

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18521 N

Thema

Entwicklung einer Labormethode zur Bewertung des Mikro-Sticky-Potenzials von Klebstoffapplikationen in Faserstoffsuspensionen sowie zur Optimierung von Altpapieraufbereitungsanlagen

Berichtszeitraum

01.12.2014 – 30.11.2017

Forschungsvereinigung


Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.

Forschungseinrichtung

Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

Darmstadt, 12.04.2018

Ort, Datum


R. Göttinger, Dr.-Ing. H.-J. Putz

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung



Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel
Alexanderstr. 8
64283 Darmstadt
Telefon: 06151 / 16 22580
Telefax: 06151 / 16 22581

Zusammenfassung

Stickys sind nach wie vor ein sehr großes Problem beim Recycling von Altpapier. Während es für Makro-Stickys mit der INGEDE-Methode 4 [1] bzw. der TAPPI-Methode T277 [2] inzwischen standardisierte und weitverbreitete Messmethoden gibt, hat sich für den Bereich der Mikro-Stickys leider bisher noch keine der vielen schon vorgeschlagenen und diskutierten Methoden durchgesetzt.

Vom kanadischen Forschungsinstitut FPInnovations wurde auf dem Research Forum on Recycling 2013 [3] eine sehr interessante Mikro-Sticky-Bestimmungsmethode vorgestellt: Stoffproben werden hierbei unter Rührern in einem Becherglas eine Stunde lang bei Temperaturen von etwa 100 °C mit dem Ziel behandelt, Mikro-Stickys zu Makro-Stickys zu agglomerieren. Nach einer Abkühlphase von drei Stunden wird die Stoffprobe auf Makro-Stickys untersucht. Parallel wird von der gleichen, unbehandelten Stoffprobe ebenfalls der Makro-Sticky-Gehalt bestimmt. Aus der Differenz beider Messungen lässt sich dann der Mikro-Sticky-Gehalt berechnen.

Anders als die bisher veröffentlichten Mikro-Sticky-Methoden bietet die von FPInnovations vorgeschlagene Methode besondere Vorteile:

- Ein geringer apparativer Aufwand, da zur Auswertung etablierte Methoden verwendet werden können,
- durch Kombination der Makro- und Mikro-Sticky-Messmethoden lassen sich Stickys über ein großes Partikelgrößenspektrum bilanzieren,
- die Klebrigkeit dient auch als Klassifizierungsmerkmal von Mikro-Stickys und
- eine ausschließliche Detektion von Mikro-Stickys die potenziell agglomerieren können ist möglich.

Ziel des Forschungsprojektes war die Weiterentwicklung der vom kanadischen Forschungsinstitut FPInnovations vorgeschlagene Agglomerationsmethode [3], wobei die Einflussfaktoren auf die Agglomerations-Vorgänge systematisch untersucht wurden um eine optimale Versuchszeit und Versuchsgeometrie abzuleiten. Besonders berücksichtigte Parameter waren die Strömungsverhältnisse in der Agglomerationsapparatur und die eingestellten Randbedingungen (Feststoffkonzentration, Verweilzeit und Temperatur, Chemikalieneinsatz). Ein weiteres Augenmerk lag auf der Verbesserung der Wiederfindungsrate von Mikro-Stickys und einer Reduzierung des Zeitaufwands der Methode.

Es wurden Tests an einer Vielzahl von Klebstoffapplikationen und Industriestoffproben durchgeführt, um die Nutzbarkeit der Methode in einem breiten Anwendungsbereich zu verifizieren. Es dem Vorgehen und den gewonnenen Ergebnissen wurde eine Messvorschrift abgeleitet.

Aus den Untersuchungen der Modellsuspensionen geht hervor, dass der größte Flächenzuwachs durch Agglomeration bei Einsatz einer Standard-Deinkingchemikalienrezeptur nach INGEDE-Methode 11 [4] erreicht werden kann. Eine Untersuchung der vorherrschenden Oberflächenspannung lässt vermuten, dass niedrigere Oberflächenspannungen die Agglomeration begünstigen. Eine Abhängigkeit vom pH-Wert konnte nicht festgestellt werden. Die Rührergeometrie und Drehzahl hatten geringen Einfluss, wobei niedrige Drehzahlen tendenziell besser geeignet sind. Ebenso kann geschlussfolgert werden, dass tendenziell niedrige Stoffdichten die Agglomeration begünstigen. Die Zeit vom Aufwärmen der Suspension

bis zum Ende der Agglomeration wurde als „Agglomerationszeit“ zusammengefasst. Diese Zeit von 90 min kann nicht verkürzt werden. Die Abkühlung kann durch Wahl der entsprechenden Abkühlmethode verkürzt werden, wobei sich eine Abkühlung bei Raumtemperatur über Nacht als am besten praktikabel herausgestellt hat. Eine systematische Untersuchung verschiedener Klebstoffapplikationen zeigte, dass gut reemulgierbare Klebstoffe auch nach Agglomeration zu keiner oder sehr kleiner Sticky-Fläche führen, wohingegen schlecht reemulgierbare Klebstoffe ein größere Sticky-Fläche aufweisen. Allgemein hängt der Erfolg der Agglomeration von der Klebstoffrezeptur ab. Neben der Agglomeration der Klebstoffpolymere konnte eine Einlagerung von Füllstoffen nachgewiesen werden.

Das Agglomerationsverfahren ist bei Industriestoffproben durch die starke Beeinflussung durch Additive nicht allgemein anwendbar. Je nach Fabrik, eingesetzten Rohstoffen und Additiven, lässt sich eine Agglomeration nachweisen, wodurch eine Bilanzierung von Prozessstufen möglich wird, oder nicht.

Inhalt

Zusammenfassung	3
1. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	8
1.1. Ausgangssituation	8
1.2. Stand der Technik	8
1.2.1. Sticky-Klassifizierung	9
1.2.2. Schadenspotenzial von Stickys	10
1.2.3. Methoden zur Sticky-Bestimmung und ihre Einschränkungen	11
1.2.4. Agglomerationsmethode	13
1.3. Strömungsverhältnisse und Rührtechnik	15
1.4. Agglomerieren	16
2. Forschungsziel / Lösungsweg	20
2.1. Forschungsziel	20
2.2. Lösungsweg	21
2.2.1. Arbeitspaket 1: Nachstellen der bisher veröffentlichten Zusammenhänge	21
2.2.2. Arbeitspaket 2: Systematische Untersuchung der Strömungsverhältnisse und Turbulenzen während der Mikro-Sticky-Agglomeration	21
2.2.3. Arbeitspaket 3: Bewertung der Relaxationszeit nach Temperaturbehandlung	21
2.2.4. Arbeitspaket 4: Optimierung von Prozessbedingungen und Zellengeometrie zum Erzielen einer weitgehend vollständigen und schnellen Sticky-Agglomeration	21
2.2.5. Arbeitspaket 5: Aufnahme von Agglomerations-Zeit-Verläufen und Berechnung eines Modells zur Berechnung des absoluten Mikro-Sticky-Gehalts	22
2.2.6. Arbeitspaket 6: Systematische Bewertung verschiedener, praxisrelevanter Klebstoffapplikationen	22
2.2.7. Arbeitspaket 7: Überprüfung des Verfahrens an industriellen Stoffsuspensionen und Prozesswässern	22
2.2.8. Arbeitspaket 8: Evaluation sämtlicher Prozesse einer Stoffaufbereitung	22
2.2.9. Arbeitspaket 9: Ausarbeitung einer Prüfvorschrift für die neue Mikro-Sticky-Methode	22
2.2.10. Arbeitspaket 10: Auswertung, Datendokumentation, Berichterstattung	23
2.2.11. Personaleinsatz	23
3. Versuchsdurchführung	24
3.1. Randbedingungen	24

3.2.	Agglomerationsversuche	25
3.2.1.	Probenvorbereitung Modellsuspensionen.....	25
3.2.2.	Probenahme und -vorbereitung Industriestoffproben.....	26
3.2.3.	Agglomeration und Relaxation	27
3.2.4.	Sortierung	27
3.2.5.	Sticky-Bestimmung	28
3.2.6.	Berechnung der Wiederfindungsrate und des Agglomerationspotenzials	29
3.3.	Glührückstandbestimmung.....	30
3.4.	Oberflächenspannungsmessung.....	30
4.	Ergebnisse und Diskussion	32
4.1.	Ergebnisse zu Arbeitspaket 1	32
4.1.1.	Nachstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse	32
4.1.2.	Auswertemethoden	33
4.2.	Ergebnisse zu Arbeitspaket 2.....	35
4.2.1.	Vorversuche.....	35
4.2.2.	Rührer & Rührerdrehzahl	36
4.2.3.	Stoffdichte und Deinkingchemikalien.....	38
4.2.4.	Überprüfung der Einstellungen an weiteren Klebstoffen.....	41
4.3.	Ergebnisse zu Arbeitspaket 3.....	42
4.4.	Ergebnisse zu Arbeitspaket 4.....	45
4.4.1.	Zellengeometrie	45
4.4.2.	Prozessbedingungen.....	46
4.5.	Ergebnisse zu Arbeitspaket 5.....	56
4.6.	Ergebnisse zu Arbeitspaket 6.....	59
4.7.	Ergebnisse zu den Arbeitspaketen 7 und 8	62
4.8.	Ergebnisse zu Arbeitspaket 9.....	71
5.	Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)....	72
5.1.	Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit.....	72
5.2.	Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse	73
5.3.	Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse	74
6.	Ergebnistransfer	74
7.	Danksagung	76
8.	Verzeichnisse	76
8.1.	Abkürzungsverzeichnis	76
8.2.	Formelverzeichnis	76
8.3.	Abbildungsverzeichnis.....	77

8.4. Tabellenverzeichnis.....	79
8.5. Literaturverzeichnis	79
9. Anhang.....	82

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden von Zhou [5], Götzinger [6] und Helbrecht [7] studentische Arbeiten durchgeführt. Texte, Ideen und Ergebnisse aus den Arbeiten wurden in den vorliegenden Abschlussbericht übernommen.

1. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche

Problemstellung

Nach der Beschreibung der Ausgangssituation werden im Stand der Technik auf die Themen Sticky-Klassifizierung und Schadenspotenzial von Stickys eingegangen. Weiterhin werden verschiedene Methoden zur Bestimmung von Stickys vorgestellt, wie auch die untersuchte Agglomerationsmethode.

1.1. Ausgangssituation

Klebende Verunreinigungen, sogenannte Stickys, sind nach wie vor ein sehr großes Problem beim Recycling von Altpapier. Im Jahr 2010 belief sich der geschätzte durch Stickys verursachte Verlust der deutschen Papierindustrie auf jährlich 125 Mio Euro [8]. Diese Kosten scheinen sich in jüngster Zeit sogar noch vergrößert zu haben: Auf dem INGEDE-Symposium im Februar 2014 wurden Ergebnisse des INGEDE Projekts 14113 „Characterisation of DIPs“ vorgestellt, die belegen, dass sich die Konzentration an Stickys in den Stoffaufbereitungsanlagen der INGEDE-Mitglieder in den letzten Jahren vervielfacht hat [9]. Damit spielt das Thema „Stickys“ nicht nur bei den Papierherstellern, sondern auch bei Herstellern von Maschinen und Anlagen sowie Mess- und Regeltechnik für die Papierindustrie eine immer größere Rolle. Aber auch Verarbeiter von Papier (Druckereien, Verpackungshersteller, etc.) haben unter erhöhten Klebstofffrachten in Recyclingpapieren zu leiden.

Um Anlagen und Maschinen weiter optimieren zu können und Maßnahmen gegen die immer weiter ansteigenden Sticky-Belastungen zu finden, ist es von besonderer Wichtigkeit, einfache und zuverlässige Messmethoden für Stickys an der Hand zu haben. Während es für Makro-Stickys ($> 100 \mu\text{m}$ flächengleichem Kreisdurchmesser) mit der INGEDE-Methode 4 [1] bzw. der TAPPI-Methode T277 [2] inzwischen standardisierte und weitverbreitete Messmethoden gibt, hat sich für den Bereich der Mikro-Stickys (ca. $0,1 - 100 \mu\text{m}$) leider bisher noch keine der vielen schon vorgeschlagenen und diskutierten Methoden durchgesetzt. Dies liegt sicherlich an der Komplexität der Methoden, dem Aufwand für einzelne Messungen, der teilweise erforderlichen speziellen Ausrüstung und auch an der Tatsache, dass viele dieser Messmethoden Mikro-Stickys nicht spezifisch messen können. Hier werden vielmehr Beläge auf Sieben oder anderen Oberflächen, die Menge extrahierbarer oder fällbarer Stoffe oder die Menge hydrophober Partikel im Größenbereich weniger Mikrometer bestimmt. Unberücksichtigt bleiben jedoch die Klebrigkeit einzelner Partikel und deren Agglomerationsneigung im Altpapieraufbereitungsprozess. Auch können nur bestimmte Arten von Klebstoffen identifiziert werden, da immer häufiger Dispersionsklebstoffe in der Papierverarbeitung eingesetzt werden, deren Oberflächen in der Regel nur eine geringe bis gar keine Hydrophobie aufweisen.

1.2. Stand der Technik

Mit dem Wort „Sticky“ werden klebende Verunreinigungen bezeichnet, die bei der Aufbereitung von Altpapier nicht vollständig abgetrennt werden können und durch Ablagerungen auf Maschinenteilen, und Bespannungen der Papiermaschine zu Produktionseinbußen oder Ausschussproduktion führen [10]. Auch können erhöhte Gehalte an klebenden Verunreinigungen in Recyclingpapieren bei der späteren Papierverarbeitung wie dem Bedrucken, der Verpackungsherstellung, etc. zu Ablagerungen und Ausschussproduktion führen. Über tatsächliche Kosten ist nur wenig bekannt. Putz [11] berechnet 2000 durch Stickys verursachte Gesamtkosten von 13 EUR/t basierend auf Abschätzungen von Baumgarten [12] 1984 und Friberg [13] 1996. Zu addieren wären jedoch noch Papiermaschinen-Stillstandszeiten und Kosten für Chemikalien zur

Sticky-Bekämpfung, die nach Voß [14] einem wirtschaftlichen Gesamtschaden von 275 Mio EUR in Deutschland in 2012 entsprechen. In einer anderen Veröffentlichung von Hamann [8] 2009 wird von einem wirtschaftlichen Schaden von 125 Mio EUR ausgegangen. Sicher ist jedoch, dass die Sticky-Konzentration im Altpapier seit Beginn des Recycling kontinuierlich zugenommen hat, was zum einen an der immer weiter steigenden Altpapiereinsatzquote (70 % in 2013 [15]) zu Gunsten einer nachhaltigen Ressourcennutzung in Deutschland liegt. Zum anderen führt aber auch die immer stärkere Nutzung von Zeitschriften als Träger eingeklebter Warenproben der Kosmetikindustrie oder von anderen Werbematerialien wie Spielzeug oder Datenträger zu einem kontinuierlichen Anstieg der Sticky-Konzentration im Altpapier [10].

Die Herkunft der Stickys ist vielschichtig und nicht immer klar zu definieren. Ablagerungen an Papiermaschinenteilen setzen sich üblicherweise aus Stoffen wie Polyvinylacetat, Polyacrylat, Polyvinylalkohol, Styrolbutadien, Ethylenvinylacetat, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyurethan, Wachse, Alkydharze, Harzester, Kolophoniumharz, Fettsäure und anderen chemische Substanzen natürlichen und synthetischen Ursprungs zusammen. Diese Substanzen können Bestandteil von Klebstoffapplikationen sein, werden teilweise aber auch in Streichfarbenformulierungen als Bindemittel eingesetzt.

Letztendlich tragen alle Komponenten, vom Klebstoff über den Primer, das Trägerpapier und weitere Bestandteile im Stoff, zum Verhalten des Klebstoffs bzw. der resultierenden Stickys im Recyclingprozess bei [16].

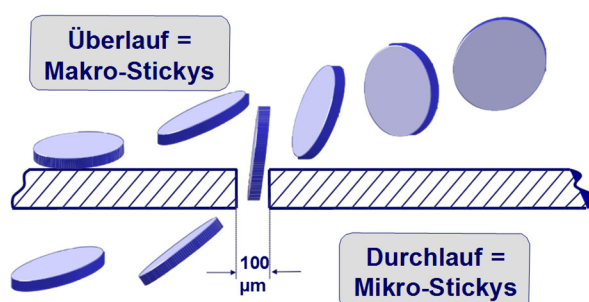
Unabhängig von ihrer Herkunft ist es wichtig Stickys aus dem Altpapieraufbereitungsprozess auszuschleusen, weshalb immer aufwändigere Prozessverschaltungen, Siebkörbe mit immer engeren Schlitzweiten zu Ungunsten der Ausbeute und vermehrt auch inhibierende Chemikalien eingesetzt werden. Trotz der genannten Maßnahmen ist es nicht möglich, die Stickys komplett abzutrennen. Dies liegt an deren geringer Scherfestigkeit und den oftmals stark variierenden Oberflächeneigenschaften der oft thermoplastischen Bestandteile. Aus diesem Grund wurde zu Beginn des Papierrecyclings versucht, die im Fertigstoff verbleibenden Stickys weiter zu zerkleinern, um sie so unschädlich zu machen.

Heute weiß man, dass die Sticky-Zerkleinerung eher einen negativen Effekt hat, da Sticky-Fragmente im späteren Papierherstellungsprozess durch Änderung des pH-Werts, nach Zugabe von Retentionsmitteln und bei Temperaturänderungen wieder agglomerieren können und dadurch ein erhöhtes Schadenspotenzial bekommen [17]. Daher ist es besser, die Scherkräfte und damit die Sticky-Zerkleinerung während des gesamten Altpapieraufbereitungsprozesses zugunsten einer besseren Abtrennbarkeit so gering wie möglich zu halten. Die Papierindustrie fordert darüber hinaus seit vielen Jahren die Absortierbarkeit von Stickys, d. h. Klebstoffapplikationen mit einem möglichst hohen Nasszerkleinerungswiderstand.

1.2.1. Sticky-Klassifizierung

Aufgrund der vielen verschiedenen Methoden, die im Laufe der Jahre zur Sticky-Quantifizierung entwickelt wurden, sich jedoch untereinander in der Regel nicht vergleichen lassen, hat der Fachunterausschuss Altpapierverwertung (RECO) des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -ingenieure (ZELLCHEMING) im Jahr 2003 die Definition von Stickys in einem Arbeitsblatt festgehalten [18]. Demnach steht der Begriff Sticky für klebende Bestandteile aus dem Altpapier. Nicht darunter fallen klebende Bestandteile aus Primärfaserstoffen, beispielsweise „White Pitch“ aus Streichereiausschuss oder „Pitch“ als schädliches Harz in Holzstoffen.

Darüber hinaus werden Stickys nach ihrer Größe in zwei Kategorien eingeteilt: Mikro- und Makro-Stickys. Als Makro-Stickys gelten die klebrigen Partikel, die nach einer Laborsortierung als Rückstand auf einer 100 µm Schlitzplatte (bei Altpapierstoffen für Verpackungsaltpapiere auch 150 µm) mit einem flächengleichen Kreisdurchmesser von größer 100 µm nachgewiesen werden können. Entsprechend werden diejenigen klebenden Partikel, die die Schlitzplatte passieren können als Mikro-Stickys bezeichnet (siehe Abbildung 1-1). Grundlage für diese Einteilung sind industrielle Sortieraggregate mit Sieben einer vergleichbaren Schlitzweite, die zur Abtrennung von Stickys bei der Altpapieraufbereitung eingesetzt werden. Ihre Effizienz lässt sich somit direkt über eine Laborsortierung bewerten. Allerdings können auch Stickys, die größer als 100 µm sind das Sieb passieren, was an der dreidimensionalen Ausdehnung und der Thermoplastizität der Partikel liegt. Demnach ist die oft in der Literatur getätigte Aussage, dass Mikro-Stickys kleiner als 100 µm sind, schlichtweg falsch, wie das Beispiel der PMV-Hausmethode zur Bewertung von Mikro-Stickys zeigt [19, 20, 21]. Vielmehr stellt die Schlitzweite der Laborsortierung nur das Trennkriterium für Mikro- und Makro-Stickys dar.



Die Schlitzweite der Labor-Sortierung entspricht nicht den Minimal- bzw. Maximalabmessungen der Stickypartikel in Überlauf bzw. Durchlauf.

Abbildung 1-1: Differenzierung zwischen Makro- und Mikro-Stickys nach ZELLCHEMING-Arbeitsblatt RECO 1/2003

Das bereits zitierte ZELLCHEMING-Arbeitsblatt legt darüber hinaus fest, dass Mikro-Stickys unter Prüfbedingungen mindestens eines der Klassifizierungsmerkmale Anzahl, Größe oder Gewicht aufweisen und dass sie mindestens einem der physikalischen Klassifizierungsmerkmale Adhäsion (Klebrigkeit) oder Oberflächenenergiedichte genügen müssen. Des Weiteren gehören kolloidale und gelöste Substanzen nicht zur Gruppe der Stickys. Mit dieser weiteren Definition werden bereits einige der in Kapitel 1.2.3 beschriebenen und in Abbildung 1-2 dargestellten Methoden zur Sticky-Bestimmung ausgeschlossen.

1.2.2. Schadenspotenzial von Stickys

Zur besseren Bewertung der Schadenswirkung von Stickys in Abhängigkeit von ihrer Größe, hat Hamann [22] ein Schadenspotenzial definiert, welches eine Funktion der Partikelgröße, der Positionierung im Fasernetzwerk, der spezifischen Klebrigkeit und der Substratoberfläche ist. Demnach haben größere Stickys eine höhere Schadenswirkung, da sie stärker dazu tendieren, Ablagerungen zu bilden. Demnach sind Mikro-Stickys nur dann schädlich, wenn sie aufgrund von Prozessparametern wie pH-Wert und Temperatur, oder durch Zudosierung von Retentionsmitteln Agglomerate bilden, die dann aufgrund ihres Größenzuwachses ein höheres Schadenspotenzial aufweisen. Mikro-Sticky-Agglomerate werden definitionsgemäß als sekundäre Stickys bezeichnet.

Da Makro-Stickys größer 1000 μm äquivalenten Kreisdurchmesser nach der Scorecard des European Recovered Paper Council ERPC [23] (Wertungsliste zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Druckprodukten mit Fokus auf Klebstoffapplikationen) mit einer Effektivität von 80 % aus dem Papierherstellungsprozess ausgeschleust werden können, ab 2000 μm sogar zu 100 % abgetrennt werden, geht das höchste Schadenspotenzial von Makro-Stickys zwischen 100 – 1000 μm und Mikro-Stickys aus. Demnach ist es von besonderer Wichtigkeit, den Anteil dieser Stickys messtechnisch zu erfassen und Stoffaufbereitungsanlagen dahingehend optimieren zu können, dass eine intensive Zerkleinerung von Stickys vermieden sowie Mikro-Stickys bestmöglich aus dem Prozess ausgeschleust werden. Untersuchungen von Fabry [24] und Ben et al. [3] zeigen, dass sich Stickys beider Klassen überwiegend auf Polyacrylate zurückführen lassen, die in Haftklebstoffen (PSA) zum Einsatz kommen. Diese Gruppe von Klebstoffen reagiert besonders empfindlich auf die Einwirkung von Chemikalien, Temperatur und Scherbeanspruchungen.

1.2.3. Methoden zur Sticky-Bestimmung und ihre Einschränkungen

Wie bereits eingangs beschrieben existiert bereits eine Reihe von Methoden, die von sich behaupten Stickys erfassen zu können. Diese sind in [11] umfassend beschrieben. Weitere kritische Bewertungen von Sticky-Testmethoden sind seit o. a. Buchveröffentlichung von Doshi et al. und Johansson et al. erschienen. [25, 26, 27] Sie enthalten auch weitere Varianten von Testmethoden, die vom Prinzip allerdings bereits in [11] diskutiert worden sind. Die wichtigsten von ihnen sind in Abbildung 1-2 dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Allerdings erfüllen nicht alle die Definition von Stickys gemäß ZELCHEMING-Arbeitsblatt RECO 1/2003 und werden daher nur am Rande erläutert. Andere Methoden weisen aufgrund der Auflösungsgrenze der Messmethodik nur Stickys nach, die in einer bestimmten Größenklasse vorliegen.

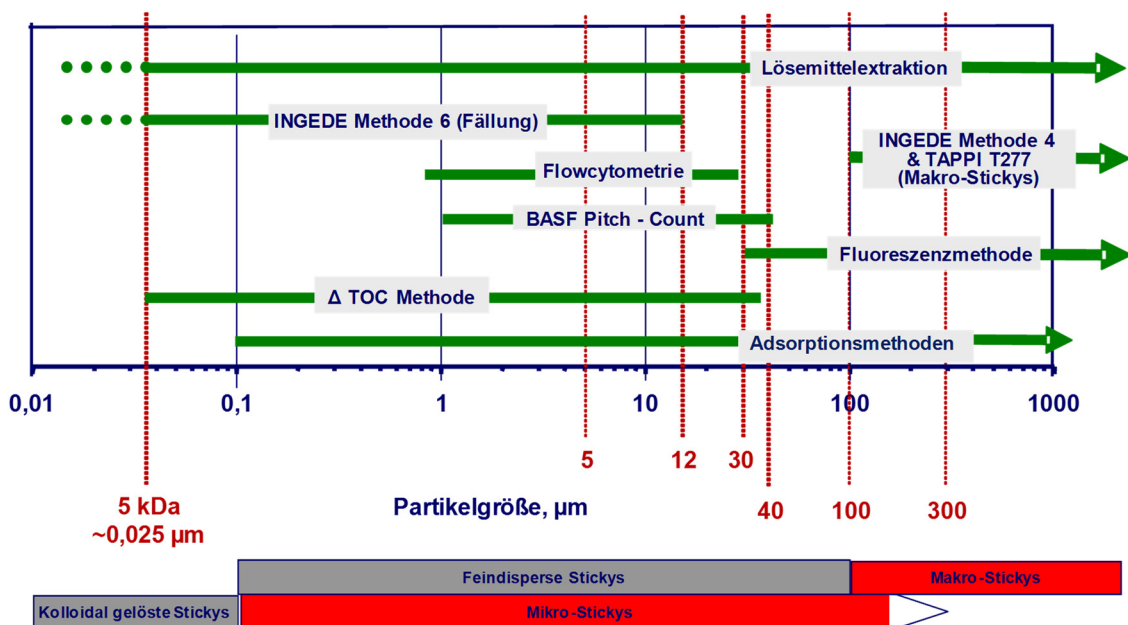


Abbildung 1-2: Größenbereiche von „Sticky-Messmethoden“.

Makro-Stickys

Zur Bestimmung von Makro-Stickys haben sich drei Methoden etabliert. Diese sind die INGEDE-Methode 4 [1], TAPPI T277 [2] und ISO 15360-1 [28]. Allen gemein ist eine Separierung der Makro-Stickys aus der Faserstoffsuspension über eine Laborsortierung mit Schlitplatte, eine

Visualisierung des Sortierrückstandes und eine bildanalytische Auswertung der kenntlich gemachten Stickys, wobei sich die Methoden bei der Art der Visualisierung unterscheiden. Allerdings wird stets die Klebrigkeit zum Aufbringen des „Kontrastmittels“ unter erhöhter Temperatur und definiertem Druck genutzt. Als Kontrastmittel dienen entweder Korundpulver oder eine Strichschicht, die sich gut vom schwarzen Hintergrund (schwarzer oder schwarz eingefärbter Papierfilter) abhebt und bildanalytisch vermessen werden kann. Nachteil aller drei Methoden ist der hohe Zeitaufwand sowie die Beschränkung auf Makro-Stickys. Daher gibt es neue Ansätze den Sortierrückstand direkt in Wasser zu vermessen [29]. Nacheil hierbei ist, das Stickys nicht mehr nach ihrer Klebrigkeit sondern nach optischen Eigenschaften bewertet werden, womit streng genommen die Definition nach oben beschriebenem ZELLCHEMING-Arbeitsblatt nicht mehr erfüllt ist.

Mikro-Stickys

Anders als bei Makro-Stickys existiert für den Bereich der Mikro-Stickys eine Vielzahl an Methoden. Bereits zitiert wurde die PMV-Hausmethode [19, 20, 21], bei der aber streng genommen auch Makro-Stickys erfasst werden, die es bei der Sortierung aufgrund ihrer dreidimensionalen Abmessungen geschafft haben, die Schlitzplatte zu passieren. Oft ist ihre zweidimensionale Ausdehnung größer als die Schlitzweite. Sie werden in gleicher Weise wie Makro-Stickys visualisiert. Wegen der begrenzten Auflösung der scannerbasierten Auswertung werden ausschließlich Stickys größer 100 µm erfasst.

Eine weitere Bestimmungsmethode beschreibt die INGEDE-Methode 6 [30]. Hier wird als Trennkriterium ein Mahlgradsieb (lichte Maschenweite: 157 µm · 257 µm) eingesetzt. Dem Filtrat wird anschließend ein kationisches Fällungsmittel zu dosiert, dass ein Ausflocken von Mikro-Stickys erreichen soll. Klassifizierungsmerkmal ist hierbei die Oberflächenenergiedichte. Allerdings ist schwer zu sagen, wie viele Partikeln, klebrig oder nicht und von welcher Partikelgröße, in das Filtrat gelangen, da mit zunehmender Filterschicht die Öffnungen immer kleiner werden. Objektiv gesehen wird nur ein begrenzter Größenbereich betrachtet und zwar von den Partikeln, die bei der Filtration tatsächlich ins Filtrat gelangen. Eine Verknüpfung der Ergebnisse mit Makro-Sticky-Messergebnissen ist nicht möglich.

Einen ähnlichen Ansatz beschreiben die BASF Pitch-Count Methode [31, 32] und die vergleichbare Flowcytometrie [33]. Auch hier wird das Filtrat von Faserstoffproben ausgewertet. Allerdings kommen hierbei Fluoreszenzfarben zum Einsatz, die bei Anlagerung an hydrophobe Oberflächen unter UV-Strahlung zu fluoreszieren beginnen und so entsprechende Partikel markieren. Die Messung erfolgt in einem speziell dafür ausgelegten Messgerät. Auch hier gelten die Einschränkungen der zuvor diskutierten Messmethode des begrenzten betrachteten Größenbereichs und der mangelnden Verknüpfung mit Makro-Sticky-Messergebnissen.

Ein anderes viel zitiertes Verfahren ist die Δ TOC Methode [34]. Hierbei wird der Kohlenstoffanteil zweier Filtrate bestimmt (25 µm Sieb und Membranfiltrat 5 kDa) Durch Differenzbildung erfolgt die Berechnung des Mikro-Sticky-Anteils. Da diese Methode aber keinem der Klassifizierungsmerkmale Anzahl, Größe oder Gewicht sowie Adhäsion / Klebrigkeit oder Oberflächenenergiedichte genügt, stellt sie definitionsgemäß keine Sticky-Bestimmungsmethode dar.

Methoden ohne Einsatz von Trennelementen

Hierunter fallen Methoden die aus der Suspension heraus arbeiten wie z. B. Adsorptionsmethoden, bei denen sich Stickys an zur Verfügung gestellten Adsorptionsflächen (z. B.

Papiermaschinensieb oder -filz, Polyethylenflaschen oder -folien, Schaumstoffquader, Metallplatten) anlagern. Sie können grundsätzlich Mikro- und Makro-Stickys erfassen, allerdings erfolgt die Auswertung gravimetrisch. Dies ist insofern problematisch zu bewerten, da die adsorbierten Partikel oft im Vergleich zur Masse des Prüfkörpers einen prozentual sehr geringen Anteil haben. Auch erlauben die Methoden keine Aussage über die Menge an kleine Partikeln.

Die Lösemittlextraktion fällt ebenfalls unter diese Gruppe. Auch hier kann die Suspension im Ganzen verarbeitet werden, eine vorherige Trennung ist jedoch ebenfalls denkbar. Da aber die Menge extrahierbarer Stoffe bestimmt wird, fällt auch diese Methode nicht unter die Definition der Sticky-Methoden.

Als letztes soll hier noch die Fluoreszenzmethode [14] genannt werden. Hierbei werden Laborblätter gebildet, die mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt werden, der in Kombination mit hydrophoben Partikeln zu fluoreszieren beginnt. Die Auswertung erfolgt bildanalytisch über ein Kamerasystem, das Stickys ab einer Größe von 30 µm detektieren und klassieren kann. Allerdings ist das Verfahren recht störanfällig und liefert bislang keine zufriedenstellende Genauigkeit bei Industriestoffen. Grund sind hydrophobe Substanzen wie Retentionsmittel und Entschäumer, die in Altpapierstoffsuspensionen enthalten sind und ein Grundrauschen der Messung verursachen. Das bildanalytische System kann aber in Verbindung mit fluoreszierendem Korundpulver zur optischen Auswertung absortierter Stickys (wie bei INGEDE-Methode 4 der Fall) genutzt werden, wodurch der zeitaufwändige Arbeitsschritt des Einfärbens entfällt.

Methodenvergleich

Ein von Doshi et al. initiiertes Vergleich der unterschiedlichen Methoden ergab, dass die untersuchten Makro-Sticky-Methoden zwar keinen Vergleich der Absolutwerte zulassen, jedoch der zu erwartende Trend richtig wiedergegeben wird [19, 20]. Bei den Mikro-Sticky-Methoden hingegen wird der zu erwartende Trend nur von der PMV-Hausmethode und einigen wenigen Adsorptionsmethoden richtig wiedergegeben [20]. Alle anderen angewandten Methoden versagen hier, wobei anzumerken ist, dass die erst kürzlich veröffentlichte Agglomerationsmethode nicht Bestandteil dieser Untersuchungen war. Außerdem ist zu erwähnen, dass viele Methoden ausschließlich Stickys eines begrenzten Größenklassenbereichs erfassen, weshalb sie nicht für alle Stoffströme des Recyclingprozesses angewandt werden können. Die Fluoreszenzmethoden sind zudem sehr komplex und fordern eine spezielle, kostenintensive Ausrüstung. Auch gibt es keine allgemeine Methode für die Durchführung dieser Sticky-Messungen.

Abschließend wird die Agglomerationsmethode nach FPInnovations [3] erwähnt, die Grundlage des IGF-Vorhabens 18521 N ist und im nächsten Abschnitt näher erläutert wird. Die Methode sieht eine Mikro-Sticky-Agglomeration mit anschließender Auswertung nach einer der etablierten Makro-Sticky-Methoden vor.

1.2.4. Agglomerationsmethode

Vom kanadischen Forschungsinstitut FPInnovations wurde auf dem Research Forum on Recycling 2013 ein neues Prinzip für eine Mikro-Sticky-Bestimmungsmethode vorgestellt. Stoffproben werden unter Erzeugung von Turbulenzen eine Stunde lang bei Temperaturen von etwa 100 °C in einem in Abbildung 1-3 dargestellten Aufbau behandelt und nach einer Abkühlphase von drei Stunden auf Makro-Stickys hin untersucht. Parallel wird von der gleichen,

unbehandelten Stoffprobe ebenfalls der Makro-Sticky-Gehalt bestimmt. Aus der Differenz beider Messungen lässt sich dann der Mikro-Sticky-Gehalt berechnen, die unter den gegebenen Bedingungen zu Makro-Stickys agglomeriert werden können.

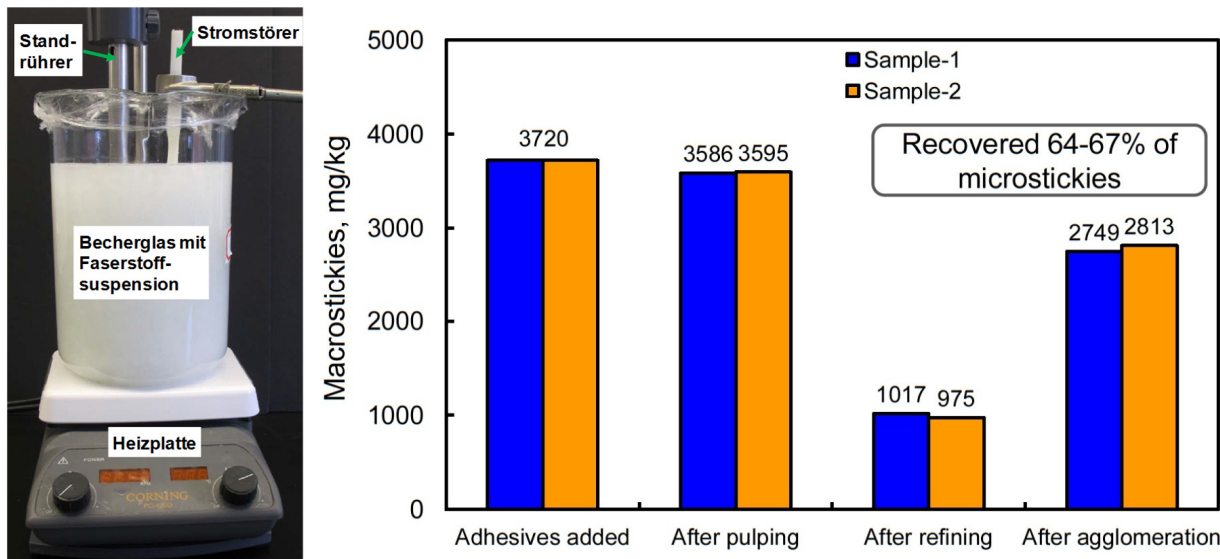


Abbildung 1-3: Versuchsaufbau zur Mikro-Sticky-Agglomeration links und Ergebnisse der Agglomeration künstlich erzeugter Modell-Mikro-Stickys rechts [3].

So konnte gezeigt werden, dass sich der gemessene Makro-Stickygehalt von Altpapierstoffsuspensionen unterschiedlicher Papierfabriken zwischen 50 % und 150 %, in einigen Fällen sogar um bis zu 300 % steigern lässt. Im Fall von Modell-Mikro-Stickys, die im Labor aus Etiketten erzeugt wurden, konnte ein Anteil von 64 % – 67 % agglomeriert werden, wie in Abbildung 1-3 rechts dargestellt. Auch Mikro-Stickys in Prozesswässern konnten in Vorversuchen nachgewiesen werden. Als Einflussfaktoren wurden von FPIInnovations die Turbulenz, die Behandlungsdauer und -temperatur sowie die Abkühlbedingungen benannt. Allerdings konnten die Effekte nicht umfassend erklärt werden. Auch wurde der Einfluss der Feststoffkonzentration und der Geometrie von Stromstörern und Gestaltung der Versuchszelle nicht näher betrachtet und sollen aus Mangel an Mitgliedsunternehmen nicht weiter untersucht werden.

Anders als die zuvor dargestellten Mikro-Sticky-Methoden bietet die von FPIInnovations vorgeschlagene Methode folgende besondere Vorteile:

- Geringerer apparativer und vor allem personeller Aufwand, da zur Auswertung etablierte Gerätschaften verwendet werden und die Messungen parallel zur Makro-Sticky-Bestimmung durchgeführt werden kann. Der Arbeitsaufwand kann durch Anwendung fluoreszierender Kontrastmittel noch weiter reduziert werden (zusätzlicher Zeitaufwand je Messung ca. 30 min, wohingegen Adsorptions- und Extraktionsmethoden mehrere Stunden bis Tage dauern).
- Kombination von Makro- und Mikro-Sticky-Messungen mit gleicher Methodik lässt Bilanzierung über ein großes Sticky-Partikelgrößenspektrum zu.
- Die Klebrigkeit dient auch als Klassifizierungsmerkmal für die Mikro-Stickys.
- Eine ausschließliche Detektion von potenziell agglomerierbaren Mikro-Stickys (Sekundär-Stickys) ist möglich.

1.3. Strömungsverhältnisse und Rührtechnik

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf dem Vergleich der Eigenschaften verschiedener Rührer. Die Themen Stromstörer und Gefäßform werden am Ende kurz angeschnitten.

Zum Suspendieren und Agglomerieren sind verschiedene Mischtechniken denkbar, so z. B. die Verwendung einer Rüttelplatte, eines Magnetrührers oder eines Überkopfrührers.

Da in den bisher vorliegenden Arbeiten nicht mit z. B. der Schütteltechnik zum Mischen des Stoffs gearbeitet wurde, wären die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar. Anhaltspunkte aus diesen Arbeiten, z. B. zu den Umdrehungsgeschwindigkeiten, könnten bei Verwendung anderer Mischtechniken nicht zur Parameterauswahl genutzt werden. Weiterhin lässt sich die Rührtechnik in einem standardisierten Verfahren vermutlich besser etablieren. Der Fokus der weiteren Betrachtungen wird somit auf die Rührtechnik gelegt.

