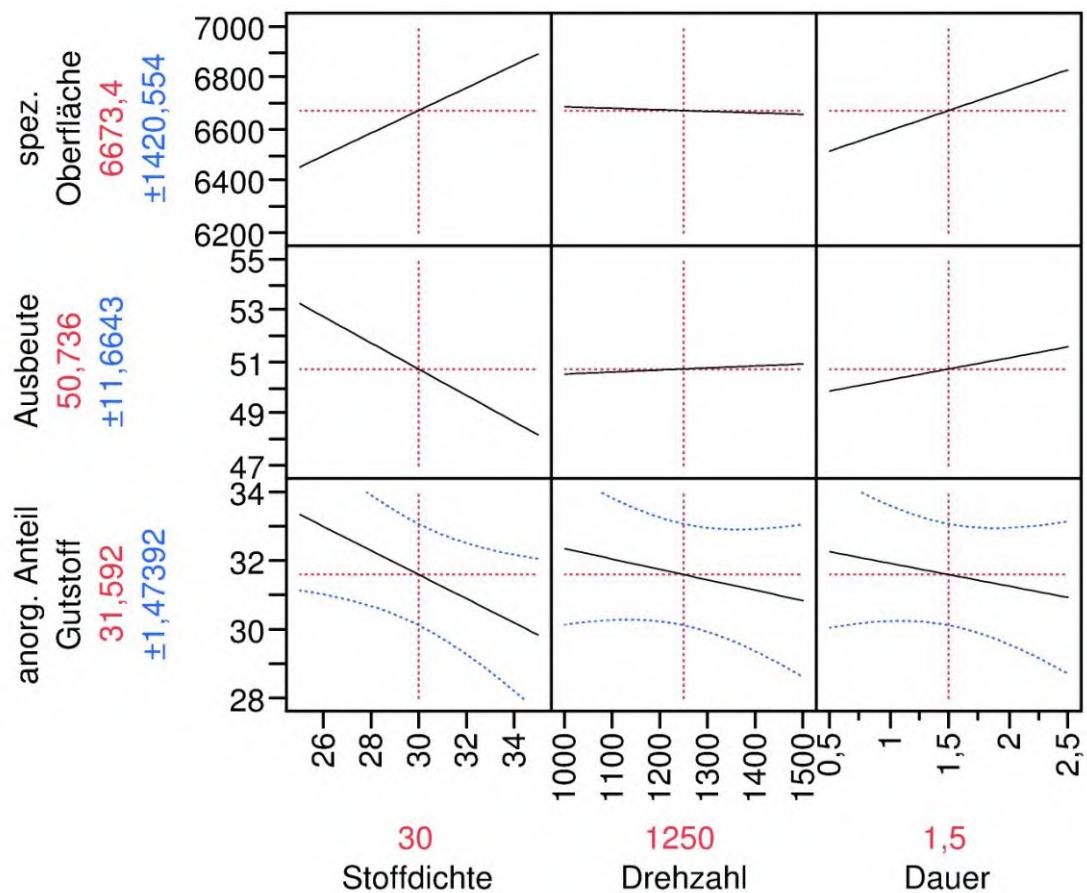


Abbildung 2.15: Ergebnisse des 2. statistischen Versuchsplans zum Einfluss von Stoffdichte, Drehzahl und Dispergierdauer auf die spezifische Oberfläche nach der Dispergierung, die Ausbeute bei der Flotation sowie dem anorganischen Anteil im Gutstoff

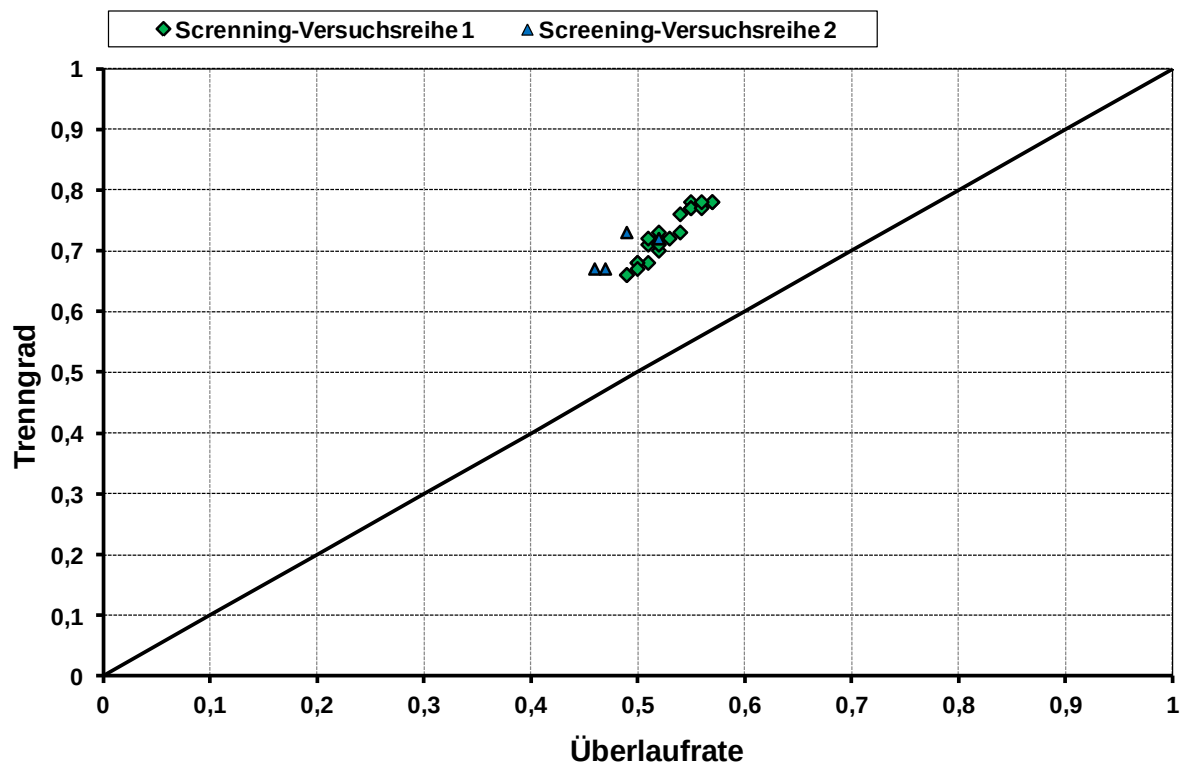


Abbildung 2.16: Trennergebnis nach Flotation für verschiedene Dispergereinstellungen

Vergleicht man Trenn- und Wirkungsgrade aller Einzelversuche mit der Referenzmethode (siehe **Tabelle 5.2 – 5.4**) so ist festzustellen, dass die Dispergierung im Knetter bei maximaler Stoffdichte (38 %) mit den Dispergierungen im Disperger *Cavimix* bei gleicher Stoffdichte, 1.000 min⁻¹ und 3 min sowie 1.500 min⁻¹ und 1 min vergleichbar ist. Eine weitere Optimierung der Trennung lässt sich durch Nutzung eines Labordispergers nicht erzielen. Vielmehr verschlechtert sich das Trennergebnis bei zu hohem Energieeintrag, wie dies bei längerer Behandlungsdauer und hoher Drehzahl der Fall ist. Dies liegt vor allem daran, dass Füllstoffagglomerate zu stark zerkleinert werden und damit in der Flotation nicht mehr effizient abzutrennen sind.

Einfluss der Chemikalienmischung

Im Weiteren war zu untersuchen, ob mit anderen Flotationschemikalien eine bessere Trennung erzielt werden kann. Wie den Ergebnissen aus **Tabelle 2.3** zu entnehmen ist, war dies jedoch nicht möglich, trotzdem Chemikalien verwendet wurden, die laut Hersteller eine gute entaschende Wirkung aufweisen. Besonders herauszustellen ist, dass der Wirkungsgrad bei allen Alternativchemikalien um mindestens 10 % geringer ausfällt als bei der optimierten Mischung mit Ölsäure, die für die Referenzversuche verwendet wurde. Somit kann der Referenzprozess als optimal bezeichnet werden.

Tabelle 2.3: Effizienz der Trennung anorganischer Partikel bei der Flotation in Abhängigkeit der eingesetzten Flotationschemikalien nach 2,5 minütiger Dispergierung bei 25 % Stoffdichte und 1.000 min⁻¹

Chemikalie	Überlaufrate	Trenngrad	Wirkungsgrad
Ölsäure (Dosierung wie Referenzversuch)	0,46	0,67	0,39
Tensid auf Fettsäurebasis	0,45	0,61	0,29
Silikonderivat	0,4	0,56	0,27
Ethylenoxid/Propylenoxid Blockpolymer	0,41	0,58	0,29

2.4.4 Ergebnisse Feinsiebung

Abschließend wurde die Feinsiebung als weiterer Trennprozess zur Ausschleusung von Feinstoffen betrachtet. Aus Vorversuchen ergab sich eine reproduzierbare und vollständige Trennung bei einem Einsatz von 1 g Probenmenge, einer Versuchsdauer von 30 min, einer Amplitude von 1,5 mm und einer Waschwassermenge von 2,1 l/min. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden die Siebrückstände auf ausgewogene Glasfaserfilter überführt, getrocknet und der Trockenrückstand sowie der Aschegehalt ermittelt.

Wie den Ergebnissen in **Abbildung 2.17** zu entnehmen ist, kann durch Dispergierung zwar der anorganische Anteil der Siebrückstände reduziert werden, jedoch liegt die Ausbeute nur knapp über 20 % und ist damit zu gering, um den Prozess für einen industriellen Einsatz in Betracht zu ziehen. Nichts desto trotz lassen sich anhand der Ergebnisse einige Zusammenhänge bei der Feinstoffdispergierung beschreiben. So ist festzustellen, dass in undispergierter Form rund 65 % der Feinstoffe in ungebundener Form oder als sehr kleine Aggregate vorliegen, da sie ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 25 µm passieren können. Der Durch-

lauf setzt sich aus etwa zwei Dritteln Asche und einem Drittel organischer Feinstoffe zusammen. Bei den Siebrückständen ist das Verhältnis zwischen Asche und anorganischen Partikeln umgekehrt proportional. Durch Dispergierung können rund 15 % der Feinstoffagglomerate zerstört werden, sodass sie ebenfalls bei der Sortierung durch das Sieb passen. Allerdings gibt es deutliche Unterschiede in der Dispergierwirkung. Die geringste Effizienz weist Versuch 02 auf, der bei 1.000 min^{-1} , 2,5 min und 25 % Stoffdichte stattfand. Hier konnte der Aschegehalt der Rückstände auf den Sieben mit 50 und 80 μm Maschenweite reduziert werden, die Agglomerate bleiben aber weitestgehend bestehen. Bei Versuch 01 (1.500 min^{-1} , 0,5 min und 25 % SD) wird der Durchlauf zwar maximal, die Partikel größer 50 μm bleiben aber weitestgehend bestehen. Erst bei höherer Stoffdichte und Behandlungsdauer (V04) werden diese stärker zerkleinert und der Aschegehalt der Partikel $> 50 \mu\text{m}$ geht gegen null. Bei Versuch 04 ist auch der der höchste Ascheanteil im Durchlauf festzustellen.

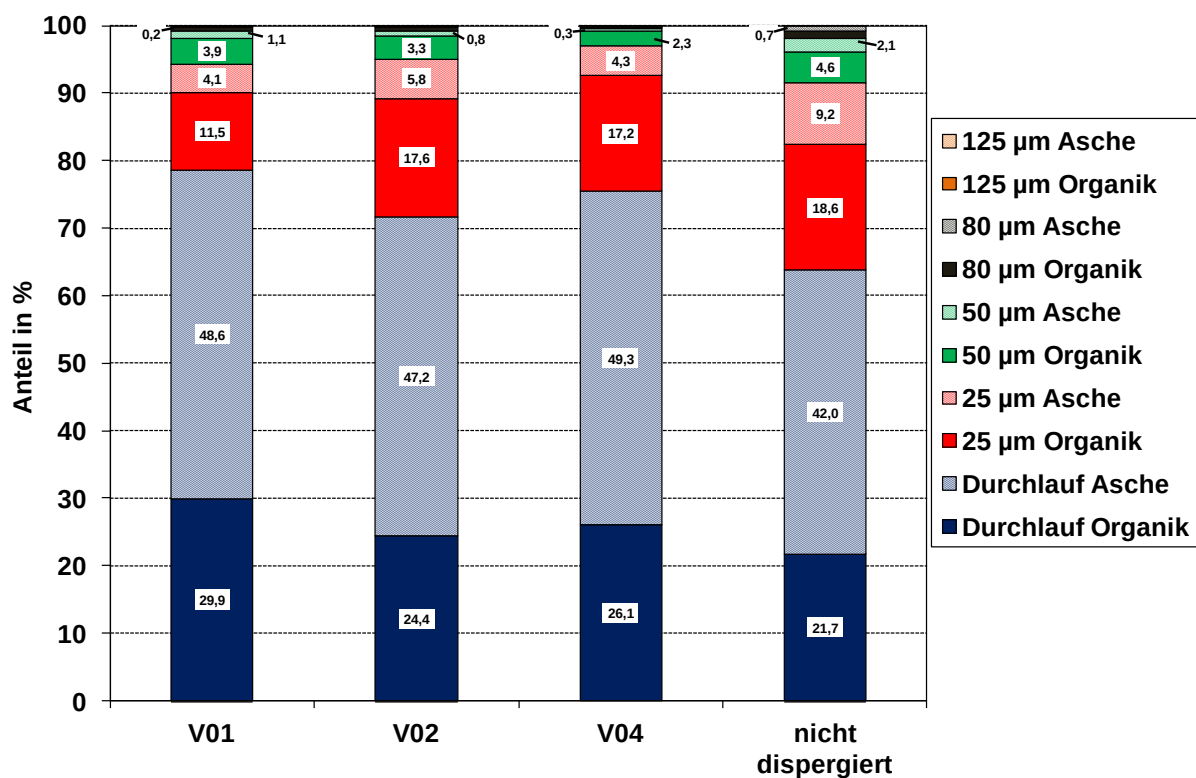


Abbildung 2.17: Einfluss der Dispergierungen 1, 2 und 4 des zweiten Screening-Versuchsplans auf die Zusammensetzung der Feinstoffsuspension und die Trennbarkeit durch Feinsiebung

3 Herstellung und Charakterisierung von Cellulose-Nanokristallen (CNCs) aus Altpapierfeinstoffen

Cellulose-Nanokristalle (CNCs) sind stabförmige Cellulosenanopartikel mit hohem Längen-Durchmesser-Verhältnis und hoher Festigkeit. CNCs werden traditionell aus Zellstoff durch die kontrollierte Hydrolyse der amorphen Cellulosebereiche mittels starker Säuren hergestellt (Bondeson et al. 2006¹¹), wobei Ausbeuten bis zu 30 % erreicht werden. Altpapierfeinstoffe bestehen nicht nur aus Cellulose, sondern sind mit anorganischen Substanzen verunreinigt und weisen auch signifikante Mengen an Hemicellulosen und Lignin auf, da Altpapier eine Mischung aus Zell- und Holzstoff darstellt und anorganische Füllstoffe aus der Papierproduktion enthält. Jedoch sollte solch ein verunreinigtes cellulosehaltiges Material prinzipiell für die Produktion von CNCs geeignet sein, auch wenn Prozessänderung erforderlich und andere Produkteigenschaften möglich sind. Nach unserem Wissensstand wurden bisher keine Studien veröffentlicht, welche das Potenzial von Altpapierfeinstoffen zur Herstellung von CNCs sowie deren Eigenschaften im Vergleich zu CNCs aus reiner Cellulose untersuchen. In diesem Zusammenhang verfolgt die Studie das Ziel, die Machbarkeit der CNC-Herstellung aus Altpapierfeinstoffen zu demonstrieren und die Herstellung eventuell zu optimieren. Folgende spezifische Fragestellungen werden untersucht:

- 1) Hemmen die anorganischen Bestandteile des Feinstoffs die Hydrolyse zur Herstellung von CNCs und wenn ja, in welchem Ausmaß?
- 2) Kann die Herstellung von CNCs aus Altpapierfeinstoff durch Anwendung neu entwickelten, auf ionischen Flüssigkeiten basierende Methoden optimiert werden?
- 3) Welche Eigenschaften weisen die CNCs im Vergleich zu herkömmlichen CNCs auf, welche aus reinem Zellstoff hergestellt werden?

