



INFOR-Projekt Nr. 179

**Behandlung von Primärfaserstoff mit überkritischem CO₂
– Einfluss auf Bleiche und Trocknung**

Schlussbericht

Juli 2016

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Projektbearbeiter:
Dipl.-Ing. Saskia Runte
Dipl.-Chem. Antje Kersten

Schlussbericht INFOR-Projekt 179

Behandlung von Primärfaserstoff mit überkritischem CO₂ - Einfluss auf Bleiche und Trocknung

Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik (PMV)
Technische Universität Darmstadt

Projektbearbeiter:

Dipl.-Ing. Saskia Runte
Dipl.-Chem. Antje Kersten

Juli 2016



Projektbegleiter:

Herr Thomas Doiwa / UPM GmbH, Schongau

Herr Heiner Grussenmeyer / Stora Enso Deutschland GmbH, Mönchengladbach

Frau Nadine Igl / Nateco2 GmbH & Co. KG, Wolnzach

Herr Philip Jaeger / Eurotechnica GmbH, Bargteheide

Herr Hans-Henning Junk / Albert Köhler GmbH & Co. KG, Gengenbach

Herr Hubertus Kröner / BASF SE, Ludwigshafen

Herr Matthias Schulte / Papierfabrik August Koehler SE, Oberkirch

Herr Bernd Seger / Glatfelter Gernsbach GmbH & Co. KG, Gernsbach

Kontakt:

Technische Universität Darmstadt

Fachgebiet Papierfabrikation und

Mechanische Verfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Alexanderstr. 8

D-64283 Darmstadt

Telefon: +49 – 61 51 – 16 22 580

Fax: +49 – 61 51 – 16 22 581

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

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
Abkürzungsverzeichnis.....	6
1 Problemstellung	7
2 Ausgangssituation.....	7
3 Forschungsziel und Lösungsweg.....	8
4 Prinzipielle Vorgehensweise	9
5 Material und Methodik.....	9
5.1 Probematerial.....	10
5.1.1 Faserstoffe.....	10
5.1.2 Retentionsmittel.....	11
5.1.3 Bleichchemikalien	11
5.2 Probenvorbereitung	11
5.3 Hochdruck-Extraktionsanlage HPE lab500	12
5.4 Versuchsdurchführung.....	14
5.4.1 Trocknung von Faserstoffen	14
5.4.2 Bestimmung von papiertechnologischen Eigenschaften	15
5.4.3 Latenzbehandlung	15
5.4.4 Bestimmung von Prozesswassereigenschaften und der Wirksamkeit von Retentionsmitteln	16
5.4.5 Bestimmung der Bleichwirkung	16
5.5 Verwendete Normen und Prüfvorschriften	17
6 Ergebnisse	18
6.1 Extraktion von Faserstoffen bei hohem Feuchtegehalt	19
6.2 Trocknung von Faserstoffen mit scCO ₂	19
6.2.1 Einfluss von Druck und Temperatur	21
6.2.2 Einfluss des Ausgangstrockengehalts	23
6.2.3 Einfluss der Entnahmestelle im Extraktor	24
6.2.4 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des CO ₂	25
6.2.5 Einfluss der Probenvorbereitung	26
6.2.6 Einfluss des Mahlgrads des Ausgangsstoffs	27
6.3 Einfluss der scCO ₂ -Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften	28

6.4	Einfluss der scCO ₂ -Extraktion auf Prozesswasserqualität und Wirksamkeit von Retentionsmitteln	34
6.5	Einfluss der scCO ₂ -Extraktion auf die Bleiche	36
6.6	Vergleich scCO ₂ - mit konventioneller Trocknung in der Papierindustrie	37
7	Schlussfolgerung	41
8	Literaturverzeichnis	42

Zusammenfassung

Der Einsatz der überkritischen CO₂-Extraktion findet in vielen industriellen Bereichen mittlerweile Anwendung und wird vor allem in der Naturstoffextraktion zum Entkoffeinieren von Kaffee und Tee oder zur Extraktion von Hopfen, Gewürzen und Ölen eingesetzt. Im überkritischen Zustand besitzt das unpolare CO₂ sehr gute Löslichkeits- und Transporteigenschaften, um vor allem unpolare Stoffe zu extrahieren. Des Weiteren ist CO₂ leicht verfügbar, nicht toxisch und nicht brennbar.

Am Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt wird seit 2013 an einer eigenen Hochdruck-Extraktionsanlage die Extraktion von Faserstoffen untersucht. Schwerpunkt dieses Projektes ist der Einfluss der Extraktion auf die Trocknung von Primärfaserstoffen. Da bei der Papierherstellung die konventionelle Trocknung der energieintensivste Prozessschritt ist, soll hiermit eine mögliche alternative Trocknungsmethode untersucht werden. Des Weiteren wird der Einfluss der Extraktion auf die Bleiche sowie papiertechnologische Eigenschaften betrachtet.

Das Projekt hat die generelle Machbarkeit der Trocknung von Primärfaserstoffen aufgezeigt, wobei das unpolare CO₂ nur begrenzt polares Wasser lösen kann und die Trocknung damit limitiert ist. Die erzielten Ergebnisse spiegeln dabei die Werte aus der Literatur wider, wenn das Wasser im Fasergefüge frei vorliegt und direkt extrahiert werden kann. Wird das im Fasergefüge gebundene Wasser extrahiert, nimmt die Trocknungseffizienz ab. Deutlich wird, dass sich die Löslichkeit mit steigendem Druck und steigender Temperatur verbessert, wobei vor allem die Temperatur ausschlaggebend ist. Durch die intensive Beanspruchung der Fasern bei der Extraktion mit hohen Temperaturen bis 90 °C und hohem Druck bis 400 bar werden die Festigkeiten teilweise beeinflusst. Ein eindeutiger Trend ist dabei jedoch nicht zu beobachten. Dennoch kann einer Abnahme der Festigkeiten durch eine anschließende Latenzbehandlung entgegengewirkt werden. Keinen signifikanten Einfluss hat die Extraktion dagegen auf das Entwässerungsverhalten und Fasereigenschaften wie z. B. die Faserlänge. Die Extraktion hat auch keinen Einfluss auf den Weißgrad des ungebleichten und gebleichten Zellstoffs. Bei der Extraktion von ungebleichtem TMP reduziert sich der Weißgrad, in dessen Prozesswasser wird der chemische Sauerstoffbedarf gesenkt sowie die Leitfähigkeit erhöht. Ein signifikanter Einfluss der Extraktion auf die Wirksamkeit von Retentionsmitteln und die Bleichwirkung von TMP konnte nicht festgestellt werden.

Eine erste Abschätzung zum benötigten Energiebedarf zeigt, dass beim bisherigen Forschungsstand aus energetischer Sicht die Trocknung mittels überkritischem CO₂ im Vergleich zur konventionellen Trocknung noch keine Alternative für die Papierindustrie darstellt.

Abkürzungsverzeichnis

A-TG	Ausgangstrockengehalt
CO ₂	Kohlendioxid
CSB	Chemische Sauerstoffbedarf
DDJ	Dynamic Drainage Jar-Methode
FS	Faserstoff
gebl.	Gebleicht
H ₂ O	Wasser
lutro	Lufttrocken
min	Minuten
otro	Ofentrocken
PAM	Polyacrylamid
PCD	Particle Charge Detector
PEI	Polyethylenimin
PMV	Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
PVAm	Polyvinylamin
scCO ₂	überkritisches Kohlendioxid
SR-Wert	Schopper-Riegler-Wert
TG	Trockengehalt
TMP	Thermomechanical Pulp
ungebl.	Ungebleicht
WRA	Weiterreißarbeit
WRV	Wasserrückhaltevermögen
ZS	Zellstoff

1 Problemstellung

Bei der Papierherstellung ist die konventionelle Trocknung mit ca. 1.200 kWh/t der energieintensivste Prozessschritt /1/. Die europäische Papierindustrie hat in der CEPI Roadmap 2050 ehrgeizige Zielstellungen formuliert, die unter anderem die Reduzierung energieintensiver Prozesse betreffen. In diesem Zusammenhang wurde Ende November 2013 der Einsatz von überkritischem Kohlendioxid (scCO₂) als eine mögliche „Breakthrough Technology“ vorgestellt, mit der u. a. Papier getrocknet werden kann /2/. Kohlendioxid (CO₂) liegt oberhalb seines kritischen Punktes von 31 °C und 74 bar nicht mehr in der flüssigen oder gasförmigen Phase, sondern im überkritischen Bereich vor. Hier vereinigt das CO₂ die Vorteile beider Phasen und erreicht somit sehr gute Löslichkeits- und Transporteigenschaften, die sich in Abhängigkeit von Druck und Temperatur variieren lassen /3, 4/. Ein weiterer Vorteil ist, dass das CO₂ leicht verfügbar, ungiftig und ungefährlich ist. Somit findet es als unpolares Lösemittel in vielen Industriebereichen mittlerweile Anwendung. Es wird bisher vor allem zum Entkoffeinieren von Kaffee und Tee eingesetzt sowie zur schonenden Extraktion von Hopfen, Gewürzen und Ölen /5/. Mehrere Veröffentlichungen zeigen auch, dass es möglich ist, Wasser mit scCO₂ zu extrahieren /6, 7/. Jedoch wird dort gezeigt, dass die Löslichkeit auf Grund der Polaritätsunterschiede zwischen CO₂ und Wasser begrenzt ist. An der eigenen Hochdruck-Extraktionsanlage am PMV – an der auch Forschungsvorhaben zur Entfernung von Kontaminanten aus Altpapier durchgeführt werden – soll der potenzielle Einsatz von überkritischem CO₂ für die Trocknung von Primärfaserstoffen erforscht werden. Es soll die Frage beantwortet werden, ob die in vielen Industriebereichen erfolgreich eingesetzte überkritische CO₂-Extraktion eine Alternative zu der derzeitigen konventionellen Papiertrocknung von Primärfaserstoff sein kann und somit die Ziele der CEPI Roadmap 2050 weiter unterstützt werden können. Dafür müssen neben der Trocknung die Auswirkungen der Extraktion auf verschiedene Faserstoffeigenschaften wie Festigkeiten, optische Eigenschaften und Prozesswassereigenschaften untersucht werden. Zusätzlich soll die Auswirkung der Extraktion auf die Bleichwirkung der Faserstoffe untersucht werden.

2 Ausgangssituation

Bei der konventionellen Trocknung wird die Papierbahn nach der Pressenpartie mit einem Ausgangstrockengehalt von bis zu 55 % auf den gewünschten Endtrockengehalt von ca. 95 % getrocknet. In **Tabelle 1** sind die Stoffdichten sowie die zur Entwässerung/Trocknung benötigten relativen Energiebedarfe für die einzelnen Prozessschritte bei der Papierherstellung auf der Papiermaschine zusammengefasst. Vom Stoffauflauf bis einschließlich der Pressenpartie lässt sich das Wasser noch mechanisch entfernen, sodass ca. 30 % des relativen Energiebedarfs aufgewendet werden muss. In der folgenden Trockenpartie wird das Wasser thermisch entfernt, wodurch der relative Energiebedarf dabei 70 % ausmacht. Die Trocknung in der Trockenpartie erfolgt dabei durch Kontakt-, Konvektions- oder Infrarottrocknung. Grob lässt sich sagen, dass zur Trocknung ca. 1.200 kWh/t eingesetzt werden

muss /1/. Dieser Wert ist u. a. vom Ausgangs- und Endtrockengehalt, der Trocknungsart und auch vom zu trocknenden Papier abhängig.

Tabelle 1: Stoffdichte und relativer Energiebedarf bei der Papierherstellung /8/

	Stoffauflauf	Siebpartie	Pressenpartie	Trockenpartie
Stoffdichte	1 %	14 – 20 %	40 – 55 %	> 90 %
Relativer Energiebedarf		30 %		70 %

Das zu entfernende Wasser kann unterschiedlich gebunden in der Fasermatrix vorhanden sein (**Abbildung 1**). So kann es frei in den Poren zwischen den Fasern oder auf der Faseroberfläche vorliegen oder im Faserlumen und in der Faserwand bzw. in Mikroporen der Faserwand gebunden sein. Ab Trockengehalten von 55 - 66 % ist das gesamte freie Wasser aus der Zellwand entfernt und ab einem Trockengehalt von 78 - 81 % ist nur noch gebundenes Wasser vorhanden /9/.

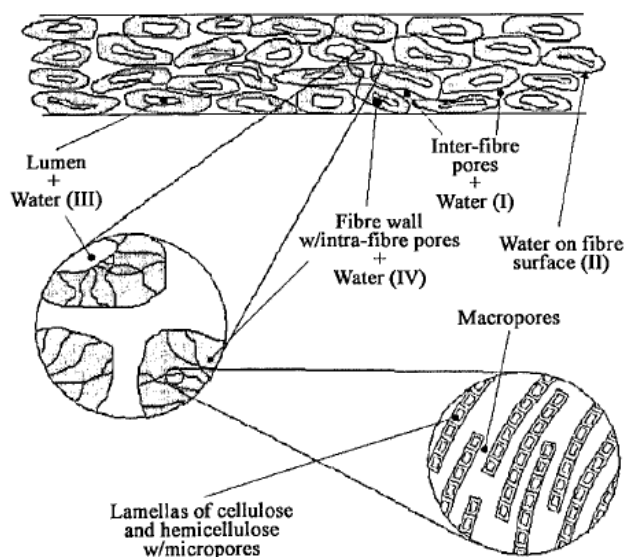


Abbildung 1: Faservlies mit Darstellung des unterschiedlich gebundenen Wassers /9/

3 Forschungsziel und Lösungsweg

Ziel des Projektes war es, die generelle Möglichkeit der Trocknung mittels scCO_2 zu bewerten. Des Weiteren sollte der Einfluss der Extraktion auf die Qualität der extrahierten Faserstoffe untersucht werden.

Zur Erreichung des Ziels wurden folgende Fragestellungen bearbeitet, die mit dem projektbegleitenden Ausschuss abgestimmt wurden:

- ❖ Einfluss des Feuchtegehalts bei der Behandlung mit scCO_2
 - ➔ Ermittlung des maximalen Feuchtegehalts, bis zu dem sich die Faserstoffe unter Variation der Extraktionsbedingungen behandeln lassen

- ❖ Trocknung von Faserstoffen mit scCO_2
 - ➔ Untersuchung einer möglichen Trocknung unter Variation der Extraktionsparameter von gezielt befeuchteten Faserstoffen, die unterschiedlich vorbehandelt wurden
- ❖ Einfluss der scCO_2 -Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften
 - ➔ Bewertung des Einflusses der scCO_2 -Extraktion auf Suspensionseigenschaften sowie mechanische und optische Eigenschaften
- ❖ Einfluss der scCO_2 -Extraktion auf Prozesswasserqualität
- ❖ Einfluss der scCO_2 -Extraktion auf Wirksamkeit von Retentionsmitteln
- ❖ Einfluss der scCO_2 -Extraktion auf Bleiche
 - ➔ Bewertung des Einflusses der scCO_2 -Extraktion auf Bleichverhalten von Faserstoffen anhand optischer Bewertungen.

4 Prinzipielle Vorgehensweise

Zu Beginn des Projektes wurden vom PMV zusammen mit dem projektbegleitenden Ausschuss praxisrelevante Faserstoffe definiert, die in diesem Projekt untersucht werden sollten. Hauptziel sollte sein, das Wasser aus diesen Faserstoffen mit scCO_2 zu extrahieren und sie dadurch zu trocknen. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die Extraktion einen Einfluss auf verschiedene papiertechnologische Eigenschaften sowie das Prozesswasser und die Wirksamkeit von Retentionsmitteln hat. Dafür wurden die extrahierten Faserstoffe mit den Referenzfaserstoffen verglichen. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich mit thermisch behandelten Faserstoffen, die entsprechend der Extraktionsdauer und Temperatur im Trockenschrank getrocknet wurden, um den Einfluss der Temperatur bei der Extraktion zu bewerten. Des Weiteren wurde noch die Auswirkung der Extraktion auf die Bleiche untersucht. Zum Abschluss dieses Projektes sollte eine Bewertung der scCO_2 -Extraktion zur Trocknung von Faserstoffen erfolgen und die Ergebnisse der konventionellen Trocknung in der Papierindustrie gegenübergestellt werden.

5 Material und Methodik

Zur Bearbeitung dieses Projektes werden verschiedene Faserstoffe eingesetzt, die in Kapitel 5.1 zusammen mit den verwendeten Retentionsmitteln und Bleichchemikalien aufgeführt sind. Die Probenvorbereitung im Hinblick auf unterschiedliche Ausgangstrockengehalte sowie Vorbehandlungsmethoden der Faserstoffe sind in Kapitel 5.2 dargestellt. Anschließend erfolgt in diesem Kapitel die Beschreibung der Extraktionsanlage (Kapitel 5.3) sowie die Versuchsdurchführungen zum Erreichen des Projektziels (Kapitel 5.4). Abschließend wird in Kapitel 5.5 ein Überblick über die verwendeten Normen gegeben.

5.1 Probematerial

Die in diesem Projekt verwendeten Faserstoffe, Retentionsmittel und Bleichchemikalien werden in den folgenden Unterkapiteln dargestellt. Die genauen Einsatzmengen und/oder Probenvorbereitungen der einzelnen Versuche werden in den entsprechenden Kapiteln erläutert bzw. bei der Ergebnisdarstellung beschrieben.

5.1.1 Faserstoffe

Zur Bearbeitung dieses Projektes wurden die drei folgenden Primärfaserstoffe verwendet:

- Holzstoff (Thermomechanical Pulp - TMP),
- Zellstoff (ungebleicht),
- Zellstoff (gebleicht).

Der verwendete TMP wurde aus einer Papierfabrik nach der 2. Refinerstufe entnommen und als Krümelstoff für die Versuche zur Verfügung gestellt. Der ungebleichte und ungemahlene Zellstoff wurde aus einem am PMV vorhandenen Ballen händisch gerupft und für die Versuche verwendet. Des Weiteren stand gebleichter, ungemahlener Husum-Kraftzellstoff als Zellstoffplatten für Versuche am PMV bereit. Dieser bestand aus jeweils 40 - 60 % Fichten- und Kiefernfasern. Für die Versuche zu Retention- und Prozesswassereigenschaften wurde ein gebleichter Eukalyptuszellstoff verwendet.

In **Tabelle 2** sind die wichtigsten Grundinformationen der verwendeten Primärfaserstoffe dargestellt.

Tabelle 2: Grundinformationen der verwendeten Faserstoffe

	TMP	Zellstoff (ungebl.)	Zellstoff (gebl.)
			
Art	Krümelstoff	Händisch aus Ballen gerupft	Zellstoffplatte
Ausgangstrockengehalt in %	42 ± 1	93 ± 1	93 ± 1
SR-Wert in SR	34	13	15

5.1.2 Retentionsmittel

Zur Bestimmung des Retentionsverhaltens wurden drei kationische, synthetische Retentionsmittel untersucht, die sich in ihrem Wirkungsmechanismus unterscheiden. Eine Zusammenfassung der Grundinformationen der eingesetzten Retentionsmittel ist in **Tabelle 3** dargestellt.