Im Laborbereich sind häufig Magnetrührer im Einsatz. Sie ermöglichen ein intensives Mischen in kurzer Zeit. Typische Drehzahlbereiche liegen bei bis zu 1.100 Umdrehungen pro Minute. Das Rühren übernimmt ein magnetisches Rührstäbchen (auch bezeichnet als Rührfisch, Magnetrührstab oder Rührmagnet) [35]. In [36] ist eine Auswahl der verschiedenen Varianten aufgelistet. Die Rührleistung wird von Materialeigenschaften, -stärken und dem Abstand des Rührers vom Antrieb beeinflusst. Der Abstand sollte möglichst gering gehalten werden. Da keine generellen Empfehlungen für Rührfische ausgesprochen werden können, ist häufig eine experimentelle Erprobung notwendig [37]. Der Abstand des Antriebs zum Rührfisch und der Mangel an Empfehlungen für eine bestimmte Form sprechen gegen den Einsatz von Magnetrührern in dieser Arbeit.

Im Folgenden wird daher näher auf den Einsatz von Überkopfrührern eingegangen. Hierzu steht umfangreiche Literatur zur Verfügung. Ein Grund hierfür ist, dass solche Rührer nicht nur im Labor, sondern allgemein in der Verfahrenstechnik Anwendung finden.

Rührer und Stromstörer für Rührbehälter, sowie empfohlene Maßverhältnisse (z. B. Verhältnis von Rührerdurchmesser zu Behälterdurchmesser) werden in DIN 28131 [38] genormt. Das Verhältnis von Füllhöhe zu Behälterdurchmesser wird bei einstufigen Rührern häufig auf 1 festgelegt [35, 39].

Die im Zusammenhang mit der in Kapitel 1.4 beschriebenen Agglomeration durchgeführten Grundaufgaben des Rührens sind das Homogenisieren, welches dem Temperatenausgleich dient, das Suspendieren, also dem Verteilen von Feststoffen in einer Flüssigkeit, und dem Wärmeaustausch zwischen dem Wasserbad und der Suspension über die Behälterwand [39].

Generell müssen bei Faserstoffsuspensionen einige Dinge berücksichtigt werden:

Im Bereich von 1 % Stoffdichte (SD) kann davon ausgegangen werden, dass die Dichte der Fasern gleich der Dichte des Wassers ist [40]. In der Literatur wird beim Thema Suspendieren häufig angenommen, dass die Partikelgröße und Dichtedifferenz hinreichend groß und damit die Viskosität gering ist. Die beiden Phasen trennen sich dann aufgrund der Schwerkraft. Weiterhin ist zu bedenken, dass Faserstoffsuspensionen nicht-newtonsches Verhalten zeigen [41]. Beim Homogenisieren im zweiphasigen Bereich gelten außerdem andere Zusammenhänge als im einphasigen Bereich [42].

Eine Übersicht über die Einsatzgebiete verschiedener Rührer zeigt Tabelle 9-1 im Anhang. Die Strömungstypen im Rührbetrieb verdeutlicht Abbildung 1-4.

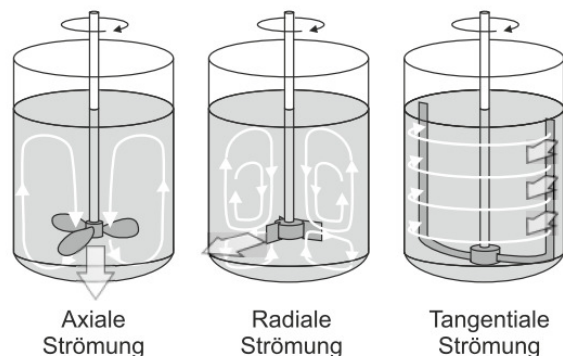


Abbildung 1-4: Strömungstypen im Rührbetrieb [43].

Beim Suspendieren bieten sich Rührer, wie der Propellerrührer, mit angestellten Rührblättern an, da diese eine Axialströmung hervorrufen und den Feststoff am Boden aufwirbeln. Zum Wärmeaustausch eignen sich ebenfalls Propeller-rührer, da diese im hohen Drehzahlbereich vollturbulente Strömungen hervorrufen können ($Re > 10^4$) [39]. Radiale Strömungen eignen sich zum Dispergieren bzw. zum Begasen [39, 42]. Auf die Agglomeration von Mikro-Stickys haben radiale Strömungen somit eher negativen Einfluss, da sie zum Zerreißen der bereits gebildeten Agglomerate führen könnten. Blattrührer, Schrägblattrührer, Ankerrührer und Wendelrührer haben Nachteile gegenüber dem Propeller-rührer, sind aber als Alternativen interessant.

Stromstörer haben folgende Funktionen, die zur Verbesserung des Mischeffektes führen [35, 39]:

- verhindern das Mitrotieren des Rührgutes,
- verringern die Trombenbildung,
- verringern den Gaseintrag und
- verbessern die Turbulenz.

Negative Effekte sind die Bildung von Totzonen hinter den Stromstörern und damit verbunden die Verlängerung der Verweilzeit. Alternativ zum Einsatz von Stromstörern kann bei kleinen Behältern der Rührer auch schräg oder exzentrisch angeordnet werden [39, 43]. Bei Reynoldszahlen kleiner 300 sind Stromstörer nicht notwendig [35].

Bei der Auswahl des Gefäßes, in dem gerührt werden soll, muss beachtet werden, dass ein Flachboden zu Totzonen in den Ecken führen kann [39, 43].

1.4. Agglomerieren

Die im Rahmen dieses Projektes betrachtete Agglomeration ist eine Agglomeration in einer Flüssigkeit. Wichtig bei den folgenden Betrachtungen ist eine klare Abgrenzung der Partikelgröße. Per Definition sind Mikro-Stickys größer $1 \mu\text{m}$, aber kleiner als ca. $100 \mu\text{m}$. Nach [39] handelt es sich also um ein grobdisperses System.

Die Agglomerationsverfahren in flüssiger Umgebung sind die Flockung und die Koagulation. Die Abtrennbarkeit sehr feiner Partikel soll hierbei durch Zusammenlagern verbessert werden [43]. Zwei Bedingungen müssen erfüllt sein [43]:

- Zwischen den Partikeln muss es möglichst viele Kontaktstellen geben.
- An den Kontaktstellen muss es Haftkräfte geben.

Bei der Flockung (eng. „flocculation“) werden meist polymere Flockungsmittel als Hilfsmittel eingesetzt. Andernfalls wird im Englischen häufig von Koagulation (eng. „coagulation“) gesprochen [39, 44].

Haftkräfte zwischen Partikeln in flüssiger Umgebung beruhen, abgesehen von formschlüssigen Verbindungen, auf Van-der-Waals-Kräften (VdWK) und auf Elektrostatik. VdWK haben sehr kleine Reichweiten, wohingegen die elektrostatischen Kräfte in elektrolythaltigen, wässrigen Lösungen mit dissoziierten Ionen, größere Reichweite haben. Suspendierte Partikel sind in solchen Lösungen von einer adsorbierten Schicht von Molekülen oder Ionen umschlossen. Flockungsmittel erhöhen die Anziehung von Partikeln, wohingegen Dispergiermittel die Abstoßung erhöhen [39].

Die Funktionsweise geht auf die DLVO-Theorie zurück, diese wird im Folgenden kurz erläutert.

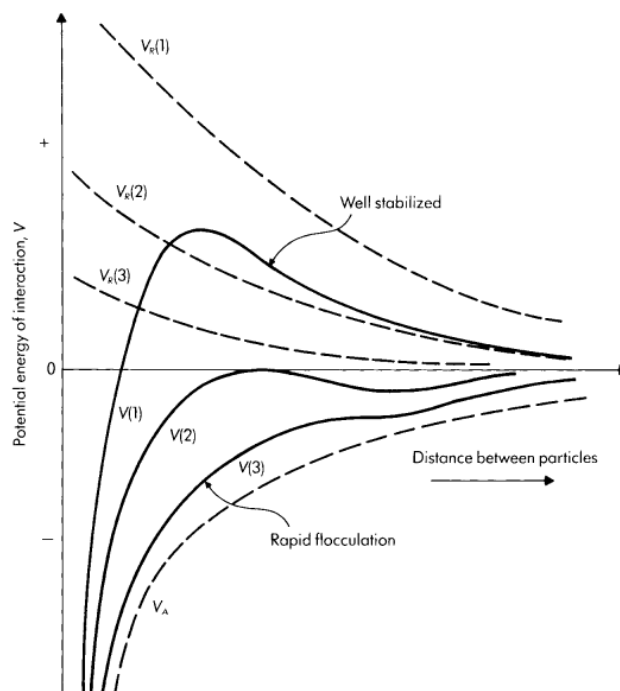


Abbildung 1-5: Wechselwirkungspotenzial über Partikelabstand [45].

Das Wechselwirkungspotenzial beschreibt die Konkurrenz zwischen abstoßenden elektrostatischen Kräften und anziehenden VdWK. Positives Potenzial bedeutet Abstoßung, negatives Anziehung. Systeme die ein Maximum im positiven Potenzialbereich haben sind stabil (die Partikel liegen vereinzelt vor), solange sie sich nicht zu stark annähern. Wird der Abstand der Partikeln zu klein, z. B. durch thermische und damit verbundener kinetische Energie, so wird der Potenzial-berg überschritten und es kommt zur Flockung (siehe Abbildung 1-5, Kurve $V(1)$). Demgegenüber kommt es bei instabilen Systemen (Kurve $V(3)$) sofort zur Flockung. Im unendlich negativen Potenzial sitzen die Partikel direkt aufeinander [39, 45].

Die meisten Feststoffpartikel sind negativ geladen und stoßen sich gegenseitig ab. Die fest adsorbierte Ionenschicht um eine Partikel heißt Sternschicht, um die sich eine diffusive Schicht

von Gegenionen befindet. Je höher die Ladungszahl ist, um so geringer wird die Abstoßung in Höhe und Reichweite (Kurven $V_R(1)$ bis $V_R(3)$) und um so leichter ist die Flockung. Gemessen werden kann bei Erhöhung der Ladungszahl (durch polymere Flockungsmittel oder Ionen) ein Absinken des Zetapotenzials. Eine weitere Möglichkeit eine Destabilisierung herbeizuführen, ist das Absenken des Zetapotenzials durch Einstellung des pH-Wertes. Die Höhe der Energiebarriere wird also durch das Zetapotenzial bestimmt [39, 45].

Flockung wird weiterhin dadurch ausgelöst, dass die Partikel zusammenstoßen. Im für diese Arbeit relevanten Partikelgrößenbereich von Mikro-Stickys spielt die Kollision aufgrund Brownscher Molekularbewegung, der sogenannten perikinetischen Flokkulation, keine Rolle. Entscheidend ist die scherinduzierte, orthokinetische Flokkulation. Im letzteren Fall findet eine Kollision der Partikeln statt, wenn eine Partikel schneller ist als die andere und die Bahnen auf denen sie sich bewegen enger zusammenliegen als die Summe der Radien der Partikeln groß ist [45]. Durch Rühren kann eine ausreichende Annäherung der Partikel erzeugt werden [44]. Die Flokkulation folgt einer Kinetik erster Ordnung [45]:

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{4}{\pi} \dot{\gamma} \phi n \quad \text{Formel 1}$$

n = Partikelanzahl

t = Zeit

$\dot{\gamma}$ = Schergeschwindigkeit

ϕ = Volumenanteil der Feststoffpartikel in der Suspension

Formel 1 verdeutlicht, dass die Abnahme der Partikelanzahl pro Zeit von der Schergeschwindigkeit und der Anfangskonzentration abhängig ist.

Huo [46] stellte fest, dass Mikro-Stickys eine elektrische Doppelschicht haben, durch die, gemäß der Schulze-Hardy-Regel, die Stabilität beeinflusst werden kann. Die untersuchten Stickys waren negativ geladen. Übliche Mengen von Ca^{2+} -Ionen im Kreislauf einer Papiermaschine reichen alleine nicht aus um eine Destabilisierung herbeizuführen. Poly-DADMAC und kationische Stärke beeinflussen die Sticky-Agglomeration abhängig von der Dosierung [46].

Banerjee, Yang und Haynes [47] untersuchten die Aggregation von Mikro-Stickys im Kreislaufwasser. Zunächst fassen sie zusammen, dass die Aggregation von folgenden Einflussgrößen abhängt:

- Partikelgröße,
- Scherung,
- pH-Wert.

Sie nehmen an, dass kleinere Partikel unter orthokinetischen Bedingungen der Strömung folgen und deswegen eher größere Partikel zusammenstoßen und agglomerieren. Weiterhin nehmen sie eine Kinetik zweiter Ordnung an, wie sie laut [45] bei der perikinetischen Flokkulation vorliegt. Hervorgehoben wird die quadratische Abhängigkeit der Agglomerationsrate (Änderung der Partikelkonzentration mit der Zeit) von der Partikelkonzentration.

Beobachtungen des Auftretens von Ablagerungen in der Industrie zeigen ein zyklisches Verhalten. Unter konstanter Zugabe von Stickys steigt die Konzentration an, es kommt zur

Agglomeration, schließlich zum Ausfallen, gefolgt von einer erneuten Phase der Anreicherung. In Laborversuchen wurden 500 ml Prozesswasser mit einem Propellerrührer (Durchmesser 5 cm) in einem 1 l Becher bei 200 min⁻¹ und 50 °C gerührt. Es konnte unter diesen Bedingungen ebenfalls beobachtet werden, dass sich die Ablagerungsneigung durch Rühren des Prozesswassers erhöht. Zusammenfassend stellten sie fest, dass die Partikelgröße von stabilem, kolloidalem Material durch ein Gleichgewicht zwischen den anziehenden Kräften der Mikro-Stickys untereinander und den trennenden Scherkräften bestimmt wird. Das Gleichgewicht hängt aufgrund unterschiedlich starker anziehender Kräfte von der Agglomeratzusammensetzung ab. Pitch und Mikro-Stickys destabilisieren sich gegenseitig, wodurch es zu Ablagerungen kommt [47].

De Jong [48] geht davon aus, dass die Konzentration von Bicarbonationen (Hydrogencarbonationen) einen deutlichen Effekt auf die Agglomeration von Stickys hat. Das Gleichgewicht zwischen Calciumcarbonat, Bicarbonationen und Kohlendioxid, wird durch den pH-Wert und die Löslichkeitskonstanten beeinflusst, die wiederum temperaturabhängig sind. Es ergeben sich folgende Zusammenhänge:

- Steigender pH-Wert bzw. steigende Temperatur führen zu weniger gelöstem CO₂ und damit zur Fällung von Calciumcarbonat.
- Sinkender pH-Wert bzw. sinkende Temperatur führen zu mehr gelöstem CO₂ und damit zur Lösung von Calciumcarbonat im Wasser.
- Mischen von Wasser unterschiedlicher Bicarbonationenkonzentrationen führt zu einem neuen pH-Wert Gleichgewicht.

CO₂-Blasen können sich durch verschiedene Mechanismen bilden und könnten aufgrund ihrer Hydrophobizität als Sticky-Fänger fungieren. Lösen sich die Blasen auf, bilden sich größere Sticky-Agglomerate. Unterstützt wird die These durch die Beobachtung, dass Sticky-Ablagerungen sehr häufig Calciumcarbonat enthalten, negativ geladen und hydrophob sind. Die Bildung von CO₂ auf der Oberfläche von Stickys durch angelagertes Calciumcarbonat würde das Abfangen anderer Stickys begünstigen. Die Agglomeration findet statt, da durch den Zusammenschluss die Oberflächenspannung verringert werden kann. Experimentell konnte bestätigt werden, dass nach zweiwöchiger Lagerung von Prozesswasser im Kühlschrank, die Zahl von Makro-Stickys zunahm. Es wird davon ausgegangen, dass die Stickys aufgrund ihres hydrophoben Charakters im Behälter nach oben steigen und begünstigt durch die Bildung von CO₂ Blasen agglomerieren [48].

Das Einlagern von Calciumcarbonat und die dadurch beschleunigte Agglomeration von Stickys wird auch in den Quellen [49] und [50] beschrieben.

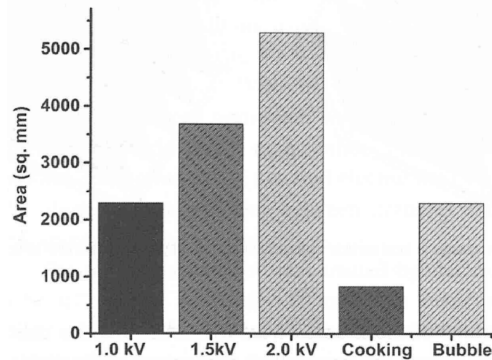


Abbildung 1-6: Erhöhung der Sticky-Fläche. Vergleich der Agglomerationen durch elektrische Felder, Kochung und Luftblasen [51].

Du und Hsieh [51] verwendeten ein elektrisches Feld zur Agglomeration von Mikro-Stickys. Sie vergleichen die Ergebnisse mit der Agglomerationsmethode von FPInnovations und eigenen Versuchen aus einer früheren Veröffentlichung. In der ersten Veröffentlichung hatten sie das Einbringen von Luftblasen in eine Modellsuspension über 15 min als Agglomerationsmethode untersucht [52]. Bei den neueren Untersuchungen verwendeten sie die gleiche Modellsuspension und agglomerierten Stickys nach der Methode von FPInnovations [3]. Abbildung 1-6 zeigt die Ergebnisse des Vergleichs durch Bewertung nach INGEDE-Methode 4.

2. Forschungsziel / Lösungsweg

Im folgenden Abschnitt werden die Forschungsziele und der Lösungsweg gemäß dem Projektantrag beschrieben.

2.1. Forschungsziel

Ziel des Forschungsprojektes ist die Weiterentwicklung der vom kanadischen Forschungsinstitut FPInnovations vorgeschlagene Agglomerationsmethode, wobei die Einflussfaktoren auf die Agglomerationsvorgänge zunächst systematisch untersucht und modelliert werden sollen. Mithilfe des erzeugten Modells ist anschließend eine optimale Versuchszeit und Versuchsgeometrie zu ermitteln. Besonders zu berücksichtigende Parameter sind die in der Agglomerationsapparatur vorliegenden Strömungsverhältnisse und die eingestellten Randbedingungen (Feststoffkonzentration, Verweilzeit und Temperatur). Ein weiteres Augenmerk ist auf eine bessere Wiederfindungsrate von Mikro-Stickys und eine Reduzierung des Zeitaufwands der Methode zu richten.

Weiterhin sind Tests an verschiedenen Klebstoffapplikationen durchzuführen, um die Einsetzbarkeit in einem breiten Anwendungsbereich zu verifizieren. Abschließend sind Untersuchungen mit verschiedenen Modell- und Industriefaserstoffen geplant, um aus den Ergebnissen eine Messvorschrift abzuleiten, die mit Industriepartnern und Verbänden (ZELLCHEMING, INGEDE) abgestimmt werden soll.

Daraus leitet sich folgende Arbeitshypothese ab: Mithilfe der neuen Methode kann nach systematischer Analyse und Modellierung der Einflussfaktoren eine optimierte Versuchszelle konstruiert werden, die eine möglichst rasche und vollständige Agglomeration von Mikro-Stickys zu Makro-Stickys ermöglicht und eine Vorhersage des Gehalts an Mikro-Stickys im Faserstoff

erlaubt. Ferner ist eine allgemeine, einfache, reproduzierbare und kostengünstige Methode abzuleiten, die auf alle Prozessströme des Altpapierrecyclingprozesses anwendbar ist.

2.2. Lösungsweg

Der Lösungsweg setzt sich aus 10 Arbeitspaketen (AP) zusammen, die sich mit den Einflussgrößen auf die Agglomeration, die Optimierung der Prüfvorschrift, der Anwendung des Verfahrens und der Dokumentation befassen. Abschließend wird auf den Personaleinsatz eingegangen.

2.2.1. Arbeitspaket 1: Nachstellen der bisher veröffentlichten Zusammenhänge

Zu Beginn sind die Ergebnisse des kanadischen Forschungsinstituts nachzustellen. Hierzu sind weitere Altpapierstoffsuspensionen nach unterschiedlichen Aufbereitungsschritten der Recyclingpapierherstellung in einem Nachbau der Agglomerationzelle (siehe Abbildung 1-3) zu behandeln. Zudem ist zu untersuchen, ob eine Auswertung nach INGEDE Methode 4 oder der Einsatz fluoreszierender Kontrastmittel gemäß AIF 16709 N zu bevorzugen wären. Die Proben sind aus Fabriken zu entnehmen, die auf Altpapierbasis grafische Papiere, Hygienepapiere sowie Verpackungspapiere und Karton herstellen. Anschließend sind Sticky-Modellsuspensionen zu erzeugen und ebenfalls zu agglomerieren.

2.2.2. Arbeitspaket 2: Systematische Untersuchung der Strömungsverhältnisse und Turbulenzen während der Mikro-Sticky-Agglomeration

Zur systematischen Untersuchung der Strömungsverhältnisse sind Strömungsprofile und Differenzgeschwindigkeiten im Turbulenzbereich des Versuchsaufbaus mit Ultraschall-Doppler zu messen. Anschließend sollen die Prozessbedingungen systematisch (ggf. mithilfe eines statistischen Versuchsplans) variiert und die Auswirkungen auf Turbulenz und Sticky-Agglomeration an Modell-Sticky-Suspensionen überprüft werden. Diese sind durch Dispergierung von Klebstoffapplikationen, wie z. B. Etiketten, zu erzeugen, wobei darauf zu achten ist, dass unterschiedlich spröde Klebstoffe verwendet werden. Besonders zu berücksichtigen sind bei den Versuchen die Randbedingungen Temperatur, Verweilzeit, Feststoffkonzentration, Rotor- und Stromstörergeometrie. Die Vollständigkeit der Agglomeration ist über die Masse der dispergierten und anschließend agglomerierten Klebstoffpartikeln zu bewerten.

2.2.3. Arbeitspaket 3: Bewertung der Relaxationszeit nach Temperaturbehandlung

In diesem Arbeitsschritt ist der Einfluss der Abkühldauer systematisch zu untersuchen. Auch das Abkühlen im Kühlschrank und Eisbad ist zu untersuchen und die Effekte zu beschreiben.

2.2.4. Arbeitspaket 4: Optimierung von Prozessbedingungen und Zellengeometrie zum Erzielen einer weitgehend vollständigen und schnellen Sticky-Agglomeration

Mithilfe der Ergebnisse aus AP 2 ist ein Simulationsmodell zu generieren, aus dem eine optimale Geometrie der Versuchszelle abgeleitet werden kann, die eine möglichst vollständige Agglomeration bei kurzen Versuchszeiten ermöglicht. Die Versuchszelle soll dann gemäß den

festgelegten Anforderungen gefertigt und mit unterschiedlichen Klebstoffapplikationen überprüft werden. Auch eine Überprüfung mit Altpapierstoffsuspensionen ist vorgesehen.

2.2.5. Arbeitspaket 5: Aufnahme von Agglomerations-Zeit-Verläufen und Berechnung eines Modells zur Berechnung des absoluten Mikro-Sticky-Gehalts

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Bestimmung der optimalen Agglomerationsdauer. Hierzu sind Agglomerations-Zeit-Verläufe für unterschiedlich spröde Klebstoffapplikationen aufzunehmen. Da zu erwarten ist, dass die Sticky-Agglomeration den Verlauf einer exponentiellen Sättigungsfunktion beschreibt, kann es sinnvoll sein eine Versuchszeit zu wählen, die nicht der maximalen Agglomeration der Klebstoffe entspricht. Eine Berechnung des absoluten Mikro-Sticky-Gehalts wäre dann über die Agglomerations-Zeit-Verläufe der Klebstoffe möglich.

2.2.6. Arbeitspaket 6: Systematische Bewertung verschiedener, praxisrelevanter Klebstoffapplikationen

Dieses Arbeitspaket dient der Bewertung einer größeren Anzahl an Klebstoffapplikationen. Hierbei sollen mindestens 15 sich in Zusammensetzung und Festigkeit unterscheidende Klebstoffe aus den Gruppen der Haft- und Dispersionsklebstoffen sowie ein Schmelzklebstoff (Hotmelt) untersucht werden, wobei ein besonderes Augenmerk auf acrylbasierte Klebstoffe zu richten ist. Das Mikro-Sticky-Potenzial der Klebstoffe wird in einer Datenbank dokumentiert, wobei auch die Art des Auftrags, wie z. B. Klebepunkt, flächiger Auftrag, etc., mit zu berücksichtigen ist.

2.2.7. Arbeitspaket 7: Überprüfung des Verfahrens an industriellen Stoffsuspensionen und Prozesswässern

Da erklärtes Ziel des Projekts die Erarbeitung einer Mikro-Sticky-Methode ist, soll der Agglomerationsprozess in diesem Arbeitsschritt auf seine Einsatzfähigkeit auf unterschiedliche Stoff- und Wasserproben aus je einer Papierfabrik zur Herstellung von Zeitungsdruckpapier, Karton, Wellpappenrohpaper und Tissue auf Altpapierbasis überprüft werden. Darüber hinaus ist zu bewerten, ob sich die Methode eignet, einzelne Prozessstufen zu bilanzieren. Dies ist insbesondere für Optimierung von Stoffaufbereitungsprozessen sowie die Erarbeitung optimierter Anlagenverschaltung essenziell.

2.2.8. Arbeitspaket 8: Evaluation sämtlicher Prozesse einer Stoffaufbereitung

Abschließend ist das Verfahren auf Plausibilität und industrielle Einsetzbarkeit zu überprüfen. Hierzu sollen sämtliche Prozessstufen einer altpapierverarbeitenden Fabrik untersucht und deren Tendenz Mikro-Stickys zu erzeugen oder zu trennen bewertet werden.

2.2.9. Arbeitspaket 9: Ausarbeitung einer Prüfvorschrift für die neue Mikro-Sticky-Methode

Auf Basis der vorhergehenden Untersuchungen und Erkenntnisse ist in Abstimmung mit den Industriepartnern und Verbänden (ZELLCHEMING, INGEDE) eine standardisierte Mikro-Sticky-Methode für die Bewertung von Altpapierstoffsuspensionen und Prozesswässern auszuarbeiten.

2.2.10. Arbeitspaket 10: Auswertung, Datendokumentation, Berichterstattung

Zur Projektdurchführung gehörten Zwischenauswertungen und -berichte, regelmäßige Datendokumentationen sowie die Vorbereitung und Durchführung von Präsentationen, Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses, Veröffentlichungen und die Erstellung des Schlussberichts.

2.2.11. Personaleinsatz

Für die Recherche, die Entwicklung der Versuchspläne sowie die Auswertung der Versuche, Evaluation der Versuchsergebnisse und die Kostenbetrachtungen war der wissenschaftliche Mitarbeiter des PMV (TU Darmstadt) zuständig. Ihm unterlag auch die wissenschaftliche Leitung. Die routinemäßige Durchführung von Laborversuchen oblag dem Laborpersonal der Forschungsstelle. Für diverse Hilfstätigkeiten im Labor und bei der Auswertung war eine studentische Hilfskraft vorgesehen.

Die geleistete Arbeit des wissenschaftlich-technischen Personals (A.1, HPA A) von insgesamt 21 Personenmonaten über die gesamte Laufzeit des Vorhabens, inklusive der sechsmonatigen Verlängerung, entsprachen in vollem Umfang dem bewilligten Antrag und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Gleiches gilt für die geleistete Arbeit des übrigen Fachpersonals und der Hilfskräfte.

Es wurden keine Leistungen oder Geräte Dritter in Anspruch genommen, die mit finanziellem Aufwand verbunden waren.

3. Versuchsdurchführung

Im Weiteren wird das Vorgehen bei den verschiedenen Versuchen beschrieben. Begonnen wird mit den Randbedingungen, gefolgt von den Agglomerationsversuchen, die Kern dieses Projektes sind. Es folgen die Beschreibung der Glührückstandsbestimmung und der Oberflächenspannungsmessung. Diese Untersuchungen kamen im Rahmen des Arbeitspakets 4 (Kapitel 4.4.2) zum Einsatz, um tiefergehendes Verständnis für die Abläufe bei der Agglomeration zu bekommen.

3.1. Randbedingungen

Papier

Nach INGEDE-Methode 12 [53] soll zur Untersuchung von Klebstoffen holzfreies Kopierpapier mit einem Aschegehalt von 20 ± 3 % eingesetzt werden.

In ausreichender Menge stand das Kopierpapier „Color Copy“ der Firma Mondi mit einer Grammatur von 100 g/m^2 zur Verfügung.

Eine Doppelbestimmung des Aschegehalts mit dem thermogravimetrischen Analysegerät (TGA) nach DIN 54370 ergab einen Aschegehalt von 21 % bei $575 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das Papier wurde im Klimaraum unter Normklima nach DIN EN 20187 gelagert. Der Feuchtegehalt wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 287 mit 5,5 % bestimmt.

Wasser

Aus Abschnitt 1.4 geht hervor, dass im Wasser befindliches Calciumcarbonat bzw. Hydrogencarbonat einen Einfluss auf die Versuchsergebnisse haben kann. In Darmstadt und Umgebung schwankt die Wasserhärte zwischen $17,4$ und $20,2 \text{ }^\circ\text{dH}$ [54]. Für die Versuche an Modellsuspensionen wurde daher Wasser mit eingestellter Wasserhärte von $18 \text{ }^\circ\text{dH}$ gemäß INGEDE-Methode 11 [4] verwendet. Aufgrund der benötigten Mengen wurde Wasser in einem 30 l Fass auf $18 \text{ }^\circ\text{dH}$ eingestellt und gelagert. Hierdurch konnte ein reibungsloses Zusammenarbeiten bei starker Frequentierung des Labors ermöglicht werden.

Wegen der unbestimmten Zusammensetzung der Industriestoffproben wurde hier Leitungswasser zur Verdünnung verwendet.

Lagerung der Suspension

Wie die Arbeit von de Jong [48] zeigte, kann eine Agglomeration bereits während der Lagerung in einem Kühlschrank stattfinden. Würde ein Teil des Probenmaterials direkt verarbeitet werden und ein anderer Teil für eine bestimmte Zeit gelagert, wären die Versuchsergebnisse nicht mehr vergleichbar.

Die Modellsuspensionen wurden daher nicht für längere Zeit gelagert, sondern am Tag der Herstellung verarbeitet. Eine kurzzeitige Lagerung von der Zerkleinerung bis zur Weiterverarbeitung ist für einen Teil des Materials, aufgrund der Wartezeit die sich durch die Agglomerationszeit ergibt, unumgänglich.

Bei den Industriestoffproben war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich mit der Auswertung am Tag der Probenahme zu beginnen. Die Verarbeitung erfolgte am darauffolgenden Tag, wodurch sich bei allen Industriestoffproben eine einheitliche Lagerungszeit ergibt.

3.2. Agglomerationsversuche

Im Laufe des Projektes wurden unterschiedliche Methoden angewandt um Stickys auszuwerten. Die Verfahrensweise wurde in mehreren studentischen Abschlussarbeiten verbessert und weiterentwickelt. Nachfolgend ist das Vorgehen allgemein beschrieben. Abweichungen in einzelnen Versuchen werden an der entsprechenden Stelle genannt. Die Auswertemethoden werden in Kapitel 4.1.2 diskutiert.

3.2.1. Probenvorbereitung Modellsuspensionen

Vorbereitung der Klebstoffapplikation

Bis auf eine Ausnahme wurden für die Modellsuspensionen Haftetiketten verwendet. Die Haftetiketten wurden analog INGEDE-Methode 12 auf Kopierpapier geklebt und mit einer 2,5 kg schweren Gauschrolle durch zweimaliges Hin- und Herrollen angedrückt. Anschließend wurden die Bögen mit einer Schlagschere in ca. 2 cm mal 2 cm große Stücke geschnitten. Das für die Zerfaserung zusätzlich benötigte Kopierpapier wurde mit Hilfe eines Aktenvernichters in kleine Stücke geschnitten.

Die in den verschiedenen Versuchen eingesetzten Haftetiketten und Mengen werden an entsprechender Stelle genannt. Eine Übersicht über die Verwendeten Klebstoffe befindet sich im Anhang auf Seite 85. Nach den ersten Versuchen wurde die verwendete Klebstoffmenge auf zwei DIN A4-Bögen festgelegt. Diese Menge bildet einen Kompromiss aus ausreichend großer Menge an Klebstoff, besonders für die später erläuterte gravimetrische Messung, und andererseits ressourcenschonendem Umgang mit den vorhandenen Materialien. Bei Etiketten mit einem Auftrag von 20 g/m² Klebstoff und einer Gesamtmasse bei der Zerfaserung von 150 g o_{tro} (Etiketten + Kopierpapier), entspricht das einem Klebstoffanteil von ca. 1,7 %.

Zerfaserung

Die Zerfaserung erfolgte in Anlehnung an INGEDE-Methode 12. Der Hobart Pulper wurde für mindestens 10 Minuten mit kochendem Wasser vorgewärmt. Das Kopierpapier wurde anschließend zusammen mit erwärmtem Wasser mit 18 °dH in die Pulperschüssel gegeben. Bei den Versuchen ohne Deinkingchemikalien wurde das Wasser auf 60 bis 65 °C vorgewärmt. Bei den Versuchen mit Deinkingchemikalien wurde die Temperatur auf 70 bis 75 °C erhöht und entsprechend zusätzlich 300 g Stammlösung zum Kopierpapier gegeben. Die Deinkingchemikalien wurden nach INGEDE-Methode 11 [4] angesetzt. Zu den Etikettenschnipseln wurden 150 ml des warmen Wassers zugegeben. Ziel war eine Stoffdichte von 15 % im Pulper. Die Zerfaserungsdauer betrug 30 Minuten bei Geschwindigkeitsstufe 2. Nach der ersten Minute wurde der Pulper und die Zeit gestoppt um die Schnipsel vom Rand der Pulperschüssel unterzumischen und, je nach Versuch, 3,5 g Wasserstoffperoxid (30 %-ig) zuzugeben. Nach der zweiten Minute wurden die Etiketten untergemischt. Weitere Stopps zum Untermischen wurden bei einer verbleibenden Zeit von 26, 24, 22, 20, 15 und 10 min eingelegt. Hierdurch sollte garantiert werden, dass keine Schnipsel am Rand der Schüssel kleben und dadurch unzerfasert bleiben.

Dispergierung

Nach der Zerfaserung wurde der Stoff in einem CaviMix 1032 (siehe Abbildung 3-1) dispergiert, um Mikro-Stickys zu erzeugen. Der Disperger wurde ab Zerfaserungsbeginn (für ca. 30 Minuten) auf 80 °C vorgewärmt. Der Stoff mit 15 % Stoffdichte wurde innerhalb von 2 Minuten bei 150 min⁻¹ eingefüllt. Die Pulperschüssel und der Disperger wurden mit 0,5 l kochendem Wasser (18 °dH)

abgespült. Hierdurch stellte sich eine Stoffdichte von 10 % ein. Die Dispergierung erfolgte für 6 Minuten bei 900 min^{-1} .

Nach Ablauf der Zeit wurde der Stoff in einen zuvor ausgewogenen Eimer gekippt. In den Disperger wurde Wasser ($18 \text{ }^\circ\text{dH}$) gegeben, der Rotor kurz drehen gelassen und der Dispergerinhalt ebenfalls in den Eimer gekippt. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt um möglichst sämtliche Stoffreste aus dem Disperger zu spülen. Um dabei die Zielstoffdichte nicht zu unterschreiten wurde das Wasser einem 5 l Messbecher entnommen.

Die genannten Dispergereinstellungen sind Ergebnis von Vorversuchen zu den Einstellungen und zur Wiederholbarkeit der Erzeugung von Mikro-Stickys, die im Rahmen einer Master-Thesis durchgeführt wurden [6].



Abbildung 3-1: Disperger CaviMix 1032. Links: Detailansicht Rotor. Rechts: Gesamtübersicht mit geschlossenem Deckel [55].

Vorbereitung der Agglomerationsbehälter

Der Stoff wurde nach der Dispergierung mit Wasser ($18 \text{ }^\circ\text{dH}$) durch Wiegen auf 1,8 % Stoffdichte verdünnt und durchmischt. Anschließend wurde er mit einer Kelle in 2 l Bechergläser der niedrigen Form gegeben und für die Agglomeration weiter auf 1 % Stoffdichte verdünnt.

Für den Stoff, der direkt sortiert und nicht agglomeriert wurde, wurden ebenfalls Behälter vorbereitet. Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Mengen von agglomeriertem Material (A-Probe) und nicht agglomeriertem Material (0-Probe) bei der späteren Sticky-Sortierung gleich waren.

3.2.2. Probenahme und -vorbereitung Industriestoffproben

Die Industrieproben wurden in den entsprechenden Fabriken genommen, nach Darmstadt gebracht und die Stoffdichte bestimmt. Wie auch bei den Modellsuspensionen wurde die Stoffdichte auf 1 % eingestellt. Im Falle einer Stoffdichte von unter 1 % bei der Probenahme, wurde der Stoff direkt weiterverarbeitet und weder eingedickt noch verdünnt. Auch bei den Industriestoffproben wurde die Deinkingchemikalienrezeptur nach INGEDE-Methode 11 [4] in entsprechender Menge zugegeben und 60 Minuten einwirken gelassen. Das entspricht ungefähr der Zeit, die für die Zerfaserung und Dispergierung bei den Modellsuspensionen benötigt wird.

Abschließend wurden wie auch bei den Modellsuspensionen 1,8 kg Stoff für die Agglomeration in die Bechergläser gefüllt und die 0-Probe vorbereitet.

3.2.3. Agglomeration und Relaxation

Vorbereitend wurde das Wasserbad auf 90 °C vorgewärmt. Die Bechergläser wurden möglichst gleichzeitig in das Wasserbad gestellt und die Rührer mit Hilfe von Markierungen auf die entsprechende Höhe eingespannt (siehe auch Kapitel 4.2.2). Mit dem Starten des Rührwerks wurde die Agglomerationszeit von 90 Minuten gestartet.

Exemplarisch ist ein Versuchsaufbau bestehend aus Rührwerken, Rührern, Wasserbad mit Deckel und Timer ist in Abbildung 3-2 zu sehen.



Abbildung 3-2: Versuchsaufbau.

Nach Beendigung der Agglomerationszeit wurde an den Rührern hängendes Material mit einer Spritzflasche mit destilliertem Wasser in die Bechergläser gespült. Teilweise musste durch Abreiben nachgeholfen werden. Die Bechergläser wurden aus dem Wasserbad genommen, mit Frischhaltefolie bedeckt und die Uhrzeit als Beginn der Relaxationszeit notiert. Sie wurde über ca. 24 h bei Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Umrühren der Bechergläser für die nachfolgende Sortierung wurde als Ende der Relaxationzeit gewertet.

3.2.4. Sortierung

Die Sortierung erfolgte mit dem Haindl-Fraktionator analog INGEDE-Methode 4 [1]. Der Stoff wurde über 5 Minuten zugegeben und weitere 5 Minuten bei 480 Doppelhüben und einem Durchfluss von 10 l/min sortiert. Folgende Stoffmengen wurden einer Sortierung zugeführt:

- Modellsuspensionen:
 - Gravimetrische Methode: 36 g otro
 - Optische Methode: 3 g otro
- Industriestoffproben: 54 g otro

Auf die eingesetzten Stoffmengen wird in den Kapiteln 4.1.2 und 4.7 genauer eingegangen.

Die 0-Probe eines Versuchs wurde parallel zur Agglomeration sortiert. Die beiden Bechergläser einer Agglomeration wurden nach der Relaxation am nächsten Tag sortiert.

Die Schlitzplatte (100 µm Schlitzweite) und der Aufsatz des Sortierers wurden immer gleich ausgerichtet. Nach dem Ende der Sortierung wurden zunächst die Stickys am Aufsatz in eine Schüssel gespült. Anschließend wurde die Schlitzplatte entnommen, der äußere Rand mit einem Tuch abgewischt, um hängengebliebene Fasern zu entfernen, und dann die Stickys auf der Oberseite der Platte in die Schüssel gespült. Die Stickys auf der Unterseite der Platte wurden nicht in die Bewertung einbezogen, da sie die Schlitzplatte bereits passiert hatten und somit nicht mehr der Definition eines Makro-Sticky entsprachen.

