

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19148 N

Thema

Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Extraktion von kritischen Substanzen aus Altpapierstoffen mittels überkritischem CO₂ im Extruder

Berichtszeitraum

01.10.2016 - 31.03.2019

Forschungsvereinigung

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

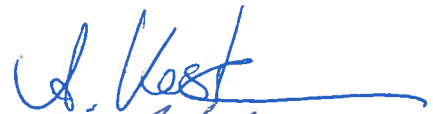
Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Technische Universität Darmstadt

FE 2: SKZ - KFE gGmbH

Darmstadt, 22.07.2019

Fr. Kersten (FE1)



Würzburg, 18.07.2019

Hr. Helmlinger (FE 2)



Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Altpapier ist mit einer Altpapiereinsatzquote von derzeit ca. 75 % der wichtigste Faserstoff der deutschen Papierindustrie. Neben vielen ökologischen Vorteilen beim Einsatz von rezyklierten Fasern für die Herstellung von Papier und Karton muss jedoch beachtet werden, dass diese Fasern, bedingt durch die vorherige Nutzung schon mit Stoffen in Kontakt gekommen sein können, die in dem neu produzierten Papier unerwünscht sind. Dies betrifft insbesondere sensible Nutzungsarten, wie Lebensmittelverpackungen auf der Basis von Recyclingpapier und -karton.

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Verfahren untersucht, mit denen aus Altpapierstoffen mögliche Kontaminanten entfernt werden können. Das Ziel des vorliegenden Projektes bestand darin, das bereits im Batch-Betrieb erfolgreich entwickelte Verfahren der Superfluid-Extraktion mit überkritischem CO₂ für eine kontinuierliche Extraktion im Extruder weiter zu entwickeln.

Die Dosier- und Förderfähigkeit von Papierstoffen in Extrudern wurde untersucht. Die Ergebnisse liefern einen Beitrag zum grundlegenden Verständnis von Dosierung und Verarbeitung von Faserstoffen auf Extrusionsanlagen. So konnte die Dosierbarkeit von Stoffdichten (SD) > 30 % mittels Doppelschneckendosierdifferenzialwaagen erfolgreich nachgewiesen werden. Auch die gleichmäßige Förderung von bis zu 9 kg/h mit Hilfe eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders (DSE) mit 26 mm Schnecken Durchmesser war erfolgreich. Die untersuchten Einschneckenextruder sowie gegenläufige DSE erwiesen sich aufgrund der optimierten Auslegung der Schnecken für Kunststoffschmelzen als nur bedingt geeignet. Mit abnehmender SD der Faserstoffe trat hier vermehrt ein Auspressen des Materials auf. Hier lässt sich grundsätzlich sagen: Je höher der Wasseranteil im Faserstoff (geringe SD), desto schwieriger ist dessen Verarbeitbarkeit. Allerdings muss die Förderfähigkeit der Faserstoffsuspension noch gegeben sein, dadurch ist die SD nach oben limitiert. Im Hinblick auf eine kontinuierliche Extraktion mittel scCO₂ konnte der hierfür notwendige Druck von ca. 74 bar erfolgreich im DSE erzeugt werden.

Eine Entfrachtung des Faserstoffs von unerwünschten Stoffen konnte nachgewiesen werden. Die technische Machbarkeit der Extrusion und Superfluidextraktion von Faserstoffen wurde gezeigt. Weitere Untersuchungen sind nötig, um das Extrudersystem bezüglich der Langzeitstabilität zu optimieren und den Einfluss des hohen Drucks auf die Fasereigenschaften zu verbessern.

Inhalt

Zusammenfassung	II
Inhalt	III
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.2 Stand der Forschung und Entwicklung.....	2
1.2.1 Stand der Technik zur Extraktion mit überkritischem CO ₂ (scCO ₂).....	2
1.2.2 Stand der Technik zur Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen mittels scCO ₂	3
1.2.3 Stand der Technik zu Extrudern/kontinuierlicher Extraktion	4
1.2.4 Eigene Vorarbeiten	6
2 Forschungsziel / Lösungsweg	9
2.1 Forschungsziel.....	9
2.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse	9
2.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse.....	10
2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	10
2.2.1 Untersuchung der Dosier- und Förderfähigkeit von Altpapierstoff im Extruder (AP 1)	11
2.2.2 Untersuchung der Auswirkung der Verdichtung im Extruder auf das Extraktionsverhalten im Extraktor (AP 2)	12
2.2.3 Entwicklung der kontinuierlichen scCO ₂ -Extraktionseinheit im Extruder (AP 3)	12
2.2.4 Optimierung der Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus dem Altpapierstoff im Extruder (AP 4)	14
2.2.5 Einfluss der Extrusion und Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften (AP 5).....	15
2.2.6 Personaleinsatz	15
3 Material und Methodik	17
3.1 Auswahl der Rohstoffe	17

3.1.1	Papier- und Kartonproben zur Untersuchung der Dosierbarkeit (AP 1) und zur Untersuchung der Auswirkung der Verdichtung im Extruder auf das Extraktionsverhalten im Extraktor (AP 2)	17
3.1.2	Industriestoff zur Untersuchung der Förderfähigkeit der Faserstoffe im Extruder (AP 1) sowie für die Extrusionsversuche (AP 3 - AP 5).....	18
3.1.3	Additive	19
3.1.4	CO ₂	20
3.2	Versuchsdurchführung	20
3.2.1	Herstellung der förderfähigen Altpapierstoffe.....	20
3.2.2	Modifizierte Extraktionsanlage am PMV mit hydraulischem Stempel	22
3.2.3	Eingesetzte Extrusionssysteme	23
3.2.4	Gasdosierstation.....	26
3.2.5	Entspannungseinheit	27
3.2.6	Verwendete Normen.....	28
4	Ergebnisse und Diskussion	30
4.1	Untersuchung der Dosier- und Förderfähigkeit von Altpapierstoff im Extruder (AP 1)	30
4.1.1	Förderfähige Altpapierstoffe	30
4.1.2	Untersuchung zur Dosierfähigkeit des Faserstoffs in den Extruder	31
4.1.3	Untersuchung zur Förderfähigkeit des Faserstoffs im Extruder	33
4.1.4	Untersuchung zum Druckaufbauverhalten in gleichläufigen Doppelschneckenextrudern	36
4.2	Untersuchung der Auswirkung der Verdichtung im Extruder auf das Extraktionsverhalten im Extraktor (AP 2)	39
4.2.1	Messung Druck und Temperatur im Extruder	39
4.2.2	Auswirkung der Verdichtung auf das Extraktionsverhalten	40
4.3	Entwicklung der kontinuierlichen scCO ₂ -Extraktionseinheit im Extruder (AP 3).....	46
4.3.1	Versuche mit unmodifiziertem Stoff	46
4.3.2	Optimierung der Materialeigenschaften	48
4.3.3	Entwicklung der Extraktionseinheit	53
4.3.4	CO ₂ -Auslass	56

4.4 Extraktion von Mineralölverbindungen und Benzophenon aus Altpapierstoff (AP 4).....	59
4.4.1 Extraktionsversuche	60
4.4.2 Einfluss von Additiven bei der Extraktion im Extraktor am PMV	64
4.4.3 Vorversuch zum Einfluss von Stärke auf die Extraktion im Extruder	67
4.4.4 Einfluss der Extraktionsbedingungen auf die kontinuierliche Extraktion mit überkritischem CO ₂ im Extruder.....	68
4.5 Einfluss der Extrusion und Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften (AP 5)	72
5 Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU).....	80
5.1 Voraussichtlicher Nutzen der angestrebten Forschungsergebnisse	80
5.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit.....	81
5.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse.....	82
6 Ergebnistransfer	83
7 Danksagung	87
8 Literaturverzeichnis	88

Abkürzungsverzeichnis

a*	Farbort auf der rot – grün-Achse
AP	Arbeitspaket bzw. Altpapier
AZP	aufgebessertes Zeitungsdruckpapier
b*	Farbort auf der gelb – blau-Achse
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CMYK	Cyan, Magenta, Yellow, Schwarz
CO ₂	Kohlendioxid
DIP	Deinkingstoff
DP	deinkter Faserstoff
DSE	Doppelschneckenextruder
EF	Eindickfiltrat
EPRC	European Paper Recycling Council
FET	Feed Enhancement Technology
FSK	Faltschachtelkarton
FE	Forschungseinrichtung
FW	Frischwasser
gestr.	gestrichen
H'fr.	holzfrei
HLB-Wert	Hydrophobic-lipophilic balance
HW	Handelsware
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
IE	Ink Elimination
INGEDE	International Association of the Deinking Industry
K	spez. Absorptionskoeffizient
k. A.	keine Angabe
k. M.	keine Messung
KMU	kleine und mittelständische Unternehmen
L*	Helligkeit
L _c	mittlere Faserlänge
L/D	Verfahrenslänge des Doppelschneckenextruders
LWC	Light weight coated (leichte, holzhaltige gestrichene Papiere)
M	Mischung
m _A	flächenbezogene Masse

MW	Mittelwert
NaCMC	Natriumcarboxymethylcellulose
NaOH	Natriumhydroxid
Na ₂ SiO ₃	Wasserglas
Na ₂ S ₂ O ₄	Natriumdithionit
PEG	Polyethylenglycol
p _k	kritischer Druck
PMV	Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
r. L.	relative Luftfeuchte
R	Reflexionsfaktor
S	spez. Streukoeffizient
SC	Super calendered (kalandriert)
scCO ₂	überkritisches Kohlendioxid
SD	Stoffdichte
SR	Entwässerungswiderstand
s/w	schwarz/weiß
T _k	kritische Temperatur
ungestr.	ungestrichen
UP	undeinkter Faserstoff
Y	Hellbezugswert
Ztg.	Zeitung

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

1.1 Ausgangssituation

Im Jahr 2017 hatten rezyklierte Fasern einen Anteil von 75 % aller eingesetzten Faserstoffe zur Herstellung von Papier- und Kartonprodukten in Deutschland [VDP18] und sind damit bei Weitem der wichtigste Faserrohstoff. Der Einsatz von Altpapier ist nicht nur in Bezug auf die Nachhaltigkeit als sehr positiv zu bewerten. So werden in Deutschland bei einer jährlichen Produktion von 16,6 Mio. t Papier- und Kartonprodukten aus Altpapier, wovon alleine 6,5 Mio. t für Karton und Wellpappe eingesetzt werden [CEP14], im Vergleich zum Frischfasereinsatz die Ressourcen Wasser, Holz und Energie deutlich geschont [KER11]. Mühlhauser hat gezeigt, dass 2009 allein in Europa 9,2 Mio. t Altpapier für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt wurden [MÜH11]. Jedoch wird in verschiedenen Quellen [KER10, URL12, URL12a, URL12b] dargelegt, dass durch den Einsatz von altpapierhaltigen Papier- und Kartonprodukten kritische Inhaltsstoffe in den Altpapierkreislauf eingetragen werden. Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Mineralöle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Bisphenol A, Pentachlorphenol (PCP), Phthalate und Diisopropylnaphthalin (DIPN) [URL12a, URL12b] sollten regelmäßig überwacht werden, da viele dieser Kontaminanten das Potenzial zur Migration aus den hergestellten altpapierhaltigen Produkten (Faltschachtelkarton bzw. Wellpappenverpackungen) in das verpackte Lebensmittel aufweisen. Aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften dürfen sie nicht, oder nur in technisch unvermeidbaren Konzentrationen, im Verpackungsmaterial enthalten sein. Bisher gibt es in der Papierindustrie noch kein wirtschaftlich umsetzbares Verfahren, um diese kritischen Inhaltsstoffe aus dem Altpapier zu entfernen. Es wurden eine Vielzahl an Projekten u. a. auch am Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt (PMV) durchgeführt, in denen die Ausschleusung der kritischen Inhaltsstoffe aus dem Altpapierkreislauf untersucht wurden (Flotation, Fraktionierung, thermische Behandlung, ...) [EWA13, GEH04, HAM01, KER10, MÜL98]. In dem am PMV bereits abgeschlossenen Vorgängerprojekt IGF 17756 N wurde die Entfernung dieser kritischen Inhaltsstoffe untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit überkritischem CO₂ der Großteil dieser Inhaltsstoffe aus Altpapier entfrachtet werden kann (siehe Kapitel 3.1.2) [RUN16]. So werden zum Beispiel schon bei 40 °C und 100 bar über 99 % der Mineralöle aus Offset-Coldset bedruckten Zeitungen entfrachtet. Jedoch kann im

hierbei üblichen Batchbetrieb bei jeder Extraktion nur eine begrenzte Menge an Altpapier behandelt werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit und auch die Aussagekraft von für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit wichtigen Prozessparametern des Verfahrens stark eingeschränkt sind. Aus diesem Grund muss ein Verfahren entwickelt und systematisch untersucht werden, mit dem es möglich ist, das Altpapier innerhalb eines kontinuierlichen Prozesses zu extrahieren.

Auch in anderen Industriebereichen, wie der Lebensmitteltechnik wird die Machbarkeit der kontinuierlichen Extraktion mittels eines Extruders im Labormaßstab untersucht. Es gibt jedoch noch kein anwendbares Verfahren, welches sich auf die Extraktion von Altpapier oder Altpapierstoffen übertragen lässt. Neben der allgemeinen Machbarkeit der überkritischen CO_2 -Extraktion im Extruder müssen auch die Auswirkungen der Extraktion und Extrusion auf den Altpapierstoff untersucht werden.

1.2 Stand der Forschung und Entwicklung

1.2.1 Stand der Technik zur Extraktion mit überkritischem CO_2 (sc CO_2)

Kohlendioxid (CO_2) kann in den drei Aggregatzuständen „fest“, „flüssig“ und „gasförmig“ vorliegen. Der jeweilige Zustand ist vom Druck sowie der Temperatur abhängig und ist im Druck-Temperatur-Phasendiagramm durch die Sublimations-, Schmelz- und Dampfdruckkurve von anderen Aggregatzuständen abgegrenzt (vgl. Abbildung 1).

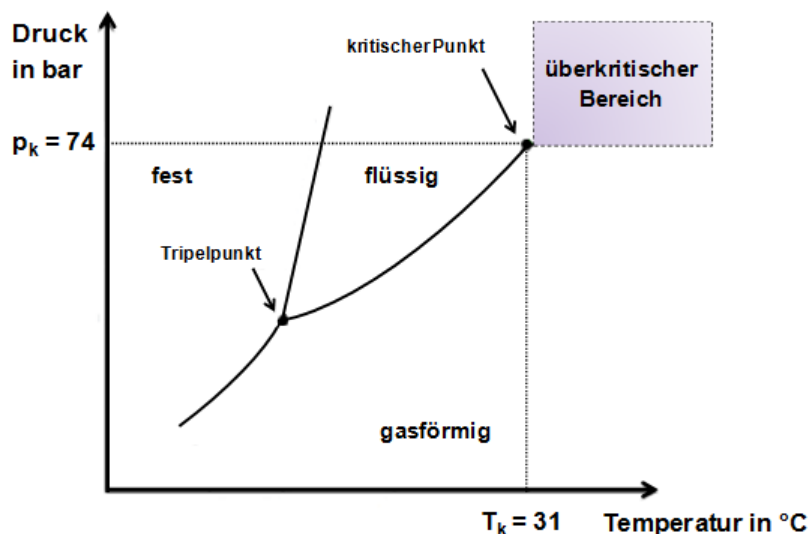


Abbildung 1: Phasendiagramm von Kohlendioxid [GOE06]

Werden in dem Phasendiagramm die Temperatur und der Druck des CO_2 erhöht, so wird bei einer Temperatur von 31 °C und bei einem Druck von 74 bar der kritische

Punkt erreicht. Oberhalb dieses Punktes liegt das CO₂ im überkritischen Zustand vor. In diesem Zustand vereint das CO₂ die Vorteile der flüssigen und der gasförmigen Phase [GOE06]. Durch die hohe Dichte, die der des CO₂ als Flüssigkeit gleicht, sowie die geringe Viskosität und den hohen Diffusionskoeffizienten, die im Bereich von gasförmigem CO₂ liegen, weist das scCO₂ sehr gute Löslichkeits-, Penetrations- und Transporteigenschaften auf [RAN82]. Die Dichte und Viskosität lassen sich durch gezieltes Einstellen von Druck und Temperatur variieren, wodurch die Extraktionseigenschaften dem Anwendungsbereich entsprechend angepasst werden können. Durch den unpolaren Charakter des CO₂ lassen sich besonders unpolare Stoffe gut extrahieren. Für polare Stoffe können sogenannte Cosolventen eingesetzt werden, die eine Polaritätsverschiebung erreichen [GUP07]. Durch die einfache und rückstandsfreie Trennung des Extrakts vom CO₂ durch Druckentspannung und/oder Temperaturreduzierung nach der Extraktion und der damit einhergehenden Phasentrennung ist die scCO₂-Extraktion besonders im Bereich der Lebensmitteltechnologie interessant und etabliert [GOE06]. Bisher wird die scCO₂-Extraktion überwiegend in der Hopfen-, Gewürz- und Koffein-Extraktion eingesetzt [STA84]. Des Weiteren wird sie auch in der Kunststoffverarbeitung zum Schäumen und Reinigen angewendet [LÖH00] oder zum Entölen von Metall- und Glas-Schleifschlämmen [DAH00, SCH97]. Neben der Extraktion von Inhaltsstoffen kann scCO₂ auch zur Imprägnierung, beispielsweise von Kunststofftextilien, genutzt werden [BAN13].

1.2.2 **Stand der Technik zur Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen mittels scCO₂**

Sunarso and Ismadji [SUN09] haben einen umfassenden Überblick über die Dekontamination von kritischen Stoffen aus festen Materialien und Flüssigkeiten mit überkritischem CO₂ veröffentlicht. Sie geben für verschiedene Stoffe wie Naphthalin und Pentachlorphenol (PCP) die Druck- und Temperaturbereiche für deren Löslichkeit in reinem scCO₂ an. Des Weiteren zeigen sie eine Zusammenfassung über die Extraktion von kritischen Stoffen wie polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Pestiziden aus Böden und Sedimenten. Auch eine Vielzahl von Veröffentlichungen über die Extraktionsbedingungen zur Entfernung von Pestiziden aus Früchten, von kritischen Stoffen aus tierischem Gewebe und Lebensmitteln sowie von Metallen wie Kupfer oder Zinn aus Feststoffen und Flüssigkeiten sind dargestellt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die

Stoffe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, der Extraktionszeit und der zu extrahierenden Matrix in unterschiedlich hohem Maß entfernen lassen. Teilweise ist für die Extraktion der Einsatz von Cosolventen notwendig. Für jede Matrix und die zu extrahierenden Stoffe müssen die optimalen Extraktionsbedingungen individuell gefunden werden.

Zur Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier hat es neben dem IGF-Projekt 17756 N, welches von Forschungseinrichtung 1 bearbeitet wurde (Ergebnisse siehe Kapitel 3.1.4), weitere Untersuchungen gegeben. Blaney et al. [BLA97] hat 1997 die prinzipielle Eignung von überkritischem Propan und Kohlendioxid für die Extraktion von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDF) aus Altpapier untersucht. Von gezielt kontaminiertem Papier, welches zunächst auf eine Partikelgröße von unter 0,5 mm gemahlen wurde, konnten Reduktionen des PCDD/PCDF-Gehaltes von über 95 % erreicht werden. Auch Nerín et. al [NER02] hat durch den Zusatz von Methanol zum Kohlendioxid Inhaltsstoffe aus Papierproben im Labormaßstab extrahiert. Jedoch war durch das Volumen des Extraktors (5 ml) die Extraktionsmenge auf ein Gramm limitiert. Schwarz et al. [SCH14] haben ein Patent veröffentlicht, welches die prinzipielle Eignung der überkritischen CO₂-Extraktion zur Entfernung von Mineralölanteilen aus Altpapier beschreibt, jedoch wird dort auf keinerlei Prozessbedingungen oder ähnliches eingegangen. Dieses Patent ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt bereits erloschen.

1.2.3 Stand der Technik zu Extrudern/kontinuierlicher Extraktion

Zur Durchführung von kontinuierlichen Prozessen mit hochviskosen Medien sind Extruder hervorragend geeignet. Aus diesem Grund konnten sich Extruder in der Kunststoffindustrie als Standard-Verarbeitungsmaschinen zur Aufbereitung, aber auch zur Herstellung von Halbzeugen oder auch fertigen Produkten, etablieren. Außerdem wird dieser Maschinentyp aufgrund seiner vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten auch in der Lebensmittel-, Chemie- und Pharmaindustrie sehr häufig eingesetzt. Eine Einteilung der Extruder kann generell nach der Anzahl der Wellen erfolgen [KRE04, KOH07].

Auf Extrudern können, je nach Scheckendurchmesser, Maschinen- und Materialtyp, Durchsätze von 0,1 kg/h bis 100 t/h verarbeitet werden. Einschneckenextruder mit genutetem oder glattem Zylinder sowie gegenläufige Doppelschneckenextruder werden vorwiegend zum Plastifizieren, Fördern und für den Druckaufbau (Überwinden

des Werkzeuggegendrucks) verwendet. Ko-Kneter, gleichläufige Doppelschneckenextruder sowie Mehrwellenextruder kommen dagegen bevorzugt bei komplexeren Fragestellungen, wie z. B. Mischaufgaben in der Kunststoffaufbereitung, dem sogenannten Compoundieren, zum Einsatz. Der Vorteil dieser Extrudertypen liegt dabei im gegenseitigen Abstreifen der zwei oder mehrerer Schnecken bzw. der Stifte, wodurch Selbstreinigung, Scherung und Durchmischung der aufzubereitenden Materialien gewährleistet werden. Die am Markt am meisten verbreitete Maschine für diese Aufgaben ist der gleichläufige Doppelschneckenextruder, der sich insbesondere durch seine universelle Verwendbarkeit auszeichnet. Extruder sind insbesondere für die Kunststoff- und Lebensmittelverarbeitung sehr gut erforscht. Einen Überblick zum Stand der Technik hierbei geben z. B. Potente und White [POT02].

Bezüglich des Einsatzes von Altpapierstoffen auf Extrudern sind dagegen nur wenige wissenschaftliche Arbeiten vorhanden. Die Untersuchungen beschränken sich vorwiegend auf das Aufspleißen von Fasern oder das Herstellen von Papier-Polymergemischen [BOU14, EVE08, TAL10, WES00, ZAU00]. Dabei kommen vorwiegend gleichläufige Doppelschneckenextruder zum Einsatz. Der kontinuierliche Einsatz von überkritischem CO₂ zur Extraktion von Altpapierstoff ist dementsprechend bisher noch nicht erforscht.

Die Zugabe von überkritischem CO₂ in Extruder im Rahmen der Kunststoffverarbeitung ist demgegenüber ein etablierter Prozess. Das überkritische CO₂ wird dabei z. B. als Schlepptmittel bei der Entgasung von Kunststoffschmelzen oder als Treibmittel bei der Herstellung von geschäumten Produkten eingesetzt [KOH07, THR04]. Dabei kommt es allerdings zu einer Entspannung des Gases im Verfahrensteil (Extruder/Düse), die kritischen Inhaltsstoffe würden somit wieder ausfallen. Der Einsatz von überkritischem CO₂ zur Reinigung von Kunststoffschmelzen in einem kontinuierlichen Extraktionsprozess wurde bereits in [LAM06] untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich der gleichläufige Doppelschneckenextruder prinzipiell für die Extraktion eignet. Im Lebensmittelbereich konnten ebenfalls erste Erfolge auf diesem Themengebiet erzielt werden. Dabei kamen sowohl Einschneckenextruder [FOI98, KAS93] als auch Doppelschneckenextruder [MÜL15] zum Einsatz.

In einem ersten Vorversuch wurde innerhalb des Vorgängerprojektes IGF 17756 N ein Altpapierstoff mit einer Stoffdichte von 30 % in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (ZSK 32) gefördert, um die generelle Machbarkeit dieses Prozes-

ses aufzuzeigen. Eine erfolgreiche Förderung bei offenem Austrag war bei einer Drehzahl von 120 U/min für verschiedene Schneckenkonfigurationen (nur Förder-elemente, neutrales und 90° Knetelement, ein und zwei Rückführelemente) möglich.

1.2.4 Eigene Vorarbeiten

PMV

In dem Vorgängerprojekt IGF 17756 N (Ende der Projektlaufzeit: 31.01.2016) wurde am PMV (FE 1) die Extraktion mit überkritischem CO₂ zur Entfrachtung von unerwünschten Inhaltsstoffen aus trockenen Altpapierproben genauer untersucht. Abbildung 2 zeigt das vereinfachte Verfahrensfliessbild der batchweise ablaufenden Extraktion. Das zu extrahierende Material muss für jeden Extraktionsvorgang in den Extraktor eingefüllt werden. Die Probemenge je Extraktionsversuch ist dabei durch das Volumen des Extraktors (0,5 Liter) limitiert.

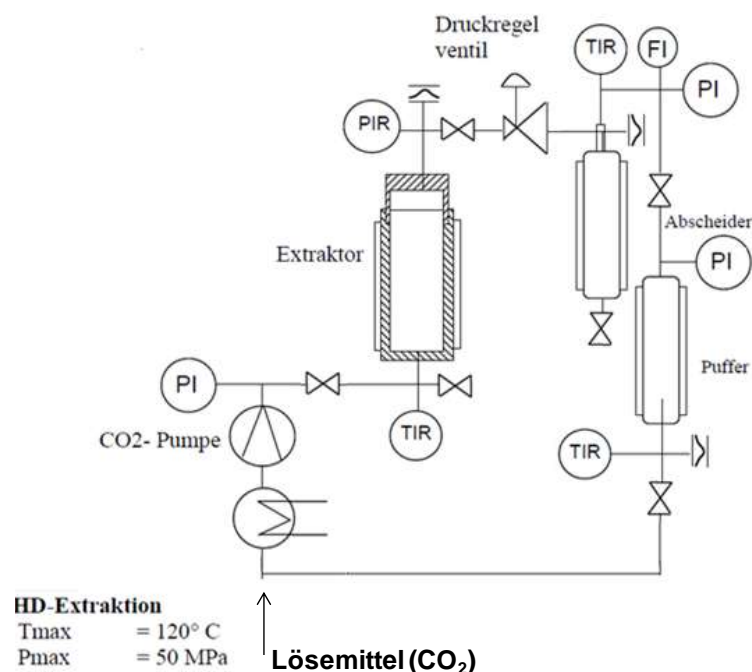


Abbildung 2: Aufbau der Hochdruck-Extraktionsanlage mit CO₂-Rückführung am PMV

Bei der Bestimmung der optimalen Versuchsbedingungen während der Extraktion von Papierproben werden Parameter, wie eingesetzte CO₂-Menge, Extraktionstemperatur und Druck in der Extraktionskammer sowie der Ausgangstrockengehalt des Altpapiers variiert. Um die kritischen Inhaltsstoffe aus dem Altpapier zu extrahieren, müssen die optimalen Extraktionsbedingungen für den jeweiligen Inhaltsstoff aus den Papier- und Kartonprodukten bestimmt werden. Es konnten alle untersuchten kritischen Inhaltsstoffe in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, CO₂-Menge und Aus-

gangstrockengehalt fast vollständig extrahiert werden. Neben den Extraktionsparametern und -bedingungen hat auch das zu extrahierende Material (Rohstoff, Trockengehalt, Probenvorbereitung, ...) einen Einfluss auf die Extraktion.

Ebenfalls wurden in dem Projekt potenzielle Synergien untersucht, die sich aus der Behandlung mit scCO₂ für weitere Prozessschritte ergeben. Durch die Extraktion werden die Festigkeiten der Faserstoffe in Abhängigkeit der Extraktionsbedingungen beeinflusst. Diese werden je nach Einstellung des Drucks, der Temperatur und der eingesetzten CO₂-Menge verringert oder auch verbessert. Durch Messung der Fasereigenschaften zeigt sich, dass es durch die Extraktion zu keiner Kürzung der Faserlänge oder signifikanten Änderung der Faserbreite oder Fibrillation kommen kann. Durch die Extraktion kann jedoch der Weißgrad der Faserstoffe negativ beeinflusst werden und auch die Flotation wird leicht beeinträchtigt. Die Dithionitbleiche wird durch die Extraktion negativ beeinflusst, wohingegen die Peroxidbleiche an dem extrahierten Faserstoff etwas besser wirkt. Des Weiteren scheint die Extraktion einen positiven Effekt auf die Retentionswirkung zu haben und auch der chemische Sauerstoffbedarf im Prozesswasser kann reduziert werden, was einen positiven Einfluss auf den Papierherstellungsprozess und die Umweltauswirkungen hat.

Neben der Untersuchung einer potenziellen Teilstromentfrachtung wurde ein Vorversuch zur kontinuierlichen Papierförderung im Extruder durchgeführt. Abschließend wurden neben einer Modellierung der Extraktion noch Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für die scCO₂-Extraktion zur Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier vorgenommen.

SKZ

In den letzten Jahren wurde am SKZ (FE 2) durch die Bearbeitung diverser Projekte ein umfangreiches Know-how im Bereich des Einsatzes und der Wirkweise von CO₂ (z.B. beim Schäumen von Kunststoffen oder Extraktion von flüchtigen Inhaltsstoffen aus der Kunststoffschmelze) innerhalb von Extrudermaschinen erarbeitet. Durch die umfangreichen Forschungsaktivitäten im Bereich aller verfügbaren Verfahrenskonzepte der Compoundierung sind die verfahrenstechnischen Zusammenhänge innerhalb der Extruder bestens bekannt, sodass das Wissen um die grundlegenden Wirkzusammenhänge und die Erfahrung aus diversen erfolgreichen Verfahrensentwicklungen für das geplante Forschungsvorhaben verwendet werden kann. Gerade im Bereich der Doppelschneckenextruder ist ein hohes Prozessverständnis vorhanden.

Beispielhaft wurde in diesem Bereich die Analyse und Modellierung der Längenverteilung von Glasfasern bei deren Einarbeitung in Doppelschnecken untersucht (DFG, BA 1841/5-2). Ein anderes erfolgreich abgeschlossenes Forschungsvorhaben aus dem Lebensmittelbereich hatte die Untersuchung der Extraktion von Inhaltsstoffen aus Rapspresskuchen mit einem Extruder als Ziel (IGF, 15459 N). Eine weitere Verfahrensentwicklung beinhaltete die Herstellung von radial gradierten Vollstäben mit einem eigens dafür konzeptionierten und gefertigten Extrudersystem (Bayer. StMWI, VIII/3-3852/45/5).

2 Forschungsziel / Lösungsweg

2.1 Forschungsziel

Das Hauptziel dieses Projektes ist es, die bisher im Batchbetrieb durchgeführte, erfolgreiche Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier (Vorgängerprojekt IGF 17756 N) für eine potenzielle industrielle Anwendung mit kontinuierlicher Prozessführung zu verbessern und ein hochwirksames, effizientes Verfahren für die Papier- und die papierverarbeitende Industrie zu schaffen. Dafür sollen in diesem Projekt die Grundlagen zur Entwicklung einer Extraktion im Extruder mittels überkritischem CO₂ erforscht werden.

2.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Die prinzipielle Funktionsweise des Extraktionssystems soll für den kontinuierlichen Betrieb auf eine Extrudermaschine adaptiert werden. Da für den Einsatz von Faserstoffsuspensionen in Extrudern bisher keine weitreichenden Untersuchungen durchgeführt wurden, sollen zu Beginn des Projektes zunächst grundlegende Erkenntnisse zur Förderbarkeit und zum Materialverhalten verschiedener Altpapierstoffe ausgehend von verschiedenen Extruderkonzepten generiert werden.

Aufbauend auf diesem Wissen wird ein geeignetes Extruderkonzept ausgewählt und eine Anlage zur Untersuchung einer kontinuierlichen Extraktion konzipiert und aufgebaut. Daran schließen sich systematische Untersuchungen zur Erreichung der benötigten Randbedingungen für eine wirksame Extraktion (z. B. Druckaufbauvermögen, Dichtheit) an. Für die Dosierung des überkritischen CO₂ wird auf etabliertes Equipment zurückgegriffen. Zur Abführung des überkritischen CO₂, welches bei erfolgreicher Extraktion die kritischen Stoffe beinhaltet, soll ein geeignetes System entwickelt und innerhalb der Versuchsreihen erprobt werden. Die für den späteren Einsatz der gereinigten Altpapierstoffe notwendigen papiertechnologischen Eigenschaften werden im Rahmen der Untersuchungen ebenso überwacht wie die Wirksamkeit der Extraktion auf den Gehalt der kritischen Inhaltsstoffe.

