

Schlussbericht vom 12.04.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 20521 N

Thema

Entwicklung einer Labormethode zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten mit Mineralölbarriere

Berichtszeitraum

01.02.2019 bis 31.12.2021

Forschungsvereinigung

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

Forschungseinrichtung(en)

Technische Universität Darmstadt

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

Gefördert durch:

Zusammenfassung

Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung einer Methode zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten mit Mineralölbarriere. Ein besonderer Fokus liegt hierbei auf der Untersuchung und Bewertung der Prozesswasserqualität.

Im Rahmen des Projektes werden zunächst 18 Proben mit unterschiedlichen Barriereprinzipien beschafft. Die Barrierewirkung wird bei Papier- und Kartonprodukten beispielsweise durch das Auftragen eines Barrierestrichs als wässrige Dispersion oder durch Extrusion von Thermoplasten erzielt. Eine weitere Möglichkeit, die Diffusion von unerwünschten Stoffen zu vermindern, ist die Adsorption dieser Stoffe. 12 der beschafften Proben weisen einen Dispersionsstrich aus unterschiedlichen Materialien, wie z. B. Polyvinylacetat, Styrol-Butadien oder Styrol-Acrylat, auf. Zwei dieser Proben mit Dispersionsstrich wurden zusätzlich bei der Kartonherstellung mit Adsorbentien versehen. Der Massenanteil der Barrierschichten der Proben mit Dispersionsbarriere variiert zwischen 3 und 36 %. Sechs weitere Proben weisen eine Barrierschicht aus extrudiertem thermoplastischem Material, wie z. B. Polyethylen (PE) mit einer Zwischenschicht aus Ethylenvinylalkohol (EVOH), auf. Der Massenanteil der Extrusionsschicht der Proben variiert zwischen 11 und 41 %.

Die Eingangsuntersuchungen der Proben mit etablierten Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit (PTS-Methode RH 021/97, EcoPaperLoop, UNI 11473) zeigen teilweise deutliche Unterschiede in der Bewertung der Rezyklierbarkeit der Produkte. Vor diesem Hintergrund ist die Harmonisierung der Methoden auf europäischer Ebene sehr zu begrüßen. Die im Projektverlauf veröffentlichte harmonisierte CEPI-Methode konnte bereits berücksichtigt und im Rahmen der Methodenentwicklung erweitert werden.

Die CEPI-Methode wird um die Untersuchung des Prozesswassers erweitert. Einerseits werden etablierte Werte wie bspw. pH-Wert, Leitfähigkeit und chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) erhoben, andererseits werden zwei neue Verfahren erprobt, um die Qualität des Prozesswassers genauer zu untersuchen. Die Methode der Adsorption am rotierenden Sieb (ARS-Methode) erwies sich dabei als nicht aussagekräftig, da nur extrem geringe Massen auf dem Sieb adsorbiert wurden. Vielversprechender ist hingegen die Durchflusszytometrie. Mit Hilfe der Durchflusszytometrie können Unterschiede in der Zusammensetzung des Filtrats der Proben gezeigt werden. Neben quantitativen Unterschieden der detektierten Partikel,

können zudem einzelne Partikelpopulationen im Filtrat identifiziert werden, die voraussichtlich auf die Barrierematerialien zurückzuführen sind. In fünf Anreicherungszyklen kann allerdings für keine der vier genauer untersuchten Proben eine eindeutige Anreicherung von Stoffen im Prozesswasser oder Papier belegt werden.

Nach der Festlegung der Methode werden alle beschafften Produkte nach der erweiterten CEPI-Methode untersucht. Hierbei werden zusätzliche Parameter zur Bewertung des Prozesswassers erhoben. Zu diesen Parametern zählen der initiale CSB, pH-Wert, Leitfähigkeit, Feststoffgehalt im Filtrat sowie die Zusammensetzung des Feststoffs mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA). Des Weiteren wird das Filtrat mit der Durchflusszytometrie analysiert. Zusätzlich zur Vorgehensweise der CEPI-Methode werden die Akzeptströme der Feinsortierung vollständig aufgefangen und entwässert, um eine möglichst genaue Massenbilanzierung erstellen zu können. Die Ergebnisse der Untersuchungen fallen je nach Barriereart (Dispersion, Adsorbentien, Extrusion) unterschiedlich aus. Jede Barriere scheint Vor- und Nachteile aufzuweisen. Mit Dispersionsbarrieren beschichtete Papiere weisen tendenziell eine hohe Faserstoffausbeute im Akzept nach der Feinsortierung von 69 bis 88 % bezogen auf die Probengesamtmasse auf, tendieren bei einer Bandbreite von 5,78 bis 345.634,96 mm²/kg vereinzelt zu hohen Sticky-Werten oder weisen teilweise Rückstände der Barriere (Polyvinylacetat - PVA) im Papier auf. Im Prozesswasser können Unterschiede der Partikelfreisetzung innerhalb der Proben mit Dispersionsbarrieren mit Hilfe der Durchflusszytometrie festgestellt werden. Die untersuchten Extrusionsbarrieren lassen sich sehr gut von den Papieren ablösen und aussortieren, weisen hingegen wegen des hohen Massenanteils der Barriere eine geringere Faserstoffausbeute im Akzept der Feinsortierung von 49 bis 68 % bezogen auf die Probengesamtmasse auf. Es konnten allerdings nur wenige Barrierepartikel mittels Durchflusszytometrie im Prozesswasser detektiert werden. Die beiden untersuchten Produkte mit Adsorbentien zeigten eine Faserausbeute von 86 bzw. 89 % bezogen auf die Probengesamtmasse und kaum Stickies (145,12 bzw. 8,23 mm²/kg), führten jedoch zu einer Graufärbung des Papiers. Die erweiterte CEPI-Methode ist geeignet, um Papier- und Kartonprodukte mit Mineralölbarriere hinsichtlich ihrer Rezyklierbarkeit zu untersuchen. Die Erweiterung der CEPI-Methode um Parameter zur Bewertung des Prozesswassers ist sinnvoll, um ein umfassendes Bild der Auswirkung des Recyclings auf die Prozesswasserqualität zu erhalten.

Aufgrund der zu Projektende noch laufenden Entwicklung eines Bewertungsschemas für die CEPI-Methode, werden abschließend Hinweise zur Einordnung der erfassten Parameter gegeben, aber kein Vorschlag für ein Bewertungsschema vorgestellt. Die Projektergebnisse sollen vielmehr einen Beitrag bei der Entwicklung des Bewertungsschemas auf europäischer Ebene leisten. Die Untersuchung des Prozesswassers mit der Durchflusszytometrie stellt dabei perspektivisch eine Möglichkeit zur Analyse der Prozesswasserbestandteile dar. Allerdings muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden, welche Bestandteile des Prozesswassers detektiert werden und insbesondere ob und ab welcher Konzentration diese Bestandteile als kritisch zu bewerten sind.

Da bei einigen Produkten ein hoher Rejektmassenstrom von 13 bis 41 % anfallen kann, stellt sich die Frage, inwiefern die Rezyklierbarkeit des Rejektmassenstroms ebenfalls betrachtet und in der Rezyklierbarkeitsbewertung der Produkte berücksichtigt werden müsste. Im Sinne der Rezyklierbarkeit sollte idealerweise das gesamte Produkt recycelt werden können, um Abfall oder die thermische Verwertung zu vermeiden.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Arbeitshypothese	2
2 Forschungsziel und Lösungsweg	3
2.1 Forschungsziel	3
2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	3
2.2.1 Arbeitspaket 1: Recherche und Ermittlung des Stands der Technik	4
2.2.2 Arbeitspaket 2: Untersuchungen zur Methodenentwicklung	4
2.2.3 Arbeitspaket 3: Simulation der Anreicherung gelöster Stoffe im Kreislaufwasser	9
2.2.4 Arbeitspaket 4: Festlegung der Labormethode und Untersuchung aller Mineralölbarriereprodukte	9
2.2.5 Arbeitspaket 5: Bewertungsschema	10
2.2.6 Arbeitspaket 6: Dokumentation	10
2.3 Personaleinsatz, Geräte und Leistungen Dritter	11
3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse	12
3.1 Arbeitspaket 1: Recherche und Ermittlung des Stands der Technik	12
3.1.1 Anforderungen an Produkte mit Mineralölbarriere	12
3.1.2 Gesetzliche Grundlagen zu Lebensmittelverpackungen	12
3.1.3 Mineralölbarrieren	13
3.1.4 Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten	14
3.1.5 Eigene Vorarbeiten zum Recyclingverhalten von Mineralölbarrieren ...	16
3.1.6 Beschaffung von Produkten mit Mineralölbarriere	18
3.1.7 Untersuchung mit Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit für Verpackungsprodukte ohne Mineralölbarriere	20
3.2 Arbeitspaket 2: Untersuchungen zur Methodenentwicklung	21
3.2.1 Probenvorbereitung	22
3.2.2 Untersuchung der Zerfaserung	22

3.2.3	Untersuchung der Sortierung	24
3.2.4	Untersuchung der Entwässerung	30
3.2.5	Bekannte Methoden zur Bewertung des Prozesswassers.....	35
3.2.6	Neue Methoden zur Bewertung des Prozesswassers	37
3.3	Arbeitspaket 3: Simulation der Anreicherung gelöster Stoffe im Kreislaufwasser.....	49
3.4	Arbeitspaket 4: Festlegung der Labormethode und Untersuchung aller Mineralölbarriereprodukte	60
3.4.1	Probenuntersuchung	60
3.4.2	Ergebnisse	63
3.5	Arbeitspaket 5: Entwicklung eines Bewertungsschemas	77
4	Ergebnisdiskussion	81
5	Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)	85
5.1	Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse	85
5.2	Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit.....	85
5.3	Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse.....	86
6	Ergebnistransfer	87
7	Danksagung	90
	Literaturverzeichnis	91
	Anhang	97

Abkürzungsverzeichnis

AP	Arbeitspaket
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BKT	Blattklebetest
BOPET	biaxially-oriented Polyethylenterephthalate
BOPP	biaxially-oriented Polypropylen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DLZ	Durchlaufzentrifuge
EVOH	Ethylenvinylalkohol
FS	Feinsortierung
GS	Grobsortierung
IR	Infrarot
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
lutro	lufttrocken
MOAH	Aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe - Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons
MOSH	Gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe - Mineral Oil Saturated Hydrocarbons
NIR	Nahinfrarot
otro	ofentrocken
PA	Polyamid
PBAT	Polybutylenadipatterephthalat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHB	Polyhydroxybutyrat
PLA	Polymilchsäure (Polylactid Acid)
PMV	Fachgebiet für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
PP	Polypropylen
PTS	Papiertechnische Stiftung
PVA	Polyvinylacetat
PVdC	Polyvinylidenchlorid
PVOH	Polyvinylalkohol
TGA	Thermogravimetrische Analyse

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

1.1 Ausgangssituation

Altpapier war 2020 in Deutschland mit knapp 79 % der wichtigste Faserrohstoff zur Herstellung von Papier- und Kartonprodukten, was einer jährlichen verarbeiteten Altpapiermenge von knapp 16,9 Mio. t entspricht [1]. Dabei liegt die Altpapiereinsatzquote für Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke 2020 bei 101 % [1]. Mühlhauser hat schon 2009 gezeigt, dass allein in Europa 9,2 Mio. t Altpapier für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt wurden [2]. Bekannt ist, dass u. a. durch den Einsatz von altpapierhaltigen Papier- und Kartonprodukten Mineralöle in den Altpapierkreislauf eingetragen werden [3–6] und diese beim Herstellungsprozess von Papier- und Karton für Lebensmittelverpackungen nicht vollständig ausgetragen werden. Bisher gibt es auch im Labormaßstab noch keine Möglichkeit, die Mineralöle vollständig aus dem Altpapier zu entfernen [7–10]. Studien haben darüber hinaus belegt, dass die Mineralöle das Potenzial zur Migration aus den hergestellten altpapierhaltigen Verpackungen in das verpackte Lebensmittel aufweisen [11–15]. Aufgrund der toxikologischen Eigenschaften der Mineralöle sieht der vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) vorbereitete, neuste Entwurf der “Zweiundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung“ (Mineralölverordnung) für Lebensmittelbedarfsgegenstände vor, dass Papier- und Kartonprodukte mit Altpapierstoffanteil für den Einsatz als Lebensmittelverpackung bis auf wenige Ausnahmen mit einer Mineralölbarriere ausgestattet sein müssen (Bearbeitungsstand: 14.08.2020). Auch vor Inkrafttreten der Verordnung sind schon zahlreiche Produkte auf dem Markt verfügbar, die eine Mineralölbarriere aufweisen. Für die Herstellung der Mineralölbarrieren werden u. a. wasserbasierende Acrylatdispersionen, Polyamide (PA), Polyethylenterephthalat (PET) oder Adsorbentien eingesetzt [16, 17].

Bisher proklamieren die meisten Hersteller, dass ihre Mineralölbarrieren rezyklierbar sind [18]. Jedoch gibt es aktuell noch kein Verfahren, welches den möglichen Einfluss der Mineralölbarrieren auf den Recyclingkreislauf vollständig untersucht.

Zur Bewertung der Rezyklierbarkeit sollen die Mineralölbarriereprodukte in Anlehnung an die industrielle Stoffaufbereitung aufbereitet und die Auswirkung der Barrierebestandteile auf die einzelnen Prozessschritte untersucht werden. Da es bisher noch

keine Erfahrungswerte beim Recycling von Produkten mit Mineralölbarrieren gibt, muss als erstes ein Gesamtüberblick geschaffen werden, wie sich diese Produkte im stofflichen Recycling verhalten. Erste Indikatoren zur Bewertung der Rezyklierbarkeit können bekannte Methoden wie die PTS Methode RH 021/97 [19] sein, welche u. a. die generelle Rezyklierbarkeit von Verpackungen bewertet. Jedoch wird dabei nicht der Einfluss von Barrierebestandteilen auf die Kreislaufwasserqualität berücksichtigt. Deshalb muss eine Labormethode entwickelt werden, die zum einen den Einfluss der Mineralölbarrieren auf die Rezyklierbarkeit der Faserstoffe und zum anderen die Auswirkungen einer möglichen Anreicherung von Barrierebestandteilen im Kreislaufwasser untersucht. Der rezyklierte Faserstoff muss wieder für die Herstellung neuer Produkte eingesetzt werden können und im Filtrat dürfen keine Substanzen vorhanden sein, die den Herstellungsprozess des Recyclingpapiers und die Runnability der Papiermaschine beeinträchtigen.

1.2 Arbeitshypothese

In der Papier- und Kartonindustrie werben immer mehr Hersteller dafür, dass sie Produkte mit einer Barriere gegen Mineralöle in ihrem Portfolio haben. Im Rahmen dieses Projektes sollen über die gesamte Projektlaufzeit die auf dem Markt befindlichen Produkte recherchiert werden.

Da bisher alle Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit auf Produkte ohne Mineralölbarrieren ausgelegt sind, muss eine Labormethode entwickelt werden, die während der Stoffaufbereitung auch den Einfluss der Barrierebeschichtungen auf das Prozesswasser berücksichtigt. Es wird erwartet, dass sich verschiedene Barrierebestandteile im Kreislaufwasser der Papierfabriken anreichern. Dies kann das Recyclingverhalten der beschichteten Produkte einschränken. Anhand von quantitativen Bestimmungen der sich negativ auf das Recycling auswirkenden Substanzen können Empfehlungen für die Produktgestaltung und Produktbewertung abgeleitet werden. Geeignete Messmethoden zur Bewertung der Faserstoffe und Filtrate sind prinzipiell verfügbar, müssen aber auf die spezielle Problemstellung angepasst werden.

Mit der entwickelten Labormethode sollen alle auf dem Markt verfügbaren Mineralölbarrieren getestet und ein Bewertungsschema eingeordnet werden, welches mit Vertretern aus der Industrie und von Verbänden diskutiert wird. Daraus soll eine allgemeingültige Methode zur Prüfung und Bewertung von Produkten mit Mineralölbarrieren für die gesamte Industrie resultieren.

2 Forschungsziel und Lösungsweg

2.1 Forschungsziel

Hauptziel dieses Projektes ist die Entwicklung einer Labormethode zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten, die mit einer Mineralölbarriere ausgestattet sind. Dafür wird zunächst der Aufbereitungsprozess in Anlehnung an die industrielle Praxis herangezogen. Die aufbereiteten Mineralölbarriereprodukte sowie die Filtrate werden analysiert und darüber hinaus werden neue Messverfahren zur Bewertung der Filtrate untersucht. Somit soll der Einfluss der Barrierebeschichtungen auf den Faserstoff und das Prozesswasser aufgezeigt werden. Abschließend soll ein Bewertungsschema vorgeschlagen werden, welches das Recyclingverhalten von Mineralölbarrieren beschreibt.

2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Die Bearbeitung dieses Forschungsprojektes erfolgt in sechs Arbeitspaketen (AP). Diese sind in Abbildung 2-1 dargestellt und werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben.