3.1 Material und Methoden

3.1.1 Material

Altpapierfeinstoffe mit unterschiedlichen Gehalten an anorganischen Bestandteilen wurden vom Projektpartner PMV bereitgestellt. Das Material mit dem geringsten Anteil an anorganischen Substanzen, der „Gutstoff 60 min“ (GS) wurde für die Untersuchungen und die Optimierung eingesetzt. In Vorversuchen kam auch die ursprüngliche, nicht aufgereinigte Feinstoff-Fraktion zum Einsatz, welche den höchsten Anteil an anorganischen Bestandteilen hat. Als Vergleichsmaterial wurde ein gebleichter Laubholzkraftzellstoff (HWP, *Betula*) von StoraEnso (Imatra Mills, Finland) eingesetzt. Chemische Reagenzien wie konzentrierte Schwefelsäure und 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Hydrogensulfat ([Bmim]HSO₄) und Modellschubstanzen wie Calciumkarbonat (CaCO₃) und Kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄) wurden von Sigma Aldrich erworben. Die cellulosehaltigen Rohstoffe (GS und HWP) wurden gefriergetrocknet (ALPHA 1 2 LD plus freeze dryer, Martin Christ, Osterode am Harz, Deutschland) und der GS wurde vor der Nutzung umfänglich charakterisiert.

3.1.2 Herstellungsmethoden und Charakterisierung

Versuchsdurchführung zur Herstellung von CNCs

Zwei saure Hydrolysemethoden wurden zum Vergleich eingesetzt. Die erste Methode folgte dem traditionellen Ansatz mit H_2SO_4 nach Bondeson et al (2006). 1 g des Rohstoffs wurde mit 25 g H_2SO_4 (64 Gew.-%) vermischt und bei 45 °C für 2 h hydrolysiert. Die zweite Methode folgte einem neuen, milderen Verfahren, das auf [Bmim]HSO₄-vermittelter Hydrolyse basiert (Mao et al. 2014¹²). Bei diesem Ansatz mit ionischer Flüssigkeit (IL), wird 1 g des Rohstoffs zunächst bei Raumtemperatur für 14 h in reinem IL gequollen, bevor ein bestimmtes Volumen deionisiertes Wasser zugegeben und die Mischung für 12 h auf 130 °C aufgeheizt wird. Das Verhältnis von Wasser zu IL betrug 2,5:7,5 und das Verhältnis Flüssigkeit zu Feststoff 33. Bei beiden Methoden wurde die Reaktion durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff gestoppt, die erhaltene Suspension mehrfach mit 12.000 rpm für 10 min zentrifugiert (F15 6X100Y Multifuge, Thermo Scientific, MA, USA) und gewaschen, um den trüben Überstand zu gewinnen, welcher die Cellulose-Nanokristalle enthielt (CNCs- H_2SO_4 , CNCs-IL) (Fig 1). Die trüben Suspensionen wurden dann mit deionisiertem Wasser bis zu einen pH von 4 – 5 dialysiert, um die Ionen und gelöste Substanzen zu entfernen. Die auf der eingesetzten Masse basierende Ausbeute wurde nach Gefriertrocknung gravimetrisch bestimmt und betrug für GS $3,6 \pm 2,8 \%$ (GCNCs- H_2SO_4) und $29,6 \pm 1,0 \%$ (GCNCs-IL). Für beide Reaktionssysteme wurde auch das molare Verhältnis von Proton zu Anhydroglucosebaustein ($[\text{H}^+]/[\text{AGU}]$) mit $130,7 \pm 0,2$ für H_2SO_4 und $2,4 \pm 0,0$ für IL berechnet. Der IL-basierte Prozess wurde auch zur Herstellung von CNCs aus dem Kraftzellstoff (HCNCs-IL) eingesetzt.

Analyse der chemischen Zusammensetzung

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersive Röntgenspektroskopie (SEM-EDS)

EM-EDS wird eingesetzt, um die in GS sowie in den hergestellten CNCs enthaltenen Elemente zu detektieren. Probenmaterial wurde durch Trocknung von 10 g Suspension für 24 h bei 60 °C vorbereitet. Die Oberfläche der Proben wurde mit einem SEM (JOEL JSM-6300F) bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV untersucht. EDS wurde mit einem EPMA (electron probe micro analyzer, CAMECA SX100) und einem Oxford Penta FET Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV durchgeführt.

Elementaranalyse (E.A.)

Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Gehalte von GS und CNCs wurden mit einem Vario EL (Elementar Analysensysteme, Hanau, Deutschland) bestimmt. Mit dem Schwefelgehalt wurde der Substitutionsgrad (DS) der CNCs mit Sulfatestergruppen geschätzt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Etwa 1 mg Material wurde in einem thermogravimetrischen Analysegerät (Pyris 1, Perkin Elmer, Deutschland) bei einem Luftfluss von 20 mL min^{-1} mit 10 °C min^{-1} auf 900 °C aufgeheizt. Dekonvolution wurde mit der Software PeakFit v4.21 durchgeführt, um die Massefraktion jedes Zersetzungspeaks zu erhalten, welcher einer identifizierten Komponente der Probe entspricht. Als Referenz wurden auch CaCO_3 und Kaolinit analysiert.

Bestimmung der Zuckerzusammensetzung

Zu etwa 200 mg GS oder CNCs in dickwandigen Reagenzgläsern wurden 2 mL gekühlte 72 %ige Schwefelsäure gegeben und bei 30 °C regelmäßig durchmischt. Nach 60 min wurden 6 mL Wasser dazugegeben und das Gemisch mit weiteren 50 mL Wasser in einen 100 mL Messkolben überführt. Zudem wurde ein Messkolben mit 0,5 mL des Zuckerstandards, welcher jedes Monosaccharid mit 20 mg mL⁻¹ enthielt, 55,5 mL Wasser und 2 mL 72 %ige Schwefelsäure vorbereitet. Alle Messkolben wurden mit einem kleinen Glaskühler („Nachtmütze“) versehen und in einem Autoklaven (Systec VE95, Wettenberg, Deutschland) bei 120 °C für 60 min hydrolysiert. Der abgekühlte Messkolben wurde mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt und über G4-Glasfritten filtriert. Die Filtrate wurden mit Ca(OH)₂ neutralisiert. 1 mL des Filtrats wurde mit einem Spritzenfilter in ein HPLC-Vial überführt. Die Zucker wurde mit Wasser als Eluent (1,0 mL min⁻¹) über eine Shodex Zuckersäule (SP0810, 85 °C) getrennt, wobei 10 µl Probe injiziert und der Refraktationsindex zur Detektion eingesetzt wurden.

Ligningehalt

Der Ligningehalt wurde aufbauend auf Foster et al. (2010)¹³ bestimmt. 3 mg Probe wurde mit 0,25 mL 25 % Acetylbromid in Essigsäure versetzt und 5 h bei 50 °C aufgeschlossen, bevor 1 mL 2 M NaOH gefolgt von 0,175 mL 0,5 M Hydroxylamin-Hydrochlorid zugegeben. Die Mischung wurde mit Essigsäure auf 5 mL aufgefüllt (Stammlösung) und 0,5 mL der Stammlösung auf 10 mL verdünnt (Analyselösung). Die Absorbanz der Analyselösung wurde mit einem UV-Spektrophotometer TIDAS (J&M Analytik AG, Germany) bei 280 nm gemessen und der Ligningehalt über den Absorptionskoeffizienten 22,3 L g⁻¹ (Björkman, 1956¹⁴) berechnet.

Morphologische Charakterisierung

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Ein Tropfen verdünnter CNC-Suspension trocknete über Nacht auf einem Micafilm. Die Analyse wurde im intermittierenden Modus auf einem Nanoscope III AFM mit einem Röhrenscanner von Digital Instruments (Veeco Santa Barbara, CA, USA) und Siliziumspitzen (PPP-NCH, Nano and more, Wetzlar, Deutschland) bei 360 kHz Resonanzfrequenz und einer Federkonstanten von 50 N m⁻¹ durchgeführt. Die CNC-Breite wurde mit Nanoscope 1.4 über die Höhenwerte bestimmt, um den Verbreiterungseffekt der Spitze zu vermeiden. Bei jeder Probe wurden 50 Werte bestimmt.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Proben und Modellschubstanzen wurden auf einem FT-IR Spektrometer 65 (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) im Transmissionsmodus untersucht. Die KBr-Pellets mit 2 mg Probe und etwa 200 mg KBr wurden im Bereich 4000 – 650 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ pro Durchlauf mit 64 Scans analysiert.

Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie (WAXD)

WAXD Messungen wurden an Rohstoffen (GS und HWP), CNCs, CaCO₃ und Kaolinit durchgeführt. Alle Proben wurden ohne Druck auf den Probenhalter aufgebracht. Die Röntgendiffraktionskurven wurden im Reflexionsmodus im 2θ-Bereich 5 – 70 ° mit einer

Auflösung von 0,01 ° (3003TT X-ray powder diffractometer, Seifert, Deutschland) bei einer CuK α Strahlung ($\lambda = 0,15405$ nm) aufgezeichnet.

3.2 Ergebnis und Diskussion

3.2.1 Machbarkeit der CNC-Herstellung aus Altpapierfeinstoff mit H₂SO₄ und IL

Die typischen trüben Suspensionen nach Zentrifugieren und Wäsche zeigen, dass mit beiden Methoden (H₂SO₄ und IL) die Herstellung von CNCs aus Altpapierfeinstoff möglich ist (**Abbildung 3.1**). Bei der Schwefelsäuremethode wurde jedoch mit GS eine sehr geringe Ausbeute erzielt, wie optisch (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, rechts) und gravimetrisch (3,6 %) ersichtlich ist. Diese Ausbeute liegt deutlich unterhalb den 30 %, die erreicht werden, wenn Zellstoff für die CNC-Herstellung eingesetzt wird. Mit dem nicht fraktionierten Feinstoff wurden in den Vorversuchen Ausbeute erzielt, welche noch deutlich unterhalb von GS lagen, so dass nur mit der cellulosereichen Fraktion nach 60 min Flotation weitergearbeitet wurde. Um die unterschiedliche Reaktionseffizienz zu verstehen und zu quantifizieren, wurde die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der CNCs bestimmt.



Abbildung 3.1: Trübe GCNC-Suspensionen hergestellt mit [Bmim]HSO₄ (links) und H₂SO₄ (rechts)

CaCO₃ und Kaolin sind die quantitativ wichtigsten anorganischen Füllstoffe bei der Papierherstellung (Blechschmidt 2010¹⁵). Auf die Gegenwart von CaCO₃ deutete bereits das Auftreten von Gasblasen (CO₂-Emission) nach Zugabe von Schwefelsäure zu GS hin (**Abbildung 3.2**). Daher wurden thermogravimetrische Analysen an GS, resultierenden CNCs und den Modellsubstanzen CaCO₃ und Kaolinit durchgeführt (**Abbildung 3.3**).

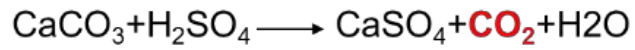
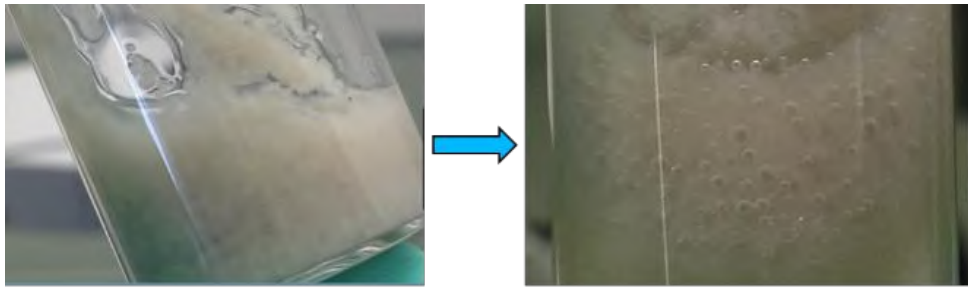


Abbildung 3.2: Gasbildung in GS (rechts) nach Zugabe von H_2SO_4 (64 Gew.-%)

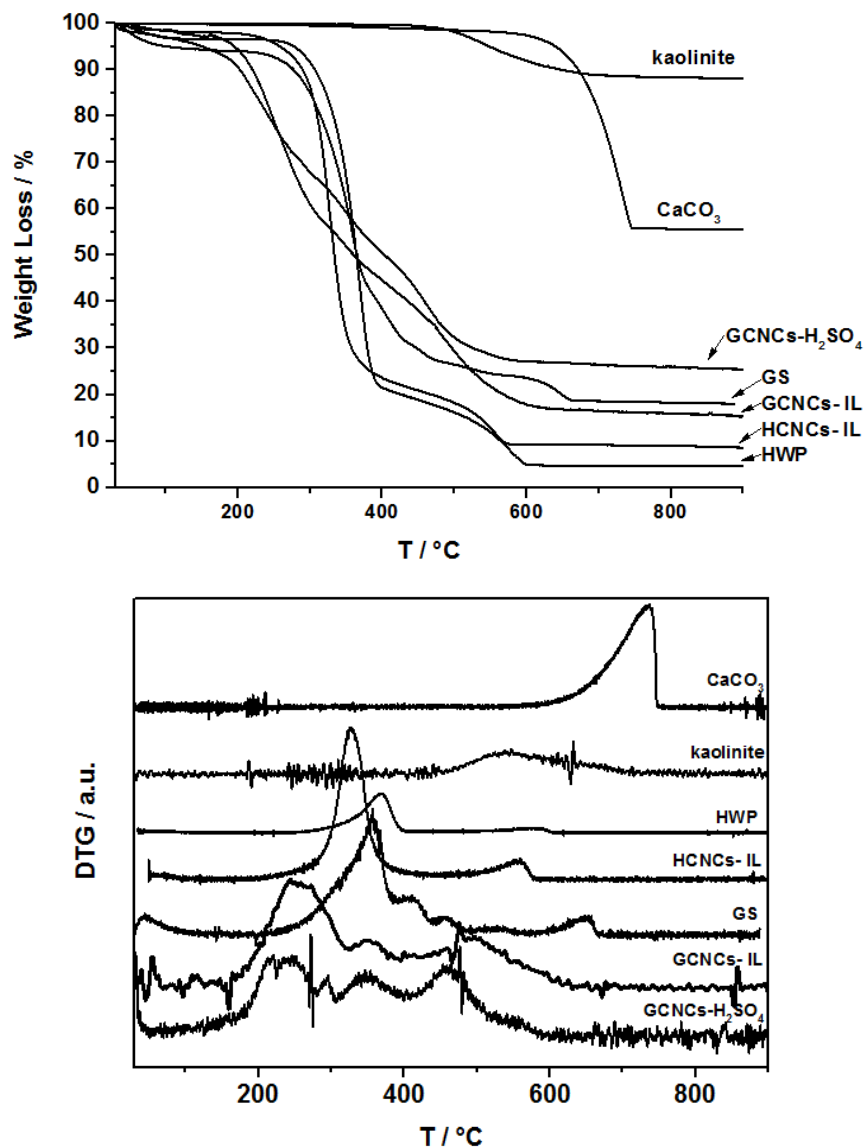


Abbildung 3.3: Thermogravimetrische (TG) (oben) und differenzierte thermogravimetrische Kurven (DTG-Kurven) (unten) von Modellsubstanzen (CaCO_3 , Kaolinit), Zellstoff (HWP), Feinstofffraktion (GS) und entsprechenden CNCs hergestellt mittels IL- oder H_2SO_4 -Methode