Nach erfolgreichem Projektverlauf soll die generelle Machbarkeit einer kontinuierlichen Extraktion von Altpapierstoffen mit Extrudermaschinen validiert sein. Die durch die umfangreichen Untersuchungen im Rahmen des Projekts generierten Erkenntnisse sollen dazu dienen, die Etablierung eines industriellen und effizienten Systems

zur Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen für den Einsatz vor allem bei KMUs der papierherstellenden Industrie voranzutreiben.

2.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Der innovative Beitrag des Vorhabens besteht darin, eine kontinuierliche überkritische CO₂-Extraktion im Extruder zu realisieren. Hierfür werden zunächst grundlegende Untersuchungen durchgeführt, die sich mit der Dosierung und der Förderung von Altpapierstoffen mit verschiedenen Stoffdichten auf verschiedenen Extrudern befassen. Nach Auswahl des geeignetsten Extruders wird die Extruderkonfiguration optimiert, um den für die überkritische CO₂-Extraktion erforderlichen Extraktionsdruck von über 72 bar bei einer Temperatur über 31 °C im Extruder zu erreichen. Hierfür werden die Extruderschnecken durch verschiedene Elemente wie Knetblöcke und Stauscheiben optimiert. Zusätzlich wird der Austrag des CO₂ nach der Extraktion aus dem Extruder gestaltet, sodass der Faserstoff weiter durch den Extruder gefördert wird und das CO₂ mit den aufgenommenen Inhaltsstoffen abgeschieden werden kann. Parallel wird die Auswirkung der Verdichtung im Extruder auf das Extraktionsverhalten im Extraktor untersucht.

Anhand der Faserstoffuntersuchung auf den Gehalt an verschiedenen kritischen Inhaltsstoffen wie Mineralöle und Benzophenon werden die Extraktionen im Extruder bewertet.

Zur Gewährleistung des weiteren möglichen Einsatzes der behandelten Faserstoffe als Recyclingmaterial zur Herstellung von neuen Papier- und Kartonprodukten wird der Einfluss von Extrusion und Extraktion auf die papiertechnologischen Eigenschaften untersucht. Dabei werden hauptsächlich die Faser-, Suspensions- und Festigkeitseigenschaften analysiert.

2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Zur Bearbeitung dieses Forschungsthemas wurde das Projekt in mehrere Arbeitspakete gegliedert, die im Wesentlichen aufeinander aufbauen und im Folgenden näher erläutert werden.

2.2.1 Untersuchung der Dosier- und Förderfähigkeit von Altpapierstoff im Extruder (AP 1)

Zu Beginn dieses Projektes wird zunächst der Altpapierstoff für die folgenden Untersuchungen hergestellt bzw. organisiert. Zunächst werden zwei typische Altpapiere beschafft, die sich in ihrer flächenbezogenen Masse voneinander unterscheiden.

Für die Untersuchung der Dosier- und Förderfähigkeit des Altpapiers im Extruder werden die Altpapierstoffe mit unterschiedlichen Stoffdichten hergestellt. Dafür wird das Altpapier zunächst desintegriert (zerfaser) und anschließend auf die gewünschte Stoffdichte entwässert. Wird bei den Versuchen kein Einfluss der verschiedenen Produkte festgestellt, wird im weiteren Projektverlauf Krümelstoff aus einer altpapierverarbeitenden Papierfabrik organisiert, vorbereitet (gepresst und aufgelockert) und dann eingesetzt. Zur Bearbeitung der weiteren Arbeitspakete werden im Laufe der gesamten Projektlaufzeit wiederholt neue Altpapierstoffe für die Untersuchungen hergestellt.

Gegenstand der ersten Untersuchungen für eine kontinuierliche Extraktion auf einem Extruder ist die kontinuierliche und gleichmäßige Zuführung des Altpapierstoffes in den Extruder. Abhängig von der jeweiligen Stoffdichte, der Fließ- bzw. Rieselfähigkeit und der Schüttdichte müssen geeignete Dosiersysteme ermittelt bzw. deren Eignung erprobt werden, um die generelle Dosierbarkeit sowie die minimalen und maximalen Durchsätze in Abhängigkeit der jeweiligen Stoffdichte zu bestimmen.

Wird der Stand der Technik von Extrudersystemen und deren Einsatzgebiete sowie die bisherigen Arbeiten zur kontinuierlichen Extraktion mittels CO₂ betrachtet, erscheint der Doppelschneckenextruder als vielversprechendster Extrudertyp zur Erreichung der beschriebenen Projektziele. Hier sind insbesondere die gute Mischwirkung und der flexible und modulare Anlagenaufbau als Vorteile zu nennen. Deshalb soll der Fokus der durchzuführenden Arbeiten des in diesem Projekt geplanten Anlagenaufbaus auf Doppelschneckenextrudern liegen. Problematisch hierbei ist jedoch das generell relativ geringe Druckaufbauvermögen dieses Anlagentyps. Hier können mit Standardmaschinen nur ca. 100 bar erreicht werden. Da generell für Altpapierstoff als Materialsystem bisher kaum Erfahrungen zur Verarbeitung auf Extrudern vorhanden sind, ist es wichtig, im Rahmen der Untersuchungen eine grundlegende experimentelle Datenbasis zur Eignungsbewertung der unterschiedlichen Extrudersysteme (Einschnecken-, Doppelschnecken- oder Mehrwellenextruder) zu

schaffen. Mit diesen Anlagen soll, unter Variation der Extrudergeometrie, der Prozesseinstellungen (z. B. Temperatur, Durchsatz und Drehzahl) sowie der Stoffeigenschaften (Stoffdichte des Altpapierstoffes) das maximale Druckaufbauvermögen und die Mischwirkung für die verschiedenen Maschinensysteme ermittelt werden. Das jeweilige Druckaufbauvermögen kann dabei direkt mittels der in den Extrudern installierten Drucksensoren bestimmt werden.

2.2.2 Untersuchung der Auswirkung der Verdichtung im Extruder auf das Extraktionsverhalten im Extraktor (AP 2)

Im Rahmen des Arbeitspaketes werden Untersuchungen zum Druckverlauf, Temperaturverlauf und zur Verweilzeit für verschiedene Betriebspunkte bzw. Altpapierstoffdichten im Extruder durchgeführt. Der Druck wird mittels geeigneter Drucksensoren, die direkt in das Verfahrensteil des Extruders eingebaut sind, aufgenommen. Die erreichte Verdichtung der Altpapierstoffe im Extruder soll anschließend im Extraktor am PMV nachgestellt werden. Um den vorherrschenden Druck im Extruder widerzuspiegeln, soll ein manuell verschiebbarer Deckelstopfen zur kontrollierten Verdichtung des Extraktionsguts unter Betriebsbedingungen eingebaut werden. Die Verschiebung erfolgt dabei durch einen hydraulischen Stempel an der Unterseite des vorhandenen Extraktors. Es wird getestet, wie sich die Vorverdichtungen der Altpapierstoffe bei unterschiedlichen Stoffdichten auf die Extraktion bei verschiedenen Druck- und Temperatureinstellungen auswirken. Dafür wird der Gehalt an Mineralöl und Benzophenon nach jeder Extraktion analysiert und untersucht, ob Effekte wie eine Kanalbildung im Altpapierstoff oder ein zu starkes Zusammenpressen des Altpapierstoffs die Entfrachtungseffizienz der Inhaltsstoffe reduziert.

2.2.3 Entwicklung der kontinuierlichen scCO_2 -Extraktionseinheit im Extruder (AP 3)

Basierend auf den Ergebnissen aus AP 1 wird hier zunächst in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss eine Basiskonfiguration für den Extruder festgelegt (Gehäuse- und Schneckenkonfiguration). In diesem Arbeitspaket liegt das Hauptaugenmerk auf dem Verhalten des Altpapierstoffes im für die Versuche ausgewählten Extruder. Die Untersuchungen werden hier zunächst noch ohne Zugabe von CO_2 durchgeführt. Der Altpapierstoff wird dem Extruder gravimetrisch über den Haupteinzug mit dem in AP 1.2 ausgewählten und erprobten Dosiersystem zugegeben. Nach einer Förderzone folgt eine Abdichtzone. Durch eine geeignete Schneckenauslegung

soll nach der Abdichtzone ein Druck von ca. 100 bar erzeugt und aufrechterhalten werden, damit später das CO₂ im überkritischen Zustand gehalten werden kann. Dies soll durch entsprechende Schneckenelemente mit abstauender Wirkung erreicht werden. Nach der Abdichtzone folgt die eigentliche Extraktionszone. In dieser Zone soll in den nachfolgenden Arbeitspaketen sowohl die Zugabe als auch die Abfuhr des überkritischen CO₂ erfolgen. Am Extruderende befindet sich wieder eine Abdichtzone, um ein Entweichen des CO₂ durch das Extruderwerkzeug zu verhindern.

Das Einspritzen von CO₂ in einem Extruder entspricht dem Stand der Technik, somit kann für die Konzeptionierung der kontinuierlichen Extraktion auf am Markt verfügbare Dosiersysteme für CO₂ zurückgegriffen werden. Dennoch müssen maschinenseitig für die Durchführung der Versuche mit überkritischem CO₂ einige Modifikationen vorgenommen werden, die innerhalb dieses Arbeitspaketes durchgeführt werden.

Die Dichtheit der Verfahreseinheit muss gewährleistet sein. Damit kein CO₂ austreten und sich somit der Druck innerhalb der Verfahreseinheit absenken kann, werden Dichtungen zwischen den Extrudermodulen untereinander, zwischen die Gehäuse und die Gehäuseeinsätze, sowie auch an den Übergang zur Austragseinheit für das scCO₂ verbaut. Durch die Verformung beim Festziehen der Zuganker des Extruders bzw. der Schrauben der Gehäuseeinsätze gleichen die plastisch verformbaren Dichtungen Unebenheiten der Gehäuse aus und stellen somit die Dichtheit des Systems, auch unter hohem Druck, in der relevanten Extraktionszone, aber auch vor und nach der Extraktionszone sicher. Sollte eine vollständige Abdichtung maschinenseitig nicht möglich sein, muss versucht werden, das verwendete Material hinsichtlich seiner Fließigenschaften an eine Kunststoffschmelze anzupassen.

Der CO₂-Eintrag wird über eine Einspritzdüse realisiert, die standardmäßig zum Einspritzen von flüssigen Medien in den Extruder eingesetzt wird. Hierbei werden ebenfalls Vorkehrungen zur Dichtheit des Systems getroffen. Das CO₂ wird über eine Hochdruck-Gasdosierstation zugegeben, mit der unterschiedliche Durchsätze an CO₂ präzise und regelbar dosiert werden können. Die Dosierstation wird für die Versuche von CO₂-Flaschen oder einem CO₂-Flaschenbündel gespeist.

Eine angepasste Schneckenkonfiguration an der Zudosierungsstelle im Verfahrensteil zur direkten Einarbeitung und Vermischung des scCO₂ nach dem Eintrag in den Faserstoff ist hierfür ebenfalls erforderlich und wird dementsprechend im Rahmen

des Arbeitspaketes ausgelegt und im Rahmen von praktischen Versuchen iterativ optimiert.

Im Gegensatz zu bereits etablierten Systemen zur Eindosierung des CO₂ in den Extruder sind keine marktreifen Systeme zum kontrollierten Austrag von überkritischem CO₂ für Extrudermaschinen vorhanden.

Basierend auf dem in [LAM06] erarbeiteten Konzept zum scCO₂ Austrag bei der Verarbeitung von Kunststoffschmelzen mit Extrudern soll hier eine für Altpapierstoff geeignete Austragseinheit adaptiert werden.

Hierbei ist besonders wichtig, dass kein Druckabfall beim Übergang in den Druckbehälter stattfinden kann, da sonst die bereits aus den Altpapierstoffen extrahierten Kontaminante wieder ausfallen und den Hauptstrom erneut verunreinigen können.

Alle Zuführungsleitungen vom Verfahrensteil des Extruders, sowie auch zwischen den beiden Drucktöpfen, müssen temperiert sein, damit die für den überkritischen Zustand des CO₂ minimal nötigen 31 °C überschritten werden können. Das beschriebene Austragssystem soll im Rahmen dieses Arbeitspaketes aufgebaut und optimiert werden, sodass die Funktion für die nachfolgenden Schritte gewährleistet ist. Die Austragseinheit soll direkt an einen Entgasungseinsatz des Extruders angeschlossen werden. Basierend auf den Erkenntnissen aus [LAM06] sollte der Einsatz eine möglichst große Entgasungsöffnung aufweisen, damit das scCO₂ komplett aus dem Extruder entfrachtet werden kann. Entsprechende Entgasungseinsätze mit gegebenenfalls modifizierten Geometrien sollen ebenfalls in diesem Arbeitspaket untersucht und gegebenenfalls auch konstruiert und gebaut werden.

2.2.4 Optimierung der Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus dem Altpapierstoff im Extruder (AP 4)

In diesem Arbeitspaket werden die Prozessparameter im Extruder variiert, die direkten Einfluss auf die Extraktionsbedingungen haben. So sollen u. a. die Verweilzeit des Altpapierstoffs im Extruder durch Variation der Drehzahl und der Einfluss der Extrudertemperatur auf die Effektivität der Dekontamination mittels scCO₂ betrachtet werden.

Bei den Prozessparametern in der Extraktionszone werden der Extraktionsdruck, die Menge des eingesetzten CO₂ und der Massestrom des CO₂ variiert und der Einfluss auf die Entfrachtung des Altpapiers von kritischen Stoffen bewertet.

Die im Extruder extrahierten Altpapierstoffe werden auf ihren Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen analysiert. Die Reduktion dieser Gehalte im Vergleich zum Referenzaltpapierstoff zeigt die Extraktionseffizienz im Extruder auf. Analysiert werden Mineralölverbindungen (unpolarer Stoff) und Benzophenon (polarer Stoff). In diesem Arbeitspaket werden die in AP 4.1 veränderten Versuchsbedingungen im Extruder bewertet und die optimalen Extraktionsbedingungen für eine kontinuierliche scCO₂-Extraktion aufgezeigt.

2.2.5 Einfluss der Extrusion und Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften (AP 5)

In den vorangegangenen Arbeitspaketen wurde vorwiegend die Effektivität der Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen durch die kontinuierliche Extraktion betrachtet. Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wird nun der Fokus auf die papiertechnologischen Eigenschaften des gereinigten Altpapierstoffes und deren Optimierung gelegt, da für einen möglichen industriellen Einsatz der kontinuierlichen scCO₂-Extraktion kein negativer Einfluss der Extrusion und Extraktion auf die papiertechnologischen Eigenschaften erfolgen darf. Dafür werden der Referenzaltpapierstoff, sowie die extrudierten Altpapierstoffe mit und ohne scCO₂-Behandlung analysiert. Die wesentlichen Eigenschaften sind im Folgenden dargestellt:

- Trockengehalt,
- Fasereigenschaften (Faserlänge und -verteilung, Fibrillation, Curl),
- Suspensionseigenschaften (Entwässerungsverhalten, Wasserrückhaltevermögen).

Des Weiteren werden von den Faserstoffen Laborblätter gebildet und die folgenden Eigenschaften untersucht:

- Mechanische Eigenschaften (Festigkeiten, Biegesteifigkeit),
- Optische Eigenschaften (Weißgrad, L*a*b*, Opazität),
- Oberflächeneigenschaften (Rauheit, Luftdurchlässigkeit).

2.2.6 Personaleinsatz

Dem wissenschaftlichen Mitarbeiter des PMV (Forschungseinrichtung 1) obliegt die übergeordnete Kontrolle der Projektarbeiten (Projektleiter). Die fachliche Leitung sowie die Entwicklungsarbeiten werden von den jeweiligen wissenschaftlichen Mitarbeitern der einzelnen Forschungseinrichtungen (PMV und SKZ) entsprechend der im

Projektantrag definierten Teil-Arbeitspakete durchgeführt. Dokumentationen (Berichterstattung), Vorbereitung von Publikationen und Vorträgen werden gemeinsam bearbeitet. Darüber hinaus obliegen den wissenschaftlichen Mitarbeitern beider FE die Dokumentation aller Ergebnisse. Die routinemäßige Durchführung der komplexen Laborversuche am PMV, FE 1 (Extraktor, Analytik, Messung der papiertechnologischen Eigenschaften) und am SKZ, FE 2 (Extruder) unterliegt erfahrenem Laborpersonal, welches damit den wissenschaftlichen Mitarbeiter unterstützt. Für Hilfstätigkeiten im Labor und bei der Auswertung ist an beiden Forschungseinrichtungen eine studentische Hilfskraft vorgesehen.

Die geleistete Arbeit des wissenschaftlich-technischen Personals an der FE 1, PMV (A.1, HPA A) von insgesamt 15 Personenmonaten über die gesamte Laufzeit des Vorhabens entsprach im vollen Umfang dem bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Gleiches gilt für die geleistete Arbeit des übrigen Fachpersonals und der Hilfskräfte sowie für die Ausgaben von 14.379,25 Euro für die Gerätebeschaffung (1 Stück „Unter Druck verschiebbarer Stempel“) an der FE 1, PMV.

Für die Durchführung der Arbeiten an der FE 2, SKZ wurde nach Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans wissenschaftlich-technisches Personal in Höhe von 25,96 Personenmonaten, Fachpersonal sowie studentische Hilfskräfte eingesetzt. Zum Abschluss des Projekts entstanden Abweichungen (Reduzierungen) der abgerufenen Personalmittel der FE 2 gegenüber der beantragten und bewilligten Summe in Höhe von 1,29 PM. Diese Differenz ist durch einen verminderten Aufwand bei der Durchführung von AP 4 und AP 5 zu erklären. Eine vorausschauende Planung der durchgeführten Extrusionsversuche erlaubte die gleichzeitige Untersuchung einiger Fragestellungen beider Arbeitspakete. Es wurde somit im Sinne einer notwendigen und angemessenen Verwendung der bewilligten Finanzierung gehandelt.

Das eingesetzte Personal in der FE 2 war zur Durchführung des Projekts und zur Zielerreichung notwendig und ihre Einsatzdauer angemessen. Weiterhin wurden zur Projektdurchführung nach Einzelansatz B des Finanzierungsplans das Gerät Gasdosierstation Z400 der Fa. Promix-Solutions für 38.235,80 Euro beschafft sowie Leistungen Dritter nach Einzelansatz C des Finanzierungsplans in Höhe von 14.946,40 Euro für das Leihgerät Hochdrucksystem der Fa. Eurotechnica abgerufen.

Die eingesetzten Mittel waren ebenfalls zur Durchführung des Projekts und zur Zielerreichung notwendig und angemessen.

3 Material und Methodik

3.1 Auswahl der Rohstoffe

3.1.1 Papier- und Kartonproben zur Untersuchung der Dosierbarkeit (AP 1) und zur Untersuchung der Auswirkung der Verdichtung im Extruder auf das Extraktionsverhalten im Extraktor (AP 2)

Zur Untersuchung der Dosierbarkeit von Altpapier in den Extruder (AP 1) wurden zwei Altpapierstoffe eingesetzt, die sich in ihrer flächenbezogenen Masse (m_A) voneinander unterscheiden. Zum einen wurden Offset-Coldset bedruckte Zeitungen ($m_A \sim 45 \text{ g/m}^2$) auf Altpapierbasis eingesetzt sowie zum anderen unbedruckte altpapierhaltige Faltschachtelkartons (FSK) mit einer flächenbezogenen Masse von 350 g/m^2 . Beide Altpapiere wurden einerseits geschnitten und geschreddert und andererseits zerfasert und auf unterschiedlichen Stoffdichten (SD) von 15 %, 30 % und 50 % entwässert (vgl. Kapitel 3.2.1). Des Weiteren wurde die zerfaserte und entwässerte Zeitung für die Untersuchungen im Extraktor (AP 2) eingesetzt. Ein Überblick über die eingesetzten Faserstoffe ist in Abbildung 3 gegeben.

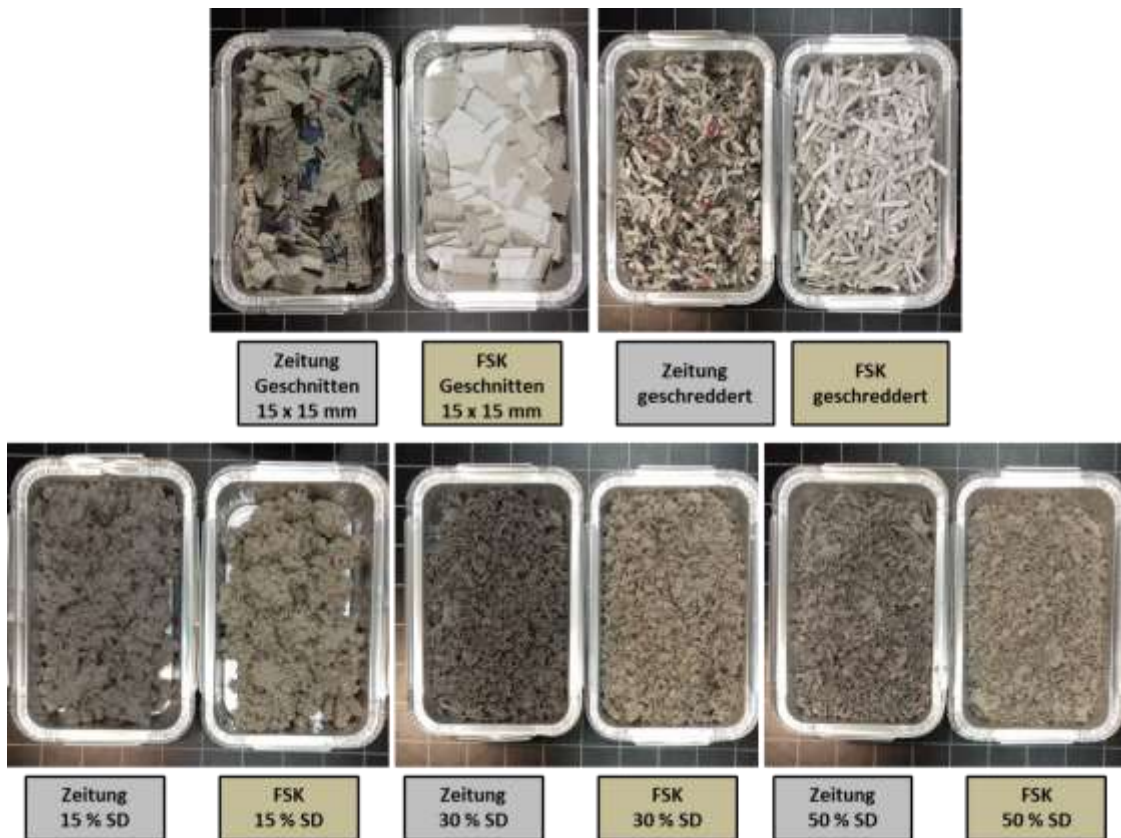


Abbildung 3: Eingesetzte Faserstoffe zur Untersuchung der Dosierfähigkeit

Während der Versuche zur Dosierfähigkeit ist deutlich geworden, dass die Herstellung der Faserstoffe mit verschiedenen Stoffdichten einen enormen Aufwand darstellt und keinen Vorteil gegenüber Industriestoff aufweist, sodass für die weiteren Versuche ein Krümelstoff aus der Industrie eingesetzt wird (siehe Kapitel 3.1.2).

3.1.2 Industriestoff zur Untersuchung der Förderfähigkeit der Faserstoffe im Extruder (AP 1) sowie für die Extrusionsversuche (AP 3 - AP 5)

Für die Untersuchung der Förderfähigkeit der Faserstoffe in den Extrudern (AP 1) sowie für die Extrusionsversuche (AP 3 - AP 5) wurde Faserstoff aus einer Papierfabrik beschafft und anschließend auf einen Trockengehalt von ca. 40 % gepresst. Dafür wurde in einer altpapierverarbeitenden Papierfabrik zur Herstellung von grafischen Papieren Krümelstoff mit einer Stoffdichte von ca. 30 % nach der Dispergierstufe entnommen und entsprechend entwässert (vgl. Kapitel 3.2.1). Der Altpapiereintrag in der Papierfabrik bestand aus 60 % Deinkingware (AP-Sorte 1.11) und 40 % Illustrierte (AP-Sorte 1.06).

Im Laufe des Projektes hat sich herausgestellt, dass dem Faserstoff ein Additiv hinzugegeben werden muss, damit die kontinuierliche Extraktion im Extruder ermöglicht

werden kann. Die eingesetzten Additive werden im nachfolgenden Kapitel und die Wirkung auf die Verfahrensweise im Extruder in Kapitel 4.3.2 ausführlich beschrieben.

3.1.3 Additive

Während der Versuche zur Entwicklung der kontinuierlichen scCO_2 -Extraktionseinheit im Extruder wurde gezeigt, dass für den Extraktionsprozess kein reiner Faserstoff verarbeitet werden kann. Folglich wurden Prozessadditive eingesetzt, um das Fließverhalten des feuchten Faserstoffs im Extruder zu verbessern und die Extraktionszone durch den Einsatz von entsprechenden Schneckenelementen mit dem Faserstoff ausreichend abdichten zu können. In Abbildung 4 sind die entsprechenden Strukturformeln der eingesetzten Zusatzstoffe dargestellt.

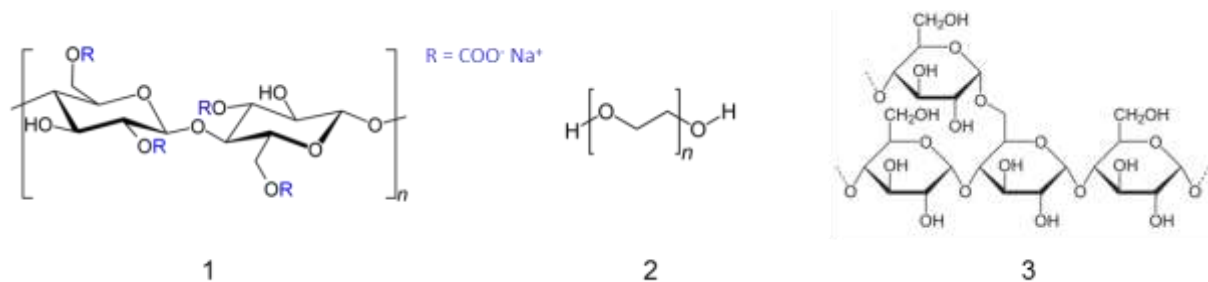


Abbildung 4: Strukturformeln der verwendeten Additive zur Verarbeitung des Faserstoffs
1) Natriumcarboxymethylcellulose, 2) Polyethylenglycol, 3) Modifizierte Stärke

Auswahlkriterien für die Additive waren unter anderem eine gute Verarbeitbarkeit mit Wasser und Cellulose, um als Bindemittel das inhomogene Zweiphasensystem zu homogenisieren. Des Weiteren sollten durch das Additiv keine zusätzlichen Störstoffe in die Papiermatrix eingebracht werden. Da das gereinigte Papier später auch in Kontakt mit Lebensmitteln kommen soll, wurde außerdem darauf geachtet, dass die Additive gesundheitlich unbedenklich sind oder auch als Lebensmittelzusatzstoffe deklariert sind. Idealerweise sollte das Additiv keinen negativen Effekt auf die Papiereigenschaften haben. Die folgenden Substanzen kamen in der Prozessentwicklung zum Einsatz:

- Natriumcarboxymethylcellulose (NaCMC): Carboxymethylcellulose Natriumsalz $\geq 98\%$ (Fa. Carl Roth GmbH + Co KG)
- Polyethylenglycol (PEG): Polyglykol 35000 S (Fa. Clariant Produkte GmbH)
- Modifizierte Stärke: Cationamyl 9865 (Fa. Agrana AG)

3.1.4 CO₂

In beiden Forschungseinrichtungen wurde zur Extraktion $\geq 99,7$ Vol.% reines Kohlendioxid (nach ISO 14175) eingesetzt. Die Entnahme erfolgt aus einer 40 l Steigrohrflasche, in der das Kohlendioxid im flüssigen Zustand vorliegt.

3.2 Versuchsdurchführung

3.2.1 Herstellung der förderfähigen Altpapierstoffe

Faserstoff für Dosierversuche (AP 1) und Extraktionsversuche am PMV (AP 2)

Die Papier- und Kartonprodukte werden in ca. 2,5 cm Stücke gerissen und 480 g_{otro} im LC Pulper bei einer Stoffdichte von 4 % für 5 min zerkleinert. Das zur Verdünnung eingesetzte Leitungswasser hat eine Temperatur von 40 °C. Der zerkleinerte Faserstoff wird anschließend in einer Wäscheschleuder entwässert. Hierfür wird ein Faservlies und ein Papiermaschinensieb in die Trommel eingerollt, auf dem der entwässerte Faserstoff zurückgehalten wird. Dieser wird der Wäscheschleuder entnommen, zunächst in kleine Stücke gerissen und anschließend mechanisch zerkleinert. Nach diesen Prozessschritten hat der Faserstoff eine Stoffdichte von ca. 25 – 35 %. Zur weiteren Entwässerung wird der Faserstoff in einer Presse entwässert. Schematisch ist das Vorgehen in Abbildung 5 dargestellt. Anschließend wird der Faserstoff noch homogenisiert und dafür agglomerierte Faserstoffbrocken (z. B. durch eine Kugelmühle ohne Schneideinsatz) wieder aufgebrochen.

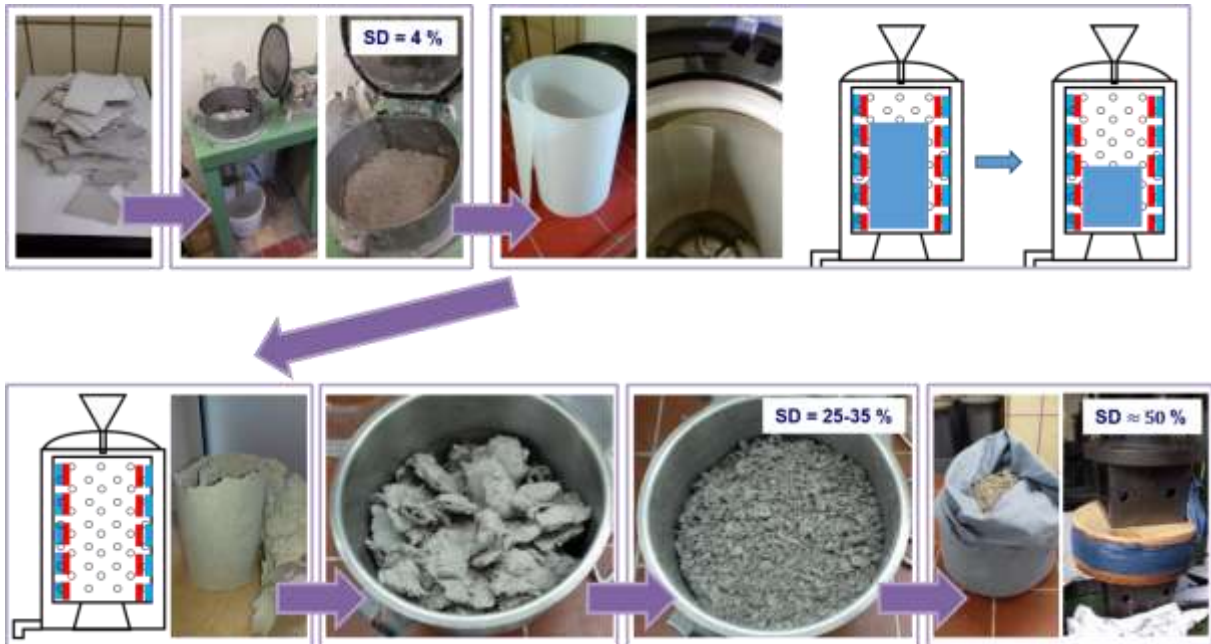


Abbildung 5: Herstellung des Faserstoffs für Dosierversuche (AP 1)

Da für die Hauptversuche der Herstellungsaufwand der Faserstoffe aus Altpapier zu hoch ist (vgl. Abbildung 5), wird wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, Krümelstoff aus einer Papierfabrik mit einer Stoffdichte von ca. 30 % organisiert. Dieser Faserstoff wird anschließend - wie bei den Faserstoffen für die Dosierversuche - mittels einer Presse weiter entwässert und Faserstoffagglomerate durch eine Kugelmühle (ohne Schneideinsatz) wieder aufgebrochen.