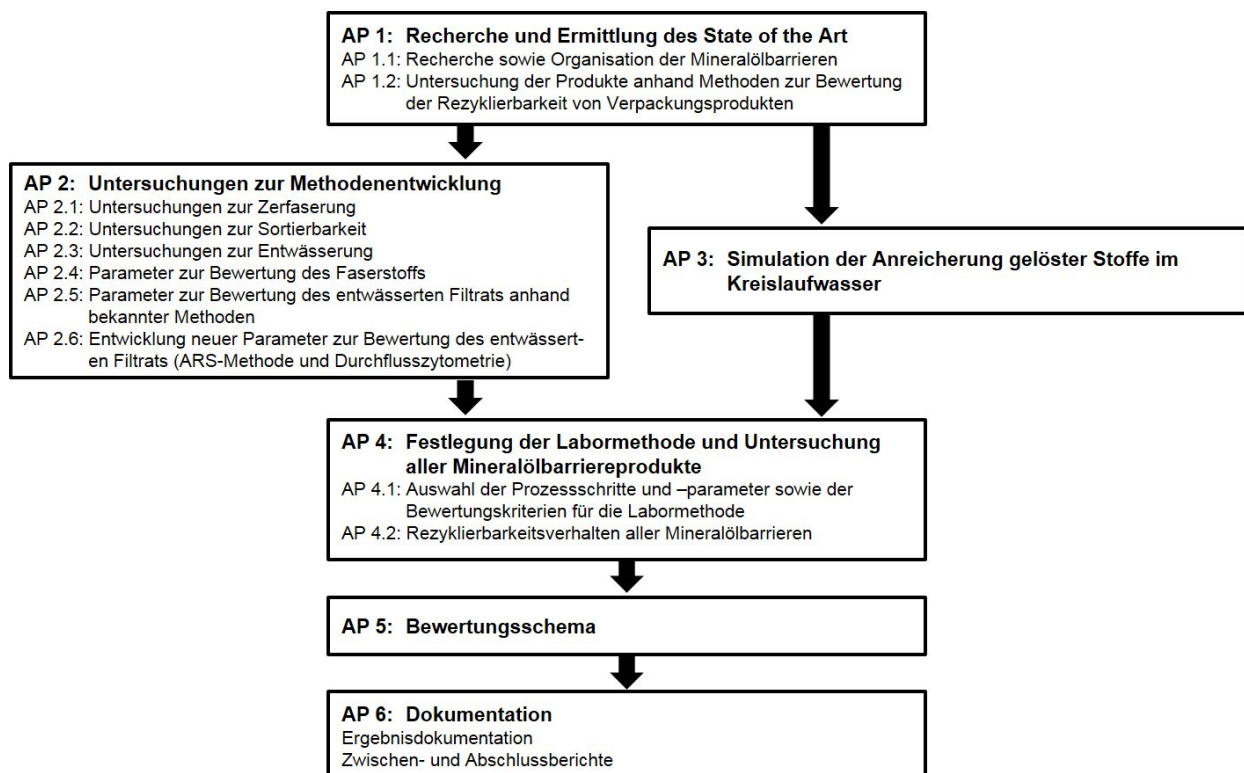


Abbildung 2-1: Ablaufplan des Projektes

2.2.1 Arbeitspaket 1: Recherche und Ermittlung des Stands der Technik

AP 1.1: Recherche sowie Organisation der Mineralölbarrieren

Im Laufe der letzten Jahre haben sich die Diskussionen bezüglich der Mineralölproblematik in der Papier- und Kartonindustrie immer weiter verstärkt und es gelangen immer mehr Produkte auf den Markt, die mit einer Mineralölbarriere ausgestattet sind. Ziel dieses Teil-Arbeitspakets ist es, eine umfangreiche Recherche zu den auf dem Markt befindlichen Mineralölbarrieren durchzuführen. Neben den Produkten mit Mineralölbarriere, die von den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses dieses Projektes zur Verfügung gestellt werden, sollen auch weitere Barriereprodukte für Untersuchungen beschafft werden. Die Produkte werden charakterisiert und die Wirkungsweise der Barrieren beschrieben. Dazu soll durch Recherchearbeit die verwendete Wirksubstanz und das Auftragsverfahren ermittelt und dokumentiert werden (vgl. Kapitel 3.1.3). Um eine Aussage über den Einfluss der Barriere auf das Recyclingverhalten treffen zu können, müssen neben den Mineralölbarrieren auch möglichst deren Referenzprodukte ohne Barrierebeschichtung beschafft werden.

AP 1.2: Untersuchung der Produkte anhand Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Verpackungsprodukten ohne Barriere

Bisher gibt es noch keine Methode zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten, die für den Einsatz als Lebensmittelverpackung Mineralölbarrieren aufweisen. In der Papierindustrie sind jedoch Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Verpackungsprodukten ohne Barriere bekannt (vgl. Kapitel 3.1.4), die gegebenenfalls auf die Fragestellung dieses Projektes übertragen werden können bzw. als Ausgangspunkt für die weitere Methodenentwicklung dienen können. Dafür werden im Rahmen dieses Teil-Arbeitspakets alle deutschen und europäischen Methoden recherchiert, die eine Aussage über die Rezyklierbarkeit von Verpackungen und Verpackungspapieren geben können und die in AP 1.1 beschafften Produkte anhand dieser Methoden, wie beispielsweise der PTS Methode RH 021/97:2012 [19], analysiert werden.

2.2.2 Arbeitspaket 2: Untersuchungen zur Methodenentwicklung

Die in der Literatur verfügbaren Methoden zur Rezyklierbarkeit von Verpackungsprodukten sind auf Papier- und Kartonprodukte ausgerichtet, die keine Barrieren aufweisen. Darauf sind die Prozessschritte, die die industrielle Stoffaufbereitung simulieren, ausgelegt. Da es bisher noch keine Erfahrungswerte beim Recycling von

Produkten mit Mineralölbarrieren gibt, muss als erstes ein Gesamtüberblick geschaffen werden, wie sich diese Produkte beim Recycling verhalten. Daher sollen in diesem Arbeitspaket zunächst die verschiedenen Prozessschritte zur Aufbereitung der Papier- und Kartonprodukte ausführlich untersucht werden (AP 2.1 - AP 2.3). Zur Bewertung der variierten Prozessparameter in den ersten Teil-Arbeitspaketen werden verschiedene, in der Industrie etablierte Parameter zur Bewertung der entwässerten Faserstoffe sowie des aufgefangenen Filtrats herangezogen (AP 2.4 + AP 2.5). Die Untersuchungen erfolgen an ausgewählten Produkten aus AP 1, wobei mindestens ein Produkt je Barriereart (vgl. Kapitel 3.1.3) geprüft wird.

AP 2.1: Untersuchungen zur Zerfaserung

Zur Bewertung des Recyclingverhaltens müssen die in AP 1 beschafften Mineralölbarrieren zunächst zerfasert werden. In Anlehnung an die etablierten Rezyklierbarkeitsuntersuchungen wird ein Standarddesintegrator eingesetzt, bei dem ca. 50 g trockene bei einer Faserstoffdichte von ca. 2,5 % zerfasert werden. Um diesen Prozessschritt optimal zu gestalten, werden die folgenden Prozessparameter variiert:

- Zerfaserungszeit,
- Zerfaserungstemperatur.

Die Bewertung der zerfaserten Stoffe zur Auswahl der optimalen Prozesseinstellungen erfolgt anhand der Parameter in AP 2.4. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Kapitel 3.2.2 zu finden.

AP 2.2: Untersuchungen zur Sortierbarkeit

Bevor der zerfaserte Faserstoff im folgenden Prozessschritt entwässert wird, erfolgt eine Sortierung, um Bestandteile der Barrierebeschichtungen abzutrennen. Dafür werden verschiedene Sortieraggregate untersucht, die die Aggregate der industriellen Stoffaufbereitung simulieren. Die Sortierung erfolgt in verschiedenen Aggregaten, wie z. B. im Somerville-Sortierer oder nach Brecht-Holl [20], mittels Schlitz- und Lochplatten unterschiedlicher Perforation. Die Resultate der Sortierung sind in Kapitel 3.2.3 zu finden. Zur Bewertung der Sortierung werden der sortierte Faserstoff und das Filtrat anhand der Parameter in AP 2.4 und AP 2.5 untersucht.

AP 2.3: Untersuchungen zur Entwässerung

Zur weiteren Verarbeitung der zerfaserten und sortierten Faserstoffe müssen diese gezielt entwässert werden. Dies kann im Labormaßstab mittels einer Durchlaufzentrifuge (DLZ) realisiert werden. Die Machbarkeit wurde im IGF-Projekt 18288 N an

grafischen Produkten gezeigt und das Entwässerungsprinzip dort ausführlich beschrieben [21]. Beim Entwässern mittels Eindickern und Scheibenfiltern ist es in der industriellen Praxis nicht zu vermeiden, dass Füllstoffe, Feinstoffe und auch Fasern in das Kreislaufwasser der Papier- und Kartonfabriken gelangen. Typischerweise werden in der Industrie Feststoffgehalte im Klarfiltrat der Stoffaufbereitung von 50 bis 150 mg/l gemessen. Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Entwässerung mit der am PMV vorhandenen Durchlaufzentrifuge durchzuführen und Feststoffgehalte im Filtrat zu erreichen, die mit der Industrie vergleichbar sind. Es wird mindestens ein Produkt je Barriereart (vgl. Kapitel 3.1.3) eingesetzt und es werden die folgenden Parameter bei der Entwässerung mittels der Durchlaufzentrifuge variiert:

- Stoffmenge und -dichte beim Eintrag des Faserstoffs in die DLZ,
- Maschenweite Zentrifugenbeutel (verfügbare Netze am PMV aus verschiedenen Materialien mit Maschenweiten von 11, 50, 80, 120, 150 und 300 µm),
- Trommeldrehzahl.

Kapitel 3.2.4 zeigt die Ergebnisse der Entwässerungsuntersuchungen. Die Bewertung der entwässerten Stoffe zur Auswahl der optimalen Prozesseinstellungen erfolgt anhand der Parameter in AP 2.4 und AP 2.5.

AP 2.4: Parameter zur Bewertung des entwässerten Faserstoffs

Zur Bewertung der variierten Prozessparameter bei Zerfaserung (AP 2.1), Sortierung (AP 2.2) und Entwässerung (AP 2.3) müssen verschiedene Kenngrößen und Eigenschaften analysiert werden, um die Qualität des Faserstoffs einzuordnen und somit eine Aussage über die Prozesseffizienz treffen zu können. Dafür werden am PMV die folgenden Parameter untersucht:

- Stippengehalt nach Brecht-Holl [20].
- Makrosticky-Gehalt mittels VisiCon-Messgerät. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist im Abschlussbericht des IGF-Projekts 18521 N zu finden [22].
- Blattklebetest entsprechend der PTS Methode RH 021/97 [19].

Zusätzlich zu den beschriebenen Parametern werden die Proben mittels des von der Papiertechnischen Stiftung (PTS) neu entwickelten und Anfang 2018 vorgestellten Messverfahrens zur Makrosticky-Bestimmung untersucht werden. Dabei werden die Makrostickies mittels eines NIR-Imaging-Messverfahrens direkt an Laborblättern gemessen, ohne dass die Makrostickies zuvor (wie beispielsweise bei der VisiCon-Makrosticky-Bestimmung) vom Faserstoff abgetrennt werden müssen. Neben der quantitativen Auskunft über die Anzahl, Größe und Fläche der Makrostickies ist es

zusätzlich möglich diese chemisch zu charakterisieren. Durch besondere NIR-Klassifikationsmodule kann identifiziert werden, aus welchem Standardkunststoff (z. B. Polyethylen oder Polypropylen) die gemessenen Partikel bestehen bzw. ob es sich um eine klebende Verbindung (z. B. Polyacrylat oder Polyvinylacetat) handelt [23]. Da es sich bei dieser Methode noch um einen Prototyp handelt, der nicht auf dem Markt verfügbar ist, können diese Messungen nur über Leistung Dritter durchgeführt werden. Die zu untersuchenden Laborblätter werden am PMV vorbereitet und anschließend der PTS zur Vermessung übergeben. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind bereits in den Kapiteln 3.2.2 bis 3.2.4 enthalten.

AP 2.5: Parameter zur Bewertung des Filtrats anhand bekannter Methoden

Wie in AP 2.3 beschrieben, muss das bei der Entwässerung anfallende Filtrat untersucht werden, da es in den Papierfabriken im Kreislauf geführt wird und eine ausreichende Qualität aufweisen muss. Zur Bewertung werden die folgenden Parameter analysiert:

- Feststoffgehalt nach DIN EN ISO 4119 [24],
- Aschegehalt nach ISO 1762 [25],
- Leitfähigkeit nach DIN EN 27888 [26],
- pH-Wert nach DIN EN ISO 10523 [27],
- Schaumverhalten anhand der im IGF-Projekt 18698 beschriebenen Methode zur Bestimmung des Schaumvolumens [28],
- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) nach DIN 38409-41 [29].

Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.5 aufgeführt.

AP 2.6 Entwicklung neuer Parameter zur Bewertung des Filtrats

Zur Verbesserung der Bewertung von hydrophoben und klebenden Bestandteilen in den Filtraten aus AP 2.3 und AP 3 wird in diesem Teil-Arbeitspaket einerseits die bestehende Labormethode der Adsorption am rotierenden Sieb angewendet. Andererseits wird eine in der Industrie bei der Bekämpfung von Mikrostickies angewandte Methode (Durchflussszytometrie) eingesetzt.

Optimierung der Methode zur Adsorption am rotierenden Sieb (ARS)

Hamann entwickelte in seiner Dissertation die ARS-Methode, um klebende Bestandteile in einer Suspension zu bestimmen [30]. Ricklefs hat gezeigt, dass die Methode durch die Zugabe von Fällungsmittel optimiert werden kann, um auch klebende Bestandteile im Filtrat von zerkleinerten Mineralölbarrieren zu detektieren [31].

Jedoch wurden in der Arbeit auch die Grenzen und die Probleme der ARS-Methode aufgezeigt, sodass der Versuchsablauf verfahrenstechnisch neu durchleuchtet und einzelne Prozessparameter detaillierter untersucht werden. Dabei ist ein wesentliches Ziel, die Reproduzierbarkeit der Messungen zu verbessern.

Anwendung Durchflusszytometrie

Am PMV durchgeführte Vorversuche (s. Kapitel 3.1.5) sowie die Quellen [32] und [33] haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, mit der Durchflusszytometrie hydrophobe, klebende Bestandteile, sogenannte Stickies, im Filtrat zu bestimmen. Da die Ergebnisse sehr vielversprechend sind, sollen in diesem Forschungsprojekt die Filtrate der entwässerten Faserstoffe mit dieser Methode analysiert werden. Bei der Vielzahl an zu erwartenden Proben ist es preislich und auch zeitlich nicht sinnvoll, die Messungen über Leistungen Dritter durchführen zu lassen. Im Rahmen dieses Projektes ist daher ein Durchflusszytometer gekauft worden, welches hydrophobe Partikel $< 100 \mu\text{m}$ detektieren kann. Somit können insbesondere sehr kleine Partikel detektiert werden, die mit bekannten Makrosticky-Methoden nicht erfasst werden können. Normalerweise werden Durchflusszytometer in der Biologie oder Medizin zur Analyse von Zellen eingesetzt, indem die hydrophoben Partikel mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt und anschließend detektiert werden. Damit sind Aussagen über die Anzahl sowie beim Einsatz eines Standards auch über die Größe der Partikel möglich. Innerhalb dieses Arbeitspakets wird das Durchflusszytometer zunächst in Betrieb genommen. Da es keine standardisierte Software zur Auswertung der hydrophoben Stickies gibt, muss die Mess- und die Auswertesoftware zunächst für dieses Forschungsvorhaben angepasst werden. Erste Erfahrungen liegen aus der Diplomarbeit von Dammeier vor [34], allerdings muss die generelle Messmethodik für diesen Anwendungsfall noch weiterentwickelt werden. Da das Durchflusszytometer bei zu hohen Stoffdichten verstopfen kann, muss ein Probenvorbereitungsverfahren entwickelt werden. Des Weiteren werden zusätzliche Randbedingungen festgelegt, wie beispielsweise mit welchem Farbstoff die Partikel wie angefärbt werden oder welches Filtratvolumen je Messung untersucht wird. Für die Auswertung der Ergebnisse muss u. a. analysiert werden, welche Parameter und Größenbereiche wie genau ausgewertet werden sollen oder ob ein zusätzlicher Größenstandard zur Bestimmung der Partikelgröße eingesetzt wird.

2.2.3 Arbeitspaket 3: Simulation der Anreicherung gelöster Stoffe im Kreislaufwasser

Zur Minimierung des spezifischen Wasserverbrauchs in der Stoffaufbereitung sowie bei der Papier- und Kartonherstellung wird das Prozesswasser im Kreislauf geführt. Dadurch können sich vor allem in eng geschlossenen Wasserkreislaufsystemen kolloidale oder gelöste Bestandteile der Beschichtungsmaterialien anreichern und zu Produktionsproblemen führen. Da davon ausgegangen werden kann, dass durch den Einsatz von immer mehr Mineralölbarrieren auch der Anteil an chemischen Substanzen im Prozesswasser steigt und diese sich anreichern können, muss dies innerhalb dieses Projektes untersucht werden.

Zur Anreicherung des Kreislaufwassers wird unter Verwendung des Filtrats der vorangegangenen Charge neues Probematerial zerkleinert und anschließend entwässert. Dieses Filtrat wird wieder aufgefangen und für die nächste Zerkleinerung eingesetzt. Diese Schritte werden wiederholt, bis die gewünschten Anreicherungszyklen erreicht sind. Die Prozessparameter für die Zerkleinerung, Sortierung und Entwässerung sowie die zu untersuchenden Bewertungskriterien werden anhand der Ergebnisse aus AP 2 festgelegt. Getestet werden mindestens eine Mineralölbarriere je Barriereart (vgl. Kapitel 3.1.3) sowie deren Referenzprodukte. Es wird untersucht, ob sich Stoffe im Filtrat anreichern und ob diese bei mehreren Anreicherungszyklen zu Prozessproblemen in der simulierten Stoffaufbereitung, also während der Zerkleinerung, Sortierung oder Entwässerung führen. Darüber hinaus werden von den aufbereiteten Mineralölbarrieren und den Referenzprodukten die Qualitäten der Faserstoffe und Filtrate bewertet, sodass eine Aussage darüber getroffen werden kann, ob sich durch die Barrieren mehr kolloidale oder gelöste Bestandteile der Beschichtungsmaterialien über die Recyclingzyklen anreichern.

2.2.4 Arbeitspaket 4: Festlegung der Labormethode und Untersuchung aller Mineralölbarriereprodukte

AP 4.1: Auswahl der Prozessschritte und -parameter sowie der Bewertungskriterien für die Labormethode

Hauptziel dieses Projektes ist es, eine Labormethode zur Bewertung des Recyclingverhaltens von Mineralölbarrieren zu entwickeln. Anhand der vorherigen Arbeitspakete wurden die Grundlagen dafür geschaffen und in diesem Arbeitspaket wird die

Labormethode festgelegt. Zunächst werden die Prozessaggregate aus AP 2.1 bis AP 2.3 für den Aufbereitungsprozess (Zerfaserung, Sortierung und Entwässerung) sowie deren Prozessparameter festgelegt. Darüber hinaus muss entschieden werden, ob bei der Labormethode eine Anreicherung des Kreislaufwassers simuliert wird, wie sie in AP 3 untersucht wurde. Abschließend müssen aus AP 2.4 bis AP 2.6 die Parameter zur Bewertung des Faserstoffs und des Filtrats ausgewählt werden, die einen sinnvollen Beitrag zur Bewertung des Recyclingverhaltens bringen.