Das thermische Abbauverhalten ermöglicht einige Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung (Abbildung 3.3):

- GS und daraus hergestellte CNCs haben deutlich höhere Aschegehalte (im Bereich 15 – 26 %) als HWP und dessen CNCs (5 – 10 %). Interessanterweise führt bei GS die IL- im Vergleich zur H₂SO₄-Methode zu CNCs mit reduziertem Aschegehalt, was auf einen „Reinigungseffekt“ der IL-Behandlung hindeutet.
- Die übereinstimmende Position der Zersetzungsspeaks (dTGA/dT) von GS und daraus hergestellter CNCs bei 523 und 646 °C mit den Zersetzungsspeaks von CaCO₃ und Kaolinit ist ein weiterer Hinweis auf die anorganische Kontaminierung.
- Dekonvolution des Abbauverhaltens und versuchsweise Zuordnung zu bestimmten Substanzen ermöglicht die Aufstellung einer ersten ungefähren Zusammensetzung (**Tabelle 3.1**).

Tabelle 3.1: Basierend auf dem TGA-Verhalten geschätzte ungefähre Zusammensetzung von GS.

Td (°C)	Fläche (%)	Komponenten
44	5	Wasser
302	12	Hemicellulosen
356	39	Cellulose
408	12	unbekannt
455	6	unbekannt
523	3	Kaolinit
644	6	CaCO ₃

Elementaranalyse (

Tabelle 3.2) und EDS-Analyse (**Abbildung 3.4** und

Tabelle 3.2) liefern zusätzliche Informationen zur chemischen Zusammensetzung von GS und CNCs. In der Annahme, dass CaCO_3 und Kaolinit die einzigen anorganischen Verunreinigungen sind, können die Massenanteile von CaCO_3 ($W\%_{\text{CaCO}_3}$) und Kaolinit ($W\%_{\text{Kaolinit}}$) wie folgt geschätzt werden:

$$W\%_{\text{CaCO}_3} = \frac{W\%_{\text{Ca}} \times Mw_{\text{CaCO}_3}}{Mw_{\text{Ca}}} \quad (4)$$

$$W\%_{\text{kaolinite}} = \frac{W\%_{\text{Al}} \times Mw_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4}}{2 \times Ma_{\text{Al}}} \approx \frac{W\%_{\text{Si}} \times Mw_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4}}{2 \times Ma_{\text{Si}}} \quad (5)$$

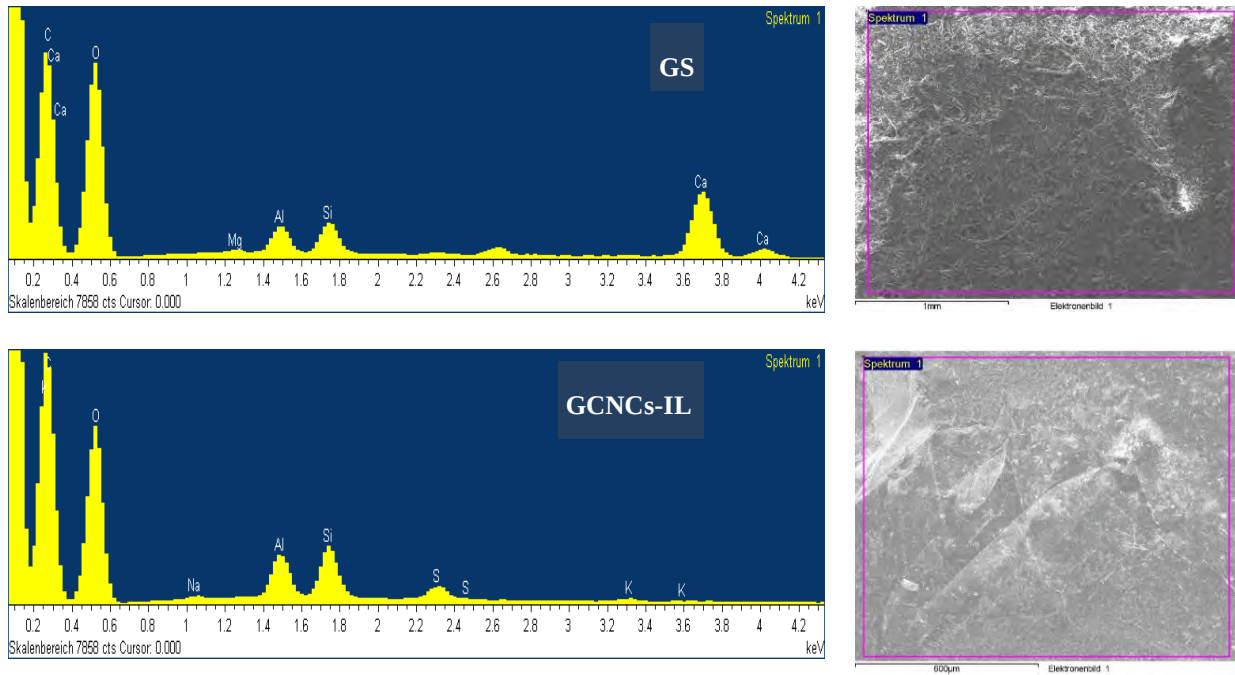


Abbildung 3.4: EDS-Spektren (links) und SEM-Bilder (rechts) von GS (oben) und GCNCs (unten) hergestellt durch $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$

Tabelle 3.2: Ergebnisse der EDS- und Elementaranalyse (E.A.) von GS und resultierenden CNCs unter Anwendung der IL-Methode

Element	GS		CNCs-IL	
	EDS/%	E.A./%	EDS/%	E.A./%
C	39,98 ± 0,41	36,35	52,42 ± 0,56	36,96
H	NA	5,21	NA	5,42
N	NA	0,10	NA	0,55
S	NA	0,01	0,78 ± 0,04	1,56
O	53,06 ± 0,41	58,43	42,92 ± 0,53	55,51
Mg	0,15 ± 0,03		NA	
Al	1,12 ± 0,04		1,57 ± 0,05	
Si	1,32 ± 0,04		1,92 ± 0,05	
Ca	4,38 ± 0,07		NA	
Na	NA		0,20 ± 0,04	
K	NA		0,21 ± 0,03	

Bei den EDS-Messungen wurden in GS vier Metalle (Al, Si, Ca und Mg) detektiert, was ein weiterer Hinweis auf das Vorkommen von Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) und CaCO_3 ist. Der Gehalt an Al, Si und Ca kann für die Schätzung der Kaolinit- und CaCO_3 -Fraktionen laut Formel 4 und 5 eingesetzt werden.

In den resultierenden CNCs konnte weder Ca noch Mg detektiert werden. Es besteht die Möglichkeit, dass die beiden Elemente während CNC-Herstellung mit dem Anion HSO_4^- zu Hydrogensulfat reagieren.

Während in GS vernachlässigbare Gehalte an Stickstoff und Schwefel festgestellt wurden, sind die resultierenden CNCs durch signifikante Mengen der beiden Elemente gekennzeichnet. Dies weist auf mögliche Nebenreaktionen mit dem stickstoffhaltigen Imidazolium und die Sulfatierung der Cellulose hin. Cellulosesulfatester bilden sich in der Regel durch Reaktion mit HSO_4^- und der Schwefelgehalt kann verwendet werden, um das Ausmaß der Cellulosesulfatierung bzw. ihren Substitutionsgrad (DS) zu bestimmen.

Zusätzlich wurden mittels Acetylbromid-Methode und Zucker-Analyse die Gerüstsubstanzen des Holzes quantifiziert. Die Ergebnisse für GS waren mit den Ergebnissen unseres Projektpartners an der Universität Hamburg vergleichbar (**Tabelle 3.3**). Hamburg bestimmte für GS eine Kappazahl von 102,7, was bei Kraftzellstoff einem Ligningehalt von etwa 15,4 % entspricht. Unsere eigene Messung mit der Acetylbromid-Methode ist mit 12,7 % etwas niedriger aber noch in der gleichen Größenordnung. Bei der Summe der neutralen Polysaccharide stimmen die Werte gut überein, mit 54,1 % in Hamburg und 56,8 % in Freiburg. Auch die Aschegehalte sind mit 18 % (Freiburg) und 22,4 % in derselben Größenordnung. Allgemein erlauben diese Analyseergebnisse, eine recht umfassende und genaue Zusammensetzung für GS und daraus resultierenden CNCs vorzuschlagen (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Schätzung der chemischen Zusammensetzung von GS und der mittels IL hergestellten GCNCs unter der Annahme, dass CaCO_3 und Kaolinit die einzigen anorganischen Verunreinigungen sind

Komponente	GS		GCNCs-IL
	U. Freiburg	U. Hamburg	
Ligningehalt/%	12,7 ± 1,0	15,4	14,6 ± 1,0
Cellulose/%	Glucose 51,8		54,6
	Galactose 0,2		NA
Hemicellulosen/%	Xylose 1,2	54,1	NA
	Mannose 3,4		2,7
	Arabinose 0,2		NA
CaCO_3 /%	10,9 ± 0,2	NA	NA
Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)/%	5,7 ± 0,5	NA	8,2 ± 1,0
Aschegehalt/%	18	22,4	15

Die Ergebnisse der Zucker-Analyse (Tabelle 3.3) zeigen, dass Glucose, die überwiegend aus der Cellulose stammt, sowohl vor als auch nach der CNC-Herstellung mittels IL den größten Anteil an den Polysacchariden ausmacht, wobei der Wert bei den GCNCs-IL mit 57,3 % etwas höher ist als bei GS (51,8 %). Der Glucosegehalt der GCNCs-IL erlaubt auf Basis des ursprünglichen Glucosegehalts von GS die Bestimmung einer genauen Ausbeute von $31,2 \pm 0,8$ %, welche etwas über der gravimetrisch bestimmten Ausbeute ($29,6 \pm 1,0$ %) liegt. Dies ist eine Verbesserung der Ausbeute um den Faktor 10 im Vergleich zur traditionellen Herstellung mit H_2SO_4 .

Der Hemicellulosegehalt ist nach der CNC-Herstellung mit IL geringer als in GS. Neben Glucose ist Mannose der einzige in GCNCs-IL nachgewiesene Zucker. Die Ergebnisse deuten zudem darauf hin, dass nach der CNC-Herstellung mit IL kein CaCO_3 mehr feststellbar war. Wie bereits angeführt, verringerte sich der Aschegehalt durch die IL-Methode auf 15 %, was aber immer noch ein recht hoher Wert ist. Aus Tabelle 3.3 wird darüber hinaus ersichtlich, dass der relative Anteil des Lignins in GS und in GCNCs-IL sich auf einem ähnlichen Niveau befindet.

Bei sämtlichen in Tabelle 3.3 aufgeführten Werten muss beachtet werden, dass es sich im Fall von GS um einen Feststoff mit einem bestimmten Wassergehalt handelt und GCNCs-IL als getrocknete Suspension analysiert wurde. Für sich allein genommen ermöglichen die Werte für GCNCs-IL daher keine Aussage, ob die detektierten Substanzen in der Suspension gelöst oder als kolloidal dispergierter Feststoffe vorhanden sind. Des Weiteren ist bisher nicht bekannt, ob das detektierte Lignin zumindest teilweise chemisch und/oder physikalisch an die CNCs gebunden ist. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung nicht allein auf die IL-Hydrolyse selbst zurückzuführen sind. Der Dialyseschritt während der CNC-Aufarbeitung ist darauf ausgelegt, die Nanopartikel (CNCs) zurückzuhalten. Ionen und kleine Moleküle können die Dialysemembran jedoch passieren. So besteht die Möglichkeit, dass etwa kleine Zuckermoleküle und in Lösung gebrachtes CaCO_3

während der Dialyse aus der Suspension entfernt, größere Ligninmoleküle aber zurückgehalten werden.

Zusammenfassend konnte deutlich demonstriert werden, dass die CNC-Produktion auf Basis von Altpapierfeinstoff-Fractionen nicht nur möglich ist, sondern im Fall von GS auf Ausbeuten optimiert wurde, welche mit kommerziellen Prozessen konkurrieren können. Die Morphologie und Eigenschaften der CNCs werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

3.2.2 Morphologie und Eigenschaften der CNCs

CNCs sind typischerweise stabförmige Nanopartikel mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis im Bereich 20 bis 30. Die AFM-Bilder zeigen deutlich, dass sowohl mit der Schwefelsäure- als auch mit der IL-Methode CNCs mit dieser stabförmigen Geometrie produziert wurden (**Abbildung 3.5**). Durch die IL-Methode wurden breitere und längere CNCs als mit Schwefelsäure produziert, aber in beiden Fällen ergeben sich hohe Längen-Durchmesser-Verhältnisse (34 bis 54).