Klassifizierung

Bevor der Faserstoff in den Extruder eingetragen wird, muss er über ein Klassiersieb mit Lochdurchmessern von 7 mm gefördert werden (Abbildung 6). Dies stellt sicher, dass keine größeren Faserstoffagglomerate in den Extruder gelangen und somit die Dosierung und/oder Förderung beeinträchtigen können.

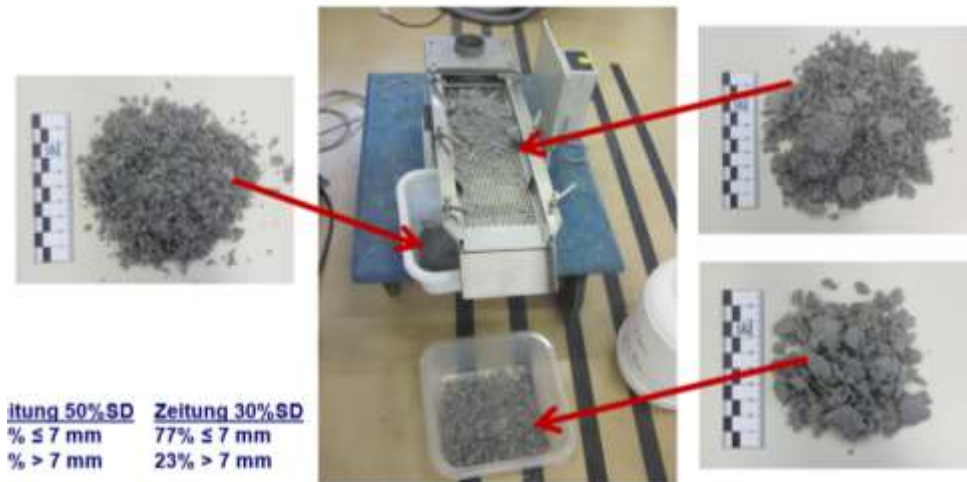


Abbildung 6: Separation mit Klassiersieb (\varnothing 7 mm)

3.2.2 Modifizierte Extraktionsanlage am PMV mit hydraulischem Stempel

Im Vergleich zum Vorgängerprojekt IGF 17756 N wurde die Extraktionsanlage am PMV durch einen hydraulischen Stempel ergänzt (s. Abbildung 7). Der Faserstoff wird für die Extraktion in einen Stoffbeutel gepackt, sodass er in den Extraktor eingesetzt und nach der Extraktion wieder entnommen werden kann. Durch den hydraulischen Stempel kann der Faserstoff im Extraktor vor der Extraktion gezielt verdichtet werden. Das entwässerte Filtrat kann dabei durch das noch offene Einlassventil für das CO_2 ablaufen. Ist der Faserstoff verdichtet, wird die CO_2 -Zuführung an den Stempel angeschlossen und das CO_2 strömt durch den hydraulischen Stempel in den Extraktor und wird dort auf den gewünschten Druck verdichtet. Der überkritische Zustand wird erreicht, indem zusätzlich der Mantel des Extraktors beheizt wird und das CO_2 somit den kritischen Punkt (vgl. Kapitel 1.2.1) überschreiten kann. Die zu extrahierenden Substanzen werden mit dem CO_2 aus dem Extraktor geführt und nach einer Druckentspannung ausgefällt und im Abscheider aufgefangen. Das somit wieder gereinigte CO_2 wird im Kreislauf gefahren und für die weitere Extraktion eingesetzt. Das Extraktionsprinzip ist ausführlich im Abschlussbericht des IGF Projekts 17756 N [RUN16] beschrieben.

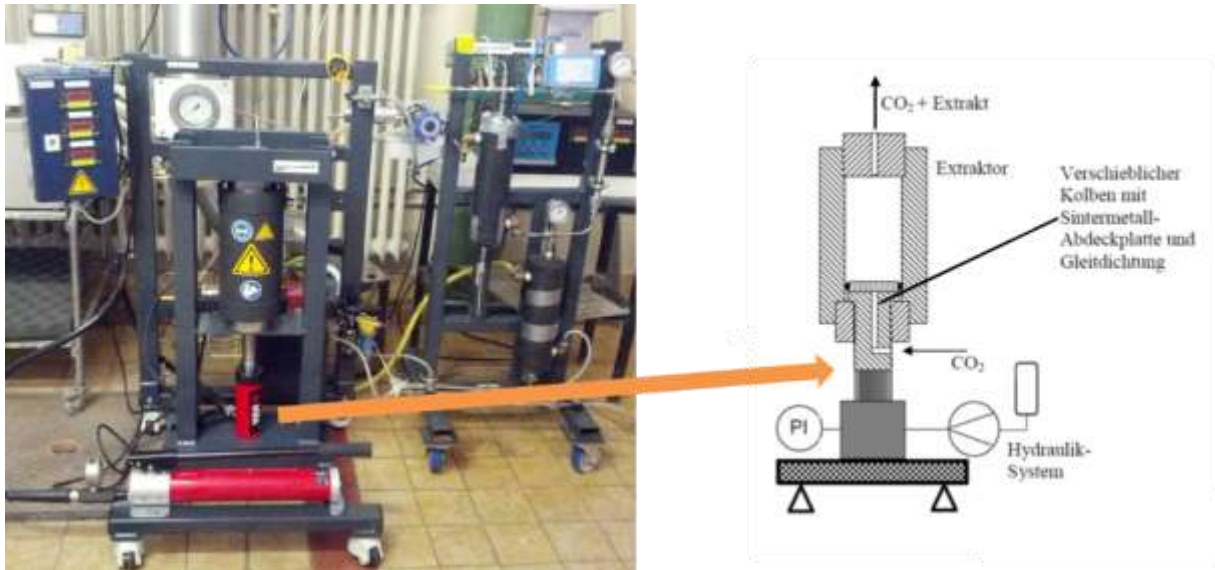


Abbildung 7: Versuchsaufbau Extraktionsanlage am PMV mit hydraulischem Stempel

Während der Versuche im Extraktor ist deutlich geworden, dass der Faserstoff mit einer Stoffdichte von 25 % noch zu feucht ist, um homogen in den Extraktor eingetragen werden zu können. Aus diesem Grund wird er in einer Handpresse vorgepresst und anschließend in den Extraktor überführt, um ihn dort weiter zu verdichten (Abbildung 8).



Abbildung 8: Vorverdichtung des Faserstoffs vor dem Eintrag in den Extraktor

3.2.3 Eingesetzte Extrusionssysteme

Am Markt stehen verschiedene Extruder für die Aufbereitung und Verarbeitung von Kunststoffen zur Verfügung. Diese können nach Anzahl und Drehsinn der Wellen

eingeteilt werden. Einen Überblick über die gebräuchlichsten Systeme gibt Abbildung 9.



Abbildung 9: Einteilung der Extruder nach Wellenzahl, nach [KOH07]

Die Extrudertypen ähneln sich in ihren Aufgaben, unterscheiden sich aber deutlich in ihrer Geometrie. In Abbildung 10 sind zur Verdeutlichung die Geometrien der verschiedenen Extruderkonzepte schematisch dargestellt.

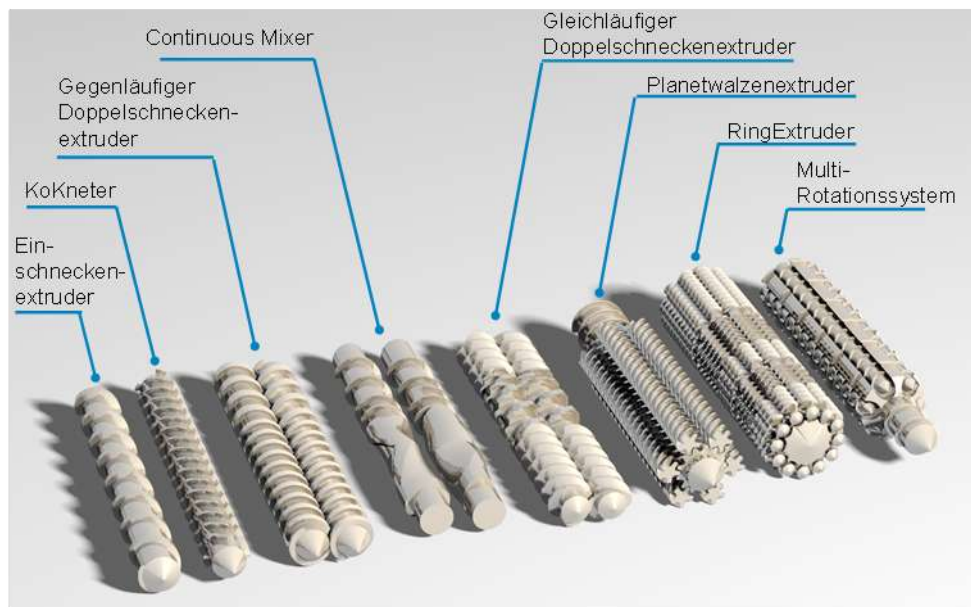


Abbildung 10: Schematischer Überblick der Geometrie verschiedener Extrudertypen

Dabei bieten die unterschiedlichen Systeme je nach Produkt und Anforderungen spezifische Vorteile [KOH07]. Einschneckenextruder und gegenläufige Doppelschneckenextruder werden vorwiegend im Verarbeitungsschritt für die Herstellung von Produkten und Halbzeugen wie Rohre, Profile oder Folien eingesetzt. Ihre Aufgaben erstrecken sich dabei im Wesentlichen auf Plastifizieren und Druckaufbau. Homogenisieren und Entgasen ist generell ebenfalls auf diesen Maschinen möglich. Für die Aufbereitung von Kunststoffen ist die Misch- und Entgasungswirkung von Einschneckenextrudern und gegenläufigen Doppelschneckenextrudern häufig aber nicht mehr ausreichend. Für die Aufbereitung von Kunststoffen finden deshalb wegen

ihrer Modularität und guten Mischwirkung gleichläufige Doppelschneckenextruder die weiteste Verbreitung. Daneben sind noch Spezialsysteme wie der KoKneiter oder der Planetwalzenextruder für besonders anspruchsvolle Mischaufgaben zu finden.

Am SKZ stehen die aufgeführten Extruder als Laborausführungen mit einem Durchsatzbereich von 5 - 100 kg/h zur Verfügung. In Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde festgelegt, sich in dem Projekt zunächst auf die Systeme mit der größten wirtschaftlichen Bedeutung zu beschränken. Diese stellen Einschnecken-, gleichlaufender und gegenlaufender Doppelschneckenextruder dar. Mit diesen Anlagen wurden Versuche zum Druckaufbauverhalten durchgeführt und ein Extrusionssystem für die weiteren Arbeiten festgelegt. Folgende Extrudertypen kamen dabei zum Einsatz:

- Einschneckenextruder ZE45 der Hans Weber Maschinenfabrik GmbH
- Konisch gegenläufiger Doppelschneckenextruder KM40 der KraussMaffei Berstoff GmbH und CE3 der Hans Weber Maschinenfabrik GmbH
- Gleichläufiger Doppelschneckenextruder ZE25 UTX der KraussMaffei Berstoff GmbH und ZSK26 der Coperion GmbH

Für den Einschneckenextruder kamen dabei verschiedene Schneckenkonfigurationen zum Einsatz. Die Schnecken und Zylinderkonfigurationen der gleichläufigen Doppelschneckenextruder konnten dabei aufgrund der Modularität der Maschinen während der Versuche variiert werden. Letztlich wurde die Verfahrensentwicklung auf einer ZSK26 der Coperion GmbH mit einem Schneckendurchmesser von 26 mm und einer Verfahrenslänge von $L/D = 60$ durchgeführt (vgl. Abbildung 11).



Abbildung 11: Gleichlaufender Doppelschneckenextruder der Fa. Coperion mit einer Verfahrenslänge von $L/D = 60$

3.2.4 Gasdosierstation

Das $scCO_2$ wird mit einer Hochdruck-Gasdosierstation über eine Einspritzdüse (vgl. Abbildung 12) nach der ersten Abdichtzone in den Extruder injiziert. Der jeweilige $scCO_2$ -Durchsatz wird an der Gasdosierstation eingestellt und durch einen Druckspeicher automatisch gegen den auftretenden Gegendruck des Extruders geregelt und somit präzise dosiert. Die Dosierstation wird für die Versuche von einem Flaschenbündel an CO_2 -Flaschen gespeist.



Abbildung 12: Einspritzdüse zur Gasinjektion

Für die Versuche kamen die beiden in Abbildung 2 dargestellten Gasdosierstationen zum Einsatz. Bis zu einem $scCO_2$ -Durchsatz von 1,5 kg/h wurde die Gasdosieranlage Z400 von der Fa. Promix Solutions (vgl. Abbildung 13, links) eingesetzt, welche im Rahmen des Projektes angeschafft wurde. Diese kann bis zu 1,5 kg CO_2 pro Stunde bei einem Vordruck von 80 bar dosieren. Der maximale Arbeitsdruck beträgt bei dieser Station 400 bar. Bei größeren benötigten Gasdurchsatzmengen wird die Gasdosierstation DSD500 von der Fa. Maximator (vgl. Abbildung 13, rechts)

eingesetzt, welche bis zu 20 kg CO₂ pro Stunde bei einem Extruderdruck von bis zu 350 bar dosieren kann.



Abbildung 13: Gasdosierstation Z400 der Fa. Promix-Solutions [PRO19] (links) und DSD500 der Fa. Maximator [MAX15] (rechts)

3.2.5 Entspannungseinheit

Die CO₂-Entspannungseinheit (vgl. Abbildung 14) übernimmt das CO₂ direkt hinter der Extraktionseinheit am Extruder und wurde speziell für die Versuche von der Fa. Eurotechnica gebaut, da derzeit kein System zum kontrollierten Austrag von überkritischen CO₂ kommerziell zu Verfügung steht. Die Einheit ist ausgelegt für einen Massenstrom von 1 bis 10 kg CO₂/h bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 80 bis 100 bar.

Das überkritische CO₂ wird beim Austritt aus der Extraktionszone in den Hochdruck-Auffangbehälter mit Filtern (Puffer) geleitet. Hierbei ist besonders wichtig, dass es nicht zu einem Druckabfall beim Übergang in den Druckbehälter kommt, da sonst die bereits aus den Altpapierstoffen extrahierten Kontaminante vorzeitig ausfallen. Weiterhin muss auf eine geregelte Temperierung aller Zuleitungen geachtet werden,

damit die Temperatur über der für überkritisches CO₂ notwendigen Minimaltemperatur von 31 °C gehalten werden kann.

Die Entspannungseinheit besteht aus einem Druckreduzier-Regelventil gefolgt von einem Auffangbehälter für das komprimierte CO₂ und einem Abscheidebehälter zur Abtrennung vom Extrakt. Das System wurde auf einen Stahlrahmen montiert und mit der notwendigen Mess- und Regeltechnik ausgestattet.

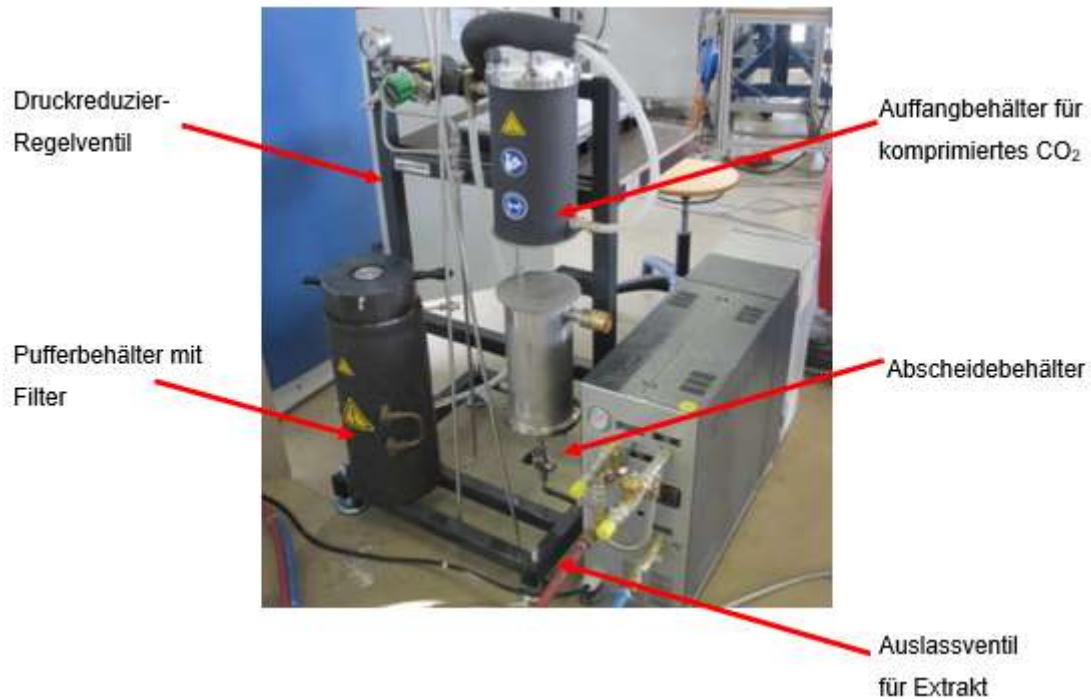


Abbildung 14: CO₂-Entspannungseinheit der Fa. Eurotechnica

3.2.6 **Verwendete Normen**

In diesem Projekt wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Parameter auf Grundlage der dazu angegebenen Normen gemessen. Bei Abweichungen zur Norm ist dies bei der Ergebnisdarstellung entsprechend angegeben.

Tabelle 1: Verwendete Normen

Parameter	Norm
Aschebestimmung bei 525 °C	ISO 1762:2001
Faserstoffe – Nassaufschlagen im Labor	ISO 5263-2:2004
Fasereigenschaften	Prüfvorschrift FiberLab4.0: Faseranalyse
Halbstoffe – Bestimmung der Stoffdichte	DIN EN ISO 4119; 05/1996
Laborblattbildung für physikalische Prüfungen	DIN EN ISO 5269-2; 10/2000
Deinking	INGEDE-Methode 11 und DIN SPEC 55700
Bestimmung optischer Eigenschaften von Deinkingstoffen und Filtraten	INGEDE-Methode 2
Papier, Pappe und Faserstoff – Bestimmung des Trockengehaltes – Wärmeschränkverfahren	DIN EN ISO 638; 01/2009
Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung	DIN EN 20187; 11/1993
Statischer Entwässerungswiderstand nach Schopper-Riegler	DIN EN ISO 5267-1; 10/2000
Herstellung von Probeblättern und Filtraten aus Deinkingstoff für die Bestimmung optischer Eigenschaften	INGEDE-Methode 1
Schüttdichte	DIN EN ISO 60
Rieselfähigkeit	DIN EN ISO 6186

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchung der Dosier- und Förderfähigkeit von Altpapierstoff im Extruder (AP 1)

4.1.1 Förderfähige Altpapierstoffe

Zunächst wurden, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, Altpapierstoffe hergestellt, die im weiteren Verlauf des Projektes eingesetzt werden. Eine Zusammenfassung der Grundeigenschaften ist in Tabelle 2 dargestellt. Es wurden zwei verschiedene Papierprodukte und eine Faserstoffsuspension aus der Industrie („Krümelstoff“) als Altpapierstoffe eingesetzt. Der Krümelstoff wurde von einer grafischen Papierfabrik bezogen, in der ca. 60 % Altpapier der Sorte 1.11 (Deinkingware) und ca. 40 % der Sorte 1.06 (Unverkaufte Illustrierte, mit oder ohne Kleberücken) verarbeitet werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Entwässerungswiderstand (SR-Wert) bei der Zeitung und beim Krümelstoff höher ist als beim Faltschachtelkarton. Die Fasereigenschaften liegen bei beiden Produkten in etwa auf gleichem Niveau. Trotz der Unterschiede verhalten sich die beiden Stoffe im Extruder gleich (vgl. Kapitel 4.1.2 und 4.1.3). Wie zu erwarten, sind keine Unterschiede in den Parametern zu erkennen, wenn die Altpapierstoffe mit unterschiedlicher Stoffdichte hergestellt werden, da sie sich lediglich darin unterscheiden, dass die Produkte mit höherer Stoffdichte stärker mechanisch ausgepresst wurden.

Tabelle 2: Grundeigenschaften der eingesetzten AP-Stoffe bei verschiedenen Stoffdichten

	Stoffdichte	SR-Wert	Asche	Lc(l)	Curl	Fines (A)	Fibrillation
	in %	in SR	in %	in mm	in %	in %	in %
Zeitung	15	54	19	1,13	13	44	3,1
	30	53	18	1,17	17	43	3,3
	50	55	19	1,15	15	43	3,3
Falt- schachtel- karton	15	29	25	1,09	15	41	2,6
	30	28	25	1,06	14	42	2,7
	50	25	25	1,07	15	42	2,7
Krümel- stoff	40	60	6	0,95	24	39	3,2

4.1.2 Untersuchung zur Dosierfähigkeit des Faserstoffs in den Extruder

Um die Dosierfähigkeit von Altpapier bestimmen zu können, wurden am PMV Faserstoffe mit unterschiedlichen Stoffdichten aus Offset-Coldset bedruckten Zeitungen (45 g/m^2) hergestellt. Andere Quellen für Altpapier wurden in diesem Versuchsblock nicht verwendet, da Vorversuche gezeigt haben, dass Partikelgröße und Konsistenz der Faserstoffe nicht wesentlich von der Papierquelle abhängen. Vorhandene Unterschiede in der Schadstoffbelastung wurden bereits untersucht und sind erst bei der Extraktion zu berücksichtigen [RUN16]. Die Zeitungen wurden zunächst geschreddert, bei einer Stoffdichte (SD) von 4 % zerfasert und anschließend auf 15 %, 30 % und 50 % SD entwässert. Die Proben mit 30 % und 50 % SD wurden anschließend noch jeweils mittels Klassiersieb auf 7 mm sortiert. Die Probe mit 15 % SD war hierfür jedoch zu nass (vgl. Abbildung 15).

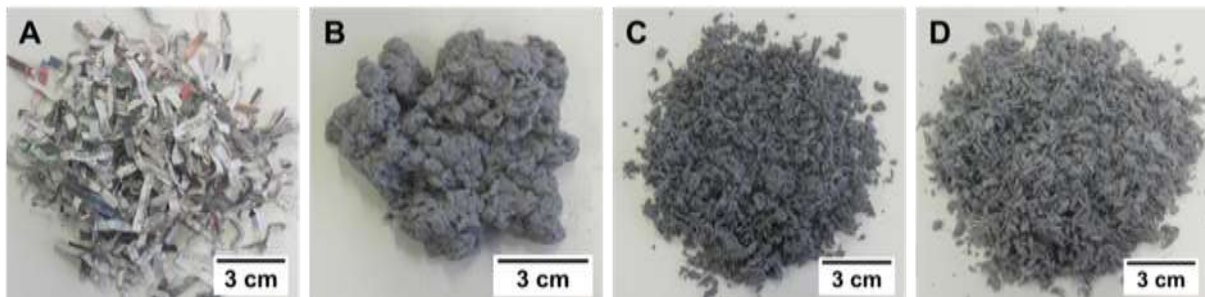


Abbildung 15: Rohmaterial (A) und die hergestellten Faserstoffe mit 15 % SD (B), 30 % SD (C) und 50 % SD (D)

Die so hergestellten Faserstoffe und das Rohmaterial wurden bezüglich Schüttdichte (DIN EN ISO 60) und Rieselfähigkeit (DIN EN ISO 6186) untersucht. Die Messung der Schüttdichte der zerfaserten Zeitung lieferte einen Wert von $0,02 \text{ g/cm}^3$. Dies erklärt sich durch die Größe der Papierschnipsel und das in Folge dessen mit eingeschlossene, große Volumen an Luft. Mit Erhöhung des Wassergehalts – also einer verringerten Stoffdichte – nimmt die Schüttdichte der Faserstoffe dementsprechend zu und erreicht bei der Probe mit dem höchsten Wasseranteil (15 % SD) eine Schüttdichte von etwa $0,42 \text{ g/m}^3$ (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Da es sich um ein inhomogenes Zweiphasensystem handelt, sind dessen Eigenschaften stark vom Wasseranteil abhängig. Die Ergebnisse aus den Rieselfähigkeitstests bestätigen das komplexe Verhalten der Faserstoffe. Keine der untersuchten Stoffdichten war rieselfähig.

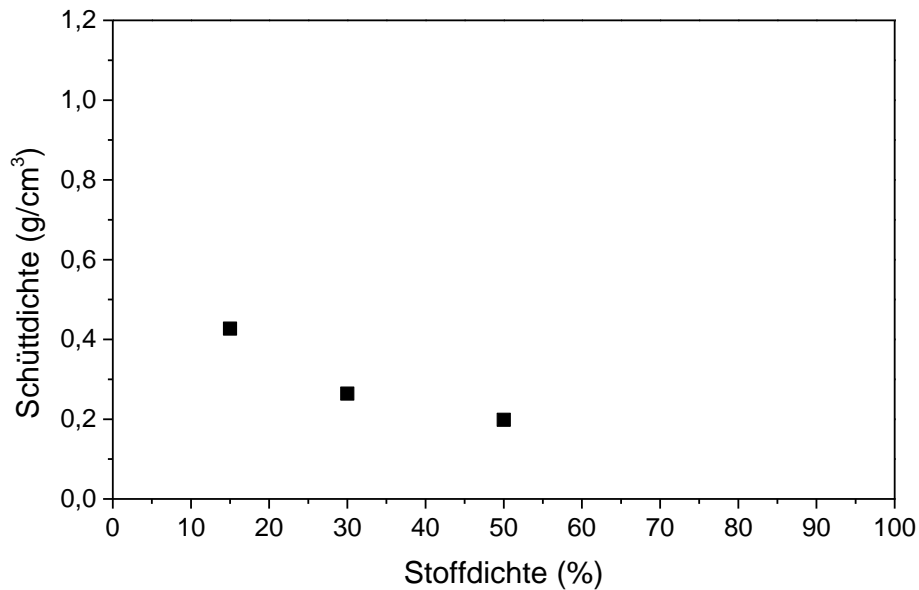


Abbildung 16: Schüttdichte des zerfaserten Zeitungspapiers bei verschiedenen Stoffdichten

Für die Dosierversuche kamen drei verschiedenen gravimetrische Dosierer zum Einsatz. Ein FlexWall® 40 (FW40), sowie zwei Doppelschneckendosierdifferenzialwaagen mit Rührwerk (DDSR20, DDSR40) der Brabender Technologie GmbH. Die DDSR20 war mit Doppelspiralschnecken ausgerüstet, die DDSR40 mit Doppelkonkavschnecken.

Die Dosierversuche mit dem FW40 haben gezeigt, dass eine kontinuierliche Förderung der Faserstoffe grundsätzlich möglich ist. Es kam jedoch trotz Paddelaktivierung zur Brückenbildung in der Dosierung (vgl. Abbildung 17) und die Versuche wurden abgebrochen. Bei Versuchen mit der DDSR20 mit Doppelspiralschnecke hingegen konnte keine kontinuierliche Förderung erzielt werden. Mit der DDSR40 mit Doppelkonkavschnecke konnte der Faserstoff, ohne das Auftreten von Brückenbildung, erfolgreich kontinuierlich gefördert werden. Ein konstanter Durchsatz von etwa 10 kg/h war möglich. Folglich wurde dieses Dosiersystem auch für die weiteren Versuche zur Förderung der Faserstoffe im Extruder eingesetzt.

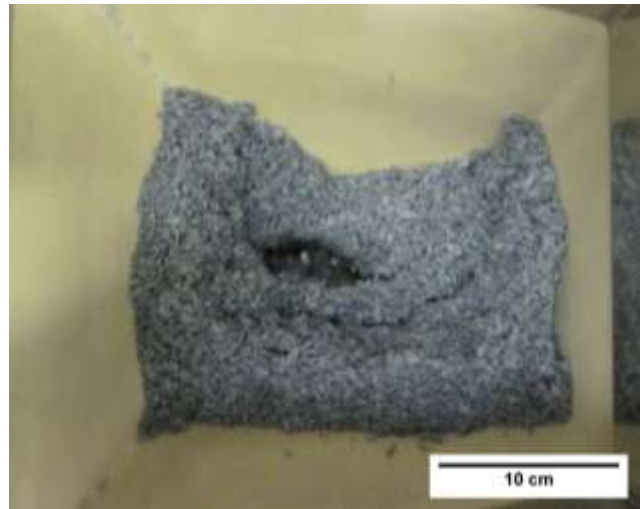


Abbildung 17: Brückenbildung im FW40 bei Dosierversuchen mit Faserstoff mit 50 % SD

4.1.3 Untersuchung zur Förderfähigkeit des Faserstoffs im Extruder

Zur Untersuchung der Förderfähigkeit der Faserstoffe in den Extrudern wurde vom PMV mehrfach Faserstoff aus einer Papierfabrik beschafft und anschließend auf einen Trockengehalt von ca. 40 % gepresst. Die am PMV hergestellten Faserstoffe wurden daraufhin am SKZ auf die Förderfähigkeit im Extruder untersucht.

Eingesetzt wurden hier die in Abschnitt 3.2.3 aufgeführten Extruder. Mit dem Einzschneckenextruder ZE45 konnte allerdings trotz Variation der Gangtiefe im Einzugsbereich (3,95 mm und 6,45 mm) keine kontinuierliche Förderung des Faserstoffs realisiert werden. Die Schnecke mit geringerer Gangtiefe konnte das Material überhaupt nicht einziehen. Bei 6,45 mm hingegen wird der Faserstoff zwar eingezogen, dann jedoch in der Kompressionszone verdichtet und ausgepresst. Das dabei frei werdende Wasser tritt vorne aus der Maschine aus und der Feststoff setzt sich im Extruder fest (vgl. Abbildung 18).

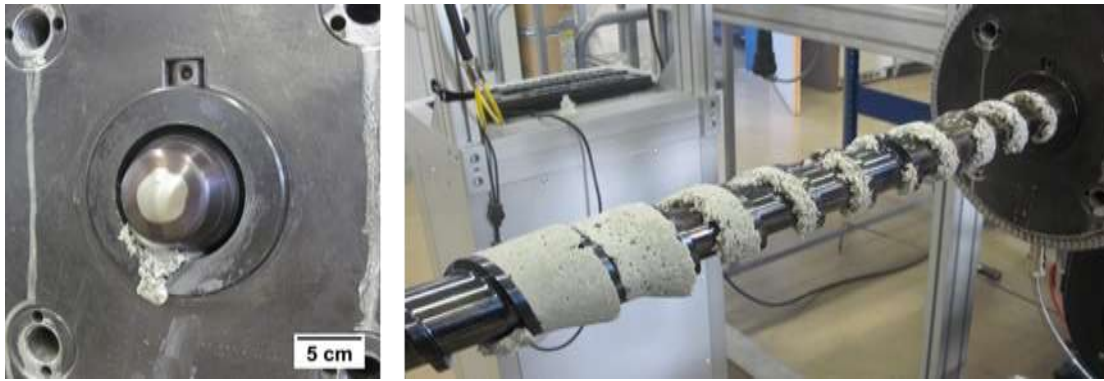


Abbildung 18: Austretendes Wasser während der Förderversuche auf dem ZE46 (links) und ausgepresster Faserstoff in den Schneckengängen (rechts)

Versuche mit dem konisch gegenlaufenden Doppelschneckenextruder CE3 zeigten bereits bei einer Dosierung von 2 kg/h und einer Drehzahl von 60 min^{-1} keinen konstanten Einzug mehr. In Folge kam es zur Brückenbildung im Maschinentrichter, was auch durch zusätzliches Auflockern mit Druckluft nicht behoben werden konnte. Eine Erhöhung des Durchsatzes durch Drehzahlanpassung war somit nicht möglich. Im Vergleich zum Einschneckenextruder wurde das Material jedoch nicht so stark ausgepresst und war beim Austreten vergleichsweise locker (vgl. Abbildung 19).