3.2.5. Sticky-Bestimmung

Gravimetrische Methode

Nach der Sortierung wurden mit Bezeichnung und Gewicht vorbereitete Filter angefeuchtet und in eine Nutsche gelegt. Informationen zu den eingesetzten Filtern befinden sich im Anhang (S. 84). Die durch die Sortierung gewonnene Sticky-Suspension wurde langsam in die Nutsche gefüllt um ein Anhaften am Rand oder ein Umspülen des Filters zu verhindern. Dennoch am Rand hängendes Material wurde versucht mit dem Finger zurück auf den Filter zu bringen. Die Nutschen wurden vor und nach jeder Benutzung mit Wasser ausgespült.

Die Filterblätter wurden gefaltet zwischen zwei Bögen von silikonisiertem Papier gelegt und bei 75 °C im Blattdrockner vorgetrocknet. Nach der Vortrocknung wurden die Filter im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und mit einer Feinwaage ausgewogen.

Optische Methode

Die Optische Auswertung erfolgte mit dem VisiCon-Makro-Sticky-Messgerät. Die analog zu INGEDE-Methode 4 mit phosphoreszierendem Pulver vorbereiteten Filter werden im Messgerät kurz mit UV-Licht bestrahlt, die Beleuchtung schaltet ab und das Nachleuchten wird fotografiert. Abbildung 3-3 verdeutlicht den Effekt der Beleuchtung. Auf dem mittleren Bild sind auch kleine blaue Punkte bzw. Fasern erkennbar. Die blaue Farbe kann auf optische Aufheller aus dem Kopierpapier, das bei der Zerfaserung eingesetzt wurde, zurückgeführt werden. Optische Aufheller fluoreszieren, sind somit nach Abschalten der Beleuchtung nicht mehr sichtbar (rechtes Bild).

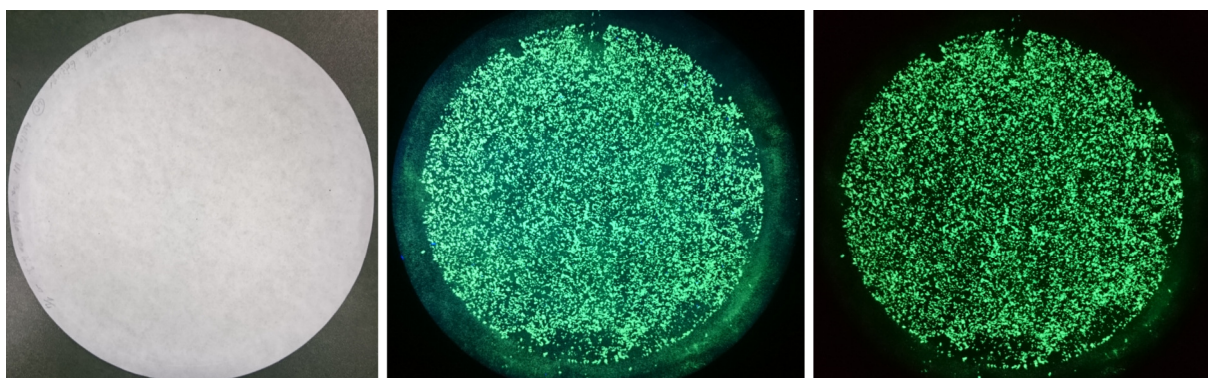


Abbildung 3-3: Filterblatt mit Stickys, Links Tageslicht - Mitte UV-Beleuchtung - Rechts nach bzw. ohne Beleuchtung.

Anhand der Fotografie berechnet eine Bildanalysesoftware die Fläche der leuchtenden Punkte. Ausgegeben werden die Sticky-Anzahl und die Sticky-Fläche bezogen auf das Probengewicht, sortiert nach Größenklassen.

Informationen zu den verwendeten Materialien befinden sich im Anhang (S. 84).

3.2.6. Berechnung der Wiederfindungsrate und des Agglomerationspotenzials

Gravimetrische Methode

Bei Modellversuchen mit gravimetrischer Messung, in denen die eingesetzte Klebstoffmasse bekannt ist und die Mikro-Sticky-Masse berechnet werden kann, erscheint eine prozentuale Angabe mit Bezug auf die Mikro-Stickys als sinnvoll:

Die Masse der durch Dispergierung erzeugten Mikro-Stickys m_0 ergibt sich aus der Differenz der Masse des eingesetzten Klebstoffs M_K und der Masse der Makro-Stickys nach der Dispergierung M_0 .

$$m_0 = M_K - M_0 \quad \text{Formel 2}$$

m_0 = Masse Mikro-Stickys nach Dispergierung

M_K = Masse eingesetzter Klebstoff

M_0 = Masse Makro-Stickys nach Dispergierung (0-Probe)

Die Masse der agglomerierten Mikro-Stickys m_A kann aus der Differenz der Massen von agglomerierten Makro-Stickys M_A und Makro-Stickys nach Dispergierung M_0 berechnet werden:

$$m_A = M_A - M_0 \quad \text{Formel 3}$$

m_A = Masse Agglomerierte Mikro-Stickys

M_A = Masse Makro-Stickys nach Agglomeration (A-Probe)

Die Wiederfindungsrate W ist der Quotient der Masse der agglomerierten Mikro-Stickys m_A zur Masse der nach Dispergierung entstandenen Mikro-Stickys m_0 :

$$W = \frac{m_A}{m_0} * 100 \% \quad \text{Formel 4}$$

W = Wiederfindungsrate

Optische Methode

Bei Industriestoff muss mit der optischen Methode gearbeitet werden, da die im Stoff enthaltene Mikro-Sticky-Anzahl bzw. -Fläche nicht bekannt ist.

Die Fläche der agglomerierten Mikro-Stickys, ergibt sich analog zu Formel 3 aus der Differenz der Fläche der Makro-Stickys nach der Agglomeration A_A und der Fläche der Makro-Stickys der 0-Probe A_0 .

$$a_A = A_A - A_0 \quad \text{Formel 5}$$

a_A = Fläche der agglomerierte Mikro-Stickys

A_A = Fläche Makro-Stickys nach Agglomeration (A-Probe)

A_0 = Fläche Makro-Stickys der 0-Probe

Mit Bezug der Fläche der agglomerierten Mikro-Stickys a_A auf die Fläche der Makro-Stickys vor der Agglomeration A_0 ist es dann möglich, das Agglomerationspotenzial an Mikro-Stickys zu berechnen.

$$A_p = \frac{a_A}{A_0} * 100 \% \quad \text{Formel 6}$$

A_p = Agglomerationspotenzial

3.3. Glührückstandbestimmung

Für die Glührückstandsbestimmung wurden die Stickys nach der gravimetrischen Methode ausgewertet, wobei bei einer 0-Probe und bei zwei A-Proben aschefreie Filter verwendet wurden. Die Stickys der 0-Probe und der zugehörigen Agglomeration wurden der gleichen Analyse zugeführt. Die Messung nach DIN 54370 wurde mit dem Thermogravimetrischen Analysator (TGA) der Firma Leco durchgeführt.

Die gemessenen trockenen Gewichte der Filter wurden mit der Messung des TGA abgeglichen. Mit vier Ausnahmen lagen alle anderen Werte in einer Toleranz von 5 mg.

3.4. Oberflächenspannungsmessung

Zur Messung der Oberflächenspannung wurde die Methode mit dem hängenden Tropfen gewählt. Bei dieser Methode hat der Tropfen nur einen Phasenkontakt, nämlich den zur Umgebungsluft. Da es am PMV kein Gerät zur Oberflächenspannung gibt, wurde der Drop Shape Analyzer – DSA100 von Krüss am IDD (Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren der TU Darmstadt) verwendet. Zur Tropfenanalyse wurde die Software ADVANCE verwendet.

Verwendet wurden Einwegnadeln von Krüss mit einem Durchmesser von 1,8 mm aus PTFE und PP, sowie Einwegspritzen der Firma Braun mit einem Füllvolumen von 2 ml bestehend aus Polypropylen/Polyethylen.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde mit einer Pipette aus der sedimentierten Suspension entnommen. Die faserfreien Proben hatten mit annähernd 1 g/cm³ die Dichte von Wasser.

Die Versuche wurden in einem klimatisierten Raum ohne Feuchteregelung bei konstant 23 °C durchgeführt. Als erstes wurden die Nadeldurchmesser jeweils dreimal vermessen, woraus der Mittelwert ermittelt wurde. Anschließend wurde die Spritze mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und in das Oberflächenspannungsmessgerät eingespannt. Unter die Spritze wurde zum Aufsaugen der abfallenden Tropfen ein Papiertuch gelegt. Im nächsten Schritt fand die Kalibration des Gerätes statt.

Die Erzeugung der zu vermessenden Tropfen erfolgte manuell. Die Tropfen sollten möglichst groß und birnenförmig sein, was kurz vor dem Abreißen des Tropfens am besten erfüllt ist. Die Kamera des Messgerätes fotografiert die Tropfen, speichert die Bilder und zieht durch numerische Berechnung die Tropfenkontur nach. Es wurden pro Tropfen je vier Bilder kurz vor Tropfenabriss ausgesucht, in denen die reale Kontur des Tropfens möglichst identisch mit der numerisch angenäherten Kontur war. Von diesen Tropfen wurde die Oberflächenspannung notiert. Von jeder Flüssigkeit wurden drei Tropfen mit je vier Bildern ausgewertet und der Mittelwert sowie die Standardabweichung der Oberflächenspannung berechnet.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3-4 verschiedene Tropfen gezeigt. Beim linken Tropfen ist eine Birnenform erkennbar, die numerisch gut angenähert ist. Beim mittleren Tropfen stimmt die numerische Annäherung in blau nicht mit der Schattenkontur des wahren Tropfens in rot überein. Beim rechten Tropfen ist Luft eingeschlossen, so dass der Tropfen eine andere Form annimmt.

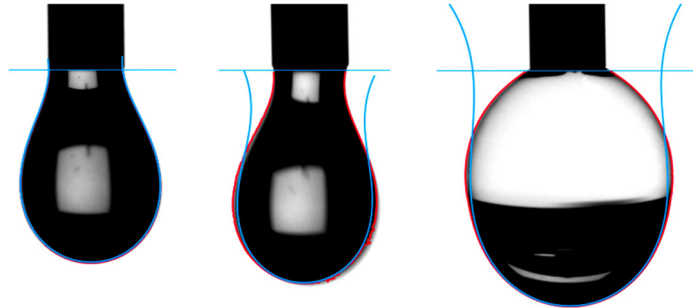


Abbildung 3-4: links: Tropfen in Birnenform, numerisch gut angenähert; mittig: Tropfen nicht korrekt angenähert, rechts: Tropfen mit Luft im Inneren

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind den entsprechenden Arbeitspaketen zugeordnet. In manchen Fällen gibt es Überschneidungen zwischen Arbeitspaketen, sodass entweder Verlinkungen an entsprechender Stelle aufgeführt sind, oder die Ergebnisse, wie im Fall der Arbeitspakete 7 und 8, zusammen dargestellt werden.

4.1. Ergebnisse zu Arbeitspaket 1

Die Ergebnisse zu Arbeitspaket 1 sind untergliedert in die Nachstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse und eine Diskussion über die Auswertung nach der gravimetrischen bzw. der optischen Methode.

4.1.1. Nachstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse

Zunächst wurde die Agglomerationszelle nachgebaut und im Rahmen des Arbeitspaketes 4 (siehe Kapitel 4.4.1) verbessert. Es folgte die Nachstellung der bisher veröffentlichten Zusammenhänge anhand von Proben aus Papierfabriken für grafische Papiere, Hygienepapiere und Verpackungspapiere sowie Modellsuspensionen.

Die Erkenntnisse können an Modellsuspensionen durch die eigenen Versuche bestätigt werden. Im Detail werden die Ergebnisse dieser Vorversuche in den nachfolgenden Kapiteln (speziell 4.2 und 4.5) beschrieben. Auch bei einigen Proben aus Papierfabriken ist die Methode erfolgreich. So konnte im Vorfeld des Projektes bei drei Faserstoffsuspensionen aus zwei unterschiedlichen Fabriken eine Makro-Sticky-Zunahme nach Agglomeration zwischen 50 % und 60 % gemessen werden. Bei anderen Proben sind die Ergebnisse nicht plausibel, sodass eine Erforschung der Ursachen im weiteren Projektverlauf durchgeführt werden muss.

Beispielhaft ist hier die Gesamt-Sticky-Fläche als Ergebnis einer Stickanalyse von Industriestoff aus einer Wellpappenrohpfabrik nach INGEDE-Methode 4 vor (0-Probe) und nach Agglomeration (A-Probe) gezeigt (Abbildung 4-1).

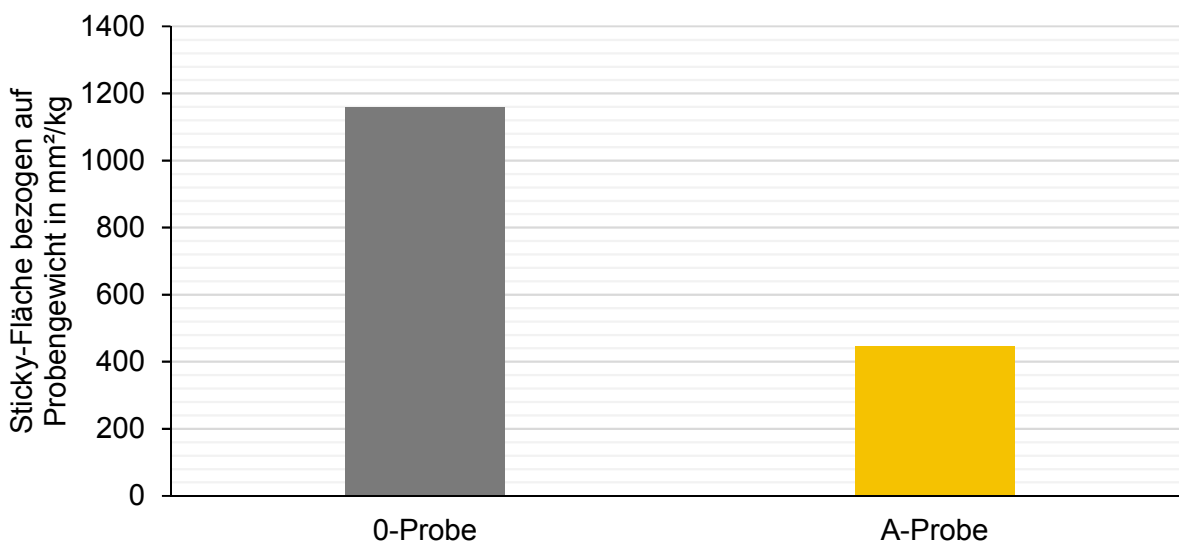


Abbildung 4-1: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe. Wellpappenrohpfabrik. Probenahme am Stapelturm vor dem Stoffauflauf. Auswertung nach INGEDE-Methode 4.

Bei erfolgreicher Agglomeration müsste die Sticky-Fläche der A-Probe größer sein als die der 0-Probe. Eine Abnahme der Sticky-Fläche wie im gezeigten Fall würde eine Zerstörung von messbaren Makro-Stickys zu nicht messbaren Mikro-Stickys bedeuten. Weitere Untersuchungen zu Industriestoffproben werden in Kapitel 4.7 beschrieben.

4.1.2. Auswertemethoden

Im Kapitel 4.1.2 werden die gravimetrische und die optische Auswertemethode genauer erläutert, Vor- und Nachteile aufgezeigt und die Einsatzbereiche diskutiert. Die Verwendung anderer Methoden zur Sticky-Auswertung mit fluoreszierenden Kontrastmitteln, wie in der Antragstellung angedacht, wurde diskutiert, aber zugunsten der Verwendung des VisiCon-Makro-Sticky-Messgeräts nicht weiterverfolgt.

Gravimetrische Auswertung

In einem Teil des Projektes wurden die Stickys durch gravimetrische Messung, also durch Auswiegen des Sortierrückstandes ausgewertet. Diese Methode ist bei Verwendung von Modellsuspensionen möglich, nicht jedoch bei Industriestoffproben. Verunreinigungen wie beispielsweise Plastik oder Glas verfälschen das Gewicht und damit das Messergebnis. Da solche Verunreinigungen in Modellsuspensionen nicht vorhanden sind, ist die nach INGEDE-Methode 4 übliche optische Auswertung aufgrund des Anfärbens zeitaufwändiger. Die gravimetrische Messung lässt im Gegensatz zur optischen Methode Rückschlüsse auf die Einlagerungen von anorganischem Material, wie zum Beispiel Füllstoffen zu.

Bei den Vorversuchen, die in den Kapiteln 4.2 und 4.5 beschrieben werden, wurden zur Auswertung Glasfilter mit 50 mm Durchmesser verwendet. Da im weiteren Verlauf des Projektes eine thermogravimetrische Analyse der Stickys durchgeführt wurde, wurde auf Papierrundfilter mit 150 mm Durchmesser umgestellt. Entsprechend musste eine größere Nutsche gewählt werden. Bei der Filterwahl muss beachtet werden, dass ein hohes Eigengewicht des Filters einen größeren relativen Fehler erzeugt.

Optische Auswertung

Wie bereits angedeutet muss bei Industriestoff mit einer optischen Methode gearbeitet werden. Eingesetzt wurde das in Kapitel 3.2.5 erläuterte VisiCon-Makro-Sticky-Messgerät. Beim DOMAS-System, das in INGEDE-Methode 4 vorgeschlagen wird, müssen die Filter schwarz und die Stickys mit Korundpulver weiß gefärbt werden. Nicht klebendes Material muss nach dem Auftrag des Korundpulvers von Hand schwarz gefärbt werden. Diese Methode ist zeitaufwändiger als die Messung mit dem VisiCon-Gerät, bei dem phosphoreszierendes Pulver zum Einsatz kommt.

Um die nächsten Schritte der Entwicklung einer Methode vorzubereiten und den Übergang von der gravimetrischen auf die optische Methode zu schaffen, wurden zwei Zerfaserungen mit anschließender Dispergierung und Agglomeration durchgeführt und mit dem VisiCon Messgerät optisch ausgewertet. Damit die Ergebnisse, z. B. bezüglich der Mikro-Sticky-Erzeugung während der Dispergierung, vergleichbar bleiben, wurde das Vorgehen bis auf die eigentliche Sticky-Bestimmung beibehalten. Zu diesem Zeitpunkt wurden der Zerfaserung zwei DIN-A4 Bögen Etiketten und bei der gravimetrischen Messung zwei Agglomerationsbehälter, also 36 g otro, einer Sortierung zugeführt. Die Menge wurde für die gravimetrische Bestimmung bewusst groß gewählt, um Messfehler beim Wiegen zu verringern. Durch die Verwendung von zwei Agglomerationsbehältern sollten Unterschiede zwischen den einzelnen Behältern gemittelt

werden. Für die optische Messung war diese Menge viel zu groß und wurde zunächst auf 9 g oTRO reduziert.

Die Ergebnisse der beiden Zerfaserungen sind in Abbildung 4-2 gezeigt. Es wurde die Summe der Sticky-Flächen über alle Größenklassen gebildet und die Ergebnisse der jeweils drei durchgeführten Sortierungen gemittelt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Die Sticky-Fläche nimmt durch die Agglomeration zu. Das Agglomerationspotenzial, also die Differenz der Flächen von A-Probe und 0-Probe bezogen auf die Fläche der 0-Probe, beträgt 85 % für die erste Zerfaserung und 48 % für die zweite Zerfaserung. Die Größenordnung der Agglomerationspotenziale ist vergleichbar mit denen der gravimetrischen Bestimmung (vgl. [6], Abb. 22).

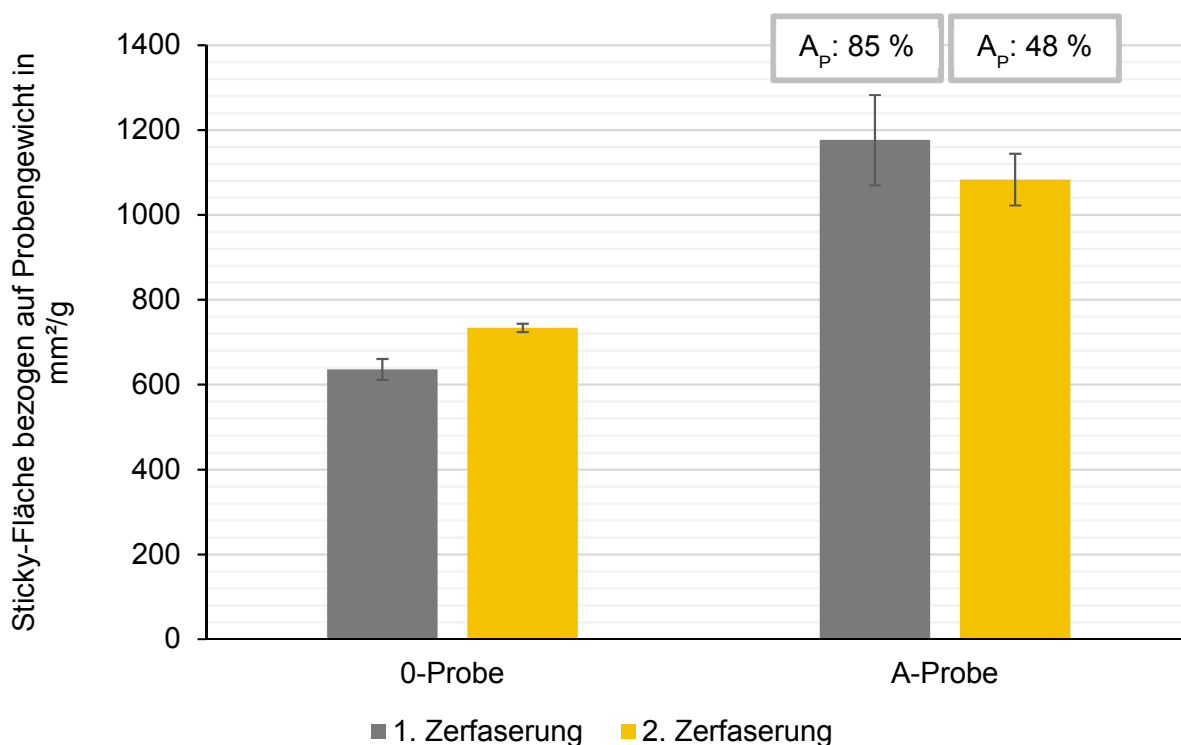


Abbildung 4-2: Sticky-Fläche zweier Zerfaserungsansätze vor und nach der Agglomeration ausgewertet mit dem Visicon-Makro-Sticky-Messgerät. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Die Anzahl der kleinen Stickys bis 600 μm kreisäquivalentem Durchmesser, ist bei allen Sortierungen der beiden Zerfaserungen nach der Agglomeration größer als bei den 0-Proben. Ausgehend von der Annahme, dass sich durch die Agglomeration von Mikro-Stickys zunächst kleine Makro-Stickys bilden, ist dieses Ergebnis plausibel. Gleiches kann bei den Stickys mit kreisäquivalentem Durchmesser größer 1.500 μm beobachtet werden, wobei die Ergebnisse bei der 2. Zerfaserung nicht ganz eindeutig sind. Im mittleren Bereich zwischen 600 μm und 1.500 μm ist die Anzahl der Stickys der 0-Proben etwa gleich groß oder sogar größer als die der A-Probe. Möglicherweise kommt es hier durch die Agglomeration zu einer Verschiebung in den zuvor genannten Bereich größer 1.500 μm .

Trotz geringerer Anzahl an Stickys fällt der Bereich mit dem größeren kreisäquivalenten Durchmesser bei der Flächenberechnung stärker ins Gewicht. Bei der zweiten Zerfaserung liegen die Kurven der agglomerierten Proben im Bereich zwischen 3.000 μm und 5.000 μm weiter

auseinander als bei der ersten Zerfaserung. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Stickys beim Umschütten ungleich auf die Behälter verteilt haben könnten.

Verglichen mit der gravimetrischen Methode ergeben sich folgende Auffälligkeiten:

- Bei der Berechnung der Fläche wird jedes einzelne Sticky berücksichtigt. Bei der gravimetrischen Methode hat ein einzelnes Sticky kaum Einfluss, da das Gewicht extrem klein ist. Dadurch sind bei der optischen Methode viel weniger Stickys notwendig als bei der gravimetrischen Methode.
- Bei der Präparation der Filterblätter im Rapid-Köthen Blattbildner kommt es durch Anhaften der Stickys am Aufsatz und der Gummidichtung zu mehr Verlusten als beim Abnutschen. Abspülen ist nicht möglich, da es hierdurch zu Wassertropfen auf dem Filter kommt, was zur Überlagerung und inhomogener Verteilung der Stickys führt. Es ist nicht möglich alle Stickys mit dem Finger vom Rand der Dichtung auf das Filterblatt zu übertragen.

Um die Zusammenlagerung und Überlappung von Stickys auf dem Filter zu vermeiden wurde die Probenmenge in den nachfolgenden Versuchen schließlich auf 3 g otro reduziert.

4.2. Ergebnisse zu Arbeitspaket 2

Zunächst werden Vorversuche und anschließend systematische Untersuchungen von Rührerdrehzahl und –form am gleichen Klebstoff vorgestellt. Es wird auf den Einfluss durch Deinkingchemikalien und erhöhter Stoffdichte eingegangen und abschließend die gewonnenen Erkenntnisse an weiteren Klebstoffen überprüft.

4.2.1. Vorversuche

In Vorversuchen wurden Erfahrungen zur Machbarkeit und zum Einfluss von Drehzahlen zwischen 300 min^{-1} und 800 min^{-1} eines Schrägblattrührers auf drei verschiedene Klebstoffe gewonnen. Die Ergebnisse der Agglomerationen sind in Form der Wiederfindungsrate in Abbildung 4-3 dargestellt. Parallel hierzu wurden Agglomerations-Zeit-Verläufe aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe werden in Kapitel 4.5 beschrieben.

Abbildung 4-3 zeigt tendenziell höhere Werte bei niedrigeren Drehzahlen. Zu erwarten ist eine Zerstörung von bereits gebildeten Agglomeraten bei hohen Drehzahlen. Hier findet sich ein Widerspruch in den erhöhten Werten bei 800 min^{-1} gegenüber den Werten bei 550 min^{-1} . Eine klare Tendenz bzgl. der Drehzahl konnte aus den Vorversuchen nicht abgeleitet werden. Bei der höchsten Drehzahl kam es zu einer starken Trombenbildung. Die Klebstoffe, besonders der Hotmeltklebstoff, wurden während der Agglomeration sehr klebrig und hafteten zusammen mit Calciumcarbonat am Rührer und am Agglomerationsbehälter an.

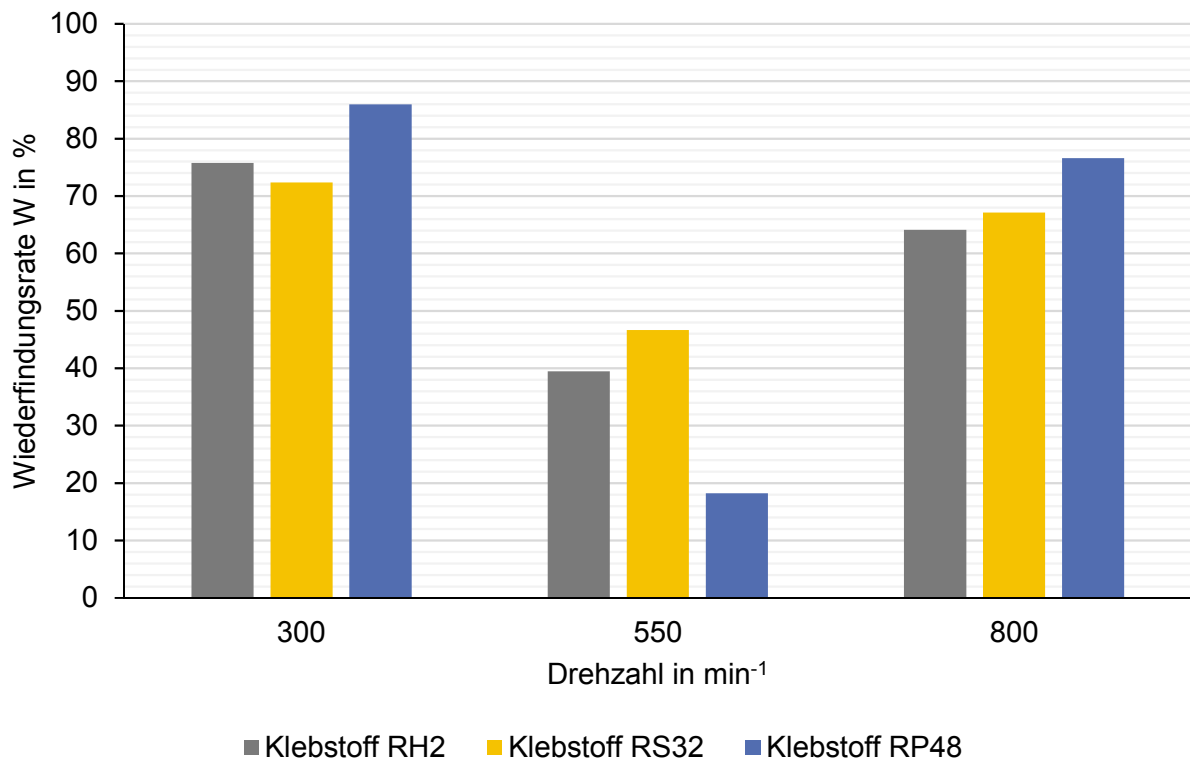


Abbildung 4-3: Einfluss der Drehzahl eines Schrägblattrührers auf die Wiederfindungsrate verschiedener PSA Applikationen. Auswertung nach der gravimetrischen Methode.

4.2.2. Rührer & Rührerdrehzahl

Da aus den zuvor beschriebenen Vorversuchen keine klare Tendenz bezüglich der Rührerdrehzahl zu erkennen war, wurden weitere Versuche zu Rührergeometrie und -drehzahl durchgeführt. Die Rührergeometrie bestimmt die sich ausbildende Strömung. Gewünscht ist das Einbringen von Turbulenz zum Erhöhen der Kollisionswahrscheinlichkeit ohne dabei Agglomerate zu zerreißen. Ungeeignet sind somit Rührer die typischerweise beim Dispergieren oder Begasen eingesetzt werden. Die Rührerauswahl und Auslegung wurde mit Hilfe einer Literaturrecherche im Rahmen einer Master-Thesis [6] durchgeführt. In den Vorversuchen konnte eine Anlagerung von Calciumcarbonat und Klebstoffen am Rührer festgestellt werden. Diese Masse fehlt bei der gravimetrischen Sticky-Bestimmung und führt letztendlich zu größeren Ungenauigkeiten. Das Anlagern ist möglicherweise auf die Benetzungseigenschaften zurückzuführen. Deshalb wurden neben metallischen Rührern auch Rührer aus PTFE in Betracht gezogen. Auf die Verwendung von Stromstörern wurde im Weiteren verzichtet.

Zur Beurteilung der in Abbildung 4-4 gezeigten Rührerauswahl wurden weitere Vorversuche durchgeführt.

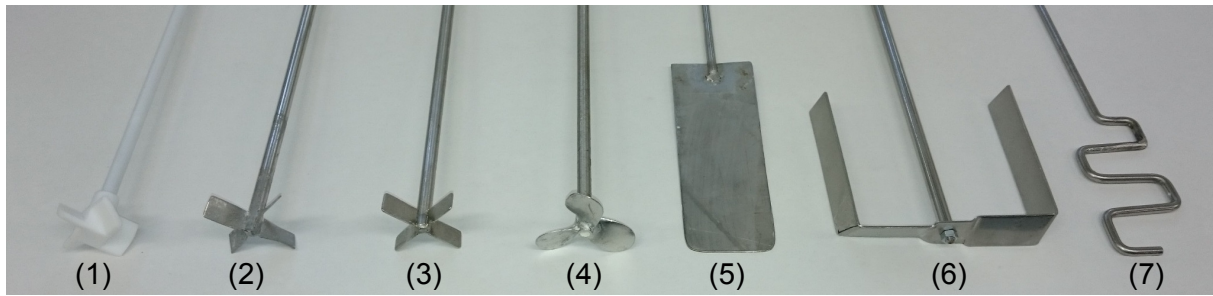


Abbildung 4-4: Rührer des Vorversuchs zu Rührergeometrie und Drehzahl

(1) Propellerrührer PTFE, (2) Schrägblattrührer, (3) vierblättriger Blattrührer,
(4) Propellerrührer Stahl, (5) Blattrührer, (6) Ankerrührer, (7) Knehtaken.

Aus der Erwartung, dass besonders niedrige Drehzahlen die Agglomeration begünstigen, leitet sich ab, dass die niedrigste Drehzahl die gewählt werden kann diejenige ist, bei der vollständige Durchmischung im Behälter einsetzt. Bei niedrigeren Drehzahlen entstehen Totzonen und es werden nicht alle Stickys erfasst, bei höheren kann es wieder zur Zerstörung der Agglomerate kommen. Bei jedem der gezeigten Rührer wurde bei Raumtemperatur die Rührerdrehzahl in Suspensionen mit 1 % Stoffdichte und 2,4 % Stoffdichte erhöht, bis auch in der Ecke des Becherglases eine Bewegung zu erkennen war. Die höhere Stoffdichte wurde mit Blick auf Stoffdichte als Versuchsparameter getestet, der Wert ergab sich aus dem vorhandenen Probenmaterial und wurde nicht speziell gewählt. Die Höhe der Einspannung der Rührer über dem Becherglasboden wurde nach DIN 28131 bestimmt.

Durch den Vorversuch konnte die Auswahl auf zwei Rührergeometrien eingegrenzt werden, die durch Agglomerationsversuche näher untersucht und miteinander verglichen werden sollten:

- Der Propellerrührer (1) aus dem Werkstoff PTFE bei einer Drehzahl von 400 min^{-1} und 1 % Stoffdichte.
- Der Ankerrührer (6) bei 50 min^{-1} , 1 % sowie einer höheren Stoffdichte.

Um an die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Versuche anzuschließen wurden auch noch einmal Agglomerationen mit dem Schrägblattrührer bei einer Drehzahl von 400 min^{-1} durchgeführt.

Vor dem Hintergrund einer Standardisierung der Agglomerationsmethode, hat der PTFE Propellerrührer Vorteile gegenüber dem Ankerrührer, da er im Laborhandel zugekauft werden kann. Der Ankerrührer wurde in der Werkstatt des PMV angefertigt. Die Maße des PTFE Propellerrührers wurden nach DIN 28131 entsprechend den Abmessungen des Versuchsaufbaus wie folgt gewählt:

Länge: 400 mm
Rühreraußendurchmesser: 40 mm
Wellendurchmesser: 8 mm

Für die Agglomerationsversuche wurde der Ankerrührer 10 mm, der Propeller- und der Schrägblattrührer 40 mm über dem Becherglasboden positioniert. Zur leichteren Einstellbarkeit wurde die Einspannhöhe an den Rührerwellen markiert. Für die Agglomerationsversuche zu Rührergeometrie und Drehzahl wurden Modellsuspensionen aus selbstklebenden Etiketten und Kopierpapier verwendet. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Klebstoffe wie PSA (Pressure-sensitive adhesive = Haftklebstoffe) aufgrund ihrer dünnen Filme schlecht abtrennen lassen und

viele Mikro-Stickys bilden [17, 56, 57, 58]. Zu beachten ist, dass alle Komponenten, vom Klebstoff über den Primer, das Trägerpapier und weitere Bestandteile im Stoff, zum Verhalten des Klebstoffs bzw. der resultierenden Stickys im Recyclingprozess beitragen [16].

Als Standard für die Untersuchung zu Rührergeometrie und Drehzahl wurde Klebstoff RP51 gewählt, da er als stark klebender Universalklebstoff zum Einsatz kommt. Es handelt sich um einen klebrig gemachten (tackified), wasserbasierten Acrylatklebstoff.

In Abbildung 4-5 sind die Ergebnisse zu Propellerrührer, Ankerrührer und Schrägblattrührer bei 1 % Stoffdichte und Klebstoff RP51 in Form der Wiederfindungsrate W dargestellt.

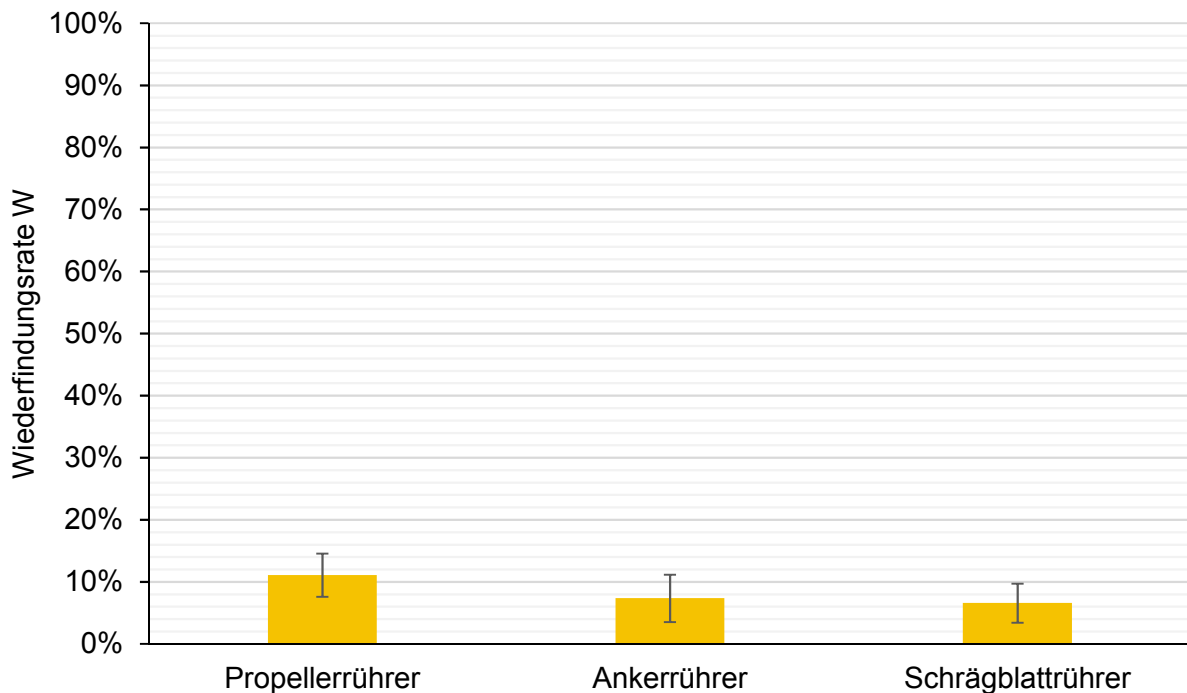


Abbildung 4-5: Wiederfindungsrate W zur Variation der Rührergeometrie. Klebstoff RP51. Auswertung nach gravimetrischer Methode. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Das Diagramm zeigt kaum Unterschiede zwischen den drei Rührern auf. Die mittlere Wiederfindungsrate ist beim Propellerrührer mit 11 % nur unwesentlich höher als bei den anderen beiden Rührern, bei der sie jeweils ca. 7 % beträgt. Die Veränderung der Strömungsverhältnisse durch die Anpassung von Rührerform und Drehzahl konnte nicht zu einer Verbesserung der Agglomeration beitragen.

4.2.3. Stoffdichte und Deinkingchemikalien

Im Interesse der industriellen Praxis wurde parallel zur Untersuchung des Einflusses der Stoffdichte der Einsatz einer Standard-Deinkingrezeptur überprüft. Grundlage hierfür bildete INGEDE-Methode 12.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Anwesenheit von Fasern die Kollisionsfrequenz und damit die die Agglomerationsrate der Stickys abschwächen (vgl. Kapitel 1.4). Die Stoffdichte beeinflusst also die Strömungsverhältnisse. Deshalb wurde überprüft, ob das Vorhandensein von verhältnismäßig mehr und dichter gedrängten Fasern die Agglomeration beeinflusst. Als Kriterium für die Erhöhung der Stoffdichte wurde die Sedimentkonzentration herangezogen. Im Sediment

herrscht die niedrigste Konzentration bei der die Fasern mechanisch verbunden sind. Die gebildeten Flocken können durch Rühren aufgebrochen werden. Ermittelt wird die Sedimentkonzentration durch Bestimmung des Sedimentvolumens bei bekannter Masse der eingesetzten Fasern [59]. Entsprechend wurde zweifach die Sedimentkonzentration in einem Agglomerationsbehälter mit ca. 18 g otro Stoff, nach der Relaxation, unter Zuhilfenahme der Skala des Becherglases, zu 18 g/l bzw. 20 g/l bestimmt. Für die Agglomerationsversuche bei erhöhter Stoffdichte wurde ein Wert über 2 % Stoffdichte angestrebt. Um die Ergebnisse mit denen bei 1 % Stoffdichte direkt vergleichen zu können und die Reaktionskinetik, die von den vorhandenen Klebstoffpartikel abhängig ist, unbeeinträchtigt zu lassen, muss die Klebstoffmasse pro Behälter gleichbleiben. Hierzu wurde vom üblichen vorgehen abgewichen. Eine Zerfaserung mit anschließender Dispergierung wurde unter der Zugabe der üblichen Mengen Klebstoff und Deinkingchemikalien durchgeführt. Parallel wurde eine zweite Zerfaserung mit Kopierpapier und Deinkingchemikalien gestartet, wobei kein Klebstoff zugegeben wurde. Aus diesen beiden Ansätzen wurde dann eine Mischung mit einer Stoffdichte von 2 % hergestellt. Gemäß den Vorversuchen wurde für die Untersuchung der Variation der Stoffdichte der Ankerrührer gewählt.