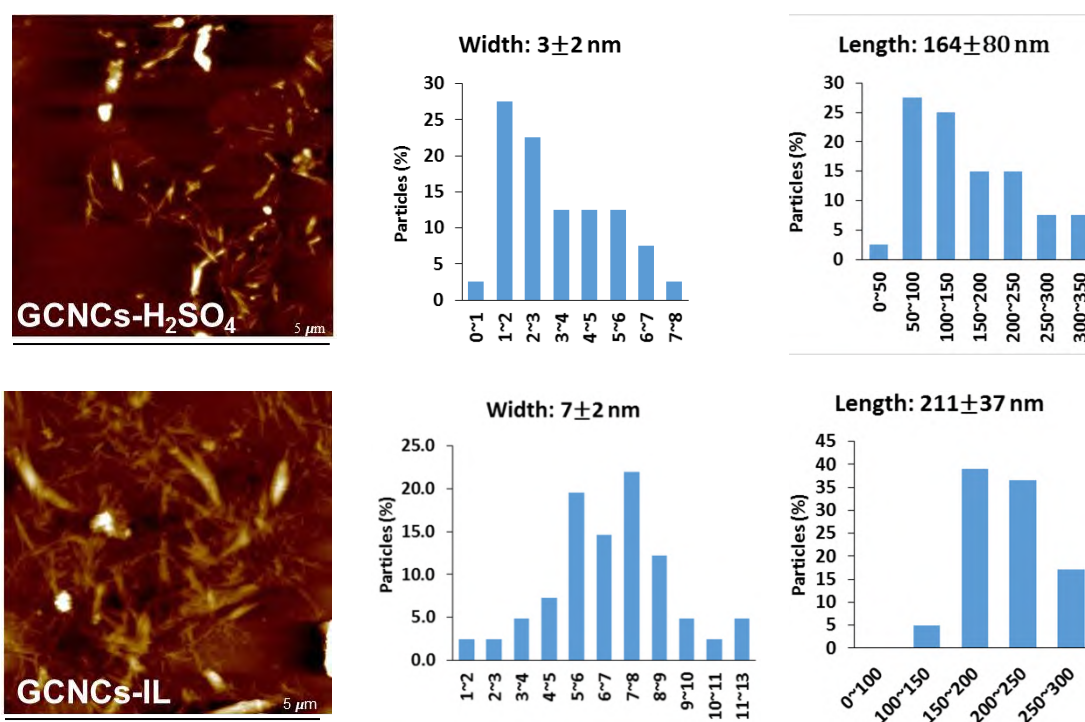


Abbildung 3.5: Topographische AFM-Bilder (links), Breiten- (mittig) und Längenverteilung (rechts) inklusive der Mittelwerte der CNCs produziert aus GS mittels H₂SO₄ (GCNCs- H₂SO₄, oben) und [Bmim]HSO₄ (GCNCs-IL, unten)

Neben den nasschemischen Methoden ist FTIR eine Möglichkeit, Informationen zur Chemie der CNCs aus den beiden Methoden zu erhalten (**Abbildung 3.6**). FTIR-Bande können mithilfe von Literaturwerten (Smidt et al. 2011¹⁶; Senthil Kumar und Rajkumar 2014¹⁷) verschiedenen Bestandteilen der Proben zugeordnet werden (**Tabelle 3.4**).

Die Cellulose-Bande bei 1.111 cm^{-1} deutet darauf hin, dass alle cellulosehaltigen Proben Cellulose I aufweisen, und daher keine Regeneration zu Cellulose II erfolgte. Charakteristische Hemicellulosen-Carbonyl-Bande sind sowohl in HWP- als auch in GS-stämmigen Spektren zu erkennen. Lignin-Bande tauchen dagegen nur bei GS und den daraus resultierenden CNCs

auf. Die spektroskopische Analyse der CNCs, welche mittels IL produziert wurden, deutet auf eine deutliche Reduktion von CaCO_3 hin, da die Banden bei 1.805 cm^{-1} und 875 cm^{-1} reduziert bzw. nicht vorhanden sind. Die Bande für Kaolinit sind jedoch noch deutlich erkennbar. Damit werden die Ergebnisse der TGA und der Elementaranalyse mittels EDS für CNCs bestätigt, welche mit der IL-Methode hergestellt wurden.

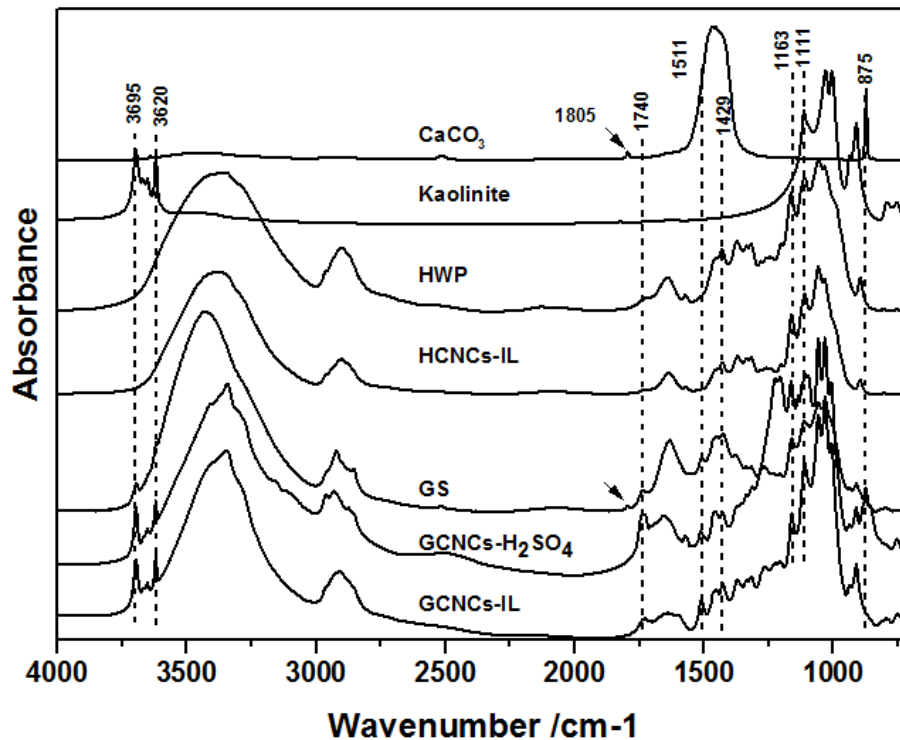


Abbildung 3.6: FTIR-Spektren der Modellsubstanzen (CaCO_3 und Kaolinit), des Birkenkraftzellstoffs (HWP), des „Gutstoffs 60 min“ (GS) und der korrespondierenden CNCs nach der Schwefelsäure- (GCNCs- H_2SO_4) und der [Bmim] HSO_4 -Methode (HCNCs-IL, GCNCs-IL)

Tabelle 3.4: Aus der Literatur entnommene FTIR-Bandenzuordnungen und korrespondierende Wellenzahlen verschiedener Materialien (Smidt et al. 2011; Senthil Kumar und Rajkumar 2014)

Material	Wellenzahl/ cm^{-1}	Bandenzuordnung
Cellulose	1163	C-O-C stretching mode
	1429	C6 CH2 scissoring motion
	1111	H-bonding related C-O stretching
Hemicellulosen	1740	C=O stretching
Lignin	1511	Aromatic vibration
CaCO_3	1805	C-O stretching-carbonate
	875	C-O stretching-out-of-plane carbonate
Kaolinit	3695, 3620	O-H stretching of inner surface hydroxyl

Die WAXD-Diffraktionsmuster in **Abbildung 3.7** deuten auf die Gegenwart von kristallinem Kaolinit bei $2\theta = 13^\circ$ und 25° sowie von CaCO_3 bei $2\theta = 29^\circ$, 43° und 47° in GS hin. Die aufgeführten Kaolinitpeaks können in den GCNCs-IL wiedergefunden werden, die CaCO_3 -Peaks jedoch nicht. Die markierten Peaks zwischen $2\theta = 35$ und 40° kommen sowohl in Kaolinit als auch in CaCO_3 vor und können daher nicht genau zugeordnet werden.

Das Vorkommen von Cellulose I in allen Celluloseproben wird durch die Diffraktionsbande bei $2\theta = 14.8^\circ$, 15.5° und 22° bestätigt, welche jeweils den kristallographischen Ebenen $[-110]$, $[110]$, und $[200]$ entsprechen (**Abbildung 3.7**). Das Fehlen der Bande bei $2\theta = 12^\circ$ ist ein weiterer Hinweis dafür, dass keine Cellulose II gebildet wurde. Aufgrund von Cellulosebanden, welche mit Banden der anorganischen Kristallen überlappen, ist die Verwendung der WAXD-Spektren zur Bestimmung des Kristallinitätsindex (CrI) der Cellulose mittels der Segal-Methode nur eingeschränkt möglich. Wenn man den Beitrag der anorganischen Peaks vernachlässigt, kann für GS ein CrI von 56 % und für die CNCs ein CrI von 60 % berechnet werden. Diese Werte sind natürlich geringer als bei Einsatz von reinem Zellstoff, vermutlich aufgrund der vorgenommenen Näherung. Wie erwartet zeigen die Daten jedoch einen leichten Anstieg der Kristallinität der CNCs im Vergleich zum Ausgangsmaterial GS auf.

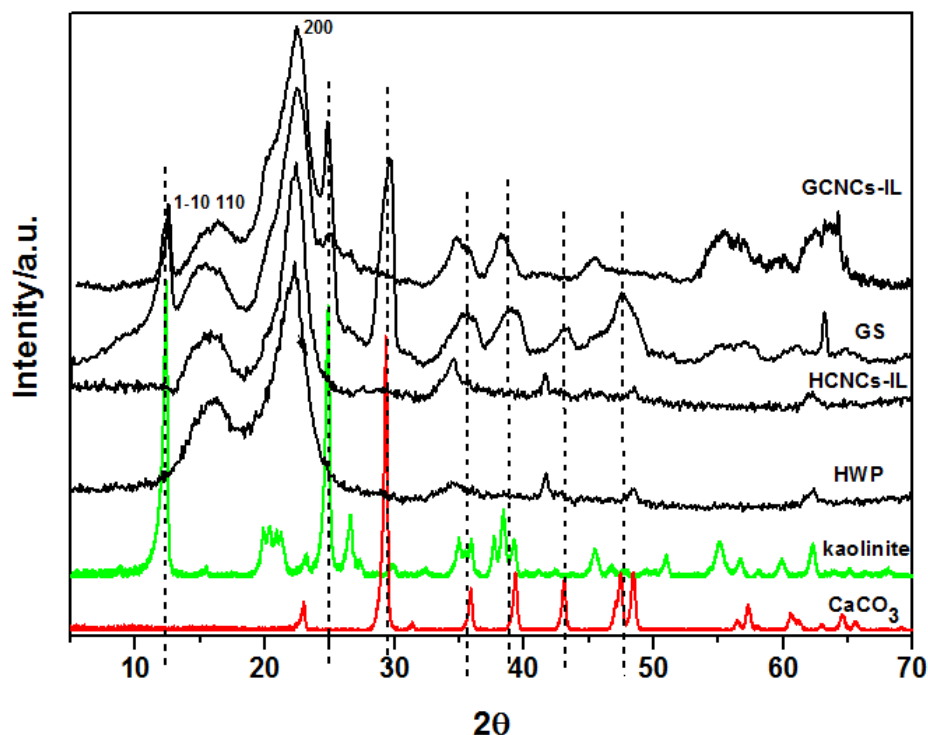


Abbildung 3.7: Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie-Signale der Modellsubstanzen (CaCO_3 und Kaolinit), des Birkenkraftzellstoffs (HWP), des „Gutstoffs 60 min“ (GS) und der korrespondierenden CNCs nach der $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ -Methode (HCNCs-IL, GCNCs-IL)

Filmbildungsfähigkeit

Versuche zur Filmbildung wurden nach dem typischen Foliengießverfahren durchgeführt. Hierfür wurden definierte Volumina der CNC-Suspensionen in Glaspetrischalen gefüllt und im Ofen getrocknet. Die aus GS hergestellten CNCs agglomerierten schnell und fielen aus der Suspension aus. Diese Neigung zur Agglomeration kann durch die geringe Anzahl an negativ geladenen Sulfatestergruppen erklärt werden, die notwendig sind, um die Suspension durch Abstoßungskräfte zwischen den CNCs zu stabilisieren. Des Weiteren besteht auch die Möglichkeit, dass Wechselwirkungen mit den anorganischen Substanzen und/oder Lignin zur Agglomeration beitragen. Die Versuche zur Filmbildung resultierten daher immer in Bildung von Pulver anstatt von Filmen. Kleine Filmstücke (etwa 1 x 1 cm²) konnten durch Gefrier-trocknung produziert werden, welche jedoch für die Untersuchung mechanischer Eigenschaften zu klein waren (**Abbildung 3.8**).



Abbildung 3.8: Mithilfe einer Pinzette gehaltenes Stück GCNC-IL-Film, welcher durch Gefrier-trocknung erzeugt wurde

3.3 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die Machbarkeit der CNC-Herstellung aus „Gutstoff 60 min“ wurde aufgezeigt. Bei Einsatz der traditionellen Methode mit konzentrierter Säure wurden jedoch mit 3,6 % nur sehr geringe Ausbeuten erreicht, welche Altpapierfeinstoffe als Quelle für CNCs uninteressant machen. Alternative Ansätze und Optimierungen wurden untersucht, um die Ausbeute der CNC-Produktion zu erhöhen (**Tabelle 3.5**). Eine milde Hydrolyse basierend auf der ionischen Flüssigkeit [Bmim]HSO₄ erlaubte die Ausbeute um fast das 10fache zu erhöhen. So konnten auf diese Weise mit dem „Gutstoff 60 min“ als Rohstoff Ausbeuten um die 30 % erreicht werden. Dieselben Ausbeuten können mit den traditionellen Methoden bei Einsatz von Zellstoff als Rohmaterial erreicht werden, so dass der alternative Ansatz mit [Bmim]HSO₄ für die Verarbeitung des Gutstoffs interessant ist. Des Weiteren ist die entwickelte Methode von Interesse, da im Vergleich zur konzentrierten Säure das [H⁺]/AGU-Verhältnis 50fach geringer ist und daher deutlich mildere Reaktionsbedingungen vorherrschen. Im Zusammenhang mit konzentrierter Säure ist dagegen Korrosion immer ein großes Problem. Zudem deutet die Analyse der Zusammensetzung darauf hin, dass anfänglich vorhandene anorganische Substanzen wie Kaolinit und Calciumcarbonat teilweise während der CNC-Herstellung und –Aufarbeitung entfernt werden, wobei die Vorgänge nicht ganz aufgeklärt werden konnten. Die Behandlung des Gutstoffs mit der ionischen Flüssigkeit scheint auch zu einem leichten Anstieg des Cellulosegehalts geführt zu haben. Diese Ergebnisse zeigen auf, dass anorganische Substanzen sowie weitere Verunreinigungen die traditionelle CNC-Herstellung hemmen, CNCs mit erhöhter Reinheit aber leicht mit dieser alternativen Methode produziert werden können.

Tabelle 3.5: Charakterisierung und Vergleich der aus Zellstoff (HWP) und „Gutstoff 60 min“ (GS) mittels H_2SO_4 oder $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ hergestellten CNCs. Mit L/d: Längen-Durchmesser-Verhältnis, CrI: Kristallinitätsindex; S: Schwefelgehalt, DS: Substitutionsgrad (Sulfatestergruppen) und Td: Zersetzungstemperatur

Materialien & Hydrolyse-Methoden		Reaktionseffizienz		Eigenschaften der CNCs (Morphologie, Oberfläche und thermische Stabilität)					
		Ausbeute (%)	Anorgan. Komp. (%)	Breite (nm)	L/d	CrI (%)	S (%)	DS	Td (°C)
HWP*	H_2SO_4	20-40	-	5-10	20 - 40	70 - 90	0,5 - 0,8	0,1-1	226 - 262
	IL	57,1 ± 1,9	-	6 ± 2	43 ± 21	77	0,02	0,2	328
GS	H_2SO_4	3,6 ± 2,8	$\text{CaCO}_3 \sim 11$ Kaolin. ~ 6	3 ± 2	54 ± 16	NA	NA	NA	220
	IL	29,6 ± 1,0	$\text{CaCO}_3 \sim 0$ Kaolin. ~ 8	7 ± 2	34 ± 16	59	0,12	0,8	260

* Die Daten für die CNCs aus Zellstoff (HWP) kombinieren eigene Arbeiten mit Literaturwerten (Beck-Candanedo et al. 2005¹⁸; Dong et al. 1998¹⁹; Hamad, Hu 2010²⁰; Mao et al. 2013²¹; Wang et al. 2007²²).