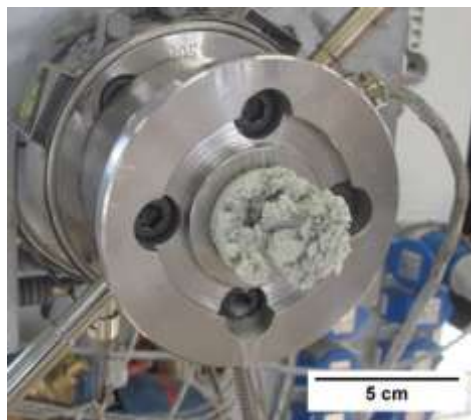


Abbildung 19: Faserstoffaustritt aus dem gegenlaufenden Doppelschneckenextruder CE3

Beim ebenfalls konischen Doppelschneckenextruder KM40 funktionierte der Materialeinzug deutlich besser als beim CE3. Dies erklärt sich durch die vergleichsweise hohe Gangtiefe im Einzugsbereich sowie durch die reduzierte Steigung und Kammbreite. Auch hier funktioniert die Förderung grundsätzlich gut, ohne dass der Faserstoff im Extruder zu stark ausgepresst wird (vgl. Abbildung 20). So ließen sich mit einer 35 mm Runddüse Durchsätze von bis zu 5 kg/h realisieren. Eine Verjüngung des Düsendurchmessers auf 20 mm führte jedoch zu einem stärkeren Auspressen des Materials und zu Druckspitzen von bis zu 240 bar vor der Düse. Weiterhin an-

zumerken ist, dass mit höheren Durchsätzen auch immer mehr Material durch die atmosphärische Entgasung des Extruders nach außen gedrückt wurde. In Konsequenz war ein andauernder Betrieb mit dem KM40 somit nicht möglich.

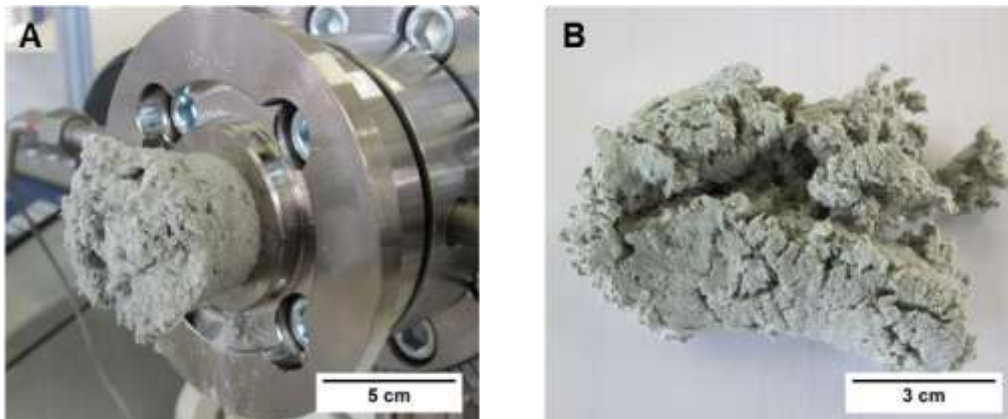


Abbildung 20: Faserstoffaustritt aus dem gegenlaufenden Doppelschneckenextruder KM40 (links) und Nahaufnahme des Fasermaterials (rechts)

Die Förderversuche auf dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder ZE25 zeigten stabilen Materialtransport, jedoch staute sich bei längerem Betrieb sehr feuchtes Material bis zum Haupteinzug zurück und verhinderte den Einzug von neuem Faserstoff. Der ZSK26 zeigte grundsätzlich ebenfalls gute Förderung, ohne dass jedoch ein Materialrückstau erfolgte. Somit konnten stabile Durchsätze von bis zu 5 kg/h erzielt werden. Aufgrund der guten Ergebnisse wurde in einem zweiten Schritt auch die Materialzusammensetzung variiert. In beiden Maschinen wurde dabei Wasser ausgepresst, welches dann aus der Maschine lief. Bei Material mit Stoffdichten unterhalb von 30 % war deshalb kein stabiler Betrieb möglich. Bei höheren Stoffdichten war dies in diesem Versuchsblock unproblematischer und eine Trennung trat so nicht auf. Bei gleicher Stoffdichte der Altpapierstoffe gab es bei der Dosierung und Förderung der Stoffe keinen Unterschied zwischen der Zeitung (Aschegehalt = 18 – 19 %) und dem Faltschachtelkarton (Aschegehalt = 25 – 29 %). Das zeigt, dass der Aschegehalt im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss hat und dass es auch nicht sinnvoll ist, den Mahlgrad der Proben zu variieren, wie es zunächst im Antrag angedacht war. Da die Stoffdichte der dominierende Einfluss bei der Behandlung des Altpapierstoffs im Extruder ist, kann im folgenden Projektverlauf für die Entwicklung der Extrahiereinheit im Extruder ein Krümelstoff aus der Industrie verwendet werden.

Die Ergebnisse aus den Förderversuchen zeigen, dass sich Doppelschneckenextruder für die Verarbeitung von Faserstoffen besser eignen. Sowohl für die gegenlau-

fenden als auch für die gleichlaufenden Varianten war die Förderung des Materials grundsätzlich gut möglich. Beide Verfahren weisen jedoch noch Potenzial für Verbesserungen auf. Ein Grund ist das für Kunststoffschmelzen optimierte Design der Schnecken. Da sich der Faserstoff jedoch vollkommen anders im Extruder verhält, müssen neue Ansätze gefunden werden. Im Falle von Einschneckenextrudern und gegenlaufenden DSE sind die Schnecken jedoch nicht modular aufgebaut und geben deshalb wenig Spielraum für eine kurzfristige Verfahrensoptimierung. Die gleichlaufenden DSE hingegen besitzen einen modularen Schneckenbaukasten, was schnelle verfahrensspezifische Anpassung möglich macht. Aus diesem Grund liegt der Fokus für weitere Untersuchungen auf dem gleichlaufenden DSE.

4.1.4 Untersuchung zum Druckaufbauverhalten in gleichläufigen Doppelschneckenextrudern

In Anbetracht der Extraktion mit scCO_2 muss in der Extraktionszone ein konstanter Druck von mindestens 74 bar aufrechterhalten werden. Hierzu wurden Versuche zum Druckaufbau mit verschiedenen Abstauerelementen durchgeführt. Dabei kamen Zahnmischelemente, neutrale Knetelemente, linksgängige Knetelemente und Linkselemente zum Einsatz, welche in Abbildung 21 dargestellt sind, sowie eine Kombination aus einem linksgängigen Knetelement, und einem neutralen Knetelement.



Abbildung 21: Zahnmischelemente, neutrale Knetelemente, linksgängige Knetelemente und Linkselemente (v.l.)

Das Zahnmischelement zeichnet sich durch eine sehr gute Mischwirkung aus und fungiert als Druckverbraucher. Die Stauwirkung wird jedoch durch die Leckströmung der eingebrachten Nuten abgeschwächt. An einem neutralen Knetelement findet keine Materialförderung statt. Das Material wird alleine durch den Produktstrom gefördert. Rückfördernde Knetelemente bringen einen sehr hohen Energieeintrag in das Material, jedoch ist die Mischwirkung eher gering. Die Rückförderwirkung und damit auch die Stauwirkung sind gegenüber dem neutralen Knetelement durch eine gerin-

gere Leckströmung deutlich erhöht. Das Linkselement wirkt als Druckverbraucher. Der gesamte Produktstrom muss durch den Schneckenkanal dieses Elements hindurchgedrückt werden. Der Energieeintrag von direkt davor eingebauten Elementen erhöht sich dadurch deutlich [BAS18].

Bei der Versuchsreihe wurden die Drehzahl und der Durchsatz entsprechend variiert, um den maximalen Druck im Bereich der Rückstauzonen zu erzeugen. Die Gehäusetemperatur wurde konstant auf 40°C eingestellt und es wurde ein Faserstoff mit einer SD von 40 % eingesetzt. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Abstauerelementen für den Druckaufbau im ZSK26 ist in Abbildung 22 gezeigt. Hierbei wurde der Druck direkt über dem Schneckenelement gemessen.

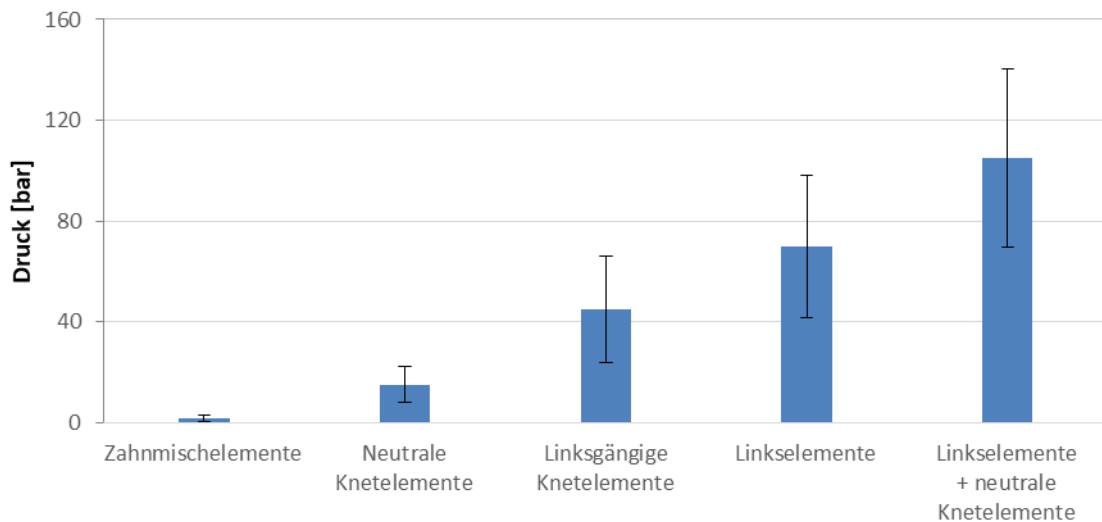


Abbildung 22: Maximal erreichter Druck für verschiedene Abstauerelemente im gleichläufigen Doppelschneckenextruder mit Faserstoff (SD = 40 %)

Wie zu erwarten, zeigen die Linkselemente bzw. Linkselemente in Kombination mit neutralen Knetblöcken hier die effektivste Stauwirkung. Hiermit ließen sich Drücke von über 100 bar realisieren. Auffällig sind jedoch die großen Bandbreiten der erhaltenen Drücke, die durch große Druckschwankungen während des Förderns auftreten. Grund hierfür ist die schlechte Fließfähigkeit des Papier/Wasser-Gemisches, welches dazu neigt, sich während des Prozesses zu trennen. Wie in einigen Versuchen gezeigt wurde, kann diese Mischung den Extruder sogar verstopfen.

Neben den verschiedenen Abstauerelementen wurden auch die Einflüsse von anderen Prozessparametern analysiert. In Abbildung 23 wird der Zusammenhang zwischen Schneckendrehzahl und Gehäusetemperatur dargestellt. Die Versuche wurden auf dem ZSK26 jeweils mit einem Durchsatz von 5 kg/h und einem Faserstoff mit etwa

40 % SD gefahren. Die eingestellte Gehäusetemperatur betrug 40°C. Entsprechend der Schneckenkonfiguration mit zwei Rückstauzonen ist ein Temperaturanstieg in diesen Bereichen bei Drehzahlen von 380 min⁻¹ und 580 min⁻¹ gut zu erkennen. Hier erfolgte somit auch der höchste Energieeintrag durch Scherung in das Material. Auffällig ist auch, dass die Temperatur im Extruder bei diesen Drehzahlen kaum variiert und nie über 90°C ansteigt. Bei 780 min⁻¹ hingegen steigt die Temperatur bereits in der ersten Abstauzone auf über 90°C und erreicht 100°C im weiteren Verlauf. Dies äußerte sich durch die Entstehung von Wasserdampf und durch unregelmäßiges, explosionsartiges Austreten von Faserstoff aus der Maschine.

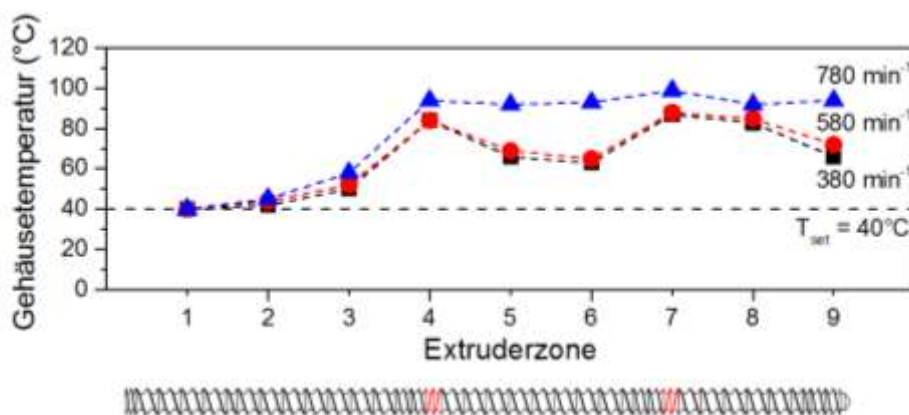


Abbildung 23: Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Gehäusetemperatur im ZSK26, bei einem Durchsatz von 5 kg/h mit Linkselementen und etwa 40 % SD. Die Gehäuseelemente waren auf 40 °C (T_{set}) temperiert.

Dieses Verhalten ist ebenfalls gut anhand der gemessenen Massetemperatur in Abbildung 24, rechts zu erkennen. Bei 780 min⁻¹ liegt diese um etwa 20 °C höher als bei den niedrigeren Drehzahlen. Durch den freiwerdenden Wasserdampf kam es zu einer Erhöhung der SD des geförderten Materials von 40 % auf 49 %. Folglich ist für eine ausreichende Kühlung der scherintensiven Zonen zu sorgen. Interessant ist weiterhin, dass der Druck im Extruder nicht mit der Schneckendrehzahl korreliert, sondern für alle drei Drehzahlen ähnlich hoch ist. Es ist deshalb anzunehmen, dass eine Verarbeitung bei niedrigeren Drehzahlen bereits den benötigten Druck für die Verwendung von scCO₂ hervorbringen kann.

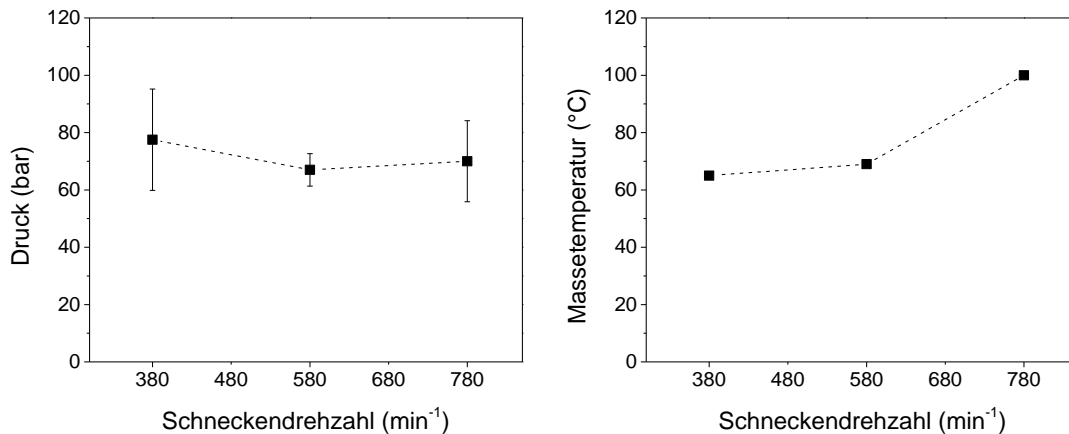


Abbildung 24: Maximaler Druck über dem Linkselement in Abhängigkeit der Drehzahl (links) und Masstemperatur in Abhängigkeit der Drehzahl (rechts)

4.2 Untersuchung der Auswirkung der Verdichtung im Extruder auf das Extraktionsverhalten im Extraktor (AP 2)

4.2.1 Messung Druck und Temperatur im Extruder

Um die entstehenden Druckverhältnisse und die daraus resultierende Verdichtung des Faserstoffs während des Extraktionsprozesses abschätzen zu können, wurden verschiedene Abdichtzonen im gleichlaufenden Doppelschneckenextruder untersucht. Dabei war es Ziel, den maximalen Druck in der Abdichtzone zu erzeugen, ohne dass es zum Verstopfen des Extruders kommt. Hierbei stellte sich, je nach verwendetem Schneckenelement in der Abdichtzone, ein Druck bis zu etwa 100 bar im Mittel ein. Es zeigten sich jedoch starke Druckschwankungen, die zum einen auf entstehenden Wasserdampf durch die ansteigende Masstemperatur (> 100 °C), als auch auf das Auspressen des Faserstoffs zurückzuführen sind. Im Folgenden werden somit die Auswirkungen der vorverdichteten Altpapierstoffe im Extraktor bei einer Extraktion mit 100 bar untersucht. Als Extraktionstemperatur wurde 40 °C gewählt, da die Extraktionseffizienz bei 100 bar steigt, je geringer die Extraktionstemperatur ist (vgl. IGF-Projekt 17756 N). Als Ausgangsmaterial wurde die Offset-Coldset bedruckte Zeitung (vgl. Kapitel 3.1.1) eingesetzt. Im weiteren Verlauf dieses Projektes wurde gezeigt, dass dem Faserstoff ein Additiv hinzugegeben werden muss, um die Extraktionszone im Extruder bei hohem Extraktionsdruck realisieren zu können (vgl. Kapitel 4.3.2). Aus diesem Grund wird

im Folgenden zusätzlich der Einfluss des Additivs (hier: Stärke) auf die Extraktionseffizienz vom Krümelstoff (vgl. Kapitel 3.1.2) untersucht.

4.2.2 **Auswirkung der Verdichtung auf das Extraktionsverhalten**

Hauptziel dieses Arbeitspakets war die Untersuchung des Einflusses der Vorverdichtung auf die Extraktionseffizienz von Mineralölverbindungen und Benzophenon aus Zeitungen mittels der überkritischen CO₂-Extraktion. Dafür wurde von der Firma Eurotechnica GmbH ein hydraulischer Stempel entwickelt, der durch dieses Projekt finanziert wurde und in der bestehenden Extraktionsanlage am PMV eingebaut werden konnte. Aufgrund der technischen Umsetzbarkeit wurde der Faserstoff in Schritten von 50 bar verdichtet und dessen Auswirkung auf die Extraktion untersucht. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 3.2.2 dokumentiert und die Ergebnisse dieses Kapitels basieren teilweise auf den Ergebnissen einer Masterarbeit [ZIM17].

Bei der Extraktion der trockenen, unverdichteten Offset-Coldset bedruckten Zeitung (vgl. Abbildung 25) kann beim Einsatz von 5 kg_{CO2}/kg_{Ztg.} bei 100 bar und 40 °C der Mineralölgehalt von 2.623 mg/kg um 67 % auf 867 mg/kg reduziert werden. Wird die Probe vor der Extraktion jedoch vorverdichtet, so ist deutlich zu erkennen, dass die Extraktionseffizienz verringert wird. Durch die Vorverdichtung mit 50 - 200 bar werden nur noch 47 % der Mineralöle extrahiert.

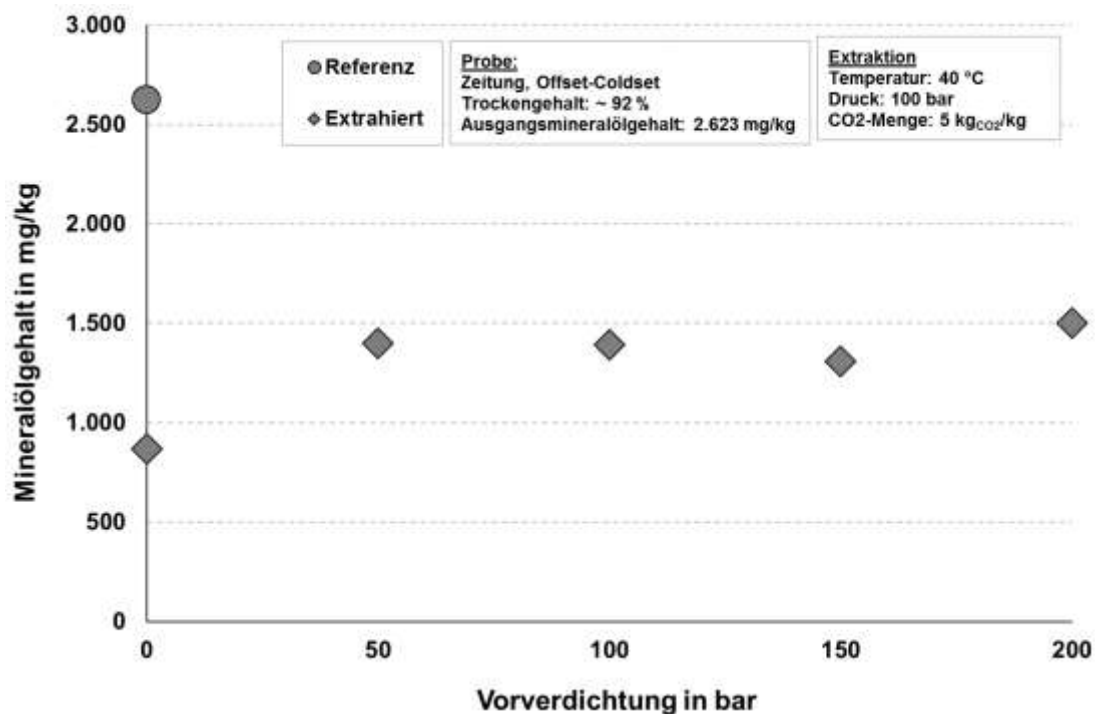


Abbildung 25: Einfluss der Vorverdichtung auf die Extraktion von Mineralölen aus trockener Zeitung (TG = ~ 92 %)

Werden die Extraktionsparameter bei der Extraktion der mit 100 bar vorverdichteten Zeitung variiert, zeigt sich das typische Bild für die Extraktion von Zeitungen (vgl. Abbildung 26). Bei der Extraktion mit einer konstanten Temperatur von 40 °C sowie mit 90 °C ist zu erkennen, dass durch die Erhöhung der Dichte mehr Mineralöle entfernt werden. Dies geschieht durch die Erhöhung des Extraktionsdrucks von 100 bar auf bis zu 400 bar. Des Weiteren ist zu erkennen, dass auch bei konstantem Druck von 100 bar die Dichte für die Extraktionseffizienz ausschlaggebend ist. Durch die geringere Extraktionstemperatur von 40 °C besitzt das scCO₂ eine höhere Dichte als bei 90 °C und es werden mehr Mineralöle extrahiert. Bei konstantem Druck von 400 bar ist nicht mehr die Dichte, sondern die Temperatur für die Extraktionseffizienz ausschlaggebend. Da die Dichte bei hohen Drücken insgesamt auf einem hohen Niveau liegt, werden bei 90 °C mehr Mineralöle ausgetragen als bei 40 °C.

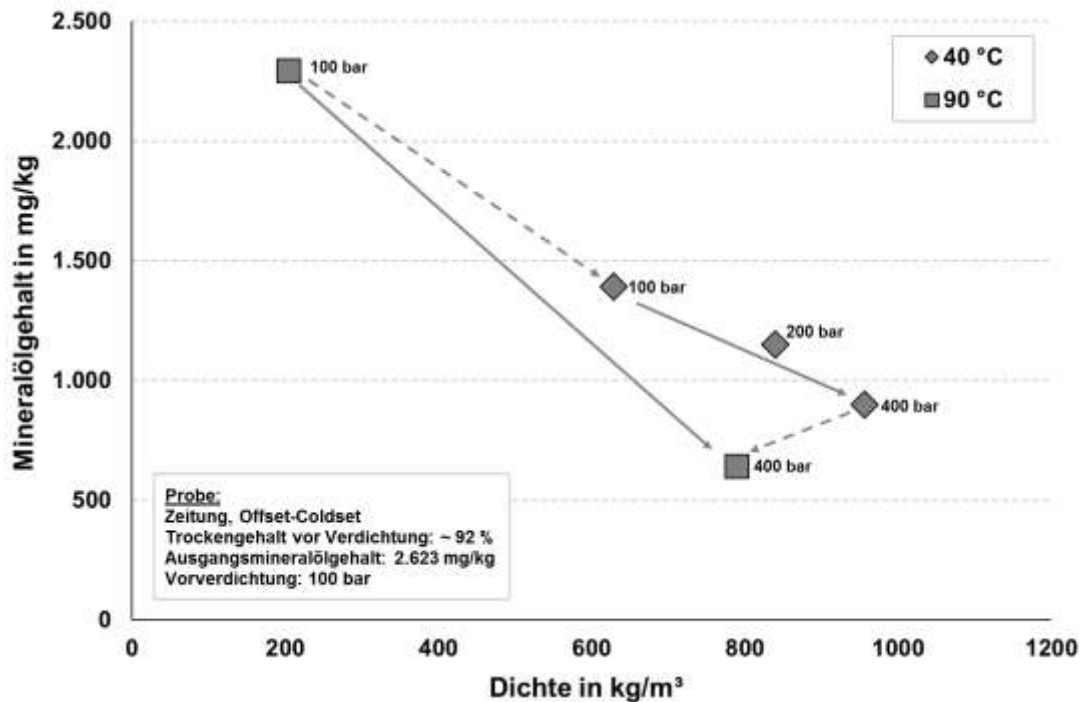


Abbildung 26: Einfluss des Extraktionsdrucks und der Temperatur bei einer mit 100 bar vorverdichteten Zeitung (TG = ~ 92 %) auf die Extraktion von Mineralöl

Wird die Zeitung zerkleinert und mit einer Stoffdichte von ca. 40 % extrahiert, so wird bei der Probe, die nicht vorverdichtet wurde, ein Mineralölgehalt von 2.815 mg/kg gemessen (vgl. Abbildung 27). Auch bei der zerkleinerten Zeitung ist wie bei der zuvor diskutierten trockenen Zeitung zu erkennen, dass der gemessene Mineralölgehalt höher ist, wenn die Probe vor der Extraktion vorverdichtet wurde. Bei den Versuchen konnte zusätzlich gezeigt werden, dass der Extraktionsdruck höher sein muss als die Vorverdichtung der Probe, da ansonsten keine Extraktion durchgeführt werden kann. Insgesamt liegt der Mineralölgehalt der extrahierten feuchten Zeitungen auf einem höheren Niveau als der Gehalt der extrahierten trockenen Zeitungen. Wie im Vorgängerprojekt IGF 17756 N bereits beschrieben, werden die unpolaren Mineralöle vorzugsweise von dem unpolaren CO₂ extrahiert. Sobald der Feuchtegehalt durch das Vorhandensein des polaren Wassers in der Probe steigt, verringert sich die Effizienz der Mineralölextraktion.

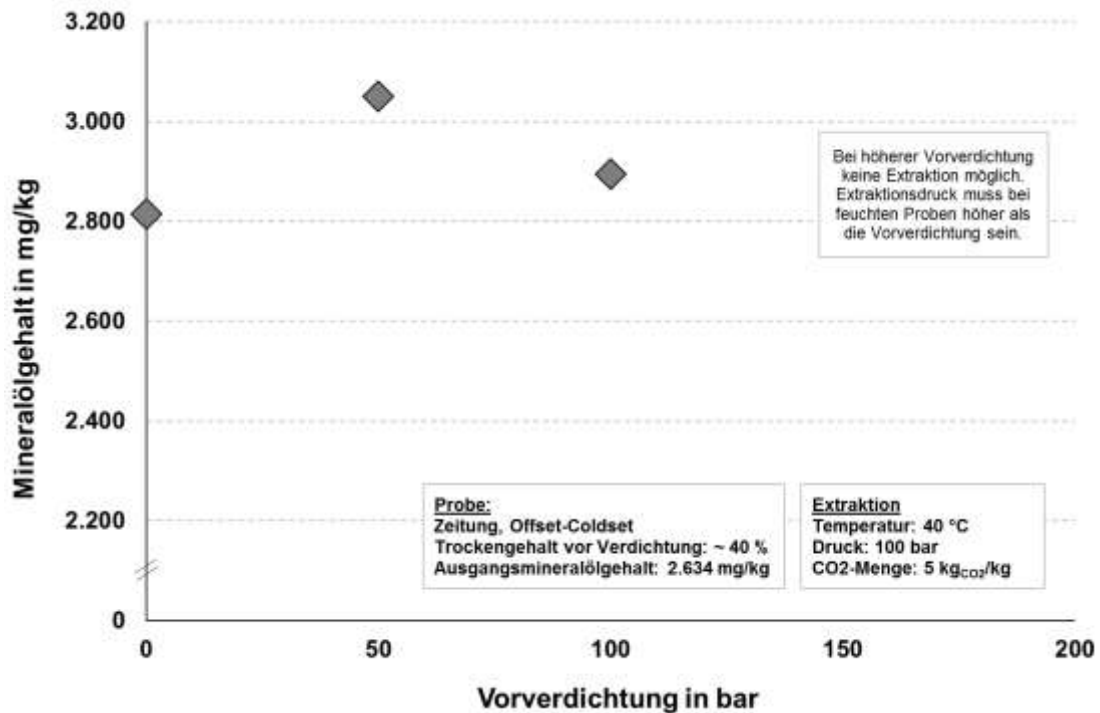


Abbildung 27: Einfluss der Vorverdichtung auf die Extraktion von Mineralölen aus zerkleinerter Zeitung (SD = ~ 40 %)

Neben der Extraktion von unpolaren Mineralölverbindungen aus den zerkleinerten Zeitungen wurde zusätzlich die Extraktion von polarem Benzophenon untersucht (vgl. Abbildung 28). Der Ausgangsgehalt an Benzophenon lag in der zerkleinerten und auf ca. 40 % SD entwässerten Zeitung bei 1,7 mg/kg. Durch die Extraktion bei 100 bar und 40 °C wurde beim Einsatz von 5 kg_{CO₂}/kg_{Ztg.} von der Zeitung ohne Vorverdichtung 65 % des Benzophenongehalts extrahiert. Wird die Zeitung mit 50 bar oder 100 bar vorverdichtet, so wird die Benzophenonentfrachtung reduziert und nur ca. 10 % des Benzophenons entfrachtet.