Tabelle 3: Grundinformationen der verwendeten Retentionsmittel /10/

Retentionsmittel	Polymer	Wirkungsmechanismus	Konzentration in %	Molekulargewicht in 10^6 g/mol	Ladungsdichte in mEq/g
Percol 830	PAM	Brückenbildung	38	10 – 13	1,1
Polymin SK	PEI	Mosaikbildung	20	1,2	6,5
Polymin VZ	PVAm	Mosaikbildung	45	2 – 2,5	1,4

5.1.3 Bleichchemikalien

Zur Untersuchung des Einflusses der scCO_2 -Extraktion auf die Bleichwirkung wurden eine Peroxid- und eine Dithionitbleiche an dem TMP durchgeführt. Für die Dithionitbleiche wurde Natriumdithionit eingesetzt, für die Peroxidbleiche Wasserstoffperoxid mit Wasserglas und Natriumhydroxid.

5.2 Probenvorbereitung

Die unterschiedlichen Probenvorbereitungen für die verschiedenen Versuchsziele werden im Folgenden beschrieben.

Gefriertrocknung

Der Zellstoff wurde zunächst mit Leitungswasser desintegriert und auf eine Stoffdichte von 3,5 % verdünnt. Die dadurch erhaltene Stoffsuspension wurde gefriergetrocknet, damit sich eine offene und voluminöse Faserstruktur ausbildet, die sich durch das scCO_2 möglicherweise besser trocknen lässt, als ein dichtes Laborblatt.

Gezielte Befeuchtung

Um die Faserstoffprobe auf den gewünschten Feuchtegehalt einzustellen, wurde berechnet, wie viel Wasser der Probe hinzugefügt werden muss. Die benötigte Menge deionisiertes Wasser wurde durch gleichmäßiges Besprühen aus einer Sprühflasche eingestellt. Dabei wurde die Probe gut durchmischt, um eine möglichst homogene Feuchtigkeitsverteilung zu erreichen. Um das Verdampfen des Wassers zu verhindern und eine homogene Feuchtigkeitsverteilung im gesamten Fasergefüge zu erhalten, wurden die befeuchteten Proben im Gefrierbeutel luftdicht verpackt und für mindestens 24 Stunden im Klimaraum gelagert.

Laborblatt und Filterkuchen

Im Desintegrator wurden 50 g_{otro} Zellstoff (gebl.) für 20 Minuten aufgeschlagen, um Laborblätter und Filterkuchen für die Extraktionsversuche herzustellen. Die 120 g/m² Laborblätter wurden anschließend in 2 cm · 2 cm große Stücke gerissen. Die feuchten Filterkuchen wurden in 3 cm · 3 cm große Stücke zerrissen und im Trockenofen getrocknet. Für die Extraktionsversuche wurden die trockenen Laborblätter und Filterkuchen anschließend gezielt befeuchtet.

Mahlung

Zur Untersuchung der Mahlung auf die Trocknungseigenschaften wurde der gebleichte Zellstoff mit dem Voith-Laborrefiner LR 40 auf 50 SR gemahlen. Die Kenndaten zur Mahlung sind im Anhang in Tabelle A aufgelistet.

Thermische Behandlung

Um den Einfluss der Extraktionstemperatur bei der Auswertung der papier-technologischen Eigenschaften zu bewerten, wurde eine thermische Behandlung der Referenzfaserstoffe durchgeführt. Dafür wurden diese entsprechend der Extraktionsdauer und -temperatur der extrahierten Faserstoffproben im Trockenschrank getrocknet. Die Zellstoffprobe wurde, entsprechend der Vorbereitung für die Extraktion vor der Trocknung, auf den gleichen Ausgangstrockengehalt befeuchtet. Die thermisch behandelten Faserstoffproben wurden zusätzlich zu den Referenzfaserstoffen geprüft und mit den extrahierten Faserstoffproben verglichen.

TMP

Der verwendete TMP-Krümelstoff konnte auf Grund des hohen Ausgangsfeuchtegehalts von 42 % direkt für die Trocknungsversuche mit der Hochdruck-Extraktionsanlage verwendet werden. Für Versuche mit niedrigerem Feuchtegehalt wurde er im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und anschließend gezielt auf den gewünschten Feuchtegehalt befeuchtet.

Zellstoff

Die verwendeten Zellstoffe mussten auf Grund ihres Feuchtegehalts von ca. 7 % für alle Trocknungsversuche gezielt befeuchtet werden. Die Zellstoffplatten wurden für die Trocknungsversuche sowie die weiteren Versuche in Stücke mit den Abmaßen 20 mm · 20 mm gerissen.

5.3 Hochdruck-Extraktionsanlage HPE lab500

Am PMV steht die Versuchsanlage HPE lab500 der Firma Eurotechnica GmbH zur Verfügung. Diese wurde Ende 2014 durch eine Anlage zur Rückführung des CO₂ erweitert. Damit ist es möglich, die Extraktion auch mit einer höheren Menge an CO₂ je Extraktion durchzuführen. Des Weiteren wurden damit Probleme bei der Prozessführung (Einfrieren des CO₂ bei der Entspannung auf Umgebungsdruck) gelöst und somit ein stabiler Extraktionsprozess gewährleistet.

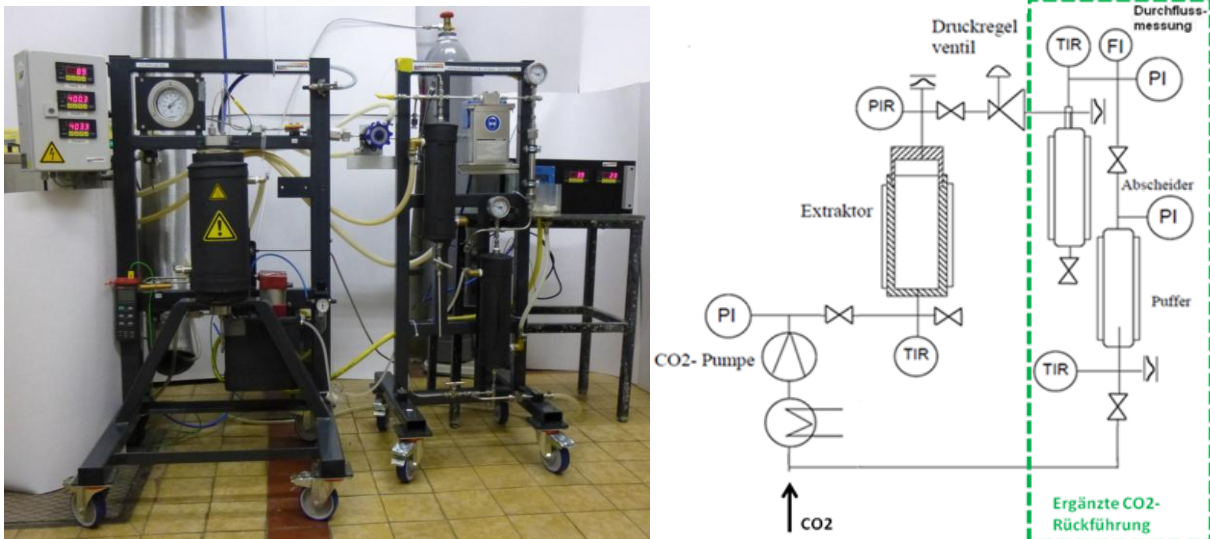


Abbildung 2: Foto und Fließbild /11/ der Extraktionsanlage HPE lab500 am PMV

In **Abbildung 2** sind ein Foto sowie das Fließbild der Hochdruck-Extraktionsanlage des PMV dargestellt. Die Anlage ist für eine Extraktion bis zu 500 bar und einer Temperatur von 120 °C ausgelegt. Zunächst wird flüssiges CO₂ aus der Steigrohrflasche in der Extraktor geleitet. Um Kavitationen zu vermeiden, wird das CO₂ gekühlt und dann durch eine Kolbenpumpe in den Extraktor auf den gewünschten Druck verdichtet. Der Mantel des Extraktors ist beheizbar, um die gewünschte Extraktionstemperatur zu erreichen. Durch den erhöhten Druck und die erhöhte Temperatur über den kritischen Punkt, liegt das CO₂ nun im überkritischen Zustand vor. Nach dem Extraktor wird das überkritische CO₂ zum Gegendruckventil geleitet. Bei den Versuchen ohne CO₂-Rückführung wurde das scCO₂ nach dem Gegendruckregelventil auf Umgebungsdruck entspannt und das Extrakt im Extraktabscheider von dem, nun wieder gasförmigen CO₂ durch die Phasentrennung abgeschieden und das CO₂ an die Umgebungsluft abgegeben. Bei den Versuchen mit CO₂-Rückführung wird das scCO₂ nach dem Gegendruckregelventil auf den Flaschendruck der CO₂-Anlage entspannt und das Extrakt im Abscheider abgeschieden. Das gasförmige CO₂ strömt anschließend durch ein Durchflussmessgerät und wird im Puffer gesammelt. Durch definierte Einstellung der Temperatur liegt das CO₂ im Puffer im flüssigen Zustand vor und kann von dort aus wieder in die Kolbenpumpe geführt werden und damit im Kreislauf gefahren werden.

Während des Versuchs werden die Temperatur im Extraktor sowie der Druck am Extraktoreingang und -ausgang gemessen. Des Weiteren werden in der modifizierten Anlage mit CO₂-Rückführung die Temperatur im Abscheider sowie im Puffer gemessen und der Druck in der CO₂-Rückführung angezeigt. In dem Durchflussmessgerät wird der Massestrom des CO₂ pro Minute angezeigt.

Zur Bestimmung des abgeschiedenen Wassers wird das im Extraktabscheider aufgefangene Extrakt gravimetrisch gemessen. Bei dem Anlagenkonzept ohne CO₂-Rückführung war eine Bestimmung der Extraktmenge ausschließlich nach einer Extraktion möglich. Durch die Modifizierung der CO₂-Rückführung ist es möglich, den Extrakt auch während der Extraktion abzuschneiden. Zur Bestimmung des

Trockengehalts der extrahierten Probe wird die Probe nach der Extraktion aus dem Extraktor entnommen und die Masse sowie der Trockengehalt bestimmt.

5.4 Versuchsdurchführung

Es lassen sich in diesem Projekt drei Hauptforschungsziele definieren. Zum einen die Trocknung von Faserstoffen, des Weiteren die Auswirkung der Trocknung auf papiertechnologische Eigenschaften sowie des Prozesswassers und die Wirksamkeit von Retentionsmitteln und abschließend die Auswirkung der Extraktion auf die Bleiche. Neben dem Einfluss der Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften, wurde zusätzlich der Einfluss der thermischen Behandlung (s. Kapitel 5.2) auf diese Eigenschaften untersucht.

In Abhängigkeit des Fasermaterials und der Probenvorbereitung wurden teilweise unterschiedliche Faserstoffmengen extrahiert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander, wurden die eingesetzten CO_2 -Mengen auf die Extraktion von 1 Kilogramm Faserstoff hochgerechnet. Somit entspricht beispielsweise die in den Diagrammen dargestellte CO_2 -Menge von $200 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Faserstoff}}$ einer tatsächlich eingesetzten Menge von $10 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/50 \text{ g}_{\text{Faserstoff}}$. Die extrahierte Faserstoffmenge ist in den jeweiligen Diagrammen mit angegeben.

5.4.1 Trocknung von Faserstoffen

Die Trocknung von Faserstoffen mittels scCO_2 ist das primäre Ziel dieses Projektes. Dafür werden unterschiedlich vorbereitete Faserstoffe unter Variation von Extraktionsparametern extrahiert und das abgeschiedene Wasser gravimetrisch bestimmt. Des Weiteren wird der Trockengehalt der Faserstoffprobe vor und nach der Extraktion bestimmt.

Zur Trocknung wurden die drei Faserrohstoffe TMP, Zellstoff (ungebleicht und gebleicht) untersucht. Dabei wurden die folgenden Eigenschaften der Faserstoffe variiert:

- Ausgangstrockengehalt,
- Probenvorbehandlung,
- Faserstoffmenge.

Um eine Auswirkung des Ausgangstrockengehalts auf die Trocknung mit scCO_2 zu bewerten, wurde dieser gezielt zwischen 43 % und 85 % eingestellt. Für die Bewertung der unterschiedlichen Probenvorbehandlungen wurden neben den Referenzfaserstoffproben, aus dem Faserstoff hergestellte Laborblätter, Filterkuchen und gefriergetrocknete Proben extrahiert. Des Weiteren wurden Faserstoffe mit unterschiedlichem Mahlgrad untersucht. Da ein erster Versuch mit vollgefülltem Extraktor ($200 \text{ g}_{\text{Intro}}$ ungebl. Zellstoff) gezeigt hat, dass eine Trocknung von einem Ausgangstrockengehalt von 50 % über 12 Stunden dauert, wird die Faserstoffmenge sowie das Extraktorvolumen für die weiteren Versuche auf ein Viertel reduziert. Auf Grund der teilweise aufwändigen Probenvorbereitung werden die Versuche mit Laborblättern, Filterkuchen und gefriergetrockneten Proben mit $15 \text{ g}_{\text{otro}}$ Faserstoff durchgeführt.

An der Hochdruck-Extraktionsanlage wurden für die Trocknung der Faserstoffe die folgenden Einstellungen variiert:

- Druck,
- Temperatur,
- eingesetzte CO₂-Menge,
- Strömungsgeschwindigkeit des CO₂.

Zur Trocknung der Faserstoffe wurde der Druck zwischen 100 bar und 400 bar, die Temperatur zwischen 40 °C und 90 °C variiert. Des Weiteren wurde die Trocknung in Abhängigkeit der eingesetzten CO₂-Menge untersucht. Dafür wurden bis zu 10 kg_{CO2}/50 g_{Faserstoff} ($\triangleq$ 200 kg_{CO2}/kg_{Faserstoff}) eingesetzt. Zur Bewertung der Strömungsgeschwindigkeit wurde diese zwischen 15 g_{CO2}/min und 65 g_{CO2}/min variiert.

5.4.2 Bestimmung von papiertechnologischen Eigenschaften

Die Auswirkung der Trocknung auf papiertechnologische Eigenschaften wurde an Faserstoffen untersucht, die während der Extraktion am stärksten beansprucht wurden. Der untersuchte TMP wurde bei 400 bar und 90 °C mit 6 kg_{CO2}/50 g_{TMP} ($\triangleq$ 120 kg_{CO2}/kg_{TMP}) und 10 kg_{CO2}/50 g_{TMP} ($\triangleq$ 200 kg_{CO2}/kg_{TMP}) für ca. 30 g_{CO2}/min extrahiert. Dabei wurde der Trockengehalt von 43 % auf 93 % gesteigert. Der gebleichte Zellstoff wurde bei 400 bar und 90 °C mit 7 kg_{CO2}/50 g_{Zellstoff (gebl.)} ($\triangleq$ 140 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)}) für ca. 40 g_{CO2}/min extrahiert, womit eine Trockengehaltssteigerung von 50 % auf 91 % erfolgte. Von diesen extrahierten Faserstoffen wurden die folgenden Parameter untersucht und mit dem Referenzfaserstoff sowie der thermisch behandelten Vergleichsfaserstoffprobe verglichen.

Suspensionseigenschaften:

- SR-Wert,
- Wasserrückhaltevermögen (WRV),
- Fasereigenschaften.

Festigkeitseigenschaften:

- Tensile-Index,
- Weiterreißarbeit (WRA).

Optische Eigenschaften:

- Weißgrad,
- Farbort (L*a*b*).

5.4.3 Latenzbehandlung

Auf Grund der intensiven thermischen Beanspruchung der Fasern bei der Extraktion des TMP, wird ein zusätzlicher Versuch durchgeführt, in dem der TMP nach der Extraktion (400 bar, 90 °C; 5 kg_{CO2}/50 g_{TMP} ($\triangleq$ 100 kg_{CO2}/kg_{TMP})) latenzbehandelt wurde. Zur Durchführung der Latenzbehandlung wurden 50 g otro des Faserstoffs in 2 Liter deionisiertem Wasser für 30 min bei 80 °C desintegriert. Von diesem Stoff

wurden die in Kapitel 5.4.2 aufgeführten Suspension- und Festigkeitseigenschaften untersucht.

5.4.4 Bestimmung von Prozesswassereigenschaften und der Wirksamkeit von Retentionsmitteln

Um den Einfluss der Extraktion auf die Prozesswassereigenschaften zu untersuchen, wurden die Ergebnisse der extrahierten Faserstoffe mit den Referenzfaserstoffproben verglichen. Die Extraktion erfolgte bei beiden Faserstoffen bei 400 bar und 90 °C. Die eingesetzte CO₂-Menge lag beim TMP bei 12 kg_{CO2}/80 g_{TMP} ($\triangleq$ 150 kg_{CO2}/kg_{TMP}) bei ca. 30 g/min und beim gebleichten Zellstoff bei 8 kg_{CO2}/145 g_{Zellstoff (gebl.)} ($\triangleq$ 55 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)}). Zur Bewertung des Prozesswassers wurden 50 g_{otro} Faserstoff im Desintegrator für 10 Minuten (TMP), bzw. 20 Minuten (Zellstoff) aufgeschlagen und die Stoffsuspensionen auf die folgenden Parameter untersucht:

- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB),
- elektrische Leitfähigkeit,
- pH-Wert,
- kationischer / anionischer Bedarf mittels PCD.

Für die Bewertung der Wirksamkeit von Retentionsmitteln wurde die Retention der extrahierten und thermisch behandelten Faserstoffe nach der Dynamic Drainage Jar-Methode (DDJ) bestimmt. Die Fasersuspension wurde mit einer Stoffdichte von 0,66 % unter Zugabe der Retentionsmittel über ein Sieb mit einer Siebmaschenweite von 0,54 mm · 0,54 mm entwässert, sodass die Retention über die Stoffdichten von Suspension und Filtrat berechnet werden konnte. Für die Versuche wurden die folgenden Retentionsmittel eingesetzt, die sich in ihrem Wirkungsmechanismus unterscheiden:

- Percol 830,
- Polymin SK,
- Polymin VZ.

Zur Bestimmung der optimalen Dosiermenge wurden die Versuche mit unterschiedlichen Retentionsmittelmengen durchgeführt. Die Extraktionsbedingungen waren analog zu den Versuchen zum Einfluss der Extraktion auf die Prozesswassereigenschaften.

5.4.5 Bestimmung der Bleichwirkung

Zur Bewertung der Extraktion auf die Bleiche von Faserstoffen wird der bei 400 bar und 90 °C mit 9,5 kg_{CO2}/100 g_{TMP} ($\triangleq$ 95 kg_{CO2}/kg_{TMP}) extrahierte TMP gebleicht, die optischen Eigenschaften nach der Bleiche analysiert und mit dem gebleichten Referenzfaserstoff verglichen. Es wurde eine Dithionit- sowie eine Peroxidbleiche am extrahierten TMP und am Referenz-TMP durchgeführt. Auf eine 2-stufige Bleiche wurde verzichtet, da sich bei der Peroxid-, sowie bei der Dithionitbleiche kein signifikanter Einfluss der Extraktion auf die Bleichwirkung ermitteln ließ.

Die Rezepturen für die Bleichchemikalien sind in **Tabelle 4** und **Tabelle 5** dargestellt und werden jeweils auf die eingesetzte Faserstoffmenge in g_{otro} bezogen.