Abbildung 4-6 zeigt Wiederfindungsraten bei Verwendung des Propeller und Ankerrührers mit Zugabe von Deinkingchemikalien (Balken links und Mitte). Der Balken rechts zeigt den Einfluss erhöhter Stoffdichte.

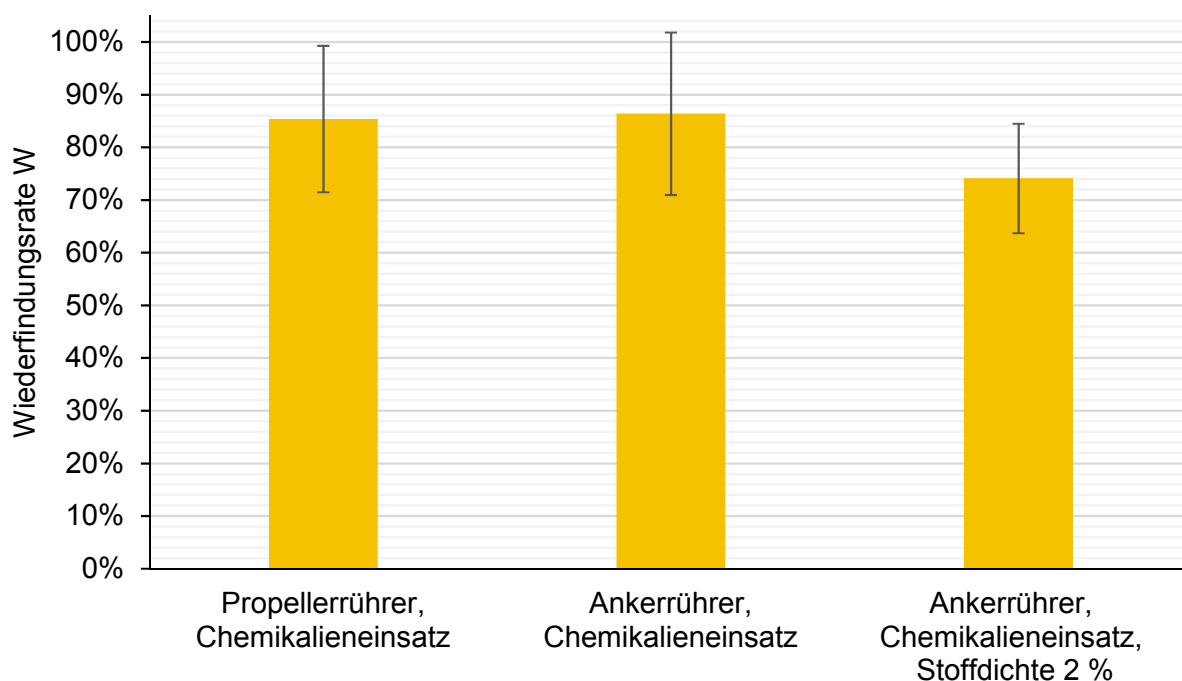


Abbildung 4-6: Wiederfindungsrate W zum Einsatz der Deinkingchemikalienrezeptur und der Erhöhung der Stoffdichte von 1 % auf 2 %. Klebstoff RP51. Auswertung nach gravimetrischer Methode. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Die Agglomeration wurde durch die Zugabe der Deinkingchemikalienrezeptur wesentlich verbessert. Der Mittelwert der Wiederfindungsrate steigt bei Einsatz des Propellerrührers auf 85 %. Der Ankerrührer lieferte mit 86 % gleiche Ergebnisse. Hierdurch wird die zuvor getroffene Aussage, dass zwischen den eingesetzten Rührern keine wesentlichen Unterschiede bestehen, auch bei hohen Wiederfindungsraten bestätigt. Die Erhöhung der Stoffdichte von 1 % auf 2 % und der Einsatz des Ankerrührers führen zu einer leichten Verschlechterung der Wieder-

findungsrate um ca. 10 %. Hierdurch wird die These, dass die Anwesenheit von mehr und dichter gedrängten Fasern die Agglomeration negativ beeinflusst, unterstützt. Die Frage, ob es eine optimale Drehzahl gibt, bei der der Effekt kompensiert wird, bleibt offen. Da sich die Fehlerbalken überlappen ist die Verschlechterung nicht eindeutig nachweisbar.

Aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse wurde in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss keine Ultraschall-dopplermessung durchgeführt. Stattdessen wurden weitere Untersuchungen zu den Prozessbedingungen angestellt. Die Ergebnisse hierzu finden sich im Kapitel 4.4.2.

Betrachtung der Absolutwerte

In Abbildung 4-7 werden die Masse der zu Makro-Stickys agglomerierten Mikro-Stickys m_A und die Masse der ursprünglich vorhandenen Mikro-Stickys m_0 beim Klebstoff RP51 betrachtet. Die grauen Punkte markieren die Mittelwerte von m_0 und m_A der Versuche, in denen keine Deinkingchemikalien eingesetzt wurden (vergleiche Abbildung 4-5), in Gelb nach Zusatz der Deinkingchemikalien (vergleiche Abbildung 4-6).

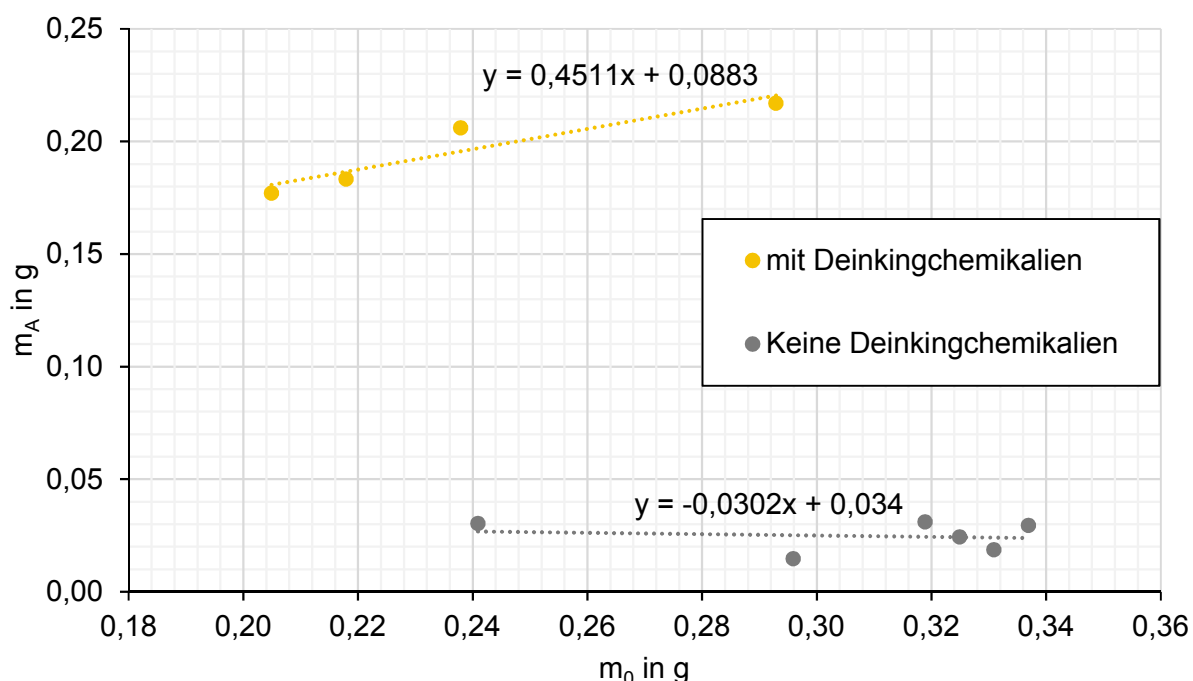


Abbildung 4-7: Abhängigkeit der Masse agglomerierter Mikro-Stickys m_A von der Masse der ursprünglich vorhandenen Mikro-Stickys m_0 . Klebstoff RP51.

Es wird deutlich, dass die Masse der Mikro-Stickys im System beim Klebstoff RP51 nach Deinkingchemikaliengabe geringer war als vorher. Die agglomerierte Masse an Mikro-Stickys der Versuche mit Deinkingchemikalien liegt deutlich oberhalb der Versuche ohne Deinkingchemikalien. Die gestrichelte Linie zeigt den linearen Trend der Werte. Der gelbe Trend hat eine deutliche Steigung und bestätigt somit, dass die Agglomeration linear von der Konzentration der zu Beginn vorhandenen Mikro-Stickys abhängig ist. Der graue Trend ist leicht abfallend.

4.2.4. Überprüfung der Einstellungen an weiteren Klebstoffen

Die zuvor gefundenen Einstellungen (Propellerrührer, Deinkingchemikalienrezeptur, 1 % Stoffdichte) wurden an zwei weiteren Etiketten vom gleichen Hersteller mit anderen Klebstoffen untersucht:

1. RH03 ist ein Kautschuk Hotmelt mit geringerem Tack als RP51, der auf das gleiche Trägerpapier appliziert wurde wie RP51. Ein besonderes Merkmal ist, dass er nur für geringere Einsatztemperaturen geeignet ist.
2. RS29 ist ebenfalls ein klebrig gemachter (tackified) wasserbasierter Acrylatklebstoff. Er hat einen noch niedrigeren Tack als RH03 und ist somit Semipermanent. Der Kleber wurde auf das gleiche Trägerpapier wie RP51 aufgetragen und hat die gleiche Einsatztemperatur.

Die Ergebnisse der Wiederfindungsrate für die Klebstoffe RH03 und RS29 werden durch Abbildung 4-8 verdeutlicht. Die Zugabe von Deinkingchemie ist auch hier entscheidend.

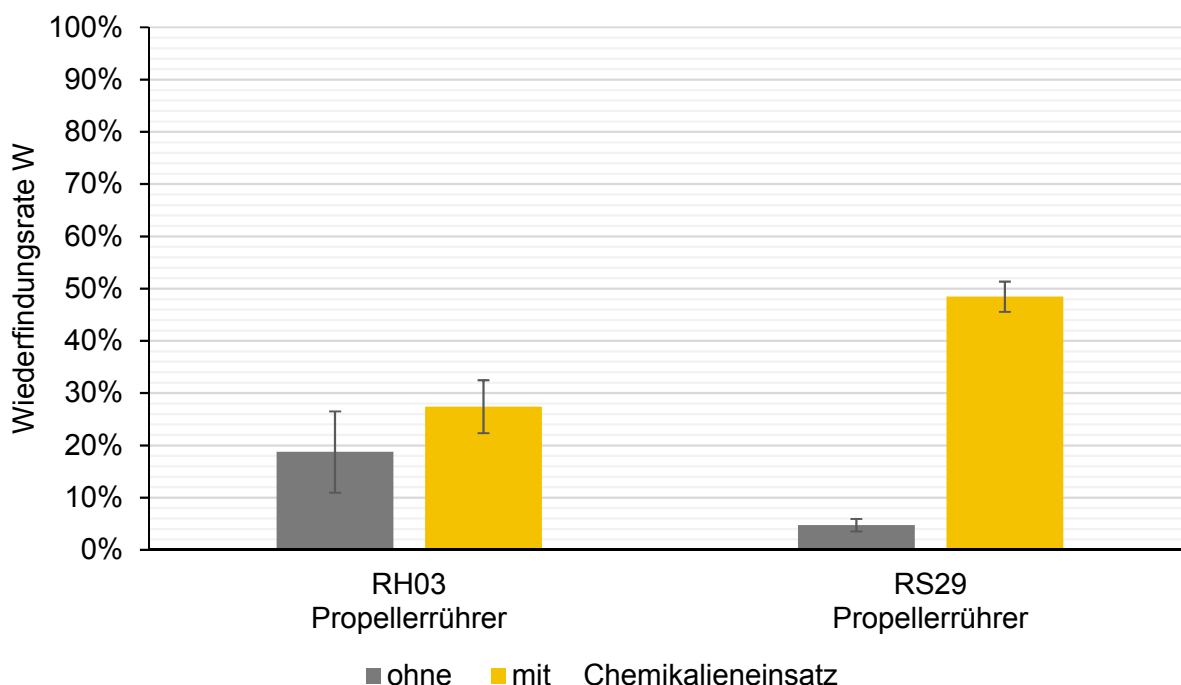


Abbildung 4-8: Wiederfindungsrate W der Klebstoffe RH03 und RS29 mit und ohne Deinkingchemikalienrezeptur unter Einsatz des Propellerrührers. Auswertung nach gravimetrischer Methode. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Die Agglomeration mit Propellerrührer aber ohne Deinkingchemie führt bei RH03 zu einer Wiederfindungsrate von 19 %. Durch den Einsatz von Deinkingchemie und sonst gleichen Einstellungen, ergibt sich für die Wiederfindungsrate ein Wert von 27 %. Der Zuwachs ist aufgrund der Überlappung der Fehlerbalken nicht eindeutig. Er ist kleiner als beim Klebstoff RP51. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zur Mikro-Sticky-Masse die zu Beginn vorhanden war. Durch die Zugabe von Chemikalien gab es beim Klebstoff RP51 im Mittel einen Anstieg der vor der Agglomeration gemessenen Makro-Stickies, bezogen auf die eingesetzte Klebstoffmenge (M_0/M_K), von rund 49 % auf 60 %. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt waren Vorversuche zu den Dispergereinstellungen durchgeführt worden. Hierbei war der Mittelwert des Makro-Sticky-Anteils (M_0/M_K) zu 53 % bestimmt worden. Erwähnt werden muss, dass der Wert des Agglomerationsversuchs mit erhöhter Stoffdichte und Chemikalien mit 51 %, den Mittelwert

der drei Ergebnisse verkleinert und er deshalb näher am Bereich der Vorversuche liegt. Es lässt sich feststellen, dass nach der Zugabe von Chemikalien weniger Mikro-Stickys zu Agglomerationsbeginn vorhanden waren als vorher. Für den Klebstoff RH03 gilt das Umgekehrte. Aus den Vorversuchen ergab sich ein Mittelwert für M_0/M_K von 83 %, beim Agglomerationsversuch ohne Chemikalien von 71 % und mit Chemikalien von 56 %. Sowohl bei RP51 als auch bei RH03 ist auffällig, dass M_0/M_K bei den Agglomerationsversuchen kleiner ist als bei den Vorversuchen. Die Temperaturen nach der Dispergierung waren mit 68 °C bis 70 °C bei allen Agglomerationsversuchen auf dem gleichen Level wie bei den Vorversuchen. Nach der Zerkleinerung waren die Temperaturen bei den Versuchen mit Deinkingchemikalien mit 26 °C bis 27 °C bis zu 3 °C niedriger als bei den Vorversuchen und den Versuchen ohne Chemikalien.

Die Wiederfindungsrate von RS29 ist mit 48 % ebenfalls geringer als die von RP51. Beim Verhältnis M_0/M_K ist mit und ohne Chemie nur ein Unterschied von 1 % zu verzeichnen. Es gibt keine Unterschiede zu den Vorversuchen. Die Chemikalien scheinen die Mikro-Sticky-Bildung dieses Klebstoffs nicht zu beeinflussen. Da jedoch nur sehr wenige Ergebnisse zu RH03 und RS29 vorliegen, können die Aussagen nicht verallgemeinert werden.

4.3. Ergebnisse zu Arbeitspaket 3

Die Versuche zu den Relaxationsbedingungen wurden auch von Ben, Ricard und Dorris [3] als schlecht reproduzierbar beschrieben.

Zeitabhängigkeit

Im ersten Schritt wurde die Abkühlung zeitabhängig betrachtet, also die Dauer der Abkühlung nach der Agglomeration als ausschlaggebendes Kriterium herangezogen.

Die Agglomerationsversuche wurden zum Zeitpunkt der im Unterkapitel „Zeitabhängigkeit“ dargestellten Ergebnisse noch mit dem Blattrührer bei 550 min^{-1} , 1 % Stoffdichte und 30 Minuten Agglomerationsphase nach 45 Minuten Aufwärmphase durchgeführt. Die Modellsuspension wurde mit dem Klebstoff RP51 angesetzt, einem klebrig gemachten (tackified) PSA auf Acrylbasis. Die Daten werden in Abbildung 4-9 veranschaulicht. Zu jedem Punkt wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

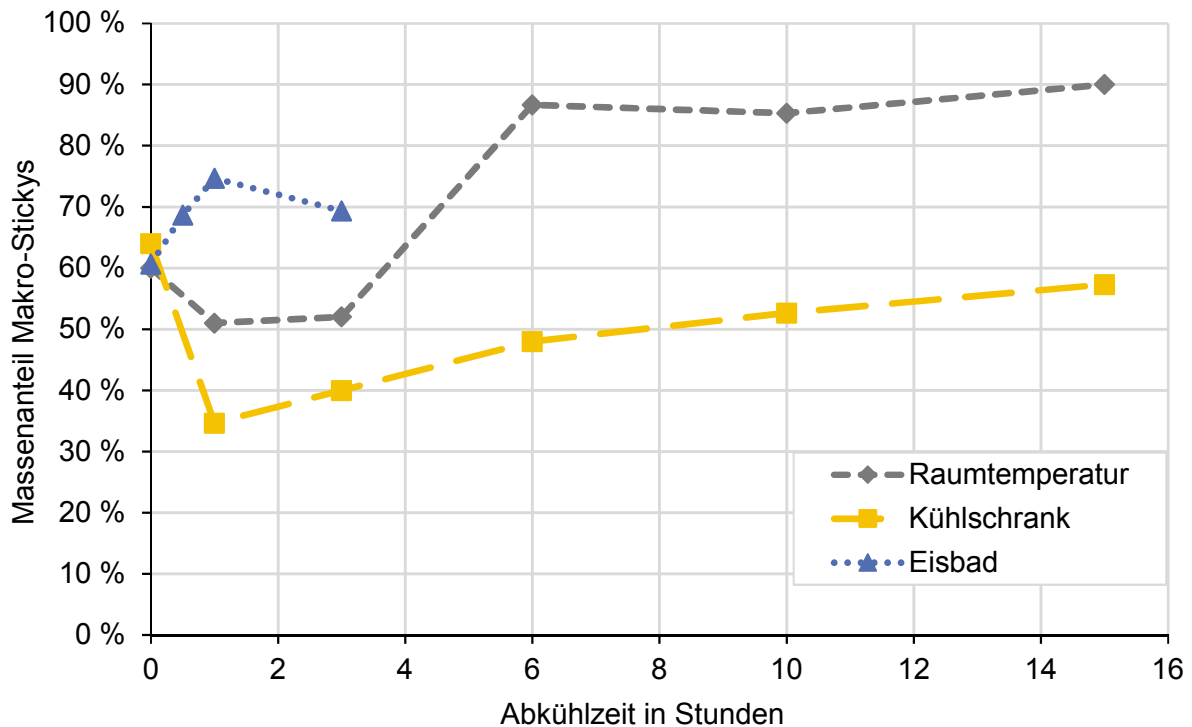


Abbildung 4-9: Makro-Sticky-Masse bezogen auf eingesetzte Klebstoffmenge über Abkühlzeit. Abkühlung bei Raumtemperatur, im Kühlschrank und Eisbad. Klebstoff RP51.

Es zeigen sich widersprüchliche Tendenzen. Bei Raumtemperatur und im Kühlschrank sinkt der Massenanteil der Mikro-Stickys zuerst ab und steigt dann langsam mit der Abkühldauer wieder an. Grundsätzlich würden niedrige Werte zu Beginn und höhere Werte gegen Ende für eine Verfestigung der Agglomerate sprechen. Sind die Stickys noch zu weich bzw. ist die Verfestigung noch nicht abgeschlossen, rutschen große, flexible Makro-Stickys durch die Schlitze der Schlitzplatte bei der Sortierung oder werden sogar zerkleinert. Im Eisbad ist ein solches Absinken nicht zu beobachten. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Temperatur schnell genug sinkt, damit eine Verfestigung bereits nach kurzer Zeit eintritt.

In Abbildung 4-10 sind die Ergebnisse aus Abbildung 4-9 noch einmal in Form der Wiederfindungsrate dargestellt. Werte unter 0 % bedeuten eine Abnahme der Mikro-Sticky-Masse gegenüber der zu Beginn vorhandenen Mikro-Sticky-Masse. Grundlage der Berechnung bildet eine durchschnittliche Masse an Makro-Stickys nach der Dispergierung. Wenn der tatsächliche Wert jedoch unter dem Durchschnitt liegt, führt das zu einer scheinbaren Abnahme und damit negativen Wiederfindungsraten.

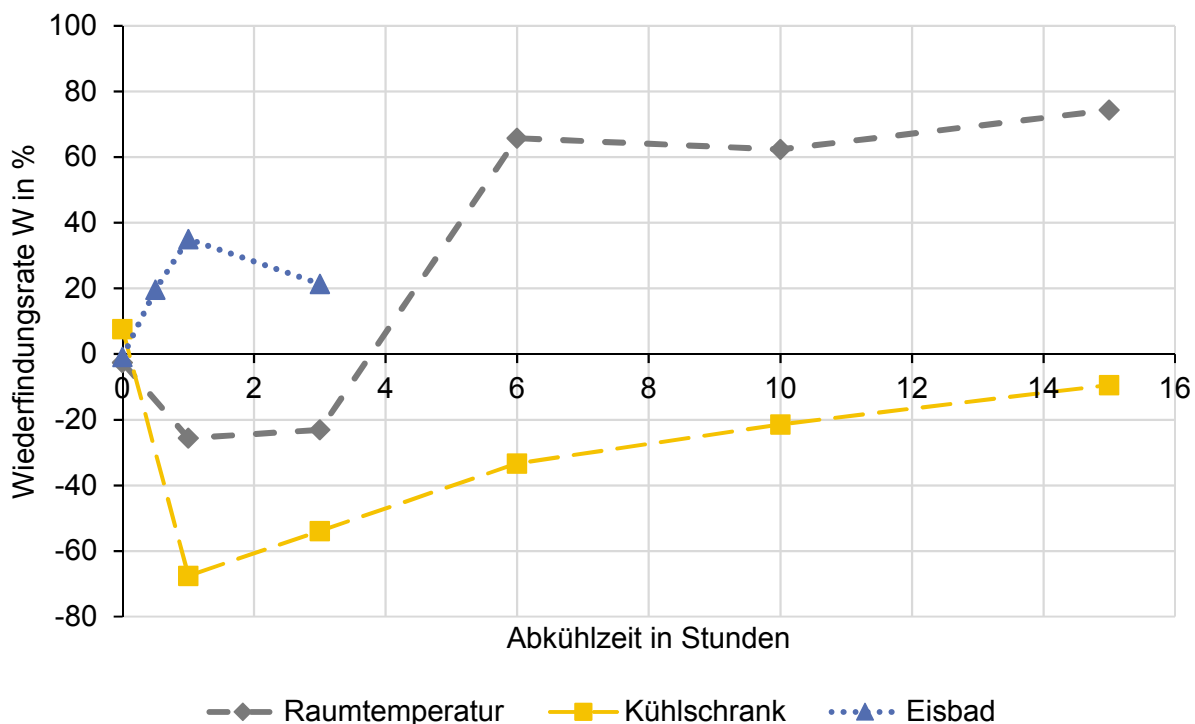


Abbildung 4-10: Wiederfindungsrate über Abkühlzeit. Abkühlung bei Raumtemperatur, im Kühlschrank und Eisbad. Klebstoff RP51.

Temperaturabhängigkeit

Bisher war davon ausgegangen worden, dass die beschriebene Verfestigung zeitabhängig ist. Stickys müssen unter Prüfbedingungen, also bei erhöhten Temperaturen, klebrig sein. Sie verändern dabei ihre Flexibilität. Hieraus ergibt sich der Ansatz, dass nicht die Dauer, sondern die Temperatur entscheidend sein könnte. Die Sticky-Agglomerate müssten ab einer bestimmten Temperatur mechanisch so belastbar sein, dass sie durch die Kräfte bei der Sortierung nicht wieder auseinandergerissen werden.

Aufbauend auf diesen Überlegungen wurde die Versuchsreihe am Klebstoff RP51 mit der optischen Methode zur Auswertung wiederholt. Angestrebt wurde das Erreichen einer Temperatur von 23 °C. Neben der Abkühlung bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) wurde wieder im Eisbad und im Kühlraum bei 4 °C abgekühlt und anschließend direkt mit der Sticky-Sortierung begonnen. Die Zeit bis zum Erreichen der Temperatur von 23 °C betrug im Eisbad ca. 30 Minuten und im Kühlraum ca. 4 h. Bei Raumtemperatur wurde aus praktischen Gründen erst nach ca. 24 h mit der Sticky-Sortierung begonnen.

Die Ergebnisse zur wiederholten Untersuchung der Relaxationsbedingungen sind in Abbildung 4-11 zusammengestellt. Gezeigt sind die 0-Probe, also die Makro-Sticky-Bestimmung nach der Herstellung der Modellsuspension, sowie die Makro-Sticky-Bestimmung nach der Agglomeration (A-Proben) nach der entsprechenden Temperaturbehandlung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Vierfachbestimmung wieder. Über den Balken sind die anhand der Mittelwerte errechneten Agglomerationspotenziale angegeben.

In allen drei Fällen kann eine Agglomeration festgestellt werden. Das Agglomerationspotenzial beträgt bei der Abkühlung im Eisbad 68 %, im Kühlraum 64 % und bei Raumtemperatur 49 %. Die Standardabweichung bei Abkühlung im Eisbad ist mit $\pm 167 \text{ mm}^2/\text{g}$ am größten und

überschneidet sich mit den Mittelwerten von Kühlraum und Raumtemperatur. Zu beachten ist, dass die Probe die später bei Raumtemperatur abgekühlt wurde, nur 70 Minuten statt 90 Minuten agglomeriert wurde. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.5 zeigen, ist die Agglomeration nach 70 Minuten bereits abgeschlossen.

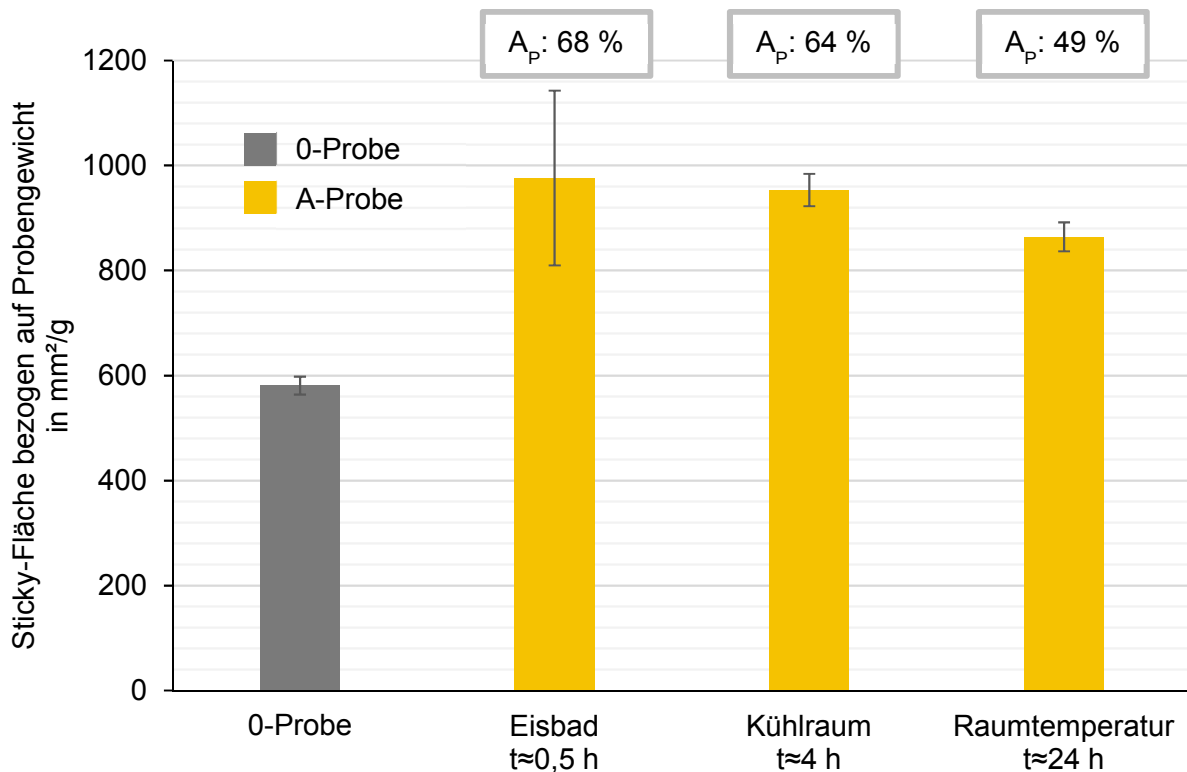


Abbildung 4-11: Wiederholung Relaxationsbedingungen. Abkühlung auf ca. 23 °C, benötigte Abkühldauer notiert. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Aus Abbildung 4-11 kann geschlussfolgert werden, dass auch ein beschleunigtes Abkühlen und damit die Verarbeitung des Probenmaterials am selben Tag möglich wäre. Die benötigte Zeit zur Probenverarbeitung wurde im projektbegleitenden Ausschuss mehrfach diskutiert. Es wurde eine möglichst kurze Verarbeitungszeit gewünscht. Für die weiteren Untersuchungen wurde dennoch die Abkühlung bei Raumtemperatur gewählt, da sie sich für einen flüssigen Arbeitsablauf als besser praktikabel herausstellte.

4.4. Ergebnisse zu Arbeitspaket 4

Arbeitspaket 4 befasst sich mit der Verbesserung der Zellengeometrie und der Prozessbedingungen. Entsprechend ist das folgende Kapitel in zwei Unterkapitel unterteilt.

4.4.1. Zellengeometrie

Die Versuchszelle wurde gegenüber der in den bisher veröffentlichten Zusammenhängen eingesetzten verbessert [3], indem nicht mehr durch eine Heizplatte, sondern durch ein Wasserbad beheizt wird. Dadurch stellt sich in der Zelle ein gleichmäßigeres Temperaturprofil ein.

Da in Arbeitspaket 2 (Kapitel 4.2) kein eindeutiger Einfluss der Rührergeometrie und -drehzahl auf die Agglomeration festgestellt werden konnte, wurden Gefäße mit speziellen Ausformungen

zur Veränderung der Strömungsverhältnisse nicht weiter betrachtet. Diese haben Nachteile im Hinblick auf die Standardisierung der Methode, bzw. ergäben sich je nach Form Probleme wie z. B. dass bei Verwendung von Erlenmeyerkolben die Rührer durch die Öffnung passen müssen. Somit wurde an der Verwendung von 2l Bechergläsern der niedrigen Form nach DIN EN ISO 3819 festgehalten. Der Außendurchmesser der Gläser ist auf 130 mm, die Höhe auf max. 188 mm und die Wanddicke auf min. 1,4 mm genormt.

Durch die hohen Temperaturen während des Agglomerationsprozesses verdampft Wasser aus dem Wasserbad und aus den Agglomerationsbehältern. Um Schwankungen in der Stoffdichte zu vermeiden ist ein Deckel notwendig. Es wurden verschiedene Überlegungen zur Verbesserung des Wasserbades und der verwendeten Deckel angestellt. Ergebnis dieser Überlegungen ist, dass das Wasserbad und die Agglomerationsbehälter zusammen mit einem Plexiglasdeckel bedeckt wurden. Zur besseren Abdichtung des Wasserbades wurde Schaumstoff auf den Rand gesteckt. Die Schlitze im Deckel, die sich über der Position des Agglomerationsbehälters befinden um die Rührerwelle durch den Deckel zu führen, wurden nach dem Schließen des Deckels mit Alufolie bedeckt (siehe Abbildung 3-2). Nach der Agglomeration wurden die Bechergläser mit Frischhaltefolie zum Schutz vor Verunreinigungen und weiterem Verdampfen verschlossen.

Die Füllhöhe der Bechergläser ist auf maximal 1,8 l beschränkt, weil weder beim Einsetzen oder Herausnehmen des Behälters aus dem Wasserbad, noch durch das Rühren während der Agglomeration, Suspension verloren gehen darf.

Um das Anhaften von Stickys an den Rührern zu verhindern wurden die Stahlrührer gegen Rührer aus PTFE ausgewechselt und auf die Verwendung von Stromstörern verzichtet (siehe auch Kapitel 4.2). Hierdurch konnte eine leichte Verbesserung festgestellt werden.

Zur Gewährleistung einer zeitnahen Untersuchung der Industriestoffproben im Rahmen der Arbeitspakete 7 und 8, wurde der Versuchsaufbau um ein Wasserbad mit Platz für vier Becher erweitert. Hierdurch war es möglich innerhalb von 90 Minuten zwei Proben mit je drei Bechern, also sechs Becher insgesamt zu agglomerieren. Entsprechend wurden vier weitere PTFE Propellerrührer erworben. Anstatt einem festen Deckel aus Plexiglas wie in Abbildung 3-2, wurde das Wasserbad und die Becher des zweiten Aufbaus während der Agglomeration mit Alufolie abgedeckt.

4.4.2. Prozessbedingungen

Das folgende Unterkapitel beschreibt die Untersuchung und Optimierung verschiedener Prozessbedingungen. Hierbei gibt es Überschneidungen mit Arbeitspaket 2. Neben der bereits genannten Schichtdicke des Klebstoffs spielen die Umgebungsbedingungen bezüglich pH-Wert und Temperatur eine entscheidende Rolle [17, 60, 61].

Temperatur

Hohe Temperaturen bei der Agglomeration hatten sich im sich Vorfeld als günstig erwiesen. Erklärungen hierfür könnten sein:

- Das Erreichen der Glasübergangstemperatur der Klebstoffe.
- Das Verflüssigen von Thermoplasten.
- Die Temperaturabhängigkeit der Klebrigkeit.
- Die Vergrößerung der Sticky-Fläche durch Ausdehnung.
- Die Temperatur liegt oberhalb des Einsatzbereichs der verwendeten Haftetiketten.
- Die Energiezufuhr begünstigt die Kollision und damit das Zusammenlagern zweier Partikel.

Beachtet werden muss neben der Temperatur, dass die wässrige Umgebung in Kombination mit der Klebstoffsorte eine Rolle spielt. Es könnte sein, dass ein Klebstoff unter den gewählten Versuchsbedingungen gut agglomeriert, aber unter realen Bedingungen in der Trockenpartie keine Probleme verursacht. Ebenso könnte der umgekehrte Fall eintreten.

Höhere Temperaturen als 90 °C sind mit einem normalen Wasserbad nur schwer umsetzbar. Das Wasser verdampft rasch, es herrscht erhöhte Verbrennungsgefahr und ab 100 °C muss mit Überdruck gearbeitet werden. Für die Agglomerationsversuche wurde deshalb das Wasserbad auf 90 °C eingestellt.

Um die Agglomerationstemperatur von 90 °C der eigentlichen Agglomerationsphase zu erreichen, ist zunächst eine Aufwärmphase notwendig. Bei der Verwendung der Heizplatte betrug die Aufwärmphase 45 Minuten, die besten Resultate wurden nach weiteren 60 Minuten in der Agglomerationsphase erzielt [3]. Bei Verwendung des Wasserbades ist, aufgrund des anderen Wärmeübergangs, keine direkte Vergleichbarkeit mit der Aufwärmphase bei der Heizplatte gegeben. Ebenso ist, anders als bei der Heizplatte, ein gemeinsames Aufwärmen von Wasserbad und Bechergläsern unpraktisch. Das Vorwärmen des Wasserbades von 25 °C (Raumtemperatur) auf 90 °C dauert ca. 50 bis 60 Minuten. Für eine leichtere Handhabung und zum besseren Verständnis wurde davon Abstand genommen die Aufwärmphase der Bechergläser gesondert zu betrachten. Stattdessen wurde als „Agglomerationszeit“ die Gesamtzeit für die Aufwärmphase und die Agglomerationsphase, bei vorgewärmtem Wasserbad definiert. Durch einen Vorversuch wurde die Dauer für die Aufwärmphase bestimmt: Im ersten Schritt wurden zwei Bechergläser mit kaltem Leitungswasser, im zweiten Schritt mit 45 °C warmem Wasser gefüllt. Das kalte Wasser simuliert über Nacht gelagerten und entsprechend kalten Industriestoff, das warme Wasser spiegelt die empfohlene Temperatur der Laborerfaserung wieder. Bis zum Erreichen von 90 °C dauerte es im ersten Schritt 27 Minuten, im zweiten 20 Minuten. Um sicherzustellen das die Dauer der Aufwärmphase in beiden Fällen ausreicht, wurden 30 Minuten in die weitere Planung übernommen. Eine Agglomerationsphase von 60 Minuten hatte sich in den vorhergegangenen Arbeiten bewährt und wurde für die Standardeinstellung übernommen. Daraus ergibt sich für die Agglomerationsversuche eine Agglomerationszeit von 90 Minuten. Durch die Erkenntnisse aus Arbeitspaket 5 (Kapitel 4.5) konnte diese Zeit bestätigt werden.

Bei Tastversuchen zur Temperatur und Dauer der Agglomeration, konnte bei einer Modellsuspension mit dem Klebstoff RH03, einem kautschukbasierten Hotmeltklebstoff, eine deutliche, gelbe Verfärbung und erhöhte Klebrigkeit nach 2 h Behandlung bei 98 °C festgestellt werden. Bei den acrylbasierten Klebstoffen RP48 und RS32 war dies nicht zu beobachten.

pH-Wert

Der pH-Wert kann einen Einfluss auf die Sticky-Bildung und das Ablagerungsverhalten, sowie auf die Agglomeration haben. Im Rahmen des Arbeitspakets 2 (Kapitel 4.2) ist bereits der Einsatz einer Standard-Deinkingrezeptur beschrieben worden. Aufgrund der enthaltenen Natronlauge war ein Anstieg des pH-Wertes und weitere Einflüsse wie verstärkte Schaumbildung durch die Zugabe von Tensiden zu erwarten. In der Literatur werden folgende Effekte beschrieben [10, 56, 62]:

1. Durch einen erhöhten pH-Wert werden mehr und klebrigere Stickys gebildet.
2. Tenside und Schaumbildung führen zum Austragen von Stickys in der Flotation.

Während der in Kapitel 4.2 beschriebenen Agglomerationsversuche mit Deinkingchemikalien wurde deshalb der pH-Wert beobachtet. Die Ergebnisse der pH-Wert- und Temperaturmessung an den Klebstoffen RP51, RH03 und RS29 mit und ohne Deinkingchemikalien, sowie bei erhöhter Stoffdichte, sind in Abbildung 4-12 gezeigt.