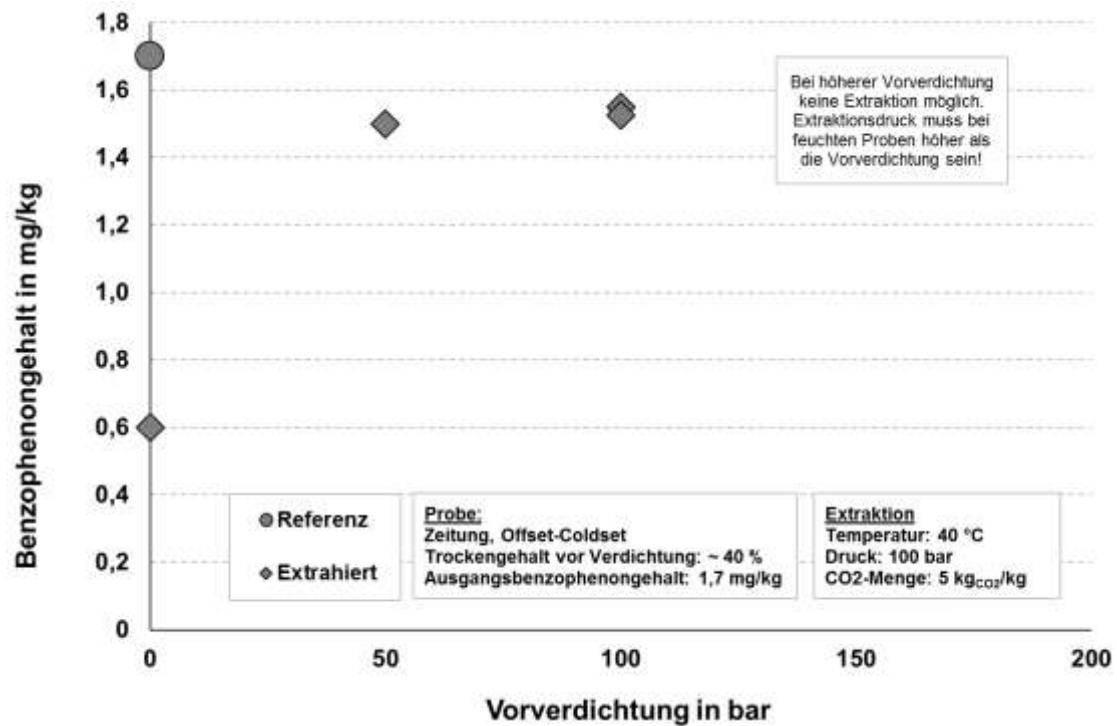


Abbildung 28: Einfluss der Vorverdichtung auf die Extraktion von Benzophenon aus zerfasserter Zeitung (SD = ~ 40 %) auf die Extraktion von Benzophenon

In der Abbildung 29 wird gezeigt, dass der Benzophenongehalt der mit 100 bar vorverdichteten Zeitung beim Einsatz von 5 kg_{CO₂}/kg_{Ztg.} durch die Erhöhung des zur Extraktion eingesetzten Drucks und der Temperatur nicht signifikant weiter reduziert werden kann. Die größere Standardabweichung bei der Extraktion mit 400 bar und 90 °C ergibt sich daraus, dass die Benzophenonentfrachtung im Randbereich des Extraktors mit einer Reduzierung von 24 % deutlich höher war als im analysierten Kernbereich der extrahierten Probe.

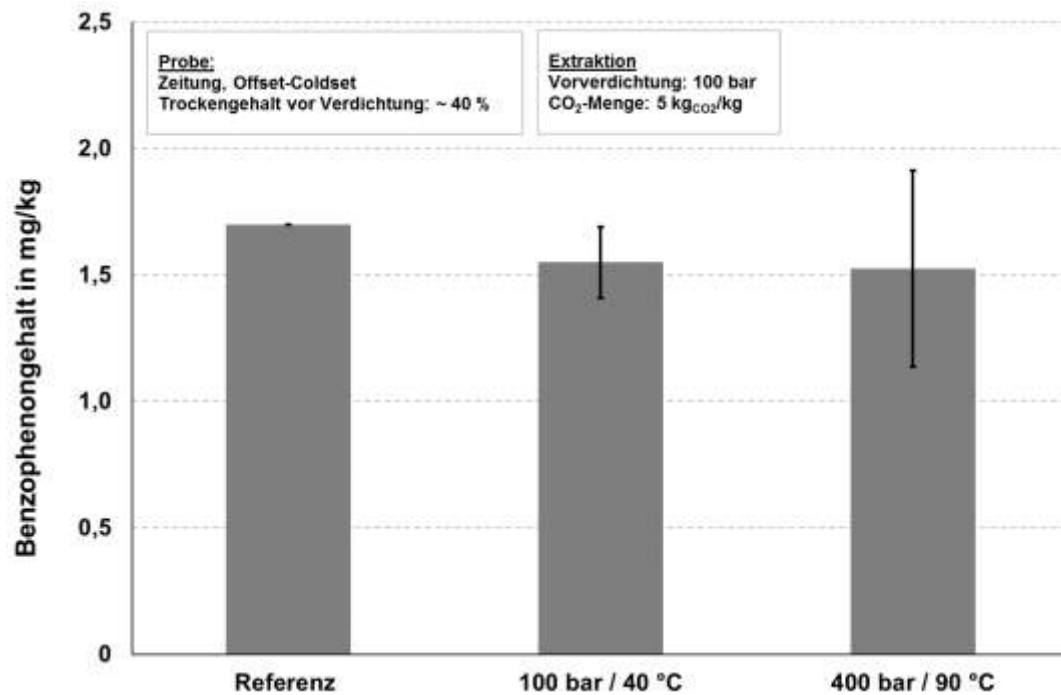


Abbildung 29: Einfluss der Extraktionsbedingungen bei einer mit 100 bar vorverdichteten Zeitung (SD = ~ 40 %)

Die Analysen der extrahierten Zeitungen zeigen, dass ein hoher Trockengehalt die Mineralölentfrachtung (unpolarer Inhaltsstoff) steigert und ein hoher Feuchtegehalt die Benzophenonentfrachtung (polarer Inhaltsstoff) verbessert (siehe auch Abbildungen 25, 27, 28). Insgesamt werden die Extraktionsraten durch die Verdichtung des Faserstoffs reduziert. Eine Extraktion der trockenen Proben ist dabei unabhängig von der Vorverdichtung möglich. Es konnte gezeigt werden, dass die Vorverdichtung der feuchten Proben geringer sein muss als der Extraktionsdruck, damit eine Extraktion möglich ist. Aufgrund der gezielten Kompaktierung und der gemessenen Druckdifferenz durch die an Extraktoreingang sowie -ausgang vorhandenen Drucksensoren in Kombination mit dem Durchflussmesser können Aussagen über die Permeabilität des Faserstoffs bei verschiedenen Vorverdichtungen getroffen werden. Es zeigt sich, dass durch die Vorverdichtung die Permeabilität des Altpapierstoffs signifikant reduziert wird. Die trockenen Proben mit einem Trockengehalt von ca. 93 % weisen in Abhängigkeit der Vorverdichtung eine Permeabilität von $> 4 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ auf. Feuchte, zerkleinerte Proben mit einem Trockengehalt von ca. 40 % weisen eine geringere Permeabilität von $< 10^{-16} \text{ m}^2$ auf.

In diesem Arbeitspaket wurde gezeigt, dass eine Abdichtung mit nassem Altpapierstoff gelingen kann, da der Porenraum mit Wasser gefüllt ist. Jedoch sollte das ver-

dichtete Material zur Extraktion aufgelockert sowie das CO₂ und der Altpapierstoff möglichst gut durchmischt werden. Der Extraktionsdruck sollte möglichst hoch sein, um eine bessere Entfrachtungsrate zu erreichen. Bei geringem Extraktionsdruck ist eine niedrigere Temperatur notwendig, da die Löslichkeit der Mineralöle dann durch eine höhere Dichte verbessert wird. Insgesamt fördert ein hoher Trockengehalt die Entfrachtung von unpolaren Stoffen, ein hoher Feuchtegehalt dahingegen die Extraktion von polaren Stoffen. Die Zugabe von Stärke, die das Wasser in der Stoffsuspen-sion bindet, ist nicht nur für die Förderfähigkeit des Materials im Extruder bei hohen Drücken sinnvoll, sie erhöht auch die Entfrachtungsrate des unpolaren Mineralöls (siehe Kapitel 4.4.1).

4.3 Entwicklung der kontinuierlichen scCO₂-Extraktionseinheit im Extruder (AP 3)

4.3.1 Versuche mit unmodifiziertem Stoff

Das Anlagenkonzept zur kontinuierlichen Extraktion ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt. Hierbei wird das scCO₂ mit einer Hochdruck-Gasdosierstation und einer Einspritzdüse (vgl. Kapitel 3.2.4) direkt nach der ersten Abdichtzone in den Extruder zur Papiermischung injiziert. Dort wird das Gas mit dem Stoff in Extrusionsrichtung gefördert und vor der zweiten Abdichtzone über temperierte Leitungen der Gasent-spannungseinheit (vgl. Kapitel 3.2.5) zugeführt.

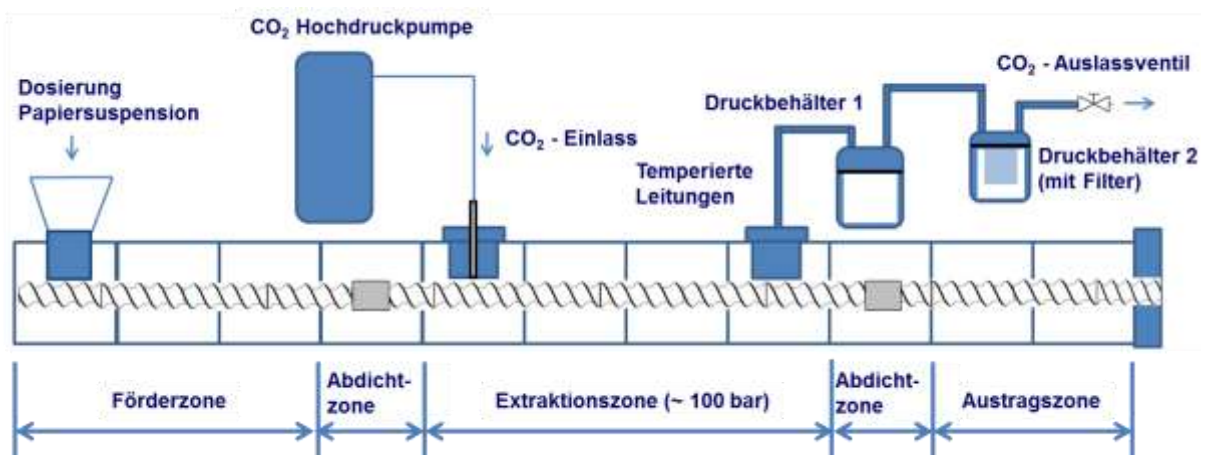


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Verfahrensaufbaus

Ausgehend von den Untersuchungen zum Druckaufbauverhalten (vgl. Kapitel 4.1.4) wurde die Konfiguration mit dem größten Druckaufbauvermögen durch

Linkselemente in Kombination mit neutralen Knetblöcken ausgewählt und erstmalig CO_2 in die Extraktionszone eingespritzt. Die eingesetzte Konfiguration ist in Abbildung 31 dargestellt.

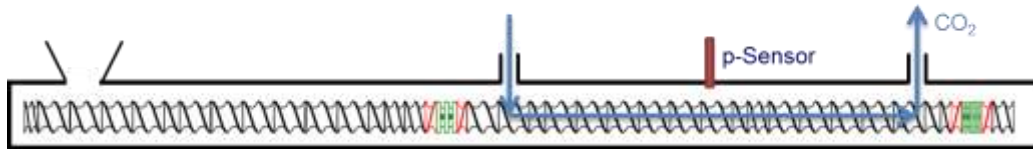


Abbildung 31: Verfahrensaufbau zur erstmaligen CO_2 -Einspeisung

Bereits bei einem Druck von 15 bar kommt es mit dieser Konfiguration zu einem Versagen der düsennahen Abdichtzone. Aus diesem Grund wurden weitere Konfigurationen getestet. In einem ersten Schritt wurde die düsennahe Abdichtzone u.a. mit linksgängigen Knetblöcken optimiert und die Extraktionszone verkürzt (vgl. Abbildung 32).

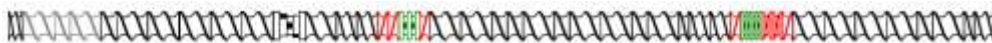


Abbildung 32: Verfahrenskonfiguration mit optimierter, düsennaher Abdichtzone

Diese Intensivierung der Abdichtzone führte zu einer deutlichen Erhöhung der ins Material eingebrachten Scherung. Infolgedessen konnte ein unkontrollierter Anstieg der Massetemperatur im Bereich der düsennahen Abdichtzone verzeichnet werden, wodurch Teile des im Material gebundenen Wasser verdampften. Der daraus resultierende Anstieg der Viskosität führte zu einem ungewünschten Anstieg des Drehmoments.

In einem zweiten Schritt wurden zusätzliche Stauscheiben in der düsenseitigen Abdichtzone installiert (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 34). Die Stauscheiben konnten die Schnecken düsenseitig sehr gut abdichten. Allerdings war es nun dem relativ groben Papier-Wasser-Gemisch ebenfalls nicht mehr möglich, die Abdichtzone zu passieren. Das Material wurde vor der düsenseitigen Abdichtzone verpresst und der Extruder lief voll. Aufgrund des unerwarteten Drehmomentanstiegs wurden die Extruderschnecken entkoppelt und der Versuch musste abgebrochen werden.

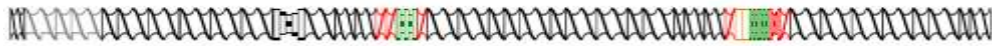


Abbildung 33: Verfahrenskonfiguration mit zusätzlichen Stauscheiben in der düsenseitigen Abdichtzone



Abbildung 34: Eingesetzte Stauscheiben

Somit konnte bei den untersuchten Konfigurationen kein konstanter Betrieb mit einem stabilen Druckniveau erreicht werden. Zudem waren die erzielten Drücke deutlich unter den für scCO_2 notwendigen 74 bar. Je nach eingesetzter Schneckenkonfiguration kommt es, wie beschrieben, entweder zum Auspressen von Wasser, einer Leckage der Abdichtzone oder einem Abschalten der Maschine aufgrund zu hohen Drehmoments. Eine Variation der Prozessparameter Drehzahl, Materialdurchsatz und Stoffdichte erzielte keine wesentlichen Änderungen.

Eine weitere maschinenseitige Optimierung war zu diesem Zeitpunkt nicht zielführend. Stattdessen wurde der Weg verfolgt, das Material durch Additive zu homogenisieren und so die Verarbeitbarkeit zu erhöhen.

4.3.2 Optimierung der Materialeigenschaften

Ausgehend von den Ergebnissen aus den ersten Versuchen mit CO_2 stellte sich heraus, dass eine weitere Prozessentwicklung mit dem reinen feuchten Faserstoff nicht möglich ist. Erste Versuche zeigten, dass nicht mehr als 15 bar CO_2 -Druck in der Extraktionszone aufgebaut werden konnten. Bei höherem Druck versagt die in Förderichtung abwärts liegende Abdichtzone und der Druck entlädt sich in Richtung Schnecken spitze aus dem Extruder. Der Ansatz, die Abdichtzonen noch schärfer auszulegen, resultierte im Überhitzen des Faserstoffes und Verstopfen der Maschine. Aus diesem Grund wurden Natriumcarboxymethylcellulose (NaCMC) und Polyethylenglycol (PEG) als Additive ausgewählt, um das Fließverhalten des feuchten Faserstoffes im Extruder zu verbessern. Beide Stoffe weisen eine hohe Affinität zu Wasser auf und besitzen ein hohes Bindevermögen. Außerdem sind beide als

Lebensmittelzusatzstoff zugelassen, wodurch eine weitere Kontaminierung des Papiers vermieden wird.

Die Additive wurden zunächst zusammen mit dem Faserstoff gravimetrisch in den Haupteinzug der Maschine dosiert, um möglichst früh freiwerdendes Wasser zu binden. Dies führte jedoch immer wieder zum Verkleben des Einzugsstrichters. Im weiteren Verlauf der Verfahrensentwicklung wurde deshalb auf eine Zuführung des Additivs über eine Seitenbeschickung (ZS-B 25) kurz nach dem Einzugsgehäuse umgestellt, wodurch Einzugsprobleme komplett eliminiert werden konnten. Dies stellte einen entscheidenden Schritt im Hinblick auf eine verbesserte Prozessstabilität dar.

Erste Versuche mit dem additivierten Materialsystem zeigten den Einfluss der Additive auf die Drehmomentauslastung des Extruders und das Druckaufbauverhalten der Abdichtzonen. In Abbildung 35 sind Drehmomentauslastung und der Druck über den Abdichtzonen für reinen Faserstoff, sowie für Massenanteile von jeweils 5 % und 10 % Additiv dargestellt.

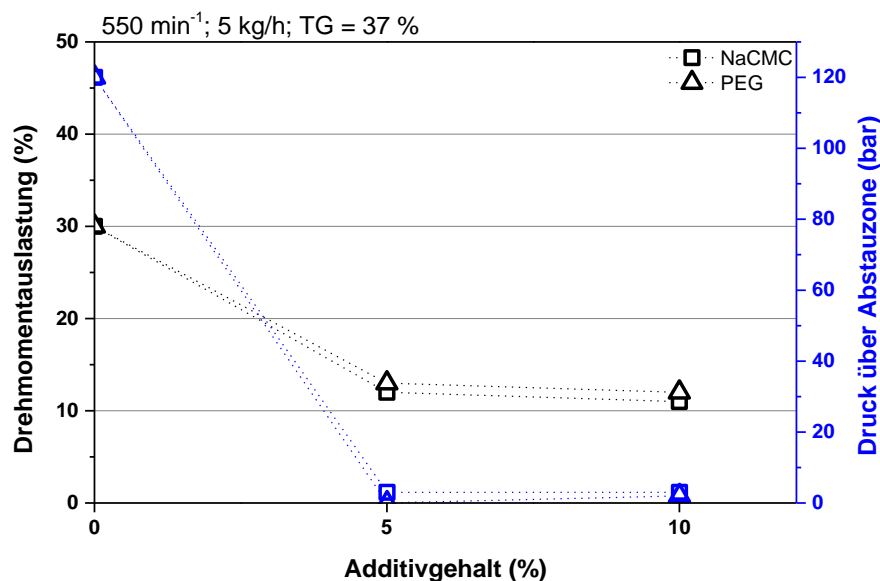


Abbildung 35: Einfluss der Additive NaCMC und PEG auf die Drehmomentauslastung des Doppelschneckenextruders und dem Druckaufbau in den Abstauzonen

Durch die Zugabe der Additive konnte bereits bei einem Massenanteil von 5 % ein drastischer Abfall der Drehmomentauslastung beobachtet werden. In ähnlichem Maße fällt der Druck über den Abstauzonen von ca. 50 bar auf weniger als 5 bar ab. Eine weitere Erhöhung des Additivgehalts auf 10 % zeigte jedoch keinen signifikanten Einfluss auf diese Kennwerte. Weiterhin reduzierte sich die Temperaturentwick-

lung im Prozess deutlich, da weniger mechanische Energie im Faserstoff dissipiert wird. Durch geeignete Kühlung der Extrudergehäuse konnten die Temperaturen in den scherintensiven Abstauzonen gut unterhalb von 50 °C und somit unterhalb des Siedepunktes von Wasser gehalten werden. Aufgrund der sehr guten Bindeeigenschaften der beiden Additive gegenüber Wasser kommt es darüber hinaus nicht mehr zum Auspressen des feuchten Faserstoffs im Prozess. Ein Zurückstauen und Austreten von freigewordenem Wasser im Verfahrensteil tritt durch Zugabe der Additive nicht mehr auf. Unterschiede in der Verarbeitung zwischen NaCMC und PEG konnten während der Versuche nicht festgestellt werden.

Zusätzlich zu den durchgeführten Messungen ermöglichten Dead-Stop-Versuche eine Abschätzung des Förderverhaltens im Doppelschneckenextruder. In Abbildung 36 ist gut zu erkennen wie das Additiv zu einer Vollfüllung im Bereich der Abstauzonen führt, wohingegen der reine Faserstoff das freie Volumen in diesen Bereichen nur partiell ausfüllt. Dies legt nahe, dass das Additiv/Faserstoff-Gemisch annähernd wie ein pastöses Fluid durch die Maschine gefördert wird.

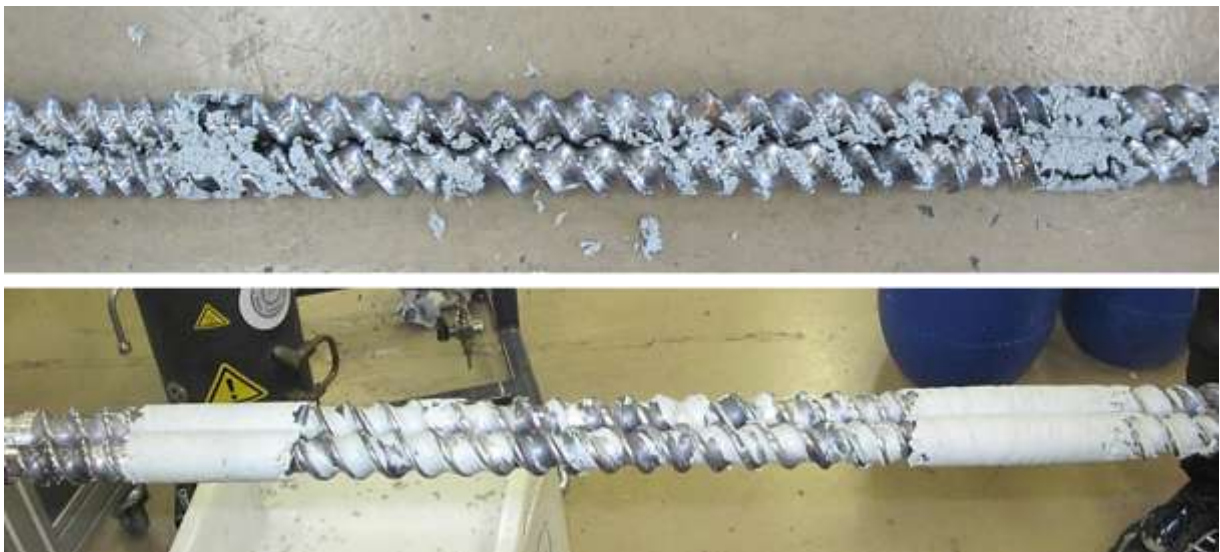


Abbildung 36: Dead-stop nach Verarbeitung von reinem Faserstoff (oben) und nach Verarbeitung von Faserstoff mit anteilig 5 % PEG (unten)

Neben dem veränderten Verhalten in der Maschine, ist auch optisch und haptisch eine Veränderung des Materials nach Zugabe der Additive zu erkennen. Durch die abbindende und homogenisierende Wirkung verhält sich der Faserstoff ähnlich einer hochviskosen Polymerschmelze. Der aus dem Verfahrensteil austretende Faserstoff ist nicht mehr krümelig und trocken, sondern pastös und flockenartig (vgl. Abbildung 37).



Abbildung 37: Reiner Faserstoff (links), Faserstoff mit 5 % NaCMC (Mitte) und Faserstoff mit 5 % PEG (rechts)

Auch wenn anhand der Kenndaten des Extruders ein erhöhter Anteil an Additiv keinen Effekt zeigte, so veränderte sich das Materialverhalten doch deutlich. Bei Massenanteilen von 10 % und höher konnte der Faserstoff durch ein Werkzeug extrudiert werden und behielt die ihm gegebene Form bei (vgl. Abbildung 38).



Abbildung 38: Extrudierter Faserstoffstrang mit einem Massenanteil von 20 % Additiv

Parallel zu den Versuchen zur Materialoptimierung wurden dieselben Schneckenkonzepte wie bereits unter Kapitel 4.3.1 erneut mit dem additivierten Materialsystem und CO_2 getestet. Durch das verbesserte Materialverhalten in der Maschine konnten erfolgreich Versuche mit CO_2 in der Extraktionszone durchgeführt werden, wohingegen mit reinem Faserstoff kein stabiler Prozesspunkt möglich war. Die erreichten CO_2 -Drücke für die verschiedenen Abdichtzonen sind in Abbildung 39 dargestellt.

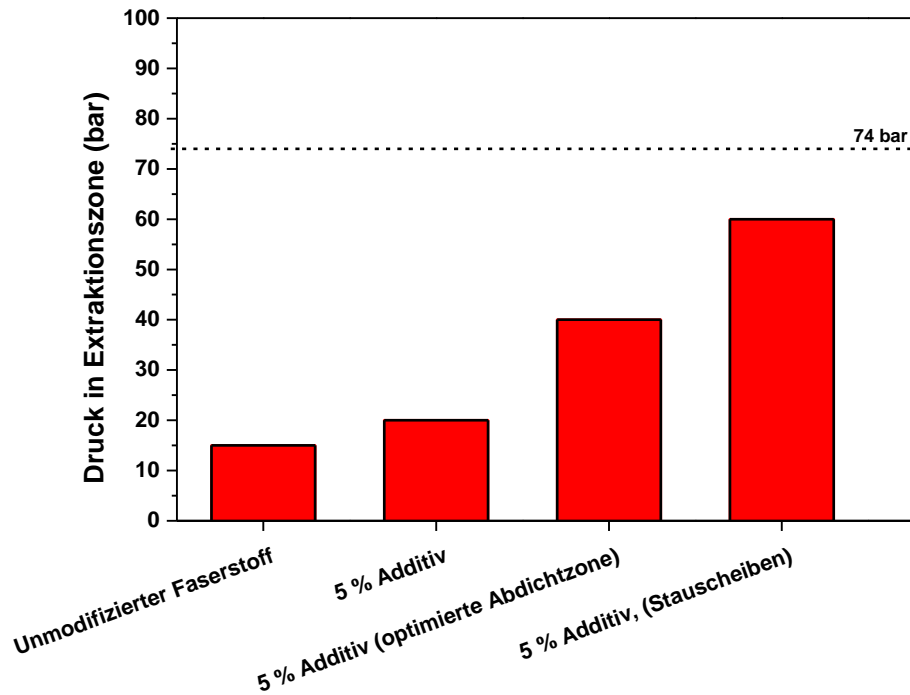


Abbildung 39: Erzielte Drücke in der Extraktionszone mit PEG-additiviertem Faserstoff

Der durch den Einsatz von Stauscheiben in der Extraktionszone maximal erreichte Druck in der stromabwärtsliegenden Zone lag bei 60 bar. Dies zeigt deutlich wie effektiv ein Gewichtsanteil von nur 5 % PEG das Abdichtverhalten des Faserstoffs im Extruder verbessert. Verglichen mit dem ursprünglichen maximalen Druckwert von 15 bar konnte hier bereits eine Steigerung von etwa 300 % erreicht werden.

Während der Vorstellung der erzielten Ergebnisse mit PEG vor dem projektbegleitenden Ausschuss kam die Anregung, stattdessen einen in der Papierindustrie gängigen Stoff zu testen. Die kationische Stärke Cationamyl 9865 findet in der großtechnischen Papierherstellung und -verarbeitung als Prozesshilfsmittel Anwendung und kann somit bedenkenlos dem Faserstoff beigemischt werden. Die Eigenschaften der modifizierten Stärke sind ähnlich denen der anderen getesteten Stoffe. Aus diesem Grund wurden im weiteren Projektverlauf alle Versuche mit Cationamyl 9865 als Additiv durchgeführt. Als ideal hinsichtlich Homogenisierungsleistung und verbesserter Materialeigenschaften ergab sich für die modifizierte Stärke ebenfalls ein Gewichtsanteil von 5 %.

4.3.3 Entwicklung der Extraktionseinheit

Ausgehend von der Extruderkonfiguration mit Stauscheiben in der stromabwärts liegenden Abdichtzone in Kombination mit den neuen Materialeigenschaften des additivierten Faserstoffs erfolgte eine iterative Verbesserung der Verfahrensauslegung. Hierzu wurden die Abdichtzonen kontinuierlich schärfer ausgelegt und die dadurch möglichen CO₂-Drücke innerhalb der Extraktionszone experimentell bestimmt. Da diese Art der Prozessoptimierung wenige Möglichkeiten bot, um Daten aufzuzeichnen, wurden die durchgeführten Veränderungen anhand subjektiver Eindrücke über das Prozessverhalten ausgewertet. Versagte ein Konzept bei unterkritischen Bedingungen in der Extraktionszone, so wurde die Schnecke ausgebaut, überarbeitet und erneut getestet. Dies führte sukzessive zu einem verbesserten Prozessverhalten und höheren erreichbaren Drücken. Die ausschlaggebenden Kriterien für die Optimierung des Verfahrensaufbaus waren dabei:

- der maximal zu erreichende Druck in der Extraktionszone bis zum Versagen der Dichtungen.
- die Kontrollierbarkeit des Drucks in der Extraktionszone (Regelung über das Druckreduzierventil der Entspannungseinheit).
- welche Abdichtzone versagt (stromaufwärts/stromabwärts).

In Abbildung 40 sind exemplarisch einige der getesteten Verfahrenskonfigurationen gezeigt.

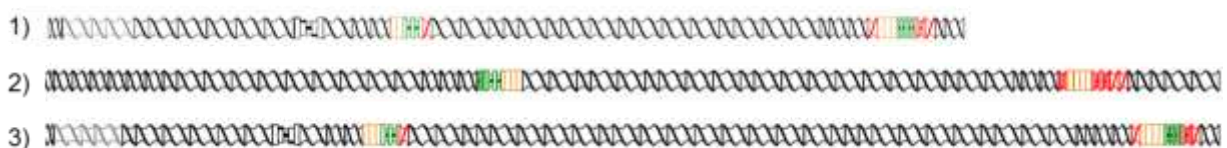


Abbildung 40: Darstellung einiger Schneckenkonzepte wie sie während der Prozessoptimierung im Projekt eingesetzt wurden.

Neben den Variationen in den Abdichtzonen wurden außerdem Optimierungen im Einzugsbereich und bei der Zuführung des Additivs vorgenommen. Zusätzlich ist bei den Konzepten 2) und 3) aus Abbildung 40 eine größere Verfahrenslänge zu erkennen, da ab Mitte 2018 auch eine Maschine mit $L/D = 60$ eingesetzt werden konnte. Die zusätzliche Verfahrenslänge konnte für eine längere Extraktionszone sowie für zusätzliches Druckaufbauvermögen genutzt werden. Die finale Konfiguration des Extruders, welche überkritische Bedingungen in der Extraktionszone ermöglicht, ist in Abbildung 41 dargestellt.

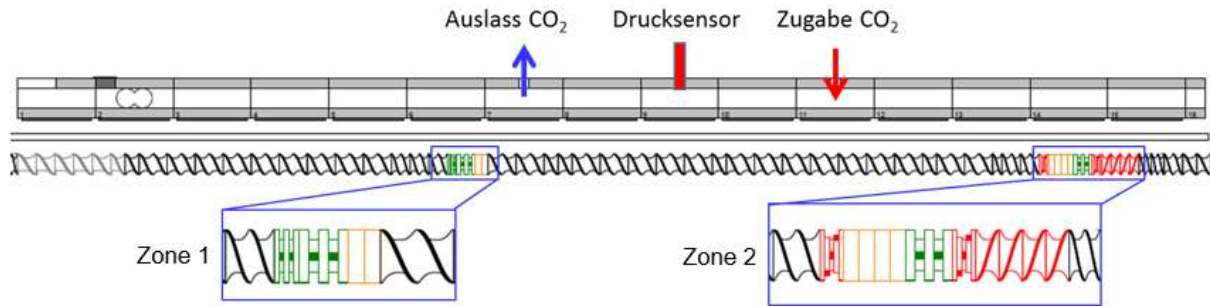


Abbildung 41: Finale Verfahrenskonfiguration auf dem Doppelschneckenextruder für die Verarbeitung von additivem Faserstoff mit überkritischem CO_2 .

In der finalen Maschinenkonfiguration konnten letztlich alle durch den Extruder bedingten Probleme bezüglich der Prozessstabilität gelöst werden. Der Einsatz von Schubkantenelementen im Einzug ermöglichte einen kontinuierlichen Betrieb mit Faserstoff mit bis zu 9 kg/h. Die Zuführung des Additivs (Stärke) erfolgte über eine Seitenbeschickung am zweiten Gehäuseblock. Dies verhinderte effektiv das Verkleben des Einzugstrichters. Des Weiteren konnte durch die sehr frühe Zugabe der Stärke als Additiv freiwerdendes Wasser unmittelbar gebunden werden. Somit stand genügend Verfahrenslänge zur Verfügung, um ein gutes Vermischen von Faserstoff und Additiv zu gewährleisten. Dies stellt sicher, dass die stromaufwärts liegende Abdichtzone sicher zu überfahren ist. Die Abdichtzonen selbst wurden hingegen ihrer Abdichtwirkung gegen den innerhalb der Extraktionszone herrschenden CO_2 -Druck optimiert und sind stabil bis etwa 100 bar. Eine weitere Verschärfung der Zonen führte selbst mit additivem Faserstoff zu einer Drehmomentüberlastung des Extruders und brachte keine weitere Verbesserung bezüglich des Maximaldrucks. Gut zu erkennen ist auch, dass die stromabwärts liegende Abdichtzone (vgl. Abbildung 41, Zone 2) gegenüber der ersten Abdichtzone (vgl. Abbildung 41, Zone 1) deutlich schärfer ausgelegt werden musste. Dies ist notwendig, da in der ersten Abdichtzone der Förderdruck des Extruders der Summe aus dem CO_2 -Druck in der Extraktionszone und dem geringen Gegenförderdruck entgegenwirken muss. Letzterer fällt nur beim Anfahren der Maschine zum Abdichten des Systems ins Gewicht (vgl. Abbildung 42, Zone 1). In der zweiten Abdichtzone hingegen muss der Gegenförderdruck, welcher durch die Schneckenelemente erzeugt wird, dem Förderdruck des Extruders und dem CO_2 -Druck standhalten (vgl. Abbildung 42, Zone 2).