Tabelle 4: Bedingungen der Dithionitbleiche

Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) in %	1,5
Faserstoffmenge in g_{otro}	10
Stoffdichte in %	3,5
Verweilzeit in min	60
Bleichtemperatur in °C	70
pH-Wert	6 - 7

Tabelle 5: Bedingungen der Peroxidbleiche

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in %	2
Wasserglas (Na_2SiO_3) in %	2
Natriumhydroxid (NaOH) in %	0,5
Faserstoffmenge in g_{otro}	10
Stoffdichte in %	12
Verweilzeit in min	60
Bleichtemperatur in °C	90

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

Zur Bewertung wurden der Weißgrad und der Farbart ($L^*a^*b^*$) der gebleichten Faserstoffe mit und ohne vorheriger Extraktion miteinander verglichen.

5.5 Verwendete Normen und Prüfvorschriften

DIN 53 115	Weiterreißarbeit nach BRECHT- IMSET; 12/1977
DIN 54 360	Faserstoff - Labormahlung - Jokro-Mühle-Verfahren; 07/2004
DIN EN 27888	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, 11/1993

DIN EN 20187	Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung; 11/1993
DIN EN ISO 534	Bestimmung der Dicke, der Dichte und des spezifischen Volumens; 05/2005
DIN EN ISO 536	Bestimmung der flächenbezogenen Masse; 08/1996
DIN EN ISO 638	Papier, Pappe und Faserstoff – Bestimmung des Trockengehaltes – Wärmeschränkverfahren; 01/2009
DIN EN ISO 1924-2	Bestimmung der Bruchkraft, Bruchdehnung, E-Modul, Reißlänge, Tensile-Index; 04/1995
DIN EN ISO 4119	Halbstoffe - Bestimmung der Stoffdichte; 05/1996
DIN EN ISO 5267-1	Statischer Entwässerungswiderstand nach Schopper-Riegler; 10/2000
DIN EN ISO 5269-2	Laborblattbildung für physikalische Prüfungen; 10/2000
DIN 38409-43	Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB); 1981
ISO 23714	Faserstoff- Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens
Prüfvorschrift FiberLab4.0: Faseranalyse	
Prüfvorschrift PCD T3 Müttek: PCD-Gehalt	
Prüfvorschrift T261 cm-94: Retentionsversuch mit Messgerät DFR-05	

6 Ergebnisse

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse dieses Projekts dargestellt. In den Diagrammen werden auf der y-Achse entweder das entfernte Wasser oder der Trockengehalt angegeben. Wird das entfernte Wasser dargestellt, so handelt es sich um das extrahierte Wasser, welches nach jeweils 0,5 kg CO₂/Faserstoffmenge bzw. 1 kg CO₂/Faserstoffmenge am Abscheider abgeschieden und gravimetrisch gemessen wurde. Wird der Trockengehalt dargestellt, so handelt es sich um den nach der Extraktion gemessenen Trockengehalt der extrahierten Faserstoffprobe. Eine Umrechnung des abgeschiedenen Wassers auf den Trockengehalt ist nicht exakt möglich, da in den Versuchen nicht 100 % des extrahierten Wassers am Abscheider entnommen werden können. Es zeigt sich, dass im Vergleich zum gemessenen Endtrockengehalt der Probe, je nach Extraktionseinstellungen, bis zu 3 g Wasser in der Bilanz fehlen, die entweder noch in der Versuchsanlage verblieben bzw. verdunstet sind oder beim Abscheiden nicht aufgefangen wurden.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse basieren teilweise auf Ergebnissen von studentischen Arbeiten, die am PMV innerhalb dieses Projektes durchgeführt wurden /12, 13, 14/.

6.1 Extraktion von Faserstoffen bei hohem Feuchtegehalt

Um die Grenzen der Extraktion mit überkritischen CO_2 in der am PMV vorhandenen Hochdruck-Extraktionsanlage zu testen, wurden Faserstoffe mit einem hohen Feuchtegehalt extrahiert. In anderen Industrien werden die zu extrahierenden Materialien meist getrocknet, bevor sie extrahiert werden. Erfahrungsgemäß limitieren Feuchtegehalte von über 20 % den Extraktionsprozess von z. B. Hopfen, da der zu hohe Wassergehalt zu Extraktionsproblemen an der Anlage führt und diese nicht mehr stabil gefahren werden kann. Da in diesem Projekt die Trocknung von Faserstoffen betrachtet wurde und eine mögliche Alternative zur konventionellen Papiertrocknung aufgezeigt werden soll, ist jedoch eine Trocknung von Faserstoffen mit bis zu 50 % Ausgangstrockengehalt notwendig.

Es kann erfolgreich gezeigt werden, dass Faserstoffe mit einem Ausgangstrockengehalt von bis zu 43 % (TMP) ohne Einschränkungen extrahiert und getrocknet werden können. Ein stabiler Extraktionsprozess ist bei einer Strömungsgeschwindigkeit des CO_2 von bis zu 40 g/min realisierbar. Eine erfolgreiche Extraktion von Faserstoffen mit noch höherem Feuchtegehalt ist wahrscheinlich, soll hier aber nicht weiter betrachtet werden, da bis zu diesem Trockengehalt eine mechanische und somit relativ energiearme Entwässerung möglich ist (vgl. Kapitel 2).

6.2 Trocknung von Faserstoffen mit scCO_2

In Kapitel 6.2 wird gezeigt, dass die Trocknung mittels scCO_2 generell möglich ist. Dabei werden verschiedene Einflussfaktoren auf die Trocknung betrachtet. Zunächst wird an dieser Stelle eine typische Trocknungskurve für die Extraktion von Wasser aus einem Faserstoff mit einem Ausgangstrockengehalt von ca. 50 % am Beispiel von ungebleichtem Zellstoff dargestellt.

In **Abbildung 3** ist von dem ungebleichten Zellstoff mit einem Ausgangstrockengehalt von 52 % das am Abscheider abgeschiedene Wasser über die zur Extraktion eingesetzte CO_2 -Menge dargestellt. Dabei wurde jeweils nach einem kg CO_2 das extrahierte Wasser gravimetrisch bestimmt. Es zeigt sich, dass mit steigender Extraktionszeit, also mit steigender CO_2 -Einsatzmenge, kontinuierlich Wasser aus der Probe entfernt wurde. Dabei ist zu erkennen, dass das Wasser zu Beginn der Extraktion in Bezug auf die eingesetzte CO_2 -Menge konstant mit ca. $5 \text{ g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ extrahiert wurde. Nach $8 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/194 \text{ g}_{\text{Zellstoff (ungebl.)}}$ wurden 44,5 g Wasser entfernt und die Trocknungskurve geht von dem linearen Bereich in einen Übergangsbereich über. Im Übergangsbereich wurde immer weniger Wasser je kg_{CO_2} abgeschieden, bis die Trocknungskurve ihr Maximum erreichte. Nach $22 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/194 \text{ g}_{\text{Zellstoff (ungebl.)}}$ wurden 73,8 g Wasser abgeschieden und während des weiteren Versuchs wurde nur noch weniger als $1 \text{ g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ extrahiert, sodass der Trockengehalt bis zum Ende dieses Versuchs nur noch sehr langsam gesteigert werden konnte. Der auf Basis des abgeschiedenen Wassers berechnete Trockengehalt liegt am Ende des Versuchs nach $46 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/194 \text{ g}_{\text{Zellstoff (ungebl.)}}$ bei 90 %. Der von der extrahierten Faserstoffprobe gemessene reale Trockengehalt liegt bei 96 %.

Dieser Verlauf der Trocknungskurve spiegelt den typischen Extraktionsverlauf von pflanzlichen Naturstoffen wider [15]. Dort steigt die Extraktionskurve im ersten Bereich – der Auswaschphase – linear an und ein Großteil der in der Matrix frei zugänglichen und im Lösungsmittel löslichen Inhaltsstoffe werden von dem scCO_2 schnell extrahiert. Daraufhin folgt die zweite Phase – der Übergangsbereich – in der die Extraktausbeute abnimmt und eine Überlagerung der ersten und dritten Phase auftritt. Im dritten Bereich – der Diffusionsphase – sind die übrigen Inhaltsstoffe nur durch relativ langsame Diffusionsprozesse erreichbar und die Extraktkonzentration nimmt nur noch geringfügig zu.

Dass die Trocknung des Faserstoffs mit einem Ausgangstrockengehalt von 50 % dem gleichen Extraktionsverlauf wie für Naturstoffe folgt, und dass die drei Phasen Auswaschphase, Übergangsbereich und Diffusionsphase in dem Diagramm deutlich zu erkennen sind, lässt sich u. a. mit dem auf unterschiedliche Weise gebundenen Wasser im Fasergefüge erklären. Liegt bei niedrigem Trockengehalt der Faserstoffprobe das Wasser frei in Poren und an der Faseroberfläche vor, ist es für das scCO_2 frei zugänglich und kann schnell extrahiert und ausgewaschen werden. Ist das freie Wasser extrahiert, so wird das scCO_2 das im Fasergefüge gespeicherte, kapillar gebundene Wasser extrahieren bis am Ende nur noch das in den Faserlumen gespeicherte Wasser extrahiert werden kann. In dieser Phase wird die Extraktion durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt.

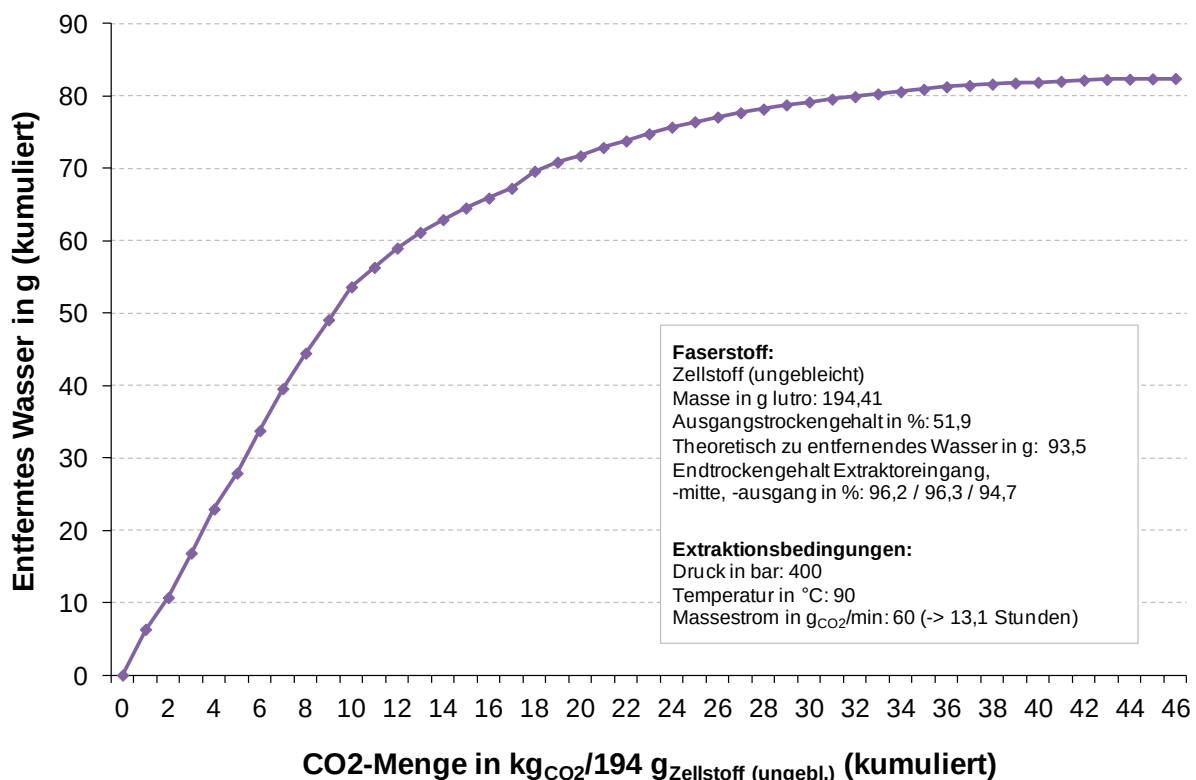


Abbildung 3: Extraktion von Wasser aus ungebleichtem Zellstoff mit scCO_2 ; (HPE-lab 500 mit CO_2 -Rückführung)

6.2.1 Einfluss von Druck und Temperatur

Anhand von ungebleichtem und gebleichtem Zellstoff wurde der Einfluss der Extraktionseinstellungen Druck und Temperatur auf die Extraktion von Wasser zur Trocknung der Faserstoffe untersucht.

Ausgehend von einem Trockengehalt von 85 % zeigt **Abbildung 4** die Menge des entfernten Wassers des ungebleichten Zellstoffs bei verschiedenen Druck- und Temperatureinstellungen während der Extraktion. Es zeigt sich deutlich, dass durch die Erhöhung von Druck und Temperatur insgesamt mehr Wasser aus dem Faserstoff extrahiert wurde und der Trockengehalt dadurch gesteigert werden konnte. So wurde bei 100 bar und 40 °C 1,8 g_{H2O}/kg_{CO2} extrahiert, wohingegen bei 400 bar und 90 °C 6,2 g_{H2O}/kg_{CO2} entfernt wurden. Durch die Erhöhung des Drucks von 100 bar auf 400 bar wurde mehr Wasser aus dem Faserstoff extrahiert, dennoch ist deutlich zu erkennen, dass besonders durch die Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck von 40 °C auf 90 °C mehr Wasser aus dem Faserstoff extrahiert wurde. Der Einfluss der Temperatur ist damit höher als der Einfluss des Drucks.

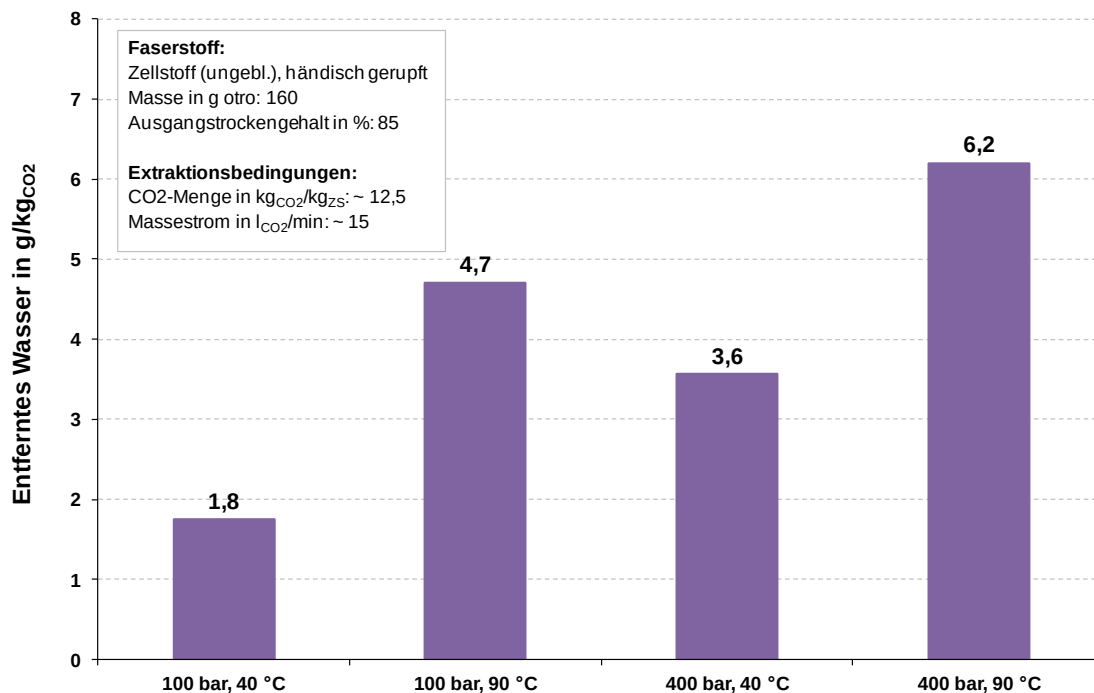


Abbildung 4: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Trocknung von ungebleichtem Zellstoff; (HPE-lab 500 ohne CO₂-Rückführung)

Auf Grund des hohen Ausgangstrockengehalts von 85 % und der relativ geringen eingesetzten CO₂-Menge bei hoher Probenmenge, konnte der Trockengehalt in Abbildung 4 nicht signifikant weiter erhöht werden. Durch die, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, ergänzte CO₂-Rückführung war es später möglich, die Faserstoffproben mit einer unbegrenzten Menge an CO₂ zu extrahieren und damit auch Faserstoffproben mit einem niedrigeren Trockengehalt zu untersuchen.

Abbildung 5 zeigt die spezifische extrahierte Menge Wasser, welche aus dem gebleichten Zellstoff mit einem Ausgangstrockengehalt von 50 % alle

0,5 kg_{CO2}/50 g_{Zellstoff (gebl.)} ($\triangleq$ 10 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)} auf der x-Achse) an den beiden Extrempunkten (100 bar bei 40 °C und 400 bar bei 90 °C) abgeschieden wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender CO₂-Menge konstant Wasser aus der Faserstoffprobe abgeschieden wurde, jedoch bei höherem Druck und Temperatur die Effizienz signifikant besser ist. Bei der Extraktion mit 100 bar und 40 °C nahm bis 80 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)} die Menge an abgeschiedenem Wasser je kg_{CO2} zunächst zu, jedoch wurde dort nur eine maximale extrahierte Wassermenge von 0,99 g_{Wasser}/kg_{CO2} erreicht. Im weiteren Extraktionsprozess nahm die Menge an abgeschiedenem Wasser je kg_{CO2} wieder ab, sodass nach 170 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)} weniger als 0,1 g_{Wasser}/kg_{CO2} abgeschieden wurde. Eine weitere Extraktion war an dieser Stelle nicht mehr sinnvoll, obwohl insgesamt nur 4,3 g Wasser abgeschieden wurden. Der anhand des abgeschiedenen Wassers berechnete Trockengehalt lag am Ende des Versuchs bei 54,2 %, wohingegen der an der extrahierten Faserstoffprobe gemessene reale Trockengehalt bei 60,3 % lag. Eine weitaus bessere Trocknungsleistung konnte durch die Erhöhung des Drucks auf 400 bar und der Temperatur auf 90 °C erreicht werden. Nachdem in den ersten ($\triangleq$ 10 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)} nur 0,1 g_{Wasser}/kg_{CO2} abgeschieden wurde, beginnt der lineare Trocknungsverlauf, so wie er anhand des ungebleichten Zellstoffs in Abbildung 4 beschrieben wurde. Bei dem gebleichten Zellstoffplatten wurde das Wasser bis zu 50 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)} kontinuierlich mit 5 g_{Wasser}/kg_{CO2} abgeschieden. Erst nach 140 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)} wurden weniger als 1 g_{Wasser}/kg_{CO2} extrahiert. Insgesamt wurden 21 g Wasser aus dem Faserstoff abgeschieden und somit im Vergleich zur Extraktion bei 100 bar und 40 °C nach 140 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff (gebl.)} das Fünffache an Wasser aus der Faserstoffprobe extrahiert. Der berechnete Trockengehalt lag nach der Extraktion bei 85 %, wohingegen der gemessene Trockengehalt 91 % erreichte.