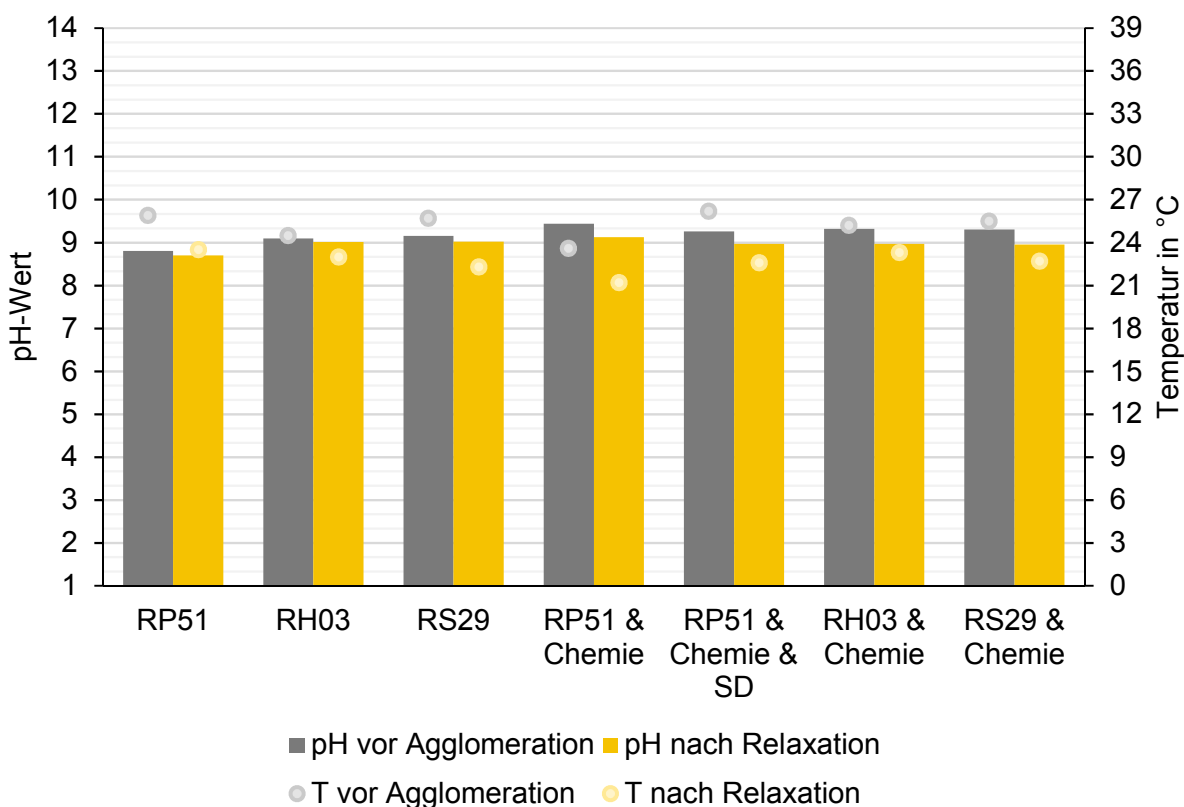


Abbildung 4-12: Agglomerationsversuche – pH-Werte und zugehörige Temperaturwerte.

Ohne den Einsatz von Deinkingchemie (erste drei Balken im Diagramm) lag der pH-Wert vor der Agglomeration zwischen 8,8 und 9,2. Nach der Relaxation sanken die Werte auf 8,7 bis 9,0. Die Werte wurden auf eine Nachkommastelle gerundet. Der pH nahm in allen Versuchen um 0,1 Punkte ab.

Bei den Versuchen mit Deinkingchemikalien (ab dem vierten Balken im Diagramm) war der pH wie zu erwarten leicht höher. Die Werte pendelten vor der Agglomeration zwischen 9,3 und 9,4, nach der Relaxation zwischen 9,0 und 9,1. Die Abnahme des pH war mit 0,3 bis 0,4 größer als bei den zuvor genannten Versuchen. Die Deinkingchemikalien wurden nach INGEDE-

Methode 11 zubereitet, in der ein pH-Wert von $9,5 \pm 0,5$ als Zielwert festgelegt ist [4]. Dieser Wertebereich wurde getroffen.

Der Vollständigkeit halber sind die Temperaturen bei der pH-Messung ebenfalls in Abbildung 4-12 aufgeführt. Die pH-Messung ist temperaturabhängig, weswegen das Messgerät eine integrierte Temperaturkompensation hat. Die Differenzen in den Temperaturen vor der Agglomeration und nach der Relaxation sollten somit keinen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Vor der Agglomeration ist die Temperatur des Stoffs durch die Dispergierung erhöht. Bei der Relaxation stellt sich Raumtemperatur ein.

Die Zusammenhänge zwischen Temperatur, pH und Agglomeration können wie folgt erklärt werden: Die hohen Temperaturen bei der Agglomeration führen zur Fällung von Calciumcarbonat, was zum Sinken des pH-Wertes führt. Während der Relaxation geht dieses aber nicht zurück in Lösung, der pH bleibt niedriger als zu Anfang. Durch den Einsatz von Deinkingchemikalien ist der pH-Wert von Beginn an höher. Vor der Agglomeration verhindert die Anwesenheit von Komplexbildnern das Ausfallen. Dieser Effekt wird durch die hohen Temperaturen bei der Agglomeration aufgehoben. Es fällt mehr Calciumcarbonat aus als ohne Deinkingchemikalien, was zu einem stärkeren Abfall des pH-Wertes führt.

Aufgrund der schwachen Veränderung des pH-Wertes durch die Zugabe von Deinkingchemikalien, aber deutlicher Erhöhung der Wiederfindungsrate ist zu vermuten, dass die Zugabe von Natronlauge eine eher untergeordnete Rolle bei der Agglomeration spielt. Dieser Vermutung wurde nach Rücksprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss in einer weiteren Versuchsreihe nachgegangen, indem die Komponenten der Deinkingchemikalienrezeptur einzeln zugegeben wurden.

Untersuchung der Komponenten der Deinkingchemikalienrezeptur

Da die Agglomeration durch den Einsatz einer Deinkingchemikalienrezeptur verbessert werden konnte, wurde sich zweier weiterer Fragen angenommen:

1. Ändert sich durch Zugabe der Deinkingchemikalien nach anstatt vor der Zerfaserung das Ergebnis der Agglomeration?
2. Welche Komponente der Rezeptur ist für die Verbesserung verantwortlich?

Die erste Frage betrifft sowohl die Untersuchung von Modellsuspensionen, als auch den Umgang mit Industriestoffproben. Wenn eine Industriestoffprobe genommen wird ist die Zerfaserung bereits abgeschlossen, sodass die Zugabe von Chemikalien erst nach der Zerfaserung möglich ist. Wenn die Zugabe nach der Zerfaserung das gleiche Agglomerationsergebnis liefert, kann der Arbeitsaufwand zur Beantwortung der zweiten Frage deutlich reduziert werden.

In Abbildung 4-13 sind die Ergebnisse der Chemikalienzugabe vor der Zerfaserung (links) und nach der Dispergierung (rechts) gezeigt. Die Versuche wurden an einer Modellsuspension mit dem Klebstoff RP51 durchgeführt und nach der optischen Methode ausgewertet. Dargestellt sind die Mittelwerte aus sechs Bestimmungen der Sticky-Flächen von 0-Probe und A-Probe, die Standardabweichung ist als Fehlerbalken und das Agglomerationspotenzial oberhalb der Balken angegeben.

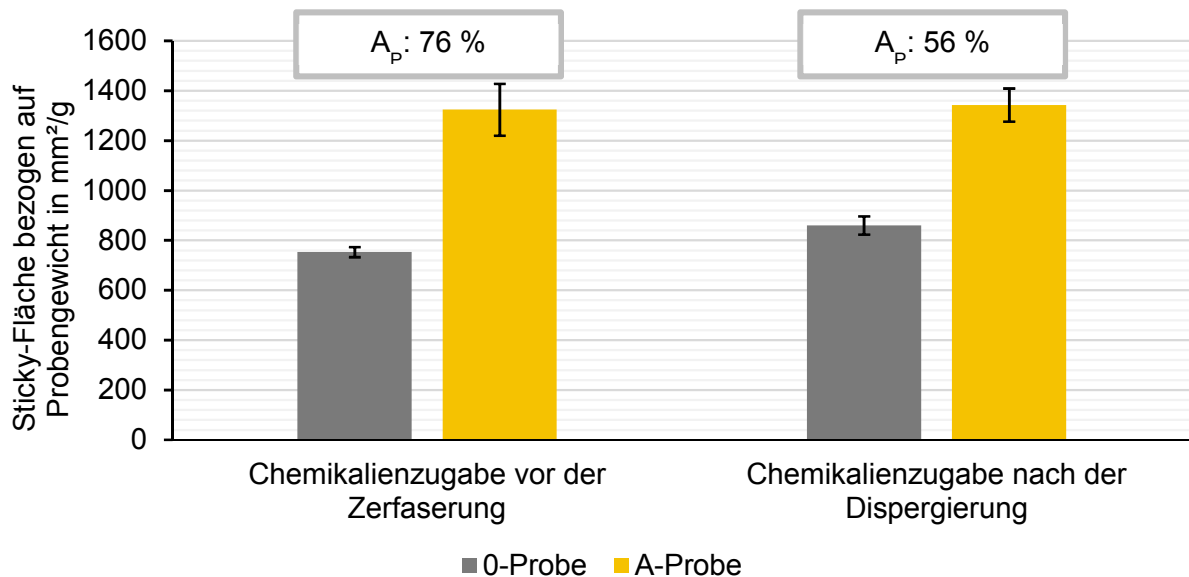


Abbildung 4-13: Einfluss der Chemikaliengabe vor und nach der Zerkleinerung. Optische Auswertung. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Die beiden Agglomerationspotenziale unterscheiden sich deutlich. Die A-Proben liegen auf dem gleichen Niveau, sodass möglicherweise die Agglomeration abgeschlossen ist. Der Unterschied im Agglomerationspotenzial ist auf die Sticky-Fläche der 0-Probe zurückzuführen. Die Deinkingchemikalien haben einen Einfluss auf das Fragmentierverhalten der Stickys, sodass bei der Zugabe vor der Zerkleinerung mehr Mikro-Stickys entstehen.

Damit hat der Zeitpunkt der Chemikaliengabe einen Einfluss auf die Makro-Sticky-Anzahl in der 0-Probe, nicht jedoch auf die A-Probe. Dadurch kann die Zudosierung bei der Untersuchung der Komponenten der Deinkingchemikalienrezeptur und von Industriestoffproben nach der Zerkleinerung erfolgen.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wurden die Komponenten der Rezeptur nach der Zerkleinerung einzeln zudosiert. Die Ergebnisse sind analog zur zuvor beschriebenen Abbildung in Abbildung 4-14 dargestellt.

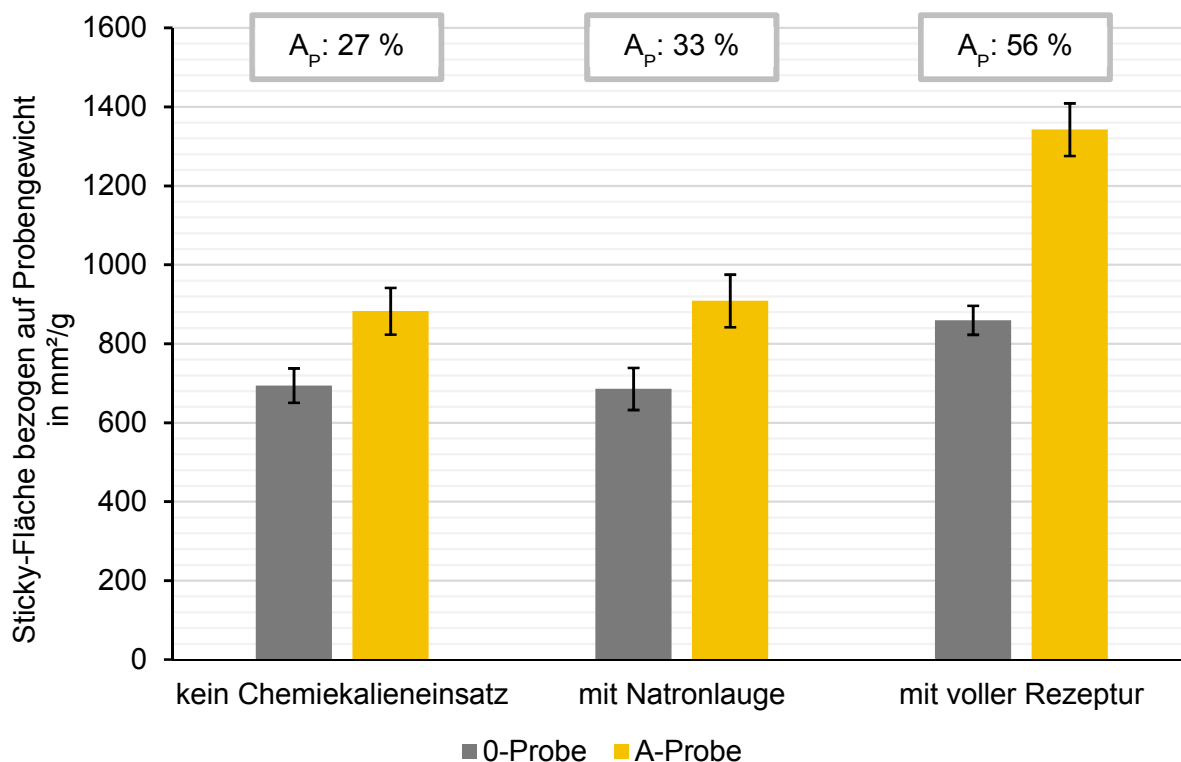


Abbildung 4-14: Untersuchung der Komponenten einer Deinkingchemikalienrezeptur. Optische Auswertung. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Gezeigt sind die Ergebnisse ohne (links) und mit voller Rezeptur (rechts), sowie die Zugabe der Natronlauge. Es wurden ebenfalls Ölsäure und Wasserglas einzeln untersucht, da die Wirkung ohne die Anwesenheit von Natronlauge jedoch eine andere ist und die Ergebnisse denen der Natronlauge gleichen wurde auf eine Darstellung im Diagramm verzichtet. Die beiden rechten Balken sind schon einmal in Abbildung 4-13 gezeigt worden. Durch den Vergleich der Balken links und rechts, bzw. der Agglomerationspotenziale von 27 % und 56 % wird noch einmal die bereits zuvor geschilderte Beobachtung des Einflusses der Deinkingchemikalien verdeutlicht. Die 0-Probe der linken Balken liegt deutlich niedriger als rechts. Hierin zeigt sich, dass die Makro-Sticky-Bildung nicht bei jeder Zerfaserung trotz gleicher Einstellungen gleich abläuft und somit eine Bestimmung der 0-Probe jedes Mal neu notwendig ist. Bei Zugabe der Natronlauge zeichnet sich ein sehr ähnliches Bild wie ohne Zugabe von Chemikalien ab. Hierdurch wird der Eindruck aus der Untersuchung des pH-Wertes bestätigt, dass die Änderung des pH-Wertes nicht der ausschlaggebende Faktor bei der Agglomeration sein kann.

Oberflächenspannungsmessungen

Gemäß dem Beschluss des projektbegleitenden Ausschusses wurde die Oberflächenspannung als Einflussgröße auf die Agglomeration untersucht. Die hier erläuterten Ergebnisse beziehen sich auf eine Modellsuspension mit dem Klebstoff RP51. Abbildung 4-15 zeigt die Mittelwerte der Oberflächenspannungsmessung der 0-Probe, einer Probe direkt nach der Agglomeration im Wasserbad und einer nach 24-stündiger Relaxationszeit. Es wurden zwei verschiedene Modellsuspensionen untersucht, eine ohne (graue Balken) und die andere mit Zugabe der Deinkingchemikalien (gelbe Balken). Es wurden jeweils 3 Messungen mit je 4 Wiederholungen durchgeführt, sodass sich der Mittelwert aus 12 Messwerten berechnet. Die Standardabweichung ist in der Abbildung als Fehlerbalken angegeben.

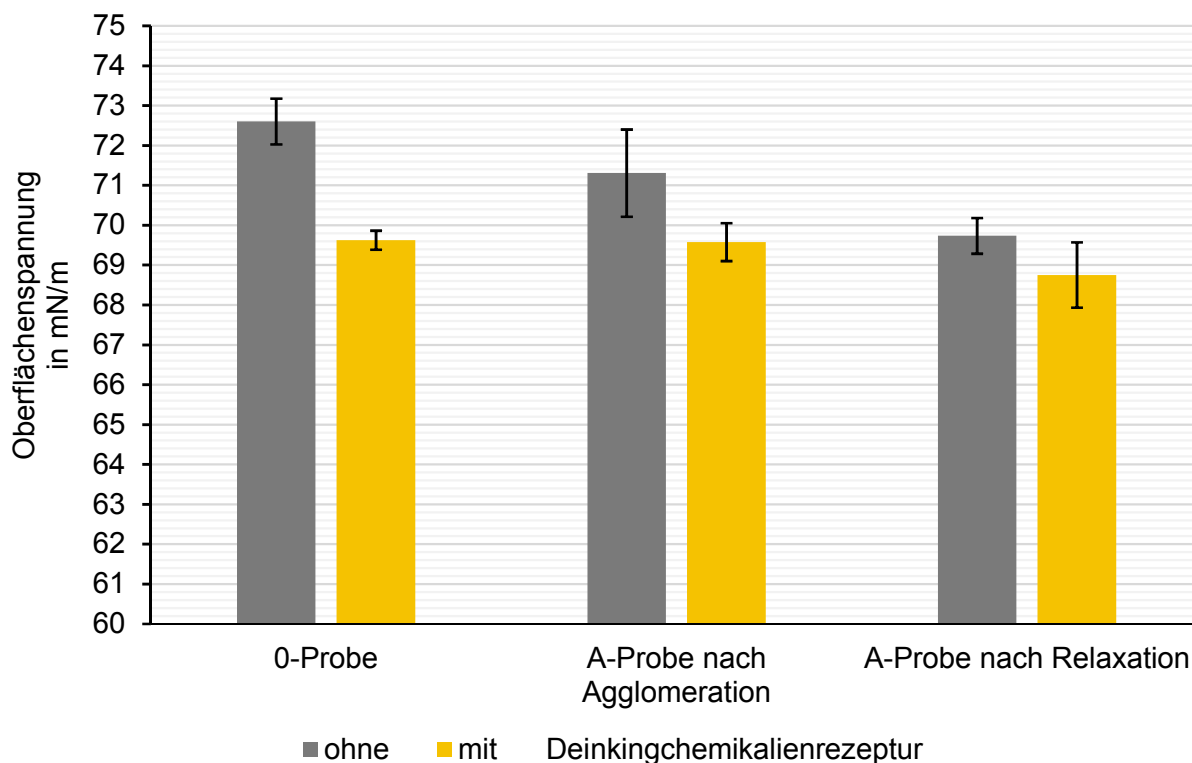


Abbildung 4-15: Veränderung der Oberflächenspannung durch das Agglomerationsverfahren. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Es ist erkennbar, dass die Oberflächenspannung durch das Agglomerationsverfahren bei der Probe ohne Deinkingchemikalien leicht abfällt. Die Oberflächenspannung der 0-Probe entspricht mit 72 mN/m ungefähr der Oberflächenspannung von Wasser. Beim Einsatz der Deinkingchemikalien ist die Oberflächenspannung von Anfang an geringer, was auf die Tenside aus der Deinkingchemikalienrezeptur zurückgeführt werden kann. Nach der Agglomeration stellt sich in beiden Fällen ein Wert von ungefähr 69 mN/m ein, obwohl die Oberflächenspannung vor der Agglomeration unterschiedlich ist. Der Wert der A-Probe nach Agglomeration mit Deinkingchemikalien könnte durch eine leicht erhöhte Temperatur bei der Messung zu niedrig gemessen worden sein. Vor dem Hintergrund der zuvor beschriebenen, positiven Einflüsse durch die Deinkingchemikalien lässt sich vermuten, dass die Oberflächenspannung der Ausgangssuspension für ein erfolgreiches Gelingen des Agglomerationsverfahrens niedrig sein muss. Beachtet werden sollte, dass sich die Fehlerbalken teilweise überlappen, sodass nur von Tendenzen, aber nicht von eindeutigen Ergebnissen gesprochen werden kann.

Im Rahmen der Untersuchung von Industriestoffproben wurde eine weitere Messung durchgeführt. Auf diese wird in Kapitel 4.7 in Abbildung 4-27 eingegangen.

Glührückstandsbestimmung

Der Aschegehalt war vom projektbegleitenden Ausschuss als wichtiger Einflussparameter identifiziert worden. Ergebnisse aus der Literatur deuten auf eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Einlagerung von Calciumcarbonat hin. Durch eine Glührückstandsbestimmung sollte überprüft werden, inwieweit die Einlagerung von Füllstoffen bei der Agglomeration beteiligt ist. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf die in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuche.

In Abbildung 4-16 sind als Ergebnis der Glührückstandsbestimmung die Gewichtsanteile bei 575 °C und 900 °C vor und nach der Agglomeration der Versuche mit Klebstoff RP51 dargestellt. Zur Bestimmung der Gewichtsanteile wurden die verbleibenden Massen bei 575 °C und 900 °C auf die Sticky-Masse M_0 (nach der Dispergierung) bzw. M_A (nach der Agglomeration) bezogen (vgl. auch Kapitel 3.2.6). Da aschefreie Filter verwendet wurden, haben die Filtergewichte durch diesen Bezug keinen Einfluss.

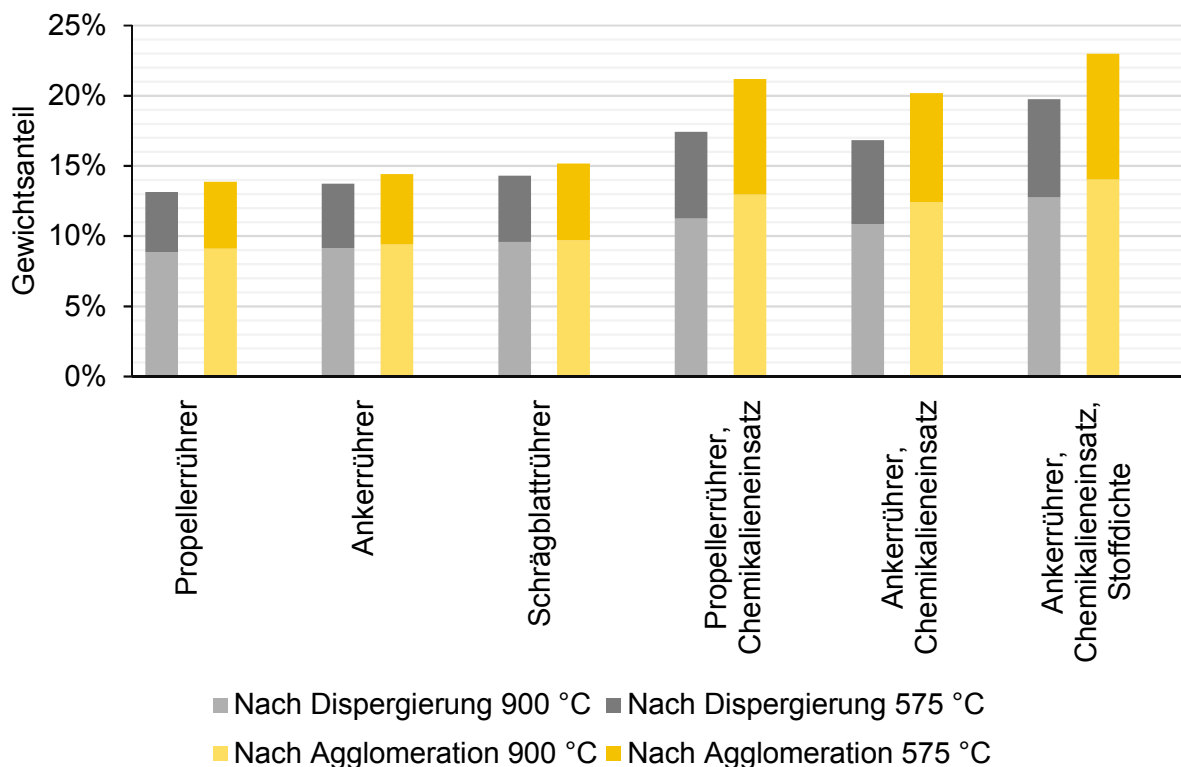


Abbildung 4-16: Glührückstandsbestimmung: Gewichtsanteile bei 575 °C und 900 °C. Klebstoff RP51. Die Balken sind übereinandergelegt, nicht gestapelt.

Der größte Aschegehalt von 23 % wurde bei 575 °C in den Versuchen zur Stoffdichte nach der Agglomeration gemessen. Die Balken der Massenanteile nach der Agglomeration sind bei allen Versuchen höher als die Massenanteile nach der Dispergierung.

Würden die Füllstoffe rein aus dem Klebstoff stammen, würde zwar die Masse des Glührückstands ansteigen, der Anteil bezogen auf die eingesetzte Masse müsste jedoch gleich bleiben. Es wird deutlich, dass bei der Gewichtszunahme durch die Agglomeration die Einlagerung von Füllstoffen beteiligt sein muss. Dieser Anteil kommt bei der optischen Bestimmung der Stickys nicht zum Tragen kommen. Streng genommen müssten die zuvor präsentierten Wiederfindungsraten um den Anteil der eingelagerten Füllstoffe korrigiert werden, wodurch sämtliche Wiederfindungsraten etwas kleiner ausfallen würden. Die Steigerung des Aschegehaltes ist ein Indiz dafür, dass tatsächlich eine Agglomeration stattgefunden hat und es sich nicht um normale Gewichtsschwankungen handelt. Die deutlich größeren Differenzen der Glührückstände bei 575 °C gegenüber 900 °C lassen eine Anlagerung von Calciumcarbonat vermuten.

Analog zur Wiederfindungsrate, kann die Differenz der Ascheanteile auf die Ascheanteile vor der Agglomeration bezogen werden, was zu Abbildung 4-17 führt. Dieser Bezug wird in Formel 7 als Zuwachs des Aschegehaltes bei 575 °C durch Agglomeration bezeichnet. Die Berechnung für die Veraschung bei 900 °C erfolgt analog.

$$\text{Zuwachs}_{575} = \frac{\left(\frac{M_{575,A}}{M_A} - \frac{M_{575,0}}{M_0} \right)}{\frac{M_{575,0}}{M_0}} \quad \text{Formel 7}$$

M_A = Masse Makro-Stickys nach Agglomeration (A-Probe)

M_0 = Masse Makro-Stickys nach Dispergierung (0-Probe)

$M_{575,A}$ = Masse der Asche bei 575 °C der Stickys aus der A-Probe

$M_{575,0}$ = Masse der Asche bei 575 °C der Stickys aus der 0-Probe

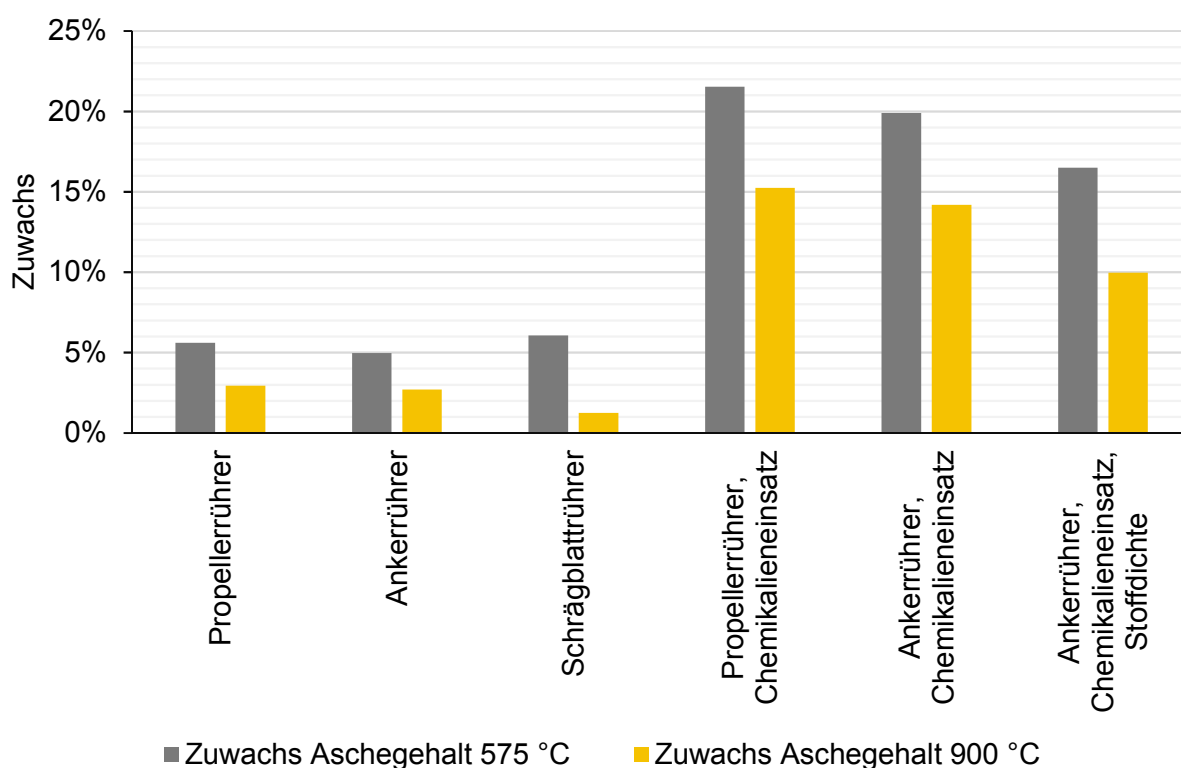


Abbildung 4-17: Glührückstandsbestimmung: Zuwachs des Aschegehaltes durch Agglomeration. Klebstoff RP51.

Der Größte Zuwachs des Aschegehaltes beträgt 22 % (Propellerrührer, Chemikalieneinsatz). Es sind Analogien zu Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 erkennbar.

Analog wurden auch die Klebstoffe RH03 und RS29 betrachtet. Der Zuwachs bei RH03 liegt ohne den Einsatz von Chemikalien bei 19 % und damit wesentlich höher als bei RP51 (5 % bis 6 %). Unter Einsatz von Deinkingchemikalien ist der Zuwachs wesentlich kleiner als bei RP51, wobei der Aschegehalt insgesamt höher als vorher ist. Auch bei RS29 ist der Aschegehalt nach Zugabe von Deinkingchemikalien höher als zuvor. Da die Differenzen teilweise negativ waren und die Werte somit nicht vertrauenswürdig erscheinen, wurde RS29 nicht weiter betrachtet.

Es stellt sich die Frage, welchen Anteil die Füllstoffeinlagerung an der Agglomeration hat. Die agglomerierte Masse m_A stellt die Summe der Massen aller agglomerierten Teilchen dar. Analog kann diese Größe für die Glührückstandsbestimmung als Differenz der Gewichte $M_{575,A}$ und $M_{575,0}$ berechnet werden. In Abbildung 4-18 entspricht m_A der Gesamthöhe der Balken. Gelb markiert ist die zuvor beschriebene Differenz, also das Gewicht der Asche am Gesamtgewicht der agglomerierten Masse. Bezieht man nun die Differenz auf m_A wird deutlich, dass die Einlagerung von Füllstoffen bei RP51 und RH03 im Mittel einen Anteil von $25 \pm 4 \%$ an der Masse m_A hat. Dieser Anteil blieb über alle Versuche konstant, weshalb keine eindeutige Abhängigkeit vom Deinkingchemikalieneinsatz erkennbar ist.

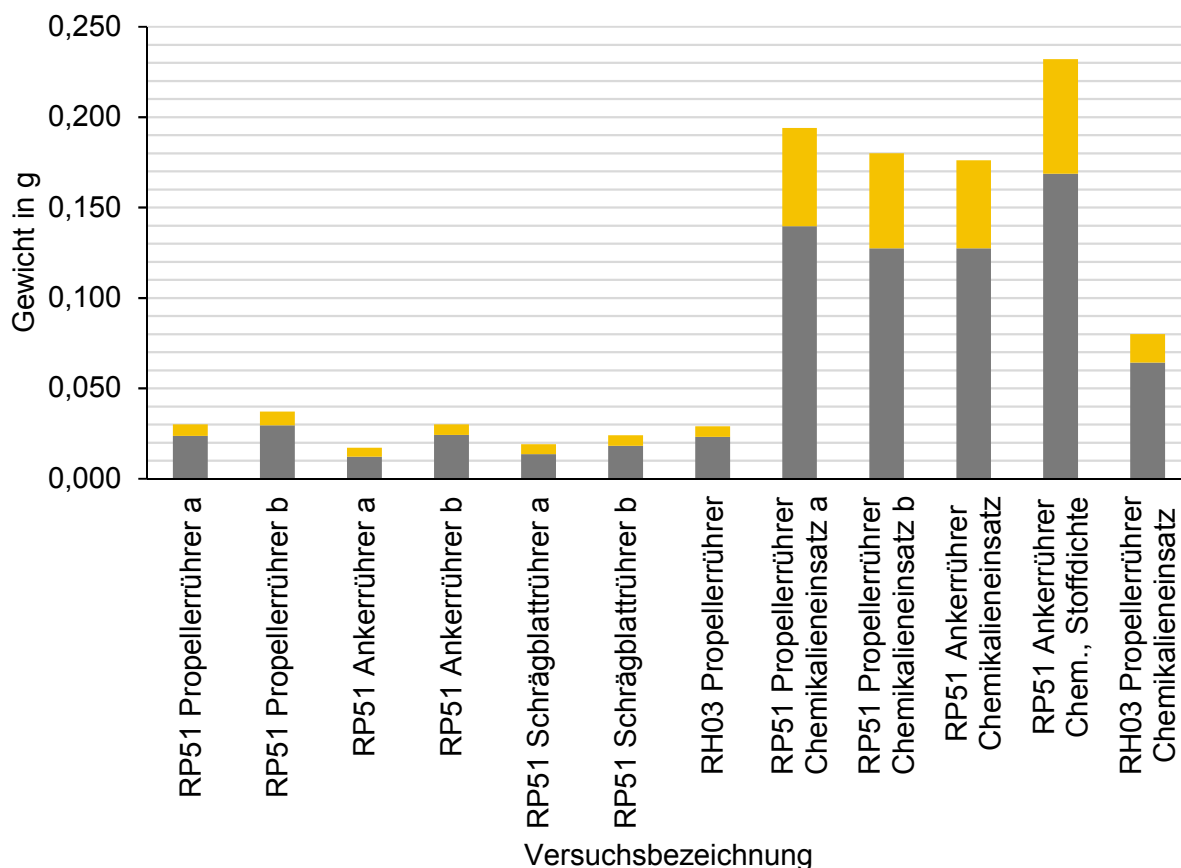


Abbildung 4-18: Gewichtssteigerung m_A . Übersicht aller Versuche zu RP51 und RH03. Gewicht der Ascheeinlagerung gelb markiert.

Die Aussagen, die in der Literatur zum Thema Einlagerung von Füllstoffen in Sticky-Ablagerungen gefunden werden können, werden durch die Versuchsergebnisse bestätigt. Der Zuwachs im Aschegehalt könnte ebenfalls als Kriterium zur Beurteilung der Agglomeration angewandt werden. Allerdings nur bei Modellstoffen, denn Fehler bei der gravimetrischen Messung, wie z. B. Verunreinigungen durch Sand, Glas, etc., kommen auch hier zum Tragen.

4.5. Ergebnisse zu Arbeitspaket 5

Parallel zu den Vorversuchen im Arbeitspaket 2 (Kapitel 4.2) wurden Agglomerations-Zeit-Verläufe mit verschiedenen PSA-Applikationen unter Verwendung des Schrägblattrührers bei Drehzahlen zwischen 300 min^{-1} und 800 min^{-1} aufgenommen. Die Ergebnisse der Doppelbestimmungen sind in Form der Wiederfindungsrate in Abbildung 4-19, Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21, aufsteigend nach Rührerdrehzahl, dargestellt.

Den in Abbildung 4-19 gezeigten Ergebnisse zufolge, scheint die Agglomeration bei einer Rührerdrehzahl von 300 min^{-1} einer exponentiellen Sättigungsfunktion zu folgen. Die Kurven gehen nach 60 Minuten in den Sättigungsbereich zwischen 70 % und 90 % Wiederfindungsrate über.

Eine Modellierung der Werte von PSA RP48 durch Formel 9, zeigt in der Abbildung 4-19 gute Übereinstimmung.

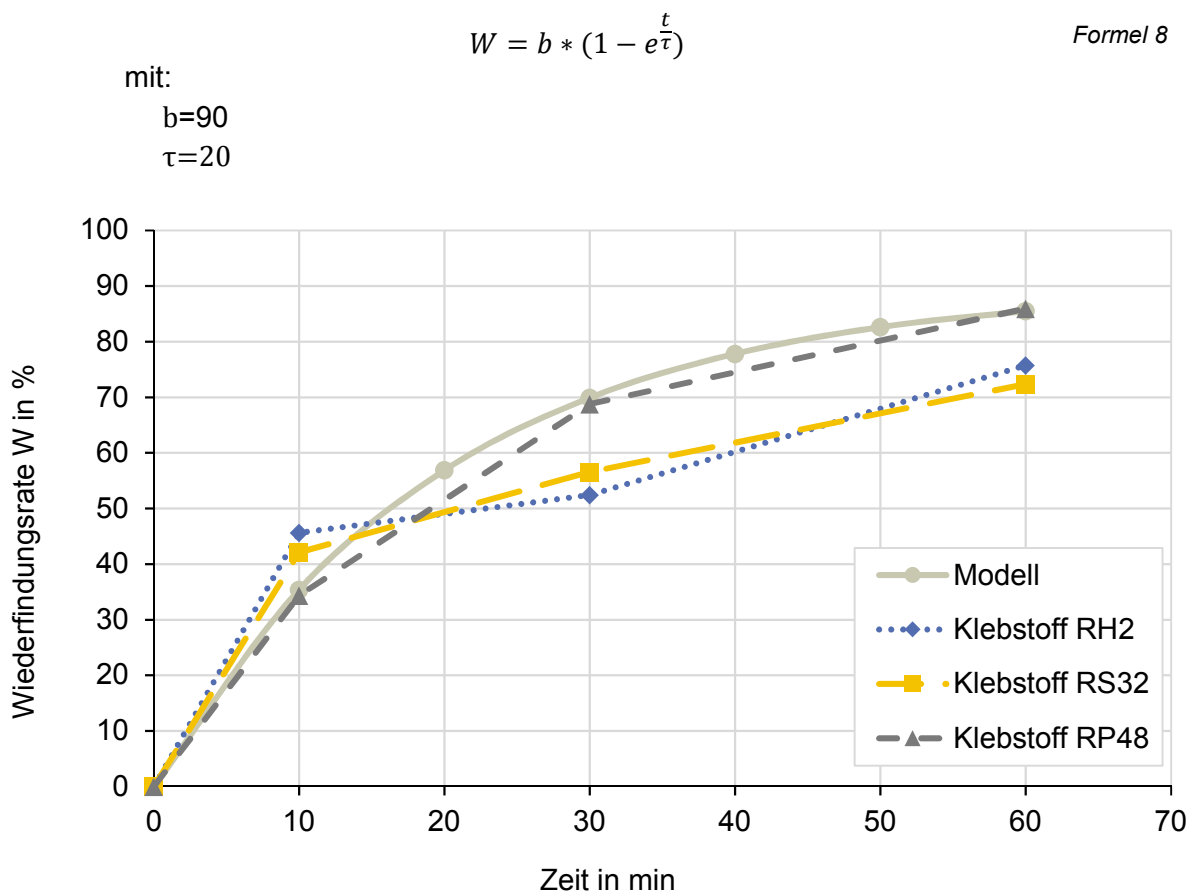


Abbildung 4-19: Wiederfindungsrate über Zeit in der Agglomerationsphase nach Aufwärmphase. Drei verschiedene Klebstoffe. Schrägblattrührer bei 300 min^{-1} .

Bei einer Rührerdrehzahl von 550 min^{-1} unterliegen die Werte starken Schwankungen. Bei allen drei Fällen kommt es nach Erreichen eines Maximums wieder zu niedrigeren Werten. Bei dieser Versuchsreihe wurde die Agglomeration nicht wie zuvor gezeigt nach einer Stunde abgebrochen, sondern zwei weitere Auswertungen nach zwei und drei Stunden durchgeführt. In Anbetracht der Ergebnisse stellt sich die Frage ob zu langes Rühren bei den hohen Temperaturen einen negativen Einfluss auf das Ergebnis hat und schon gebildete Agglomerate wieder zerstört werden.