Weitere Eigenschaften der mittels IL-Methode erzeugten CNCs wurden umfassend untersucht (Tabelle 3.5). Das Vorkommen von Cellulose I und die stabförmige Geometrie wurden aufgezeigt. Die CNCs haben vorteilhafte Längen-Durchmesser-Verhältnisse, die wichtig für den Verstärkungseffekt sind. Oberflächeneigenschaften und thermische Stabilität der CNCs, die mit dem IL-Verfahren produziert wurden, erwiesen sich sehr ähnlich zu den Eigenschaften traditionell aus reinem Zellstoff hergestellter CNCs. Der im Rahmen der IL-Methode erhaltene geringe Grad der Sulfatesterbildung hat mit 260 °C eine höhere und damit verbesserte Zersetzungstemperatur im Vergleich zu den aus GS durch die Schwefelsäure-Methode erzeugten CNCs zur Folge. Andererseits ist der geringe Substitutionsgrad sowie Wechselwirkungen mit den anorganischen Bestandteilen und Lignin wahrscheinlich für die geringe Stabilität der CNC-Suspension verantwortlich, was sich nachteilig auf die Filmbildungsfähigkeit auswirkt.

Abschließend zeigen die Ergebnisse, abgesehen von den verbleibenden anorganischen Substanzen und Lignin, dass die mit IL aus GS produzierten CNCs ähnliche Eigenschaften im Vergleich zu den traditionell aus Zellstoff hergestellten CNCs aufweisen. Dies legt ein vergleichbares Verstärkungspotenzial in Nanoverbundwerkstoffen nahe. Dagegen weist die geringe Fähigkeit zur Filmbildung darauf hin, dass der Einsatz dieser CNCs in Hochleistungs-cellulosenanopapier, in welchem normalerweise anorganischer Ton und CNCs kombiniert werden, vermutlich nicht direkt möglich ist. Folgestudien zur den Verarbeitungseigenschaften in Lösung und in Kombination mit Thermoplasten werden empfohlen, um die Anwendungsmöglichkeiten dieser vielversprechenden CNCs zu ermitteln.

4 Anaerobe Umsetzung von Feinstofffraktionen

4.1 Probenauswahl

Zunächst sollte an der Uni Hamburg in Voruntersuchungen der Einfluss charakteristischer Rohstoffe der Papiererzeugung auf das Biogaspotential bestimmt werden. Hierzu wurden folgenden Zell- und Holzstoffe ausgewählt:

Nadelholz-Zellstoffe gebleicht:

- Kraft (Zellstoff Stendal)
- Sulfit (SCA Mannheim)

Holzstoffe gebleicht:

- Holzschliff (UPM Augsburg)
- TMP (UPM Schongau)

Herstellungsbedingt enthalten Holzstoffe schon einen beträchtlichen Feinstoffanteil (20-30 %²³). Bei Zellstoffen ist der Anteil mit 5-15 % wesentlich geringer. Um ausreichend Feinstoffmaterial für die eigenen Untersuchungen zu erhalten, wurden die Zellstoffe daher zunächst einer Mahlbehandlung in einem Voith Laborrefiner unterzogen. Die dadurch erzielten Mahlgrade und Feinstoffanteile sind in **Tabelle 4.1** bzw. **Abbildung 4.3** dargestellt. Anschließend folgte eine Feinstofftrennung über ein 200 µm Lochblech im Laborsortierer des PMV, der in **Abbildung 4.1** dargestellt ist. Um eine möglichst hohe Feinstofftrennung bei einstufiger Sortierung zu erzielen, wurde in Anlehnung an die Diplomarbeit von Väth²⁴ ein minimales Volumenüberlaufverhältnis zwischen 15 bis 20 % eingestellt, welches an den Feinstoffgehalt des jeweiligen Stoffs angepasst wurde. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Überlaufstoffdichte (Reject) einen Wert von 4 % nicht überschreitet, um ein Verstopfen des Siebs und des Rejectventils zu vermeiden. Die Ergebnisse der Feinstofftrennung sind ebenfalls in **Abbildung 4.3** dargestellt.

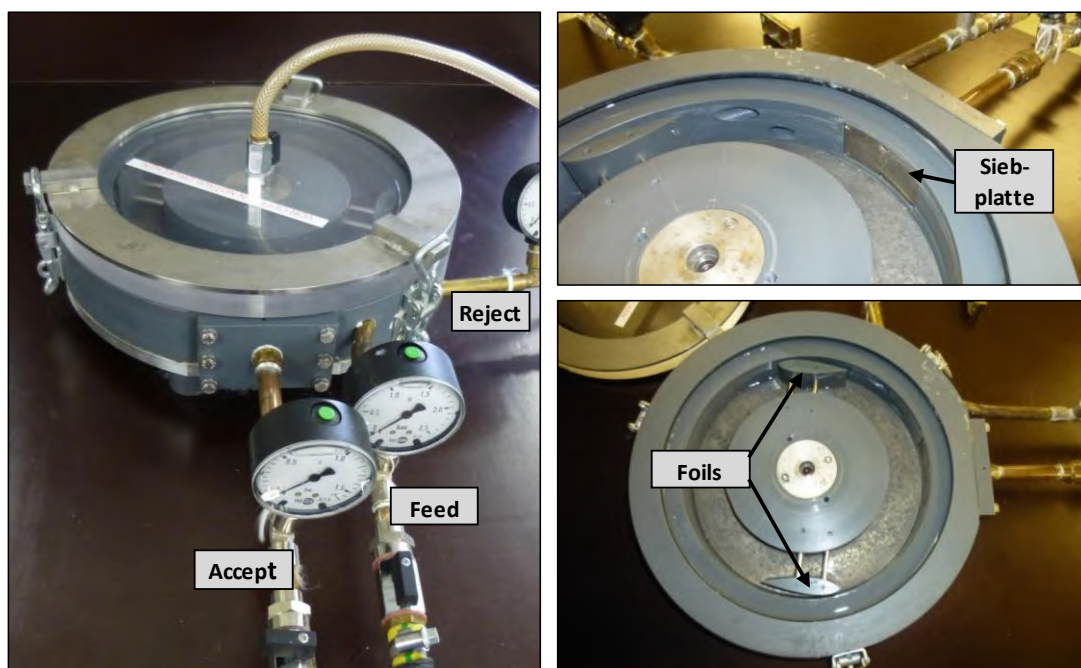


Abbildung 4.1: Foto und Detailaufnahmen des PMV Laborsortierers

Im Weiteren wurde das Biogaspotenzial von aufbereiteten Altpapierfeinstoffen mit unterschiedlichem anorganischen Anteilen untersucht. Diese wurden, wie zuvor in Kapitel 2.3 beschreiben in der Pilotanlage des PMV über einen 150 µm Lochsieb im Drucksortierer von einer Altpapierstoffsuspension getrennt und anschließend einem Aufbereitungsprozess unterzogen, mit dem Ziel, den anorganischen Anteil der Feinstofffraktion zu reduzieren.

4.2 Methoden

Die Ausgangsproben und Feinstoffe sowie die nach der Biogasumsetzung anfallenden Gärreste wurden hinsichtlich folgender Eigenschaften analysiert:

- Zusammensetzung gemäß ZELLCHEMING Merkblatt V/1.4/86
- Kohlenhydrat- und Ligningehalt (2-stufige saure Hydrolyse mit nachfolgender HPLC-Analyse nach Puls²⁵)
- Aschegehalt (gem. TAPPI Standard T 211 om-02²⁶)
- Brennwert (Parr Instruments Bomben-Kalorimeter)
- Elementaranalyse (elementar vario EL cube)

4.3 Experimenteller Aufbau

Die Gasbildungspotentiale (GP₂₁) der Ausgangsproben und Feinstoffe wurden gemäß VDI-Richtlinie 4630²⁷ in einem 21-tägigen Gärversuch bestimmt. Als Testsystem diente ein AMPTS II der Firma bioprocess control (Abbildung 4.2):



Abbildung 4.2: Bioprocess control AMPTS II (Probeninkubation (l.), CO₂-Fixiereinheit (m.) u. Methanzähler (r.))

Die Proben wurden in 500 mL Glasflaschen unter mesophilen Bedingungen bei 37 °C (± 2 °C) sowie regelmäßiger mechanischer Durchmischung inkubiert. Als Impfschlamm (Inoculum) wurde Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage in Glüsing (bei Hamburg) bezogen. Als Referenzprobe wurde mikrokristalline Cellulose (Avicel) verwendet. Die Einwaage der Probenmenge richtete sich nach der enthaltenen organischen Trockensubstanz (oTS) und erfolgte in folgendem Verhältnis:

$$\frac{oTS_{\text{Substrat}}}{oTS_{\text{Impfschlamm}}} = 0,5$$

Nachdem das CO₂ aus dem Biogas in einer alkalischen Lösung (3 M NaOH) fixiert wurde, erfasste eine Zähleinheit die Methanmenge, welche dem System übermittelt und ausgewertet wurde. Die produzierte Methanmenge der jeweiligen Probe (V_P in mL) wurde um die Methanproduktion des Inoculums, d.h. des Blindwertes (V_B in mL) bereinigt und auf die Menge an eingewogener organischer Trockensubstanz der Probe (m_{oTS} in g) bezogen:

$$GP_{21} = \frac{V_P - V_B}{m_{oTS}} \quad [\text{mL} \cdot \text{g}_{oTS}^{-1}]$$

Im Anschluss an den Biogasversuch erfolgte die gravimetrische Bestimmung des Gärückstandes durch Trocknung bei 105 °C. Analog zu den Ausgangsproben und Feinstoffen wurden die Gärückstände hinsichtlich Kohlenhydrat- und Ligningehalt, Aschegehalt, Brennwert sowie Elementarzusammensetzung charakterisiert (siehe **Tabelle 4.3**).

4.4 Ergebnisse und Diskussion

In **Abbildung 4.3** sind die Ergebnisse der Faserfraktionierung, d. h. die Massenanteile der Faserfraktionen in den untersuchten Zell- und Holzstoffen (vor/nach Sortierung u. Feinstofffraktion) dargestellt. Durch die Mahlung der Zellstoffe konnte der Feinstoffgehalt auf etwa 20 % (Kraft) bzw. 27 % (Sulfit) erhöht werden. In der abgetrennten Feinstofffraktion ist der Anteil von Faserpartikeln mit einer Größe < 150 µm bei etwa 70 % (Kraft) bzw. 90 % (Sulfit). Die Holzstoffe weisen z. T. höhere Feinstoffgehalte auf als die Zellstoffe. Für TMP liegt dieser bei etwa 27 % und für Holzschliff bei 54 %. In den abgetrennten Feinstofffraktionen der Holzstoffe ist der Anteil an Partikeln mit einer Größe < 75 µm mit 86 % (TMP) und 78 % (Holzschliff) sehr groß.

Die Charakterisierung der Ausgangsproben sowie der Feinstoffe ist für die Zell- und Holzstoffe in **Tabelle 4.1** dargestellt.

Tabelle 4.1: Charakterisierung der untersuchten Zell- und Holzstoffe (Ausgangsproben u. Feinstofffraktionen)

Probe	Kohlenhydratanalyse [%]		Elementaranalyse [%]			Asche [%]	Brennwert [MJ/kg]
	Σ Zucker	Rückstand	C	H	N		
NH-Kraftzellstoff gebleicht (54 °SR)	104,5	0,0	40,9	6,6	0,1	0,2	17,0
Feinstofffraktion	100,5	0,0	40,4	6,6	0,2	0,3	17,0
NH-Sulfitzellstoff gebleicht (62 °SR)	101,3	0,0	40,7	6,5	0,1	0,5	17,4
Feinstofffraktion	98,2	1,0	41,9	6,5	0,2	1,0	16,6
TMP gebleicht	69,9	27,8	45,0	6,5	0,2	0,7	18,6
Feinstofffraktion	57,1	36,7	47,1	6,4	0,2	1,1	18,5
Holzschliff gebleicht	66,6	28,5	45,1	6,6	0,2	0,5	19,2
Feinstofffraktion	62,3	32,1	47,1	6,4	0,2	0,8	19,1

Die Ausgangsproben der Holzstoffe zeigen mit 27,8 % (TMP) und 28,5 % (Holzschliff) hohe Ligningehalte (Hydrolisenrückstand $\triangleq$ Klason-Lignin). Hieraus ergeben sich höhere Gehalte

an Kohlenstoff (ca. 45 %) und höhere Brennwerte (ca. 19 MJ/kg) im Vergleich zu den Zellstoffen (C-Gehalt: ca. 41 %, Brennwert: ca. 17 MJ/kg). Bei den Holzstoff-Feinstoffen ist ein Anstieg im Ligningehalt zu beobachten; beim Holzschliff um ca. 4 %, beim TMP sogar um ca. 9 %. Dies ist womöglich auf eine Anreicherung von ligninreichem Primärwandmaterial in den Feinstoffen der Holzstoffe zurückzuführen (vgl. *Goulet u. Stratton* ²⁸). Der Anstieg des Kohlenstoff-Gehaltes in den Feinstoffen der Holzstoffe auf ca. 47 % unterstützt die Annahme, dass die Zunahme des Hydrolysenrückstandes tatsächlich auf eine Ligninanreicherung zurückzuführen ist.

Die gebleichten Zellstoffe zeigen wiederum sehr hohe Kohlenhydratgehalte, mit bis zu 105 % für den gebleichten Kraftzellstoff, und nahezu kein Lignin (≤ 1 %). Aus der Analyse von gebleichten, hochreinen Zellstoffen ist bekannt, dass eine durch die Hydrolyse verursachte Wasseranlagerung an die Glucosemoleküle zu Ausbeutewerten von über 100 % führen kann.

Der Aschegehalt ist bei allen untersuchten Zell- und Holzstoffen mit maximal 1 % sehr gering.

In **Abbildung 4.4** sind die Ergebnisse der Gärversuche zur Bestimmung des Biogaspotentials (GP_{21}) bzw. der Methanproduktion für die Zell- und Holzstoffe dargestellt. Zum Vergleich wurde die Methanproduktion des Inoculums (Blindwert) und der Referenzprobe (Avicel) mit aufgeführt. Avicel besteht aus reiner mikrokristalliner Cellulose, die zu ca. 90 % zu Methan vergoren wird und somit beispielhaft für eine nahezu vollständige Substratumsetzung ist. Wie bereits erwähnt, sind die GP_{21} -Werte von Avicel und den Proben um die Methanproduktion des Inoculums bereinigt.