AP 4.2: Rezyklierbarkeitsverhalten aller Mineralölbarrieren

Um einen Überblick über das Recyclingverhalten von Produkten mit Mineralölbarriere zu bekommen, werden alle in AP 1 beschafften Mineralölbarrieren in diesem Teil-Arbeitspaket anhand der zuvor definierten Labormethode untersucht. Diese Messungen dienen als Grundlage für das folgende AP 5, in dem anhand dieser ermittelten Werte ein Bewertungsschema erarbeitet werden soll. Die Ergebnisse der Rezyklierbarkeitsuntersuchungen sind in Kapitel 3.4.2 zu finden.

2.2.5 Arbeitspaket 5: Bewertungsschema

Zur Bewertung des Recyclingverhaltens von Mineralölbarrieren muss ein allgemeingültiges Bewertungsschema aufgestellt werden, wie es beispielsweise beim Recycling grafischer Druckprodukte Stand der Technik ist [35]. Dementsprechend soll in diesem Arbeitspaket (siehe Kapitel 3.5) auf Grundlage der in AP 4 festgelegten Labormethode und den zugehörigen Bewertungskriterien ein solches Schema vorgeschlagen werden. Es müssen Grenzwerte für die festgelegten Parameter definiert werden, die bei der Untersuchung des Recyclingverhaltens einzuhalten sind, um den weiteren problemlosen Einsatz des Produkts im Altpapierkreislauf gewährleisten zu können. Aus den Untersuchungen und den aufgestellten Grenzwerten soll ein Bewertungsschema abgeleitet werden.

2.2.6 Arbeitspaket 6: Dokumentation

In diesem Arbeitspaket werden alle Aktivitäten zur transparenten Kommunikation der Ergebnisse erfasst. Ferner wird der Zwischen- bzw. Abschlussbericht erstellt sowie Publikationen und Beiträge für verschiedene Medien (z. B. Konferenzen, Fachzeitschriften, Internet) vorbereitet.

2.3 Personaleinsatz, Geräte und Leistungen Dritter

Die Planung, Betreuung und Auswertung der Forschungsarbeiten erfolgte durch wissenschaftliche Mitarbeiter. Die Laboranten wurden für die Versuchsdurchführung im Labor sowie die messtechnische Erfassung der Verfahrens- und Prüfparameter eingesetzt. Zur Unterstützung des umfangreichen Versuchsplans kamen studentische Hilfskräfte zum Einsatz.

Die geleistete Arbeit des wissenschaftlich-technischen Personals (A.1, HPA A) von insgesamt 15 Personenmonaten über die gesamte Laufzeit des Vorhabens, inklusive der fünfmonatigen Verlängerung, entsprechen den beantragten Mitteln und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Gleiches gilt für die geleistete Arbeit des übrigen Fachpersonals und der studentischen Hilfskräfte.

Abweichend von der beantragten Summe von 8.032,50 € (brutto), wurden insgesamt 5.866,70 € (brutto) für Leistungen Dritter der Papiertechnischen Stiftung (PTS) für Raman-, NIR- und IR-Messungen zur Proben- und Stickycharakterisierung verausgabt. Der Versuchsplan ergab eine geringfügige Reduktion der Probenanzahl, sodass Mittel eingespart werden konnten.

Zu Beginn des Projektes wurde antragsgemäß ein Durchflusszytometer CyFlow® Cube 6 der Firma Sysmex im Wert von 35.581,00 € (brutto) beschafft, in Betrieb genommen und für Untersuchungen in den Arbeitspaketen 2.6, 3 und 4 genutzt.

3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

In den folgenden Unterkapiteln wird die Versuchsdurchführung innerhalb der einzelnen Arbeitspakete beschrieben.

3.1 Arbeitspaket 1: Recherche und Ermittlung des Stands der Technik

Im Rahmen des ersten Arbeitspakets wird zunächst der Stand der Technik für Papier- und Kartonprodukte mit Mineralölbarriere ermittelt sowie etablierte Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten betrachtet.

3.1.1 Anforderungen an Produkte mit Mineralölbarriere

Die aktuell am Markt verfügbaren Produkte mit Mineralölbarriere müssen eine große Bandbreite an Anforderungen erfüllen. Die Lebensmittel, die mit den Barriereprodukten in Kontakt kommen, können tiefgefroren oder erhitzt, feucht oder trocken und zusätzlich fettend sein. Anhand der Bandbreite an Anwendungen ist es nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl von Produkten mit Mineralölbarriere verfügbar ist. Neben der regulatorisch geforderten Mineralölbarriere weisen viele Barriereprodukte auch zusätzliche Barrierewirkungen z. B. gegen Fette und Öle, Wasser, Wasserdampf, Aromen oder andere Substanzen auf. Weitere Anforderungen an die Barriereprodukte kommen aus dem Bereich der Verarbeitung. Die Produkte müssen häufig ebenfalls eine gute Bedruckbarkeit aufweisen und ggf. sogar (heiß-) siegelbar sein. Nicht zuletzt sollen die Produkte am Ende ihrer Lebensdauer dem Recycling zugeführt werden können.

Entsprechend der regulatorischen Vorgaben und den Anforderungen an die Mineralölbarriereprodukte wird schnell ersichtlich, dass diverse Lösungsmöglichkeiten bestehen, um die geforderte Barrierewirkung zu erzielen und gleichzeitig weitere Anforderungen zu erfüllen.

3.1.2 Gesetzliche Grundlagen zu Lebensmittelverpackungen

Wie in Kapitel 1.1 erwähnt, müssen Lebensmittelverpackungen laut der EU-VO 1935/2004 so beschaffen sein, dass Stoffe, welche die menschliche Gesundheit gefährden können, nicht auf Lebensmittel übergehen [36]. Seit in den letzten Jahren Mineralölverbindungen in altpapierhaltigen Papier- und Kartonprodukten nachgewiesen wurden [3–6] und bekannt ist, dass diese in Lebensmittel migrieren können [11–15], wird in der Papierindustrie an der Mineralölproblematik gearbeitet. Mittlerweile steht in Deutschland der Entwurf der „Zweiundzwanzigsten Verordnung

zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung“ (Mineralölverordnung) für Lebensmittelbedarfsgegenstände kurz vor der Verabschiedung. Dieser Entwurf fordert eine Mineralölbarriere, sobald Produkte auf Altpapierbasis als Lebensmittelverpackung eingesetzt werden [4]. Auch wenn diese Verordnung noch nicht verabschiedet ist, setzen viele Unternehmen Produkte mit Mineralölbarrieren ein, um möglichen Diskussionen vorzubeugen. Dies wurde von den Papier- und Kartonfabriken bestätigt [18] und bekräftigt die Tatsache, dass in den nächsten Jahren weitere Produkte mit Mineralölbarrieren auf den Markt kommen werden. Dies betrifft auch Barrierelösungen für Transport-Umverpackungen (meist Wellpappe) [36].

3.1.3 Mineralölbarrieren

2016 wurde von der Zeitschrift EUWID eine Umfrage unter den Papier- und Kartonherstellern bezüglich ihrer Mineralölbarriereprodukte durchgeführt. Schon damals haben acht Hersteller bestätigt, dass ihre Produkte auf dem Markt eingesetzt werden [18]. Kersten hat Anfang 2018 vier weitere Hersteller aufgelistet, die auf dem Markt Produkte mit Mineralölbarrieren anbieten [37]. Während der Recherche innerhalb des Projektes konnten weitere auf dem Markt befindliche Produkte mit Mineralölbarriere ermittelt werden. Auf Grund des weiter steigenden Bewusstseins bezüglich der Mineralölproblematik kann davon ausgegangen werden, dass zukünftig weitere Mineralölbarrieren auf den Markt kommen und nach Verwendung beim Endverbraucher ins Altpapier und von dort in die Papierfabriken gelangen.

Das Wirkprinzip einer Barriere beruht in der Regel auf der Reduktion des Diffusionskoeffizienten. Mineralölbarrieren auf der Lebensmittelseite des Papiers oder Kartons sollen so den Übergang von MOSH und MOAH verhindern oder zumindest stark reduzieren. Aktuell werden drei Arten an Mineralölbarrieren angeboten. Die Barriere kann dabei auf das Papier oder den Karton durch eine Extrusionsbeschichtung oder als wässrige Dispersion aufgetragen werden [18]. Ein anderes Prinzip beruht auf der Adsorption der unerwünschten Mineralölverbindungen innerhalb des Papiers bzw. Kartons. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz von Aktivkohlepartikeln, die in die Mittellage eines Kartons eingebracht werden, erreicht werden [38].

Die Barrierewirkung gegenüber Mineralölen wird häufig durch ein polares Polymer mit hoher Dichte und gleichzeitig niedrigem Diffusionskoeffizienten erzielt. Die polaren Makromoleküle können dabei Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten bilden. Als Biopolymere für die Barrierschicht als wässrige Dispersion kommen Zellulose, Stärke

und Proteine in Frage, synthetische Polymere können bspw. Polyacrylat, Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylalkohol (PVOH) oder Ethylvinylalkohol (EVOH) sein [16].

Klassische Materialien für extrusionsbeschichtete Barrierepapiere sind thermoplastische Materialien wie Polypropylen (PP, auch BOPP), Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET, auch BOPET), Polyvinylidenchlorid (PVdC) und Polyamid (PA) [17].

Biobasierte Barrierebeschichtungen für Papier sind Gegenstand vieler aktueller Forschungsprojekte des Fraunhofer IVV. In den verschiedenen Projekten werden Beschichtungen und Klebstoffe entwickelt, die als Wasserdampf-, Sauerstoff- und Mineralölbarrieren wirken [39]:

- BionicBarrier (BMBF; Fördervereinbarung 031B0701)
- BioActiveMaterials (BMWl, Fördervereinbarung 222 EN)
- Ecoat (Horizon 2020, Fördervereinbarung Nummer 837863)
- NanoCELL (BMBF; Fördervereinbarung 03XP0196F)
- ProCell (EU, Fördervereinbarung 20137)

Im Rahmen der Projekte wurden unter anderem tierische und pflanzliche Proteine als Barriere gegen Sauerstoff sowie Nanocellulose als Barriere gegen Sauerstoff und Mineralöl untersucht. Darüber hinaus wurden biobasierte Wachse (z. B. Olivencuticulawachs) und Cutin als Barrieren gegen Wasser und Wasserdampf untersucht und mit PE vergleichbare Ergebnisse erzielt [39].

Auch an der TU Graz wird an verschiedenen Barrierelösungen, etwa Barrieren aus Polymeren wie z. B. PLA (Polymilchsäure) und Polyhydroxybutyrat (PHB) (Projekt BARRIEREPAPIER) [40], geforscht. Auch anderen Barrierematerialien wie Chitosan Acetat [41], Alginat [42] oder Öl- und Fettbarrieren auf Basis von Nanocellulose [43] werden erforscht.

Das dänische Startup Cellugy hat eine zuckerbasierte Barrierebeschichtung entwickelt, die mit der Verpackung rezyklierbar und kompostierbar sein soll [44].

3.1.4 Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten

Zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Papier- und Kartonprodukten wird generell zwischen grafischen Produkten und Verpackungsprodukten unterschieden. Da die Mineralölbarrieren fast ausschließlich bei Verpackungen, die mit Lebensmittel in Kontakt kommen, eingesetzt werden, kann an dieser Stelle eine Beschränkung auf

Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von Verpackungsprodukten erfolgen. Die in der deutschen Papierindustrie bekannteste Methode ist die PTS Methode RH 021/97 (Stand 2012). Mittlerweile wurde in einem Entwurf (Draft October 2019) die Methodenbeschreibung überarbeitet und die Bewertung umgestaltet. Da es sich hierbei aber um einen Entwurf, wird im Rahmen dieses Projektes weiterhin die Version RH 021/97 (Stand 2012) verwendet. Anhand dieser Methode wird eine geringe Menge von 50 g otro Faserstoff bei einer Stoffdichte von 2,5 % zerfasert. Bewertet werden zunächst die Qualität der Zerfaserung und der Anteil papierfremder Bestandteile nach der Sortierung mittels Haindl-Fraktionator (0,15 mm //). Darüber hinaus erfolgt eine visuelle Beurteilung des unsortierten und sortierten Stoffs anhand des Blattklebetests [19].

Im Rahmen des EU-Projekts EcoPaperLoop wurde eine Prüfmethode entwickelt [45], bei der 480 g otro Faserstoff bei einer Stoffdichte von 4 % zerfasert werden. Zunächst erfolgt eine Grobsortierung (10 mm Ø) des zerfaserten Faserstoffs mit der Bestimmung der Grobrejekte. Von dem grobsortierten Faserstoff werden der Stippengehalt nach einer Sortierung mittels Brecht-Holl (0,7 mm Ø) und die Makrostickyfläche < 2.000 µm äquivalenten Kreisdurchmesser nach einer Sortierung entsprechend der INGEDE-Methode 4 [46] (100 µm Schlitzplatte) analysiert. Das Akzept der Schlitzsortierung wird zu Laborblättern verarbeitet und die optische Inhomogenität bewertet. Diese Methode wurde für den deutschsprachigen Raum zusätzlich als ZELLCHEMING Methode RECO 01/2014 veröffentlicht [47].

Neben diesen beiden Methoden wird ebenfalls die italienische Norm UNI 11743 [48] mit dem Bewertungsschema nach Aticelca 501 [49] verwendet. Zu Beginn dieses Projektes wurde die harmonisierte CEPI-Methode veröffentlicht [50]. Diese auf europäischer Ebene entwickelte Methode soll die unterschiedlichen Bewertungsmethoden harmonisieren, um einen einheitlichen Maßstab der Rezyklierbarkeitsbewertung von Papier und Karton in Europa einzusetzen. Bis zum Ende des Projektes liegt allerdings noch kein Bewertungsschema für die harmonisierte CEPI-Methode vor.

Die beschriebenen Methoden sind ausschließlich auf die Bewertung des zerfaserten Faserstoffs ausgelegt und es fehlt gänzlich die Bewertung des Filtrats, welches in der industriellen Praxis im Kreislauf geführt wird. Um langfristig den gesamten Recyclingkreislauf aufrecht erhalten zu können, müssen Produkte mit Mineralölbarrieren rezyklierbar sein und eine Verunreinigung durch die

Barrierematerialien vermieden werden. Daher muss der Einfluss der kolloidalen oder gelösten Bestandteile der Beschichtungsmaterialien auf die Faserstoffqualität und auch auf das Kreislaufwasser untersucht werden.

3.1.5 Eigene Vorarbeiten zum Recyclingverhalten von Mineralölbarrieren

Auf Grund der Brisanz des Mineralölthemas beschäftigt sich das PMV schon seit langem intensiv mit dieser Problematik. Neben verschiedenen Projekten zur Entfernung von Mineralölverbindungen aus Altpapier [7–10] wurden auch Vorarbeiten für diesen Forschungsantrag durchgeführt. Im Rahmen eines vom Verband Deutscher Papierfabriken (VDP, mittlerweile umbenannt in DIE PAPIERINDUSTRIE) geförderten Projektes wurden erste Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit von barrierebeschichteten Materialien durchgeführt. Eine erste studentische Arbeit [51] verdeutlichte jedoch die Komplexität des Themas, so dass sich eine Folgearbeit gezielt mit der Entwicklung einer Methode zur Bewertung der Klebrigkeit von Filtrationsrückständen beschäftigte [31]. So kann die von Hamann entwickelte Methode der Adsorption am rotierenden Sieb (ARS-Methode) [30] prinzipiell eingesetzt werden, jedoch muss dem zerfaserten Stoff Fällungsmittel hinzugegeben werden. Ausgewählte Ergebnisse, die im Rahmen der studentischen Arbeit entstanden sind, sind in Abbildung 3-1 dargestellt. Abgebildet sind die Mengen an klebrigen Verunreinigungen, die sich aus den Filtraten an dem rotierenden Sieb angelagert haben. Bei der Mineralölbarriere handelt es sich um ein barrierebeschichtetes Papier, welches in der Arbeit die stärkste Klebrigkeit aufwies. Dazu wurde das entsprechende Referenzpapier ohne Barriere getestet. Es ist zu erkennen, dass die Barriere bei einem Recyclingzyklus die Menge an klebrigen Verunreinigungen im Filtrat von 0,17 g auf 0,68 g steigen lässt. Um eine mögliche Anreicherung der Substanzen im Kreislaufwasser zu simulieren, wurden erste Versuche durchgeführt, bei denen unter Verwendung des Filtrats wieder neues Probematerial zerfasert und anschließend entwässert wurde. Nach sieben Recyclingzyklen wurden im Filtrat 0,86 g klebrige Verunreinigungen gemessen, sodass eine leichte Anreicherung zu erkennen ist. Jedoch wurde in der Arbeit auch beschrieben, dass die Reproduzierbarkeit der Messungen noch nicht ausreichend ist und verfahrenstechnisch optimiert werden muss.