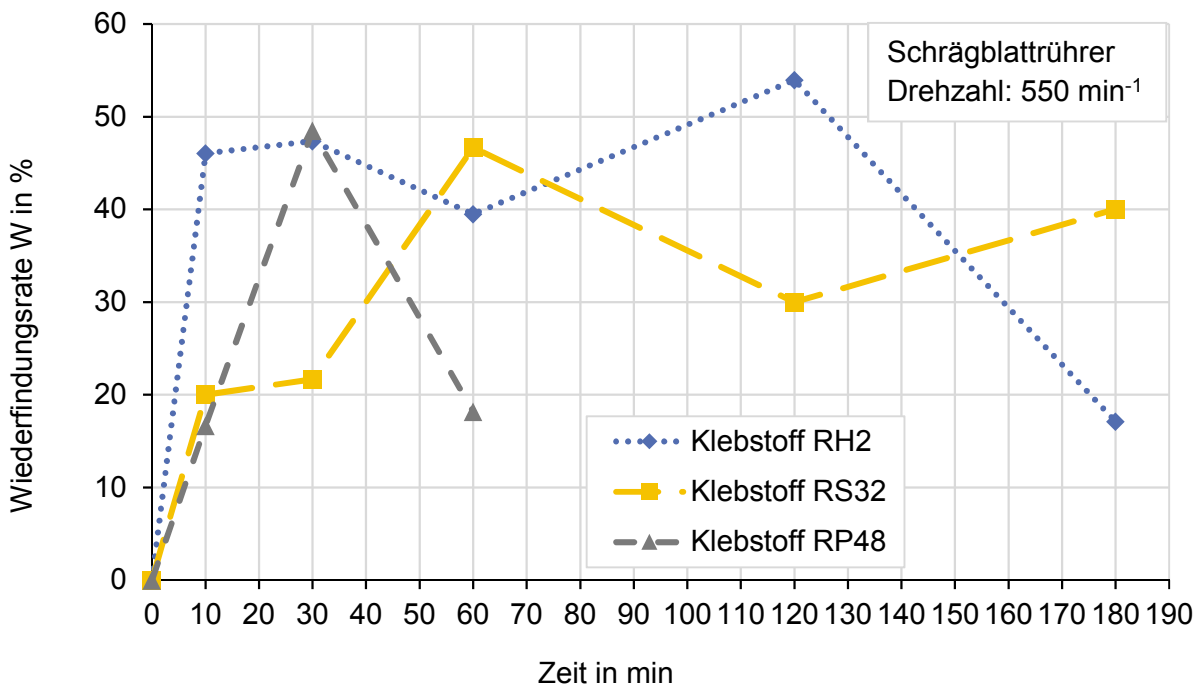


Abbildung 4-20: Wiederfindungsrate über Zeit in der Agglomerationsphase nach Aufwärmphase. Drei verschiedene Klebstoffe. Schrägblattrührer bei 550 min⁻¹.

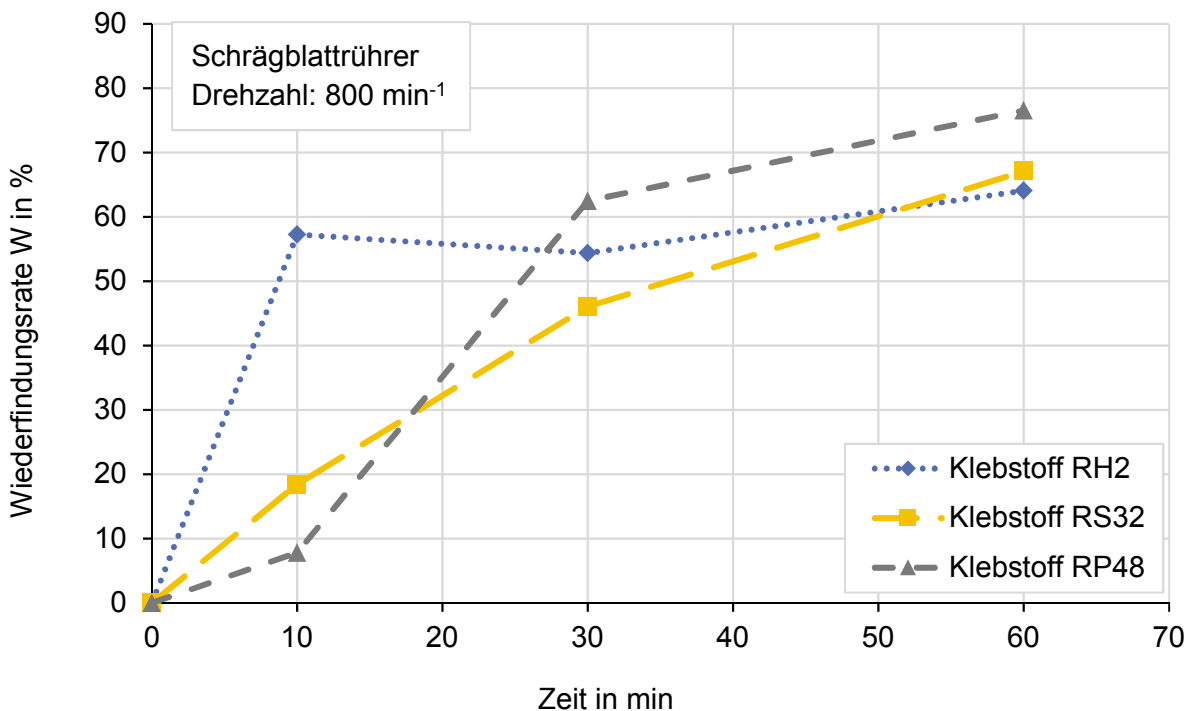


Abbildung 4-21: Wiederfindungsrate über Zeit in der Agglomerationsphase nach Aufwärmphase. Drei verschiedene Klebstoffe. Schrägblattrührer bei 800 min⁻¹.

Bei der höchsten untersuchten Drehzahl von 800 min⁻¹ lässt sich wieder eine Sättigung vermuten, allerdings liegen die Werte nach 60 Minuten tendenziell etwas niedriger als bei 300 min⁻¹. Aufgrund starker Trombenbildung und der Annahme, dass Agglomerate durch Scherkräfte wieder zerstört werden könnten, wurden hohe Drehzahlen nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassend zeigen die Vorversuche, dass eine Agglomerationszeit von 60 Minuten geeignet ist. Sie wurde in die weitere Versuchsplanung übernommen.

Nach der Überarbeitung der Verfahrensvorschrift wurden wiederholt Agglomerations-Zeit-Verläufe, diesmal mit dem Klebstoff RP51 und der optischen Auswertemethode, erstellt.

In Abbildung 4-22 ist die Sticky-Fläche bezogen auf das Probengewicht über der Agglomerationszeit dargestellt. Die Standardabweichung der drei bis vier Messungen drückt sich in den Fehlerbalken aus. Die Messpunkte sind linear mit einer gestrichelten Linie verbunden. Hierdurch soll die Lesbarkeit der Grafik verbessert werden. Es bedeutet aber nicht, dass tatsächlich ein linearer Zusammenhang besteht. Die Angegebene Agglomerationszeit versteht sich inklusive Aufwärmphase (vgl. Kapitel 4.4.2 - Temperatur).

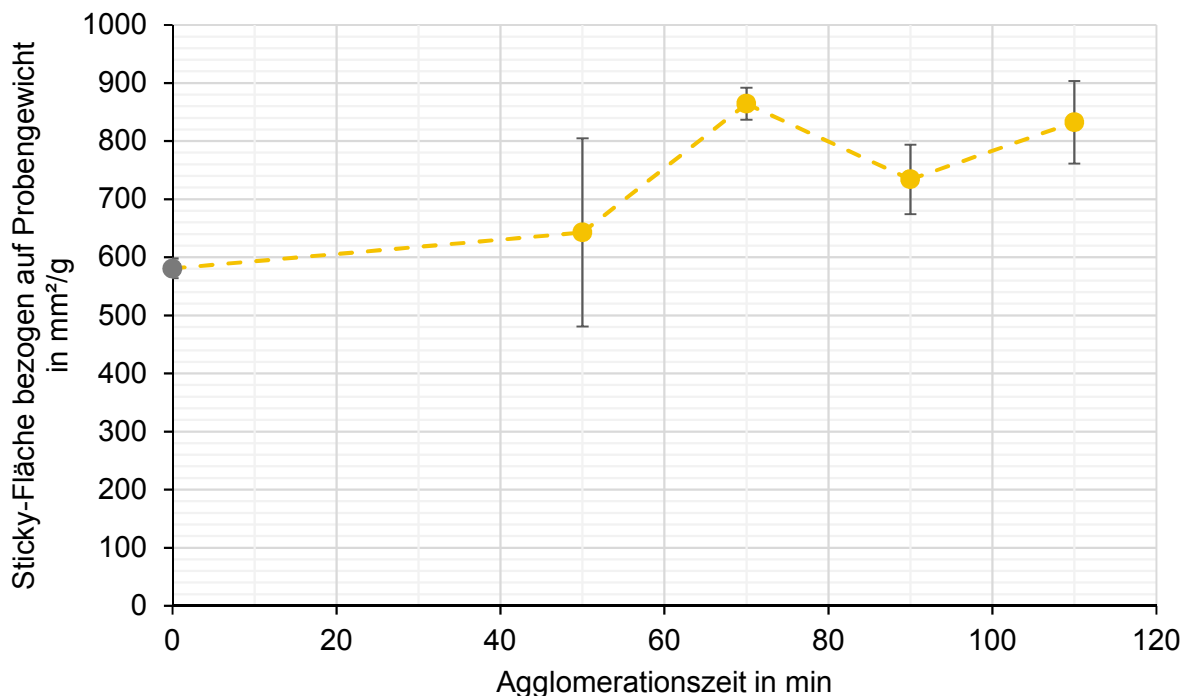


Abbildung 4-22: Sticky-Fläche über Agglomerationszeit, Klebstoff RP51, Fehlerbalken: Standardabweichung.

Die Streuung ist nach 50 Minuten am größten. Der Mittelwert liegt verglichen mit den anderen A-Proben am dichtesten an der 0-Probe. Die 0-Probe ist durch den grauen Punkt bei 0 Minuten markiert. Die erhöhte Streuung und der geringe Mittelwert können damit erklärt werden, dass die Agglomeration zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen ist.

Nach 70 Minuten scheint eine Sättigung einzutreten. Der Wert weist unter den A-Proben die geringste Streuung auf und liegt in etwa auf dem gleichen Niveau wie der Wert nach 110 Minuten Agglomerationszeit.

Nach 90 Minuten kann ein leichter Einbruch beobachtet werden. Verglichen mit den anderen Untersuchungen die mit 90 Minuten Agglomerationszeit und dem gleichen Klebstoff durchgeführt wurden, ist der Wert ungewöhnlich niedrig (vgl. Abbildung 4-2, Abbildung 4-11 und Abbildung 4-13). Möglicherweise ist es hier zu einem Fehler gekommen.

Anhand der Mittelwerte wurde das Agglomerationspotenzial berechnet und in Abbildung 4-23 dargestellt. Hier fällt der Wert nach 90 Minuten Agglomerationszeit mit nur 26 % deutlicher auf. Bei anderen Untersuchungen lag das Agglomerationspotenzial dieses Klebstoffs über 48 %.

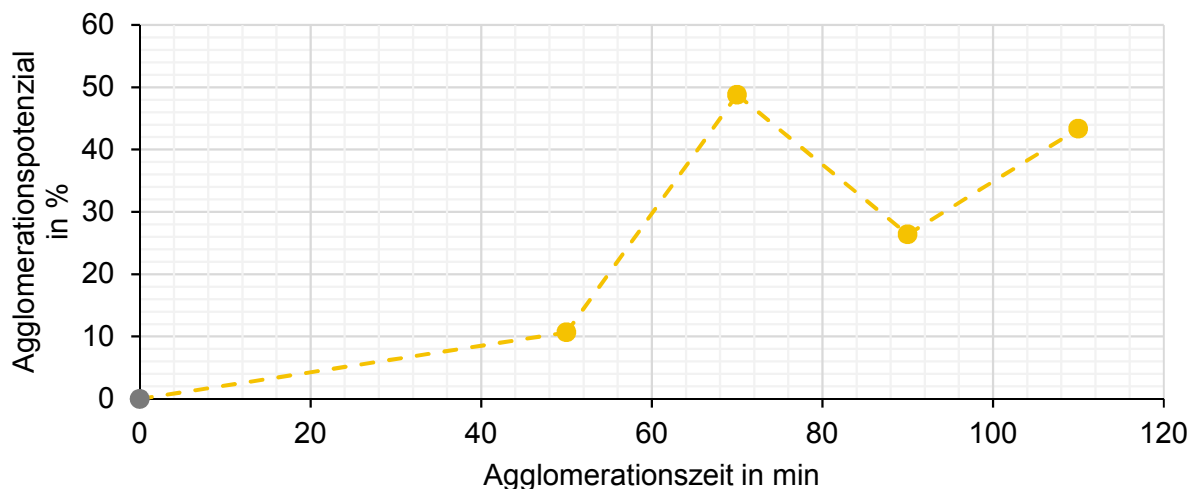


Abbildung 4-23: Agglomerationspotenzial über Agglomerationszeit, Klebstoff RP51.

Die zweite Versuchsreihe bestätigt, dass eine Verkürzung der Agglomerationszeit nicht zu empfehlen ist. Erkenntnisse aus vorhergegangenen Untersuchungen belegen ebenfalls, dass eine Agglomerationszeit von 90 Minuten, also vom Einstellen des Becherglases ins Wasserbad bis zur Entnahme des Becherglases aus dem Wasserbad, in die Verfahrensvorschrift übernommen werden können. Da die Forderung bestand, die Zeit zur Durchführung der Versuche möglichst gering zu halten, wurden keine weiteren Versuche mit längerer Agglomerationszeit durchgeführt. Es ist somit nicht geklärt, ob es nach dem zu erwartenden Sättigungsbereich zu einem erneuten Abfall durch „verkochen“ der Stickys kommt. Es ist anzunehmen, dass sich verschiedene Klebstoffe unterschiedlich verhalten.

4.6. Ergebnisse zu Arbeitspaket 6

Neben den bereits erwähnten Klebstoffen wurden im Rahmen des Arbeitspakets 6 die in Tabelle 4-1 aufgelisteten Klebstoffe untersucht.

Das Probenmaterial der Klebstoffe Nr. 1 bis Nr. 5 wurden extern hergestellt. Bei der Auswahl wurden nachfolgende Anforderungen gestellt:

- Applikation der Klebstoffe auf holzfreiem Kopierpapier.
- Typische Klebstoffschichtdicken von Briefumschlägen.
Eingestellt wurde bei den Klebstoffen 1 bis 4 eine Dicke am feuchten Klebstoff von 30 μm . Bei Klebstoff Nr. 5 ist die Auftragsmenge von 18 g/m^2 bekannt.
- Berücksichtigung von kritischen Klebstoffen.
Als kritisch wurden gut reemulgierbare Klebstoffsysteme eingestuft.
- Einsatz verschiedener, im Papierbereich typischer, Basispolymere.
- Systematische Eingrenzung zur Reduzierung der Anzahl an durchzuführenden Versuchen.

Klebstoff Nr. 6 (RP48) lag in Form von Haftetikett vor, die schon in den Versuchen zu Arbeitspaket 5 verwendet wurden.

Klebstoff Nr. 7 ist ein Lagenhaftungsleim und wurde im projektbegleitenden Ausschuss diskutiert. Die Fabrik in der er zum Einsatz kommt verzeichnet Sticky-Probleme, wenn größere Mengen Ausschuss, die diesen Klebstoff enthalten, recycelt werden. Der Leim wurde flüssig zur Verfügung gestellt und musste vor Ort appliziert werden. Beim Versuch den Klebstoff mit einem Rakelgerät aufzutragen stellte sich heraus, dass es mit dem vorhandenen Gerät schwierig ist die Masse oder die Dicke genau einzustellen. Mithilfe einer Spritze wurden 2 g des Klebstoffs als Tropfen möglichst gleicher Größe auf holzfreiem Kopierpapier mit einer Fläche von 0,0462 m² platziert. Anschließend wurde das Papier in der Mitte gefaltet und mit einer Metallplatte zusammengepresst und bei Normklima getrocknet.

Über die Reemulgierbarkeit der Klebstoffe Nr. 6 und Nr. 7 konnte im Vorfeld keine Aussage getroffen werden.

In Tabelle 4-1 sind der Mittelwert \bar{x} und die Standardabweichung s der auf das Probengewicht bezogenen Sticky-Fläche in mm²/g der 0-Probe und der A-Probe, sowie das Agglomerationspotenzial A_P in % angegeben.

Für die Klebstoffe Nr. 1 und Nr. 2 ergibt sich ein sehr großes Agglomerationspotenzial, wobei die Sticky-Flächen verglichen mit den anderen Klebstoffen sehr klein sind. Die Sticky-Fläche bestätigt die Erwartung, dass die Klebstoffe gut reemulgierbar sind und auch nicht oder nur wenig zur Agglomeration neigen. Es muss berücksichtigt werden, dass bei der Bildanalyse Pulverrückstände zu einem scheinbaren Anstieg der Sticky-Fläche führen können. Vor allem bei kleinen Stickys resultieren vereinzelt größere Partikel in einem schnellen Anstieg der Gesamt-Sticky-Fläche. Die Klebstoffkonzentration wurde, wie auch in den vorher beschriebenen Versuchen, verglichen mit der in INGEDE-Methode 12 empfohlenen Fläche, extrem hoch eingestellt. Würde es tatsächlich zu Sticky-Bildung und Agglomeration kommen müssten entsprechend größere Werte vorliegen. Das Agglomerationspotenzial von 2.203 % bzw. 208 % ist in diesem Fall kein vertrauenswürdiger Indikator. Besonders die Variationskoeffizienten von Klebstoff Nr. 2 (0-Probe 68 %, A-Probe 72 %) bestätigen ebenfalls, dass diese Werte keinen Rückschluss auf eine Agglomeration zulassen. Zu Klebstoff Nr. 1 konnten nur eine Doppelbestimmung bei der 0-Probe und eine Dreifachbestimmung der agglomerierten Probe durchgeführt werden. Zu Klebstoff Nr. 2 liegt eine Doppelbestimmung der 0-Probe und eine Vierfachbestimmung der agglomerierten Probe vor.

Besonders interessant sind die Klebstoffe Nr. 3 und Nr. 4, da sie vom gleichen Hersteller und Typ sind, aber sowohl in der gut, als auch in der schlecht reemulgierbaren Variante vorliegen. Bei der gut reemulgierbaren Variante kam es zwar zu einer Agglomeration, allerdings sind die Sticky-Flächen von Klebstoff Nr. 3 sehr klein gegenüber denen von Klebstoff Nr. 4. Auch hier bestätigt sich also die Erwartung bzgl. der Reemulgierbarkeit. Es bestätigt sich, dass nicht nur das Basispolymer, sondern auch die weiteren Bestandteile der Klebstoffrezeptur das Agglomerationsverhalten beeinflussen. In beiden Fällen kann das Agglomerationspotenzial zur Beurteilung herangezogen werden. Zu beiden Klebstoffen wurde sowohl bei der 0-Probe als auch bei der A-Probe eine Sechsfachbestimmung durchgeführt.

Tabelle 4-1: Bewertung verschiedenen Klebstoffapplikationen unterschiedlicher Hersteller durch Sticky-Fläche und Agglomerationspotenzial. Hersteller und Klebstoffbezeichnung sind anonymisiert. Zur Sticky-Fläche sind Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient angegeben.

Klebstoff Nr.	Hersteller	Eigenschaften	Sticky-Fläche bezogen auf Probengewicht in mm ² /g						A _p in %
			0-Probe			A-Probe			
			\bar{x}	s	Var	\bar{x}	s	Var	
1	A	gut reemulgierbare Acrylat-Kombinationsdispersion	0,0	±0,0	8 %	0,2	±0,0	30 %	2203
2	B	gut reemulgierbare PVAC-Homopolymerdispersion	0,0	±0,0	68 %	0,1	±0,0	72 %	280
3	C	gut reemulgierbare, wässrige Polymerdispersion (Vinylacetat, Ethylen)	0,4	±0,1	24 %	2,4	±1,1	48 %	506
4	C	schlecht reemulgierbare, wässrige Polymerdispersion (Vinylacetat, Ethylen)	78,7	±23,8	30 %	174,8	±29,3	17 %	122
5	D	schlecht reemulgierbare, anionische Acrylatdispersion	507,3	±37,1	7 %	640,4	±82,5	13 %	26
6	E	Etiketten: Acryl, wasserbasierend	693,4	±88,1	13 %	757,2	±222,2	29 %	9
7	F	wasserlöslicher Lagenhaftungsleim auf Basis von Polyvinylalkohol	0,2	±0,0	6 %	0,2	±0,0	14 %	33

Die Klebstoffe Nr. 5 und Nr. 6 weisen die größte Sticky-Fläche auf. Klebstoff Nr. 5 bestätigt sich somit als schlecht reemulgierbar. Anhand des Agglomerationspotenzials und der Messwerte, unter Einbeziehung der Standardabweichung, wird deutlich, dass die Agglomeration gering ausfällt. Bei Klebstoff Nr. 6 kann keine eindeutige Agglomeration festgestellt werden, da sich die Standardabweichungen überschneiden. Bei der agglomerierten Probe liegt die größte Streuung absolut gesehen vor. Der Variationskoeffizient liegt bei 29 % und ist damit kleiner als bei der agglomerierten Probe von Klebstoff Nr. 3 (48 %) und den 0-Proben von Klebstoff Nr. 3 (24 %) und Nr. 4 (30 %). Zu Klebstoff Nr. 5 wurde bei der 0-Probe sowie bei der A-Probe eine Vierfachbestimmung durchgeführt. Bei Klebstoff Nr. 6 wurden vier Werte der 0-Probe und drei Werte der agglomerierten Probe zur Auswertung herangezogen.

Auf den ersten Blick passt die Sticky-Fläche von Klebstoff Nr. 7 von der Größenordnung zu denen der gut reemulgierbaren Klebstoffe Nr. 1-3. Beachtet werden muss allerdings, dass die

Probenherstellung anders erfolgte und die Werte somit nicht direkt vergleichbar sind. Das Agglomerationspotenzial lässt eine leichte Vergrößerung der Fläche durch die Agglomeration vermuten. Die Werte der Sticky-Flächen liegen relativ dicht beieinander (0-Probe 0,16 mm²/g, A-Probe 0,21 mm²/g), weshalb der Wert durch Rundung auf eine Nachkommastelle 0,2 mm²/g in Tabelle 4-1 beträgt. Die Streubereiche, ausgedrückt in den Standardabweichungen (0-Probe 0,16 mm²/g, A-Probe 0,21 mm²/g), überlappen sich nicht. Zu Klebstoff Nr. 7 liegen zwei Werte für die 0-Probe und drei Werte für die agglomerierte Probe vor.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass schlecht reemulgierbare Klebstoffe, wie erwartet wurde, eher zur Makro-Sticky-Bildung neigen als gut reemulgierbare Klebstoffe. In zwei Fällen konnte, ausgedrückt durch das Agglomerationspotenzial, eine Agglomeration festgestellt werden. In drei weiteren Fällen war ein Zuwachs der Sticky-Fläche erkennbar, jedoch war dieser nur gering und somit nicht so eindeutig wie in den zuerst genannten Fällen. Ein möglicher Grund für die Beobachtungen könnte die Hydrophobizität der Stickys sein, da sich hydrophile Systeme gut in Wasser lösen.

4.7. Ergebnisse zu den Arbeitspaketen 7 und 8

In Kapitel 4.7 werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Industriestoffproben beschrieben. Um das Verfahren auf Anwendbarkeit in der Industrie zu erproben wurde zunächst eine Probenahme in einer nahegelegenen Tissuefabrik durchgeführt, die Altpapier als Rohstoffbasis verwendet. Es wurde untersucht ob sich der Mikro-Sticky-Gehalt um eine Prozessstufe, in diesem Fall die Flotation, bilanzieren lässt. Wie im Folgenden näher erläutert wird, sahen die Ergebnisse vielversprechend aus. Da jede Papierfabrik eine individuell angepasste Stoffaufbereitung hat, wurde als einzige Probenahmestelle, die einen Vergleich zwischen Fabriken zulässt, der Stoffauflauf identifiziert. Entsprechend wurden Proben am Stoffauflauf in der Tissuefabrik und in einer Wellpappenroh papierfabrik genommen und verglichen. Da die Ergebnisse nicht eindeutig waren, wurde der Vergleich abgebrochen. Stattdessen erfolgte die Bilanzierung einer Flotationsstufe in einer Fabrik für grafische Papiere. Die Ergebnisse der Arbeitspakete 7 und 8 werden im Folgenden zusammengefasst und in chronologischer Reihenfolge dargestellt.

In der Tissuefabrik wurden zwei Probenahmen durchgeführt. Bei der ersten Probenahme wurden jeweils Proben vom Zulauf, Gutstoff und Rejekt der Flotations-Primärstufe genommen. Eine schematische Darstellung der Stoffaufbereitung der Tissuefabrik zeigt Abbildung 4-24. Die Probenahmestellen sind mit einem roten Kreuz gekennzeichnet. Die Primärstufe besteht aus mehreren in Reihe geschalteten Flotationszellen, deren Rejekte zusammenfließen. Daher wurde eine Mischprobe genommen.

Da am Tag der Probenahme der Stoff um die Dispergierung herumgeleitet wurde, konnte nicht wie geplant eine zusätzliche Probe vor, sondern erst nach der Dispergierung genommen werden. Rückschlüsse welchen Einfluss die Dispergierung auf die Menge an Mikro-Stickys hat, können dadurch nicht gezogen werden. Allerdings werden im weiteren Verlauf der Stoffführung vor dem Probenahmeahn des Zulaufs zur Primärflotation, die Rückführung aus dem Loop 2, der Sekundärflotation, und das Verdünnungswasser zugemischt. Somit können Rückschlüsse auf den Mikro-Sticky-Gehalt der Zumischung gezogen werden.

Die Tissuefabrik arbeitet ohne Deinkingchemikalien. Diese können jedoch aus dem Altpapier vorhanden sein. Es werden lediglich geringe Mengen eines Entschäumers zugegeben.

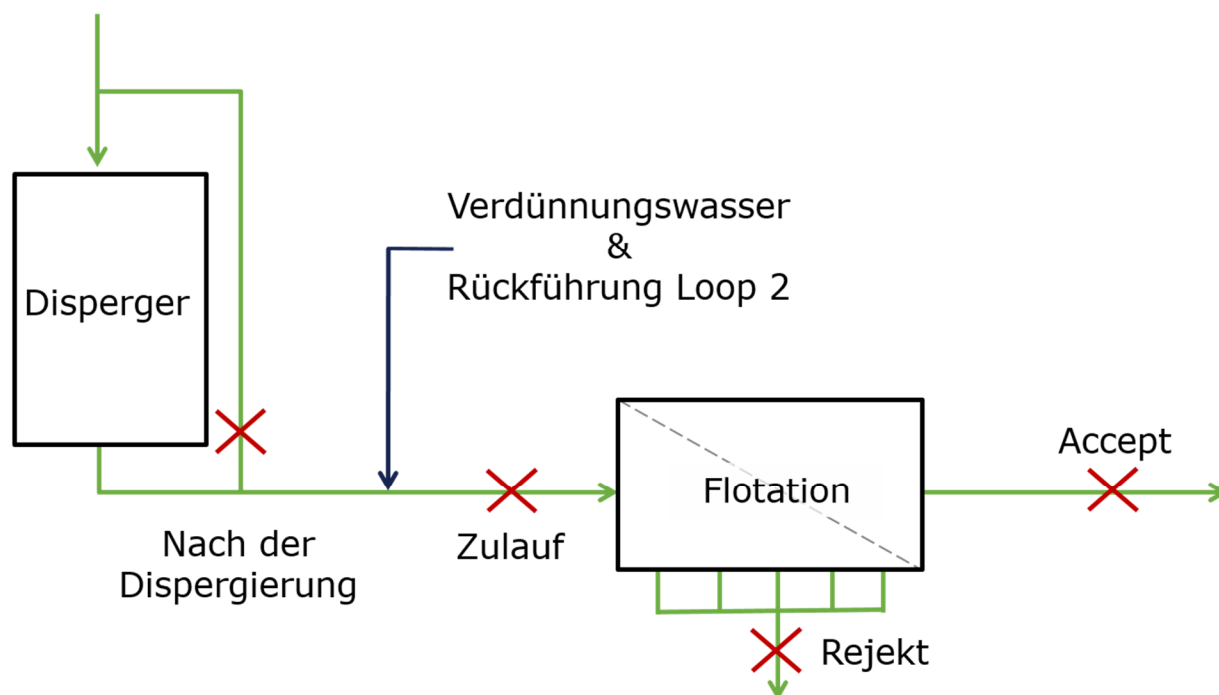


Abbildung 4-24: Schematische Darstellung der Stoffaufbereitung der Tissuefabrik. Probenahmestellen durch rotes Kreuz markiert. Vgl [7].

In Abbildung 4-25 sind die Mittelwerte der Gesamt-Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe, sortiert nach den Probenahmestellen aus der ersten Probenahme in der Tissuefabrik dargestellt. Die Fehlerbalken markieren Minimum und Maximum der Doppelbestimmung. Eine Mehrfachbestimmung ist unter der Vorgabe, dass die Proben zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit alle am gleichen Tag verarbeitet werden müssen, nicht möglich gewesen. Im hier gezeigten Fall wurden für die Sticky-Sortierung 18 g otro verwendet, was bei einer Stoffdichte von 1 % dem nutzbaren Volumen von 1,8 l eines 2 l Becherglases entspricht. In INGEDE-Methode 12 wird eine Probenmenge von 50 g empfohlen. Übliche Praxis ist es diese Probenmenge auf mehrere Sortierungen und Filter aufzuteilen, um eine Verstopfung des Sortierers und Überlappungen von Stickys und Schmutzstoffen zu vermeiden. Eine reduzierte Probenmenge erschien daher für erste Versuche sinnvoll.

An der ersten Probenahmestelle „nach der Dispergierung“ konnte die größte Sticky-Fläche gemessen werden. Eine Agglomeration ist eindeutig zu erkennen.

An Zulauf, Accept und Reject konnte keine eindeutige Agglomeration festgestellt werden. Entsprechend ist keine Bilanzierung von Mikro-Stickys möglich. Die Summe der Mittelwerte der Makro-Sticky-Fläche von Accept und Reject entsprechen bei der A-Probe der Fläche des Zulaufs. Die Differenz beträgt 0,24 mm²/g. Bei der 0-Probe ist die Übereinstimmung mit einer Flächendifferenz von 1,52 mm²/g nicht eindeutig.

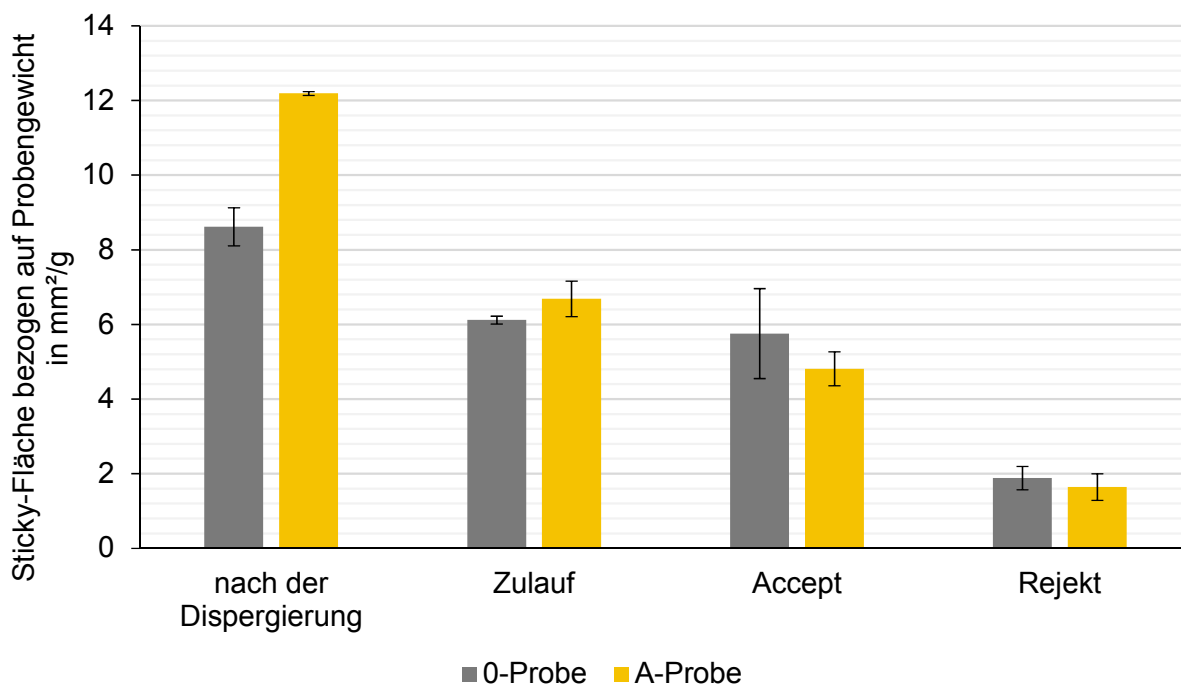


Abbildung 4-25: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe sortiert nach Probenahmestellen – 1. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.

Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass die Anzahl an gefundenen Stickys nicht ausreichend groß war um die notwendige Messgenauigkeit zu erreichen. Die Genauigkeit der Sticky-Messung hängt exponentiell von der Probenmenge ab [63]. Mit Hilfe von Formel 9 kann aus den Sticky-Anzahl x berechnet werden, wie groß die Probenmengen n für die jeweiligen Probenahmestelle sein muss, um ein bestimmtes Vertrauensintervall v zu erreichen. Grundannahme ist, dass das Auffinden von Stickys ein seltenes Ereignis ist, da in diesem Fall die Poisson-Verteilung zur Anwendung kommen kann [63].

$$n = \frac{1,644}{x * v^2} \quad \text{Formel 9}$$

- n benötigter Probenumfang in g
- x erwartete spezifische Sticky-Anzahl in 1/kg
- v Vertrauensintervall in %

In Tabelle 4-2 sind die Sticky-Anzahlen aus 18 g otro der 0- und A-Probe für jede Probenahmestelle aufgelistet. Lediglich beim Accept ist die durchschnittliche Anzahl an Stickys in der A-Probe geringer als bei der 0-Probe.

Für die 0-Proben wurde der benötigte Probenumfang für Vertrauensintervalle von $\pm 10\%$, $\pm 15\%$ und $\pm 20\%$ berechnet. Die Ergebnisse können Tabelle 4-3 entnommen werden. Es wird deutlich, dass 18 g otro an allen Probenahmestellen erst bei Vertrauensintervallen $> 20\%$ ausreichend sind. Die in INGEDE-Methode 12 empfohlenen 50 g würden für Zulauf und Accept ein Vertrauensintervall von ca. $\pm 18\%$ ergeben. Unter Ausnutzung der Kapazität von drei Bechergläsern bei der Agglomeration, würden 54 g otro einer Sortierung zugeführt, woraus sich ein Vertrauensintervall von $\pm 17\%$ für Zulauf und Accept ergibt. Bei gleicher Probenmenge läge dann die Probenahmestelle nach der Dispergierung bei einem Vertrauensintervall von ca. $\pm 13\%$. Es stellte sich im

weiteren Verlauf heraus, dass größere Mengen in einer Sortierung nicht zu empfehlen sind, da die Schlitzplatte des Haindl-Fraktionators bei manchen Proben bereits verblockte. Von der weiteren Untersuchung der Rejekte wurde Abstand genommen, da erheblich größere Probenmengen zum Erreichen kleinerer Vertrauensintervalle benötigt werden, wie Tabelle 4-3 zeigt. Des Weiteren gestaltet sich Probenahme bei den Rejekten allgemein schwierig, da eine Mischprobe des überlaufenden Schaums genommen werden muss.

Tabelle 4-2: Sticky-Anzahl – 1. Probenahme Tissuefabrik.

Probenahmestelle	Probenart	Sticky-Anzahl in 18 g otro (gerundet)	
		Einzelwert	Durchschnitt
Nach der Dispergierung	0-Probe	33	33
		32	
	A-Probe	45	46
		47	
Zulauf	0-Probe	19	19
		19	
	A-Probe	24	25
		26	
Accept	0-Probe	14	19
		23	
	A-Probe	17	18
		19	
Rejekt	0-Probe	9	12
		15	
	A-Probe	17	14
		10	

Tabelle 4-3: Berechnung der benötigten Probenmenge.

Probenahmestelle	erwartete spezifische Sticky-Anzahl x in 1/(18 g)	erwartete spezifische Sticky-Anzahl x 1/kg	Benötigter Probenumfang in g otro für Vertrauensintervalle		
			± 10 %	± 15 %	± 20 %
Nach Dispergierung	33	1.833	90	40	22
Zulauf und Accept	19	1.056	156	69	39
Reject	12	667	247	110	62

Abbildung 4-26 veranschaulicht die Makro-Sticky-Messung der zweiten Probenahme in der Tissuefabrik. Die einer Sortierung zugeführte Probenmenge wurde wie zuvor beschrieben auf 54 g otro erhöht. Die Balken zeigen den Mittelwert einer Doppelbestimmung mit Minimum und Maximum als Fehlerbalken. Ausnahme bildet die A-Probe des Accepts der Primärfloation. Hier liegt nur ein einzelner Wert vor. Die Werte des Accepts stechen gegenüber denen der

Dispergierung und des Zulaufs heraus. Das legt die Vermutung nahe, dass beispielsweise bei der Bestimmung der Stoffdichte, ein Fehler unterlaufen ist. Eine Wiederholung und Korrektur konnte mangels Probenmaterial nicht vorgenommen werden. Dadurch ist eine Bilanzierung der Flotationsstufe nicht möglich. Unabhängig von der Vergleichbarkeit der Absolutwerte ist bei allen drei Probenahmestellen eine Agglomeration messbar. Bei dieser Probenahme war die Dispergierung in Betrieb, sodass sich die Frage stellt, ob die Abnahme der Makro-Sticky-Fläche der 0-Probe von vor der Dispergierung zum Zulauf hin auf eine Zerkleinerung von Makro- zu Mikro-Stickys zurückzuführen ist. Dass die Werte nach der Agglomeration auf einem ähnlichen Niveau liegen, unterstützt diese Vermutung. Es würde bedeuten, dass alle vorhandenen Mikro-Stickys trotz Zerkleinerung wiedergefunden werden konnten. Bei der Diskussion über die Aussagekraft der Werte muss berücksichtigt werden, dass nur eine Doppelbestimmung durchgeführt werden konnte, die Messwerte der A-Probe des Zulaufs weiter streuen als bei den anderen Probenahmestellen und nicht wie geplant eine Mischprobe über einen größeren Zeitraum genommen werden konnte. Letzteres ist dem Umstand geschuldet, dass es trotz frühzeitiger Planung am Tag der Probenahme zu einem Stillstand kam und die Stoffaufbereitung kurz vor der Abschaltung stand.

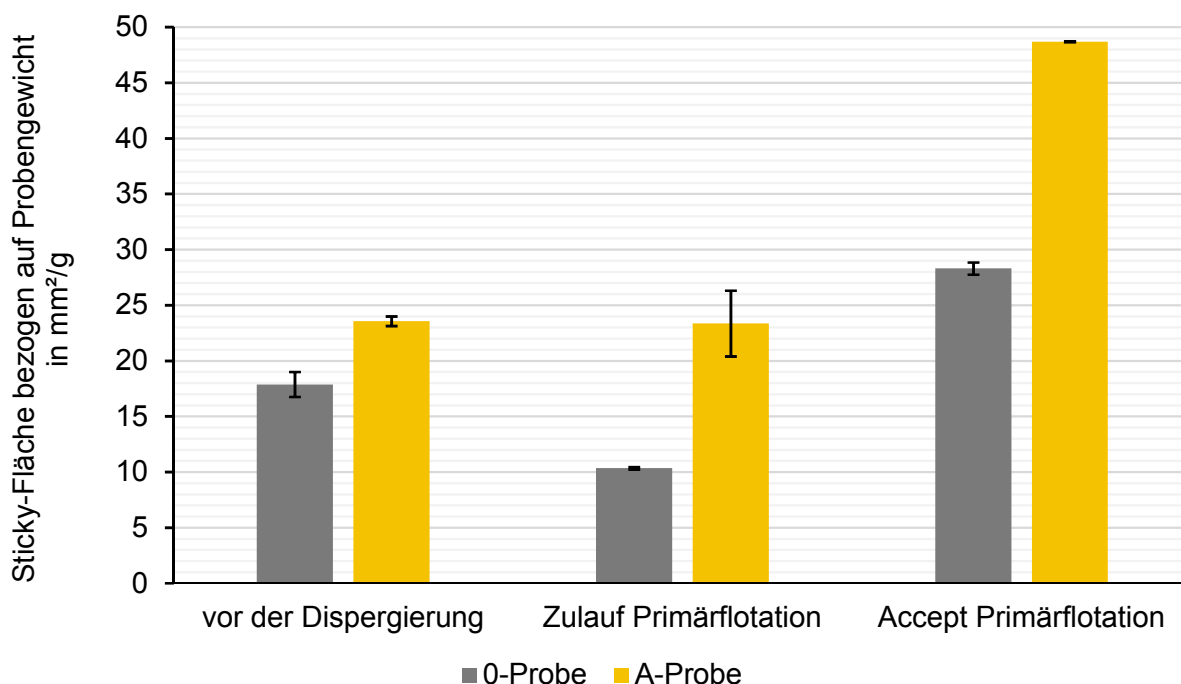


Abbildung 4-26: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe sortiert nach Probenahmestellen – 2. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.