Es zeigte sich, dass die Methanproduktion der gebleichten Sulfit- und Kraftzellstoffe jeweils bei ca. 363 mL/g_{oTS} liegt. Die GP_{21} -Werte der jeweiligen Feinstofffraktionen sind mit 370 mL/g_{oTS} (Kraft) bzw. 374 mL/g_{oTS} (Sulfit) geringfügig höher. Der Vergleich mit der Referenzprobe Avicel zeigt, dass eine nahezu vollständige Umsetzung der Zellstoff-Ausgangssproben sowie der jeweiligen Feinstofffraktionen zu Biogas stattgefunden hat.

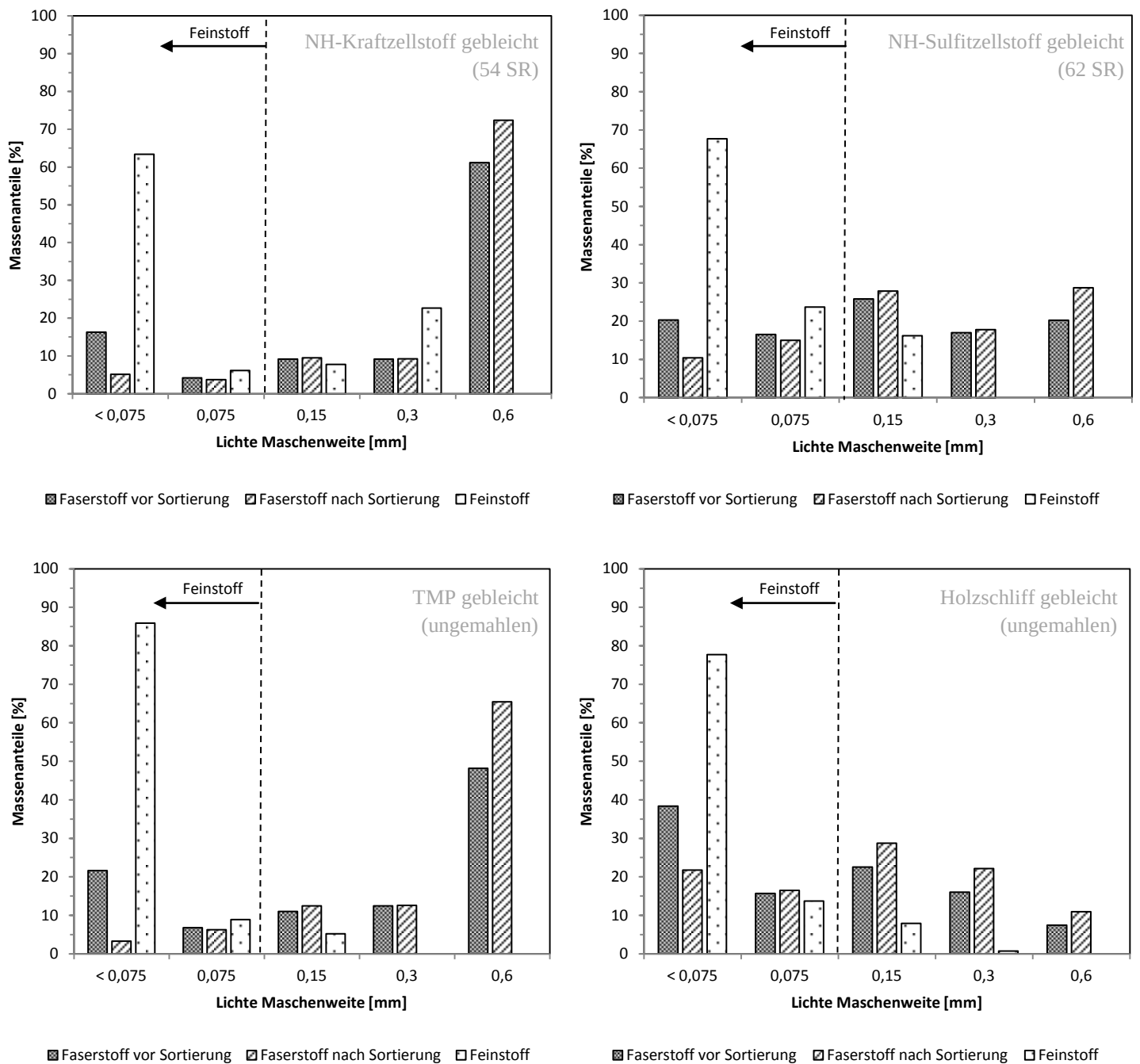


Abbildung 4.3: Massenanteile der Faserfraktionen innerhalb der untersuchten Zell- u. Holzstoffproben (vor/nach Sortierung u. Feinstofffraktion)

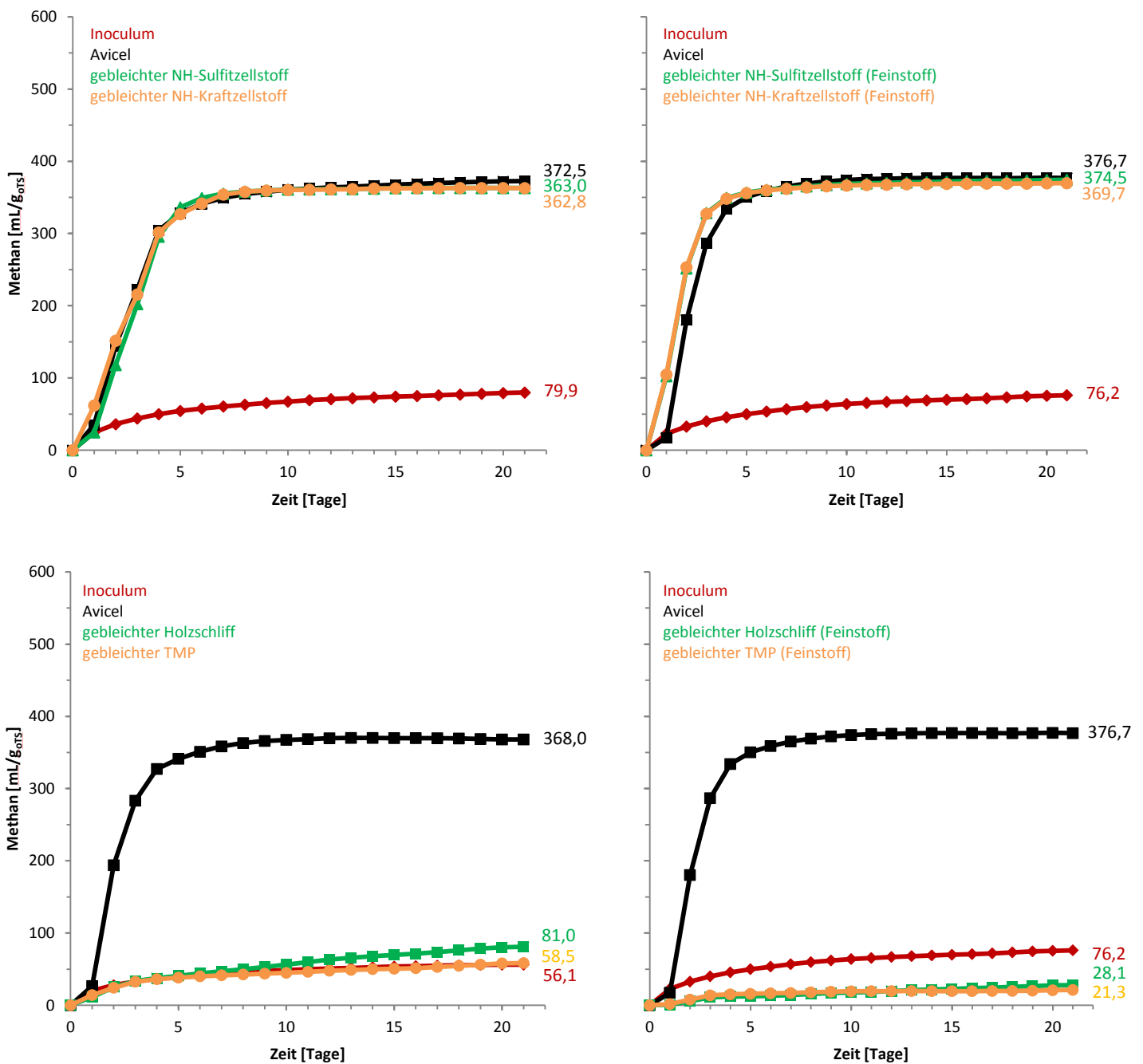


Abbildung 4.4: Methanproduktion (bzw. GP₂₁) der Ausgangsproben (l.) u. Feinstofffraktionen (r.) für die vier untersuchten Zell- und Holzstoffe

Abbildung 4.5 zeigt am Beispiel des Kraftzellstoffes, dass die Umsetzung der Feinstofffraktion sogar etwas schneller stattfindet als bei der Ausgangsprobe. So ist die Methanproduktion aus der Feinstofffraktion nach etwa 4 Tagen abgeschlossen, während bei der Ausgangsprobe bis zum achten Tag weiter Methan gebildet wird.

Die Methanproduktion der Holzstoffe (Ausgangsproben) ist deutlich niedriger. Sie beträgt mit 81 mL/g_{oTS} (Holzschliff) bzw. 56 mL/g_{oTS} (TMP) nur etwa 15-20 % der Methanproduktion von Zellstoffen, was vermutlich auf die inhibierende Wirkung des Lignins zurückzuführen ist.

Bei der Vergärung der Feinstofffraktionen der Holzstoffe ist ein weiterer Abfall der Methanproduktion zu erkennen. Für TMP liegt sie nur noch bei 21 mL/g_{oTS}, für den Holzschliff-Feinstoff nur bei 28 mL/g_{oTS}. Eine Korrelation zwischen Ligningehalt und Methanausbeute ist aus der Literatur bekannt (z.B. bei *Liew et al.* ²⁹). Ist der Ligningehalt im Feinstoff, bspw. von TMP, etwa 1/3 höher, so sinkt die Methanausbeute auf ca. 1/3 der Ausgangsprobe.

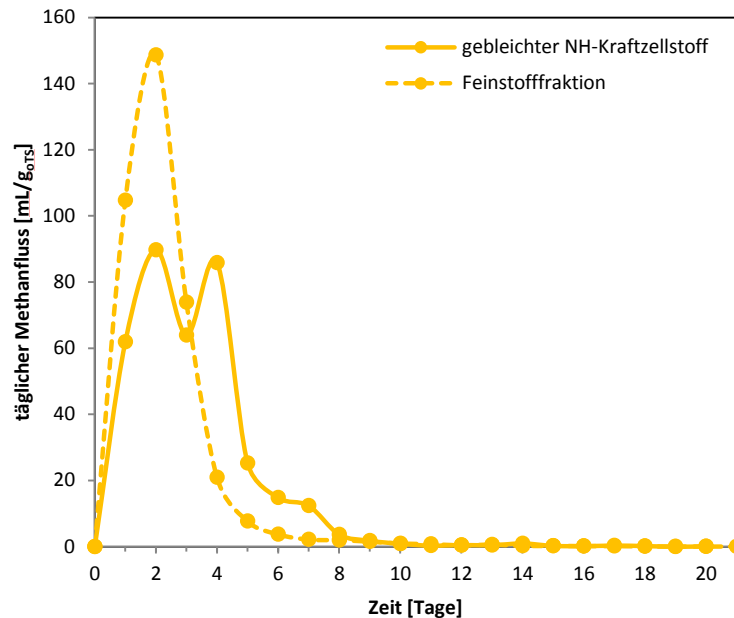


Abbildung 4.5: Täglicher Methanfluss bei der Fermentation des gebl. NH-Kraftzellstoffes (Ausgangsprobe u. Feinstoff)

Nach den Voruntersuchungen an charakteristischen Zell- und Holzstoffen sollte das Biogaspotenzial der von der TU Darmstadt erzeugten Altpapierfraktionen (Ausgangsprobe, Feinstofffraktion und organisch angereicherte Feinstoffe) ermittelt werden. Die Proben wurden wie zuvor die Zell- und Holzstoffe charakterisiert (Kohlenhydrat-, Lignin- u. Aschegehalt, Brennwert, Elementarzusammensetzung). Zusätzlich wurde mittels ICP-Analyse der Gehalt an Spurenelementen (Ca, Fe, K, Mg) bestimmt. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in **Tabelle 4.2** dargestellt.

Tabelle 4.2: Charakterisierung der Altpapierstoffe (Ausgangssprobe, Feinstofffraktion u. flotierte Feinstoffe)

Probe	Kohlenhydratanalyse [%]		Elementaranalyse [%] ^{*)}			ICP-Analyse [%]				Asche [%]	Brennwert [MJ/kg]
	Σ Zucker	Rückstand	C	H	N	Ca	Fe	K	Mg		
Altpapierstoff	56,0	21,0	35,3	6,5	0,3	6,4	0,1	0,1	0,2	20,2	13,8
Feinstofffraktion	26,9	35,1	26,4	3,4	0,3	11,4	0,1	0,1	0,3	49,9	8,6
Feinstoff 5 min flotiert	35,0	34,4	29,4	4,0	0,3	9,1	0,1	0,1	0,2	40,1	10,3
Feinstoff 10 min flotiert	42,0	32,1	31,7	4,4	0,3	7,8	0,1	0,1	0,2	33,5	11,4
Feinstoff 30 min flotiert	52,2	30,7	35,1	5,0	0,3	5,4	0,1	0,1	0,2	25,4	11,7
Feinstoff 60 min flotiert	54,1	29,0	36,5	5,3	0,3	4,4	0,1	0,1	0,2	22,4	13,3

^{*)} Werte der Elementaranalyse sind aschebereinigt.

Der erhöhte Aschegehalt im Altpapierstoff (20 %) ist auf die im Papier enthaltenen Füllstoffe (im Wesentlichen Calciumcarbonat; siehe Ca-Gehalt) zurückzuführen. Im Falle von Altpapier entspricht der Hydrolysenrückstand nicht dem säureunlöslichen (Klason-) Lignin, sondern umfasst vermutlich zum Großteil auch anorganische Füllstoffe (CaCO_3) sowie organische Bindemittel und Farbstoffe, die bei der Papierherstellung und vor allem beim Druck eingesetzt wurden (z. B. Polyacrylate, Phenol-harze oder Polyvinylacetat in Klebstoffen u. Azofarbstoffe; vgl. *Göttsching u. Pakarinen*³⁰).

In der abgetrennten Altpapierfeinstofffraktion liegen diese anorganischen und organischen „Verunreinigungen“ angereichert vor, was sich im gestiegenen Aschegehalt (50 %) und Hydrolysenrückstand (35 %) widerspiegelt. Über die Dispergierung und Flotation des Altpapierfeinstoffes wird ein Großteil der Anorganik ausgetragen. Mit zunehmender Flotationsdauer entsteht durch die vermehrte Ausschleusung der Anorganik eine organisch angereicherte Fraktion. Nach 60-minütiger Flotation enthält die Feinstofffraktionen 54 % Zucker und nur noch 22 % anorganische Bestandteile. Im Vergleich zu der unbehandelten Feinstofffraktion konnte somit durch die Flotation der Aschegehalt um 28 % verringert und der Zuckergehalt um 27 % gesteigert werden.

Mit zunehmender Flotationsdauer kommt es ebenfalls zu einer Abnahme der ermittelten Hydrolysenrückstände. Dies ist im Wesentlichen durch den Ascheaustrag während der Flotation begründet.