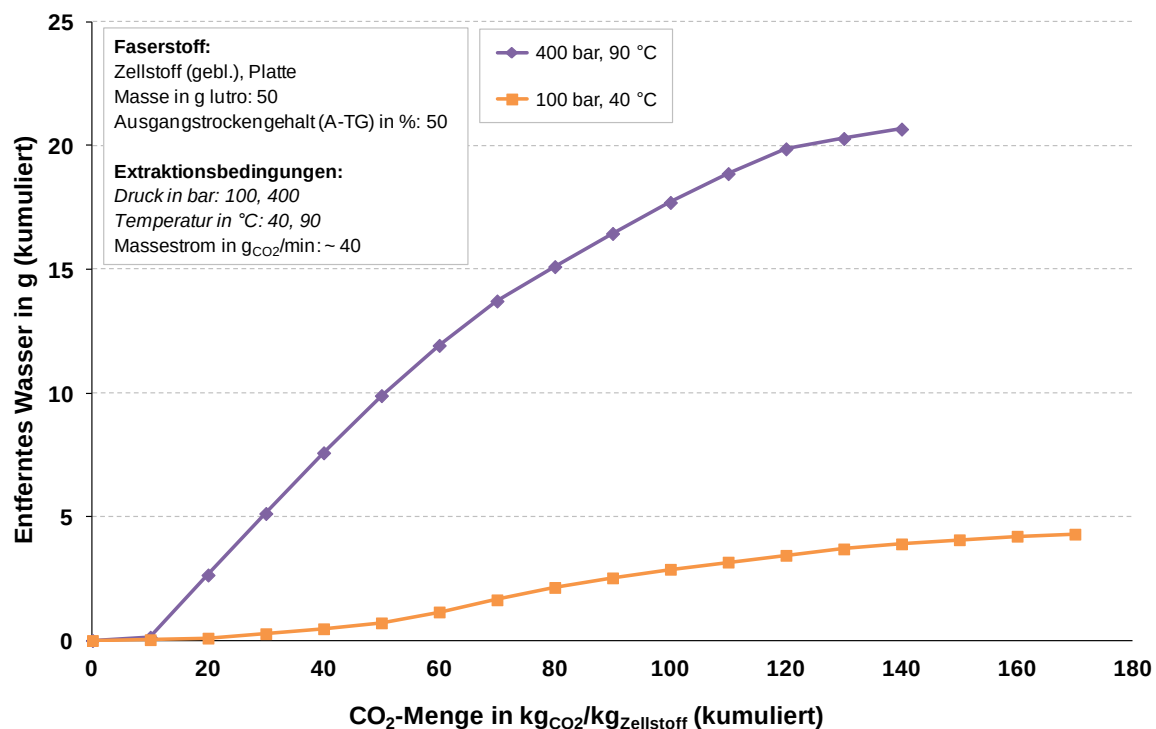


Abbildung 5: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Trocknung von gebleichtem Zellstoff; (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)

6.2.2 Einfluss des Ausgangstrockengehalts

In **Abbildung 6** ist die Menge an extrahiertem Wasser über die eingesetzte CO_2 -Menge bei verschiedenen Ausgangstrockengehalten dargestellt. In diesem Versuch wurde das aus dem gebleichten Zellstoff extrahierte Wasser alle $0,5 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/50 \text{ g}_{\text{Zellstoff (gebl.)}}$ ($\triangleq 10 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zellstoff (gebl.)}}$ auf der x-Achse) gravimetrisch bestimmt. Die Trocknungskurve der Faserstoffprobe mit einem Ausgangstrockengehalt von 50 % wurde bereits in Abbildung 5 dargestellt und ausführlich beschrieben. Im linearen Extraktionsbereich wurden $5 \text{ g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ extrahiert, bevor die Trocknungskurve in den Übergangs- und Diffusionsbereich übergeht. Nach $130 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zellstoff (gebl.)}}$ wurden 20 g Wasser abgeschieden und ein Endtrockengehalt von 91 % erreicht. Im Vergleich dazu verläuft die Trocknungskurve mit einem Ausgangstrockengehalt von 85 % tendenziell ähnlich – nur auf einem niedrigeren Niveau. Bis zu einer eingesetzten CO_2 -Menge von $40 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zellstoff (gebl.)}}$ wurden $2 \text{ g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ abgeschieden, also fast halb so viel wie bei einem Ausgangstrockengehalt von 50 %. Anschließend geht die Trocknungskurve in den Übergangs- und Diffusionsbereich über, wobei schon nach $60 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zellstoff (gebl.)}}$ weniger als $1 \text{ g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ abgeschieden wurde. Nach $100 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zellstoff (gebl.)}}$ lag der berechnete Trockengehalt bei 92,6 %, bzw. am Ende des Versuchs nach $130 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Zellstoff (gebl.)}}$ bei 92,9 %, wobei insgesamt $4,1 \text{ g}$ Wasser extrahiert wurden. Der tatsächlich gemessene Trockengehalt lag nach dem Versuch bei 94,4 %.

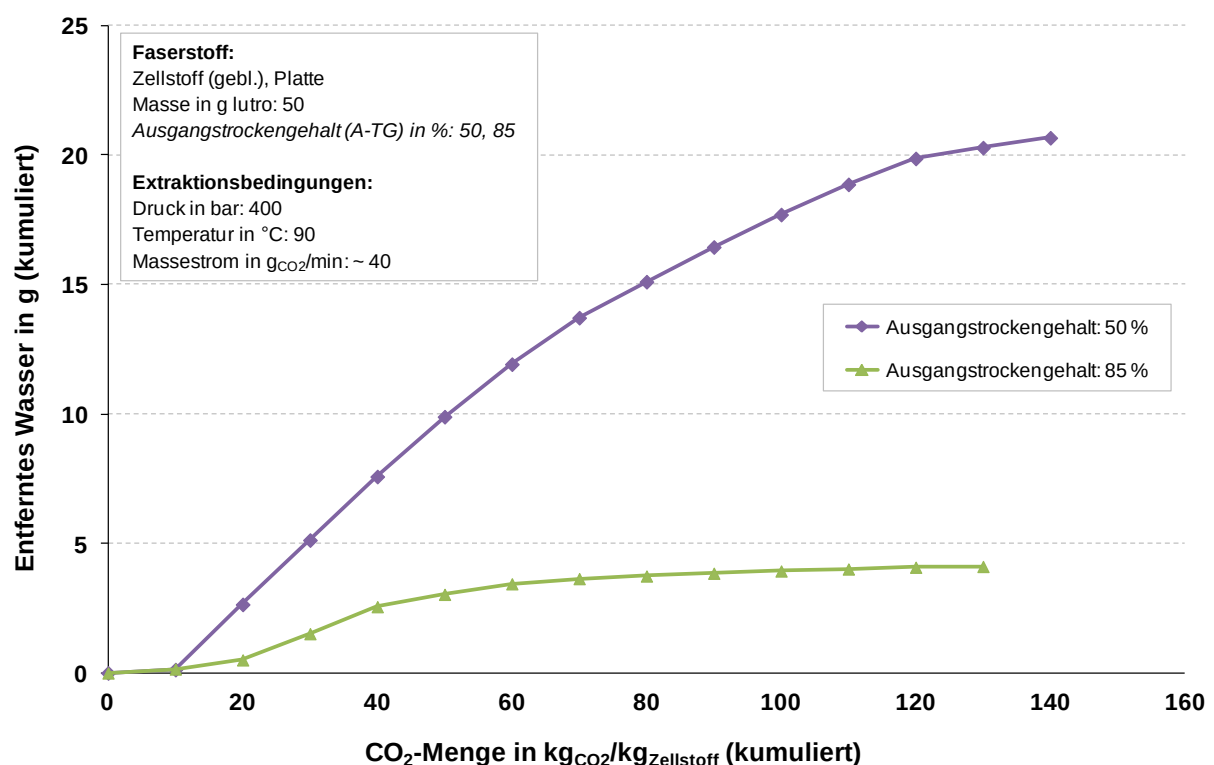


Abbildung 6: Einfluss des Ausgangstrockengehalts auf die Trocknung von gebleichtem Zellstoff; (HPE-lab 500 mit CO_2 -Rückführung)

Der deutliche Unterschied zwischen den beiden Trocknungskurven resultiert aus den unterschiedlichen Bindungsarten des Wassers bei verschiedenen Ausgangstrockengehalten. So liegt bei der Faserstoffprobe mit einem Ausgangstrockengehalt von 50 % das Wasser frei an der Faseroberfläche und in Poren vor und kann somit direkt von dem scCO_2 aufgenommen und extrahiert werden. Die Trocknungskurve flacht erst ab, wenn das freie Wasser extrahiert wurde. Bei einem Ausgangstrockengehalt von 85 % liegt das Wasser hingegen nicht frei im Fasergefüge vor und das scCO_2 muss direkt das an den Fasern und im Faserlumen gebundene Wasser extrahieren (vgl. Abbildung 1).

Wird TMP mit den gleichen Ausgangstrockengehalten extrahiert wie der Zellstoff in Abbildung 6, so ist der gleiche Kurvenverlauf des entfernten Wassers erkennbar. Bei einem Ausgangstrockengehalt von 42 % wurden zunächst $5 \text{ g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ aus der Faserstoffprobe extrahiert (linearer Extraktionsbereich). Bei der weiteren Extraktion des TMP geht die Extraktionskurve in den Übergangsbereich über, wo nach $130 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{TMP}}$ 23 g Wasser abgeschieden wurden. In dem anschließenden Diffusionsbereich konnte beim Einsatz weiterer $70 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{TMP}}$ insgesamt nur noch weniger als 2 g Wasser abgeschieden werden. Die dazugehörige Extraktionskurve ist als Abbildung A im Anhang zu finden.

6.2.3 Einfluss der Entnahmestelle im Extraktor

In **Abbildung 7** ist der gemessene Trockengehalt der extrahierten TMP-Probe über die eingesetzte CO_2 -Menge dargestellt. Für jeden Versuchspunkt wurde eine neue Probe extrahiert und der Trockengehalt an Extraktoreingang, -mitte und -ausgang gemessen. Bezogen auf die eingesetzte Faserstoffmasse im Extraktor wurde die eingesetzte CO_2 -Menge in den ersten sechs Versuchspunkten um jeweils $1 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/50 \text{ g}_{\text{TMP}}$ erhöht. Dies entspricht jeweils $20 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{TMP}}$ auf der x-Achse. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Trocknung des Faserstoffs signifikant von der Position der Probe im Extraktor abhängig ist. So wurde der Trockengehalt des Faserstoffs während den ersten $20 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{TMP}}$ zunächst am Extraktoreingang auf 95 % gesteigert, blieb jedoch in der Extraktormitte sowie am -ausgang auf konstantem Niveau. Eine signifikante Steigerung des Trockengehalts war nach einer Extraktion mit $60 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{TMP}}$ in der Extraktormitte und nach einer Extraktion mit $100 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{TMP}}$ am Extraktorausgang zu messen. Im Mittel wurde nach einer Extraktion mit $120 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{TMP}}$ ein Trockengehalt von 94 % erreicht. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Faserstoff zunächst an der Eintrittsstelle des CO_2 in den Extraktor getrocknet wird. Da die Löslichkeit von Wasser in scCO_2 gering ist, nimmt das frische, unbeladene CO_2 zunächst am Extraktoreingang das Wasser auf, bis es gesättigt ist, und strömt dann durch die restliche Faserstoffprobe. Erst wenn die Faserstoffprobe am Extraktoreingang so trocken ist, dass das eingeleitete CO_2 nicht mehr direkt gesättigt wird, kann Wasser aus der restlichen Faserstoffprobe extrahiert werden.

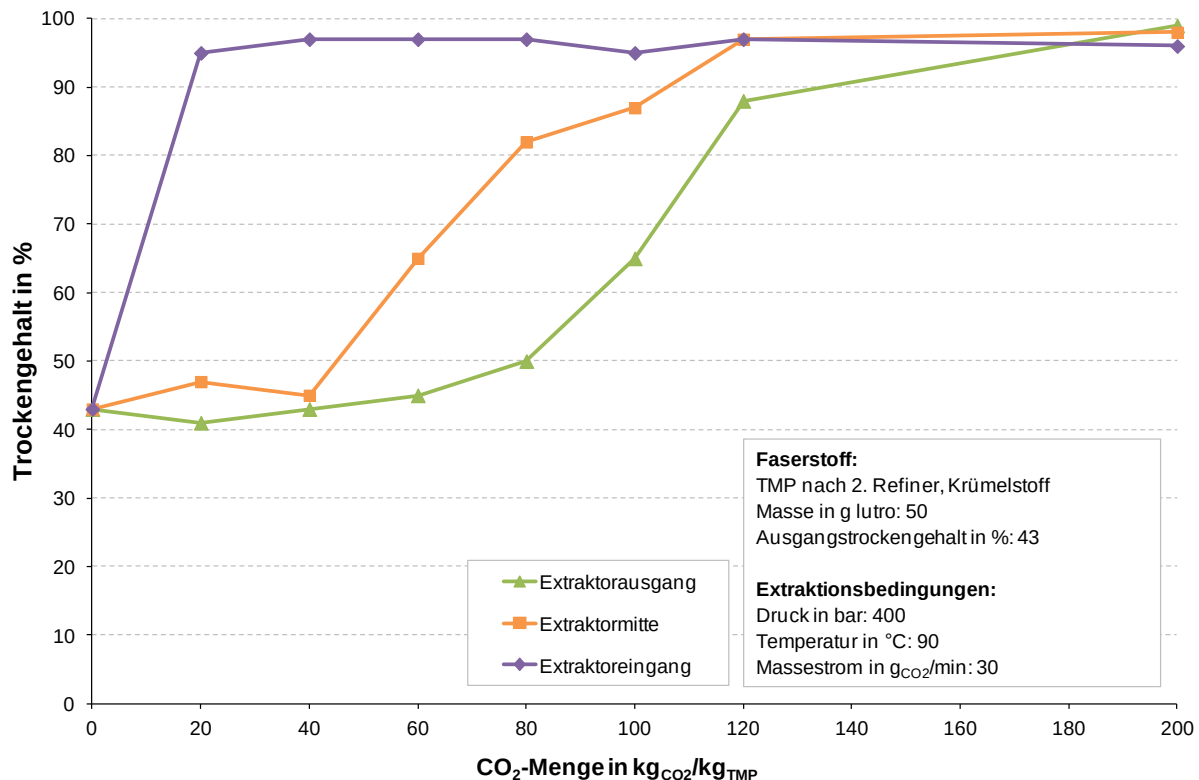


Abbildung 7: Einfluss der Entnahmestelle im Extraktor auf Trocknung von TMP; (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)

6.2.4 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des CO₂

In **Abbildung 8** ist der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ auf die Trocknung von TMP bei verschiedenen Ausgangstrockengehalten dargestellt. Aufgetragen ist die am Abscheider entnommene Menge an entferntem Wasser in g je kg_{CO2}/kg_{TMP}. Bei einem Ausgangstrockengehalt von 43 % scheint es, dass durch die etwas langsamere Extraktion mit 30 g/min mehr Wasser vom CO₂ aufgenommen werden konnte und damit extrahiert wurde als bei der Extraktion mit 65 g/min. Der Trockengehalt wurde um 24 % bei der Extraktion mit 65 g/min und um 26 % bei der Extraktion mit 30 g/min gesteigert. Diese Differenz ist jedoch nicht als signifikant zu bewerten. Bei der Extraktion der TMP-Probe mit einem Ausgangstrockengehalt von 81 ± 1 % ist zu erkennen, dass die Extraktionsgeschwindigkeit auch keinen Einfluss auf die Menge des entfernten Wassers hatte. Bei einer sehr langsamen Extraktion mit 15 g/min und einer schnellen Extraktion mit 65 g/min wurden jeweils ca. 6,5 g_{H2O} je 60 kg_{CO2}/kg_{TMP} extrahiert und somit bei beiden Versuchen der Trockengehalt um 17 % gesteigert.

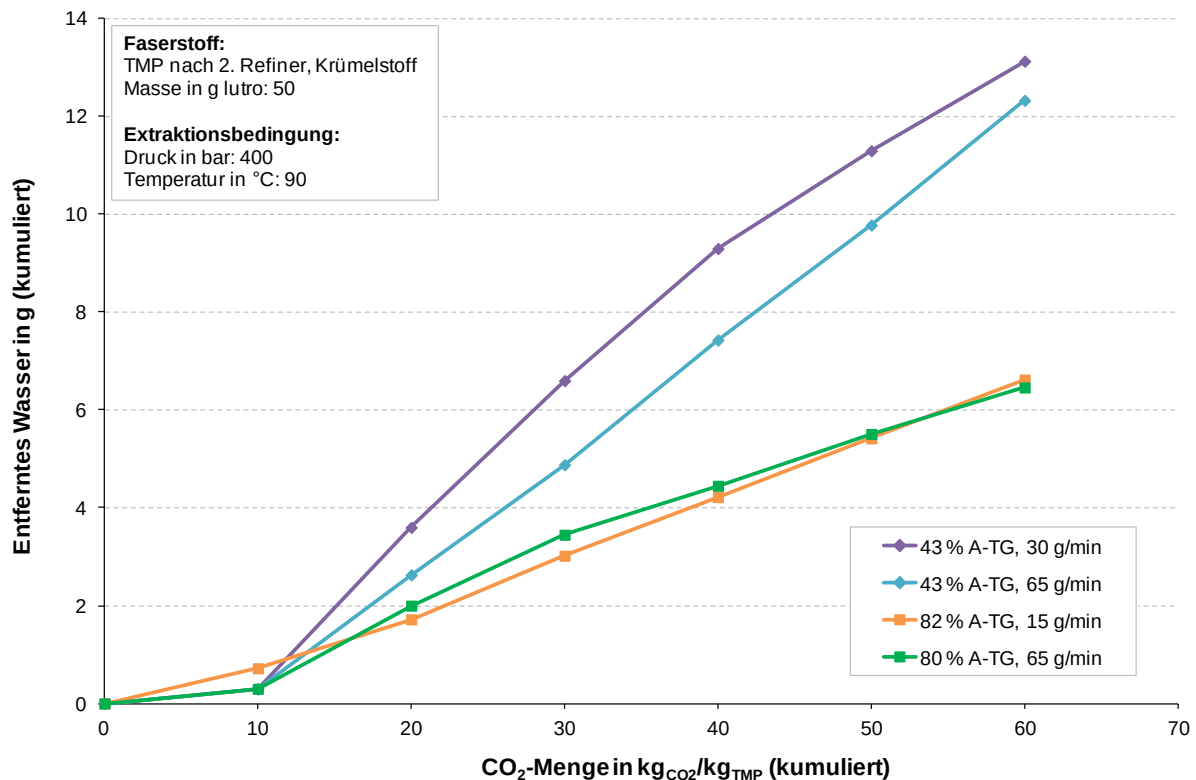


Abbildung 8: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ auf Trocknung von TMP bei verschiedenen Ausgangstrockengehalten (A-TG); (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)

6.2.5 Einfluss der Probenvorbereitung

Durch unterschiedliche Probenvorbereitungen konnte die Dichte bzw. die freie Oberfläche des Fasergefüges des zu extrahierenden Stoffes variiert werden. Da in diesem Projekt die Versuche mit Frischfaserstoffen durchgeführt wurden, ist eine Auswaschung von Feinstoffen o. ä. bei der Laborblattbildung im Vergleich zu den Filterkuchen eher nicht wahrscheinlich, sodass von einem gleichen Trocknungsergebnis ausgegangen werden konnte. Durch die Gefriertrocknung des desintegrierten Zellstoffs wurde das Fasergefüge offener und voluminöser.