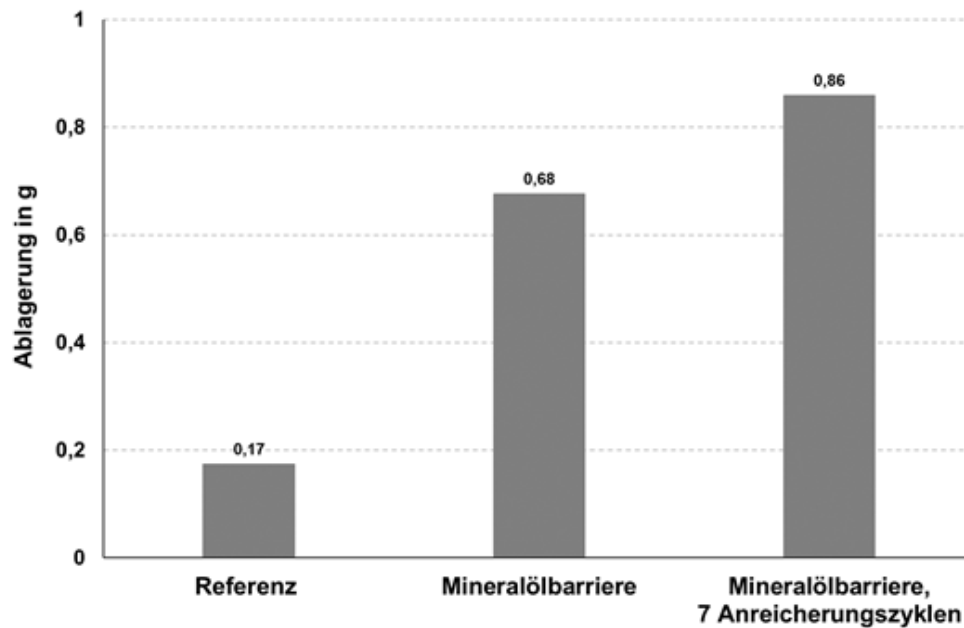


Abbildung 3-1: Klebrige Ablagerungen im Filtrat nach Messung der Adsorption am rotierenden Sieb (ARS-Methode) unter Zugabe von Fällungsmittel [30]

Von Krohl et al. [52] wurden Untersuchungen zur Bewertung der Agglomeration von hydrophoben Ablagerungen und Stickies durch verschiedene Additive durchgeführt. Diese wurde mit der Pitch-Counter Methode, die im Wesentlichen der Durchflusszytometrie entspricht, gemessen. Des Weiteren hat Richardson und Grubb [53] gezeigt, dass Wechselwirkungen von mineralischen Füllstoffen mit kolloiden Holzextrakten im Prozesswasser von Papierfabriken mit der Durchflusszytometrie bewertet werden können. Von der Firma Sysmex Deutschland GmbH wird ein Durchflusszytometer angeboten, das auch zur Bewertung des Stickypotenzials bei der Herstellung von Papier- und Kartonprodukten herangezogen werden kann [32]. Dabei werden hydrophobe Teilchen, die sich als klebende Verunreinigungen (Stickies) in der Stoffaufbereitung und/oder an der Papiermaschine ablagern und die Papierproduktion stören können, mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt und anschließend im Durchflusszytometer analysiert. Dadurch sind Aussagen über deren Anzahl und Größe möglich [33]. Erste Vorversuche zum Gehalt an hydrophoben Bestandteilen in 20 ml entwässertem Filtrat von zerkleinerten Mineralölbarriereprodukten sind in Abbildung 3-2 dargestellt. Am Beispiel eines Papiers mit Mineralölbarriere ist zu erkennen, dass die Anzahl an hydrophoben Partikeln mit einer Größe von 3 – 50 μm im Vergleich zum Referenzpapier um 35 % gestiegen ist. Des Weiteren wurden zwei beschichtete Kartons untersucht, bei denen die Auftragsmenge der Mineralölbarriere variiert. Es ist zu erkennen, dass bei dem Karton mit 12 g/m^2 Barrierestrich mehr hydrophobe Partikel

(+18 %) gemessen werden als bei der niedrigeren Auftragsmenge von 8 g/m². Die Ergebnisse zeigen, dass die Durchflusszytometrie Erkenntnisse über den Gehalt klebender Verunreinigungen im Filtrat geben kann und soll daher im Rahmen dieses Projektes weiter ausführlich untersucht werden (s. Arbeitspaket 2.6).

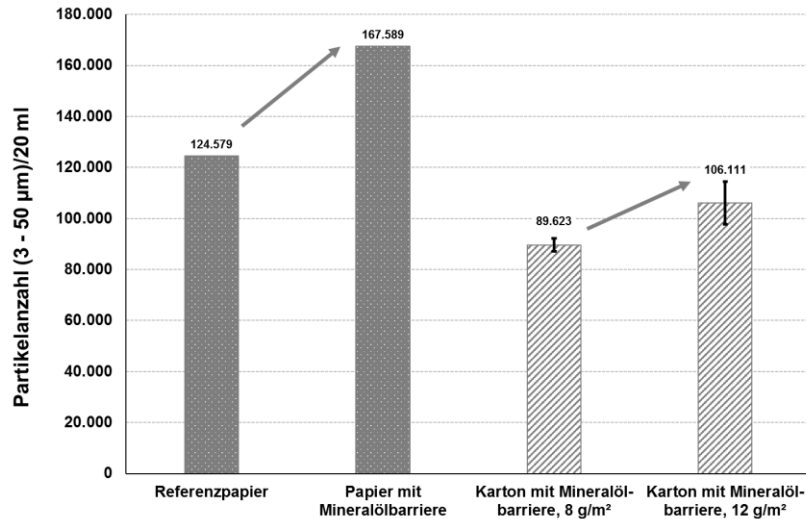


Abbildung 3-2: Bestimmung hydrophober Bestandteile im Filtrat anhand der Durchflusszytometrie

3.1.6 Beschaffung von Produkten mit Mineralölbarriere

Im Rahmen dieses Projektes konnten insgesamt 18 Papier- und Kartonprodukte mit Mineralölbarrieren verschiedener Hersteller beschafft werden. In Tabelle 3-1 sind die grundlegenden Eigenschaften aus den Angaben in den Produktfragebögen anonymisiert zusammengefasst. Zu einzelnen Produkten wurde ebenfalls das Basispapier ohne Barrierebeschichtung von den Herstellern zur Verfügung gestellt.

Die hier aufgeführten Proben stellen nur einen in Europa marktrelevanten Ausschnitt der Produkte mit Mineralölbarriere dar und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die Proben wurden so ausgewählt, dass die drei meistverwendeten Barrierprinzipien (Dispersion, Adsorbentien, Extrusion) in unterschiedlicher Ausprägung des Massenanteils der Barriere an der Gesamtmasse enthalten sind. Die Proben weisen teilweise neben der Barrierewirkung gegen Mineralöle weitere Barriereigenschaften auf.

Tabelle 3-1: Grundlegende Eigenschaften der gesammelten Produkte mit Mineralölbarriere

Probenbezeichnung	Flächenbezogene Gesamtmasse in g/m ²	davon flächenbezogene Masse der Barriere in g/m ²	Masseanteil der Barriere in %	Barriereprinzip	Barriere gegen...	Einsatz von Altpapier
A	300	15	5	Dispersionsstrich	Mineralöl	JA
B	225	15	7	Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
C	450	9+13	5	Adsorbentien und Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett	JA
D	350	7+5	3	Adsorbentien und Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett	JA
F	115	25,5	22	Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett	NEIN
G	92	26	28	Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett	NEIN
H	81	29,4	36	Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
I	98,5	18	18	Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
K	50	13	26	Dispersionsstrich	Mineralöl, Fett	NEIN
L	83	13	16	Dispersionsstrich	Mineralöl	NEIN
M	67,5	10	15	Dispersionsstrich	Mineralöl	NEIN
N	62,5	5	8	Dispersionsstrich	Mineralöl	NEIN
O	360	60-65	17-18	Extrusion	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
P	85	35	41	Extrusion	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
Q	74	24	32	Extrusion	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
R	84	24	29	Extrusion	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
S	99	19	19	Extrusion	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN
T	550	60-65	11-12	Extrusion	Mineralöl, Fett, Gas, Wasser, Aroma	NEIN

3.1.7 Untersuchung mit Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit für Verpackungsprodukte ohne Mineralölbarriere

In Europa sind verschiedenen Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von zellulosebasierten Materialien und Produkten etabliert. Hierzu zählen die PTS-Methode [19], die EcoPaperLoop-Methode [45] sowie die Methode nach der italienischen Norm UNI 11743 [48] mit der Bewertung nach Aticelca 501 [49]. Auf europäischer Ebene besteht zudem die Bemühung die unterschiedlichen Methoden zu harmonisieren, um eine europaweit einheitliche Bewertung der Rezyklierbarkeit zu ermöglichen. Während der Projektlaufzeit wurde diese harmonisierte Methode veröffentlicht [50], welche jedoch bis zum Projektende über keinen Bewertungsmaßstab verfügte.

Tabelle 3-2 fasst die Ergebnisse der vier genannten Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit für einige der gesammelten Proben zusammen. Die Proben F, G, I und N wurden nicht, die Proben C, L, R, S und T wurden nur teilweise untersucht. Die Proben für die Untersuchungen wurden eingeschränkt, da keine Abweichung der Bewertung zu vergleichbaren Produkten zu erwarten war. Auf Grund der noch nicht existierenden Bewertungsgrundlage der harmonisierten CEPI-Methodik, sind die untersuchten Proben lediglich markiert (x) und nicht bewertet. Die detaillierten Ergebnisse, die zu der aufgeführten Bewertung geführt haben sind im Anhang 1 bis Anhang 3 zu finden. Die Einzelergebnisse der harmonisierten CEPI-Methodik sind im Anhang 4 aufgeführt.

Es bestehen teilweise erheblich Unterschiede in der Bewertung der Rezyklierbarkeit zwischen den einzelnen Methoden. Vor diesem Hintergrund ist eine Harmonisierung der Methoden sehr zu begrüßen. Auffällig ist, dass insbesondere Produkte mit extrusionsbeschichteter Barriere aufgrund einer hohen Masse der Grobrejekte als nicht oder nur bedingt rezyklierbar eingestuft werden, während einzelne Produkte mit Dispersionsbeschichtungen insbesondere wegen Makrostickies beanstandet werden.

Tabelle 3-2: Zusammenfassung der Rezyklierbarkeitsuntersuchungen mit etablierten Methoden

Probe/ Methode	Barriereart	PTS RH021/97	UNI 11743	EcoPaperLoop	CEPI
A	Dispersionsstrich	Rezyklierbar	A	Good recyclability	x
B	Dispersionsstrich	Rezyklierbar	Nicht Rezyklierbar	Not recyclabel	x
C	Adsorbentien, Dispersionsstrich	Rezyklierbar			
D	Adsorbentien, Dispersionsstrich	Rezyklierbar	A	Good recyclability	x
F	Dispersionsstrich				
G	Dispersionsstrich				
H	Dispersionsstrich	Bedingt Rezyklierbar	B	Fair recyclability	x
I	Dispersionsstrich				
K	Dispersionsstrich	Rezyklierbar	A+	Good recyclability	x
L	Dispersionsstrich	Rezyklierbar			
M	Dispersionsstrich	Rezyklierbar	A+	Tolerable recyclability	x
N	Dispersionsstrich				
O	Extrusion	Bedingt Rezyklierbar	Nicht Rezyklierbar	Not recyclabel	x
P	Extrusion	Nicht Rezyklierbar	Nicht Rezyklierbar	Not recyclabel	x
Q	Extrusion	Bedingt Rezyklierbar	Nicht Rezyklierbar	Not recyclabel	x
R	Extrusion	Bedingt Rezyklierbar		Fair recyclability	
S	Extrusion	Rezyklierbar		Good recyclability	
T	Extrusion	Rezyklierbar		Fair recyclability	

3.2 Arbeitspaket 2: Untersuchungen zur Methodenentwicklung

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen der grundlegenden Prozessschritte zur Simulation der industriellen Altpapieraufbereitung behandelt. Die Ergebnisse dienen im weiteren Verlauf des Projektes dazu, die Probenverarbeitung für die zu entwickelnde Methodik festzulegen. Die ersten Abschnitte beschreiben das Vorgehen bei der Probenvorbereitung (3.2.1) und die Untersuchungen der Zerkleinerung (3.2.2), Sortierung (3.2.3) und Entwässerung (3.2.4). Im fünften Abschnitt werden die Ergebnisse der vorherigen Prozessvariationen dargestellt und die aufbereiteten Faserstoffe durch verschiedene Parameter bewertet. Die beiden letzten Abschnitte befassen sich mit bekannten (3.2.5) und neuen Methoden (3.2.6) zur Bewertung des

entstandenen Prozesswassers (Filtrat). Insbesondere die Untersuchungen des Prozesswassers sind bisher kein Bestandteil der etablierten Methoden zur Bewertung der Rezyklierbarkeit.

Die nachfolgenden Untersuchungen und Prozessvariationen erfolgen an einer reduzierten Probenauswahl. Die Proben B, D, M und P wurden ausgewählt, da sie die drei grundlegenden Barrierearten abdecken und teilweise als potentielle Extremfälle für Grobrejekte oder Stickies im Recycling betrachtet werden können.

3.2.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung ist ein elementarer Schritt für die Vergleichbarkeit der später erhobenen Messergebnisse. Die Proben werden zunächst für 15 Tage im Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte) gelagert. Dieser Schritt soll sicherstellen, dass keine fabrikfrischen Papiere mit älteren Produkten verglichen werden. Konnte sichergestellt werden, dass die Proben bereits älter als 15 Tage sind, wurde auf die zusätzliche Alterung verzichtet. Das Probenmaterial wird anschließend für die nachfolgenden Untersuchungen mit einer Schlagschere in ca. 3 cm x 3 cm große Stücke geschnitten. An ca. 5 g der klimatisierten Probe wird die Trockenmasse durch Trocknung der Probe in einem Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

3.2.2 Untersuchung der Zerfaserung

Die Zerfaserung von 50 g oetro Probenmasse erfolgt in einem Standarddesintegrator, entsprechend DIN EN ISO 5263-1: 2004-12 [54]. Die Stoffdichte beträgt 2,5 %. Abweichend von der Norm wird die Desintegrationsdauer bzw. die Anzahl der Umdrehungen sowie die Wassertemperatur variiert. Die Proben B, D, M und P werden jeweils „kalt“, mit Leitungswasser mit 14 bis 16 °C, und „warm“, mit auf etwa 40°C erwärmtem Leitungswasser, desintegriert. Die Desintegrationszeit wurde zwischen 5, 10, 15 und 20 Minuten variiert. Entsprechend der definierten Drehzahl von 3000 U/min, werden die jeweils benötigten Umdrehungen für die Zerfaserungsdauer eingestellt. Je Probe ergeben sich somit acht Versuchspunkte für die Zerfaserung.

Die Untersuchungen der Zerfaserung werden nicht auf den am PMV vorhandenen Laborpulper ausgeweitet. Der Niederkonsistenz-Laborpulper (4 % Stoffdichte) der EcoPaperLoop-Methode benötigt einerseits deutlich mehr Material (480 g oetro) und ist andererseits in Laboren nicht so weit verbreitet wie der Standarddesintegrator. Diese Entscheidung wurde mit den Projektbegleitern abgestimmt.

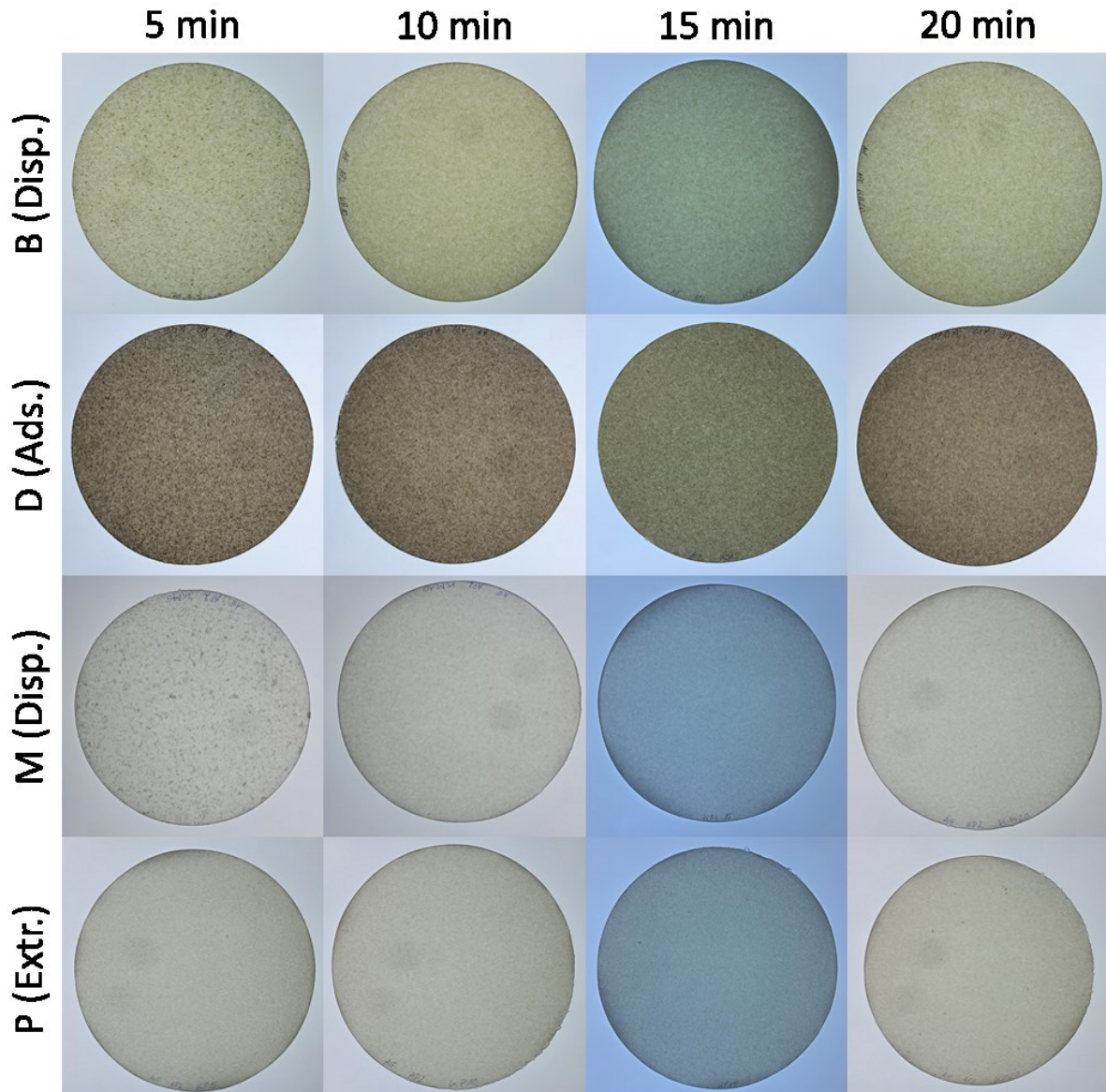


Abbildung 3-3: Sichtblätter nach unterschiedlicher Zerkleinerungsdauer (kalt) und anschließender Grobsortierung

Abbildung 3-3 zeigt Aufnahmen der Sichtblätter nach „kalter“ Zerkleinerung und Grobsortierung. Die Proben B, D und M weisen nach 5 Minuten Zerkleinerung noch deutliche Stippen auf, während Probe P nach 5 Minuten bereits stippenfrei zerkleinert ist. Nach 10 Minuten Zerkleinerungsdauer weisen die Proben ein deutlich homogeneres Bild auf und größere Stippen sind nicht mehr zu erkennen. Die Verlängerung der Zerkleinerungsdauer über 10 Minuten hinaus erzielt visuell nur bei Probe D geringe Verbesserungen. Die Sichtblätter nach „warmer“ Zerkleinerung und Grobsortierung sind in Abbildung 3-4 zu sehen. Visuell zeigen die Proben B, D und M nach fünfminütiger Zerkleinerung bei 40 °C etwas weniger Stippen als bei „kalter“ Zerkleinerung. Eine Zerkleinerungsdauer von mehr als 10 Minuten ist nur bei Probe D mit einer geringen Verbesserung der visuellen Erscheinung verbunden.