Eine separate Entfernung zellwandgebundener Ligninbestandteile scheint unwahrscheinlich. Vermutlich wird auch ein Teil der organischen Bindemittel- und Farbstoffverunreinigungen aus der Feinstofffraktion entfernt.

In **Abbildung 4.6** sind die Ergebnisse der Gärversuche zur Bestimmung des Biogaspotentials der Altpapierstoffe dargestellt. Auch hier wurden die GP_{21} -Werte von Avicel und den Proben um die Methanproduktion des Inoculums bereinigt.

Mit 181,7 mL/ g_{OTS} beträgt die Methanproduktion des Altpapierstoffes in etwa nur die Hälfte der Referenzprobe (Avicel). Dies könnte zum einen auf den hohen Anteil holzstoffbasierter,

schwer zugänglicher Fasern im Altpapier (knapp 50 %) zurückzuführen sein. Zum anderen bleibt zu hinterfragen, inwieweit die meist langkettigen organischen Verbindungen der im Altpapier vorhandenen Bindemittel und Farbstoffe abbaubar sind. Die Methanausbeute der Feinstofffraktion liegt mit 126,7 mL/g_{oTS} noch etwas darunter. Hier liegen die bereits genannten „Verunreinigungen“ konzentriert vor, was vermutlich den Inhibierungseffekt verstärkt.

Obwohl über die Dispergierung und Flotation des Altpapierfeinstoffes eine organisch angereicherte Fraktion erzeugt wurde, ändert sich die Methanausbeute nur geringfügig; von 131,2 mL/g_{oTS} nach 5 min Flotation auf 133,8 mL/g_{oTS} nach 60 min Flotation. Die Dosierung des Substrates im Biogasversuch erfolgte auf Basis des Organikgehaltes (oTS). Dies bedeutet, dass die Umsetzung der Organik der Feinstoffe in gleichem Maße erfolgte und dass der Aschegehalt in diesem Fall keinen Einfluss auf die Vergärbarkeit hat.

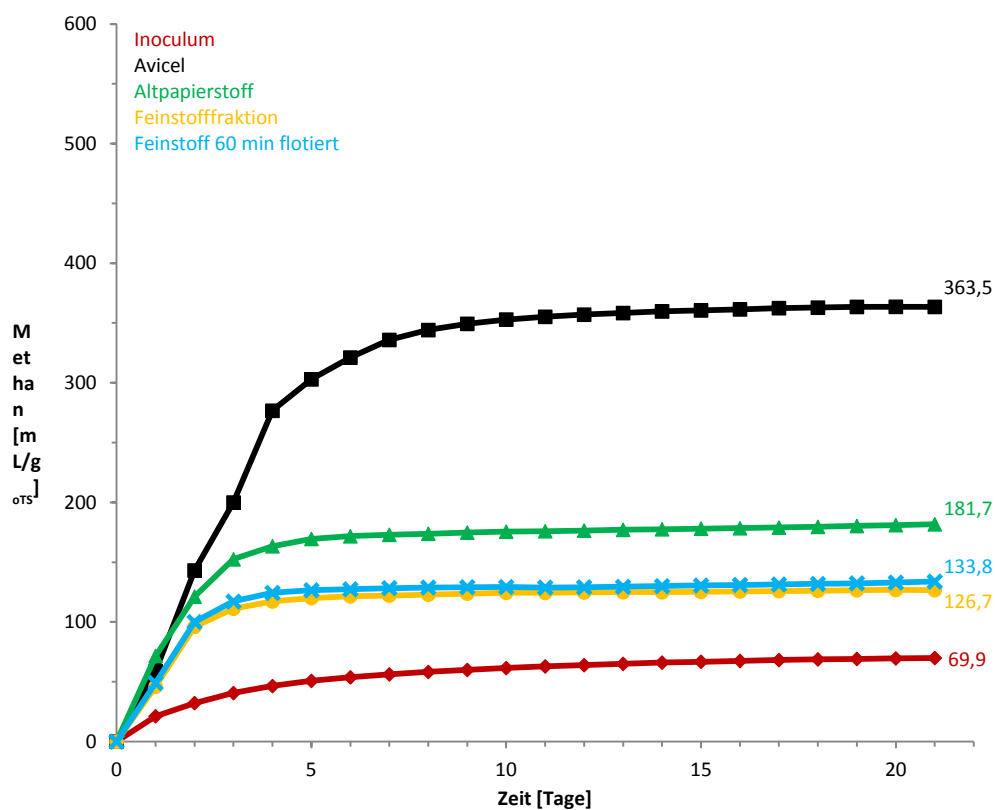


Abbildung 4.6: Methanproduktion (bzw. GP₂₁) der untersuchten Altpapierstoffe

Nach Beendigung der 21-tägigen Gärversuche wurden die Biogasrückstände gravimetrisch erfasst, getrocknet (bei 105 °C) und wie zuvor beschrieben charakterisiert. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4.3** zusammengefasst.

Anhand der Kohlenhydratanteile in den Gärresten kann auf die Methanumsatzrate der jeweiligen Probe geschlossen werden. In den Rückständen der gebleichten Zellstoffe (einschl. Feinstofffraktionen) sowie im Rückstand der Kontrollprobe (Avicel) finden sich Restkohlenhydratgehalte von ca. 6 %. Dies stimmt mit dem Kohlenhydratgehalt der Blindprobe (Inoculum) überein, d.h. es handelt sich vermutlich um die aus dem Inoculum verbliebene Restorganik, die nicht vergärt wurde. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die gebleichten Zellstoffe vollständig abgebaut wurden.

Betrachtet man die Gärreste der untersuchten Holzstoffe und der dazugehörigen Feinstofffraktionen, so sind die Anteile an unvergorenen Kohlenhydraten mit ca. 17 % deutlich höher. Die geringeren Methanausbeuten der Holzstoffe spiegeln sich somit in den höheren Anteilen an Restorganik wider. Die Brennwerte der Gärreste der Holzstoffe liegen mit 14-15 MJ/kg um 2-3 Einheiten höher als die der Zellstoffe, was ebenfalls durch den höheren Anteil an nicht abgebauten Zuckern und Lignin begründet werden kann. Der geringere Aschegehalt der Gärrückstände der Holzstoffe (ca. 33 %) im Vergleich zu den Zellstoffen (42-43 %) ergibt sich aus der absoluten Rückstandsmenge, die bei den untersuchten Holzstoffen größer ist, und dem darin enthaltenen Ascheanteil, der bei Zell- und Holzstoffen in etwa gleich ist (ca. 1 %; vgl. Tabelle 4.1).

Bei den Gärresten der Altpapierstoffe liegen die Kohlenhydratgehalte zwischen ca. 9 % (Altpapierfeinstoff) und 12 % (Feinstoff nach 60 min Flotation), d.h. ähnlich wie das Biogaspotential in der Mitte von Zell- und Holzstoffen.

Tabelle 4.3: Charakterisierung der Biogasrückstände nach 21-tägiger Vergärung der untersuchten Proben

Probe	Methan [mL/g _{oTS}]	Kohlenhydratanalyse [%]		Elementaranalyse [%]				Asche [%]	Brennwert [MJ/kg]
		Σ Zucker	Rückstand	C	H	N	S		
Inoculum (Blindwert)	69,9	6,0	27,6	29,1	4,5	4,0	1,2	42,7	12,3
Avicel (Referenzprobe)	363,5	5,8	27,0	29,3	4,6	4,1	1,2	41,5	11,9
NH-Kraftzellstoff gebleicht (54 °SR)	362,8	6,1	28,0	29,6	4,6	4,1	1,2	41,6	12,0
Feinstofffraktion	369,7	5,9	24,3	29,9	4,4	4,2	1,0	41,5	12,4
NH-Sulfitzellstoff gebleicht (62 °SR)	363,0	5,8	25,6	29,4	4,3	4,1	1,1	43,2	12,1
Feinstofffraktion	374,5	5,9	25,1	30,1	4,4	4,2	1,1	41,4	12,2
TMP gebleicht	58,5	17,0	29,0	33,7	5,0	3,3	1,0	33,2	14,7
Feinstofffraktion	21,3	16,3	29,7	33,7	4,7	3,3	0,9	32,9	14,7
Holzschliff gebleicht	81,0	16,9	29,7	34,3	4,9	3,4	1,0	32,9	13,2
Feinstofffraktion	28,1	17,3	30,1	34,0	4,8	3,3	0,9	32,7	14,2
Altpapierstoff	182,5	10,4	29,8	27,9	4,6	3,2	1,0	41,6	12,0
Feinstofffraktion	126,9	8,5	33,6	26,8	3,9	2,7	0,9	47,1	9,2
Feinstoff 5 min flotiirt	125,2	9,5	32,5	26,1	4,5	2,7	0,9	43,7	10,4
Feinstoff 10 min flotiirt	136,4	11,0	33,6	29,3	4,3	3,0	1,0	41,5	10,6
Feinstoff 30 min flotiirt	133,1	11,5	31,6	30,3	4,5	3,1	1,0	39,8	10,5
Feinstoff 60 min flotiirt	131,9	11,6	30,9	30,4	4,6	3,2	1,0	39,1	11,5

5 Anhang

5.1 Zu Projektteil 1 – Optimierung der Feinstofftrennung

Nachfolgend sind ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Lösungsweg A dargestellt:

Tabelle 5.1: Veränderung der Faserstoffzusammensetzung nach Haindl-McNett bei vierstufiger Feinstofftrennung

Probe	Vor Sortierung	Nach Sortierung 4. Stufe	Feinstoffsusp. nach 4. Stufe
Stippen in %	0,3	0,4	0
R 30 in %	18,9	33,3	0
R 50 in %	14,6	21,7	5,2
R 100 in %	16,7	25,6	5,0
R 200 in %	11,3	8,2	15,4
D 200 in %	38,3	10,7	74,4
Anorganischer Anteil in %	25,6	7,9	55,0

Tabelle 5.2: Messwerte für die Feinstofftrennung mittels Flotation nach Referenzmethode

Behandlungsart	-	Flotation			
Behandlungsdauer in min	0	5	10	30	60
Ausbeute in %	100	77,2	61,9	44,1	40,7
Anteil anorg. Partikel im Gutstoff in %	54,9	47,1	39	27,9	24,2
Volumenspez. Oberfläche Gutstoff in cm ⁻¹	7511	5928	4857	4045	3645
Anteil anorg. Partikel im Schaum in %	-	74,5	75,3	76,1	76,4
Volumenspez. Oberfläche Schaum in cm ⁻¹	-	11338	11154	11642	11708
Überlaufrate	-	0,26	0,41	0,56	0,59
Trenngrad	-	0,36	0,58	0,78	0,82
Wirkungsgrad	-	0,14	0,29	0,5	0,56

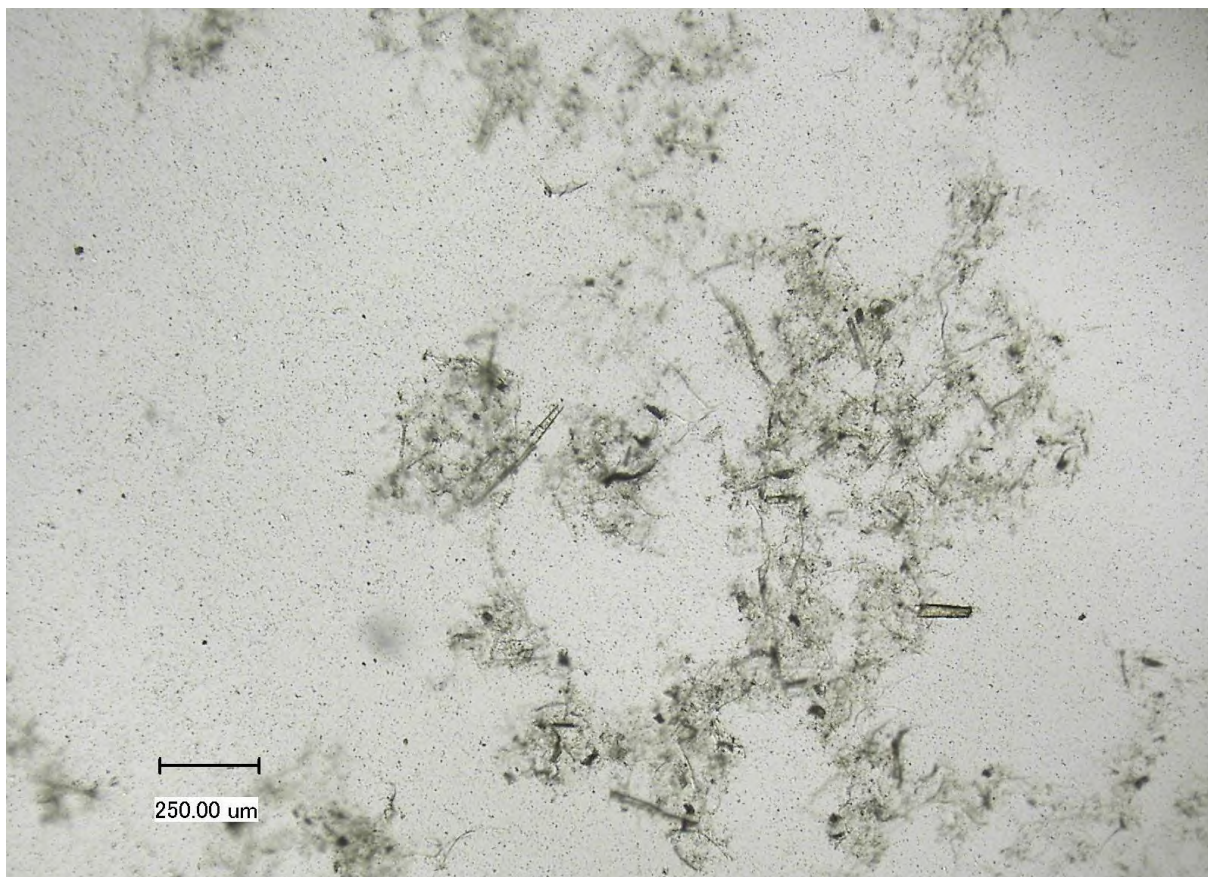


Abbildung 5.1: Aufnahme des 5 min flotieren Feinstoffs (Gutstoff)