Im Zuge der Agglomerationsversuche zu dieser Probenahme wurde auch die Oberflächenspannung vor und nach der Zugabe der Deinkingchemikalienrezeptur sowie nach der Agglomeration und Relaxation gemessen. Die Flüssigkeit für die Oberflächenspannungsmessung wurde sedimentierten Proben entnommen, so dass die Proben möglichst frei von Fasern oder Schmutzstoffen waren. Lediglich beim Accept konnte nach der Zugabe der Deinkingchemikalienrezeptur keine klare Flüssigkeit entnommen werden, da es nicht zur Sedimentation kam.

Die Messergebnisse sind in Abbildung 4-27 zusammengetragen. Die Oberflächenspannung ist vor der Dispergierung und vor der Zugabe der Deinkingchemikalienrezeptur mit fast 73 mN/m am größten. Die Oberflächenspannung am Zulauf beträgt etwa 67 mN/m und die am Accept 66 mN/m. Von der Dispergierung zum Zulauf hin, sinkt die Oberflächenspannung also um mehr als 5 mN/m. Der Abfall kann auf die Zumischung von Verdünnungswasser und des Accepts der Sekundärflotation zurückgeführt werden. Eine Rolle spielt dabei sicherlich auch der Einsatz von Entschäumern. Vom Zulauf zum Accept hin ist ein weiteres leichtes Absinken der Oberflächenspannung zu beobachten.

Wie zu erwarten kommt es durch die Zugabe der Deinkingchemikalienrezeptur in allen Fällen zu einem leichten Absinken der Oberflächenspannung. Auffällig und vermutlich fehlerbehaftet ist die Probe vom Accept. Aufgrund von Schmutzstoffen und Fasern in der Suspension konnte bei der Messung eine Trübung des Schattenbilds des Tropfens aufgrund fehlender Reflexion beobachtet werden. Der Balken ist im Diagramm markiert.

Weitere Veränderungen die sich durch Agglomeration und Relaxation ergeben sind aufgrund der überlappenden Standardabweichungen nicht eindeutig. Tendenziell kam es insgesamt von der Probenahme bis zur Beendigung der Relaxationsphase zu einem Absinken der Oberflächenspannung.

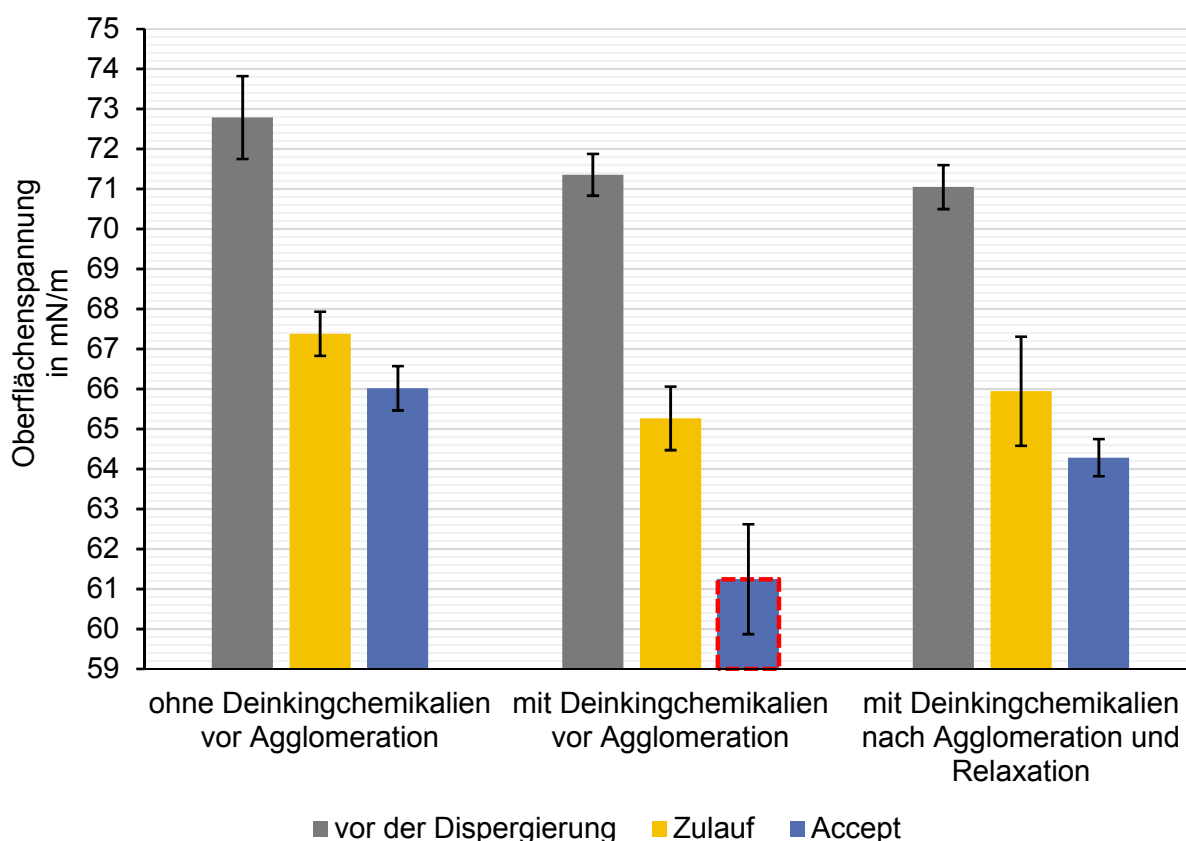


Abbildung 4-27: Oberflächenspannungsmessung mit und ohne sowie vor und nach der Agglomeration und Relaxation – 2. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Standardabweichung.

Im Rahmen der zweiten Probenahme wurde auch die Sekundärflotation beprobt. Die Ergebnisse der Sticky-Analyse zeigt Abbildung 4-28. Angegeben sind wieder Mittelwert der Sticky-Fläche sowie Minimum und Maximum für Zulauf und Accept. Auffällig ist, dass der Mittelwert der 0-Probe des Zulaufs mit ca. 24 mm²/g eine größere Sticky-Fläche aufweist als die 0-Proben vor der Dispergierung (ca. 18 mm²/g) und am Zulauf der Primärflotation (ca. 10 mm²/g). Sie liegt eher in der Größenordnung der möglicherweise fehlerbehafteten Probe des Accepts der Primärflotation (ca. 28 mm²/g). Am Zulauf der Sekundärflotation ist tendenziell eine Agglomeration messbar, am Accept nicht. Die Flächenabnahme vom Zulauf zum Accept (9 mm²/g) entspricht der Erwartung, dass Stickys durch die Flotation ausgetragen werden. Vor dem Hintergrund der zuvor diskutierten Probenmenge für eine Sortierung ist es möglich, dass eine größere Probenmenge zu eindeutigeren Ergebnissen führen könnte. Wie bereits erwähnt wäre eine größere Menge als 54 g otro nicht handhabbar gewesen.

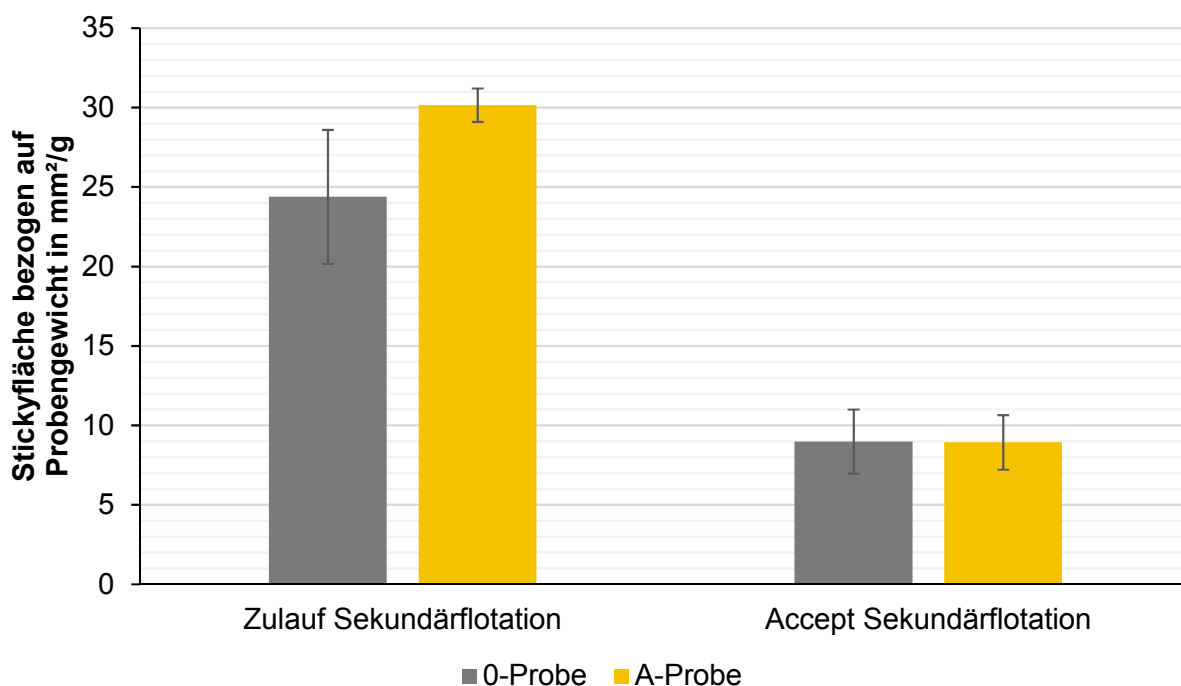


Abbildung 4-28: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe sortiert nach Probenahmestellen – 2. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.

Im nächsten Schritt stand die Überprüfung der Einsatzfähigkeit des Verfahrens in verschiedenen Fabriken an. Wie bereits beschrieben wurden Proben am Stoffauflauf genommen um die Ergebnisse vergleichen zu können. Da in der Tissuefabrik die Stoffdichte am Stoffauflauf deutlich unter 1 % eingestellt wird, wurde die Probe an der Stoffauflaufpumpe genommen, also bevor das Verdünnungswasser hinzugefügt wird. In Abbildung 4-29 werden die Ergebnisse der Probenahme in einer Tissuefabrik und einer Wellpappenroh papierfabrik gegenübergestellt. Gezeigt sind die Mittelwerte der Sticky-Fläche sowie Minimum und Maximum als Fehlerbalken. Anhand der Größe der Fehlerbalken wird veranschaulicht, dass die Streuung der Messwerte aus der Tissuefabrik wesentlich größer ist als die aus der Wellpappenroh papierfabrik. Der Mittelwert der 0-Probe aus der Tissuefabrik liegt mit ca. 13 mm²/g deutlich über dem aus der Wellpappenroh papierfabrik mit etwa 4 mm²/g. Er lässt sich im Vergleich mit den zuvor vorgestellten Ergebnissen der Primärflotation oberhalb dem Wert des Zulaufs der Primärflotation (ca.

10 mm²/g) einordnen und liegt ebenfalls oberhalb des Wertes vom Accept der Sekundärstufe (9 mm²/g). In beiden Fällen ist keine eindeutige Agglomeration zu erkennen. Die Werte aus der Wellpappenrohpfabrik deuten sogar eher auf eine Abnahme der Sticky-Fläche durch die Agglomeration hin. Der Mittelwert der 0-Probe liegt bei etwa 4 mm²/g, der der A-Probe bei 3 mm²/g.

Mögliche Begründungen für die unterschiedlichen Niveaus zwischen den beiden gezeigten Fabriken liegen im Altpapiereintrag und der Stoffaufbereitung. Der Altpapiereintrag in der Wellpappenrohpfabrik betrug am Tag der Probenahme 60 % der Altpapiersorte 1.04 (Verpackung Karton/Pappe) und 40 % der Sorte 1.02 (gemischtes AP).

Die Tatsache, dass keine Agglomeration ermittelt werden konnte, kann entweder darauf zurückzuführen sein, dass keine Mikro-Stickys vorhanden waren die sich agglomerieren lassen, oder dass das Verfahren nicht anwendbar ist. Letzteres kann mitunter an dem vorherrschenden Mix von chemischen Additiven liegen, die entweder unkontrolliert mit dem Altpapier eingetragen oder bewusst dem Prozess hinzugefügt werden. Wie in den Arbeitspaketen 2 und 4 gezeigt wurde, geht ein großer Einfluss von den vorhandenen Additiven auf die Agglomeration von Stickys aus.

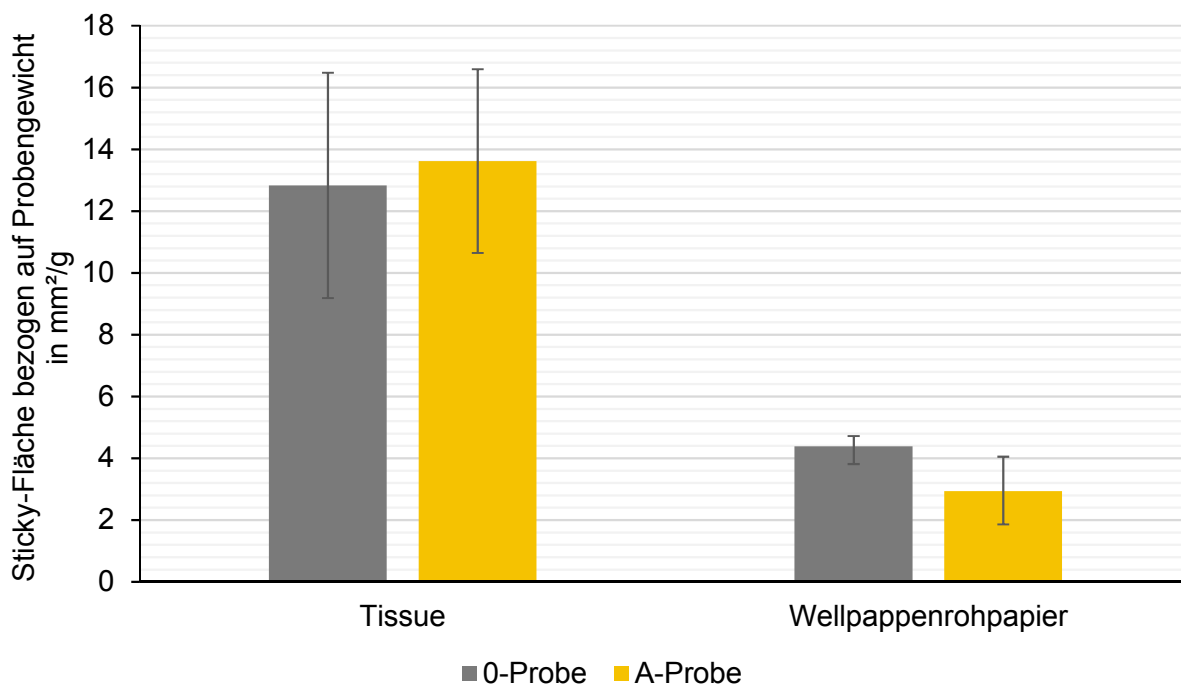


Abbildung 4-29: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe, Probenahme am Stoffauflauf in Tissue- und Wellpappenrohpfabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen liegen zwei Fälle vor, in denen das Agglomerationsverfahren keine Rückschlüsse auf das Vorhandensein von Mikro-Stickys am Stoffauflauf zulässt. Nach sorgfältiger Abwägung von Nutzen und Aufwand wurde beschlossen den Vergleich verschiedener Fabriken durch Probenahme am Stoffauflauf abzubrechen. Die vorliegenden Ergebnisse wecken nicht die Erwartung, dass in weiteren Fabriken eine Agglomeration von Mikro-Stickys erfolgen kann, aus der Rückschlüsse auf Prozessschaltungen, Betriebsbedingungen oder Altpapiereintrag möglich sind.

Um die Aussagekraft der Ergebnisse von der Beprobung der Flotationszelle der Tissuefabrik zu überprüfen, wurden die Vor- und Nachflotation einer Fabrik für grafische Papiere beprobt. In den beiden Flotationsstufen werden unterschiedliche Chemikalienrezepturen eingesetzt. Die Probenahme erfolgte an beiden Flotationsstufen parallel. Über mehrere Stunden wurde eine Mischprobe zusammengestellt. Der Altpapiereintrag am Tag der Probenahme setzte sich aus 80 % der Altpapiersorte 1.06 (Illustrierte) und 20 % der Altpapiersorte 1.11 (Deinkingware) zusammen. Der Altpapiereintrag wurde vom projektbegleitenden Ausschuss als untypisch eingestuft.

In Abbildung 4-30 sind die Mittelwerte einer Doppel- bis Dreifachbestimmung der Sticky-Fläche mit Minimum und Maximum von Einlauf und Auslauf der Vor- und Nachflotation dargestellt. Folgende Aussagen können getroffen werden:

- Die Makro-Sticky-Flächen sind mit $< 2 \text{ mm}^2/\text{g}$ kleiner als am Stoffauflauf der Tissue- und Wellpappenrohpaperfabrik.
- Anhand der 0-Proben kann bei der Vorflotation nur tendenziell, bei der Nachflotation aber sicher, ein Makro-Sticky-Austrag durch die Flotation festgestellt werden.
- Die Werte am Einlauf, wie auch am Auslauf der Nachflotation sind niedriger als die der Vorflotation. Diese Beobachtung erscheint logisch, da zwischen den Flotationsstufen mehrere Trennaggregate geschaltet sind die Stickys austragen können.
- Lediglich am Auslauf der Nachflotation kann eine Erhöhung der Sticky-Fläche durch das Agglomerationsverfahren festgestellt werden. Bei allen anderen Versuchen scheint das Verfahren sogar negative Effekte zu haben: Stickys scheinen zerkleinert zu werden, sodass sie nicht mehr als Makro-Stickys messbar sind. Möglicherweise ist keine Agglomeration messbar, weil bei der Vorflotation noch keine Dispergierung stattgefunden hat und somit nur wenige Mikro-Stickys vorhanden sind.

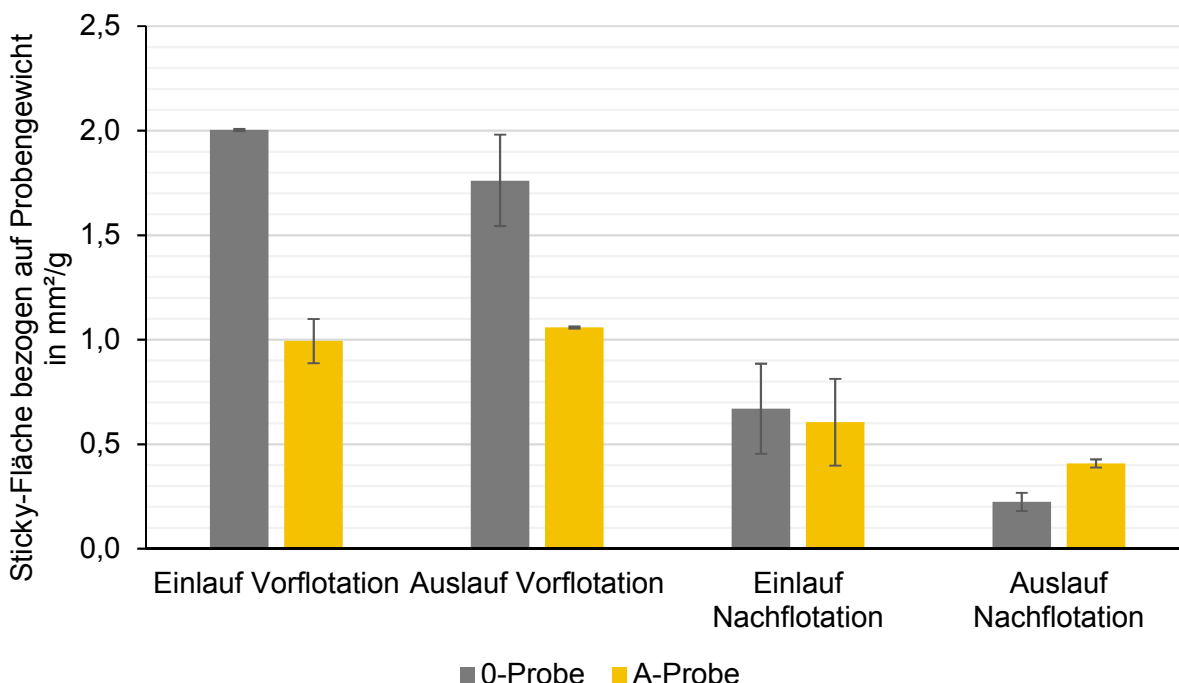


Abbildung 4-30: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe von Ein- und Auslauf der Vor- und Nachflotation. Fabrik für grafische Papiere. Fehlerbalken: Minimum und Maximum

Anhand der Probenahmen in drei verschiedenen Papierfabriken konnte nicht allgemein gültig abgeleitet werden, dass das Agglomerationsverfahren zur Messung von Mikro-Stickys an Industriestoffproben eingesetzt werden kann. An Modellsuspensionen konnte gezeigt werden, dass ein großer Einfluss von chemischen Additiven ausgeht. Additive werden mit dem Altpapier eingetragen und es werden in verschiedenen Prozessstufen weitere Additive gezielt zugefügt. Durch den Mix von Additiven ist das Agglomerationsverfahren bei Industriestoff verglichen mit Modellsuspensionen nur sehr schwer zu beherrschen. Aufgrund der Erkenntnis, dass das Agglomerationsverfahren bei Industriestoffproben nicht allgemein anwendbar ist, wurden keine weiteren Untersuchungen an Industriestoffen durchgeführt.

4.8. Ergebnisse zu Arbeitspaket 9

Zum Zeitpunkt der Erstellung des ersten Methodenentwurfs war noch kein Industriestoff untersucht worden. Die bisherigen Erfahrungen basierten auf der Untersuchung von PSA. Der erste Entwurf sollte dazu beitragen, die weiteren Versuche einheitlich zu gestalten und damit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Nach dem Wechsel von der gravimetrischen auf die optische Auswertemethode, wurde der Methodenentwurf überarbeitet. Aus der Diskussion der Arbeitspakete 6 und 7 geht hervor, dass das Agglomerationsverfahren bei Industriestoffproben nicht allgemein anwendbar ist. Eine erneute Überarbeitung, bzw. Verbesserung des Methodenentwurfs hinsichtlich Industriestoffproben war somit nicht möglich.

Im folgenden Abschnitt wird die Erstellung dieses Methodenentwurfs beschrieben. Der Entwurf selbst befindet sich im Anhang.

Der Entwurf orientiert sich an den INGEDE-Methoden. Grund hierfür ist, dass das Verfahren zum einen thematisch passend ist und zum anderen auf den INGEDE-Methoden 4, 11 und 12 basiert.

Aus der Diskussion der Versuche geht hervor, dass die Methode auf zwei Arten genutzt werden kann:

- a) Durch die Untersuchung von Modellsuspensionen sind Aussagen über die Neigung zur Bildung von Mikro-Stickys und deren Reagglomeration möglich.
- b) Industriestoffproben liefern Aussagen über die Höhe der Belastung eines Systems durch Mikro-Stickys.

Entsprechend wurde die Methode in Variante a) und Variante b) unterteilt. Variante b) kann durch regelmäßige Messung bei der Identifikation von Problemen und der Prozessverbesserung helfen.

Da keine großen Unterschiede in der Rührerauswahl aufgezeigt werden konnten, wurde der PTFE Propellerrührer ausgewählt. Dieser kann im Gegensatz zu den anderen getesteten Rührern zugekauft werden. Hierdurch wird die Standardisierung vereinfacht.

Bei der Untersuchung von Industriestoffproben besteht die Option mit Prozesswasser statt mit eingestelltem Wasser zu verdünnen. Ersteres entspricht der Praxis und wird zu anderen Ergebnissen führen, da sich Mikro-Stickys im Prozesswasser anreichern können. Die Auswahl der beiden Optionen wird dem Anwender der Methode überlassen.

Der Industriestoff könnte bereits eine geringere Stoffdichte als die in der Vorschrift empfohlenen 1 % haben. Eine Eindickung scheint nicht empfehlenswert, weil hierbei Stickys (insbesondere Mikro-Stickys) verloren gehen können. Es muss auch berücksichtigt werden, dass die Zugabe

von Additiven notwendig sein kann. Je nach Ort der Probenahme können diese bereits dem Stoff zugegeben worden sein.

Die Stoffdichte, der Ort der Probenahme, bzw. ob Additive zugegeben wurden und die Wahl des Verdünnungswassers sollten im Bericht vermerkt werden. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse muss das Vorgehen in allen nachfolgenden Untersuchungen beibehalten werden.

5. Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)

5.1. Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit

Basierend auf den Vorarbeiten von FPInnovations [3] sollte im Rahmen dieses IGV-Vorhabens eine vollständige Beschreibung für eine Mikro-Sticky-Bestimmungsmethode entwickelt und die Randbedingungen für eine standardisierte Anwendung dieser Methode festgelegt werden. Die Auswertung der agglomerierbaren Mikro-Stickys erfolgt anschließend mit einer bereits etablierten Makro-Sticky-Methode. Dadurch wird man bei Bedarf prinzipiell in die Lage versetzt, sich mit minimalem Aufwand an Geräteausstattung einen Überblick über Makro-Stickys und agglomerierbare Mikro-Stickys zu verschaffen, sowohl innerhalb einer Papierfabrik als auch bei der Entwicklung von recyclingfreundlichen Klebstoffen und recyclinggerechten Papierprodukten.

Im Rahmen des Projektes konnte eine Methode zur Bestimmung von Mikro-Stickys in Faserstoffen durch Agglomeration entwickelt werden. Der Methodenentwurf ist im Anhang enthalten. Eine weitere Verbreitung wird die Methode erhalten, wenn Sie als ZELLCHEMING-Methode offiziell publiziert und von den entsprechenden interessierten Kreisen angewandt werden kann. Entsprechende Vorbereitungen sind bereits getroffen, die Methode im zuständigen ZELLCHEMING Fachausschuss für Altpapierverwertung (RECO) vorzustellen und nach Diskussion und Abnahme zu veröffentlichen.

Die umfangreichen Untersuchungen weisen darauf hin, dass sich die Methode insbesondere bei der Neu- bzw. Weiterentwicklung von Papierklebstoffen eignet, um diese besonders recyclinggerecht zu gestalten. Bisher lautet die Forderung der Papierindustrie, dass eine recyclinggerechte Klebstoffanwendung möglichst großflächige Makro-Stickys bilden sollte, die dann im Rahmen einer Altpapier-Stoffaufbereitung ohne größere Probleme absortiert werden können. Dabei entstehende Mikro-Stickys konnten bisher nicht erfasst und damit auch nicht bewertet werden. Mit der jetzt entwickelten Prüfmethode kann zumindest der agglomerierbare Anteil an Mikro-Stickys erfasst und deren Abmessungen ermittelt werden. Damit wird die weiterentwickelte und standardisierte Methode dazu beitragen, Klebstoffapplikationen hinsichtlich ihres Mikro-Stickypotenzials besser bewerten zu können und die Entwicklung neuer Produkte voran zu treiben. Davon profitieren insbesondere Unternehmen der chemischen Zulieferindustrie, die ihr Produktportfolio erweitern und in Richtung nachhaltige Produktgestaltung ausrichten möchten. Dies wird dazu beitragen, dass Absatzmärkte im Vergleich zur internationalen Konkurrenz gesichert und ausgebaut werden können. Neben neuen Klebstoffapplikationen wäre auch die Entwicklung inhibierender Chemikalien zu Reduzierung der Mikro-Sticky-Problematik denkbar. Auch papierverarbeitende Unternehmen könnten durch den Einsatz neuer Klebstoffe zur Nachhaltigkeit beitragen und damit neue Zielgruppen erreichen.

Leider haben die Untersuchung mit Altpapierstoffproben aus der Papierindustrie aber auch gezeigt, dass die entwickelte Methode nicht grundsätzlich anwendbar ist. In einigen Fällen waren die durch Wärme agglomerierbaren Mikro-Sticky-Anteile einfach zu gering um zu statistisch abgesicherten Ergebnissen zu gelangen. In diesen Fällen ist die Methode dann auch nicht geeignet Altpapieraufbereitungsprozesse zu verbessern. Bei höheren Anteilen an agglomerierbaren Mikro-Stickys ermöglicht die vorgeschlagene Methode aber durchaus, die Aufbereitungsprozesse und Wasserkreisläufe innerhalb einer Papierfabrik im Hinblick auf eine optimierte Abtrennung von Mikro-Stickys zu gestalten. Dadurch wird die Produktivität der eigenen Anlagen sowie der nachfolgenden Verarbeitungsmaschinen (aufgrund der reduzierten Ablagerungsneigung auf Druckmaschinen oder Wellpappenanlagen, etc.) gesteigert, was sie langfristig konkurrenzfähiger macht.

Neben der Papierindustrie können auch Unternehmensberater und KMU des Maschinenbaus, der Verfahrenstechnik sowie der Regelungs- und Prozesstechnik von den Forschungsergebnissen profitieren, zumal die neu entwickelte Methode eine Optimierung der Prozessführung bestehender Aggregate der Altpapieraufbereitung hinsichtlich einer geringeren Sticky-Fragmentierung und die Entwicklung neuer und optimierter Prozesse zur Mikro-Sticky-Entfernung ermöglicht. Schlussendlich werden KMU aus dem Bereich der Messtechnik von den Ergebnissen profitieren, da neue messtechnische Anlagen zur Agglomeration und Auswertung von agglomerierbaren Mikro-Stickys in Unternehmen der Papierindustrie benötigt werden. Auch die Entwicklung einer Onlinemessung wäre hier denkbar.

5.2. Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse

Da bei der neuen Methode Mikro-Stickys agglomeriert und anschließend nach den etablierten Vorschriften zum Makro-Sticky-Nachweis (INGEDE Methode 4 oder TAPPI T277) ausgewertet werden können, ist mit einem geringen apparativen Aufwand und niedrigen Investitionskosten zu rechnen. Aus der Kombination der Belastung von Makro-Stickys und agglomerierbaren Mikro-Stickys in altpapierverarbeitenden Papierfabriken ergeben sich neue Bewertungsmöglichkeiten zur Abtrennung von Stickys in Stoffaufbereitungsanlagen. Die weitere Nutzung der Methode wird zeigen in welchen Papierfabriken bzw. welchen Stoff-Wasser-Systemen sich ein deutlicher Erkenntnisgewinn ergibt und wo die entwickelte Prüfmethode an ihre Grenzen gelangt.

Die Ausarbeitung der entwickelten Prüfmethode zur Bestimmung von agglomerierbaren Mikro-Stickys ist so weit fertig gestellt, dass sie jetzt in den zuständigen ZELLCHEMING Gremien, dem Fachausschuss für Altpapierverwertung (RECO) sowie dem technischen Fachunterausschuss für Recycling-Technologie (TECH), zur Diskussion gestellt wird. Es ist geplant diese Methode als ZELLCHEMING-Merkblatt zu etablieren (Dauer ca. 1-2 Jahre), um sie offiziell allen potenziellen Anwendern zur Verfügung zu stellen.

5.3. Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse

Obwohl die Ergebnisse zeigen, dass das Prüfverfahren zur Erfassung der agglomerierbaren Mikro-Stickys nicht allgemein zur Bewertung von Stoffaufbereitungsanlagen anwendbar ist, lässt sich die vorgestellte Methode dennoch nutzen um:

- die Effektivität der Kreislaufwasserreinigung zu beurteilen,
- oder zur Beurteilung von Altpapiermischung hinsichtlich zu erwartender Sticky-Probleme.

In beiden Fällen ist der Nachweise einer möglichst geringen Agglomerationsneigung vorteilhaft.

Die Ergebnisse können die Grundlage für weitere Projekte bilden, in denen z. B. der Einfluss von Streichfarbenbindemitteln Gegenstand genauerer Untersuchungen sein könnte. Von den hier verwendeten Polymeren geht möglicherweise eine größere Gefahr bzgl. Sekundär-Stickybildung aus.

6. Ergebnistransfer

Tabelle 6-1 listet die durchgeführten und Tabelle 6-2 die geplanten Aktionen zum Ergebnistransfer innerhalb des Projektes auf.

Tabelle 6-1: Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel / Bemerkung	Ort / Rahmen	Zeitraum
1. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Festlegung & Abstimmung der ersten Arbeitspakete (AP) 1-5	Sitzung am PMV in Darmstadt	13.10.2015
Studentische Arbeit zur Problematik des Forschungsvorhabens	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Bachelor- oder Masterarbeiten am PMV	04/2015 – 10/2015
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Vorstellung des Projekts, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	PMV Darmstadt	25.03.2015
Veröffentlichung im Fortschrittsbericht des Verbands Deutscher Papierfabriken	Kurzbericht Projektstatus	-	IV. Quartal 2015
Erstellung 1. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	Nachweis der Verwendung der Zuwendung	Februar 2016
Studentische Arbeit zur Problematik des Forschungsvorhabens	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Bachelor- oder Masterarbeiten am PMV	II. Quartal 2016 – IV. Quartal 2016
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Vorstellung des Projekts und Bericht der ersten Erkenntnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	PMV Darmstadt	17.03.2016
Bericht bei der Sitzung des Fachunterausschusses TECH des ZELLCHEMING	Projektinformation für die ZELLCHEMING Fachausschussmitglieder	Darmstadt	02.03.2016
Bericht bei Sitzung der Vereinigung Pack- und Wellpappenpapiere (VPWP)	Projektinformation für die Mitglieder	München	08.06.2016

Fortsetzung Tabelle 6-1

Maßnahme	Ziel / Bemerkung	Ort / Rahmen	Zeitraum
Veröffentlichung im Fortschrittsbericht des Verbands Deutscher Papierfabriken	Kurzbericht Projektstatus	-	IV. Quartal 2016
2. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung von Ergebnissen, Abstimmen des weiteren Vorgehens	Sitzung am PMV in Darmstadt	23.02.2017
Erstellung 2. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	Nachweis der Verwendung der Zuwendung	02/2017
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	PMV Darmstadt	30.03.2017
Vortrag auf dem PTS-Seminar „Altpapier im Fokus“	Vorstellung des Projekts und Bericht der Erkenntnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	München	25.04.2017- 26.04.2017
Studentische Arbeit zur Problematik des Forschungsvorhabens	Kennenlernen und Vermitteln wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden, Heranführen der Studierenden an wiss. Arbeiten	Bachelor- oder Masterarbeiten am PMV	04/2017 – 08/2017
Studentenvortrag beim Symposium der Papieringenieure	Vorstellung des Projekts und Bericht der Erkenntnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	Darmstadt	20.10.2017- 21.10.2017
Veröffentlichung im Fortschrittsbericht des Verbands Deutscher Papierfabriken	Kurzbericht Projektstatus	-	IV. Quartal 2017
3. Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	Berichterstattung	Darmstadt	30.11.2017
Erstellung 3. Zwischenbericht	Fortschrittsbericht	Nachweis der Verwendung der Zuwendung	01/2018
Bericht beim IGF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse, Einbeziehung von sog. „Multiplikatoren“	PMV Darmstadt	08.03.2018
Vorstellung der Ergebnisse im Ausschuss RECO des ZELLCHEMING	Diskussion zur Einführung des Agglomerationsverfahrens als ZELLCHEMING-Methode	Ausschusssitzung bei Jass in Schwarza	März 2018
Erstellung des Schlussberichts	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse	Projektabschluss	11/2017 – 02/2018

Tabelle 6-2: Geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel / Bemerkung	Ort / Rahmen	Zeitraum
Dokumentation	Dokumentation der Forschungsergebnisse	TIB Hannover	II. Quartal 2018
Veröffentlichung im Internet	Darstellung der Projektergebnisse	PMV/TUD-Homepage	I. Quartal 2018
Veröffentlichung der Ergebnisse in Fachzeitschrift	Vorstellung der Forschungsergebnisse	WfP / ipw / Chemie-Ingenieur-Technik	II. Quartal 2018

7. Danksagung

Das IGF-Vorhaben 18521 N der Forschungsvereinigung „Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

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

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

8. Verzeichnisse

8.1. Abkürzungsverzeichnis

FSt.	Forschungsstelle
PMV	Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
otro	ofentrocken
0-Probe	Nullprobe – Makro-Sticky-Messung am nicht agglomerierten Stoff
A-Probe	agglomerierte Probe – Makro-Sticky-Messung am agglomerierten Stoff
IDD	Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren
PTFE	Polytetrafluorethylen
TGA	Thermogravimetrischen Analysator
PSA	Pressure-sensitive adhesive

8.2. Formelverzeichnis

A_0	Fläche Makro-Stickys der 0-Probe
a_A	Fläche der agglomerierte Mikro-Stickys
A_A	Fläche Makro-Stickys nach Agglomeration (A-Probe)
A_p	Agglomerationspotenzial
m_0	Masse Mikro-Stickys nach Dispergierung
M_0	Masse Makro-Stickys nach Dispergierung (0-Probe)
$M_{575,A}$	Masse der Asche bei 575 °C der Stickys aus der A-Probe
$M_{575,0}$	Masse der Asche bei 575 °C der Stickys aus der 0-Probe
m_A	Masse Agglomerierte Mikro-Stickys
M_A	Masse Makro-Stickys nach Agglomeration (A-Probe)
M_K	Masse eingesetzter Klebstoff
n	Partikelanzahl
n	benötigter Probenumfang in g
t	Zeit
v	Vertrauensintervall in %
W	Wiederfindungsrate
x	erwartete spezifische Sticky-Anzahl in 1/kg
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
Φ	Volumenanteil der Feststoffpartikel in der Suspension

8.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Differenzierung zwischen Makro- und Mikro-Stickys nach ZELLCHEMING-Arbeitsblatt RECO 1/2003	10
Abbildung 1-2: Größenbereiche von „Sticky-Messmethoden“	11
Abbildung 1-3: Versuchsaufbau zur Mikro-Sticky-Agglomeration links und Ergebnisse der Agglomeration künstlich erzeugter Modell-Mikro-Stickys rechts [3].....	14
Abbildung 1-4: Strömungstypen im Rührbetrieb [43].	16
Abbildung 1-5: Wechselwirkungspotenzial über Partikelabstand [45].	17
Abbildung 1-6: Erhöhung der Sticky-Fläche. Vergleich der Agglomerationen durch elektrische Felder, Kochung und Luftblasen [51].	20
Abbildung 3-1: Disperger CaviMix 1032. Links: Detailansicht Rotor. Rechts: Gesamtübersicht mit geschlossenem Deckel [55].	26
Abbildung 3-2: Versuchsaufbau.....	27
Abbildung 3-3: Filterblatt mit Stickys, Links Tageslicht - Mitte UV-Beleuchtung - Rechts nach bzw. ohne Beleuchtung.	28
Abbildung 3-4: links: Tropfen in Birnenform, numerisch gut angenähert; mittig: Tropfen nicht korrekt angenähert, rechts: Tropfen mit Luft im Inneren	31
Abbildung 4-1: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe. Wellpappenrohropapierfabrik. Probenahme am Stapelturm vor dem Stoffauflauf. Auswertung nach INGEDE-Methode 4.	32
Abbildung 4-2: Sticky-Fläche zweier Zerfaserungsansätze vor und nach der Agglomeration ausgewertet mit dem Visicon-Makro-Sticky-Messgerät. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.....	34
Abbildung 4-3: Einfluss der Drehzahl eines Schrägblattrührers auf die Wiederfindungsrate verschiedener PSA Applikationen. Auswertung nach der gravimetrischen Methode.....	36
Abbildung 4-4: Rührer des Vorversuchs zu Rührergeometrie und Drehzahl	37
Abbildung 4-5: Wiederfindungsrate W zur Variation der Rührergeometrie. Klebstoff RP51. Auswertung nach gravimetrischer Methode. Fehlerbalken: Standardabweichung.	38
Abbildung 4-6: Wiederfindungsrate W zum Einsatz der Deinkingchemikalienrezeptur und der Erhöhung der Stoffdichte von 1 % auf 2 %. Klebstoff RP51. Auswertung nach gravimetrischer Methode. Fehlerbalken: Standardabweichung.....	39
Abbildung 4-7: Abhängigkeit der Masse agglomerierter Mikro-Stickys m_A von der Masse der ursprünglich vorhandenen Mikro-Stickys m_0 . Klebstoff RP51.....	40
Abbildung 4-8: Wiederfindungsrate W der Klebstoffe RH03 und RS29 mit und ohne Deinkingchemikalienrezeptur unter Einsatz des Propellerrührers. Auswertung nach gravimetrischer Methode. Fehlerbalken: Standardabweichung.....	41
Abbildung 4-9: Makro-Sticky-Masse bezogen auf eingesetzte Klebstoffmenge über Abkühlzeit. Abkühlung bei Raumtemperatur, im Kühlschrank und Eisbad. Klebstoff RP51.....	43
Abbildung 4-10: Wiederfindungsrate über Abkühlzeit. Abkühlung bei Raumtemperatur, im Kühlschrank und Eisbad. Klebstoff RP51.	44
Abbildung 4-11: Wiederholung Relaxationsbedingungen. Abkühlung auf ca. 23 °C, benötigte Abkühldauer notiert. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.	45
Abbildung 4-12: Agglomerationsversuche – pH-Werte und zugehörige Temperaturwerte.	48
Abbildung 4-13: Einfluss der Chemikaliengabe vor und nach der Zerfaserung. Optische Auswertung. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.	50
Abbildung 4-14: Untersuchung der Komponenten einer Deinkingchemikalienrezeptur. Optische Auswertung. Klebstoff RP51. Fehlerbalken: Standardabweichung.	51