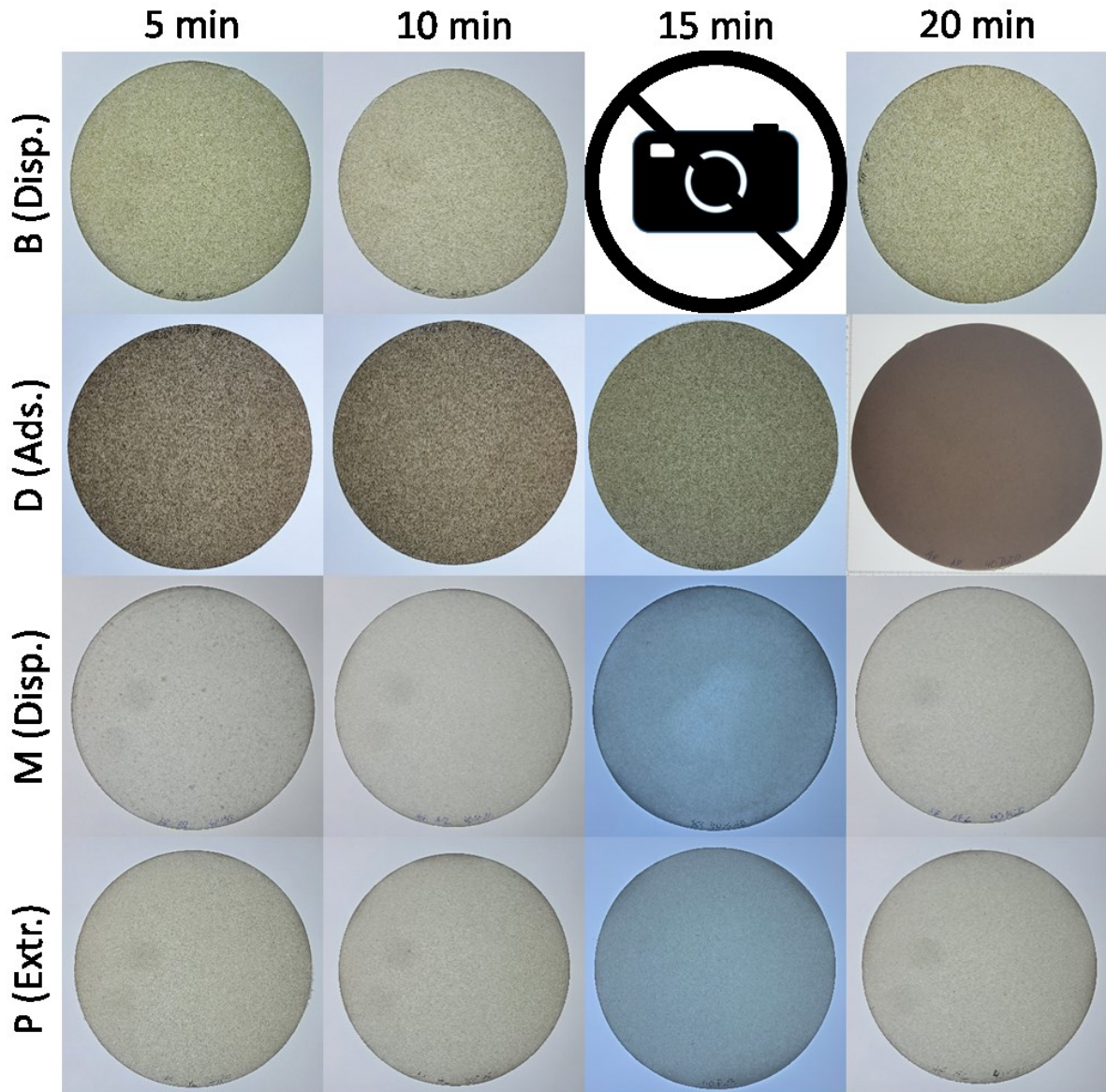


Abbildung 3-4: Sichtblätter nach unterschiedlicher Zerfaserungsdauer bei 40 °C und anschließender Grobsortierung

3.2.3 Untersuchung der Sortierung

Die zerfaserten Proben (siehe 3.2.2) werden zunächst alle auf 1 % Stoffdichte verdünnt. Anschließend erfolgt für alle Proben gleichermaßen eine Grobsortierung der gesamten Probe im Somerville-Sortierer mit einer 5 mm Lochplatte. Die Grobsortierung erfolgt bei einer Wasserzufuhr von 8,6 l/min für 5 Minuten. Einzig Probe P weist Rejekte bei der Grobsortierung auf. Die Rejekte werden aufgefangen,

getrocknet und die Masse der Grobrejekte bestimmt. Die Trocknung der Rejekte erfolgt in einem Trockenschrank bei 60 °C für mindestens 12 Stunden. Abbildung 3-5 zeigt exemplarisch ein Rejekt der Grobsortierung von Probe P nach 10 Minuten Zerfaserungsdauer bei 40 °C. Die Größe der aussortierten Barrierebeschichtung entspricht dem Probenzuschnitt von ca. 3x3 cm. Die Rejekte weisen nur vereinzelte Faser- und Füllstoffrückstände auf. Die Rejekte sind häufig zusammengeklappt und miteinander verklebt.



Abbildung 3-5: Grobrejekt Probe P

Das Akzept der Grobsortierung wird aufgefangen und der Feinsortierung zugeführt. Vor der Feinsortierung wird die Stoffdichte des Akzepts zweifach bestimmt. Falls die Rejektmasse zu diesem Zeitpunkt bereits ergibt, dass das Akzept für die folgenden Untersuchungen nicht ausreicht, wird eine zweite Charge zerfasert und grobsortiert. Beide Chargen werden anschließend zusammengeführt und homogenisiert.

Das grobsortierte Akzept wird für die nachfolgenden Untersuchungen des Stippengehalts und der Makrostickies aufgeteilt. Die Bestimmung des Stippengehalts erfolgt mittels einer Feinsortierung von 10 g otro Probenmasse des Akzepts der Grobsortierung im Brecht-Holl-Sortierer. Es werden je Sortiergeometrie (Lochplatte oder Schlitzplatte) 5 Sortiervorgänge à 2 g otro für jeweils 5 Minuten bei kleinem Hub (6 mm) durchgeführt. Die Sortierung erfolgt durch eine Lochplatte mit 0,7 mm Lochdurchmesser oder eine Schlitzplatte mit 150 µm Schlitzbreite. Die Rejekte werden jeweils aufgefangen, entwässert, getrocknet und gewogen. Das Akzept der Feinsortierung der Sortiervorgänge 2 bis 4 wird aufgefangen und den Untersuchungen der Durchflusszytometrie (siehe Kapitel 3.2.6) zugeführt.

Dem verbliebenen Akzept der Grobsortierung werden je Siebgeometrie (Lochplatte oder Schlitzplatte) 5 g otro entnommen und zwei Brecht-Holl-Sortierungen mit je 2,5 g otro zugeführt. Die Probe wird jeweils für 5 Minuten bei kleinem Hub (6 mm) über eine 0,7 mm Lochplatte oder 150 µm Schlitzplatte sortiert. Je Sortierschritt werden die Rejekte aufgefangen und mit Hilfe des Rapid-Köthen Blattbildners auf einem Filterpapier entwässert. Das Filterpapier wird mit Silikonpapier bedeckt und im Rapid-Köthen Blatttrockner für 10 Minuten bei 92±2 °C getrocknet. Die getrocknete Probe wird anschließend mit Fluoreszenzpulver bestreut und erneut 10 Minuten bei 92±2 °C

getrocknet sowie überschüssiges Pulver, das nicht an den klebenden Rejekten haftet, entfernt. Die entsprechend aufbereiteten Rejekte werden anschließend mittels VisiCon-Gerät hinsichtlich der Makrostickets charakterisiert. Das Akzept der Feinsortierung wird abschließend mit dem Rapid-Köthen-Blattbildner zu Sichtblättern mit je ca. 2 g o_{tro} verarbeitet.

Nachfolgend zeigen Abbildung 3-6 bis Abbildung 3-9 die Ergebnisse der Brecht-Holl Sortierung der Proben B, D, M und P unter Variation der Zerkleinerungsdauer, -temperatur und der Sortiergeometrie. In den Abbildungen zeigen graue Balken stets die Zerkleinerung mit Leitungswasser (ca. 14 °C), gelben Balken die Zerkleinerung bei 40 °C an. Ergebnisse der 0,7 mm Lochplatte sind als Vollbalken, Ergebnisse der 150 µm Schlitzplatte als gestreifte Balken dargestellt. Die Rückstände der Grobsortierung (5 mm Lochplatte, gepunktete Balken) sind nur für Probe P aufgeführt, da die anderen Proben keine Grobrejekte aufweisen. Die Prozentangaben der Rückstände beziehen sich immer auf die Ausgangsmasse von 50 g o_{tro}.

Die 150 µm Schlitzplatten weisen in der Regel mehr Rückstände auf als die 0,7 mm Lochplatten. Hinsichtlich der Zerkleinerungstemperatur verhalten sich die Proben unterschiedlich. Probe D und P weisen unabhängig von der Sortierplatte bei kalter Zerkleinerung mehr oder eine vergleichbare Menge Rejekte auf als bei warmer Zerkleinerung. Die beiden Proben mit Dispersionsbarriere (B und M) weisen ein Minimum der Rejekte bei warmer Zerkleinerung für 10 Minuten und Sortierung mittels Schlitzplatte auf. Somit ist ein deutlich unterschiedliches Verhalten der verschiedenen Barrierearten hinsichtlich der Sortierung zu beobachten.

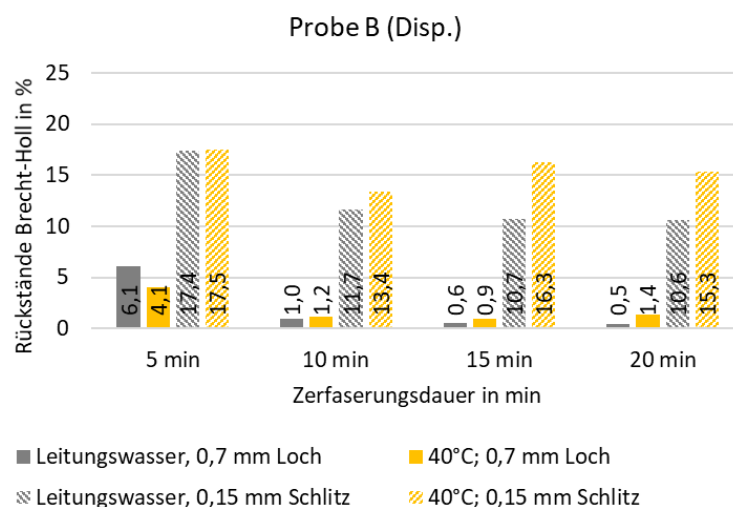


Abbildung 3-6: Rückstände Probe B der Brecht-Holl Sortierung unter Variation der Zerkleinerungsdauer, -temperatur und der Sortiergeometrie

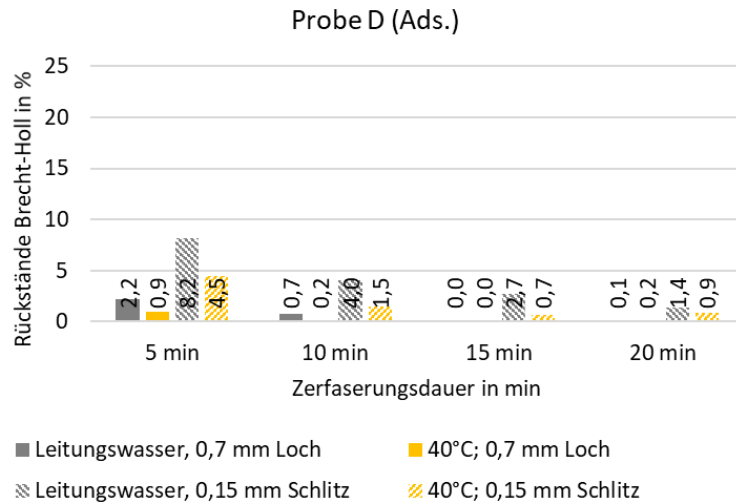


Abbildung 3-7: Rückstände Probe D der Brecht-Holl Sortierung unter Variation der Zerfaserungsdauer, -temperatur und der Sortiergeometrie

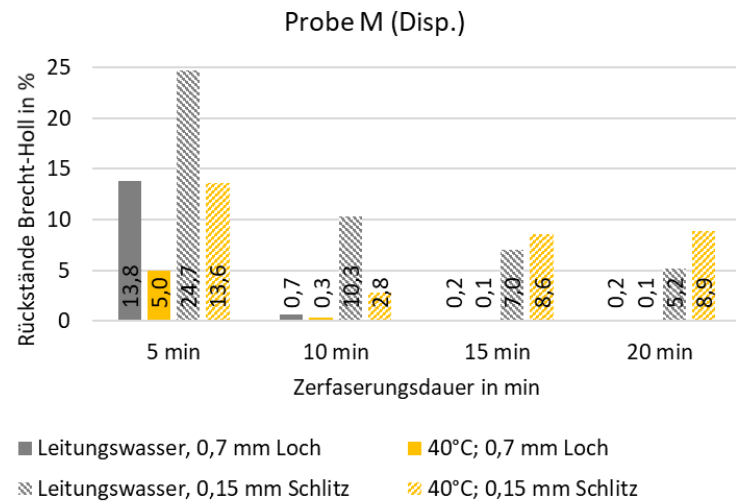


Abbildung 3-8: Rückstände Probe M der Brecht-Holl Sortierung unter Variation der Zerfaserungsdauer, -temperatur und der Sortiergeometrie

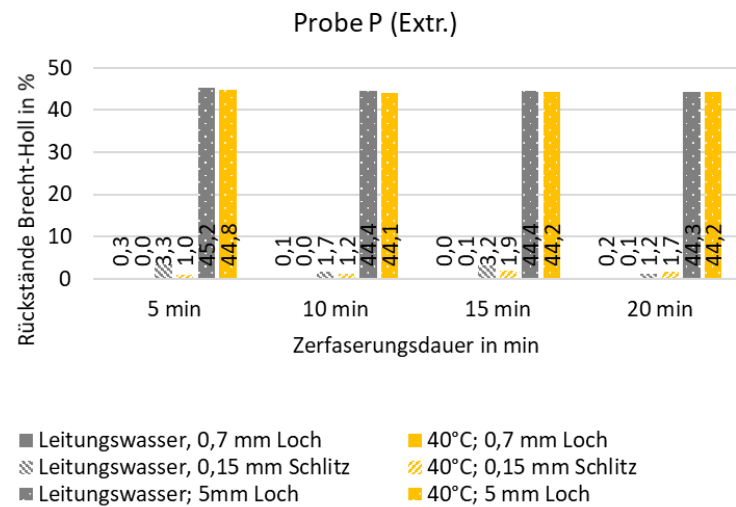


Abbildung 3-9: Rückstände Probe P der Brecht-Holl Sortierung unter Variation der Zerfaserungsdauer, -temperatur und der Sortiergeometrie

Tabelle 3-3 stellt die Rejekte der beiden Sortiervorgänge den dazugehörigen Messungen der Makrostickies mittels VisiCon-Gerät gegenüber. Die Proben D und P weisen nur geringe Rückstände bei der Brecht-Holl-Sortierung auf. Dies spiegelt sich auch in den Messungen der Makrostickies wider. Die ohnehin bereits geringen Rückstände der beiden Proben sind nahezu frei von klebenden Verunreinigungen. Dennoch sind bei warmer Zerfaserung tendenziell mehr Stickies zu messen, allerdings nur sehr vereinzelt und auf sehr niedrigem Niveau. Probe M weist deutlich mehr Rückstände bei der Brecht-Holl-Sortierung auf. Jedoch sind unabhängig von der Zerfaserungsdauer und -temperatur keine oder nur vereinzelt kleine Stickies in den Rejekten zu finden. Die Anteile der Rejekte von Probe B sind vorrangig temperaturabhängig und bei erhöhter Temperatur größer. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Messung der Stickies wider. Der Summenparameter der Sticky-Fläche ist bei warmer Zerfaserung gegenüber der kalten Zerfaserung deutlich erhöht. Ebenfalls weist Probe B als einzige Probe bei warmer Zerfaserung auch einzelne Stickies in den Größenklassen von 2.000 μm bis 5.000 μm auf.

Das Ausgangsmaterial der Proben B, D, M und P wurde von der PTS im Rahmen der Beauftragung Dritter hinsichtlich der Probenzusammensetzung charakterisiert. Dies ermöglicht im weiteren Verlauf der Untersuchungen eine bessere Einschätzung, welche Bestandteile ggf. als kritisch zu bewerten sind und im Rahmen der Methodenentwicklung genauer betrachtet werden sollten. Sollten entsprechende kritische Bestandteile durch die Ergebnisse nachgewiesen werden, könnte dies bei der späteren Bewertung der Rezyklierbarkeit berücksichtigt werden.

Die Untersuchungen der Probenzusammensetzung wurden mittels IR- oder Raman-Messungen durchgeführt. IR-Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Tensor 27 (Bruker) mit einer ATR-Einheit vorgenommen. Raman-Messungen erfolgten an einem Raman-Mikroskop alpha 300M+ (WiTec GmbH) mit einem 532 nm Laser bei 20 mW. Die Ortsauflösung beträgt 0,5 μm . Tabelle 3-4 fasst die Ergebnisse der Probenzusammensetzung zusammen. Die Proben B und D wurden mittels IR-Messungen, Proben M und P mittels Raman-Messungen charakterisiert. Abbildung 3-10 zeigt die Aufnahmen und Analyse der Raman-Messungen.