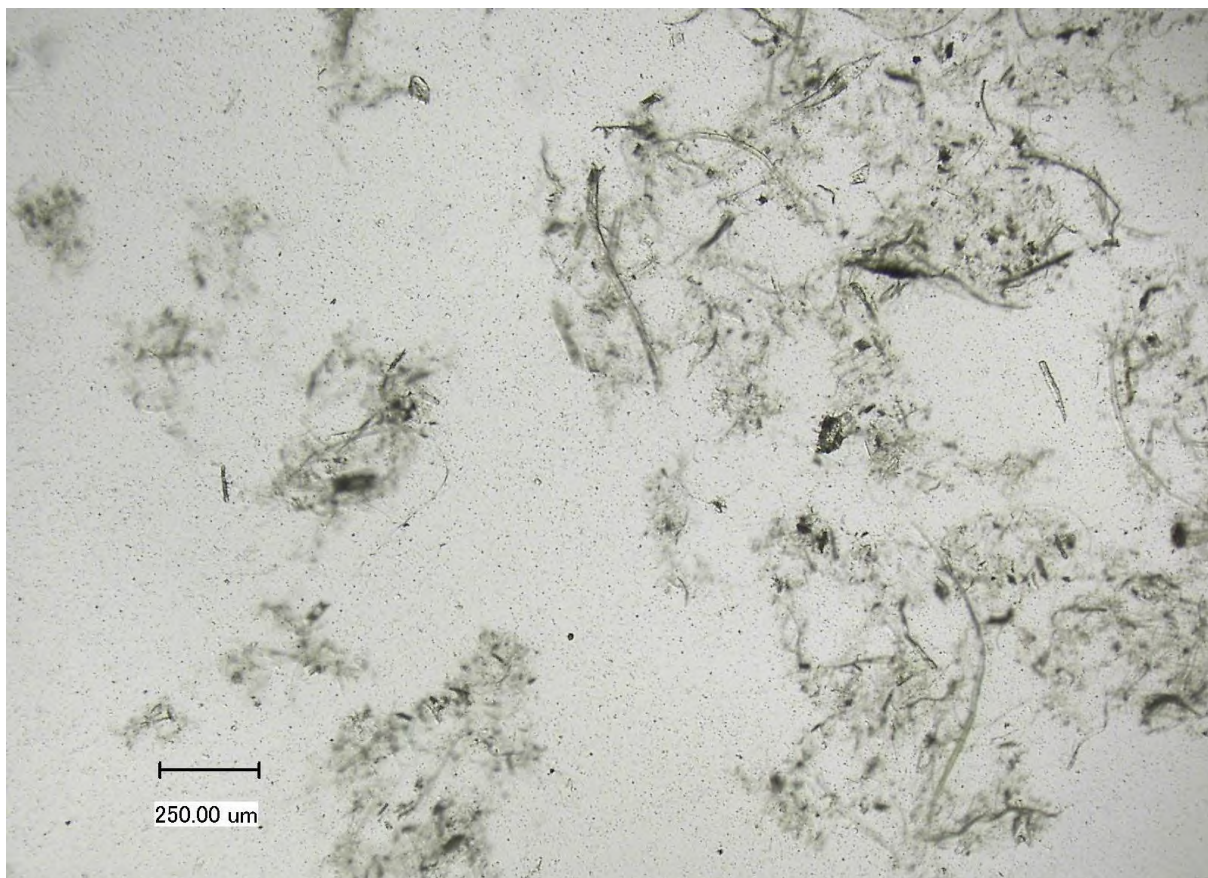


Abbildung 5.2: Aufnahme des 10 min flotieren Feinstoffs (Gutstoff)

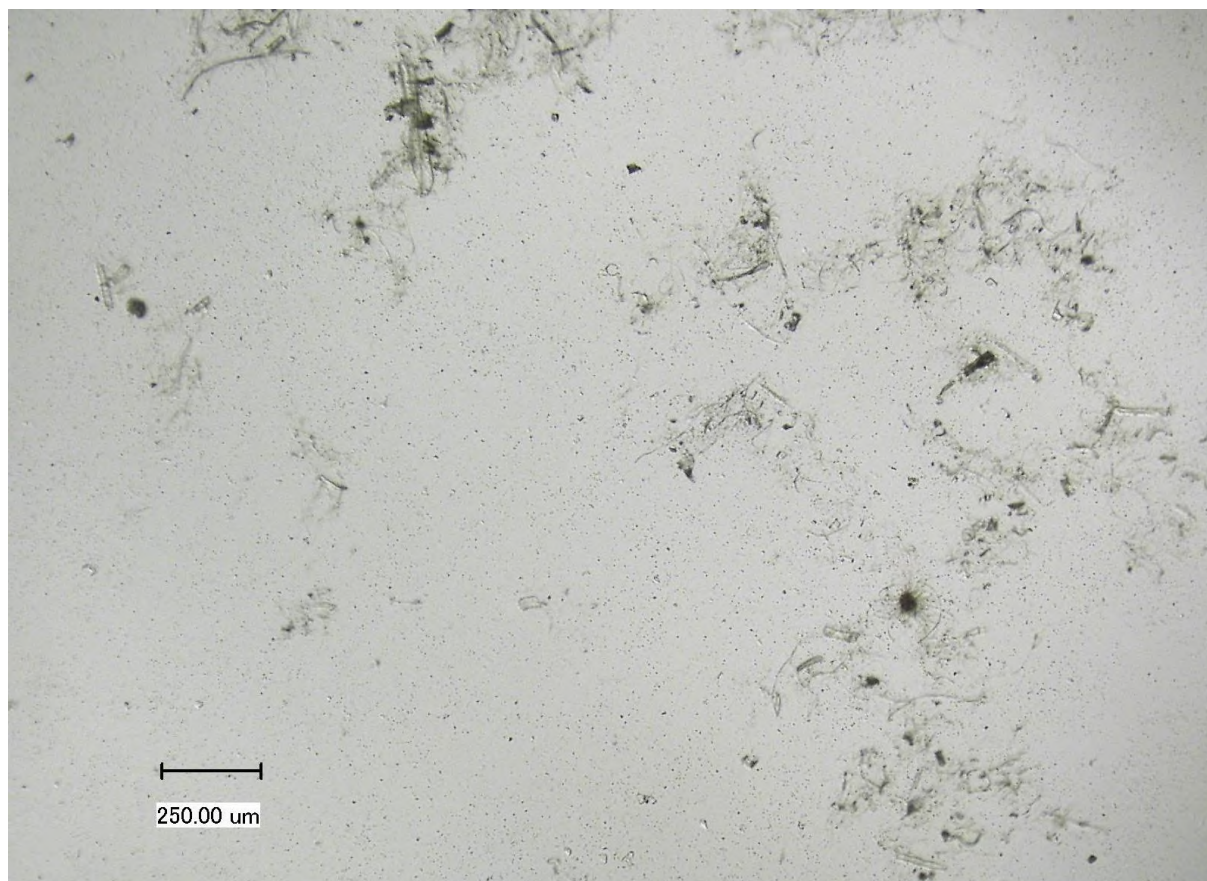


Abbildung 5.3: Aufnahme des 30 min flotieren Feinstoffs (Gutstoff)

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Screening Versuche bei 38 % Stoffdichte und einer Feinstoffmenge von 640 g otro im Disperger CAVIMIX (anorganischer Anteil Start suspension: 54,9 %)

Nr.	Drehzahl in min ⁻¹	Dauer in min	Stoffdichte in %	Spez. Ober- fläche nach Disp. in cm ⁻¹	Anorganischer Anteil Gutstoff in %	Überlauf- rate	Trenn- grad	Wirkungs- grad
01	1000	1	0,5	7544	32,1	0,52	0,72	0,42
02	1250	1	0,5	7504	32,4	0,51	0,71	0,41
03	1250	1	0	7267	28,1	0,54	0,76	0,48
04	1000	3	0	7493	27,4	0,55	0,78	0,51
05	1250	3	0	7939	28,4	0,57	0,78	0,49
06	1250	2	0,25	7586	31,6	0,54	0,73	0,41
07	1500	2	0,5	7298	36,2	0,49	0,66	0,33
08	1500	1	0,5	7432	32,5	0,53	0,72	0,4
09	1000	3	0,5	7553	35,1	0,5	0,68	0,36
10	1500	3	0	7762	28	0,55	0,77	0,49
11	1500	3	0,5	7768	36,3	0,49	0,66	0,33
12	1000	2	0	7496	28,4	0,55	0,77	0,49
13	1250	3	0,5	7547	34,2	0,52	0,7	0,38

Nr.	Drehzahl in min ⁻¹	Dauer in min	Stoffdichte in %	Spez. Ober- fläche nach Disp. in cm ⁻¹	Anorganischer Anteil Gutstoff in %	Überlauf- rate	Trenn- grad	Wirkungs- grad
14	1000	1	0	7489	27,9	0,57	0,78	0,49
15	1250	2	0	7753	28,5	0,56	0,77	0,48
16	1000	2	0,5	7382	33,1	0,52	0,71	0,4
17	1500	1	0	7504	27,5	0,56	0,78	0,5
18	1250	2	0,5	7308	35,6	0,51	0,68	0,35
19	1500	2	0	7525	30,7	0,52	0,73	0,44
20	1250	2	0,25	7475	35,2	0,5	0,68	0,36
03- 2	1250	1	0	7581	31	0,51	0,72	0,43

Tabelle 5.4: Ergebnisse der 2. Screening Versuchsreihe im Disperger CAVIMIX; eingesetzte Feinstoffmenge: 200 g otro (anorganischer Anteil Start suspension: 54 %)

Nr.	Drehzahl in min ⁻¹	Dauer in min	Stoffdichte in %	Spez. Oberflä- che nach Disp. in cm ⁻¹	Anorganischer Anteil Gutstoff in %	Überlauf- rate	Trenn- grad	Wirkungs- grad
01	1500	0,5	25	6226	33,31	0,47	0,67	0,38
02	1000	2,5	25	6570	33,49	0,46	0,67	0,39
03	1250	1,5	30	6897	31,36	0,52	0,72	0,42
04	1500	2,5	35	6980	28,48	0,49	0,73	0,47
05	1000	0,5	35	6694	31,32	0,52	0,72	0,42

Tabelle 5.5: Siebrückstände und deren Aschegehalte nach Feinsiebung der undispergierten und dispergierten Feinstoffsuspensionen der 2. Screening -Versuchsreihe

Versuch Nr.	undispergiert		01		02		04	
	Mittelwert	Stabw.	Mittelwert	Stabw.	Mittelwert	Stabw.	Mittelwert	Stabw.
Rückstand 125 µm	0 %	-	0 %	-	0 %	-	0 %	-
Asche 125 µm	0 %	-	0 %	-	0 %	-	0 %	-
Rückstand 80 µm	1,7 %	0,2 %	0,8%	0,1%	0,7 %	0,1 %	0,3 %	0,1 %
Asche 80 µm	42,2 %	4,0 %	20,8 %	9,9 %	26,0 %	13,1 %	17,5 %	28,0 %
Rückstand 50 µm	6,7 %	1,0 %	5,0 %	2,2%	4,1 %	0,7%	2,7 %	0,5 %
Asche 50 µm	31,3 %	2,8 %	21,5 %	7,5 %	19,0 %	3,1 %	12,3 %	1,2 %
Rückstand 25 µm	27,8 %	2,2 %	15,7 %	8,4 %	23,4 %	1,4 %	21,5 %	0,6 %
Asche 25 µm	33,0 %	0,5%	26,4 %	2,4 %	24,7%	0,6 %	19,9 %	0,6 %
Durchlauf	63,8 %	1,2 %	78,5 %	6,4 %	71,8 %	0,8 %	75,5 %	0,5 %
Asche Durchlauf	65,9 %	0,1 %	61,9 %	2,8 %	66,0 %	0,3%	65,4 %	0,2 %

6 Literaturverzeichnis

- 1 Hirsch, G.: Altpapierfeinstoffe - Trennbarkeit und Festigkeitspotential. Aachen: Shaker-Verl., 2012. 193 S. ISBN 978-3-8440-1668-0. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Dissertation, 2012
- 2 Gallon, F.: Trennung und qualitative Bewertung von Altpapierfeinstoffen. 78 S. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2011.
- 3 Norm: ISO 1762:2001(E). Paper, board and pulps – Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C.
- 4 Norm: DIN 54370:2007-06. Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung des Glührückstandes
- 5 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)
- 6 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)
- 7 Kougioumtzoglou, V.: Optimierung der Vorbehandlung von Feinstoffsusensionen zur effektiven Trennung von organischen und anorganischen Feinstoffen. 126 S. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2010.
- 8 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.
- 9 Gottschling, A.; Hirsch, G.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von gemischtem Altpapier (1.02) für die Herstellung grafischer Papiere: Abschlußbericht zu dem IGF-Vorhaben 17299N. - 123 S. - Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Bericht, 2014
- 10 Voith Paper: Technisches Datenblatt Laborflotationszelle Delta 25. URL: <http://www.voith.com/de/Laborflotationszelle-Delta25-Produktblatt-de.pdf> - (Stand: 20.11.2013)
- 11 Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K. (2006): Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. In *Cellulose* 13 (2), pp. 171–180.
- 12 Mao, J., Heck, B, Reiter, G. Laborie, M.-P. (2014): Producing Cellulose I Nanocrystals in Near Theoretical Yields with a staged one pot ionic liquid-mediated Hydrolysis. In *Carbohydrate. Polymers* (in Review)
- 13 Foster, C. E.; Martin, T. M.; Pauly, M. (2010): Comprehensive Compositional Analysis of Plant Cell Walls (Lignocellulosic biomass) Part I: Lignin. In *JoVE* (37), e1745.
- 14 Björkman, A (1956): Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. In *Svensk Papperstidn* 59, pp. 477–485
- 15 Blechschmidt, J. (2010): Taschenbuch der Papiertechnik, Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag
- 16 Smidt, E.; Böhm, K.; Schwanninger, M. (2014): Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies; In *Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies*, herausgegeben von Nicolici, G.; InTech; pp 405–430

- 17 Senthil K., R.; Rajkumar, P. (2014): Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses; In *Infrared Physics & Technology* 67, pp. 30–41
- 18 Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D. G. (2005): Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. In *Biomacromolecules* 6 (2), pp. 1048–1054.
- 19 Dong, X. M.; Revol J.-F.; Gray D (1998): Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. In *Cellulose* 5 (1), pp. 19–32.
- 20 Hamad, W. Y.; Hu, T. Q. (2010): Structure-process-yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. In *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 88 (3), pp. 392–402.
- 21 Mao, J.; Osorio-Madrado, A., Laborie, M.-P. (2013): Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: reaction efficiency and whiskers attributes. In *Cellulose* 20 (4), pp. 1829–1840.
- 22 Wang, N.; Ding, E.; Cheng, R. (2007): Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. In *Polymer* 48 (12), pp. 3486–3493
- 23 Ek, M., Gelerstedt, G. u. Henriksson, G. (2009): *Pulp and Paper Chemistry and Technology, Vol. 2: Pulping Chemistry and Technology*. Walter de Gruyter, Berlin.
- 24 V  th, S.: *Fraktionierkonzepte zur Minimierung der Mineral  lbelastung in der Langfaserfraktion*. - 92 S. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation und Mech. Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, 2014.
- 25 Puls, J. (1993): Substrate analysis of forest and agricultural wastes. *Biotechnology in Agriculture; Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues*. Ed. Saddler, J.N. CAB International, Wallingford, UK, pp. 13 – 32.
- 26 TAPPI Standard (2002): T 211 om-02: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525   C.
- 27 Verein Deutscher Ingenieure (VDI) (2006): VDI-Richtlinie 4630: Vergärung organischer Stoffe; Beuth Verlag, Berlin.
- 28 Goulet, M.; Stratton, A. (1990): The effect of pulping, bleaching and refining operations on the electrokinetic properties of wood fiber fines; IPST Technical Paper Series 345, IPST Atlanta, Georgia.
- 29 Liew, L. N.; Shi, J.; Li, Y. (2012): Methane production from solid-state anaerob digestion of lignocellulosic biomass; *Biomass and Bioenergy* 46, 125-132.
- 30 G  ttsching, L.; Pakarinen, H. (2000): *Recycled Fiber and Deinking*. Papermaking Science and Technology (Book 7). Helsinki.