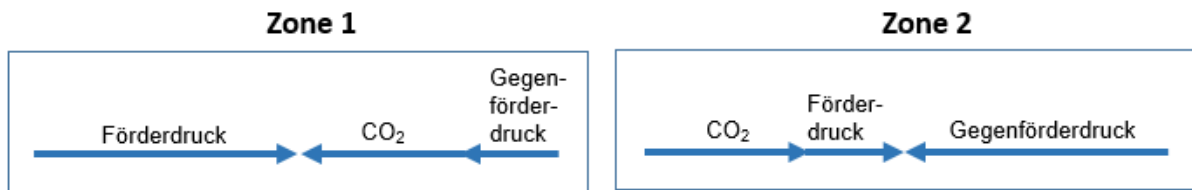


Abbildung 42: Druckverhältnisse in den beiden Abdichtzonen

Ein Totalversagen der Dichtungen, wie ursprünglich häufig beobachtet, tritt in der finalen Verfahrenskonfiguration nicht mehr auf. Wichtig ist jedoch eine leistungsfähige Kühlung der Gehäuse im Bereich der Abdichtung, um die Temperaturentwicklung kontrollieren zu können. Durch den Einsatz eines externen Standardtemperiergeräts, welches die entsprechenden Gehäuse kontinuierlich mit Kühlwasser durchspülte, war dies jedoch gut möglich.

Eine Messung des CO₂-Drucks mit der optimierten Verfahrenskonfiguration ist in Abbildung 43 dargestellt und zeigt, dass der kritische Druck von 74 bar zu erreichen ist und auch überschritten werden kann. Weiterhin ist zu sehen, dass regelmäßig Druckspitzen auftreten, welche durch das Verstopfen des CO₂-Abflusses entstehen. Diese sind letztlich kritisch für eine stabile Prozessführung und können nicht durch die Verfahrenskonfiguration oder die Prozessparameter beeinflusst werden. Die aktuell einzige Möglichkeit diese Spitzen abzufangen, ist die manuelle Reduzierung des Drucks in der abführenden Leitung für das CO₂ und in der Entspannungseinheit um den Pfropfen durch das Leitungssystem zu drücken. Dies stellt jedoch nur bedingt eine befriedigende Lösung dar und bedarf weiterer Verbesserung für eine langzeitstabile Prozessführung. Weitere Untersuchungen zur Optimierung des CO₂-Auslasses sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

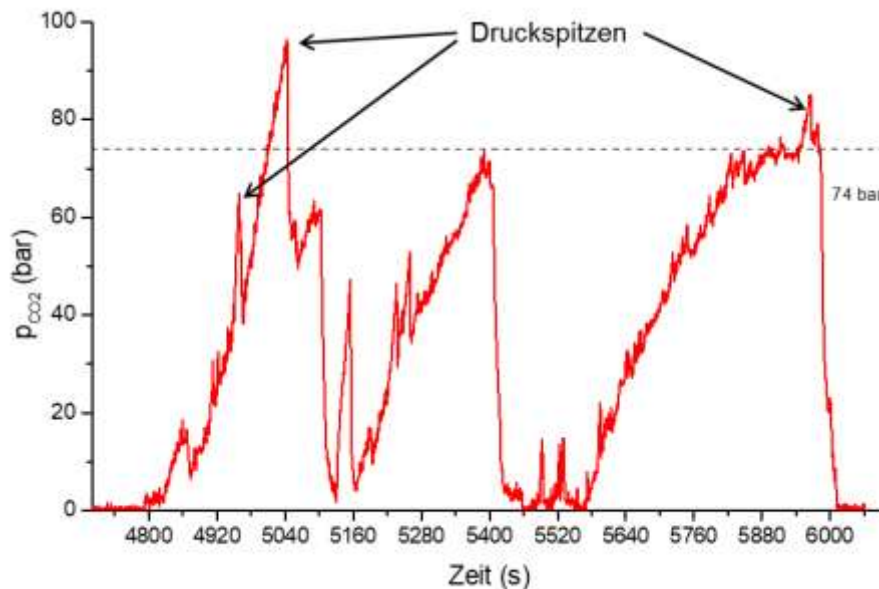


Abbildung 43: Druckmessung in der Extraktionszone bei 450 min⁻¹ und einem Durchsatz von 8 kg/h additivierten Faserstoff bei einem CO₂-Durchsatz von 6 kg/h.

4.3.4 CO₂-Auslass

Im ersten Ansatz wurde für das Abführen des CO₂ aus der Extraktionszone ein aufgebohrter Blindstopfen für eine 1/2" x 20 UNF-Bohrung im Extrudergehäuse verwendet (vgl. Abbildung 44).



Abbildung 44: Standardauslass für CO₂ aus der Extraktionszone im Extruder mit Ø 0,5 mm

Während des Versuchs kam es in unregelmäßigen Abständen zum Verstopfen des Leitungssystems. Dabei wurde ein Papierpfropfen durch den CO₂-Auslass in die Leitung zur Entspannungseinheit mitgeschleppt. Der mitgerissene Faserstoff sammelte sich im Sieb des Pufferbehälters. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, kann der Prozess nur bedingt über eine manuelle, kurzzeitige Druckreduktion in der Leitung/Entspannungseinheit kontrolliert werden. Um die Prozessstabilität zu verbessern und dem Verstopfen des Abflusses entgegenzuwirken, wurden neue Auslasskonzepte und unter Prozessbedingungen getestet. Eine Übersicht über die getesteten Geometrien ist in Abbildung 45 dargestellt. Es wurden verschiedene Ansätze verfolgt, welche jedoch alle Modifikationen des Standardauslasses (4) darstellen. (1) verwendet als Spitze einen Sintermetallkörper der auf Maß gefräst wurde. (2) und (3) besitzen eine gekürzte Spitze, sodass die Öffnung in der Gehäusebohrung nach hinten versetzt ist. (5) und (6) sind jeweils mit einer Lochstruktur versehen und (7) besitzen eine kleinere zentrale Bohrung.

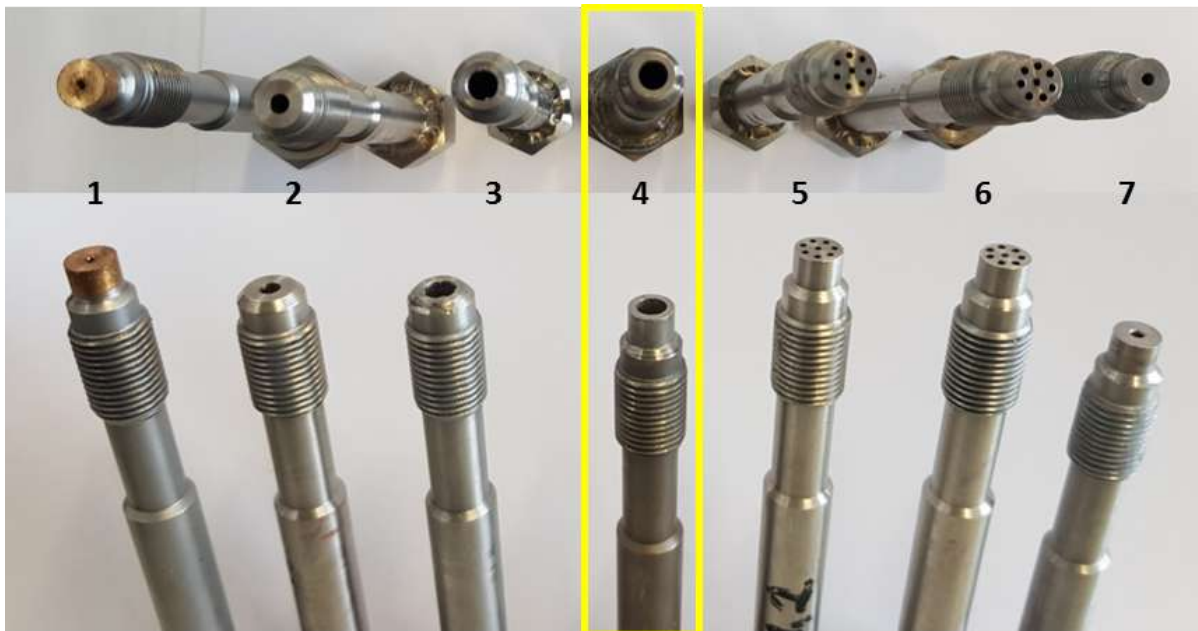


Abbildung 45: Übersicht der getesteten Designs zum Abführen des CO₂ aus der Extraktionszone, Standardauslass (4) markiert

Jede der gezeigten Auslassgeometrien wurde in der finalen Verfahrenskonfiguration eingesetzt und bei variierenden Prozessparametern getestet. Variiert wurden der Durchsatz (5 - 9 kg/h), die Drehzahl (250 - 650 min⁻¹) und der CO₂-Durchfluss (3,5 - 7,5 kg/h). Hier zeigte sich schnell, dass die Konzepte (2), (5), (6) und (7) aufgrund des zu geringen Lochdurchmessers in kurzer Zeit öfFnungsnah verstopfen. Tritt dies ein, ist auch ein Freiblasen der Leitung durch das manuelle Öffnen des Druckregelventils nicht mehr möglich. Konzept (1) funktionierte nicht, da der Sinterkörper sofort verschmutzt und zugesetzt war. Im Vergleich zum Standard zeigte (3) ein minimal schlechteres Verhalten. Problematisch war, dass sich vor dem zurückgesetzten Loch ein größerer Pfropfen bilden kann. Letztlich stellte sich das ursprüngliche Standardkonzept als das Beste heraus. Trotz der Druckspitzen konnte die Regelung hier noch am einfachsten gestaltet werden.

In einem weiteren Versuch wurde als CO₂-Auslass am Extruder ein sog. FET (Feed Enhancement Technology)-Gehäuse, patentiert von der Fa. Coperion, getestet (vgl. Abbildung 46, links). Diese Sintermetallsiebeinsätze weisen eine 5 x 5 mm große Sieboberfläche auf, wodurch gegenüber den zuvor verwendeten Stopfen eine deutlich größere Oberfläche zum Abführen des CO₂ zur Verfügung steht. Allerdings zeigte sich bei dem Versuch, dass sich das Sieb bereits nach kurzer Versuchszeit komplett mit Faserstoff zusetzte und somit kein weiteres CO₂ abgeführt werden konnte (vgl. Abbildung 46, rechts).

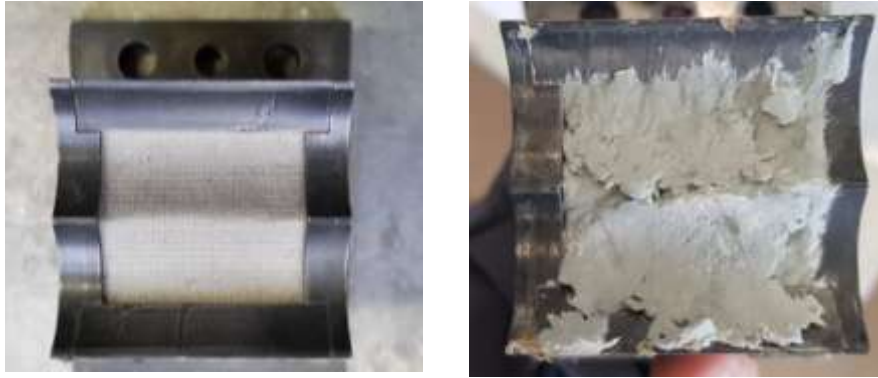


Abbildung 46: FET-Gehäuseeinsatz vor dem Einsatz (links) und nach dem Versuch mit Faserstoff zugesetzt (rechts)

Eine weitere Schwachstelle der Entfrachtungseinheit ist neben dem direkten CO_2 -Auslass die daran angeschlossene, sehr lange und dünne Leitung zur Entspannungseinheit. Diese verstopft zusätzlich mit dem im CO_2 -Strom aus dem Extruder herausgezogenen Faserstoff. Hier müsste zur Funktionalität des Systems eine vorteilhaftere Geometrie gefunden werden, um das CO_2 mit dem gebundenen Extrakt zur Entspannungseinheit zu führen. Somit wären dann auch geringere Drücke notwendig. Diese Optimierung war jedoch aufgrund des begrenzten zeitlichen Projektrahmens nicht mehr möglich.

4.4 Extraktion von Mineralölverbindungen und Benzophenon aus Altpapierstoff (AP 4)

In diesem Kapitel werden die Analyseergebnisse zur Extraktion von Mineralölen und Benzophenon aus Krümelstoff betrachtet. Zunächst wird die Auswirkung von Additiven auf die Extraktion im Extraktor am PMV beschrieben. Der Einfluss der Vorverdichtung des Faserstoffs im Extraktor wurde ausführlich in Kapitel 4.2 dargestellt. Des Weiteren werden die Ergebnisse des Vorversuchs zum generellen Einfluss von Stärke bei der Extraktion im Extruder am SKZ erläutert, bevor die Hauptversuche beschrieben werden, bei denen unter Variation der Extraktionsbedingungen kontinuierlich mit CO_2 im Extruder extrahiert wurde.

4.4.1 Extraktionsversuche

Mit der finalen Maschinenkonfiguration aus Kapitel 4.3.3 konnten erste Versuche zur Verweilzeit des Papiers im Extruder durchgeführt werden. Da die Verweilzeit im gesamten Verfahrensteil in direktem Verhältnis zur Verweilzeit in der Extraktionszone steht, ist dies eine grundlegende Kenngröße zur Beurteilung des Extraktionsprozesses.

Zur Bestimmung der Verweilzeit wurde dem Faserstoff ein Tracer mit speziellem Farbstoff hinzugefügt und das Farbsignal am Ausgang des Extruders detektiert. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 47 dargestellt.



Abbildung 47: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung von Faserstoff im Extruder

Erste Versuche mit dem markierten Faserstoff zeigten jedoch, dass mit einem Gewichtsanteil von 5 % Stärke, das Messsignal am Farbsensor nicht ausreichend war. Das Material war noch zu krümelig, weshalb starke Schwankungen in der Messung auftraten und eine Auswertung der Verweilzeit nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde für die nachfolgenden Verweilzeitbestimmungen ein etwas höherer Stärkeanteil als die üblichen 5 % verwendet (7,5 % und 10 %). Dies stellt in Anbetracht des schwierigen Verhaltens des Materialsystems im Extruder eine vertretbare Abweichung dar.

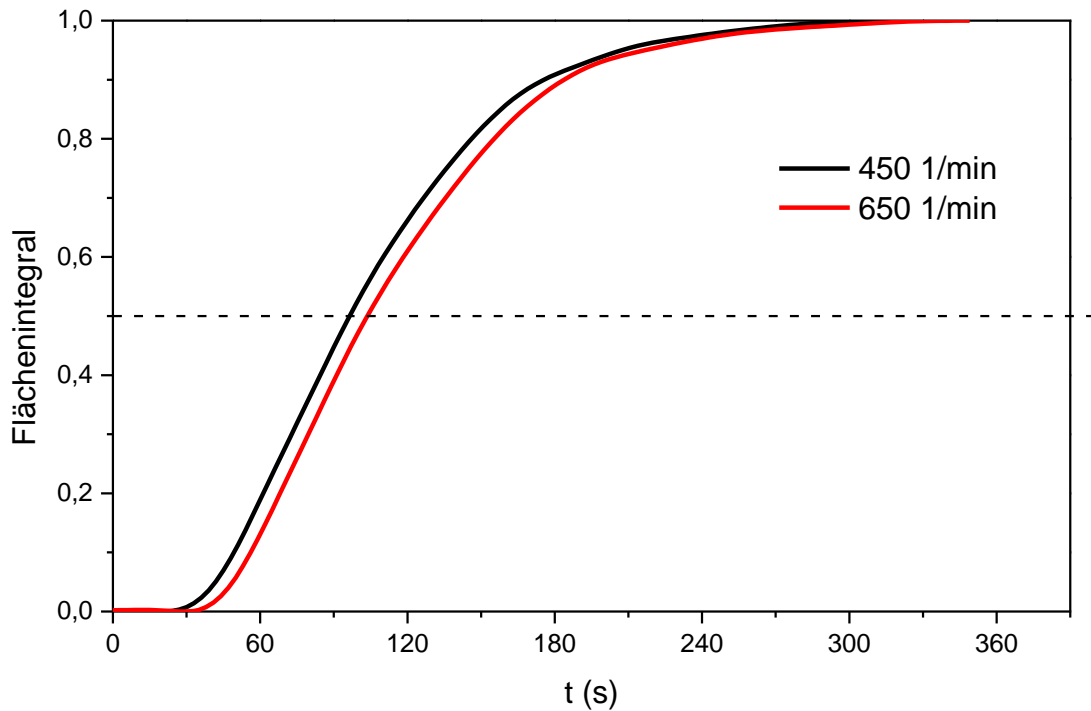


Abbildung 48: Verweilzeitverteilung von Faserstoff mit 7,5 % Stärke bei unterschiedlichen Drehzahlen und einem Gesamtdurchsatz von 7,5 kg/h.

Abbildung 48 zeigt den Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Verweilzeitverteilung des gesamten Extruders. Sowohl die minimale Verweilzeit von etwa 45 s als auch die mittlere Verweilzeit von etwa 100 s (bei $y = 0,5$) liegen in dem für DSE typischen Bereich. Die geringe Veränderung des Kurvenverlaufs durch Variation der Drehzahl entspricht ebenfalls dem zu erwartenden Verhalten. Dies bestätigt, dass sich der additivierte Faserstoff hier ähnlich einer Polymerschmelze verhält. Anhand dieser Erkenntnisse lässt sich die Verweilzeit des Faserstoffs in der Extraktionszone auf etwa die Hälfte der gemessenen Werte abschätzen. Dies beruht auf der Annahme, dass die Extraktionszone etwa 50 % der gesamten Verfahrenslänge beansprucht.

Weitere Messungen mit variiertem Durchsatz und unter Zugabe von CO_2 in der Extraktionszone sind in Abbildung 49 dargestellt. Eine Abnahme der minimalen und der mittleren Verweilzeit bei gesteigertem Durchsatz sind auch hier typisch. Eine Beeinflussung der Verweilzeit des Faserstoffs im Prozess ist somit sehr gut über den Durchsatz regelbar und liegt hier im Mittel im Bereich zwischen 100-200 s. Dies entspricht einer mittleren Verweilzeit in der Extraktionszone von etwa 50-100 s. Außer-

dem begünstigen geringe Durchsätze dadurch eine maximale Wechselwirkung zwischen Fasern und CO₂.

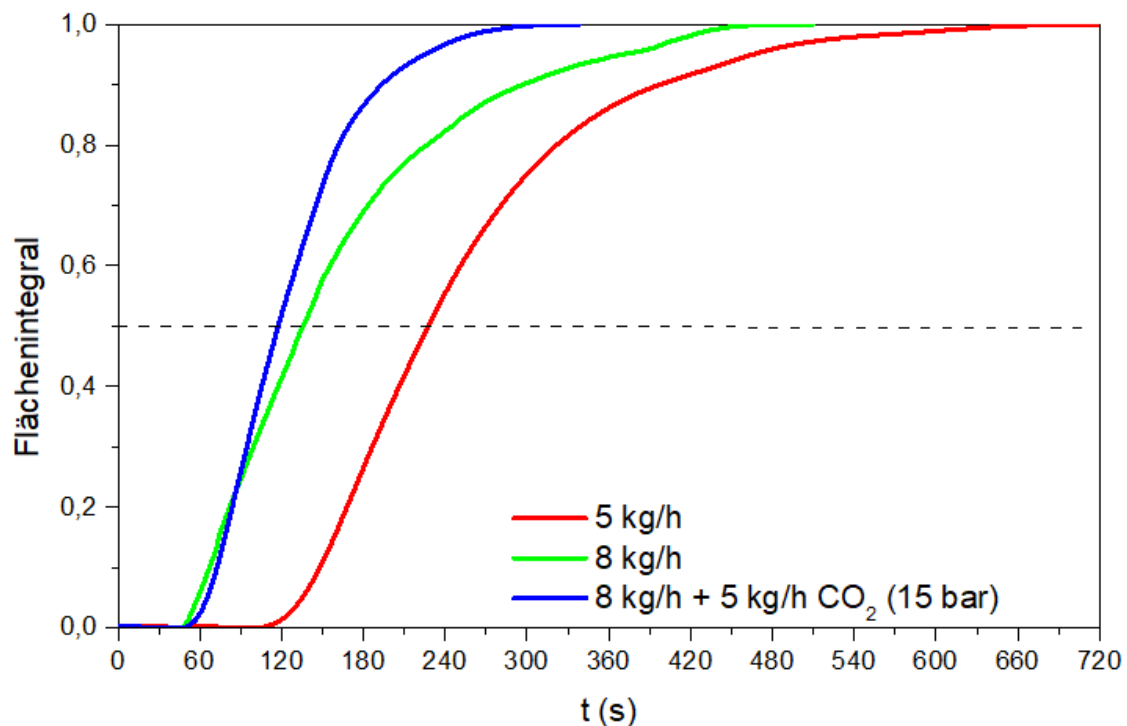


Abbildung 49: Verweilzeitverteilung von Faserstoff im Extruder mit 10 % Stärke bei 450 min⁻¹.

Der Einfluss von CO₂ auf die Verweilzeit bei konstanten Prozessparametern ist relativ gering. Unter Berücksichtigung des höheren Stärkeanteils, welcher die Schmierung im Prozess stark beeinflusst, ist lediglich der Kurvenverlauf nach Erreichen von $y = 0,5$ etwas verändert. Höhere CO₂-Drücke als 15 bar in der Extraktionszone konnten aus diesem Grund nicht realisiert werden. Für den stabil eingestellten Prozess mit einem Stärkeanteil von 5 % ist jedoch ein ähnliches Verhalten unter Zugabe von CO₂ zu erwarten, weshalb auch hier eine mittlere Verweilzeit des Faserstoffs in der Extraktionszone zwischen 50-100 s zu erwarten ist.

Im weiteren Vorgehen wurden mit der finalen Verfahrenskonfiguration Proben zur weiteren Untersuchung durch die FE 1 (PMV) hergestellt. Ziel war es, sowohl den Einfluss der Prozessbedingungen auf die Entfrachtungsleistung des Extraktionsprozesses zu bestimmen, als auch die papiertechnologischen Eigenschaften nach der Verarbeitung des Faserstoffs zu analysieren. Hierzu wurden zwei Versuchsblöcke realisiert, welche in Tabelle 3 und Tabelle 4 dargestellt sind.

Tabelle 3: Alle Proben wurden mit einem Stärkeanteil von 5 % hergestellt. Die angegebene Temperatur (T_{set}) bezieht sich auf die gekühlten Gehäuse.

Drehzahl (1/min)	T_{set} (°C)	Durchsatz CO_2 (kg/h)	Druck (bar)
450	30	n. a.	n. a.
650	30	n. a.	n. a.
450	40	n. a.	n. a.
450	30	5	25-30
650	30	5	25-30
450	40	5	25-30
450	40	5	40

Die in Tabelle 3 angefahrenen Punkte sollen Aufschluss über den Einfluss der Maschinenparameter Drehzahl und Temperatur, mit und ohne CO_2 -Zugabe geben. Der CO_2 -Druck, sofern vorhanden, wurde so gewählt, dass eine stabile Prozessführung über längere Zeit möglich war, auch wenn das CO_2 nicht im überkritischen Zustand vorlag. Insbesondere eine mögliche Entfrachtung der Störstoffe, ohne Zugabe von CO_2 wird in diesem Block untersucht.

Tabelle 4: Realisierte Versuchspunkte zur Untersuchung der druckabhängigen Entfrachtungsleistung von scCO_2 .

Drehzahl (1/min)	Durchsatz CO_2 (kg/h)	Druck (bar)
450	6,5	30-40
450	6,5	50-60
450	6,5	80-100

Mit den in Tabelle 4 angegebenen Versuchspunkten soll die Entfrachtung bei unterschiedlichen Drücken in der Extraktionszone untersucht werden. Die Prozessparameter wurden so gewählt, um bei den hohen Drücken den Extraktionsdruck noch gut kontrollieren zu können. Folglich wurden alle Punkte mit einem Durchsatz von 8 kg/h, einem Stärkeanteil von 5 % und T_{set} von 30 °C durchgeführt. Das in Kapitel 4.3.4 beschriebene Problem der verstopften CO_2 -Leitung machte eine Variation des Verhältnisses Faserstoff/ CO_2 im Prozess nicht möglich. Die in der Tabelle angegebenen Druckbereiche spiegeln die tatsächlichen Schwankungen während der Probennahme

wider. Unter Berücksichtigung der mittleren Verweilzeit in der Extraktionszone von 50 s bei 8 kg/h Faserstoffdurchsatz und der Längsmischung im Extruder ist also der Extraktionsdruck, vor allem im überkritischen Bereich, für die jeweiligen Proben schwer festzulegen. Dies ist exemplarisch auch am Kurvenverlauf in Abbildung 50 gut zu erkennen. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass der notwendige Druck von 74 bar erreicht und überschritten werden konnte.

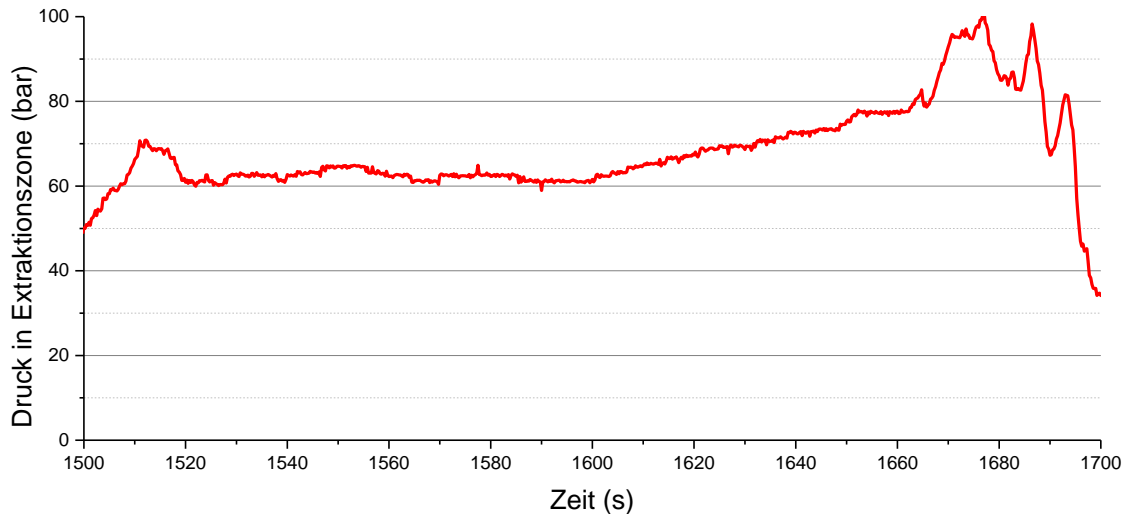


Abbildung 50: Exemplarische Darstellung des Druckverlaufs in der Extraktionszone.

4.4.2 Einfluss von Additiven bei der Extraktion im Extraktor am PMV

Wie in Kapitel 4.3 ausführlich beschrieben, muss der Faserstoff durch Zugabe eines Additivs für die kontinuierliche scCO_2 -Extraktion im Extruder optimiert werden. Da sich in diesem Projekt die Stärke als geeignetes Additiv herauskristallisiert hat, wurde auch untersucht, welchen Einfluss der Eintrag von Stärke auf das Extraktionsverhalten im Extraktor hat, auch wenn im Vergleich zur Extraktion im Extruder ein statisches System extrahiert wird. Um die Auswirkung der Stärke genauer zu analysieren, wurde der Faserstoff mit 2,5 %, 5 % und 10 % Stärke versetzt und diese durch kurzes Rühren im Hobert-Pulper im Faserstoff homogenisiert. Die Extraktionen bei Variation des Stärkeeintrags erfolgten bei 100 bar und 40 °C mit 25 $\text{kgCO}_2/\text{kg FS}$. Da zu Beginn des Projektes PEG als vielversprechendes Additiv für die Entwicklung der kontinuierlichen CO_2 -Extraktion eingesetzt wurde, wird auch dessen Einfluss (10 % PEG) auf die Extraktion untersucht. Die Ergebnisse für den Mineralöl- bzw.

Benzophenongehalt nach der Extraktion sind Abbildung 51 und Abbildung 52 zu entnehmen.

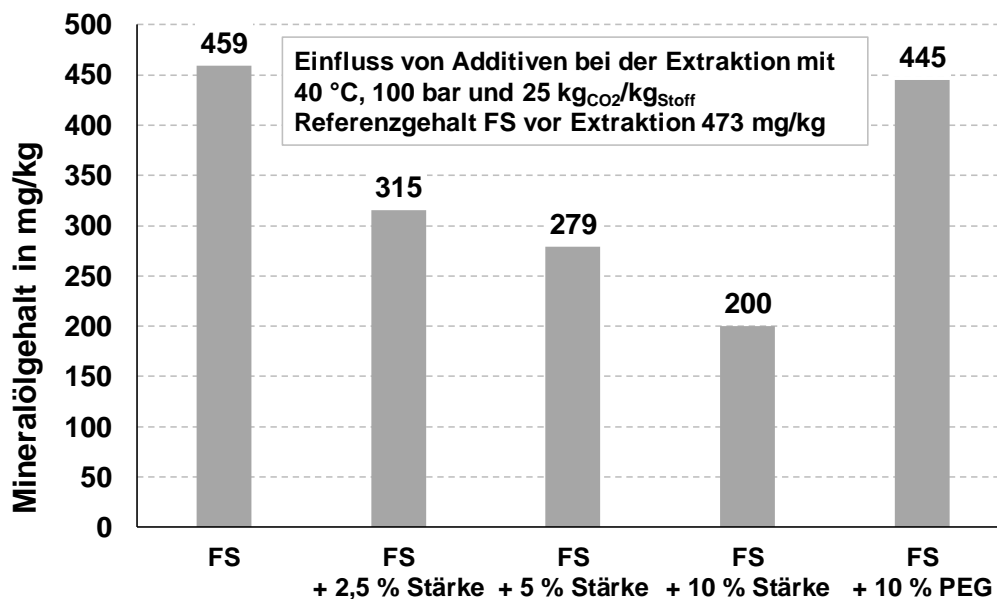


Abbildung 51: Mineralölgehalt im extrahierten Faltschachtelkarton nach Zugabe von Additiven

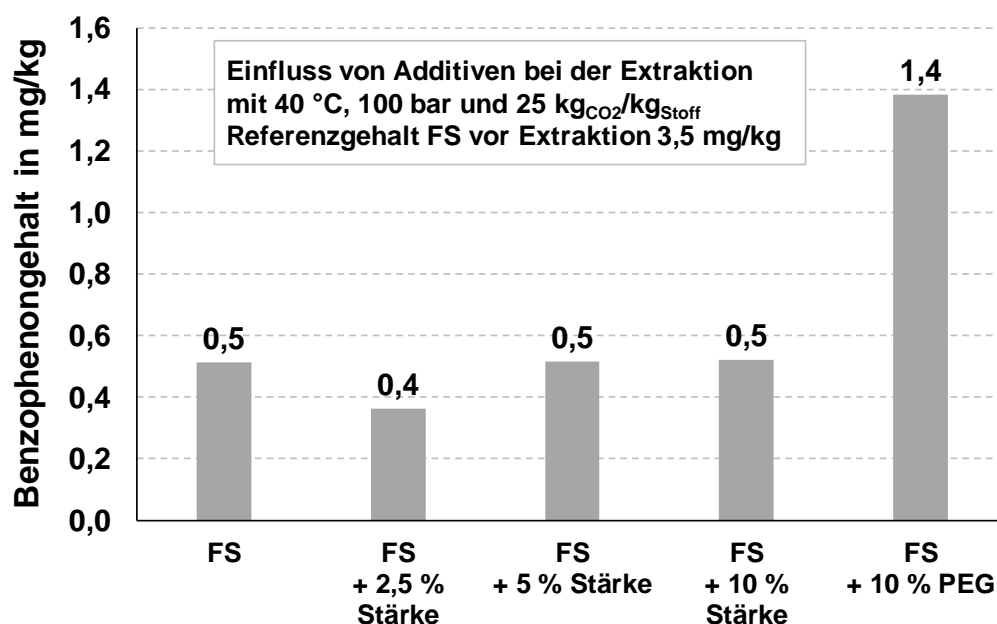


Abbildung 52: Benzophenongehalt im extrahierten Faltschachtelkarton nach Zugabe von Additiven

Der Mineralölgehalt nimmt bei steigender Stärkezugabe überproportional ab, die Extraktionseffizienz wird höher. Während ohne Stärkezugabe kaum eine Mineralölreduzierung während der Extraktion zu beobachten ist, reduziert sich der Mineralölgehalt beim höchsten Stärkezusatz von 10 % auf weniger als die Hälfte der ursprünglichen

Konzentration. Offensichtlich führt der Zusatz der kationisch abgebauten Stärke zu einer Bindung des Wassers und damit zu einer Verschiebung der Polarität im Extraktionsgut. Beim Benzophenon ist die Extraktion auch ohne Zugabe der Stärke schon sehr effizient (Reduzierung von 3,5 auf 0,5 mg/kg). Der Zusatz von Stärke zum Faserstoff führt hier zu keiner Änderung. Dagegen ist die Zugabe von PEG mit einer deutlich schlechteren Mineralölentfrachtung verbunden und auch die Reduzierung von Benzophenon ist gegenüber der Referenz deutlich schlechter. Auf den weiteren Einsatz von PEG wurde daher verzichtet.