Tabelle 3-3: Gegenüberstellung der Rejekte der Brecht-Holl Sortierung (0,7 mm Lochplatte, 150 µm Schlitzplatte) und der Analyse der Makrosticky-Fläche der Rejekte als Summenparameter bei unterschiedlicher Zerfaserungsdauer und -temperatur

			Grob- re- jekte	Rückstände 0,7 mm Lochplatte	Rückstände 150 µm Schlitzplatte	Makrosti- cky-Fläche Ø < 2000µm (Lochplatte)	Makrosticky- Fläche Ø < 2000µm (Schlitzplatte)
Zerfaserung		in %	in %	in %	in mm ² /g	in mm ² /g	
	Probe B (Disp.)	5 Minuten	Kalt	0	6,1	17,4	71,706
40°C			0	4,1	17,5	439,350	106,930
10 Minuten		Kalt	0	1,0	11,7	0,637	0,600
		40°C	0	1,2	13,4	61,850	332,460
15 Minuten		Kalt	0	0,6	10,7	0,003	0,541
		40°C	0	0,9	16,3	3,543	6,970
20 Minuten	Kalt	0	0,5	10,6	0,028	3,245	
	40°C	0	1,4	15,3	68,505	22,571	
Probe D (Ads.+Disp.)	5 Minuten	Kalt	0	2,2	8,2	0,365	0,366
		40°C	0	0,9	4,5	1,079	0,872
	10 Minuten	Kalt	0	0,7	4,0	0,314	0,098
		40°C	0	0,2	1,5	0,590	0,415
	15 Minuten	Kalt	0	0,0	2,7	0,000	0,064
		40°C	0	0,0	0,7	0,066	0,148
	20 Minuten	Kalt	0	0,1	1,4	0,326	0,076
		40°C	0	0,2	0,9	0,115	0,899
Probe M (Disp.)	5 Minuten	Kalt	0	13,8	24,7	0,015	0,634
		40°C	0	5,0	13,6	0,000	0,031
	10 Minuten	Kalt	0	0,7	10,3	0,000	0,055
		40°C	0	0,3	2,8	0,033	0,030
	15 Minuten	Kalt	0	0,2	7,0	0,030	0,014
		40°C	0	0,1	8,6	0,003	0,035
	20 Minuten	Kalt	0	0,2	5,2	0,033	0,032
		40°C	0	0,1	8,9	0,009	0,000
Probe P (Extr.)	5 Minuten	Kalt	44,0	0,3	3,3	0,000	0,000
		40°C	44,0	0,0	1,0	0,045	1,022
	10 Minuten	Kalt	44,4	0,1	1,7	0,297	0,000
		40°C	44,3	0,0	1,2	0,003	0,000
	15 Minuten	Kalt	44,4	0,0	3,2	0,000	0,000
		40°C	44,6	3,2	1,9	0,000	0,004
	20 Minuten	Kalt	44,5	0,2	1,2	0,037	0,000
		40°C	44,8	0,1	1,7	0,000	0,004

Tabelle 3-4: Ergebnisse der Zusammensetzungsanalyse mittels IR- und Raman-Messungen der PTS

Probe	B (Disp.)	D (Ads.+Disp.)	M (Disp.)	P (Extr.)
Oberseite/ Strich	Styrol-Acrylat-Binder, CaCO ₃ , Kaolin	Styrol-Acrylat-Binder, CaCO ₃ und Kaolin	-	Styrol-Acrylat-Binder, CaCO ₃ , viel Kaolin, optische Aufheller
Papier/ Karton	Holzstoff, Decke aus Zellstoff, Spuren von Kaolin, Stärke auf der Oberfläche	Holzstoff, CaCO ₃ , Kaolin, (Adsorbentien nicht im IR-Spektrum sichtbar)	Zellstoff, etwas CaCO ₃ , Styrol-Butadien-Binder, Stärke auf der Seite der Beschichtung	Zellstoff, TiO ₂ (Rutil), etwas CaCO ₃ , Kaolin
Unterseite	Styrol-Acrylat-Binder und Kaolin	Styrol-Butadien-Binder und Talkum	Polyvinylacetat (PVA)	zwei Schichten PE, dazwischen eine Ethylvinylalkohol (EVOH)-Schicht

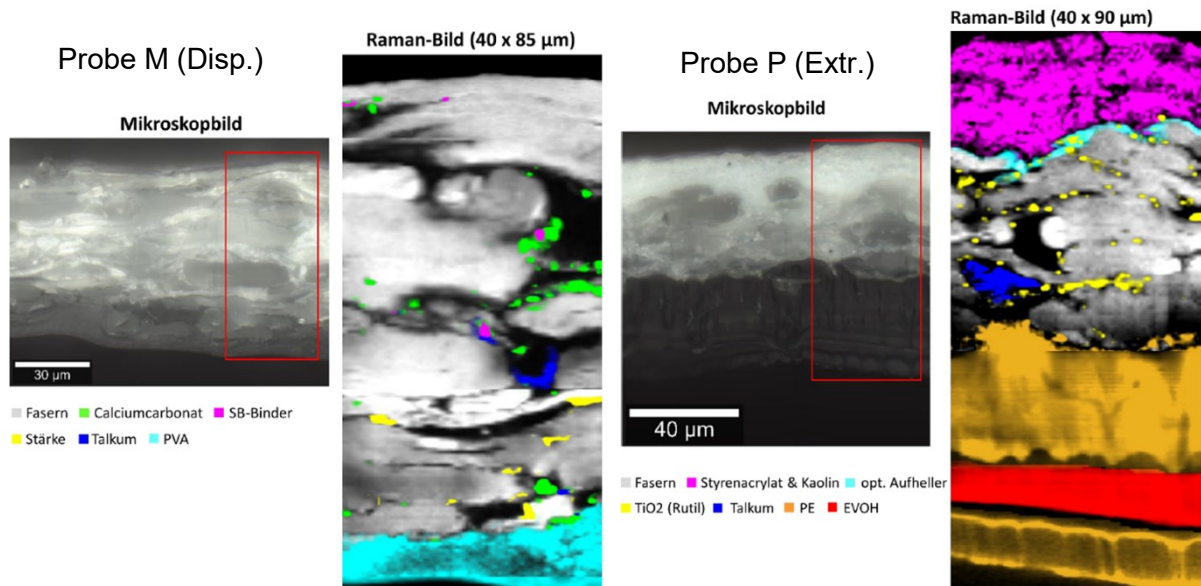


Abbildung 3-10: Raman-Messungen der Proben M (links) und P (rechts)

3.2.4 Untersuchung der Entwässerung

Die Untersuchungen der Entwässerung der sortierten Proben erfolgt an einer Durchlaufzentrifuge (DLZ) der Firma CEPA (Typ Laboratoriums-Schleuder LS). Abbildung 3-11 zeigt eine schematische Darstellung der DLZ. Die Fasersuspension wird mit einer Pumpe durch die Öffnung (1) in die Zentrifugenkammer mit Siebbeutel (2) gefördert. Der abgebildete Trichter wurde durch eine Schlauchkupplung ersetzt. Die Suspension wird durch Rotation der Siebtrommel entwässert und das Filtrat fließt durch die Auslassöffnung (3) in einen Auffangbehälter. Der entwässerte Faserstoff

wird im Siebbeutel zurückgehalten und kann nach der Zentrifugation entnommen werden. Entsprechend findet der Vorgang batchweise statt.

Ziel der Untersuchung ist, eine vergleichbare Feststoffkonzentration von 50 bis 150 mg/l, wie in industriellem Prozesswasser üblich, zu erzielen. Diese Feststoffkonzentration soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Prozesswasseranalyse in die industrielle Praxis sicherstellen.

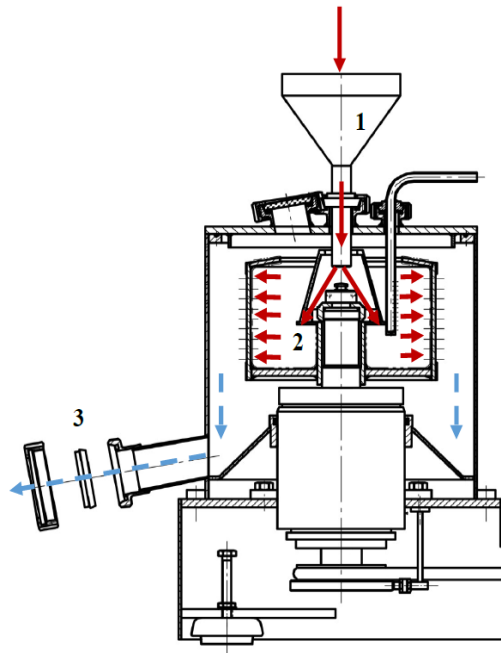


Abbildung 3-11: Prinzipskizze der Durchlaufzentrifuge der Firma CEPA [21]

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurden die Proben (B, D, M und P) in einem frischen Ansatz zerfasert, grob- und feinsortiert. Die ersten 50 Liter Akzept der Feinsortierung wurden aufgefangen und für die weiteren Untersuchungen der Entwässerung genutzt. Die aufbereiteten Proben wurden in der DLZ durch Siebeinsätze der Maschenweite 50 μm , 80 μm , 120 μm , 150 μm oder 300 μm entwässert. Ziel der Voruntersuchungen ist eine geeignete Maschenweite für die Zielvorgabe von 50 bis 150 mg/l Feststoff im Filtrat zu ermitteln. Die Zentrifuge wurde stets mit 2000 U/min betrieben. Der Feststoffgehalt wurde durch eine Stoffdichtebestimmung des Filtrats entsprechend ISO 4119:95 ermittelt. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen sind in Tabelle 3-5 zusammengetragen.

Tabelle 3-5: Ergebnisse der Voruntersuchungen des Feststoffgehalts im Filtrat

Maschenweite in μm	Feststoffgehalt in mg/l je Probe			
	B (Disp.)	D (Ads.+Disp.)	M (Disp.)	P (Extr.)
50	-	-	262	-
80	31	-	-	-
120	34	177	198	196
150	24	-	189	-
300	47	-	188	-

Der Betrieb der DLZ stellt sich in den Vorversuchen bereits schwierig dar. Der Stoffeintrag durch die angeschlossene Pumpe kann ungleichmäßig sein, sodass die Zentrifuge aus Sicherheitsgründe unvorhersehbar abschaltet. Dies hat zur Folge, dass der Siebeinsatz entnommen, gereinigt und erneut eingesetzt werden muss. Der entnommene Faserstoff kann unter Umständen noch sehr feucht sein. Zudem wird durch jede Entnahme des Siebeinsatzes der gebildete Filterkuchen des Faserstoffs zerstört und muss in der nächsten Charge erneut gebildet werden. Daher kann der Feststoffgehalt im Filtrat starken Schwankungen unterliegen. Beispielfhaft sei auf die Werte der Probe M verwiesen, die in 4 (50 μm) bzw. 3 (120 μm) Chargen entwässert wurden. Es wäre jedoch zu erwarten gewesen, dass der Feststoffgehalt im Filtrat mit steigender Maschenweite ebenfalls ansteigt, da mehr Partikel die Maschen passieren können.

Die Stoffdichte der Proben nach den Sortierschritten kann sich ebenfalls erheblich unterscheiden. Probe P weist beispielsweise nach den Sortierschritten eine deutlich geringe Stoffdichte als Probe D auf, da durch die Barriere von Probe P eine größere Rejektmasse angefallen ist. Es ist davon auszugehen, dass das Bilden des Filterkuchens in der DLZ bei geringerer Stoffdichte länger dauert und somit weniger kleine Feststoffpartikel im Filterkuchen zurückgehalten bzw. mehr Partikel in das Filtrat gespült werden.

Es ist kein Unterschied der Feststoffkonzentration im Filtrat bei der Verwendung verschiedener Maschenweiten der Siebeinsätze zu erkennen. Vielmehr ist der Feststoffgehalt stark probenabhängig und gegebenenfalls auch von der Stoffdichte beeinflusst.

Im Hinblick auf die Methodenentwicklung stellt sich die Frage, wie eine geeignete Methode zur Entwässerung gestaltet werden kann. Die Zielvorgabe von 50 bis 150 mg/l Feststoff im Filtrat erscheint aus der praktischen Relevanz sinnvoll, ist jedoch

im Sinne der Methodenentwicklung konträr. Wie die Voruntersuchungen bereits zeigten, ist der Feststoff im Filtrat stark von der Produktzusammensetzung abhängig. Zudem ist fraglich, welche Aussage die Feststoffkonzentration im Filtrat über die Rezyklierbarkeit des Produktes zulässt. Die Vorgabe einer Feststoffkonzentration hätte zur Folge, dass für jedes Produkt zunächst geeignete Maschenweiten des Siebeinsatzes, die passende Stoffdicht sowie Drehzahl der Zentrifuge ermittelt werden müsste. Dies kann nicht im Sinne der Vergleichbarkeit von Ergebnissen und einer einheitlichen Rezyklierbarkeitsmethode sein. Daher wird für die nachfolgenden Untersuchungen die Zielvorgabe des Feststoffgehalts nicht weiter berücksichtigt.

Die nachfolgenden Ergebnisse zu Untersuchungen der Entwässerung wurden mit dem 120 µm Siebeinsatz bei einer Drehzahl von 2000 U/min durchgeführt. Die Suspensionspumpe fördert ca. 2,5 l/min in die DLZ. Die Ergebnisse des entwässerten Faserstoffs werden nachfolgend vorgestellt, Ergebnisse des Filtrats in den Kapiteln 3.2.5 und 3.2.6.

Der entwässerte Faserstoff der Chargen wird aus den Siebeinsätzen der DLZ entnommen, gesammelt und durchmischt. Anschließend wird an einem kleinen Teil des Faserstoffs der Trockengehalt bestimmt. Nach Bestimmung des Trockengehalts werden die Proben im Standarddesintegrator bei 2,5 % Stoffdichte (40 °C) ein zweites Mal aufgeschlagen. Die Suspension wird erneut mittels 0,7 mm Lochplatte im Brecht-Holl Gerät sortiert. Tabelle 3-6 zeigt die Ergebnisse vor und nach der DLZ im direkten Vergleich. Alle Proben weisen nach der Entwässerung mittels DLZ und erneuter Zerkleinerung deutlich mehr Rückstände bei der Sortierung auf. Der Vergleich der Makrostickets der Rejekte der Sortierung (0,7 mm Lochplatte) vor und nach der Entwässerung mittels DLZ zeigte für alle Proben geringe Werte. Dies ist nicht verwunderlich, da die Entwässerung am Akzept der Sortierung durchgeführt wurde und somit klebende Verunreinigungen bereits aussortiert sein sollten.

Die Suspension wird ebenfalls zu Laborblättern verarbeitet und einem Blattklebetest (BKT) unterzogen, um zu prüfen, ob es sich bei den Rückständen um klebende Verunreinigungen handelt. Lediglich Probe B weist ein leichtes Rupfen und Zupfen beim BKT auf. Abbildung 3-12 zeigt exemplarisch je ein Laborblatt der Probe P vor und nach der Entwässerung mittels DLZ. Abbildung 3-13 zeigt das Filterblatt der Rejekte der Sortierung (0,7 mm Lochplatte) unter UV-Licht, das zur Stickybestimmung verwendet wurde. Klebende Partikel wurden mit Fluoreszenzpulver markiert, welches unter UV-Licht grünes Licht emittiert. Das UV-Licht verdeutlicht somit, dass die

Ansammlungen aus Partikeln und eingeschlossenen Fasern bestehen, die nicht als Sticky zu klassifizieren sind. Es ist davon auszugehen, dass sich bei der Entwässerung eine Schicht Füllstoffe auf dem Filterkuchen gebildet hat. Diese Schicht könnte nach der Entnahme des entwässerten Faserstoffs getrocknet und ausgehärtet sein. Diese gehärteten Partikelansammlungen konnten anschließend im Standarddesintegrator offensichtlich nicht wieder dispergiert werden.

Tabelle 3-6: Ergebnisse des Faserstoffs vor und nach DLZ (10 min Zerfaserung bei 40 °C)

Prüfung\Probe	B (Disp.)	D (Ads.+Disp)	M (Disp.)	P (Extr.)
Rückstände Brecht-Holl in % <u>vor</u> DLZ (0,7 mm Lochplatte)	1,19	0,18	0,34	0,1
Makrostickybestimmung VisiCon Summenparameter <u>vor</u> DLZ < 2000 µm in mm ² /g	61,850	0,590	0,033	0,003
Blattklebetest <u>nach</u> DLZ PTS Methode RH 021/97	Leichtes Rupfen und Kleben	Kein Rupfen und Kleben	Kein Rupfen und Kleben	Kein Rupfen und Kleben
Rückstände Brecht-Holl in % <u>nach</u> DLZ (0,7 mm Lochplatte)	3,23	0,94	6,98	4,25
Makrostickybestimmung VisiCon Summenparameter <u>nach</u> DLZ < 2000 µm in mm ² /g	1,20	0,0	0,13	0,07

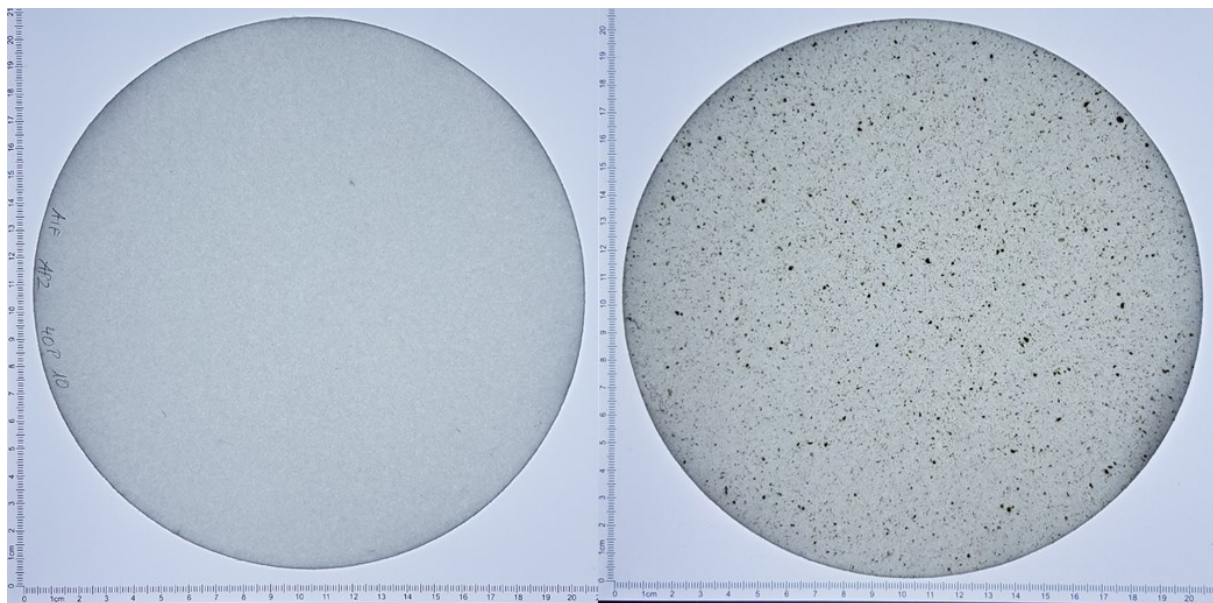


Abbildung 3-12: Laborblätter Probe P vor (links) und nach (rechts) Entwässerung mittels DLZ

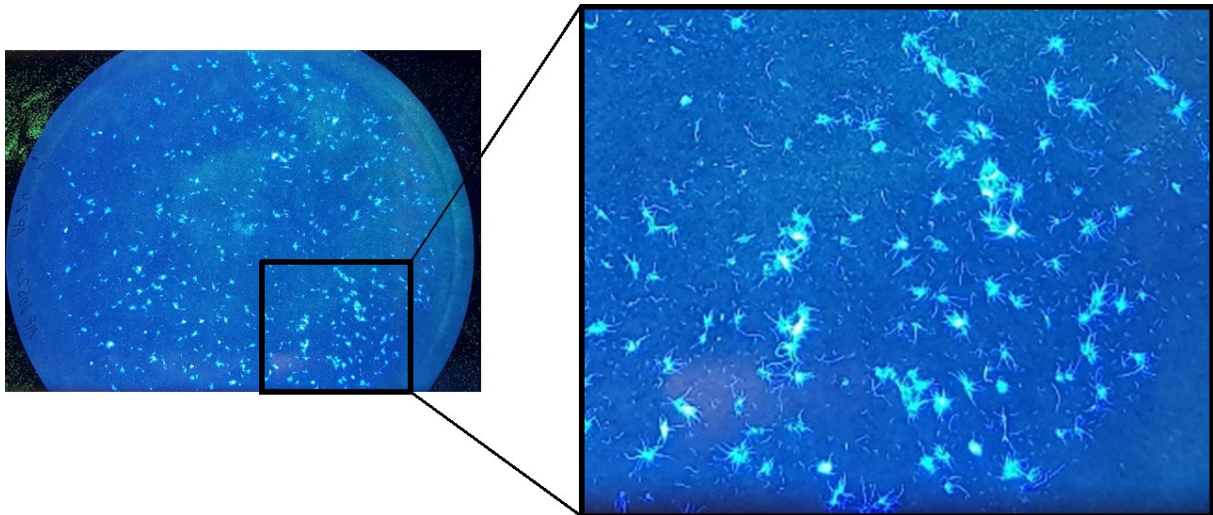


Abbildung 3-13: Rejekte (0,7 mm Loch) Probe P unter UV-Licht nach Entwässerung mittels DLZ und erneutem Desintegrieren im Standarddesintegrator

Die Ergebnisse der Entwässerungsuntersuchungen zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Faserstoffen der Proben. Infolge der Entwässerung nehmen die Rückstände nach der erneuten Zerfaserung und Sortierung teils erheblich zu. Somit verschlechtert sich durch die Entwässerung die Qualität des Faserstoffs.