Zur Betrachtung des Einflusses der Extraktion bei verschiedenen Vorbehandlungen des Faserstoffs vor der Extraktion wurde die Trockengehaltssteigerung an gemahlenen Zellstoff untersucht, aus dem nach einer Desintegration entsprechend Laborblätter, Filterkuchen und gefriergetrocknete Proben hergestellt wurden (siehe Kapitel 5.2). Diese Proben wurden gezielt auf einen Trockengehalt von 51 ± 1 % befeuchtet und anschließend jeweils bei 90 °C und 300 bar mit 25 kg_{CO2}/kg_{zs} extrahiert (**Abbildung 9**). Anhand der Trockengehaltssteigerung ist zu erkennen, dass die Probenvorbereitung keinen signifikanten Einfluss auf die Extraktion von Wasser durch das scCO₂ hat. Lediglich bei der gefriergetrockneten Faserstoffprobe scheint eine minimal höhere Trockengehaltssteigerung erkennbar zu sein. Dies könnte daran liegen, dass die gefriergetrockneten Faserstoffe eine größere Oberfläche zur Verfügung stellen, an denen sich die Wassermoleküle bei der gezielten Befeuchtung anlagern können und somit bei der Extraktion besser entfernt werden

können. Da die Trocknung jedoch mit einer relativ geringen Probenmenge durchgeführt wurde, ist der Unterschied zu den getrockneten Laborblättern und Filterkuchen als nicht signifikant einzuordnen. Auf Grund der zum Zeitpunkt dieser durchgeführten Versuche nicht vorhandenen CO₂-Rückführung, konnte die Probenmenge bei diesen Versuchen nicht erhöht werden.

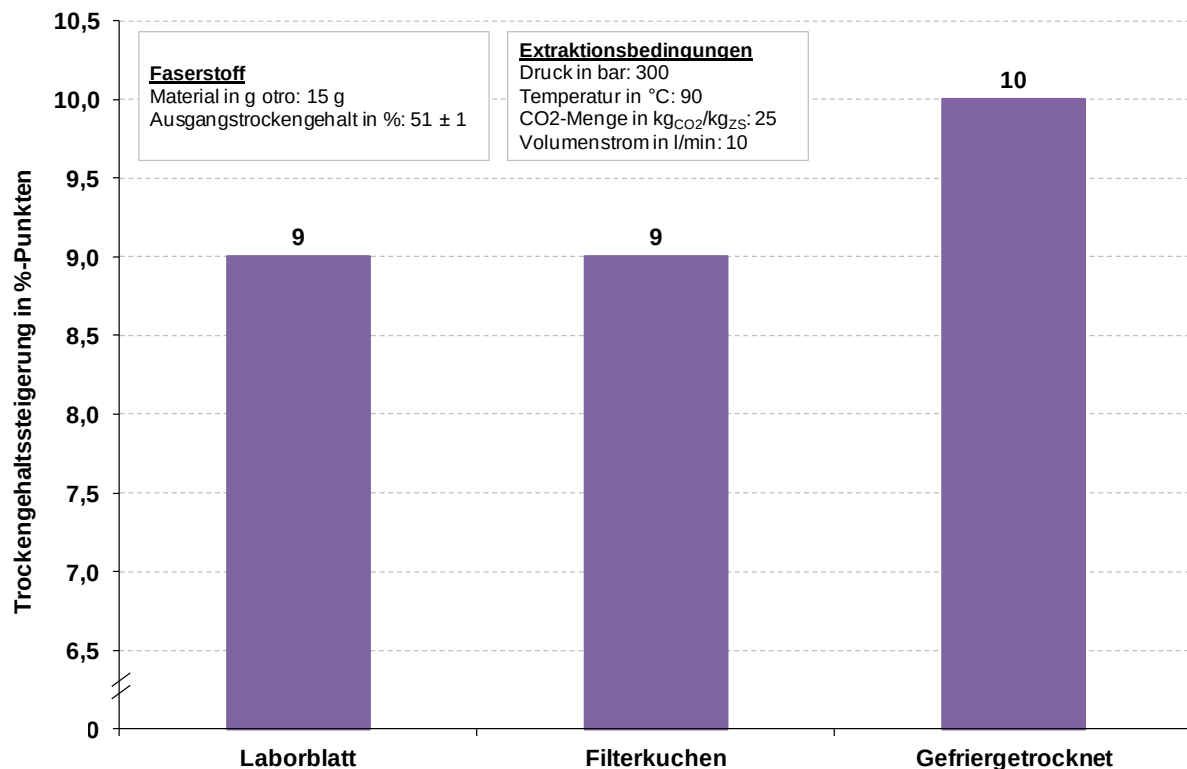


Abbildung 9: Einfluss der Probenaufbereitung von gemahlenem Zellstoff (Laborblatt, Filterkuchen, gefriergetrocknete Probe) auf Trocknung; (HPE-lab 500 ohne CO₂-Rückführung)

6.2.6 Einfluss des Mahlgrads des Ausgangsstoffs

Auch durch die Mahlung lässt sich die spezifische Oberfläche des Faserstoffs verändern. In **Abbildung 10** ist der Einfluss der Mahlung auf die Trockengehaltssteigerung von gezielt befeuchteten Laborblättern durch die scCO₂-Extraktion dargestellt. Dafür wurde ungemahlener Zellstoff (15,5 SR) und gemahlener Zellstoff (50 SR) desintegriert, gezielt auf 50 % und 85 % Ausgangstrockengehalt befeuchtet und anschließend extrahiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Trockengehalt der gemahlenen Stoffe genauso wie der ungemahlenen Stoffe um jeweils 9 % gesteigert wurde. Durch die Mahlung wurde das Extraktionsergebnis demnach nicht beeinflusst. Die Ergebnisse sollten jedoch mit Vorsicht angesehen werden, da eine sehr geringe Faserstoffmenge von 15 g_{otro} extrahiert wurde. Wie aus Kapitel 6.2.2 ersichtlich, müsste sich die Trocknung bei verschiedenen Ausgangstrockengehalten voneinander unterscheiden. Auf Grund der zum Zeitpunkt dieser durchgeführten Versuche nicht vorhandenen CO₂-Rückführung, war die Probenmenge bei diesen Versuchen limitiert.

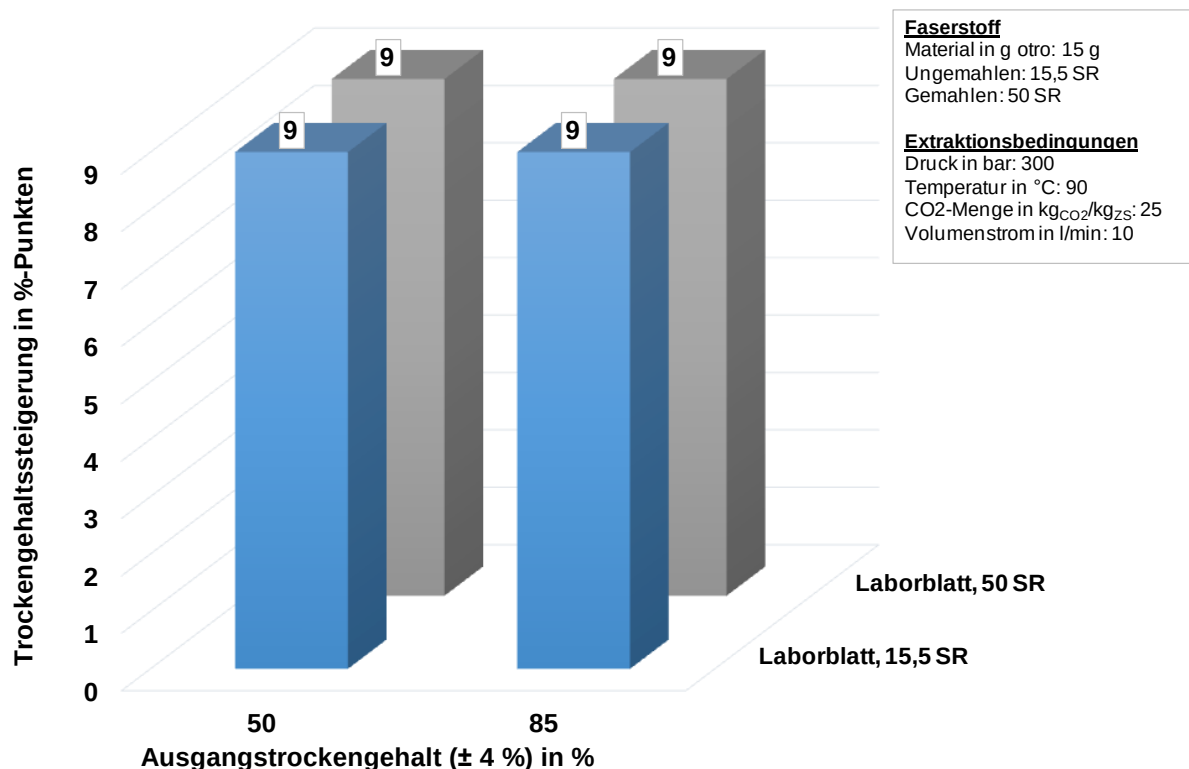


Abbildung 10: Einfluss der Mahlung des Ausgangsstoffs auf Trocknung von gebleichtem Zellstoff bei verschiedenen Ausgangstrockengehalten; (HPE-lab 500 ohne CO₂-Rückführung)

6.3 Einfluss der scCO₂-Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften

Der Einfluss der Extraktion mit scCO₂ auf den Faserstoff wurde an den beiden Zellstoffen sowie am TMP untersucht. Um den Einfluss der Extraktionstemperatur auf die papiertechnologischen Eigenschaften des gebleichten Zellstoffs sowie des TMP zu bewerten, wurden diese Faserstoffe bei gleichem Ausgangstrockengehalt (50 %) analog zu der Extraktionszeit im Trockenschrank bei gleicher Temperatur getrocknet. Des Weiteren wurde beim TMP eine an die Extraktion anschließende Latenzbehandlung durchgeführt.

Zunächst werden die Suspensions- und Festigkeitseigenschaften sowie die optischen Eigenschaften des gebleichten Zellstoffs betrachtet.

Die mittels des Kajaani FibreLab[®] gemessenen Fasereigenschaften der Referenz, der extrahierten und der thermisch behandelten Zellstoffe sind in **Abbildung 11** dargestellt. Aufgetragen sind die Faserlänge, die Faserfibrillation und der Curl. Weitere Fasereigenschaften wie die Faserbreite sind im Anhang in Tabelle B aufgelistet. An dieser Stelle wird deutlich gezeigt, dass die Extraktion sowie die thermische Behandlung des Zellstoffs keine Auswirkung auf die Faserlänge hat. Auch die Faserfibrillation wurde nicht beeinflusst. Es ist nur ein geringer Anstieg des Curls erkennbar, der jedoch nicht als signifikant eingestuft wird.

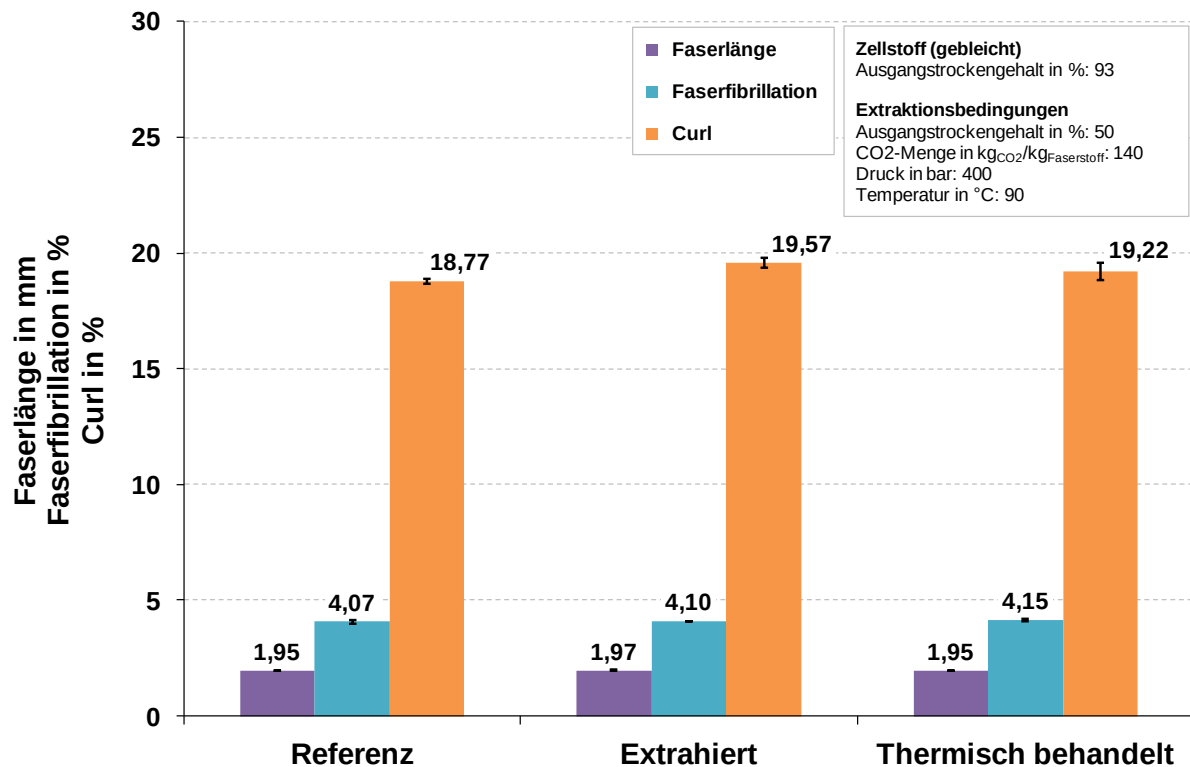


Abbildung 11: Einfluss der Extraktion auf Fasereigenschaften von gebleichtem Zellstoff; (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)

In **Abbildung 12** ist der Einfluss der Extraktion auf das Entwässerungsverhalten von gebleichtem Zellstoff anhand des SR-Werts und des Wasserrückhaltevermögens dargestellt. Zusätzlich sind die Parameter des Zellstoffs aufgeführt, der bei der Temperatur analog zur Extraktion (90 °C) für die gleiche Beanspruchungsdauer thermisch behandelt wurde. Bei Betrachtung des SR-Werts kann gezeigt werden, dass durch die Extraktion sowie durch die thermische Behandlung das Entwässerungsverhalten nicht beeinflusst wird. Da die Fasern nicht gekürzt oder fibrilliert wurden (Abbildung 11), hat sich der Entwässerungswiderstand nicht verändert. Im Vergleich zur Referenz haben die behandelten Proben ein niedrigeres Wasserrückhaltevermögen. Das würde bedeuten, dass die Fasern durch die Behandlung nicht mehr so viel Wasser aufnehmen können und sich dadurch weniger Wasserstoffbrückenbindungen bilden.

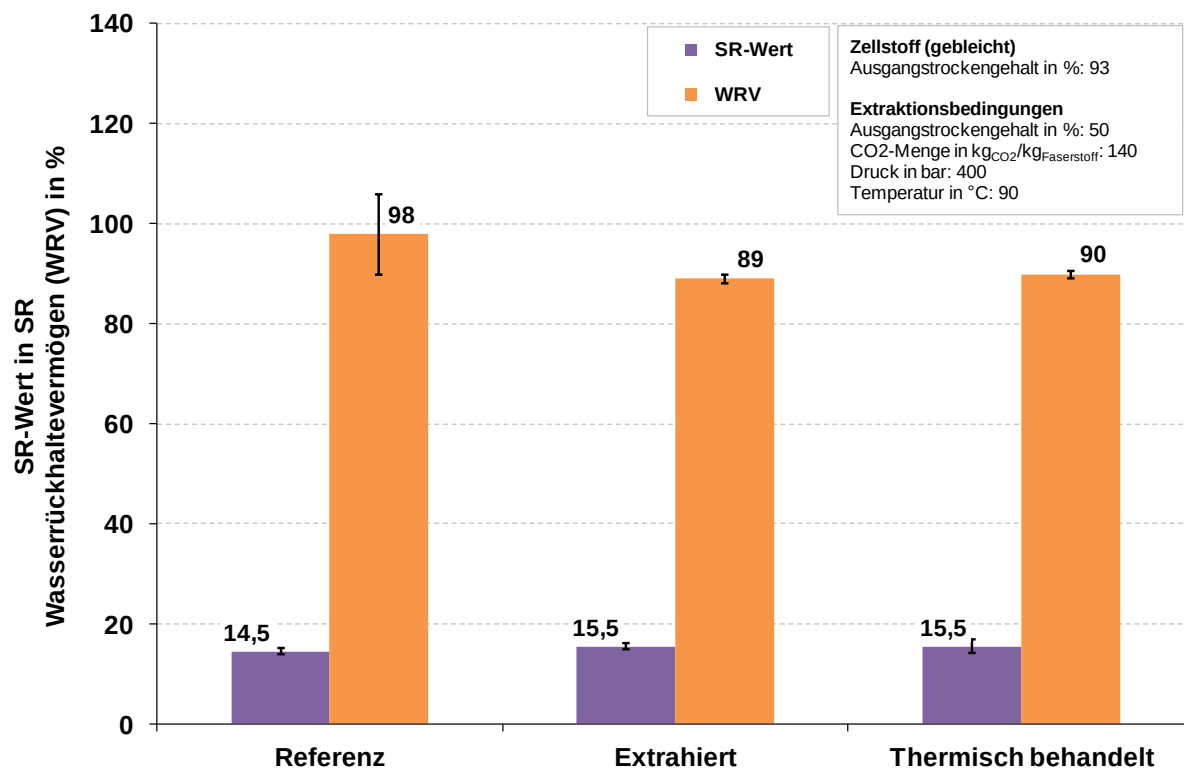


Abbildung 12: Einfluss der Extraktion auf Suspensionseigenschaften von gebleichtem Zellstoff; (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)

In **Abbildung 13** ist die Auswirkung der Extraktion auf die statische (Tensile-Index) und dynamische (WRA-Index) Festigkeit dargestellt. Die Index-Werte werden grundsätzlich durch Bezug der gemessenen Festigkeitswerte auf das Flächengewicht der untersuchten Laborblätter berechnet. Es wird deutlich, dass sich die Extraktion unter den genannten extremen Bedingungen auf die Festigkeitseigenschaften des Zellstoffs auswirkt. Der Tensile-Index wird um 25 % reduziert und der WRA-Index um 13 %. Der Einfluss der hohen Temperatur (90 °C) bei der Extraktion wird besonders beim WRA-Index deutlich, da die thermische Behandlung des Zellstoffs bei 90 °C über die entsprechende Behandlungszeit wie bei der Extraktion die Festigkeit auf gleichem Niveau reduziert.

An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass bei diesem Versuch die Extraktion mit einem hohen CO₂-Einsatz, bei hoher Temperatur und hohem Druck durchgeführt wurde und sich dadurch eine lange und extreme Beanspruchung des Faserstoffs ergeben hat.

Die Reißlänge sowie die Bruchdehnung folgen dem gleichen Trend wie der Tensile-Index. Die dazugehörigen Einzelwerte sind im Anhang in Tabelle B aufgelistet. Dort sind auch die Daten der Biegesteifigkeit und der Rauheit aufgetragen, die unter Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht durch die Extraktion oder thermischen Behandlung beeinflusst wurden.