Aufgrund der positiven Ergebnisse beim Einsatz von 10 % Stärke wurden mit diesem Ansatz weiterführende Extraktionsversuche durchgeführt. Zum einen wurde die CO₂-Menge auf 5 kg_{CO2}/kg_{FS} reduziert und zum anderen die Extraktionsbedingungen auf eine Temperatur von 90 °C und einen Druck von 400 bar erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 und Abbildung 54 dargestellt.

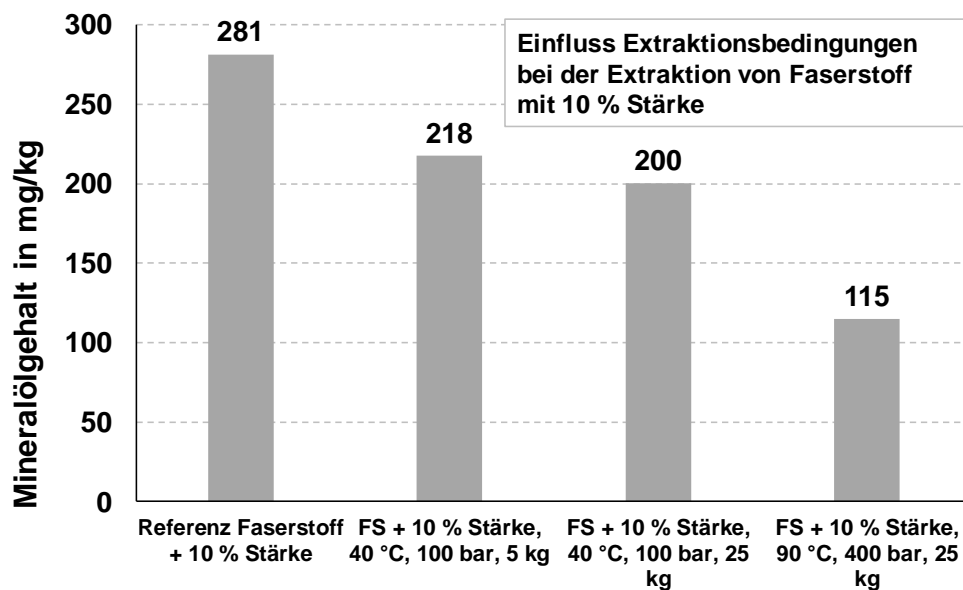


Abbildung 53: Einfluss der Extraktionsbedingungen auf den Mineralölgehalt nach der Extraktion bei Zugabe von 10 % Stärke

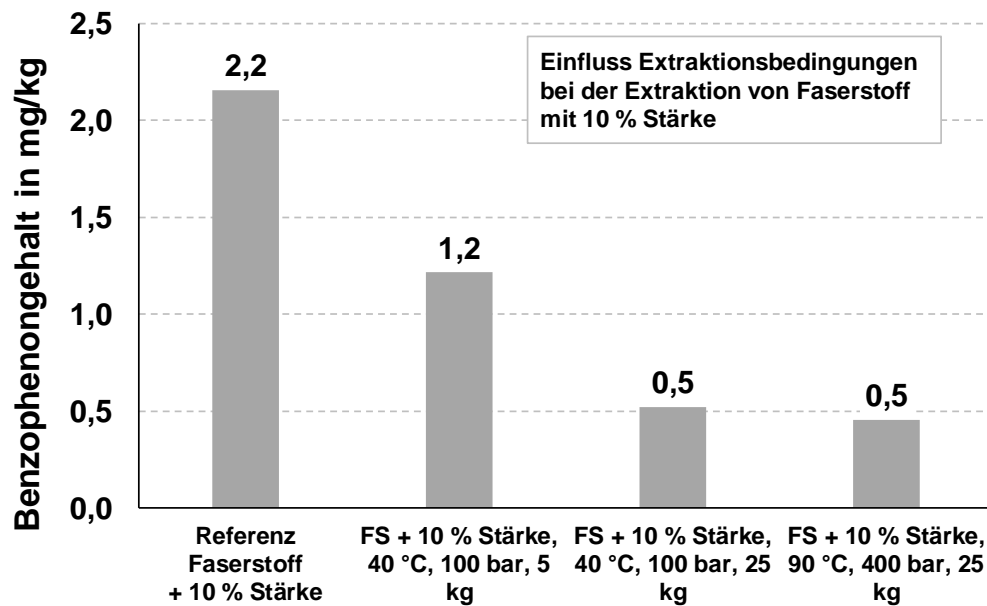


Abbildung 54: Einfluss der Extraktionsbedingungen auf den Benzophenongehalt nach der Extraktion bei Zugabe von 10 % Stärke

Die Erhöhung von 5 auf 25 kg CO₂/kg FS bei gleichen Extraktionsbedingungen hatte auf die Extraktion des Mineralöls keinen signifikanten Einfluss. Offensichtlich sind die 5 kg CO₂ ausreichend, um bei der gegebenen Stoffdichte des Faserstoffs die Mineralöle effizient zu entfrachten. Bei dem polareren Benzophenon dagegen ergab die Erhöhung der Menge des Extraktionsmittels scCO₂ auf 25 kg eine deutliche Verbesserung der Extraktionsrate. Die Verschärfung der Extraktionsbedingungen auf 90 °C und 400 bar führte beim Mineralöl zu einer deutlichen Reduzierung des im Faserstoff verbliebenen Mineralölgehaltes, allerdings ist die Restkonzentration deutlich höher, als bei der Extraktion des trockenen Faserstoffs im Vorprojekt gemessen wurde (Entfrachtungsraten von 90 bis 99 %). Beim Benzophenon wurde auch bei 40 °C und 100 bar schon soviel ausgetragen, dass die verbliebene Restkonzentration in etwa der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens entsprach. Die Bestimmung einer weiteren Reduzierung bei höherer Temperatur und höherem Druck ist messtechnisch nicht möglich.

4.4.3 Vorversuch zum Einfluss von Stärke auf die Extraktion im Extruder

Zur Entfrachtung von Mineralölen und Benzophenon durch die Extraktion im Extruder wurde ein erster Vorversuch durchgeführt, bei dem Krümelstoff (vgl. Kapitel 3.1.2) mit 5 % Stärke versetzt im Extruder bei einem Druck von 50 - 70 bar extrahiert wur-

de. Die Temperatur des Extrudergehäuses wurde auf ca. 30 °C heruntergekühlt. Die Ist-Temperatur im Gehäuse, also während der Extraktion, kann verfahrenstechnisch nicht genau bestimmt werden. Die Extraktion erfolgte mit 3,5 kg_{CO2}/h beim Einsatz von 8 kg Faserstoff. Zusätzlich zu dem extrahierten und extrudierten Faserstoff wurde der Mineralöl- und Benzophenongehalt an dem Referenzfaserstoff ohne Stärke analysiert. In Tabelle 5 sind die Messwerte dieser Versuchsreihe zusammengefasst.

Tabelle 5: Reduzierung des Mineralöl- und Benzophenongehalts bei Zugabe von 5 % Stärke zur AP-Stoffsuspension und anschließender Extraktion im Extruder

	Mineralölgehalt		Benzophenongehalt	
	Absolutwert in mg/kg	Reduzierung in %	Absolutwert in mg/kg	Reduzierung in %
Referenz	534		3,6	
50 - 52 bar	212	60	2,1	41
60 - 64 bar	192	64	2,0	46
72 - 94 bar	223	58	2,4	34

Der Mineralölgehalt in der Referenzprobe lag bei 534 mg/kg und konnte durch die Extraktion im Extruder um 58 - 64 % reduziert werden. Der Ausgangsbenzophenongehalt lag bei 3,6 mg/kg und wurde durch die Extraktion im Extruder um 34 - 46 % verringert. Mit diesem Vorversuch wurde die prinzipielle Machbarkeit der überkritischen CO₂-Extraktion im Extruder, auch mit Stärke-Zugabe, nachgewiesen und die Reduzierung der kritischen Inhaltsstoffe belegt. In den folgenden Versuchsreihen wurden die Einflussfaktoren auf die Extraktion systematisch verändert und die Extraktionswirkung untersucht.

4.4.4 Einfluss der Extraktionsbedingungen auf die kontinuierliche Extraktion mit überkritischem CO₂ im Extruder

Die weiteren Versuche hatten zum Ziel, den Einfluss verschiedener Extrusions- und Extraktionsbedingungen auf die Reduzierung des Gehaltes an Mineralölen und Benzophenon zu untersuchen.

Folgende Parameter wurden variiert (siehe auch Tabelle 3):

- Extruderdrehzahl (450 U/min; 650 U/min)

- Nur Extrusion ohne Extraktion (ohne CO₂-Zugabe) bzw. Extrusion mit nachfolgender Extraktion mit CO₂-Zugabe von 5 kg/h
- Extraktionsdruck (25-30 bar; 40 bar)
- Temperatur (30 °C; 40 °C)

Die Ergebnisse sind den Abbildung 55 (Mineralölenfrachtung) und Abbildung 56 (Benzophenonentfrachtung) zu entnehmen.

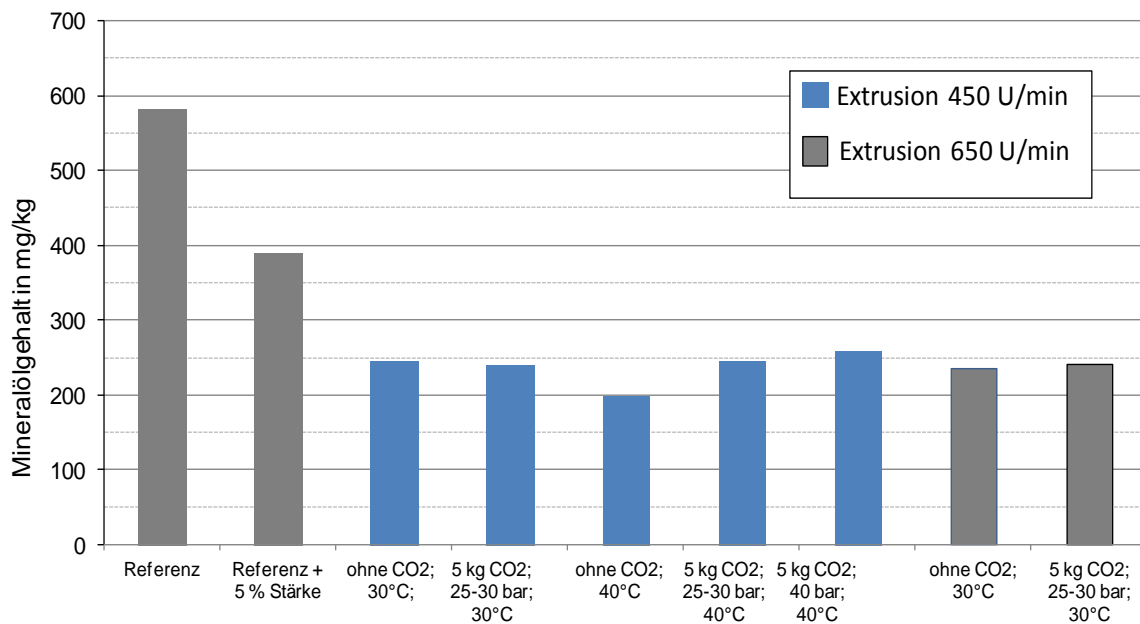


Abbildung 55: Einfluss der Extraktionsbedingungen auf die Mineralölenfrachtung

Der Referenzgehalt an Mineralölen in der Faserstoffprobe lag bei 581 mg/kg. Durch die Extrusion bzw. Extraktion wurde die Konzentration im verbleibenden Altpapierstoff auf 198 - 258 mg/kg reduziert (entspricht 34 - 44 % des Ausgangsgehaltes). Ein signifikanter Einfluss der Extraktionsbedingungen konnte nicht festgestellt werden, allerdings liegt der erreichte Extraktionsdruck in allen Fällen deutlich unterhalb des überkritischen Bereichs. Die beste Entfrachtung wurde bei der Extrusion ohne nachfolgende Extraktion (also ohne CO₂-Zugabe) bei einer erhöhten Temperatur von 40 °C beobachtet. Unter vergleichbaren Extraktionsbedingungen blieben bei den Versuchen mit Extraktion bei 25-30 bar bzw. bei 40 bar höhere Mineralöl-Anteile im Faserstoff zurück. Auch bei dem Vergleich der anderen Versuchspunkte konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden, ob die Probe nur extrudiert oder extrudiert und mit CO₂ extrahiert wurde. Auch der Einfluss der Drehzahl, die die Verweil-

zeit der Faserstoffsuspension im Extruder bestimmt, ist bei den gewählten Bedingungen gering.

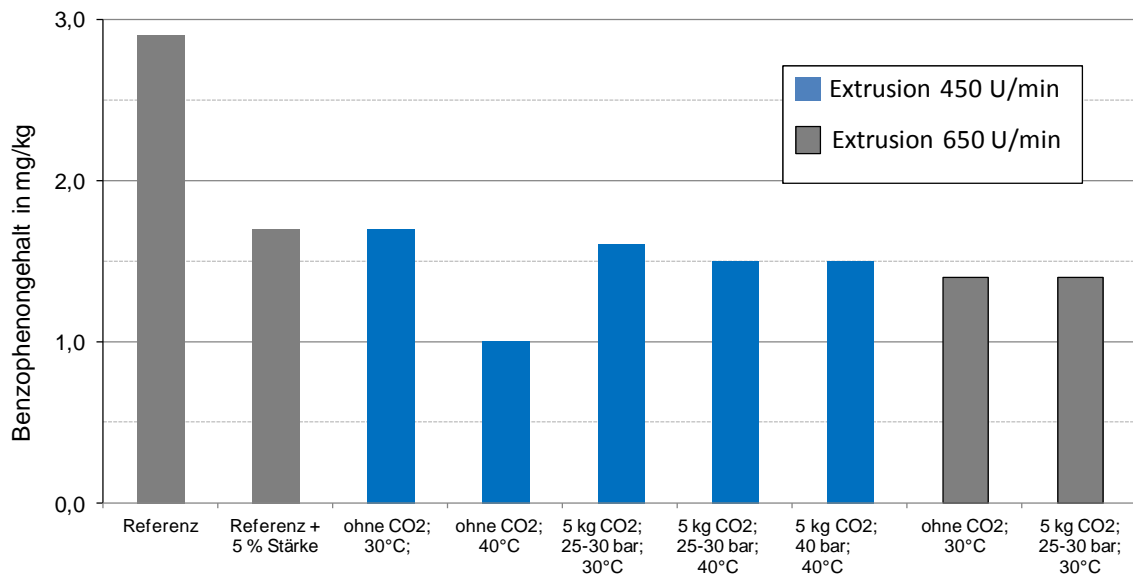


Abbildung 56: Einfluss der Extraktionsbedingungen auf die Benzophenonentfrachtung

Der Ausgangsgehalt an Benzophenon in der unbehandelten Probe betrug 2,9 mg/kg. Durch die Extrusion/Extraktion im Extruder konnte die Benzophenonkonzentration im Faserstoff auf 1,0 – 1,7 mg/kg reduziert werden (entspricht 34 bis 59 % des Ausgangsgehaltes). Wie auch bei der Mineralölreduzierung ist die höchste Entfrachtungsrate bei dem Extrusionsversuch ohne CO₂-Zugabe bei 40 °C zu verzeichnen. Bei diesem Versuch wurde signifikant mehr Benzophenon ausgetragen als bei allen anderen Versuchen. Prinzipiell lässt sich dies sowohl für die Mineralöle als auch für Benzophenon dadurch erklären, dass diese Stoffe durch die Gasphase diffundieren und bei höheren Temperaturen schneller und effektiver aus dem Faserstoff austreten als bei geringerer Temperatur. Außerdem führt der höhere Druck bei der Extraktion mit CO₂-Zugabe zu einer sehr starken Reduzierung der Luftdurchlässigkeit (siehe Kap. 4.5), so dass der Gasaustausch und damit der Austritt von Stoffen mit höheren Dampfdrücken behindert wird.

In der letzten Versuchsreihe zu diesem Arbeitspaket wurden die nach Tabelle 4 behandelten Faserstoffproben, die sowohl extrudiert als auch unter hohem Druck mit CO₂ extrahiert wurden, auf den verbliebenen Gehalt an Mineralölen MOSH und MOAH untersucht. Den Proben wurde 5 % Stärke zugemischt, die Extrusion erfolgte mit einem Durchsatz von 8 kg/h und einer Drehzahl von 450 U/min, das Gehäuse

wurde auf eine Temperatur von 30 °C gekühlt. Der CO₂-Durchsatz bei der Extraktion betrug 6,5 kg CO₂/h und der Extraktionsdruck wurde schrittweise bis in den überkritischen Bereich erhöht. In Abbildung 57 sind die Ergebnisse dargestellt.

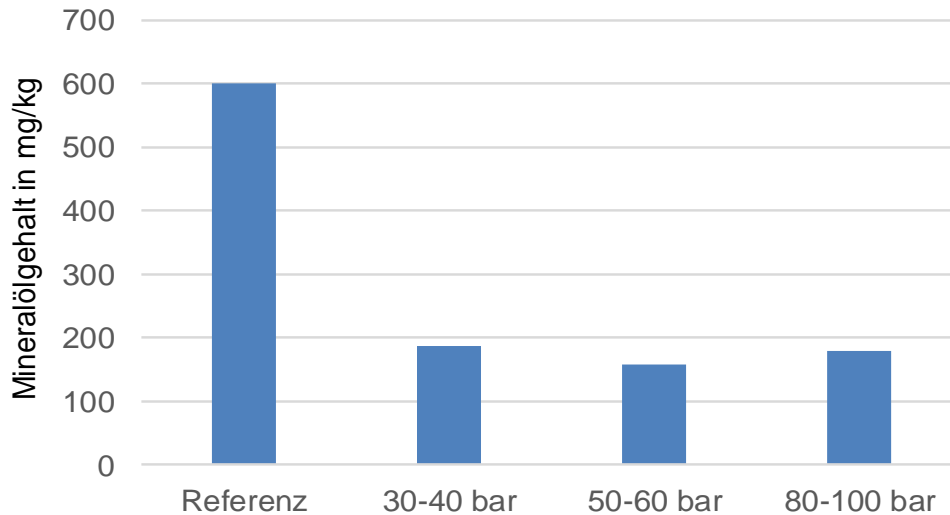


Abbildung 57: Mineralölgehalte im extrahierten Faserstoff in Abhängigkeit vom Extraktionsdruck

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, findet im Extruder durch die Extrusion und Extraktion eine signifikante Entfrachtung der Mineralölkohlenwasserstoffe im Kettenlängenbereich C10 bis C25 statt. Durch die Reduzierung der Konzentration von 600 mg/kg in der unbehandelten Referenz auf Werte zwischen 158 und 188 mg/kg (entspricht Reduzierung auf 26 bis 31 % der ursprünglichen Konzentration) konnte der überwiegende Anteil dieser kritischen Kohlenwasserstoffe aus dem Faserstoff entfernt werden. Inwieweit dazu überkritische Bedingungen erforderlich sind oder nicht, konnte nicht abschließend geklärt werden. Wie aus Abbildung 57 ersichtlich, wurden nur im letzten Versuch dieser Versuchsreihe mit einem Extraktionsdruck von ca. 80 bis 100 bar überkritische Bedingungen (> 74 bar) erreicht. Aus den Untersuchungen zu den Verweilzeiten der Faserstoffproben im Extruder bzw. in der Extraktionszone von ca. 50-100 s (siehe Abbildung 49) und der Druckverlaufskurve in der Extraktionszone (siehe Abbildung 50, überkritischer Druck über eine Zeitdauer von ca. 35 s) kann nicht abgeleitet werden, dass die Probe tatsächlich während der Extraktion vollständig im überkritischen Zustand behandelt wurde. Klarheit könnten hier weiterführende Untersuchungen mit dem weiterentwickelten Extrudersystem unter stabilen Druckbedingungen bringen.

4.5 Einfluss der Extrusion und Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften (AP 5)

Zur Untersuchung des Einflusses von Extrusion und Extraktion auf die papiertechnologischen Eigenschaften wurde zunächst in einem Vorversuch eine Probe einer Faserstoffsuspension (Krümelstoff) ohne Stärkezugabe und ohne weitergehende Behandlung (weder Extrusion, noch Extraktion) als Referenz geprüft (Probe A). Diese Probe wurde dann mit 5 % Stärke vermischt und mit dem von der FE 2 entwickelten Extruderkonzept sowohl extrudiert als bei ca. 70 bar extrahiert (Probe B). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die mechanischen und optischen Eigenschaften wurden an Laborblättern gemessen. Dabei musste die Blattbildung mit dem Stoff in Probe B wegen höherer Klebrigkeit (Festkleben der Deckblätter) zwischen zwei Gautschkartons erfolgen.

Tabelle 6: Papiertechnologische Eigenschaften von Laborblättern, gebildet aus Krümelstoff mit und ohne Stärke-Zugabe sowie Extrusion/Extraktion

		Asche 525 °C in %	SR	WRV in %	Lc(I) ISO in mm	Fiber width in µm	Curl in %	Fines A in %	Fibrill ation in %
Probe A	MW	6,31	60,5	113,73	0,95	18,25	24,3	39,32	3,16
	StAbW	0,08	0,7	1,04	0,02	0,13	0,41	0,23	0,07
Probe B	MW	9,68	79,6	129,13	0,58	18,38	15,2	55,34	4,00
	StAbW	1,51	0,6	2,50	0,01	0,25	0,16	0,73	0,80

		Fl.bez. Masse in g/m ²	Dicke in µm	Tensile- Index in Nm/g	WRA- Index in mNm ² /g	Weißgra d in %	Y	L*	a*	b*
Probe A	MW	79,82	153	28,45	15,25	68,00	73,9	88,9	-1,64	5,29
	StAbW	0,87	1	0,76	0,59	0,79	0,91	0,43	0,08	0,11
Probe B	MW	79,88	159	36,69	8,08	51,30	58,3	80,9	-2,56	7,19
	StAbW	3,84	12	2,42	0,28	1,71	1,62	0,901	0,314	0,23

* Signifikante Veränderungen zwischen Probe A und Probe B sind fett gedruckt

Der Aschegehalt nimmt nach Stärke-Zugabe, Extrusion und Extraktion geringfügig zu. Der SR-Wert als Maß für die Entwässerbarkeit der Faserstoffsuspension nimmt stark zu. Bei der industriellen Produktion von Papier mit diesen extrudierten und extrahierten Fasern würde sich dies negativ auf die Geschwindigkeit der Produktion und den erforderlichen Energieeintrag auswirken. Die Faserbreite wird durch den Eintrag von Scherkräften im Extruder nicht beeinflusst, aber die mittlere Faserlänge wird offensichtlich geringer. Die Faserlängenverteilung zeigt, dass die längeren Fasern (ab Fraktion 3, also über 0,6 mm) prozentual abnehmen und die kürzeren Fasern (Fraktion 1 und 2, also unter 0,6 mm) zunehmen. Wie dem unteren Teil der Tabelle zu entnehmen ist, ist die Schwankungsbreite für die flächenbezogene Masse und die Dicke der Laborblätter bei Probe B deutlich höher. Dieser Effekt dürfte durch die in der Stoffsuspension enthaltenen Stärkebröckchen verursacht werden. Der Tensile-Index als Maß für die Zugfestigkeit steigt zwar an, da die Stärke als „Kleber“

wirkt. Allerdings nimmt der Weiterreißarbeits-Index deutlich ab. Da dieser von den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern abhängig ist und die Probe meist am Rand der Fasern reißt, führt die Stärke-Zugabe zu einer Verschlechterung dieses Festigkeitsparameters. Auch der Weißgrad nimmt nach Stärke-Zugabe, Extrusion und Extraktion deutlich ab.

Um die Effekte im Einzelnen bewerten zu können, wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, in der ein Rohstoff mit verschiedenen Verfahren im Extruder behandelt wurde. Folgende Verfahren/Proben wurden getestet:

- Referenz (ohne Additiv, Extrusion und Extraktion), im folgenden „Rohstoff 0 Probe“ benannt
- Referenz mit 5 % Stärke (ohne Extruder, ohne Extraktion), im folgenden „Papier + 5% Stärke, handgemischt“ benannt
- Referenz mit 5 % Stärke, verarbeitet im Extruder bei hoher Drehzahl, aber ohne Extraktion, im folgenden „Papier + 5 % Stärke, verarbeitet mit hoher Drehzahl“
- Referenz mit 5 % Stärke nach Extrusion und Extraktion (verschiedene Extraktionseinstellungen), im folgenden „Papier + 5 % Stärke und CO₂“ benannt

Die Ergebnisse dieser umfassenden Untersuchung sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Papiertechnologische Eigenschaften nach Extrusion und Extraktion im Vergleich

Prüfung	Einheit	Probenbezeichnung			
		Rohstoff	Papier + 5% Stärke	Papier + 5% Stärke	Papier + 5% Stärke und CO ₂
		0 Probe	Handgemischt (nicht über Extruder)	Verarbeitet mit hoher Drehzahl (450 U/min)	Verarbeitet wie Probe davor, Prozessparameter CO ₂ = 2,5 kg/h und Druckanzeige = 30-37 bar
Trockengehalt	%	34,52	37,15	37,33	37,48
Asche von Krümelstoff	%				
Glührückstand, 525°C	%	20,3	17,4	16,8	16,8
Glührückstand, 575°C	%	19,6	15,4	14,6	14,7
Glührückstand, 900°C	%	15,5	13,9	13,8	13,9
Kalziumkarbonatgehalt	%	10,8	8,1	6,8	6,6
Kaolingehalt	%	10,7	10,5	11,3	11,5
Schopper-Riegler-Wert	°SR	56,5	64,3	80,3	78,0
WRV	%	49,2	49,0	45,8	45,3

*Zerfaserung: Standard- Desintegrator, 2,5%, 10 min

Prüfung	Einheit	Probenbezeichnung			
		Rohstoff	Papier + 5% Stärke	Papier + 5% Stärke	Papier + 5% Stärke und CO ₂
		0 Probe	Handgemischt (nicht über Extruder)	Verarbeitet mit hoher Drehzahl (450 U/min)	Verarbeitet wie Probe davor, Prozessparameter CO ₂ = 2,5 kg/h und Druckanzeige = 30-37 bar
Dicke	µm	0,156	0,148	0,124	0,130
Rohdichte	g/cm ³	0,51	0,54	0,65	0,62
Bruchkraft					
breitenbezogene Bruchkraft	N/m	2142	2694	3861	3518
Bruchdehnung	%	2,03	2,42	2,68	2,55
Reißlänge	km	2,74	3,46	4,88	4,45
Bruchkraftindex	kNm/kg	26,82	33,92	47,79	43,66
Luftdurchlässigkeit Bendtsen	ml/min bei 0,74kPa	227	238	26	39
Rauhigkeit nach Bendtsen	ml/min bei 1,47kPa	598	592	616	544
Weiterreißarbeit	mNm/m	1047	1017	803	843
Biegesteifigkeit mN	mN	16,9	15,1	13,0	13,0

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die mechanischen Kräfte, die im Extruder auf die Faserstoffsuspension wirken, signifikante Änderungen an den physikalischen Eigenschaften der Fasern hervorgerufen werden. Dagegen ist der Einfluss der Extraktion mit CO₂ auf die Fasereigenschaften (hier allerdings noch im unterkritischen Druckbereich) gering. Die Erhöhung des Schopper-Riegler-Wertes (Maß für die Entwässerbarkeit der Stoffsuspension) durch die Extrusion ist für die Papierherstellung als kritisch zu bewerten (vgl. auch Werte aus dem Vorversuch). Bei den Festigkeitseigenschaften erhöhen sich die breitenbezogene Bruchkraft, die Reißlänge und der Bruchkraftindex schon durch die Stärke-Zugabe in signifikantem Umfang. Durch die Extrusion werden diese Festigkeitsparameter nochmal deutlich erhöht. Die Weiterreißarbeit wird geringer, allerdings ist die Reduzierung nicht ganz so stark wie in dem Vorversuch. Deutlich ist dagegen der Rückgang der Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen. Von 227 ml/min in der unbehandelten Referenz sinkt der Wert nach Stärke-Zugabe und Extrusion deutlich auf 26 ml/min. Offensichtlich werden die Poren, die für die Luftdurchlässigkeit im Laborblatt verantwortlich sind, durch den hohen Druck und die Scherkräfte im Extruder bei 450 U/min in ihrer Anzahl bzw. Größe signifikant verringert.

Nachdem die prinzipielle Machbarkeit der Untersuchung zur Extrusion und Extraktion der Faserstoffsuspension mit Stärke-Zugabe geklärt werden konnte, wurde an der FE 2 eine weitere umfangreiche Versuchsserie gestartet, bei der Proben nach unterschiedlichen Verfahrensstufen und bei Einwirkung unterschiedlicher Drücke und

Temperaturen durchgeführt worden sind. Dabei wurde die nachfolgende Untersuchung der papiertechnologischen Eigenschaften nach Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss nochmal erweitert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Bei diesen Untersuchungen werden einige Grundparameter von allen Proben regelmäßig mitgemessen (z.B. Trockengehalt, Glührückstand bei verschiedenen Temperaturen). Dies dient insbesondere der Plausibilitätsprüfung der Probenzusammensetzung, da die Extruderversuche keiner standardisierten Methode entsprechen und es durch Druckspitzen und andere Schwierigkeiten bei der Arbeit bei hohen Drücken beim Extrusions-/Extraktionsversuch mit den Faserstoffsuspensionen unterschiedliche Verfahrensabläufe gibt.