3.2.5 Bekannte Methoden zur Bewertung des Prozesswassers

Bekannt Parameter zur Bewertung des Prozesswassers sind pH-Wert, Leitfähigkeit, chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Schaumverhalten, der Feststoffgehalt des Filtrats sowie der Aschegehalt dieses Feststoffs. Die angeführten Werte wurden am Filtrat der Entwässerung geprüft. Die Proben B, D, M und P wurden dazu zunächst zerfasert (siehe 3.2.2), grob (Somerville, 5 mm Lochplatte) und fein (Somerville, 150 µm Schlitzplatte) sortiert. 10 Liter homogenisiertes Akzept der Feinsortierung wurde anschließend in der Durchlaufzentrifuge bei 2000 U/min durch einen 120 µm Siebeinsatz entwässert.

Tabelle 3-7 fasst die Normen und Ergebnisse der Untersuchungen zusammen. Die ersten vier Ergebniszeilen der Tabelle beziehen sich auf das flüssige Filtrat nach der Entwässerung, die letzten vier Zeilen beziehen sich auf Ergebnisse des Feststoffs im Filtrat. Entsprechend beziehen sich die Ergebnisse der Ascheanalyse auf die Zusammensetzung des Feststoffs im Filtrat.

Die Ergebnisse des flüssigen Filtrats sind unauffällig. Der CSB-Wert der Proben B und D sind im Vergleich zu den Proben M und P etwa um den Faktor 3 erhöht, jedoch noch auf niedrigem Niveau. Der gewünschte Feststoffgehalt im Filtrat von 50 bis 150 mg/l

konnte außer für Probe B erzielt werden. Der Glührückstand (Aschegehalt) des Feststoffs gibt Hinweise auf die Zusammensetzung. Probe B weist relativ wenig Feststoff im Filtrat auf. Von diesem Feststoff bleiben nach der Veraschung nur 14,3 % (900 °C) übrig. Ein großer Anteil hat sich entsprechend bei der Veraschung verflüchtigt und keine Rückstände hinterlassen. Die übrigen Proben weisen einen deutlich höheren Glührückstand von 35,3 (Probe D, 900 °C) bzw. über 50 % (Probe M und P) auf. Auffällig ist an dieser Stelle der relativ hohe Ascheverlust der Probe D von 52,4 % (575 °C) zu 35,3 % (900 °C). Dieser Sprung, der bei den anderen Proben deutlich geringer ausfällt, könnte auf die Adsorbentien zurückzuführen sein. Die Aktivkohlepartikel verbrennen im Rahmen der TGA und erhöhen dadurch die tatsächliche Verbrennungstemperatur. Eine erhöhte Verbrennungstemperatur hätte eine teilweise Zersetzung des CaCO_3 in CaO und CO_2 zur Folge. Das CO_2 verflüchtigt sich, sodass der Sprung des Ascheanteils bei Probe D mit der Zersetzung des CaCO_3 bei erhöhter Temperatur erklärt werden kann.

Hinsichtlich der Methodenentwicklung sind die erfassten Parameter wichtig, um den Einfluss des Produktes auf das Prozesswasser zu bewerten. Produkte, die Stoffe enthalten, die Parameter im flüssigen Filtrat stark beeinflussen, können problematisch für eine Papierfabrik sein. So kann beispielsweise die Wirkung von Additiven eingeschränkt werden, wenn z. B. der pH-Wert oder die Leitfähigkeit stark geändert werden. Zudem könnten sich entsprechende Stoffe im Wasserkreislauf anreichern. Die erfassten Parameter sind jedoch Summenparameter. Somit ist keine Aussage möglich, welche spezifische Komponente problematisch ist oder ob sie überhaupt problematisch ist. Zudem gestaltet sich die Festlegung eines Grenzwertes schwierig, da sich einzelne Komponenten gegenseitig schwächen oder verstärken könnten.

Tabelle 3-7: Ergebnisse der Filtratanalyse nach der Entwässerung mittels DLZ

		Einheit	B (Disp.)	D (Ads.+Disp.)	M (Disp.)	P (Extr.)
pH-Wert	DIN EN ISO 10523:12	-	7,99	8,16	8,26	8,36
Leitfähigkeit	DIN EN 27888:93	µS/cm	715	740	683	697
CSB-Wert	ISO 16065:01	mg/l	215	233	73	75
Schaumverhalten	IGF-Projekt 18698	ml	25	10	10	7,5
Feststoffgehalt im Filtrat	ISO 4119:95	mg/l	41,3	113,0	88,5	61,5
Glührückstand 525 °C	ISO 1762:19	%	17,0	53,7	61,2	58,7
Glührückstand 575 °C		%	16,2	52,4	60,1	57,3
Glührückstand 900 °C		%	14,3	35,3	54,4	52,2

3.2.6 Neue Methoden zur Bewertung des Prozesswassers

ARS-Methode

Die Methode der Adsorption am rotierenden Sieb (ARS) wurde ursprünglich von Hamann [30] zur Analyse klebender Verunreinigungen in Fasersuspensionen entwickelt. Im Rahmen der Master-Thesis von Ricklefs [31] konnte die prinzipielle Eignung der ARS-Methode für Siebablagerungen aus dem Prozesswasser gezeigt werden. Um jedoch eine messbare Masse der Ablagerungen zu erreichen, musste dem Prozesswasser kationisches Fällungsmittel zugegeben werden. Abbildung 3-14 zeigt den schematischen Versuchsaufbau der ARS-Methode. Der Aufbau besteht aus einer Probenwanne, einem angetriebenen Siebrad sowie einer Haube, an die ein Heißluftfön angeschlossen ist. Die Probenwanne befindet sich auf einem Heizelement mit Magnetrührer, um die Probenflüssigkeit in der Wanne zu temperieren und umzurühren. Das Siebrad rotiert in der Probenflüssigkeit, während durch den

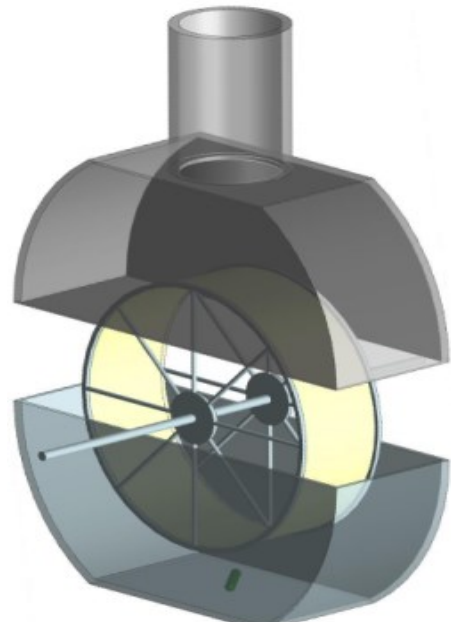


Abbildung 3-14: Schematischer Versuchsaufbau der ARS-Methode

Heißluftfön Rückstände auf dem Sieb getrocknet werden. Die Masse der Rückstände kann nach der Trocknung des abnehmbaren Siebs durch Differenzwägung ermittelt werden.

Im Rahmen dieses Projektes soll die ARS-Methode zur Bewertung des Prozesswassers erprobt werden. Im Gegensatz zum Vorgehen von Ricklefs werden jedoch auch Sortierschritte bei der Gewinnung des Prozesswassers berücksichtigt. Die Gewinnung des Prozesswassers erfolgt wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben. Ein Liter des Prozesswassers wird für den Versuch in die Probenwanne gegeben und mittels Magnetrührer umgewälzt. Die Prozesswasserprobe wird 0,5 g/l Fällungsmittel (NALCO 74508, siehe INGEDE-Methode 6) zugegeben und auf 45 °C durch einen Temperaturregler temperiert. Das Siebrad wird mit einem neuen, getrockneten und eingewogenen Siebabschnitt versehen und in die Probenwanne eingetaucht. Das Sieb rotiert für zwei Stunde mit 25 Umdrehungen pro Minute in der Probenwanne. Der Heißluftfön ist auf 90 °C eingestellt und trocknet die Rückstände auf dem Sieb vor dem erneuten Eintauchen des Siebs in die Probe. Nach zwei Stunden wird das Siebrad entnommen und bei 60 °C im Ofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Messungen der Rückstände ergeben bei allen Proben Werte von einstelligen Milligramm, die im Bereich der Messungenauigkeit liegen. Somit können keine verlässlichen Angaben über Rückstände gemacht werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Ricklefs [31] hat sich durch die zusätzlichen Sortierschritte eine deutliche Abnahme der Rückstände auf dem Sieb ergeben.

Im Sinne der Methodenentwicklung erscheint die ARS-Methode nicht sinnvoll, um die Rezyklierbarkeit zu bewerten. Die Ablagerungen finden nicht allein auf dem Sieb statt, sondern ebenfalls auf dem Metallgestell des Siebrades (siehe Abbildung 3-15). Da die Rückstände ohnehin sehr gering sind, erscheint eine gravimetrische Erfassung nicht sinnvoll. Zudem ist keine Aussage über die Zusammensetzung der Rückstände möglich. So könnten die Rückstände durchaus auch aus Schwebstoffen und dem eingesetzten Fällungsmittel bestehen. Des Weiteren ist keine Aussage über die Größe der Partikel möglich.



Abbildung 3-15: Rückstände auf dem Siebrad [25]

Zumindest im Spektrum der hier untersuchten Materialien macht die ARS-Methode wenig Sinn oder man muss die Proben als „rezyklierbar“ in diesem Punkt bewerten, da sich keine klebrigen Ablagerungen gebildet haben.

Durchflusszytometer

Die Durchflusszytometrie wird bereits erfolgreich in der Zelldiagnostik eingesetzt, um bspw. die Zusammensetzung von Blutproben hinsichtlich einzelner Zelltypen zu analysieren und zu quantifizieren [55]. Im Rahmen dieses Projektes soll die Durchflusszytometrie zur Bewertung des Prozesswassers erprobt werden. Ähnlich wie in der Zellanalytik sollen Partikel im Prozesswasser detektiert und idealerweise auf Stoffe zurückgeführt werden. Hierzu wurde ein Durchflusszytometer vom Typ Cyflow Cube 6 der Firma Sysmex erworben.

Abbildung 3-16 zeigt das Funktionsprinzip des Durchflusszytometers. Die Probe wird hierbei durch eine Küvette gepumpt. Mittels hydrodynamischer Fokussierung einer Hüllströmung wird der Probenstrom gestreckt und die Partikel vereinzelt. Der Partikelstrom trifft anschließend auf einen rechtwinklig zum Probenstrahl angeordneten blauen Laser (50 mW bei 488 nm). Ein System von Detektoren erfasst die Lichtstreuung und Fluoreszenz im Moment des Passierens eines Partikels. Die Detektoren erfassen das Vorwärtsstreulicht (forward scatter, FSC) in einem geringen Winkel zum Laserstrahl sowie das Seitenstreulicht (side scatter, SSC) im 90° Winkel. Die Fluoreszenz wird ebenfalls im 90° Winkel durch drei Detektoren (FL1-3) erfasst. Der FSC lässt Rückschlüsse auf die Partikelgröße zu. Der SSC wird durch die Oberflächenbeschaffenheit und innere Struktur der Partikel beeinflusst und kann somit Rückschlüsse auf die Partikelart ermöglichen. Die Fluoreszenzdetektoren erfassen je nach Farbfilter unterschiedliche Wellenlängen der Fluoreszenz der Partikel. FL 1 erfasst den Wellenlängenbereich von 500 bis 550 nm, FL 2 550 bis 610 nm und FL 3 die Wellenlängen größer 680 nm. Somit wird für jedes Partikel ein Datensatz mit Messwerten aus FSC, SSC sowie FL 1-3 angelegt und in einer FCS-Datei gespeichert [56]. Durch die Abmaße der Küvette ist das Gerät nur für Partikel kleiner 100 µm geeignet, die minimal detektierbare Partikelgröße ist auf 0,5 µm limitiert.

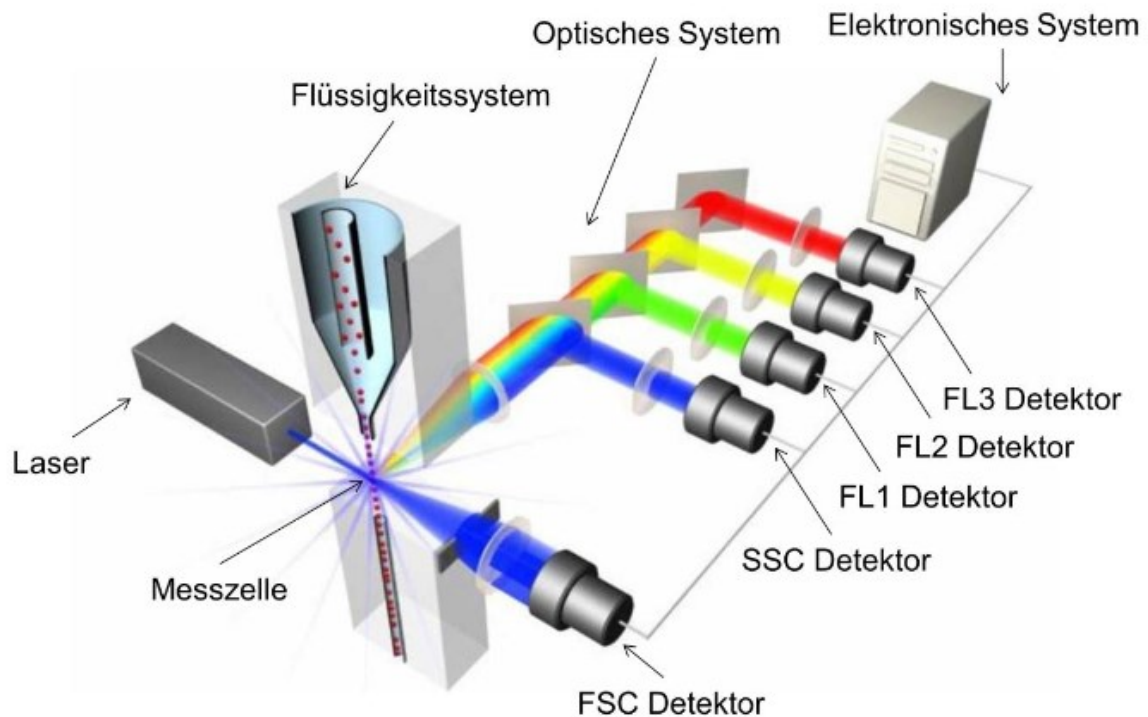


Abbildung 3-16: Funktionsprinzip der Durchflusszytometrie [57]

Im Rahmen des Projektes wurde zunächst eine geeignete Probenvorbereitung und Vorgehensweise bei der Messdurchführung erarbeitet. Für folgende Probenvorbereitung und Messdurchführung konnte die beste Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielt werden:

1. 50 ml homogenisierte Suspensions- oder Prozesswasserprobe auf einen 100 µm Filter (Zellsieb) geben und Filtrat auffangen
2. Filtrat homogenisieren und je 100 µl in 3 Probenröhrchen geben
3. In jedes Probenröhrchen 10 µl des Fluoreszenzfarbstoffs (Sticky Control Reagenz von Sysmex, entspricht Nil-Rot) geben und 5 Minuten abgedunkelt lagern
4. Ein Probenröhrchen entnehmen, die verbliebenen Probenröhrchen weiterhin abgedunkelt lagern. Das entnommene Probenröhrchen mit 890 µl destilliertem Wasser auf 1 ml auffüllen. Probenröhrchen schütteln und direkt zur Messung in das Durchflusszytometer geben. Den Vorgang nacheinander mit den verbliebenen Probenröhrchen wiederholen.