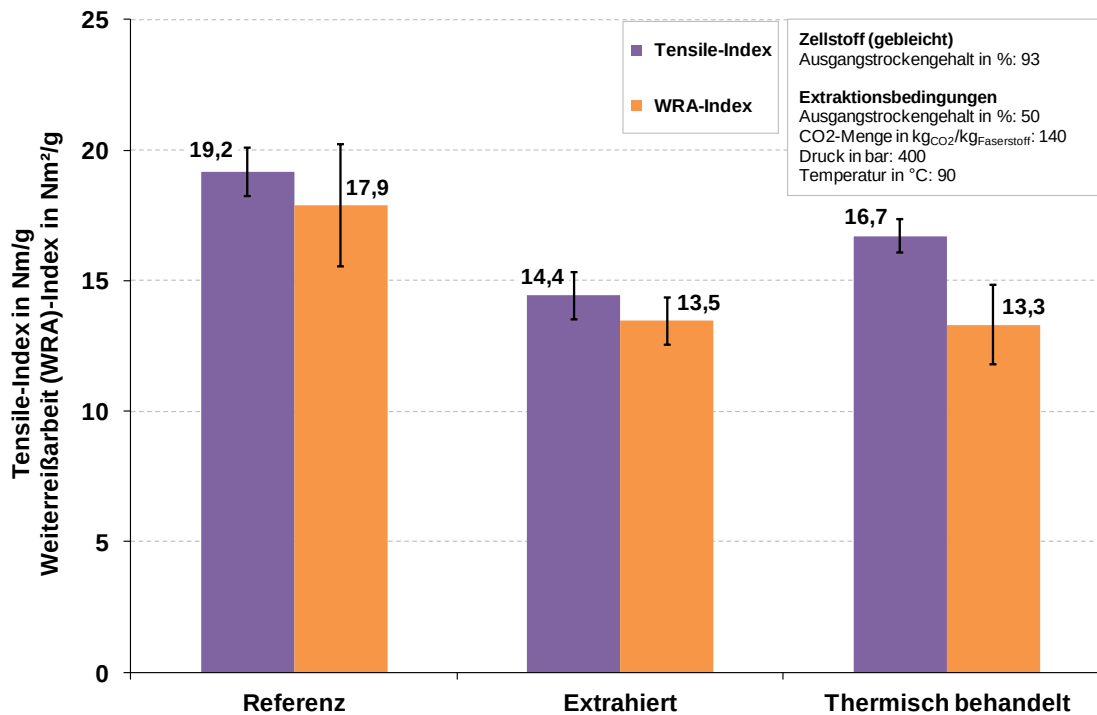


Abbildung 13: Einfluss der Extraktion auf Festigkeitseigenschaften von gebleichtem Zellstoff; (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)

Abbildung 14 zeigt den Einfluss der Extraktion und der thermischen Behandlung auf den Weißgrad des gebleichten Zellstoffs. Durch die Extraktion wurde der Weißgrad nicht beeinflusst und auch die thermische Behandlung zeigt keine signifikante Veränderung. Insgesamt liegt der Weißgrad mit 86 ± 1 % auf einem für gebleichten Zellstoff typischen Niveau. Auch bei Betrachtung des Farbortes sind bei den L*a*b*-Werten keine Abweichungen festzustellen (s. Tabelle B im Anhang).

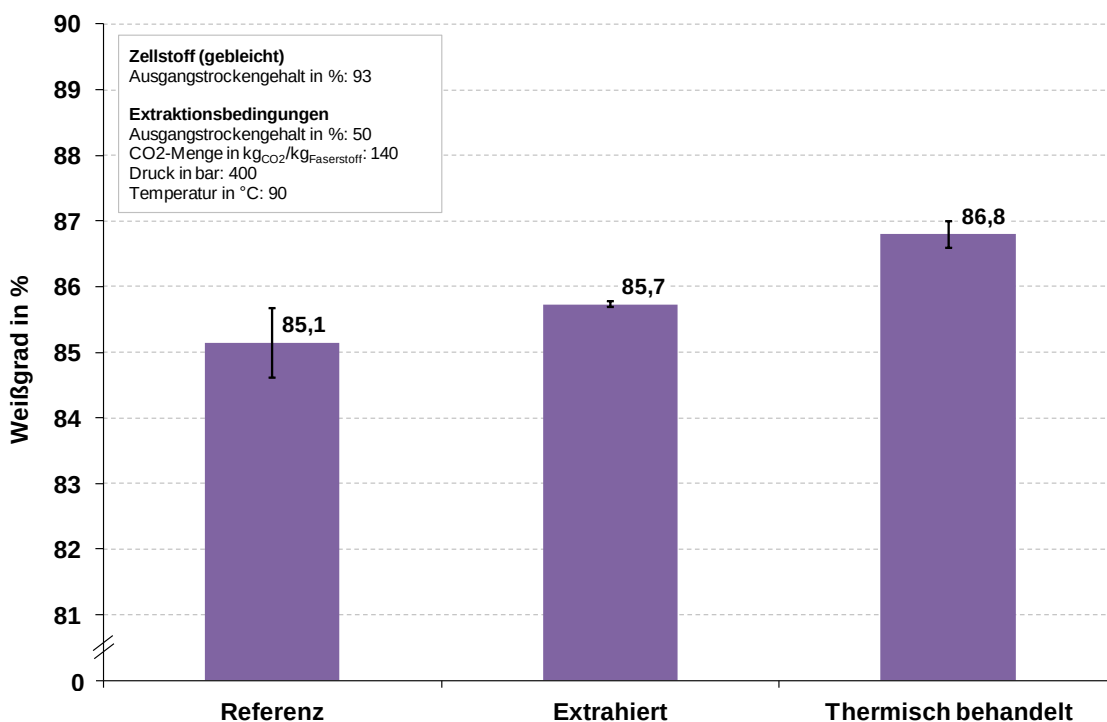


Abbildung 14: Einfluss der Extraktion auf den Weißgrad (D65, UVEX) von gebleichtem Zellstoff; (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)

Von dem in Abbildung 3 beschriebenen Langzeitversuch zur Trocknung von ungebleichtem Zellstoff wurden verschiedene papiertechnologische Eigenschaften untersucht und mit dem Referenzfaserstoff verglichen. Die Extraktion erfolgte bei 400 bar und 90 °C für knapp 13 Stunden, sodass der Faserstoff einer extremen Beanspruchung ausgesetzt war. Dennoch wurden die Fasereigenschaften nicht beeinträchtigt. Die Faserlänge sowie die –breite, die Faserfibrillation und auch der Curl haben sich durch die Extraktion im Vergleich zum Referenzfaserstoff nicht verändert. Des Weiteren wurde auch der Weißgrad nicht durch die Trocknung mit scCO₂ beeinflusst. Durch die Extraktion hatte sich der SR-Wert um knapp 2 SR verringert und das Wasserrückhaltevermögen wurde leicht reduziert. Eine signifikante Veränderung ist bei diesen Parametern jedoch nicht zu erkennen. Deutlicher wird der Einfluss der Extraktion auf die Festigkeiten und Oberflächeneigenschaften, da nach der sehr langen Behandlung mit scCO₂ bei diesen Extraktionsbedingungen die Weiterreißarbeit sowie der Tensile-Index signifikant gesunken sind und die Rauheit gestiegen ist. Die entsprechenden Messwerte sind im Anhang in Tabelle C aufgelistet.

Im Folgenden werden ausgewählte Suspensions- und Festigkeitseigenschaften sowie optische Kenngrößen von dem behandelten TMP zusammengefasst. Neben dem Referenz-TMP wurden die genannten Eigenschaften an mit 400 bar und 90 °C extrahierten TMP gemessen. Dafür wurden zwei verschiedene CO₂-Mengen eingesetzt (120 kg_{CO2}/kg_{Faserstoff} und 200 kg_{CO2}/kg_{Faserstoff}). Des Weiteren werden die Daten des thermisch behandelten TMP dargestellt, der bei 90 °C für die gleiche Zeit, die für die Extraktion gebraucht wurde, getrocknet wurde. Die Trocknungszeit für den Vergleich mit 120 kg_{CO2}/kg_{Faserstoff} betrug 185 Minuten, für 200 kg_{CO2}/kg_{Faserstoff} 336 Minuten. Damit soll der Einfluss der Temperatur, die der TMP während der Extraktion ausgesetzt ist näher betrachtet werden. Die weiteren geprüften Eigenschaften sind im Anhang in Tabelle D dargestellt.

Wie in **Tabelle 6** ersichtlich wird, hat die extreme Beanspruchung durch die scCO₂-Extraktion bei 400 bar und 90 °C, sowie die thermische Behandlung bei 90 °C keinen Einfluss auf die Faserlänge. Durch die Behandlungen wird jedoch der Curl leicht erhöht. Deutlich wird, dass die Festigkeiten durch die Behandlungen beeinflusst werden. Da für die Trocknung des TMP von 43 % auf 93 % Trockengehalt knapp 120 kg_{CO2}/kg_{TMP} nötig sind (vgl. Kapitel 5.2), sind die Eigenschaften vor allem bei diesen Extraktionseinstellungen zu betrachten. Es ist zu erkennen, dass hier der Einfluss noch nicht signifikant ist. Die Zugkraft sinkt um 2 Newton und der Weiterreißarbeits-Index liegt auf gleichem Niveau. Die Festigkeiten werden erst bei einer deutlich höheren Beeinflussung (hier: 200 kg_{CO2}/kg_{TMP}) stark reduziert. Noch deutlicher werden die Festigkeiten reduziert, wenn der TMP thermisch behandelt wird. Damit wird deutlich, dass die hohe Temperatur von 90 °C über die gesamte Behandlungszeit, einen wesentlichen Einfluss auf die untersuchten Eigenschaften hat. Ein signifikanter Einfluss der thermischen Behandlung sowie der Extraktion kann auf die optischen Eigenschaften festgestellt werden. Der Weißgrad sinkt durch die Trocknung im Trockenschrank um bis zu 3 %-Punkte und durch die Extraktion bei den extremen Extraktionsbedingungen um bis zu 6 %-Punkte.

Tabelle 6: Einfluss der Extraktion von TMP auf ausgewählte Eigenschaften

	Faser- länge (l) in mm	Curl in %	Zugkraft in N	WRA-Index in Nm ² /g	Weißgrad in % (UVEX C/10°)
Referenz	1,68	12	23,1	13,7	56,8
Thermisch 185 Minuten	1,67	15	22,3	11,7	55,8
Thermisch 336 Minuten	1,67	15	12,4	9,4	54,0
400 bar / 90 °C 120 kg _{CO2} /kg _{TMP}	1,68	16	21,3	13,8	52,2
400 bar / 90 °C 200 kg _{CO2} /kg _{TMP}	1,68	14	18,3	10,3	51,1

Auffällig ist bei Betrachtung der TMP-Laborblätter, dass sie insgesamt sehr inhomogen sind und auch im Referenzfaserstoff Stippen etc. zu erkennen sind. Da der TMP in einer Papierfabrik nach dem 2. Refiner entnommen wurde, bevor er weitere Sortierstufen durchlaufen hat, ist dies nicht zu vermeiden. Nach den Sortierstufen hätte der TMP nicht mehr einen ausreichend hohen Feuchtegehalt gehabt, um das eigentliche Ziel dieses Projektes – die Trocknung von Faserstoffen – zu untersuchen.

Da die Extraktion genauso wie die thermische Behandlung einen Einfluss auf die Festigkeiten von TMP haben und dabei besonders die Temperatur eine Auswirkung auf die Eigenschaften hat, wurde am Referenz-TMP sowie am extrahierten TMP eine Latenzbehandlung durchgeführt. Insgesamt zeigt sich, dass die Festigkeiten nach der Latenzbehandlung des Referenzfaserstoffs sowie des extrahierten Faserstoffs auf gleichem Niveau liegen, bzw. der extrahierte Faserstoff einen etwas höheren Tensile-Index aufweist. Durch die Latenzbehandlung wird der Curl des Referenz- sowie des extrahierten TMP deutlich gesenkt. Vor allem bei dem extrahierten TMP ist dies ausgeprägt, der nach der Latenzbehandlung geringer ist als der des extrahierten Referenzfaserstoffs. Lediglich der Weißgrad des extrahierten Faserstoffs kann durch die Latenz-behandlung nicht auf das gleiche Niveau angehoben werden. Dies ist durch die Verschiebung des a*-Wertes zu begründen. Insgesamt haben die Extraktion sowie die Latenzbehandlung keinen Einfluss auf die weiteren Fasereigenschaften wie Faserlänge und Faserfibrillation. Eine Zusammenfassung ausgewählter Ergebnisse ist in **Tabelle 7** aufgelistet, die weiteren Ergebnisse (Faserlängen, Farbort,...) sind in Tabelle E im Anhang dargestellt.

Tabelle 7: Einfluss der Latenzbehandlung auf Referenz und extrahierten Faserstoff (400 bar / 90 °C, /100 kg_{CO2}/kg_{TMP})

	Referenz	Extrahiert	Extrahiert + Latenzbeh.	Referenz + Latenzbeh.
Curl in %	k.M.	19,8	5,9	9,8
Wasserrückhaltevermögen in %	k.M.	99	150	151
Tensile-Index in Nm/g	13,0	3,4	27,3	25,9
WRA-Index in Nm ² /g	10,4	3,8	15,2	14,8
Weißgrad in %	54	47	51	53

6.4 Einfluss der scCO₂-Extraktion auf Prozesswasserqualität und Wirksamkeit von Retentionsmitteln

Zur Untersuchung des Einflusses der Extraktion auf Prozesswassereigenschaften wurden die Referenzprobe sowie der extrahierte Faserstoff aufgeschlagen und an dem dadurch enthaltenen Prozesswasser verschiedene Parameter. In **Abbildung 15** sind die Ergebnisse von TMP und einem gebleichten Zellstoff zusammengefasst. Durch die Extraktion werden der pH-Wert des Prozesswassers sowie der PCD-Gehalt im Vergleich zum Referenzfaserstoff nicht beeinflusst. Ein Anstieg der Leitfähigkeit ist vor allem beim extrahierten TMP zu erkennen, bei dem durch die Extraktion auch der chemische Sauerstoffbedarf des abgenutzten Prozesswassers signifikant reduziert wird.

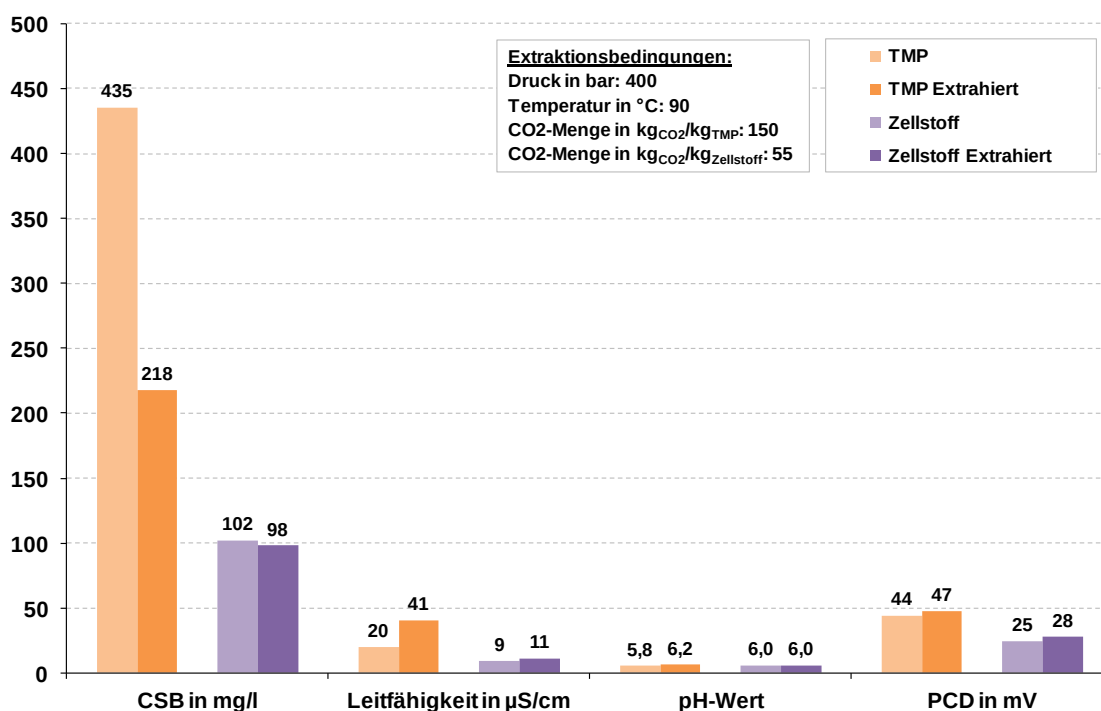


Abbildung 15: Einfluss der Extraktion auf Prozesswassereigenschaften

Bei der Extraktion mit scCO_2 werden unter anderem auch natürliche Holzinhaltsstoffe wie Terpene, Aldehyde, Ketone, Harzsäuren und ihre Derivate bzw. Abbauprodukte aus dem Faserstoff herausgelöst. Dies hat einen positiven Einfluss auf den Papierherstellungsprozess und besonders auf die Abwasserreinigung.

Um den Einfluss der Extraktion auf die Retentionswirkung zu bewerten, wurden Retentionsversuche (s. Kapitel 5.4.4) für verschiedene Retentionsmittel, die sich in ihrer Wirksamkeit unterscheiden, durchgeführt (s. Tabelle 3). In **Abbildung 16** ist für die verschiedenen Retentionsmittel die Steigerung der Retention bei TMP in Abhängigkeit der eingesetzten Additivmenge dargestellt. An sich hat der TMP schon eine relativ hohe Retention von ca. 90 %, die durch die Extraktion nochmals um 1-2 %-Punkte gesteigert wird. Deutlich wird durch die Ergebnisse in der Abbildung, dass die beiden Polymine keine eindeutige Steigerung der Retention bewirken. Zur Erhöhung der Retention ist Percol 830 besser geeignet, welche die Retention um bis zu 10 %-Punkte erhöht. Ein Unterschied in der Wirkungseffizienz ist zwischen dem Referenz-TMP und dem extrahierten TMP dabei nicht zu erkennen.