Tabelle 8: Papiertechnologische Eigenschaften bei Extruderversuchen mit unterschiedlichen Drücken und Temperaturen

Prüfung	Einheit	Probenbezeichnung					
		Rohstoff	Papier + 5% Stärke	V021902	V021905	V021906	V021907
		0 Probe	Handgemischt (nicht über Extruder)	Verarbeitet mit hoher Drehzahl (450 U/min) sowie Extraktion bei 25-30 bar CO ₂ -Druck	Nur Durchförder n durch Maschine (450 U/min)	Nur Durchförder n durch Maschine (450 U/min) mit höherer Temp. (40°C)	Extraktionsversuch bei 25-30 bar CO ₂ -Druck mit höherer Temp. (40°C)
Trockengehalt	%	32,29	37,09	35,25	35,04	35,81	34,7
Asche von Krümelstoff							
Glührückstand, 525°C	%	23,1	20,4	19,0	19,5	19,1	19,7
Glührückstand, 900°C	%	17,5	16,1	15,5	15,9	15,5	16,0
Schopper-Riegler-Wert	°SR	52,0	66,5	78,5	75,5	73,5	77,8
WRV	%	46,7	44,1	44,0	42,5	46,6	46,9
Lc(l) ISO	mm	0,962	0,883	0,824	0,803	0,938	0,776
Fiber width	µm	17,93	18,23	18,47	18,13	18,20	17,73
Curl	%	22,96	21,70	10,66	13,68	10,86	11,61
Fines A	%	44,76	49,16	45,92	49,69	44,57	51,32
Fibrillation	%	3,40	3,68	8,54	7,29	3,98	4,16

Laborblattprüfung 80 g/m ²							
Flächenbezogene Masse	g/m ²	81,45	79,95	81,89	83,68	81,78	81,83
Dicke	µm	149	128	119	127	128	122
Rohdichte	g/cm ³	0,55	0,62	0,69	0,66	0,64	0,67
Optische Eigenschaften (C/2°, UVex)							
Spektraler Reflexionsfaktor R457	%	65,2	62,8	53,8	56,4	57,9	50,8
L*	%	87,4	86,6	82,1	83,3	84,3	80,7
a*	%	-1,6	-1,9	-1,4	-1,6	-1,4	-1,4
b*	%	5,3	6,0	6,8	6,2	6,5	7,4
Bruchkraft							
breitenbezogene Bruchkraft	N/m	2661	3290	4418	4378	4379	4133
Bruchdehnung	%	2,29	2,34	2,69	2,80	3,10	3,13
Reißlänge	km	3,33	4,19	5,50	5,32	5,46	5,15
Bruchkraftindex	kNm/kg	32,66	41,13	53,95	52,59	53,55	50,50
Luftdurchlässigkeit Bendsen	ml/min bei 0,74kPa	279	193	24	35	39	25
Rauhigkeit nach Bendsen	ml/min bei 1,47kPa	565	651	543	635	648	757
Weiterreißarbeit	mNm/m	1176	1046	960	972	985	900
Biegesteifigkeit mN	mN	19	15	14	16	15	13

Die Auswertung der Messwerte in Tabelle 8 kann man folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Änderungen der papiertechnologischen Eigenschaften erfolgen analog den in diesem Kapitel bereits beschriebenen Versuchen.
- Positiv für eine Papierherstellung aus den so behandelten Faserstoffen sind die Erhöhung der mechanischen Festigkeitswerte: breitenbezogene Bruchkraft, Bruchdehnung, Reißlänge und Bruchkraftindex.
- Der stark erhöhte Schopper-Riegler-Wert als Maß für die Entwässerbarkeit, der geringere spektrale Reflexionsfaktor (das Material erscheint grauer) und die deutliche Reduzierung der Luftdurchlässigkeit sind für die Papierherstellung in unterschiedlichem Maß kritisch zu bewerten. Bei weiterführenden Untersuchungen müsste ein Schwerpunkt auf die Reduzierung dieser Einflüsse gelegt werden. Allerdings sind die mit der Anwendung des hohen Druckes und der Einwirkung der Scherkräfte verbundenen Effekte auf den Faserstoff möglicherweise unumgänglich.
- Bei den meisten untersuchten Parametern ist kein signifikanter Einfluss von Druck und/oder Temperatur auf das Ergebnis festzustellen. Das heißt, auch die Proben, die nur extrudiert, aber nicht extrahiert wurden, zeigen die gleichen Effekte wie die bei 25-30 bar extrahierten Proben. Eine Ausnahme besteht allerdings bei der Reduzierung der Luftdurchlässigkeit. Die Luftdurchlässigkeit nimmt zwar in allen verarbeiteten Proben signifikant ab, die Proben, bei denen noch mit hohem Druck mit CO₂ extrahiert wurde, weisen aber mit 24 bzw. 25 ml/min noch geringere Werte auf als die nicht extrahierten Proben (35 bzw. 39 ml/min).

Zusätzlich wurden noch Altpapierstoffsuspensionen, die sowohl extrudiert, als auch bei noch höherem Druck extrudiert wurden (siehe Tabelle 4) auf die o. g. papiertechnologischen Eigenschaften untersucht. Gegenüber den in Tabelle 8 dargestellten Ergebnissen der bei 25-30 bar extrahierten Proben gab es keine signifikanten Änderungen.

Nach Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurden außerdem Stickys nach INGEDE-Methode 4 gemessen. Diese Werte sind in Tabelle 9 dargestellt. Stickys können zu klebenden Verunreinigungen und damit zu Problemen bei der Papierherstellung durch Bahnbrisse, schlechte Papierformation und anderes führen und sind daher unerwünscht.

Tabelle 9: Ergebnisse der Stickybestimmung nach INGEDE-Methode 4

Prüfung	Probenbezeichnung					
	Rohstoff- probe	handge- misch mit 5% Stärke	V021902	V021905	V021906	V021907
	0 Probe	Handge- misch (nicht über Extruder)	Verarbeitet mit hoher Drehzahl (450 U/min) und Extraktions- versuch bei 25-30 bar CO ₂ -Druck	durch Maschi- ne (450 U/min)	Nur Durchför- dern durch Maschine (450 U/min) mit höherer Temp. (40°C)	Extraktions- versuch bei 25-30 bar CO ₂ -Druck mit höhere Temp. (40°C)
Anzahl [1/m ²]	1.393	1.845	1.035	1.637	2.089	1.016
Fläche [mm ²]/m ²	97,9	160,7	44,6	139,3	139,4	56,1
Anzahl [1/kg]	8.806	11.662	6.545	10.353	13.209	6.426
Fläche [mm ²]/kg	619,0	1.016,0	282,2	881,1	881,3	354,8
mittl. Partikelgröße [mm ²]	0,07	0,09	0,045	0,085	0,065	0,06

Bemerkungen: 50 g otro in 2l bei 60.000 U desintegriert und für die zwei Einzelbestimmungen je 5 g otro

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass in der Faserstoffsuspension, die mit 5 % Stärke vermischt und nicht weiter behandelt wurde, die höchsten Stickygehalte vorliegen. Sowohl bei der Anzahl als auch bei der Fläche der Stickys und der mittleren Partikelgröße sind die Werte in dieser Probe am höchsten. Nach dem Durchfördern durch den Extruder nimmt die Stickyanzahl und -fläche etwas ab. Der wesentlich größere Effekt besteht jedoch in dem zusätzlichen Extraktionsversuch bei 25 bis 30 bar CO₂-Druck. Durch diesen erhöhten Druck werden die Stickys zerstört und auf ein Level gebracht, das in allen Parametern sogar deutlich unter der Referenz ohne Stärke-Zugabe liegt.

In den abschließenden Extraktionsversuchen bei erhöhtem Druck bis in den überkritischen Bereich (siehe Parameter in Tabelle 4) wurden ebenfalls die Sticky-Gehalte in den extrudierten und extrahierten Proben gemessen (siehe Ergebnisse in Tabelle 10).

Tabelle 10: Ergebnisse der Stickybestimmung bei höherem Extraktionsdruck

Prüfung	Probenbezeichnung			
	0-Probe (mit 5 % Stärke)	V021932 (mit 5 % Stärke); Extraktion bei 30-40 bar	V021933 (mit 5 % Stärke); Extraktion bei 50-60 bar	V021934 (mit 5 % Stärke); Extraktion bei 80-100 bar
Anzahl/m ²	2.936	903	828	715
Fläche [mm ²]/m ²	116,0	31,2	36,6	28,2
Anzahl/kg	46.410	14.280	13.090	11.305
Fläche [mm ²]/kg	1.540	415,0	487,5	375,0
mittl. Partikelgröße [mm ²]	0,05	0,03	0,035	0,04

Die Ergebnisse zeigen, dass die Stickygehalte bei der Extraktion unter hohem Druck abnehmen. Bereits bei der Extraktion mit 30-40 bar CO₂-Druck sind von den in der 0-Probe enthaltenen Stickys nur noch ca. 1/4 bis 1/3 vorhanden. Bei weiterer Erhöhung des CO₂-Extraktionsdrucks sinkt die Anzahl und die Fläche der messbaren Stickys in der Faserstoffprobe weiter.

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

5.1 Voraussichtlicher Nutzen der angestrebten Forschungsergebnisse

Die erzielten Forschungsergebnisse lassen sich den Fachgebieten „Verfahrenstechnik“, „Umwelt- und Nachhaltigkeitsforschung“, „Chemie und chemische Verfahren“ und „Produktionstechnologien“ zuordnen. Folgende Wirtschaftszweige profitieren davon besonders: „Herstellung von Papier, Pappe und Waren daraus“ sowie „Herstellung von Druckerzeugnissen“. Aber auch Betriebe der kunststoffverarbeitenden Industrie, wie Compoundeure (Fachbereich „Herstellung von Gummi- und Kunststoffwaren“) und Extruderhersteller (Fachbereich „Maschinenbau“) können aufgrund der Querschnittsthematik von den Ergebnissen dieses Forschungsvorhabens profitieren.

Das untersuchte Verfahren zur kontinuierlichen Extraktion von flüchtigen organischen Verbindungen aus Papier und Pappe mit Hilfe von überkritischem CO₂ in einem Extruder der Kunststoffverarbeitung erweiterte den Wissensstand enorm. Ein innovativer Beitrag entstand insbesondere durch die Implementierung eines kontinuierlichen Extraktionsverfahrens für Papierstoffe. Ein vergleichbares, effizientes Verfahren ist bisher nicht bekannt. Die Forschungsergebnisse bieten einen fundierten Grundstein für eine industrielle Weiterentwicklung der Extraktion mit der untersuchten Verfahrenstechnik. Die Papierindustrie als primärer Nutzer kann, auf den Forschungsergebnissen aufbauend, eine effiziente und ökologisch sinnvolle Technologie entwickeln, mit der kritische Inhaltsstoffe aus Altpapier in einem kontinuierlichen Prozess entfernt werden können. Dies sichert langfristig den Einsatz von Altpapier als Rohstoff, z.B. für Lebensmittelverpackungen. Auch sind die Zerkleinerung und Entfernung der klebenden Verunreinigungen in der Altpapierstoffsuspension durch die Einwirkung von Scherkräften und hohem Druck im Extruder positiv zu bewerten. Zudem zeigen die Forschungsergebnisse die positiven Effekte des Additivs Stärke auf Papiersuspensionen.

Die Untersuchungsergebnisse liefern darüber hinaus wertvolle Hinweise zum Förderverhalten von Papiersuspensionen auf Extrudern der kunststoffverarbeitenden Industrie, welche insbesondere für die kleinen und mittelständischen Maschinenhersteller interessant sind. Die in diesem Vorhaben optimierte Entgasung kann zukünftig für ähnliche Verfahren, aber auch für spezielle Problematiken in der Kunststoffverarbeitung eingesetzt werden.

5.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens ermöglichen eine Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit in vielen Bereichen: KMUs der Papier- und Kartonindustrie erhalten durch die Möglichkeit einer kontinuierlichen Extraktion schädlicher Verbindungen ein extrem effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Aufbereitung von Altpapier, wodurch langfristig Marktanteile gesichert und die Wettbewerbsfähigkeit gesteigert werden kann. Durch das Verfahren kann Altpapier auch zukünftig als nachhaltiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Papier- und Kartonprodukten verwendet und vermehrt auch für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden. Bei einer weiteren Optimierung des Verfahrens kann u.U. auf eine zusätzliche Barrierschutzschicht in den Verpackungen verzichtet werden, wodurch Ressourcen geschont und Investitionen

verringert werden können. Insgesamt sind somit deutliche Umsatzsteigerungen für Unternehmen der Altpapierindustrie zu erwarten. Weiterhin profitieren die Unternehmen durch die Extraktion der schädlichen Inhaltsstoffe von einem positiven Image und damit verbundenen Marketingvorteilen. Weiterhin ist für die Wettbewerbsfähigkeit der KMU der deutschen Papier- und Altpapierindustrie eine Sicherung bzw. ein Ausbau ihrer Absatzmärkte im Vergleich zur internationalen Konkurrenz von enormer Bedeutung. Die Forschungsergebnisse legen hierzu einen wichtigen Grundstein durch die mögliche Extraktion der kritischen Substanzen, wodurch der Einsatz von Altpapier in Bereichen, in denen bisher nur Neuware eingesetzt wird, ermöglicht wird. Dies trägt ebenso in hohem Maße zur Ressourcenschonung bei.

Die Ergebnisse des Projekts kommen weiterhin Extruderherstellern, insbesondere für Spezialanwendungen, zugute, da der Papiermarkt hier als neues Absatzgebiet für die Maschinen erschlossen wird. Unternehmen, die Kunststoffe aufbereiten und/oder recyceln wird bei einer weiter optimierten CO₂-Extraktion auf Extrudern der Einstieg in das Papierrecycling erleichtert, wodurch ebenfalls neue Märkte erschlossen werden und der mögliche Umsatz gesteigert werden kann. Eine Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit ist ebenfalls bei Additivherstellern zu erwarten, da die Ergebnisse zum Einsatz der Additive, insbesondere der Stärke, zu einem positiven Marketingeffekt führen und gezielt zur Umsatzsteigerung genutzt werden können.

5.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse

Einige der im Rahmen des Projektes erlangten Erkenntnisse können direkt von den KMU der Altpapierindustrie umgesetzt werden. So bilden die Forschungsergebnisse eine breite Basis für eine weitergehende Optimierung der kontinuierlichen Extraktion kritischer Stoffe mit scCO₂. Es konnte gezeigt werden, dass die Verfahrenstechnik der Extrusion auch für die erfolgreiche Aufbereitung von Papierstoffen eingesetzt werden kann. Nach einer weiteren Forschungsarbeit bzw. einer entsprechenden Investition in die Optimierung der Extraktion wird den Unternehmen in wenigen Jahren ein funktionsfähiges und effizientes Verfahren zur Verfügung stehen, das flächendeckend eingesetzt werden kann. Durch die gezeigte erfolgreiche Extrudierbarkeit von Papierstoffen kann künftig auch über die Verwertung von Compounds, kunststoffbeschichteten Verpackungen etc. im Extruder nachgedacht werden.

Die kunststoffverarbeitende Industrie, insbesondere Compoundeure, können die Forschungsergebnisse direkt umsetzen, indem sie bei der Papierverarbeitung die hier

entwickelte Schneckenauslegung und das optimierte Entgasungssystem einsetzen. Die beschriebene Verfahrenstechnik kann von Extruderherstellern zur Auslegung entsprechender Maschinen übernommen werden. Weiterhin können die Ergebnisse zum Einsatz der Additive direkt von den Additivherstellern zur Vermarktung genutzt werden.

6 Ergebnistransfer

Die im Projektantrag dargestellten Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden planmäßig durchgeführt. Bereits während der Projektlaufzeit wurde das Thema bei verschiedenen Fachveranstaltungen und in diversen Vorträgen vorgestellt. Eine Auflistung der während der Projektlaufzeit durchgeführten Transfermaßnahmen ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Durchgeführte Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Veröffentlichung auf den Internetseiten von PMV und SKZ	Vorstellung des Forschungsvorhabens www.pmv.tu-darmstadt.de	Q IV/2016
	https://www.skz.de/de/forschung/geschaeftsfelder/extrudieren/prozessoptimierung1/7804.Entwicklung-eines-Verfahrens-zur-kontinuierlichen-Extraktion-von-kritischen-Substanzen-aus-Altpapierstoffen-mittels-ueberkritischem-CO2-im-Extruder.html	Q IV/2016
Treffen des projektbegleitenden Ausschusses	1. Vorstellung des Forschungsvorhabens, Diskussion und Festlegung der Vorgehensweise	28.11.2016
	2. Fortschrittsbericht, Diskussion der bisherigen Ergebnisse, Abstimmung der weiteren Vorgehensweise	30.01.2018
	3. Abschlusspräsentation, Diskussion der Ergebnisse	19.03.2019
Erstellen von Berichten	1. Fortschrittsbericht für die IGF	Q I/2017
	Bericht für den Verband der deutschen Papierfabriken (VDP) an europäische Papierfabriken, Zulieferer und Institute (INFOR-Forschungsreport)	Q IV/2017
	2. Fortschrittsbericht für die IGF	Q I/2018
	Bericht für den Verband der deutschen Papierfabriken (VDP) an europäische Papierfabriken, Zulieferer und Institute (INFOR-Forschungsreport)	Q IV/2018

Veröffentlichungen und Präsentationen von signifikanten Ergebnissen in Fachzeitschriften und bei Fachtagungen	<u>AiF-Tag der FV Zellstoff- und Papierindustrie</u> „Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Extraktion von kritischen Substanzen aus Altpapierstoffen mittels überkritischem CO ₂ im Extruder“	30.03.2017 08.03.2018 21.03.2019
	<u>25. Technomer-Tagung</u> „Untersuchung des Förderverhaltens von zersaßtem Altpapierstoff auf unterschiedlichen Extrudersystemen“	09.11.2017
	<u>Recyclingtagung</u> „Kontinuierliche Aufbereitung von Altpapier auf der Doppelschnecke“	26.09.2018
Gremienarbeit	ZELLCHEMING Fachausschuss TEST	03.03.2016
	Vereinigung Pack- und Wellpappenpapiere (VPWP)	08.06.2016
	ZELLCHEMING Fachunterausschuss Inhaltsstoffe	20.09.2016
	ZELLCHEMING Fachausschuss ENVI	19.05.2017
	ZELLCHEMING Fachausschuss CHAD	17.11.2017
	ZELLCHEMING Fachunterausschuss Inhaltsstoffe	21.11.2017
	Vereinigung Pack- und Wellpappenpapiere (VPWP)	21.11.2018
ZELLCHEMING Fachausschuss ENVI	07.11.2018	
Masterarbeit zur Thematik des Forschungsprojekts	Extraction with Supercritical Medium in the Extruder (SKZ)	Q I/2018 Q II/2018
	Akademische Ausbildung, Vermitteln wissenschaftlicher Methoden, Selbstständiges wissenschaftliches Arbeiten	
Beratung kleiner und mittlere Unternehmen	Technologietransfer in interessierte Unternehmen	Kontinuierlich
Umsetzung in die Praxis	Versuchsprojekt mit Industrieunternehmen im Technikum	2018

Durch die zahlreichen Veröffentlichungen, Vorträge und Treffen des projektbegleitenden Ausschusses war ein Ergebnistransfer zu KMU bereits während der Projektlaufzeit gewährleistet. Ziel der Projekttreffen war die kontinuierliche Information der beteiligten Unternehmen sowie die Diskussion der Vorgehensweise und erzielten Ergebnisse. Dies diente einerseits zur Absicherung der Praxisrelevanz der durchgeführten Arbeiten und ermöglichte den Unternehmen andererseits die direkte und zeitnahe Nutzung der Forschungsergebnisse. Durch die Vorstellung des Projektes auf den Internetseiten der beiden Forschungseinrichtungen und zahlreiche Pressemitteilungen in unterschiedlichen Zeitschriften wurde die Öffentlichkeit über die Forschungstätigkeit informiert. Die Vorstellung der Forschungsarbeiten sowie detaillierter Forschungsergebnisse auf Fachtagungen und Gremien stellte die Bekanntmachung des Forschungsvorhabens und den Wissenstransfer gegenüber dem Fachpublikum aus der Papierverarbeitenden- und Kunststoffbranche sicher. Außerdem

wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens eine Masterarbeit angefertigt. Durch die Vermittlung wissenschaftlicher Methoden und einer selbstständigen wissenschaftlichen Arbeitsweise wurde somit ein Beitrag zur akademischen Ausbildung geleistet. Darüber hinaus wurde das Forschungsvorhaben Interessenten aus Industrie und Forschung auch außerhalb des projektbegleitenden Ausschusses in persönlichen Gesprächen vorgestellt und dessen Inhalte diskutiert.

Weiterhin sind die in Tabelle 12 aufgeführten Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit geplant.

Tabelle 12: Geplante Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Gremienarbeit	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation aller relevanten Ergebnisse (z.B. SKZ-Expertenkreis „Compoundieren&Extrusion“, ZELLCHEMING-Fachausschüsse „ENVI“, „CHAD“, „RECO“, „TECH“, Vereinigung Pack- Und Wellpappenpapiere) Fachbeirat FSKZ	ab Sommer 2019 06.06.2019
Fachtagungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der relevanten Ergebnisse (z.B. Technologietag – Compoundieren & Extrudieren, CTP Packaging Paper & Board Recycling Kongress, Tappi Research Forum, Fachtagung Recycling (SKZ), Zellcheming-Messe exemplarisch: <u>Würzburger Compoundiertage</u> „Innovative Entgasungstechnologien im Compoundierprozess“	ab Frühjahr 2019 22.05.2019
Veröffentlichungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der relevanten Ergebnisse (z.B. Kunststoffe, Chemie-Ingenieur-Technik, Wochenblatt für Papierindustrie)	ab Herbst 2019
Ergebnisweitergabe an interessierte Fachverbände	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der relevanten Ergebnisse (z.B. VDI, GKV, Plastics Europe, VDP, VDW)	ab Herbst 2019
Veröffentlichung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der Ergebnisse (Internetseiten SKZ und PMV, Forschungsvereinigung Zellstoff- und Papierindustrie VDP)	ab Herbst 2019
Vorlesung an Universität Würzburg, FH Würzburg-Schweinfurt und Technische Universität Darmstadt	Übernahme der Ergebnisse in die akademische Aus- und Weiterbildung	ab Herbst 2019
Aufnahme in die Weiterbildung	Übernahme der Ergebnisse in Lehrgänge und Seminare des SKZ	ab Herbst 2019

Beratung kleiner und mittelständischer Unternehmen	Technologietransfer in interessierte Unternehmen	seit Frühjahr 2019
Veröffentlichung des ausführlichen Forschungsberichtes in pdf-form	Information interessierter Unternehmen über die Forschungsergebnisse	ab Sommer 2019
Umsetzung in die Praxis	F&E-Projekte mit interessierten Industrieunternehmen im Technikum	ab Sommer 2019

Die im Forschungsbericht enthaltenen Informationen zum Verfahrensprozess sowie zu den Ergebnissen hinsichtlich Papierverarbeitung auf Extrudern und die erzielten Extraktionen bieten für interessierte Unternehmen einen umfassenden Einblick in die Forschungsarbeiten. Eine entsprechende Kurzzusammenfassung der Forschungsergebnisse ist auf der Homepage der Forschungseinrichtungen SKZ und PMV zu finden. Darüber hinaus wird der ausführliche Schlussbericht nach Akzeptanz durch den Fördermittelgeber publiziert und ist somit für alle Interessierten zugänglich. Weiterhin werden die Forschungsergebnisse durch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften verbreitet und insbesondere an das Fachpublikum der oben genannten Tagungen und Gremien herangetragen. Insgesamt sind somit zahlreiche Möglichkeiten gegeben, um die Ergebnisse des Forschungsvorhabens KMUs erfolgreich verfügbar zu machen sowie den Ergebnistransfer in die Wirtschaft sicherzustellen.

7 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 19148 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 (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:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

8 Literaturverzeichnis

- [BAN13] Banchemo, M.: Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review. – In: Coloration Technology. – 129 (2013)1
- [BAS18] Bastian, M., Hochrein, T.: Einfärben von Kunststoffen, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2018
- [BLA97] Blaney, C., Hossain, S.: “Supercritical Fluid Extraction of Recycled Fibers to Remove Dioxins, Stickies, and to Sanitize”, ACS Symposium Series 670 “Supercritical Fluids: Extraction and Pollution Prevention”, (1997): S. 57 – 66
- [BOU14] Bouvier, J.M., Campanella, O.: Extrusion Processing Technology, John Wiley & Sons, 2014
- [CEP14] CEPI Annual Statistic 2014, S. 62
- [DAH00] Dahmen, N., Schön, J., Dinjus, E.: „Entöhlungsverfahren unter Nutzung von komprimiertem Kohlendioxid.“, Chemie Ingenieur Technik, 72 (2000): S. 950.
- [EVE08] Eversmann, B., Hammer, P., Frommann, L.: Erzeugung dreidimensionaler Strukturen aus Papier mittels Spritzgießen, Fachvortrag 2. VDI Kunststofftag Zwickau, 2008
- [EWA13] Ewald, C.; Schabel S.: Mineral Oil Removal from Paper for Recycling by High Temperature Treatment Processes: Poster Presentation, Poster 25-30 on COST Young Researchers’ Forum at the 8th FTP Conference, Barcelona, 11-14 March 2013
- [FOI98] Foidl, N.: Patent EP 0822893 B1 Schneckenpresse, 1998
- [GEH04] Gehr, V.; Jann, O.; Söffge, M.; Wilke, O.: „Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen aus Recyclingpapieren und ihre Relevanz für die Innenraumlufthqualität.“, Wochenblatt für Papierfabrikation. 17 (2004): S. 1010 – 1014
- [GOE06] Goedecke, R.: „Fluidverfahrenstechnik – Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis“, Band 2 (2006), Wiley-VCH Verlag
- [GUP07] Gupta, R. B.; Shim, J. J.: Solubility in Supercritical Carbon Dioxide.; Taylor & Francis, 2007; ISBN 0849342406; S. 1 – 18
- [HAM01] Hamm, U.; Bobek, B.; Göttching, L.: „Bilanzierung organischer Inhaltsstoffe bei der Papiererzeugung aus Altpapier.“ (Januar 2001), Schlussbericht AiF-Projekt Nr. 11565 N. Darmstadt.
- [KAS93] Kaschel, G.: Die Schneckenmaschine mit Gassperre als Ein- und Austragsystem für die Hochdruckextraktion von pflanzlichen Naturstoffen, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1993

- [KER10] Kersten, A.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: "Volatile Organic Compounds in Printed Papers and Measures for Removal in Recovered Paper Processing." 9th Research Forum on Recycling, Norfolk (2010)
- [KER11] Kersten, A.; Hamm, U.; Putz, H.-J.; Schabel, S.: „Zur Diskussion um die Migration von Mineralöl in Lebensmittel und das Altpapier-Recycling“, Wochenblatt für Papierfabrikation, Vol. 139 (2011), 1: S.14 – 21
- [KOH07] Kohlgrüber, K.: Der gleichläufige Doppelschneckenextruder, Carl Hanser Verlag, München, 2007
- [KRE04] Kretschmer, K.: Untersuchung und Beschreibung des Prozess- und Mischverhaltens von Mischelementen für Gleichdrall-Doppelschneckenextruder, Dissertation, Universität Paderborn, 2004
- [LAM06] Lambertz, S.: Entwicklung eines kontinuierlichen Extraktionsverfahrens zur Reinigung von Kunststoffschmelzen mittels überkritischem Kohlendioxid, Dissertation, RWTH Aachen, 2006
- [LÖH00] Löhr, K.: "Entfernung von Wachsresten auf komplexen Formteilen durch überkritisches CO₂." , Chemie Ingenieur Technik, 72 (2000): S. 949 – 950
- [MAX15] Maximator GmbH, Gas- und Wasserinnendrucktechnik, Produktbroschüre, 2015
- [MÜH11] Mühlhauser, M.: "Möglichkeiten und Grenzen der Minimierung des Übergangs von Mineralölen auf Lebensmittel – Beitrag der Kartonindustrie" (Options and Limits of Minimizing the Migration of Mineral Oils to Foodstuff – Board Industry's Contribution), Presentation at a German Federal Environmental Agency (UBA) Expert Discussion, Berlin, 2011
- [MÜL15] Müller, M.: Lösemittelfreie Gewinnung von Pflanzenöl mit CO₂-unterstützten Pressverfahren, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2015
- [MÜL98] Müller-Mederer, Ch.; Hamm, U.; Putz, H.-J.; Götsching, L.: „Verringerung der Schadstoffbelastung bei gleichzeitiger Qualitätsverbesserung von Altpapierstoff durch Anwendung der Flotationstechnologie für die Herstellung von Verpackungspapieren und Karton“ (1998), AiF-Projekt 10719N, Abschlussbericht
- [NER02] Nerín, C., Asensio E., Jiménez, C.: Supercritical Fluid Extraction of Potential Migrants from Paper and Board Intended for Use As Food Packaging Materials. In: Anal. Chem. 2002. 74; S. 5831 – 5836
- [POT02] Potente, H., White, J. L.: Screw Extrusion, Carl Hanser Verlag, München, 2002

- [PRO19] Promix-Solutions AG, Datenblatt Promix Z400, abgerufen am 04.06.2019, URL - <https://www.promix-solutions.ch/co2-n2-gasdosierstation.html>
- [RAN82] Randall L.G.: The Present Status of Dense (Supercritical) Gas Extraction and Dense Gas Chromatography: Impetus for DGC/MS Development; Sep. Sci. Technol.; 17, 1, 1982
- [RUN16] Runte, S.: Extraktion von Altpapier und Altpapierstoffen mit überkritischem CO₂ – eine Möglichkeit zur Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus trockenem Altpapier. Abschlussbericht zu IGF-Projekt 17756 N. TU Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), 2016. Zusammenfassung erhältlich unter <https://www.vdp-online.de/fileadmin/Datensammlungen/Forschung/AiF17756N.pdf>, abgerufen am 31.05.2019
- [SCH14] Schwarz, H.; Schäfer, J.: Patent DE 10 2011 004 808 B4 Entfernung von Mineralölanteilen bei der Altpapieraufbereitung, 2014
- [SCH97] Schön, J.; Dahmen, N.; Schmieder, H.; Ebert K.: Separation of Oil-Contaminated Glass Grinds by Supercritical Fluid Extraction (SFE), Separation Science and Technology, 32:1-4, 1997, S. 883 – 897
- [STA84] Stahl, E.; Quirin, K.-W.: Extraktion von Naturstoffen mit verdichteten Gasen. In: Naturwissenschaften 71, (194) Springer-Verlag 1984; S. 181 - 191
- [SUN09] Sunarso, J.; Ismadji, S.: Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. In: Journal of Hazardous Materials 161 (2009); S. 1 - 20
- [TAL10] Talebizadeh, A., Rezayati-Charani, P.: Evaluation of pulp and paper making characteristics of rice stem fibres prepared by twin-screw extruder pulping, BioResources 5(3), S. 1745 - 1761, 2010
- [THR04] Throne, J. L.: Thermoplastic Foam Extrusion, Karl Hanser Verlag, München, 2004
- [URL12] N. N.: Food Standard Agency, Food Survey Information Sheet: "Survey 4: Migration of selected ink components from printed packaging materials into foodstuffs and screening of printed packaging for the presence of mineral oils." (Dezember 2011), recherchiert am 14.03.2012 unter – URL: <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0311.pdf>
- [URL12a] N. N.: Bundesinstitut für Risikobewertung: Empfehlung XXXVI. „Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt“, (Stand vom 01.09.2017), abgerufen am 06.05.2019 - URL: <https://bfr.ble.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf>

- [URL12b] N. N.: Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact, Issue 2 (September 2012), abgerufen am 06.03.2019; - URL:
<http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/foodcontact/2012/Industry%20guideline-updated2012final.pdf>
- [VDP18] Verband Deutscher Papierfabriken: Papier 2018, Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e.V., Bonn, 2018
- [WES00] Westenbroek, A. P. H.: Extrusion Pulping of Natural Fibres, CIP-gegevens Koninklijke Bibliotheek, Den Haag, 2000
- [ZAU00] Zauscher, S., Scott, C. T., Willett, J. L., Klingenberg D. J.: Pulp extrusion for recycling wastepapers and paper milling sludges, Tappi Journal, June, 2000
- [ZIM17] Zimmermann, J.: Verdichtung von Altpapierstoffen auf das Extraktionsverhalten von kritischen Inhaltsstoffen mit überkritischem CO₂. TU Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV), Master Thesis, 2017