Abbildung 4-15: Veränderung der Oberflächenspannung durch das Agglomerationsverfahren. Fehlerbalken: Standardabweichung.	52
Abbildung 4-16: Glührückstandsbestimmung: Gewichtsanteile bei 575 °C und 900 °C. Klebstoff RP51. Die Balken sind übereinandergelegt, nicht gestapelt.	53
Abbildung 4-17: Glührückstandsbestimmung: Zuwachs des Aschegehaltes durch Agglomeration. Klebstoff RP51.	54
Abbildung 4-18: Gewichtssteigerung m_A . Übersicht aller Versuche zu RP51 und RH03. Gewicht der Ascheeinlagerung gelb markiert.	55
Abbildung 4-19: Wiederfindungsrate über Zeit in der Agglomerationsphase nach Aufwärmphase. Drei verschiedene Klebstoffe. Schrägblattrührer bei 300 min ⁻¹	56
Abbildung 4-20: Wiederfindungsrate über Zeit in der Agglomerationsphase nach Aufwärmphase. Drei verschiedene Klebstoffe. Schrägblattrührer bei 550 min ⁻¹	57
Abbildung 4-21: Wiederfindungsrate über Zeit in der Agglomerationsphase nach Aufwärmphase. Drei verschiedene Klebstoffe. Schrägblattrührer bei 800 min ⁻¹	57
Abbildung 4-22: Sticky-Fläche über Agglomerationszeit, Klebstoff RP51, Fehlerbalken: Standardabweichung.	58
Abbildung 4-23: Agglomerationspotenzial über Agglomerationszeit, Klebstoff RP51.	59
Abbildung 4-24: Schematische Darstellung der Stoffaufbereitung der Tissuefabrik. Probenahmestellen durch rotes Kreuz markiert. Vgl [7].	63
Abbildung 4-25: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe sortiert nach Probenahmestellen – 1. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.	64
Abbildung 4-26: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe sortiert nach Probenahmestellen – 2. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.	66
Abbildung 4-27: Oberflächenspannungsmessung mit und ohne sowie vor und nach der Agglomeration und Relaxation – 2. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Standardabweichung.	67
Abbildung 4-28: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe sortiert nach Probenahmestellen – 2. Probenahme Tissuefabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.	68
Abbildung 4-29: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe, Probenahme am Stoffauflauf in Tissue- und Wellpappenrohpfabrik. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.	69
Abbildung 4-30: Sticky-Fläche der 0-Probe und A-Probe von Ein- und Auslauf der Vor- und Nachflotation. Fabrik für grafische Papiere. Fehlerbalken: Minimum und Maximum.	70

8.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Bewertung verschiedenen Klebstoffapplikationen unterschiedlicher Hersteller durch Sticky-Fläche und Agglomerationspotenzial. Hersteller und Klebstoffbezeichnung sind anonymisiert. Zur Sticky-Fläche sind Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient angegeben.....	61
Tabelle 4-2: Sticky-Anzahl – 1. Probenahme Tissuefabrik.....	65
Tabelle 4-3: Berechnung der benötigten Probenmenge.....	65
Tabelle 6-1: Durchgeführte Transfermaßnahmen.....	74
Tabelle 6-2: Geplante Transfermaßnahmen.....	75
Tabelle 9-1 Einsatzgebiete verschiedener Rührer. (1): Quelle [39]; (2): Quelle [38]; (3) Quelle [43]; (4) Quelle [42]	83
Tabelle 9-2: Vergleich der Etiketten RS29, RP48, RH03, RP51.	85
Tabelle 9-3: Informationen zu den Etiketten RS32 und RH2.....	86
Tabelle 9-4: Übersicht zu den Klebstoffen aus Arbeitspaket 6.....	87

8.5. Literaturverzeichnis

1. Prüfmethode: INGEDE Methode 4. (INGEDE eV. (International Association of the Deinking Industry)). Analysis of macrostickies in pulps. URL: <http://www.ingede.de/ingindx/methoden/meth-d.html> (Stand 2013).
2. Norm: Test Method T277 pm-99. - 2001. Macro Stickies Content in Pulp: The "Pick-up" Method.
3. **Ben, Y. ; Ricard, M. ; Dorris, G.:** Quantifying Microstickies via a New Agglomeration Technique. In: 10th Research Forum on Recycling, Green Bay, WI, USA, TAPPI Peers, 16.-18.09.2013. - S. 2026-2041.
4. Prüfmethode: INGEDE Methode 11. (INGEDE e.V. (International Association of the Deinking Industry)). Assessment of Print Product Recyclability - Deinkability Test. URL: <http://www.ingede.de/ingindx/methoden/meth-d.html> (Stand 2012).
5. **Zhou, Q.:** Entwicklung einer Labormethode für die Bestimmung von Mikro-Stickys. Technische Universität Darmstadt, PMV, Master-Thesis, 2015.
6. **Götzinger, R.:** Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Mikro-Stickys in Altpapierstoff durch Agglomeration. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, PMV, Master-Thesis, 2016.
7. **Helbrecht, C.:** Bewertung einer Agglomerationsmethode zur Bestimmung von Mikro-Stickys, hinsichtlich der Eignung für Modellsuspensionen und Industriestoffproben. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, PMV, Bachelor-Thesis, 2017.
8. **Hamann, L.:** Stickies: Definition, Origin and Characterisation. In: 9th CTP/PTS Advanced Training Course in Deinking Technology, 03.-05.06.2009. Grenoble, Frankreich.
9. **Hanecker, E.:** INGEDE Project 141 13 PTS - Characterisation of recycled pulps by comparative studies in INGEDE member companies (DIP Characterisation). In: 23. INGEDE Symposium, München, 12.02.2014. Munich: INGEDE e.V., 2014. S. 143-156.
10. **Höke, U. ; Schabel, S.:** Book 7 Recycled Fibre and Deinking. In: Papermaking Science and Technology a book series covering the latest technology and future trends. 2. totally updated Edition. Helsinki: Fapet Oy, 2010. ISBN 9789525216400.
11. **Putz, H.-J.:** Stickys in recycled fiber pulp. In: Book 7 Recycled Fiber and Deinking / Ed.: L. Göttching ; H. Parkarinen. Helsinki: Fapet Oy, 2000. S. 439-504.
12. **Baumgarten, H. L.:** Probleme durch Kleber. In: Das Papier. 38(1984)10A. S. V121-V125
13. **Friberg, T.:** Cost impact of Stickys. In: Progress in Paper Recycling. 5(1996)1. S. 70-72.

14. **Voß, D. ; Putz, H.-J. ; Schabel, S.:** Entwicklung einer einfachen und schnellen Labormethode zur Bewertung von Micro- und Macro-Stickys. 71 S. Darmstadt, Technische Universität, FG Papierfabrikation u. Mech. Verfahrenstechnik, Abschlussbericht AIF Projekt 16709 N, 2013.
15. **N.N.:** Papier 2013 - Ein Leistungsbericht - Bonn: Verband Deutscher Papierfabriken e.V., 2013. 111 S.
16. **Houtmann, C. ; Scallon, K. ; Guo, J. ; Wang, X. ; Severtson, S. ; Kroll, M. ; Mike, N.:** Controlling Adhesive Behaviour During Recycling. In: 7th Research Forum on Recycling, Quebec City, Canada, PAPTAC, 2007. S. 11-15.
17. **Onusseit, H.:** Klebstoffe für die Papier- und Verpackungsindustrie - wie beeinflussen sie das Papierrecycling? In: Allgemeine Papierrundschau. (1999)42. S. 945-951.
18. Norm: Zellcheming Arbeitsblatt RECO, 1/2003. Begriffsbestimmung von Stickys. URL: <http://www.zellcheming.de/service-centermerkblaetter.html>.
19. **Doshi, M. ; Hamann, A. ; Putz, H.-J.:** Comparison of Microstickies Measurement Methods. Part I: Sample Preparation and Measurement Methods. In: Progress in Paper Recycling. 12(2003)4. S. 35-42.
20. **Doshi, M. ; Hamann, A. ; Putz, H.-J.:** Comparison of Microstickies Measurement Methods. Part II: Results and Discussion. In: Progress in Paper Recycling. 13(2003)1. S. 44-53.
21. **Ganster, H. ; Spielmann, K.:** Sticky-Untersuchungen und kein Ende? In: Allgemeine Papierrundschau. (2005)1. S. 23-24.
22. **Hamann, L.:** Neuer Stand der systematischen Prozessanalyse zur Stickyreduzierung in Deinkinganlagen. In: PTS - CTP Deinking Symposium, München, 27-29 April 2010. München: PTS, 2010. S. 25.1-25.15.
23. European Recovered Paper Council (ERPC): Assessment of Printed Product Recyclability - Scorecard for the Removability of Adhesive Applications. (Mai 2011). URL: <http://www.paperforrecycling.eu/uploads/Modules/Publications/Removability%20Adhesive%20Applicationsfinal.pdf> (Stand: 13.03.2014).
24. **Fabry, B. ; Guyard, A. ; Kumar, S. ; Delagoutte, T.:** Benchmarking der Makrosticky-Belastung verschiedener Deinkinganlagen. In: PTS - CTP Deinking Symposium, München, 27-29 April 2010. München: PTS, 2010. S. 24.1-24.16.
25. **Doshi, M. ; Dyer, J.:** Review of quantification methods for PSA and other stickies. In: Tappi Recycling Symposium, Vol. 2, TAPPI PRESS, 2000. S. 701-712.
26. **Doshi, M.:** Recent Advances in Paper Recycling - Stickies. Appleton/Wisconsin: Doshi & Associates Inc., 2002.
27. **Johansson, H. ; Wikman, B. ; Lindström, E. ; Österberg, F.:** Detection and Evaluation of Micro-Stickies. In: Progress in Paper Recycling. 12(2003)2. S. 4-12.
28. Norm: ISO Method 15360-1. Recycled Pulps - Estimation of Stickies and Plastics. Part 1: Visual Method.
29. **Ricard, M. ; Pagé, N. ; Dorris, G. ; Gendron, S.:** Online Macrostickies Measurement in an OCC Recycling Mill. In: 2011 TAPPI PEERS Conference, Portland, OR, USA, 2011. S. 1419-1430.
30. Prüfmethode: INGEDE Methode 6. (INGEDE e.V. (International Association of the Deinking Industry)). Determination of Potential Secondary Stickies by Cationic Precipitation. URL: <http://www.ingede.de/ingindxd/methoden/meth-d.html> (Stand 2009).
31. **Meixner, H. ; Auhorn, W. J. ; Gercke, M.:** Maßgeschneiderte kationische Polymere für die Fixierung primärer und sekundärer Störstoffe. In: Das Papier. 52(1998)10A. S. V36 - V41.
32. **Rübenacker, M. ; Esser, A. ; Hughes, D. ; Baumann, P. ; Meixner, H.:** DIP- und TMP-Behandlung mit selektiv wirkenden Fixiermitteln: Vorteile bei der Produktion von Zeitungsdruckpapier. In: 2. PTS-Symposium Stickys, München, 1999. S. 15.1 - 15.11.
33. **Bläsing, B. ; Schenker, A. ; Nellessen, B.:** Gezielte Sticky-Entfernung in der Flotation. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 140(2012)12. S. 914-917.

34. **Haynes, R. ; Banerjee, S.:** Effective Measurement of Microstickies Accumulation Potential from Pulper to the Paper Machine. In: 7th Research Forum on Recycling : 27-29 Sept., 2007, Quebec City, QC, Canada, Montreal, doshi2004research: PAPTAC, 2004. ISBN 1897023057. S. 77-92.
35. **Wilke, H.-P. ; Weber, C. ; Fries, T.:** Rührtechnik : verfahrenstechnische und apparative Grundlagen. 2., überarb. und erw. Aufl. - Heidelberg: Hüthig, 1991. ISBN 3778519271.
36. **BOLA:** Magnet-Rührstäbe: Auswahl, Toleranzen und Veredelung. URL: <http://www.bola.de/technische-informationen/ruehren-und-mischen/magnet-ruehrstaebe-auswahl-toleranzen-und-veredelung.html> (Stand: 20.05.2016).
37. **BOLA:** Magnetisches Rühren und Mischen. URL: <http://www.bola.de/technische-informationen/ruehren-und-mischen/magnetisches-ruehren-und-mischen.html> (Stand: 20.05.2016).
38. Norm: DIN 28131. Rührer und Stromstörer für Rührbehälter. 1992.
39. **Stieß, M.:** Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1. 3., vollst. neu bearb. Auflage. - Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. ISBN 978-3-540-32551-2.
40. **Blechs Schmidt, J.:** Taschenbuch der Papiertechnik. München: Hanser, 2010. ISBN 9783446419674.
41. **Fardim, P.:** Book 6 Chemical Pulping. Part 1: Fibre Chemistry and Technology. In: Papermaking Science and Technology a book series covering the latest technology and future trends - 2. totally updated Edition. Helsinki: Paperi ja Puu Oy, 2011. ISBN 9789525216417.
42. **Kraume, M.:** Mischen und Rühren : Grundlagen und moderne Verfahren. Weinheim u.a.: Wiley-VCH, 2003. ISBN 9783527603367 (Sekundärausgabe).
43. **Schwister, K. ; Leven, V.:** Verfahrenstechnik für Ingenieure : Lehr- und Übungsbuch. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., 2014. ISBN 9783446440012 (Sekundärausgabe).
44. **Heinze, G.:** Handbuch der Agglomerationstechnik. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. ISBN 3527603573 (Sekundärausgabe).
45. **Probstein, R. F.:** Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction. Boston [u.a.]: Butterworths, 1989. ISBN 0-409-90089-3.
46. **Huo, X.:** Adhesive Contaminants (Stickies): Characterization And Their Interaction With Papermaking Components During Paper Recycling. Raleigh, North Carolina State University, Department of Wood and Paper Science, Dissertation, 2002.
47. **Banerjee, S. ; Yang, R. ; Haynes, R.:** Aggregation of colloidal material in recycling process water. In: TAPPI JOURNAL. 8(2009)8. S. 19-23.
48. **de Jong, R. L.:** Agglomeration of Microstickies. In: Progress in Paper Recycling. 14(2005)3. - S. 40-42.
49. **Höke, U. ; Schabel, S.:** Papermaking Science and Technology a book series covering the latest technology and future trends : 7. Recycled Fibre and Deinking. 2., total updated Ed. - Helsinki: Fapet Oy, 2010. ISBN 9789525216400.
50. **Gattermayer, J.:** Darstellung von kationischen Zellstoffen und Untersuchung der Wirkungsmechanismen bei ihrem Einsatz in der Papierherstellung. TU Darmstadt, Fachbereich Chemie, Dissertation, 2001.
51. **Du, X. T. ; Hsieh, J. S.:** Microstickies agglomeration by electric field. In: Water Science And Technology. 73(2016)12. S. 2841-2848
52. **Du, X. T. ; Hsieh, J. S.:** Analytical measurement of microstickies on fibers by model surfaces. In: NORDIC PULP & PAPER RESEARCH JOURNAL. 29(2014)2. S. 232-239.
53. **Prüfmethode: INGEDE Methode 12.** (INGEDE e.V. (International Association of the Deinking Industry)). Assessment of the Recyclability of Printed Paper Products -Testing of the fragmentation behaviour of adhesive applications. URL: <http://www.ingede.de/ingindx/methoden/meth-d.html> (Stand 2013).
54. **ENTEAGA AG:** Trinkwasserversorgung: Wasserwerte & Analysedaten. URL: <https://www.entega.ag/geschaeftsfelder/oeffentl-rechtl-betriebsfuehrung/trinkwasserversorgung/> (Stand: 26.05.2016).

55. **Schabel, S.:** Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von gemischtem Altpapier (1.02) für die Herstellung grafischer Papiere. In: Abschlussbericht zu IGF-Projekt 17299 N - Darmstadt: TU Darmstadt, Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, 2014.
56. **Gruber, E. ; Gattermayer, J. ; Pätzold, R.:** Zur Bildung von Ablagerungen durch mikrodisperse klebende Verunreinigungen und Füll- und Faserstoffe. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 129(2001)20. S. 1326-1333.
57. **Ackermann, C. ; Putz, H.-J. ; Götsching, L.:** Herkunft und Gehalt klebender Verunreinigungen im graphischen Altpapier. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 124(1996)11/12. S. 508-516.
58. **Voß, D. ; Hirsch, G. ; Putz, H.-J.:** INGEDE 129 09 Final Report - Preparation of an Adhesive Application Database and Development of a Recyclability Scoring System. Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, 2010.
59. **Ek, M. ; Gellerstedt, G. ; Henriksson, G.:** Pulp and paper chemistry and technology Volume 3 Paper Chemistry and Technology. Berlin: de Gruyter, 2009. ISBN 978-3-11-021344-7.
60. **Habenicht, G.:** Kleben : Grundlagen, Technologien, Anwendungen. 6. Aufl. - Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN 3540852662 (Sekundärausgabe).
61. **Brockmann, W. ; Geiß, P. L. ; Klingen, J. ; Schröder, B.:** Klebtechnik : Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren. Weinheim: WILEY-VCH, 2005. ISBN 9783527310913.
62. **Dyer, J.:** What is the Effect of pH and Temperature on Stickies Tackiness? In: Progress in Paper Recycling. 8(1998)1. S. 69-74.
63. **Schabel, S. ; Kriebel, A. ; Dahm, J. ; Holik, H.:** Stickies in weißen und braunen Stoffen - praxisrelevante Grundlagen zur meßtechnischen Erfassung. In: Wochenblatt für Papierfabrikation. 125(1997)20. S. 980-985.

9. Anhang

Tabelle 9-1 Einsatzgebiete verschiedener Rührer. (1): Quelle [39]; (2): Quelle [38]; (3) Quelle [43]; (4) Quelle [42]

Rührer	Aufgabe				Primärer Strömungstyp	Kommentare	Viskositätsbereich [Pa*s]	Umfangsgeschwindigkeit [m/s]	Strömungszustand
	Homogenisieren	Suspendieren	Wärmeaustausch	Dispergieren					
Zahnscheibenrührer				X ^(1,4)	radial ^(1,4)	2: hohes Schergerfälle	10 ^(1,2)	5-20 ⁽¹⁾ , 8-30 ⁽²⁾	turbulent ⁽⁴⁾
Wendelrührer	X ^(1,3,4)		X ^(1,4)		axial ^(1,2,3,4)	2: hochviskose Medien	10 ^{9(1,3)} , >50 ⁽²⁾	0,5-1 ⁽¹⁾ , 0,3-3 ⁽²⁾	laminar ^(3,4)
Gitterrührer	X ⁽¹⁾	X ⁽¹⁾		X ⁽¹⁾	tangential ^(1,2) & radial ⁽²⁾		10 ⁽¹⁾ , 30 ⁽²⁾	2-5 ^(1,2)	
Mehrstufigen Impuls-Gegenstrom-Rührer					axial ⁽²⁾ , gering radial ⁽²⁾		50 ⁽²⁾	1,5-11 ⁽²⁾	
Fingerrührer					tangential ⁽²⁾ /radial ⁽²⁾		50 ⁽²⁾	2-5 ⁽²⁾	
Ankerrührer	X ⁽⁴⁾		X ^(1,3,4)		tangential ^(1,2,3) , radial ⁽⁴⁾ , schwache axiale Komponente ⁽²⁾		20 ⁽¹⁾ , 30 ^(2,3)	1-6 ⁽¹⁾ , 2-6 ⁽²⁾	laminar ⁽³⁾ , Übergang ⁽⁴⁾
Kreuzbalkenrührer	X ⁽¹⁾	X ⁽¹⁾	X ⁽¹⁾	X ⁽¹⁾	axial ^(1,2) & tangential ⁽¹⁾ & radial ⁽²⁾	2: mäßig bis starke Scherung	100 ⁽¹⁾ , 50 ⁽²⁾	2-6 ^(1,2)	
Balkenrührer					radial ^(1,2) und axial ^(1,2)		10 ⁽²⁾	2-8 ⁽²⁾	
Impellerrührer	X ⁽¹⁾	X ⁽¹⁾	X ⁽¹⁾	X ⁽¹⁾	radial ^(1,2) , axiale Umlenkung ⁽²⁾		100 ⁽¹⁾ , 10 ⁽²⁾	3-8 ^(1,2)	
Scheibenrührer	X ^(1,3)		X ⁽¹⁾	X ^(1,3,4)	radial ^(1,2,3,4) , axiale Ansaugung ⁽²⁾	2: hohe Scherung	10 ^(1,2,3)	2-6 ^(1,2)	turbulent ^(3,4)
Schrägblattrührer	X ^(1,3,4)	X ^(1,3)	X ^(1,4)		axial ^(1,2,3) & radial ⁽⁴⁾	2: erhöhte Scherung	10 ^(1,2) , 20 ⁽³⁾	4-10 ^(1,2)	turbulent ⁽³⁾ / Übergang ^(3,4)
Propellerrührer	X ^(1,3,4)	X ^(1,3,4)	X ⁽¹⁾		axial ^(1,2,3,4)		20 ⁽¹⁾ , 8 ^(2,3)	2-15 ^(1,2)	turbulent ^(3,4)
Blattrührer	X ⁽¹⁾		X ⁽¹⁾		radial ⁽¹⁾ & tangential ⁽¹⁾		20 ⁽¹⁾ , 10 ⁽²⁾	1-3 ⁽¹⁾ , 2-5 ⁽²⁾	

Versuchsmaterialien

Filter:

Gravimetrische Methode:

Schleicher & Schuell

MicroScience

589/1

Rundfilter, \varnothing 150 mm

aschefrei, Schwarzband

Ref. No. 10 300 012

Munktell

Ahlstrom

Rundfilter, \varnothing 150 mm

Grade: 1289

84 g/m²

Art.no.: 3.207.150

Optische Methode:

Machery-Nagel

Filterpapiere \varnothing 240 mm

MN617, Nr.4

Ref 434024

Phosphoreszierendes Pulver:

PL Pigment

Typ: MHG-4B

Farbe: gelb-grün

LANXI MINHUI PL CO., LTD

Klebstoffapplikationen

Tabelle 9-2: Vergleich der Etiketten RS29, RP48, RH03, RP51.

Klebstoff	RS29	RP48	RH03	RP51
Klebstoffart	wasserbasierter Klebstoff aus Acryl, APEO-frei (Alkylphenol ethoxylate) tackified	Acrylat, wasserbasierend nontackified	Kautschuk, Heißschmelzkleber (Hotmelt)	Acrylat, wasserbasierend tackified
Typ	semipermanenter Klebstoff für Folienetiketten	permanent haftender Kleber für Tiefkühlanwendungen	permanent haftender Kleber für Tiefkühlanwendungen	Universalkleber, stark permanent haftend
Einsatz	langfristige Wiederablösbarkeit	Adhäsion bei niedrigen Temperaturen	Adhäsion bei niedrigen Temperaturen	Adhäsion bei niedrigen Temperaturen
	Wasserbeständigkeit	gute Adhäsion auf apolaren Oberflächen	hält auf feuchten Oberflächen	gute Adhäsion auf apolaren Oberflächen
	UV-Stabilität			
Einschränkungen		Verarbeitung nicht so gut wie mit anderen permanenten Klebern.	Verarbeitung nicht so gut wie mit anderen permanenten Klebern.	
	Eingeschränkte Haftung auf sehr rauen Oberflächen.	Nicht geeignet für gewölbte Flächen.	Nicht geeignet für gewölbte Flächen.	Nicht geeignet für gewölbte Flächen.
	Nicht zur Etikettierung von PVC Oberflächen empfohlen.	Eingeschränkte Haftung auf feuchten Oberflächen.	Nicht zur Etikettierung von PVC Oberflächen empfohlen.	
		begrenzte Wärmebeständigkeit	begrenzte Wärmebeständigkeit	
			Sollte nicht längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt werden.	

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite.

Fortsetzung von Tabelle 9-2.

Klebstoff		RS29	RP48	RH3	RP51
Min. Anfangshaftung FTM9	N	3	5	8	14
Berührungsklebkraft (PE-Loopack) modified FTM9	N	?	5	6	10
Etikettier-temperatur	°C	5	-20	-25	0
Min. Einsatz-temperatur	°C	-10	-40	-40	-20
Max Einsatz-temperatur	°C	80	60	30	80
Vorderseite, Typ		RAFLACOAT PLUS PEFC	VELLUM TTR	RAFLACOAT PLUS PEFC	RAFLACOAT PLUS PEFC
Vorderseite, Eigenschaften		holzfrei, gestrichen	holzfrei, Oberflächenleimung, superkalandriert	holzfrei, gestrichen	holzfrei, gestrichen
Vorderseite, Flächengewicht	g/m ²	80	70	80	80
Klebstofftyp		Dispersion, PSA	Dispersion, PSA	PSA	Dispersion, PSA
Auftragsmenge Klebstoff	g/m ²	20	20	20	17

Tabelle 9-3: Informationen zu den Etiketten RS32 und RH2

Klebstoffbezeichnung	Beschreibung	Auftragsmenge in g/m²
RS32	Klebriggemachter Acrylatklebstoff	20
RH2	Kautschuk-Hotmelt	20

Tabelle 9-4: Übersicht zu den Klebstoffen aus Arbeitspaket 6

Klebstoff Nr.	Hersteller	Eigenschaften	Weitere Informationen
1	A	gut reemulgierbare Acrylat-Kombinations-dispersion	Schichtdicke feuchter Klebstoff 30 µm
2	B	gut reemulgierbare PVAC-Homopolymer-dispersion	Schichtdicke feuchter Klebstoff 30 µm
3	C	gut reemulgierbare, wässrige Polymerdispersion (Vinylacetat, Ethylen)	Schichtdicke feuchter Klebstoff 30 µm
4	C	schlecht reemulgierbare, wässrige Polymerdispersion (Vinylacetat, Ethylen)	Schichtdicke feuchter Klebstoff 30 µm
5	D	schlecht reemulgierbare, anionische Acrylatdispersion	Auftrag 18 g/m ²
6	E	Etiketten: Acryl, wasserbasierend	Siehe RP48 in Tabelle 9-2
7	F	wasserlöslicher Lagenhaftungsleim auf Basis von Polyvinylalkohol	Auftrag 2 g Klebstoff als Tropfen mit einer Spritze auf holzfreiem Kopierpapier. Papierfläche 0,0462 m ² . Papier in der Mitte gefaltet und mit einer Metallplatte zusammengepresst. Bei Normklima getrocknet.

Methodenentwurf

(siehe nächste Seite)

1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Agglomeration und Messung von Mikro-Stickys. Mikro-Stickys können im Maschinenkreislauf reagglomerieren und damit an verschiedenen Stellen zu erheblichen Einschränkungen bezüglich Runability und Produktqualität führen. Durch die Anwendung der Methode können

- a) Aussagen über die Neigung zur Bildung von Mikro-Stickys und der Reagglomeration getroffen werden.
- b) Aussagen über die Höhe der Belastung eines Systems durch Mikro-Stickys getroffen werden. Die Bewertung erfolgt relativ zu zuvor gemessenen Werten.

Die Bestimmung erfolgt im Fall a) an Modellsuspensionen. Im Fall b) werden Stoffproben aus der Industrie untersucht.

Die Probe wird Eingangs nach INGEDE-Methode 4 auf Makro-Stickys untersucht. Die Mikro-Stickys werden durch Zugabe von Deinkingchemikalien unter Rühren und erhöhter Temperatur agglomeriert. Es folgt eine erneute Prüfung nach INGEDE-Methode 4. Hierdurch wird der Zuwachs an Makro-Stickys bestimmt. Die Mikro-Stickys werden aus der Differenz von erster und zweiter Prüfung ermittelt. (Abbildung 1).

2 Begriffe

Makro- und Mikro-Stickys:

ZELLCHEMING Technisches Merkblatt RECO 1, 1/2003 "Begriffsbestimmungen von Stickys", bestimmt nach INGEDE-Methode 4.

Stickys sind klebende Partikel, die beim Einsatz von altpapierhaltigen Faserstoffen auftreten können. Die im Siebrückstand nachgewiesenen Stickys stellen Makro-Stickys dar, während die im Durchlauf befindlichen klebrigen Partikel als Mikro-Stickys bezeichnet werden.

3 Geräte und Hilfsmittel

3.1 Geräte

- Analysenwaage bis 1.000 g mit einer Fehlergrenze $\leq \pm 0,001$ g
- Laborwaage bis zu 15.000 g mit einer Genauigkeit von 0,1 g
- Hobart-Pulper Modell N 50, Bezugsquelle HOBART GmbH, mit einem blattförmigen Rührer (siehe INGEDE-Methode 11)
- CaviMix Disperger
- Wasserbad
- Rührwerk
- PTFE Propellerrührer (Länge: 400 mm, Rühreraußendurchmesser: 40 mm, Wellendurchmesser: 8 mm)
- Haindl-Fraktionator nach ZM V/1.4/86
- Schlitzplatte mit einer Schlitzweite von 100 μm
- Silikonpapier mit sehr hoher Trennkraft
- Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2
- Trockenschrank nach ISO 287
- Büchnertrichter für 150 mm Rundfilter

3.2 Testmaterial

- Testmaterial zur Sticky-Visualisierung nach INGEDE-Methode 4

3.3 Chemikalien

Für die Deinkingchemikalien werden entsprechend INGEDE-Methode 11 benötigt:

- Natriumhydroxid p. A.
- Wasserglas, Dichte 1,3-1,4 g/cm³
- Wasserstoffperoxid, z. B. 35 %-ig
- Ölsäure extra rein

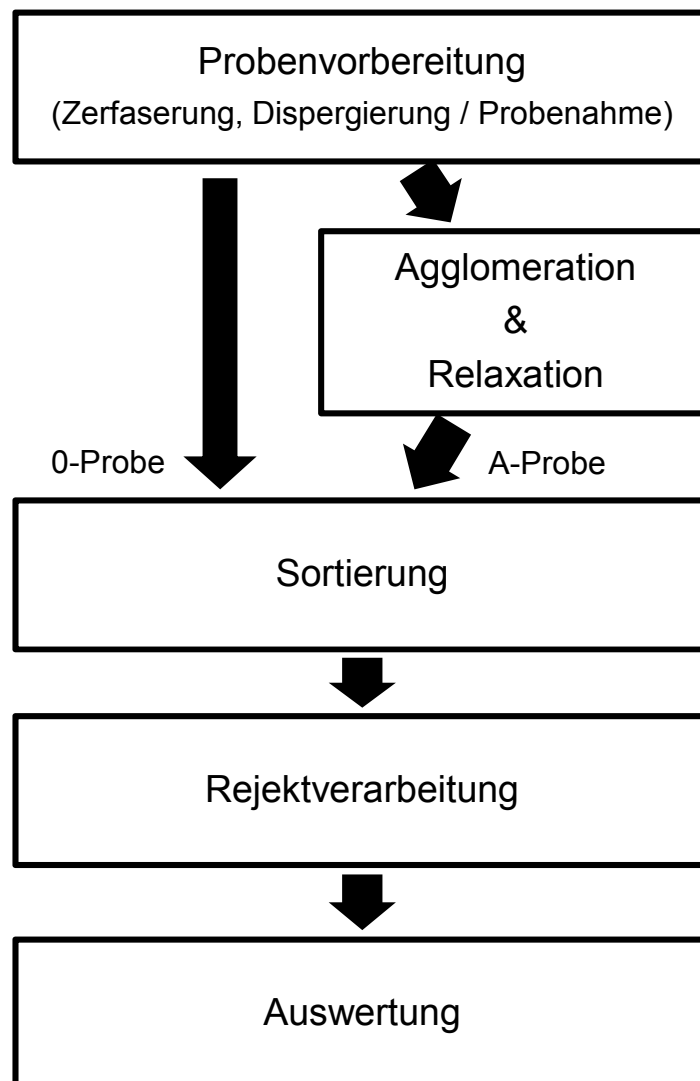
4 Vorgehen

Abbildung 1: Agglomerationsverfahren

4.1 Vorbereitung Variante a) Modellsuspension

Die Vorbereitung der Klebstoffanwendung und die Probenvorbereitung erfolgen nach INGEDE-Methode 12 Kapitel 5.1 und 5.2. Evtl. ist Anpassung der verwendeten Klebstoffmenge notwendig. Nach der Zerfaserung wird der Stoff dispergiert, um Mikro-Stickys zu erzeugen. Der Disperger wird ab Zerfaserungsbeginn (für ca. 30 min) auf 80 °C vorgewärmt. Innerhalb von 2 min wird der Stoff (15 % SD) bei 150 min⁻¹ eingefüllt. Die Pulperschüssel und der Disperger werden mit 0,5 l kochendem Wasser (18 °dH) abgespült. Hierdurch stellt sich eine Stoffdichte von 10 % ein. Dispergierung erfolgt für 6 min bei 900 min⁻¹. Beim Entleeren und Ausspülen des Dispergers ist darauf zu achten, dass die Zielstoffdichte nicht unterschritten wird und kein Stoff verloren geht. Nach der Dispergierung soll eine Stoffdichte von 1 % vorliegen. Zur Verdünnung ist eingestelltes Wasser zu verwenden.

4.2 Vorbereitung Variante b) Stoffproben

Die Agglomeration wird durch die Zugabe von Deinkingchemikalien nach INGEDE-Methode 11 begünstigt. Ob die Zugabe sinnvoll ist, hängt vom Ort der Probenahme ab. Evtl. sind im Prozess bereits Chemikalien zugesetzt worden. Im Prüfbericht sollte vermerkt werden, wo die Probe genommen und ob Deinkingchemikalien bereits vorhanden waren oder ob sie zusätzlich zugegeben wurden.

Bei der Verdünnung kann Prozesswasser oder eingestelltes Wasser verwendet werden. Für die Agglomeration wird 1 % SD empfohlen. Abweichungen und verwendetes Wasser sollten im Prüfbericht vermerkt werden.

4.3 Aufteilen

Sind die Vorbereitungen (siehe 4.1 bzw.4.2) abgeschlossen werden 1,8 l Stoff in 2 l Bechergläser der niedrigen Form gegeben (DIN EN ISO 3819).

4.4 Agglomeration und Relaxation

Das Wasserbad wird auf 90 °C vorgewärmt. Das vorbereitete Becherglas wird in das Wasserbad gestellt und der Rührer 40 mm über dem Becherglasboden eingespannt. Mit dem Starten des Rührwerks wird die Agglomerationszeit von 90 min gestartet. Die Rührerdrehzahl beträgt 400 min⁻¹. Es wird empfohlen die Agglomeration mit zwei Bechergläsern gleichzeitig durchzuführen.

Nach Beendigung der Agglomerationszeit wird am Rührer hängendes Material mit dest. Wasser in das Becherglas gespült. Das Becherglas wird aus dem Wasserbad genommen, mit Frischhaltefolie bedeckt und über ca. 24 h bei Raumtemperatur abkühlen gelassen.

4.5 Sortierung

Die Sortierung erfolgt nach INGEDE-Methode 4.

Parallel zur Agglomeration wird mindestens eine der vorbereiteten Proben sortiert, um den Makro-Sticky-Gehalt vor der Agglomeration zu untersuchen (0-Probe).

Es wird empfohlen bei der Bestimmung der 0-Probe die gleiche Menge wie bei Sortierung der agglomerierten Proben (A-Probe) zu verwenden.

4.5 Analyse

Bei Variante a) kann der Rückstand nach der Sortierung abfiltriert, bis zur Massenkonstanz getrocknet und ausgewogen werden (gravimetrische Methode). Es kann aber auch die Bildanalytische Methode wie bei Variante b) verwendet werden.

Bei Variante b) erfolgt die Herstellung der Präparate und die Bildanalyse nach INGEDE-Methode 12.

4.7 Auswertung

Die eingesetzte Klebstoffmasse ist bei Variante a) bekannt. Bei gravimetrischer Bestimmung kann die Wiederfindungsrate W wie folgt berechnet werden:

$$m_0 = M_K - M_0 \quad \text{Formel 1}$$

m_0 = Masse Mikro-Stickys nach Dispergierung

M_K = Masse eingesetzter Klebstoff

M_0 = Masse Makro-Stickys nach Dispergierung (bzw. 0-Probe)

$$m_A = M_A - M_0 \quad \text{Formel 2}$$

m_A = Masse Agglomerierte Mikro-Stickys

M_A = Masse Makro-Stickys nach Agglomeration

$$W_1 = \frac{m_A}{m_0} * 100 \% \quad \text{Formel 3}$$

W_1 = Wiederfindungsrate

Sie drückt das Verhältnis von agglomerierten Mikro-Stickys zu vor der Agglomeration vorhandenen Mikro-Stickys aus.

Bei Stoffproben (Variante b) sind keine Informationen über die vorhandenen Mikro-Stickys bekannt. Die Auswertung erfolgt mit der optischen Methode. Hier wird das Agglomerationspotenzial A_p berechnet:

$$a_A = A_A - A_0 \quad \text{Formel 4}$$

a_A = Fläche der agglomerierte Mikro-Stickys

A_A = Fläche Makro-Stickys nach Agglomeration (A-Probe)

A_0 = Fläche Makro-Stickys der 0-Probe

$$A_p = \frac{a_A}{A_0} * 100 \% \quad \text{Formel 5}$$

A_p = Agglomerationspotenzial

Es drückt das Verhältnis von agglomerierten Mikro-Stickys zu Makro-Stickys vor der Agglomeration aus.

5 Bericht

Folgende Angaben sollten sofern bekannt im Bericht enthalten sein:

- Anzahl und Art der Klebstoffapplikationen, Anteil falls abweichend
- Ort Probenahme / Zugabe von Deinkingchemikalien
- Stoffdichte
- Verdünnungswasser (eingestelltes Wasser oder Prozesswasser)
- Masse M_0 in g, bzw. Fläche A_0 in mm^2/kg
- Masse M_A in g, bzw. Fläche A_A in mm^2/kg
- Wiederfindungsrate W oder/und Agglomerationspotenzial A_P in %
- Evtl. weitere Angaben gemäß INGEDE-Methode 12
- Gegebenenfalls Abweichungen von den Bedingungen dieser Prüfmethode

6 Referenzen

6.1 Zitierte Normen und Methoden

- INGEDE-Methode 4: Bestimmung von Makrostickys in Deinkingstoffen (2013).
- INGEDE-Methode 11: Bewertung der Rezyklierbarkeit von Druckprodukten – Prüfung der Deinkbarkeit (2012).
- INGEDE-Methode 12: Bewertung der Rezyklierbarkeit von Druckprodukten – Prüfung des Fragmentierverhaltens von Klebstoffapplikationen (2013).
- ZELLCHEMING Technisches Merkblatt RECO 1, 1/2003.

6.2 Quellen

Die Methode wurde im Rahmen des AiF- Projektes 18521 „Entwicklung einer Labormethode zur Bewertung des Mikro-Sticky-Potenzials von Klebstoffapplikationen in Faserstoffsuspensionen sowie zur Optimierung von Altpapieraufbereitungsanlagen“ ausgearbeitet.