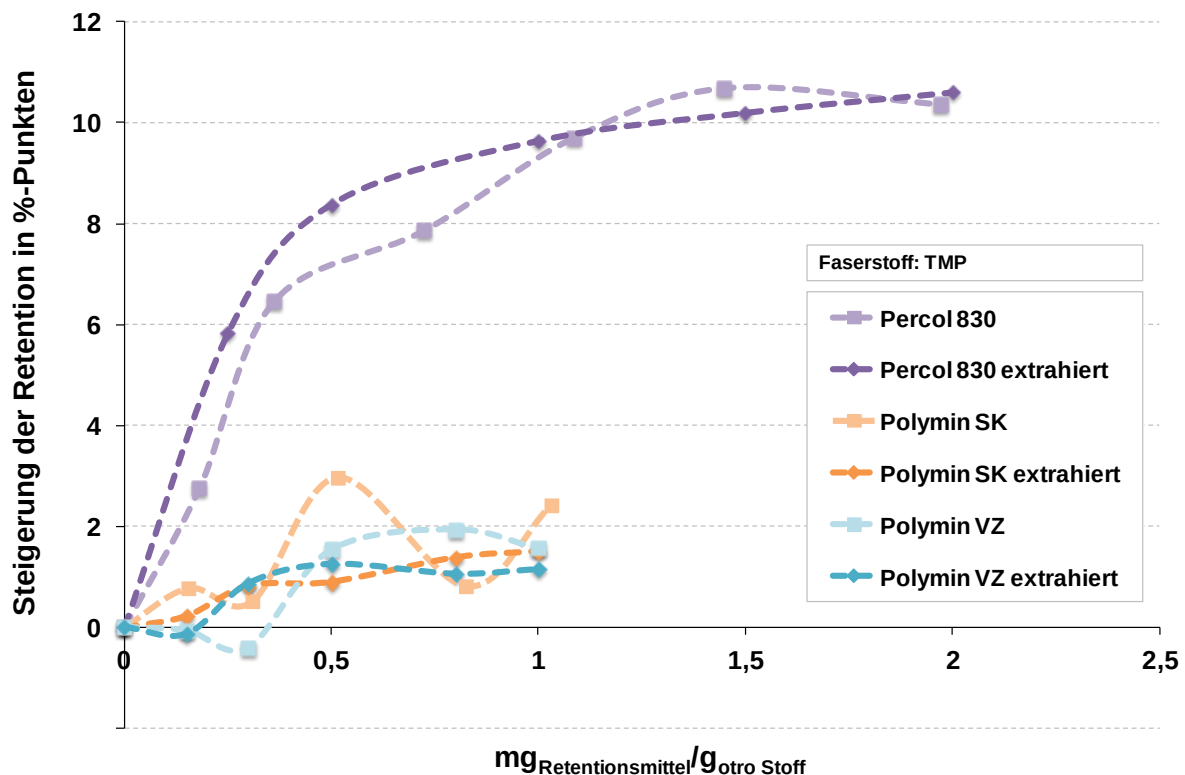


Abbildung 16: Einfluss der Extraktion auf die Retentionswirkung (DDJ-Methode) bei TMP

Der untersuchte Zellstoff hat an sich schon eine so hohe Retention, sodass eine sinnvolle Aussage über eine mögliche Retentionssteigerung nicht möglich war. Die Messwerte sind im Anhang in Tabelle F zu finden.

6.5 Einfluss der scCO₂-Extraktion auf die Bleiche

Zur Untersuchung des Einflusses der scCO₂-Extraktion auf die Bleichwirkung wurden an dem TMP eine Peroxid- sowie eine Dithionitbleiche durchgeführt.

Der Einfluss der Extraktion auf die reduzierende Dithionitbleiche von Holzstoff ist in **Abbildung 17** dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass die optischen Eigenschaften des TMP sowie des extrahierten TMP durch die Dithionitbleiche verbessert wurden. Im Vergleich zum Referenz-TMP, der nicht extrahiert wurde, konnte durch die Bleiche des unbehandelten Faserstoffs eine Erhöhung des Weißgrads um 9 %-Punkte erreicht werden. Der Weißgrad des extrahierten Faserstoffs wurde im Vergleich zum unbehandelten TMP um 5 %-Punkte gesteigert. Unter Beachtung des Einflusses der Extraktion auf den Weißgrad des ungebleichten TMP (Tabelle 6), der durch die Extraktion um bis zu 5 %-Punkte abnimmt, kann gezeigt werden, dass zwar der End-Weißgradgehalt des extrahierten und gebleichten TMP niedriger ist als bei dem nur gebleichten TMP, die Bleichwirkung an sich jedoch nicht schlechter ist. Die Ergebnisse der Weißgradsteigerung durch die Dithionitbleiche entsprechen der Literatur, in der eine Steigerung von 2,5 – 8 % ISO Weißpunkte beschrieben wird /16/. Neben dem Weißgrad ist durch die Bleiche eine Erhöhung der Helligkeit zu erkennen. Des Weiteren wird der Farbort im Vergleich zum unbehandelten TMP Richtung grün und blau verschoben.

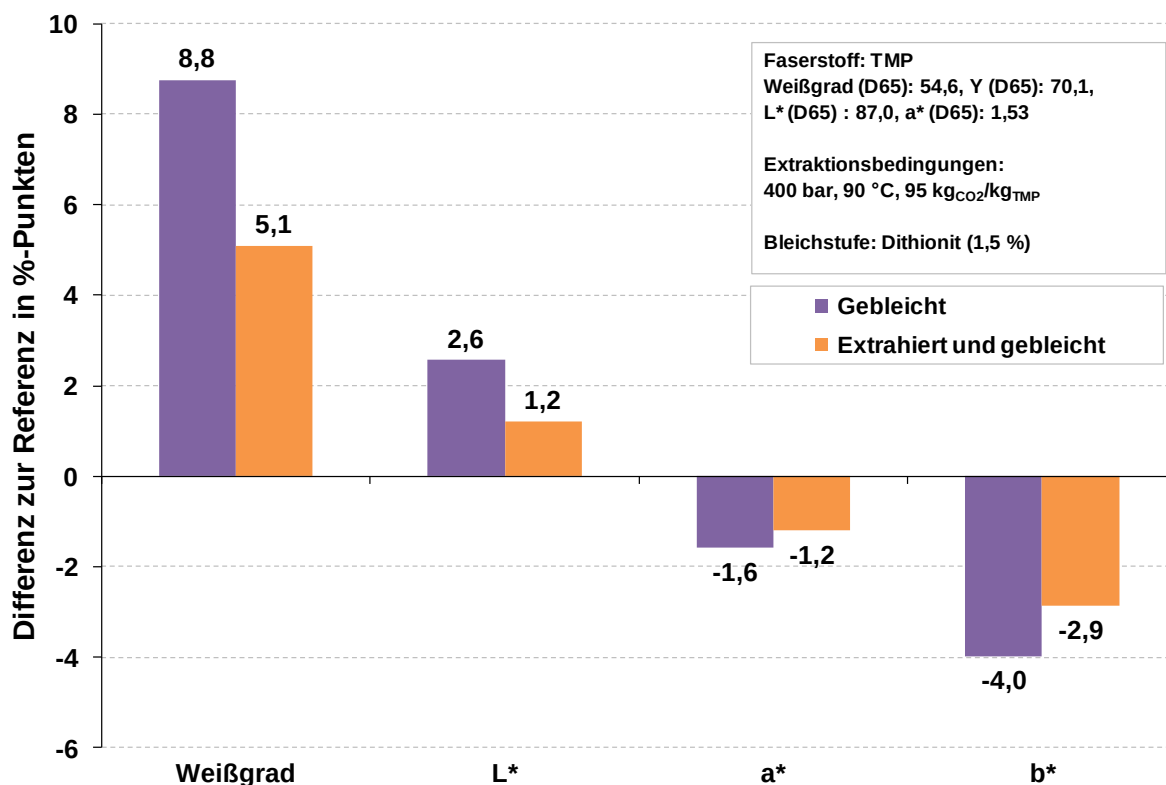


Abbildung 17: Einfluss der Extraktion auf die Dithionitbleiche von TMP, optische Messung mit D65 (L* = Helligkeit, a* = rot/grün-Verschiebung, b* = blau/gelb-Verschiebung)

In **Abbildung 18** ist der Einfluss der Extraktion auf die Wirkung der oxidativen Peroxidbleiche von TMP dargestellt. Aufgetragen sind die optischen Eigenschaften

des gebleichten und des extrahierten und gebleichten TMP. Wie bei der reduzierenden Bleiche konnte der Weißgrad durch die Bleiche verbessert werden. Auch durch die oxidative Bleiche wurde der Weißgrad des TMP um knapp 9 %-Punkte gesteigert. Der extrahierte und gebleichte TMP wurde im Vergleich zum Referenz-TMP um 7 %-Punkte erhöht. Da durch die Extraktion an sich der Weißgrad des TMP um knapp 5 %-Punkte reduziert wurde (Tabelle 6), ist die oxidative Bleichwirkung beim extrahierten TMP insgesamt sogar besser als beim unbehandelten TMP. Wie bei der reduzierenden Bleiche ist auch eine Verschiebung des Farborts Richtung grün und blau zu erkennen, jedoch auf niedrigerem Niveau.

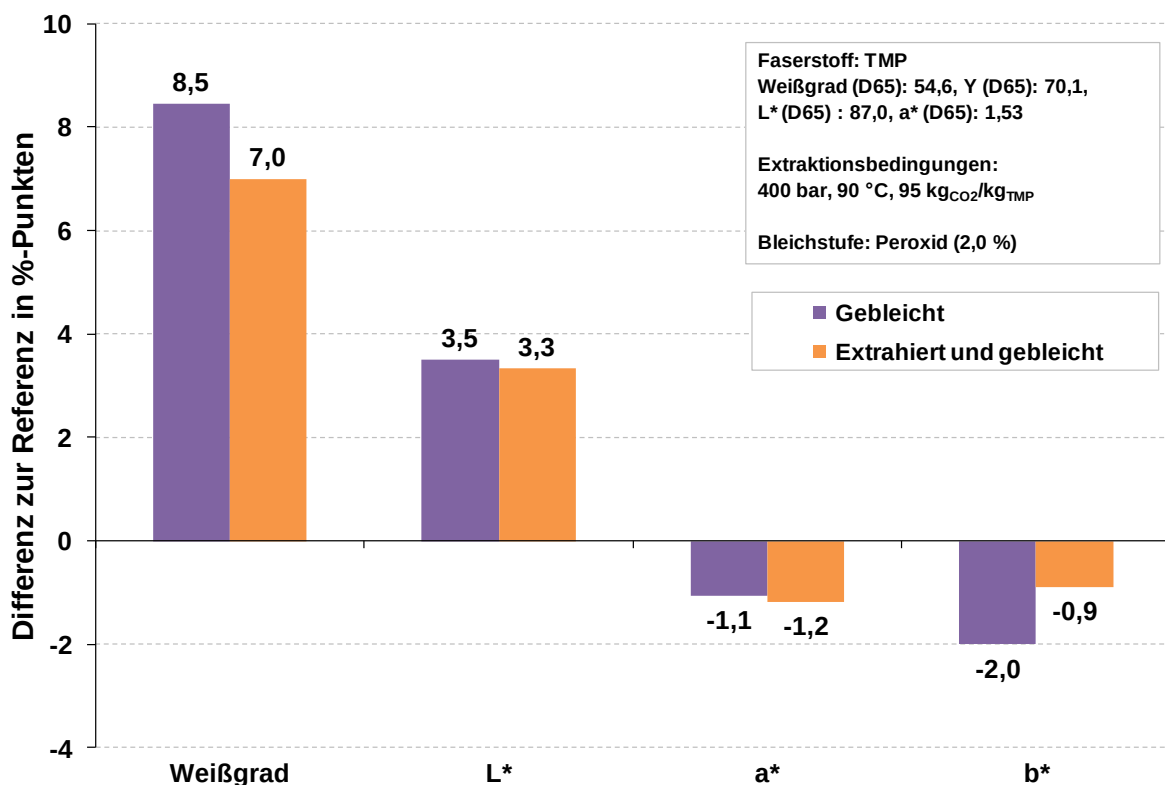


Abbildung 18: Einfluss der Extraktion auf die Peroxidbleiche von TMP, optische Messung mit D65 (L* = Helligkeit, a* = rot/grün-Verschiebung, b* = blau/gelb-Verschiebung)

6.6 Vergleich scCO₂- mit konventioneller Trocknung in der Papierindustrie

In diesem Projekt wurde gezeigt, dass eine Trocknung mit scCO₂ möglich ist. Wie in Kapitel 6.2 dargestellt, werden ca. 150 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff} zur Trocknung von gezielt befeuchtetem Zellstoff benötigt, um diesen von 50 % TG auf 91 % TG bzw. 96 % TG zu trocknen. Um den TMP (nach 2. Refiner in einer Papierfabrik entnommen) von 43 % TG auf 93 % zu trocknen, werden 120 kg_{CO2}/kg_{TMP} gebraucht. Mit steigendem spezifischem CO₂-Einsatz sinkt die Löslichkeit des Wassers aus den Faserstoffen deutlich. Zu Beginn der Extraktion mit 400 bar und 90 °C wurden bei der Extraktion des ungebundenen Wassers maximale Löslichkeiten von 5 g_{H2O}/kg_{CO2} gemessen. Würde die Löslichkeit über die gesamte Extraktion/Trocknung konstant bleiben, würden noch immer 92 kg_{CO2}/kg_{FS} benötigt werden, um 1 kg Faserstoff von 50 % TG auf 93 % TG zu trocknen.

In verschiedenen Literaturquellen lassen sich Löslichkeitswerte von bis zu $10 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ finden, jedoch wird dort mit CO_2 das frei liegende Wasser und kein gebundenes Wasser aus einer Matrix extrahiert /17/.

Das CO_2 durchläuft während der Extraktion/Trocknung, wie in Kapitel 5.3 ausführlicher beschrieben, verschiedene Aggregate, in denen es zum einen in den überkritischen Zustand überführt und zum anderen auch wieder entspannt wird. Zur Berechnung des Energieverbrauchs können die Enthalpien der einzelnen Prozessschritte herangezogen werden. Zur Verdeutlichung der Prozessschritte ist in **Abbildung 19** der Extraktionskreislauf in vereinfachter Form dargestellt. Zunächst wird, um Kavitationen in der Pumpe zu vermeiden, in Stufe 1 das CO_2 auf eine Temperatur von ca. 10°C gekühlt. Um im Extraktor den benötigten Druck einzustellen, wird das CO_2 in Stufe 2 durch die Pumpe verdichtet. Um im Extraktor den überkritischen Zustand des CO_2 zu erreichen, wird des Weiteren das CO_2 in Stufe 3 durch den beheizbaren Extraktormantel auf die gewünschte Extraktionstemperatur erhöht. Nach der Extraktion strömt das CO_2 durch ein Gegendruckventil, wo es durch adiabate Entspannung auf den Druck der Rückführung entspannt wird (Stufe 4). Der darauffolgende Abscheider wird beheizt, damit in Stufe 5 das CO_2 im gasförmigen Zustand in den Puffer strömt. Dieser wird in Stufe 6 wiederum gekühlt, sodass das CO_2 wieder in den flüssigen Zustand übergeht und durch die Pumpe erneut für die Extraktion im Kreislauf geführt werden kann.

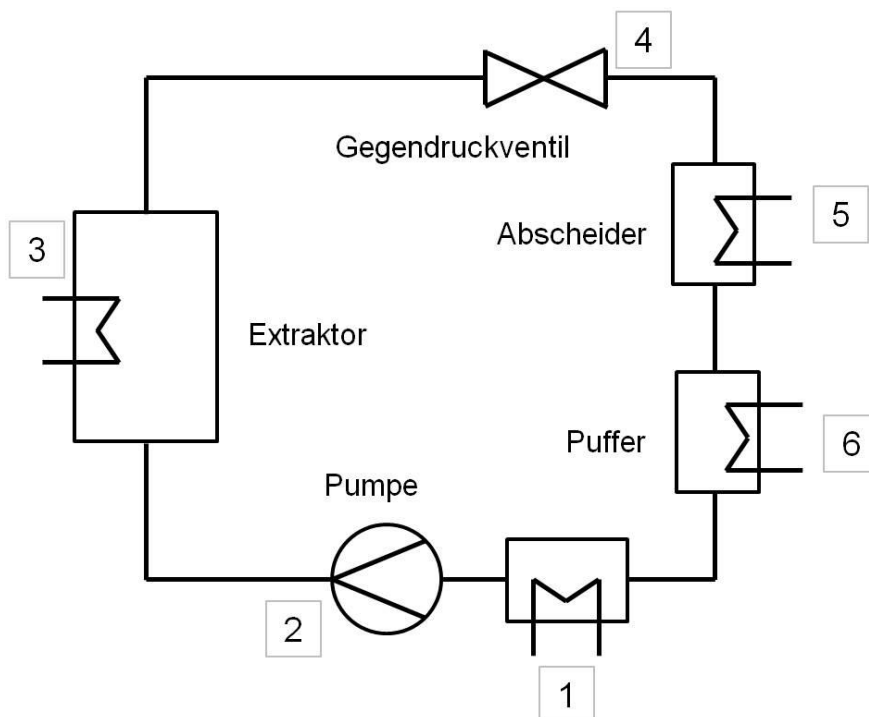


Abbildung 19: Vereinfachter Extraktionskreislauf /18/

In Abhängigkeit der Drücke und der Temperaturen der jeweiligen Prozessschritte lassen sich die Enthalpien bestimmen (**Tabelle 8**). Durch die adiabate Entspannung von Stufe 3 auf Stufe 4 und der damit einhergehenden gleichbleibenden Enthalpie, lässt sich die Temperatur an dieser Stelle berechnen.

Tabelle 8: Enthalpie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur /18/

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

Da die Trocknungsversuche meist bei 400 bar und 90 °C durchgeführt wurden, wird für diese Einstellungen die benötigte Energie je Tonne CO₂ berechnet, die aufgebracht werden muss, um die Enthalpiedifferenzen auszugleichen (**Tabelle 9**). Nicht mit angegeben werden Energieverbräuche, die beispielsweise für Pumpen o. ä. aufgebracht werden müssen. Diese sind von zu vielen Faktoren abhängig (CO₂-Durchsatz, Extraktorgröße,...), die innerhalb dieses Projektes nicht betrachtet werden sollen.

Tabelle 9: Energieverbrauch bei 400 bar/90 °C in Anlehnung an /18/

Schritt		Δ H in kJ/kg _{CO2}	Energieverbrauch in kWh/t _{CO2}
1 -> 2	Pumpen	37	10,3
2 -> 3	Heizen	101	28,1
3 -> 4	Entspannen	0	0
4 -> 5	Heizen	108	30,0
5 -> 6	Kühlen	-229	63,7
6 -> 1	Kühlen	-17	4,7
Gesamt	-	492	136,8

Die in Tabelle 9 aufgelisteten Energieverbräuche für 1 kWh/t_{CO2} müssen nun auf die weiter oben beschriebenen CO₂-Verbräuche übertragen werden, die für die Trocknung von den Faserstoffen (Zellstoff = 150 kg_{CO2}/kg_{Zellstoff}; TMP = 120 kg_{CO2}/kg_{TMP}) nötig sind. Des Weiteren wird der Energieverbrauch berechnet, wenn von einer konstanten maximalen Löslichkeit des Wassers im Faserstoff ausgegangen werden würde (92 kg_{CO2}/kg_{FS}). In **Tabelle 10** sind die Energieverbräuche für zwei verschiedene Szenarien dargestellt. Diese wurden wie im AiF-Projekt 17756 N (Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier) gewählt. Da beim Extraktionskreislauf die höchsten Kosten für das Heizen und das Kühlen des Fluids aufgebracht werden müssen,

besteht eine Möglichkeit die Kosten zu senken darin, das CO₂ von Stufe 5 auf 6 durch kaltes Wasser aus einem Fluss zu kühlen. Unter dieser Voraussetzung kann die Kühlleistung in diesem Schritt minimiert werden (Szenario 2).

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

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

Tabelle 10: Energieverbrauch für die Trocknung bei 400 bar und 90 °C in kWh/t_{Faserstoff}

Schritt	Energie- quelle	Szenario 1 (CO ₂ -Menge in t _{CO2} /t _{FS})			Szenario 2 (CO ₂ -Menge in t _{CO2} /t _{FS})		
		92	120	150	92	120	150
1 -> 2	Strom	948	1.236	1.545	948	1.236	1.545
2 -> 3	Dampf	2.583	3.369	4.212	2.583	3.369	4.212
4 -> 5	Dampf	2.762	3.603	4.504	2.762	3.603	4.504
5 -> 6	Strom	5.857	7.639	9.549	0	0	0
6 -> 1	Strom	435	567	709	435	567	709
Gesamt kWh/t _{FS}		12.583	16.413	20.516	6.728	8.775	10.969

Basierend auf den Enthalpieveränderungen (s. Tabelle 9) wurde in Tabelle 10 eine erste Bewertung des benötigten Energiebedarfs zur Trocknung von Faserstoffen mittels überkritischem CO₂ durchgeführt. Der in diesem Beispiel berechnete Energiebedarf zur Trocknung von TMP mit einem Trockengehalt von 43 % auf 93 % (Szenario 2, 120 t_{CO2}/t_{FS}) liegt bei knapp 8.800 kWh/t_{TMP} und damit um das siebenfache höher als bei der konventionellen Trocknung von Papier (1.200 kWh/t). Da in der Papierindustrie mehrere Tonnen Faserstoff pro Tag getrocknet werden und die Versuche in diesem Projekt jedoch nur mit einer maximalen Faserstoffmenge von bis zu 200 g und einem Extraktorvolumen bis zu 0,5 Liter durchgeführt wurden, ist die Übertragbarkeit der Berechnung in die industrielle Praxis noch nicht abschätzbar. Des Weiteren wurde der Großteil der Versuche mit feuchtem Krümelstoff und befeuchteten Zellstoffplatten durchgeführt, wohingegen der Faserstoff auf der Papiermaschine als Papierbahn in der Trockenpartie getrocknet wird.

7 Schlussfolgerung

Mit diesem Projekt wurde die generelle Machbarkeit der vollständigen Trocknung von Faserstoffen mit einem Ausgangstrockengehalt von 50 % mit überkritischem CO₂ aufgezeigt. Die Trocknungskurve verläuft entsprechend der typischen Extraktionskurve von Naturstoffen. Zunächst kann eine lineare Steigerung des Trockengehalts über die eingesetzte CO₂-Menge festgestellt werden. In dieser sogenannten Auswaschphase wird das in der Matrix frei zugängliche und im scCO₂ lösliche Wasser extrahiert. Nach der folgenden Übergangsphase wird das im Faserstoff gebundene Wasser in der Diffusionsphase aus dem Faserstoff extrahiert. Die Löslichkeit des Wassers im scCO₂ ist an dieser Stelle begrenzt und die Trocknungskurve flacht über die eingesetzte CO₂-Menge stark ab, bis der maximale Trockengehalt erreicht ist.

Der zur Extraktion eingesetzte Druck sowie die Extraktionstemperatur haben einen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit des Wassers. Besonders bei steigender Temperatur wird mehr Wasser aus dem Faserstoff extrahiert.

Auffällig ist, dass die Trocknungseffizienz über die Extraktorhöhe abnimmt. So wird der Faserstoff zunächst am Extraktoreingang getrocknet, bevor das scCO₂ auch den Faserstoff in der Extraktormitte und abschließend am Extraktorausgang trocknet.

Durch die intensive Beanspruchung der Fasern bei der Extraktion mit hohen Temperaturen bis zu 90 °C und hohem Druck bis zu 400 bar werden das Entwässerungsverhalten und die Fasereigenschaften nicht beeinträchtigt. Die Festigkeiten werden zwar teilweise beeinflusst, ein eindeutiger Trend ist dabei jedoch nicht zu beobachten. Einer Abnahme der Festigkeiten kann durch eine anschließende Latenzbehandlung entgegengewirkt werden. Die Extraktion hat keinen Einfluss auf den Weißgrad des ungebleichten und gebleichten Zellstoffs, jedoch wird dieser bei der Extraktion von TMP gesenkt. Durch die Extraktion des TMP wird der chemische Sauerstoffbedarf im Prozesswasser gesenkt und die Leitfähigkeit erhöht. Ein positiver Einfluss der Extraktion auf Wirksamkeit von Retentionsmitteln und die Bleichwirkung von TMP konnte nicht festgestellt werden.

Für die Änderung der Aggregatzustände des CO₂ für die Extraktion (flüssig, gasförmig, überkritisch) muss viel Energie für das Heizen und Kühlen des CO₂ aufgewendet werden. Aufgrund einer ersten Abschätzung zum Energiebedarf in diesem Projekt, ist aus energetischer Sicht die Trocknung mittels überkritischem CO₂ im Vergleich zur konventionellen Trocknung beim bisherigen Forschungsstand noch keine Alternative für die Papierindustrie.

8 Literaturverzeichnis

- 1 Kappen, J.; Dornack, C.; Meinl, G.; Müller, G.; Putz, H.-J.; Kröling, H.: Produkt-Designentwicklung eines Verpackungspapiers unter besonderer Berücksichtigung ausgewählter Nachhaltigkeitskriterien; INFOR-Projekt 162 R; Papiertechnische Stiftung (PTS) / Heidenau und München, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) / TU Darmstadt, Januar 2014
- 2 CEPI – The Two Team Project http://www.unfoldthefuture.eu/uploads/report_final_for_emailing_latestv08.pdf, Abgerufen am: 25.05.2016
- 3 Goedecke, R.: Fluidverfahrenstechnik - Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis; Kapitel 11: Trennverfahren mit überkritischen Fluiden; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; 2006; S. 993 - 1130
- 4 Randall L.G.: The Present Status of Dense (Supercritical) Gas Extraction and Dense Gas Chromatography: Impetus for DGC/MS Development; Sep. Sci. Technol.; 17, 1, 1982
- 5 Stahl, E.; Quirin, K.-W.: Extraktion von Naturstoffen mit verdichteten Gasen. In: Naturwissenschaften 71, (194) Springer-Verlag 1984; S. 181 - 191
- 6 Evelein, K. A.; Moore, G. A.; Heidemann, R. A.: Correlation of the Phase Behavior in the System Hydrogen Sulfide-Water and Carbon Dioxide-Water. In: Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development. 15(1976)3, S. 423-428
- 7 Spycher, N.; Pruess, K.; Ennis-King, J.: CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. In: Geochimica et Cosmochimica Acta. 67(2003)16, S. 3015-3031
- 8 Schabel, S.: Papiermaschine 3: Die Trockenpartie. Vorlesung: Einführung in die Papiertechnik, Darmstadt, 2014
- 9 Fardim, P.: Chemical Pulping. Part 1: Fibre Chemistry and Technology. Helsinki: Paperi ja Puu Oy, 2011
- 10 Datenblätter zu Percol 830, Polymin SK und Polymin VZ verfügbar auf: <http://www.standort-ludwigshafen.basf.de/group/corporate/site-ludwigshafen/de>
- 11 Eurotechnica GmbH: Handbuch zur Versuchsanlage HPE Lab500, 2014
- 12 Heckner, J.: Einfluss der Extraktion von Primärfaserstoffen mit überkritischem CO₂ auf den Prozess der Papierherstellung. Darmstadt, TU-Darmstadt, Fachgebiet für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Bachelor-Thesis, 2014
- 13 Merz, M.: Einfluss der Trocknung von Faserstoffen mit überkritischem CO₂ auf die papiertechnologischen Eigenschaften. Darmstadt, TU-Darmstadt, Fachgebiet für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Bachelor-Thesis, 2015
- 14 Pietsch, P.B.: Auswirkung der überkritischen CO₂-Extraktion auf die Wirksamkeit von Prozessadditiven. Darmstadt, TU-Darmstadt, Fachgebiet für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Bachelor-Thesis, 2015
- 15 Stahl E.; Quirin K.W.; Gerard D.: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1987
- 16 Bos, J.H.; Veenstra P., Verhoeven, H., de Vos, P.D.: Das Papierbuch - Handbuch der Papierherstellung, Teil 1 Rohstoffe und Rohstoffherzeugung, EPN Verlag, 1. Auflage 1999, S. 27 - 202
- 17 Evelein, K. A.; Moore, G. A.; Heidemann, R. A.: Correlation of the Phase Behavior in the System Hydrogen Sulfide-Water and Carbon Dioxide-Water. In: Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development. 15(1976)3, S. 423-428
- 18 Runte S.: Extraktion von Altpapier und Altpapierstoffen mit überkritischem CO₂ – eine Möglichkeit zur Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus trockenem Altpapier. TU Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Abschlussbericht zu AiF-Projekt 17756 N, 2016

Anhang Schlussbericht INFOR 179**Tabelle A: Kenndaten zur Mahlung des gebl. Zellstoffs (Voith-Laborrefiner LR 40)**

Parameter	Einheit	Wert
Mahlgrad (SR-Wert)	SR-Punkte	50,5
Spez. Arbeit	kWh/t	441
Spez. Kantenbelastung	J/m	2,5
Garniturenbezeichnung	-	3-1,6-60
Sek. Kantenlänge	km/s	1,12
Auflösezeit	min	5
Quellzeit	min	0
Drehzahl Refiner	rpm	2000
Leerlaufleistung	kW	2,07

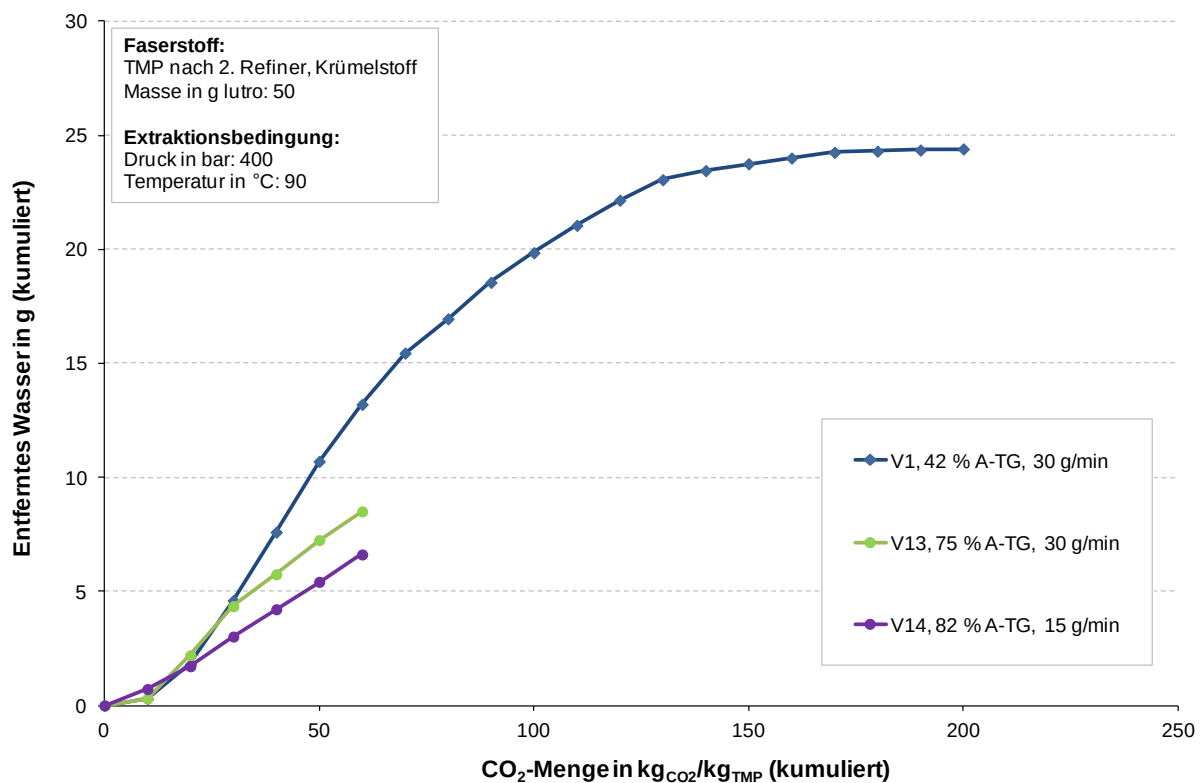
**Abbildung A: Einfluss des Ausgangstrockengehalts auf die Trocknung von TMP bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des CO₂; (HPE-lab 500 mit CO₂-Rückführung)**

Tabelle B: Einfluss der Extraktion (400 bar, 90 °C) auf verschiedene papiertechnologische Eigenschaften von gebleichtem Zellstoff

Mittelwerte	Flächen- masse	Dicke	Faser- breite	Reiß- länge	Bruch- dehnung	Biege- steifigkeit	Rauheit	L*	a*	b*
	g/m ²	mm	µm	km	%	Nm ³ /g	ml/min	-	-	-
Referenz	80,10	156	25,8	1,95	1,5	12,8	985	96,00	-0,90	3,78
Extrahiert	79,80	164	25,3	1,47	1,2	11,3	1008	96,17	-0,77	3,61
Thermisch behandelt	80,49	157	25,3	1,70	1,4	11,9	868	96,43	-0,89	3,21

StAbW	Flächen- masse	Dicke	Faser- breite	Reiß- länge	Bruch- dehnung	Biege- steifigkeit	Rauheit	L*	a*	b*
	g/m ²	mm	µm	km	%	Nm ³ /g	ml/min	-	-	-
Referenz	1,76	0	0,1	0,09	0,2	2,3	222	0,07	0,03	0,31
Extrahiert	1,31	0	0,1	0,09	0,2	1,9	164	0,02	0,01	0,03
Thermisch behandelt	0,74	0	0,1	0,07	0,2	2,0	141	0,03	0,01	0,02

Tabelle C: Einfluss der Extraktion (400 bar, 90 °C) auf verschiedene papiertechnologische Eigenschaften von ungebleichtem Zellstoff

Mittelwert	SR-Wert	WRV	Faser- länge (LI)	Faser- breite	Fibrillation	Curl
	SR	%	mm	µm	%	%
Referenz	13	108	2,17	25,80	4,00	22,03
Extrahiert	11	94	2,21	25,50	3,90	21,64

Mittelwert	Rauheit	WRA	Tensile Index	Weißgrad	L*	a*	b*
	ml/min	mNm/m	Nm/g	%	-	-	-
Referenz	1149	1357	18,30	25,64	68,93	6,96	20,41
Extrahiert	1726	836	11,34	25,92	69,76	6,71	21,44

StAbW	SR-Wert	WRV	Faser- länge (LI)	Faser- breite	Fibrillation	Curl
	SR	%	mm	µm	%	%
Referenz	0,0	16	0,02	0,25	0,06	0,63
Extrahiert	0,6	1	0,04	0,10	0,06	0,23

StAbW	Rauheit	WRA	Tensile Index	Weißgrad	L*	a*	b*
	ml/min	mNm/m	Nm/g	%	-	-	-
Referenz	127	188	1,50	0,08	0,08	0,18	0,21
Extrahiert	261	116	0,38	0,16	0,16	0,10	0,35

Tabelle D: Einfluss der Extraktion auf verschiedene papiertechnologische Eigenschaften von TMP

Mittelwert	Spannung	Weiterreiß- arbeit	Biege- festigkeit	L*	a*	b*	Feinstoffe (n)	Faser- breite	Curl
	kN/kg	mNm/m	mN	-	-	-	%	µm	%
Referenz	19,83	1124	16,0	86,69	-1,28	12,15	31,6	27,2	12
Thermisch 185 min	18,79	975	15,0	86,04	-0,94	11,96	30,2	27,2	15
Thermisch 336 min	10,62	770	12,2	86,09	1,54	14,36	30,5	27,2	15
Extrahiert 120 kg _{CO2} /kg _{TMP}	17,79	1163	13,8	85,27	1,82	14,76	26,5	27,3	16
Extrahiert 200 kg _{CO2} /kg _{TMP}	15,83	857	12,0	84,07	-0,62	13,29	27,0	27,1	14

StAbW	Spannung	Weiterreiß- arbeit	Biege- festigkeit	L*	a*	b*	Feinstoffe (n)	Faser- breite	Curl
	kN/kg	mNm/m	mN	-	-	-	%	µm	%
Referenz	0,67	54	1,9	0,20	0,06	0,53	k.A.	k.A.	k.A.
Thermisch 185 min	0,06	122	2,6	0,58	0,11	0,53	k.A.	k.A.	k.A.
Thermisch 336 min	0,70	k.A.	1,3	0,37	0,15	0,55	k.A.	k.A.	k.A.
Extrahiert 120 kg _{CO2} /kg _{TMP}	1,50	k.A.	2,6	0,19	0,46	0,44	k.A.	k.A.	k.A.
Extrahiert 200 kg _{CO2} /kg _{TMP}	2,56	85	1,2	0,33	0,07	0,45	k.A.	k.A.	k.A.

Tabelle E: Einfluss der Latenzbehandlung auf Referenz und extrahierten Faserstoff (400 bar, 90 °C, 100 kg_{CO2}/kg_{TMP})

Mittelwerte	Flächen- masse	Dicke	WRA	Porosität	Rauheit
	g/m ²	mm	mNm/m	ml/min	ml/min
Referenz	81,48	0,229	842	k.M.	1191
Referenz, Latenzbehandelt	79,91	0,205	1181	1136	802
Extrahiert	82,77	0,286	314	k.M.	k.M.
Extrahiert, Latenzbehandelt	80,98	0,197	1228	1089	871

Mittelwerte	L*	a*	b*	s	k	Opazität
	-	-	-	m ² /kg	m ² /kg	%
Referenz	86,29	0,34	14,06	46,73	3,37	97,12
Referenz, Latenzbehandelt	85,55	0,52	13,73	49,57	4,00	97,82
Extrahiert	83,04	0,58	15,56	32,09	3,66	95,31
Extrahiert, Latenzbehandelt	84,18	0,58	14,05	46,81	4,60	98,10

StAbW	Flächen- masse	Dicke	WRA	Porosität	Rauheit
	g/m ²	mm	mNm/m	ml/min	ml/min
Referenz	1,74	0,011	76	k.M.	417
Referenz, Latenzbehandelt	1,11	0,005	28	63	483
Extrahiert	4,76	0,030	57	k.M.	k.M.
Extrahiert, Latenzbehandelt	1,37	0,005	56	62	418

StAbW	L*	a*	b*	s	k	Opazität
	-	-	-	m ² /kg	m ² /kg	%
Referenz	0,60	0,12	0,09	0,76	0,29	0,20
Referenz, Latenzbehandelt	0,05	0,02	0,12	0,74	0,07	0,08
Extrahiert	0,60	0,08	0,38	2,29	0,09	0,68
Extrahiert, Latenzbehandelt	0,11	0,01	0,09	0,88	0,11	0,06

Tabelle F: Einfluss der eingesetzten Menge Percol 830 auf die Retention von Eukalyptus-Zellstoff

	Retentionsmittel in ml	Stoffdichte in %	mg Percol / g otro	Retention in %
Zellstoff ungemahlen	0,00	0,017	0,00	97,51
	0,31	0,010	0,18	98,53
	0,63	0,004	0,36	99,44
	1,25	0,003	0,73	99,59
	1,88	0,003	1,09	99,60
	2,50	0,001	1,46	99,84
Zellstoff gemahlen, SR 42	0,00	0,019	0,00	97,15
	0,31	0,014	0,18	97,98
	0,63	0,008	0,37	98,89
	1,25	0,005	0,74	99,20
	1,88	0,004	1,11	99,37
	2,50	0,004	1,47	99,36
Zellstoff extrahiert mit Percol	0,00	0,008	0,00	98,85
	2,50	0,004	1,39	99,39