Abbildung 3-17 verdeutlicht, wie sich die Messkurven verändern, wenn die beschriebene Vorgehensweise nicht eingehalten wird. Die rechte Abbildung zeigt die Messkurven der Fluoreszenzintensität im FL 3-Kanal bei Einhalten der beschriebenen

Vorgehensweise. Die linke Abbildung zeigt den Drift der Messkurven zu einer geringeren Fluoreszenzintensität der Partikel, wenn alle Probenröhrchen gleichzeitig mit 890 µl destilliertem Wasser verdünnt und anschließend nacheinander gemessen werden.

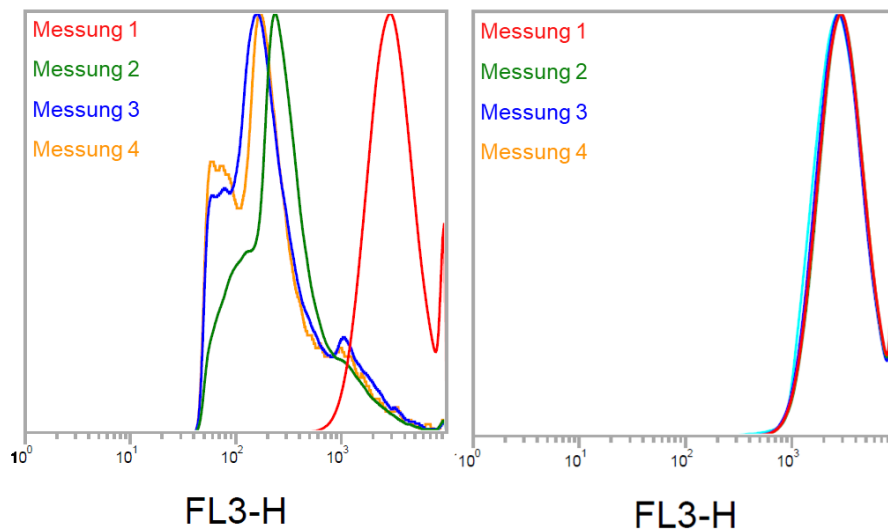


Abbildung 3-17: Unterschiede der Messkurven bei Änderung der Probenvorbereitung. Links: alle Proben gleichzeitig verdünnt und dann erst gemessen. Rechts: Proben nacheinander verdünnt und direkt gemessen

Abbildung 3-17 verdeutlicht zudem eine Besonderheit der mitgelieferten Auswertungssoftware „CyFlow“. Wenn sogenannte Overlays, also eine überlagerte Darstellung der Messkurven, erzeugt werden, werden die Kurven auf das gleiche Maximum normiert, sodass die Anzahlinformation nicht mehr dargestellt wird. Im Projektverlauf wurden kommerziell verfügbare Programme zur Auswertung von FCS-Dateien getestet. Eines dieser Programme ist FCS Express 7 von DeNovo. Abbildung 3-18 verdeutlicht den Unterschied zwischen normierten (links) und nicht normierten (rechts, FCS Express 7) Kurvenverläufen sowie den Verlust der Anzahlinformation. Im weiteren Verlauf dieses Berichts wurden die Darstellungen der Durchflusszytometrie mit FCS Express 7 erstellt. Die Auswertungssoftware ermöglicht verschiedene Darstellungen der Messergebnisse. Gängige Darstellungen der Messdaten sind Histogramme, die FSC, SSC oder die Fluoreszenzintensität über der Partikelanzahl darstellen. Abbildung 3-19 zeigt exemplarisch die Histogramme für destilliertes Wasser.

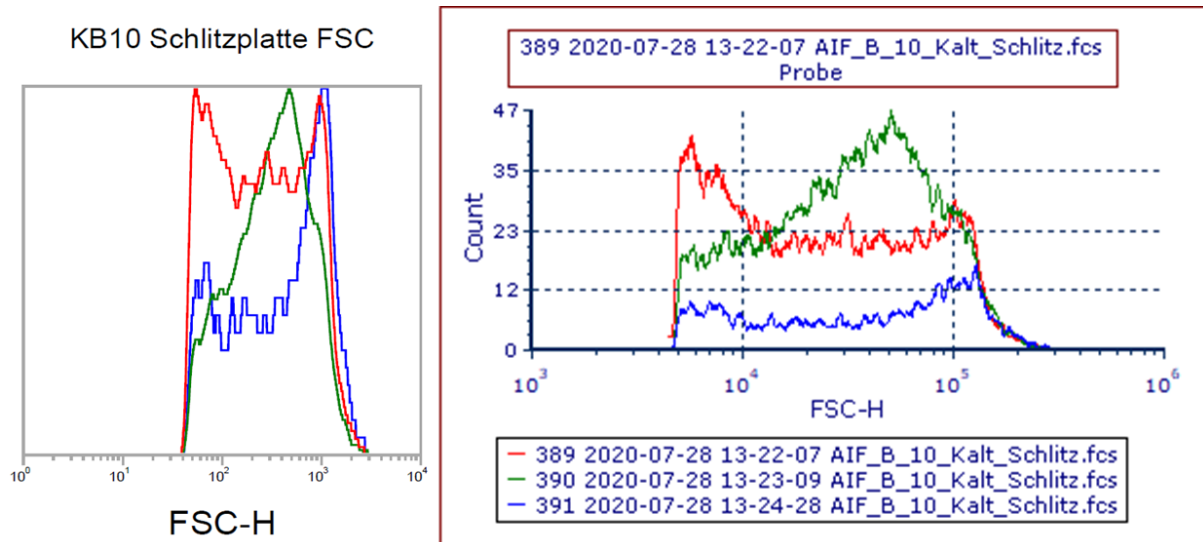


Abbildung 3-18: Vergleich unterschiedlicher Programme zur Auswertung von FCS-Dateien. Links: Sysmex CyFlow Software. Rechts: FCS Express 7 Research (Testversion) von DeNovo

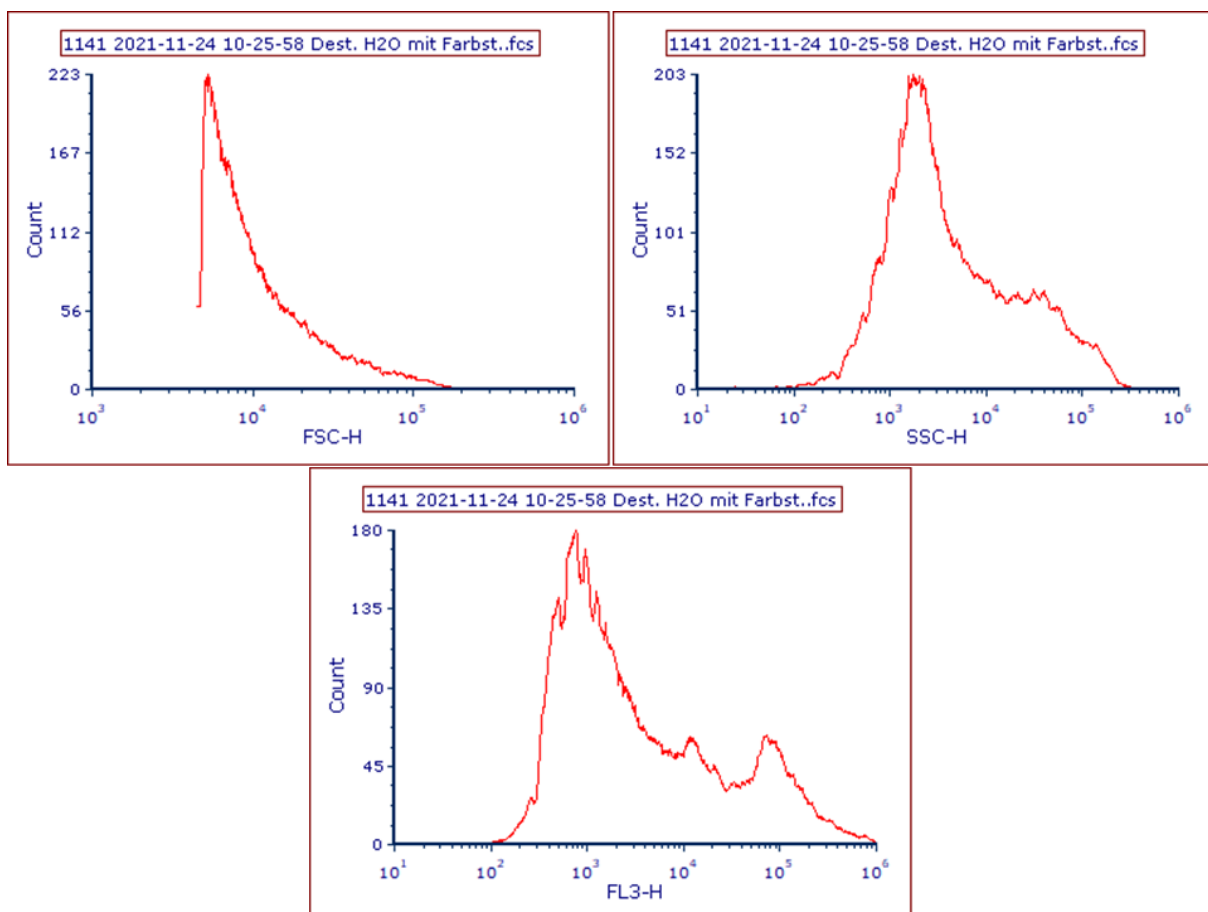


Abbildung 3-19: Histogrammdarstellung des FSC (links), SSC (rechts) und FL 3 (unten) für destilliertes Wasser.

Es wurden Referenzmessungen an einer Mischung aus 100 µl Leitungswasser, 10 µl Farbstoff und 890 µl destilliertem Wasser durchgeführt. Diese Referenz entspricht der

Zusammensetzung komplett ohne Probe. Wird eine Messung mit Probe durchgeführt, so kann durch direkten Vergleich der Bereich der Referenz identifiziert werden. Abbildung 3-20 zeigt die Darstellungen der Partikeldichte für diese Referenzmessungen. Der Farbcode gibt die Häufigkeit der jeweiligen Kombination aus FSC- und FL 3- (links) bzw. FSC- und SSC-Werten (rechts) an. Hierbei ist eine geringe Häufigkeit in Blau und die höchste Häufigkeit in Rot dargestellt. Die Abbildung zeigt bereits Bereiche, sogenannte Gates (Rechtecke oder Vielecke). Gates können genutzt werden, um die Ergebnisse zu filtern. Ist ein Bereich der Darstellung besonders charakteristisch für eine Partikelart, so kann dieser Bereich durch ein Gate markiert werden und die markierte Partikelgruppe kann in anderen Darstellungen ausgeblendet oder allein betrachtet werden. Abbildung 3-21 und Abbildung 3-22 verdeutlichen diesen Vorgang am Beispiel der Probe M. Durch Vergleich der Abbildungen für die Referenz (Wasser) und Probe M, wurden zunächst zwei Bereiche in der FSC-FL 3-Darstellung unterschieden. Ein Bereich ist offensichtlich durch die Probe verursacht und wird daher als „Probe“ bezeichnet, der andere Bereich ist bereits in der Referenzmessung charakteristisch und wird daher als „Hintergrund“ bezeichnet. Für beide Bereiche ist ein entsprechendes Gate hinterlegt, das auf sämtliche weiteren Messungen übertragen werden kann und immer für den selben Bereich definiert ist. Die jeweiligen Prozentangaben in den Abbildungen geben an, wie viel Prozent der gemessenen Partikel im entsprechenden Gate vorzufinden sind. Die Partikel, die sich im jeweiligen Gate der FSC-FL 3-Darstellung befinden, können nun in der FSC-SSC-Darstellung isoliert betrachtet werden. Der gelbe Pfeil deutet auf die Partikel aus dem Gate „Hintergrund“ der FSC-FL 3-Darstellung, die in der FSC-SSC-Darstellung isoliert betrachtet werden. Der blaue Pfeil verdeutlicht dies für das Gate „Probe“. Durch diesen Vorgang können Partikel identifiziert werden, die in der FSC-SSC-Darstellung im Gate „SSC Hintergrund“ untergegangen wären. Abbildung 3-22 verdeutlicht das Gating für die umgekehrte Darstellung, also dem Übertragen von Gates aus der FSC-SSC-Darstellung auf die FSC-FL 3-Darstellung. Somit können in diesem Beispiel anhand des Gating-Prozesses drei Populationen identifiziert werden, wovon eine auf die Referenz und zwei auf die Probe zurückzuführen sind. Zum jetzigen Zeitpunkt kann jedoch noch keine Aussage getroffen werden, um welche Art von Partikeln es sich handelt.

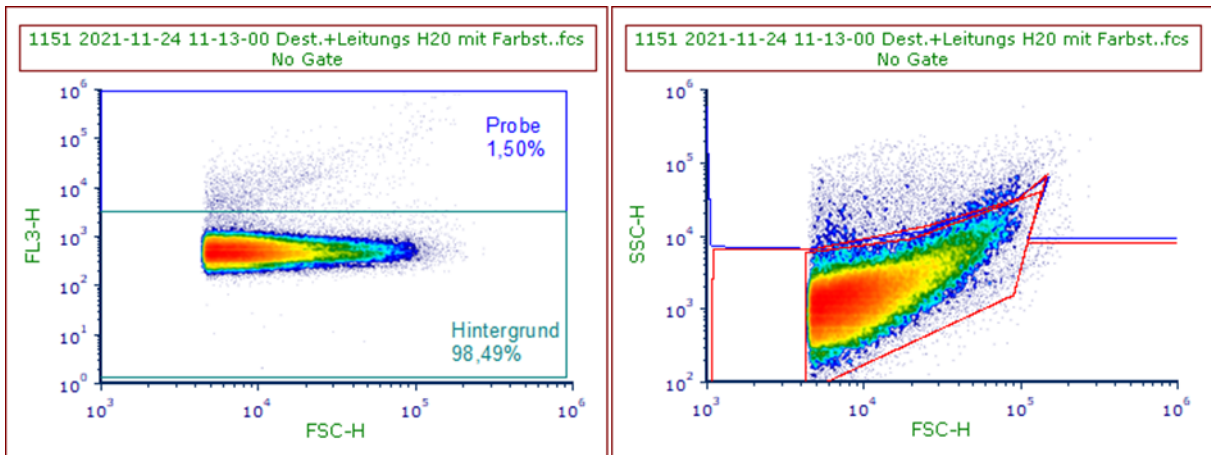


Abbildung 3-20: Darstellung der Partikeldichte der Referenzmessung über FSC und FL 3 (links) sowie FSC über SSC (rechts). Farbcode: Blau geringe Partikeldichte, Rot höchste Partikeldichte.

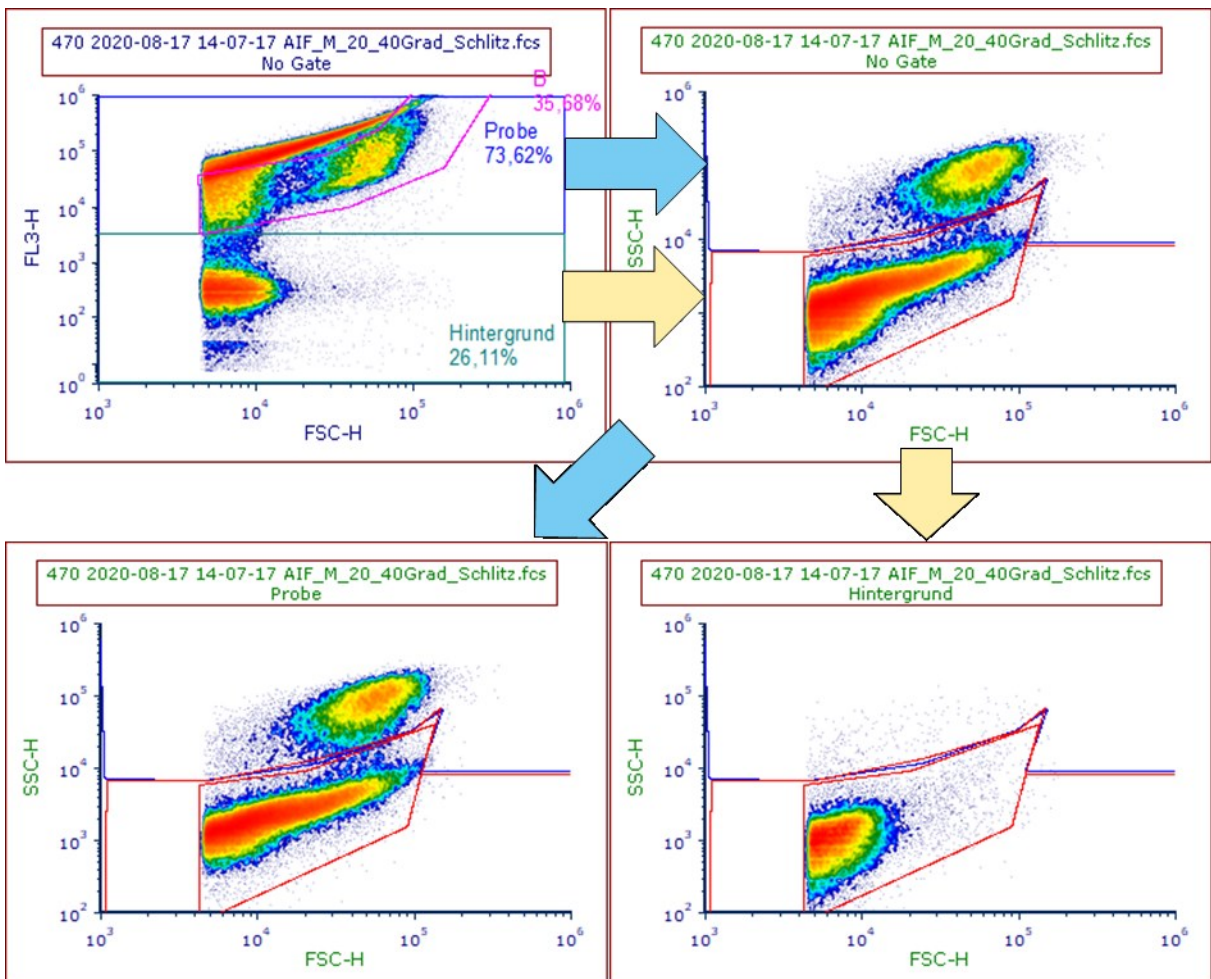


Abbildung 3-21: Beispiel des Gatings der FSC-SSC-Darstellung (Probe M, 40 °C, Schlitzplatte) und die Isolation einzelner Partikelpopulationen der Gesamtprobe

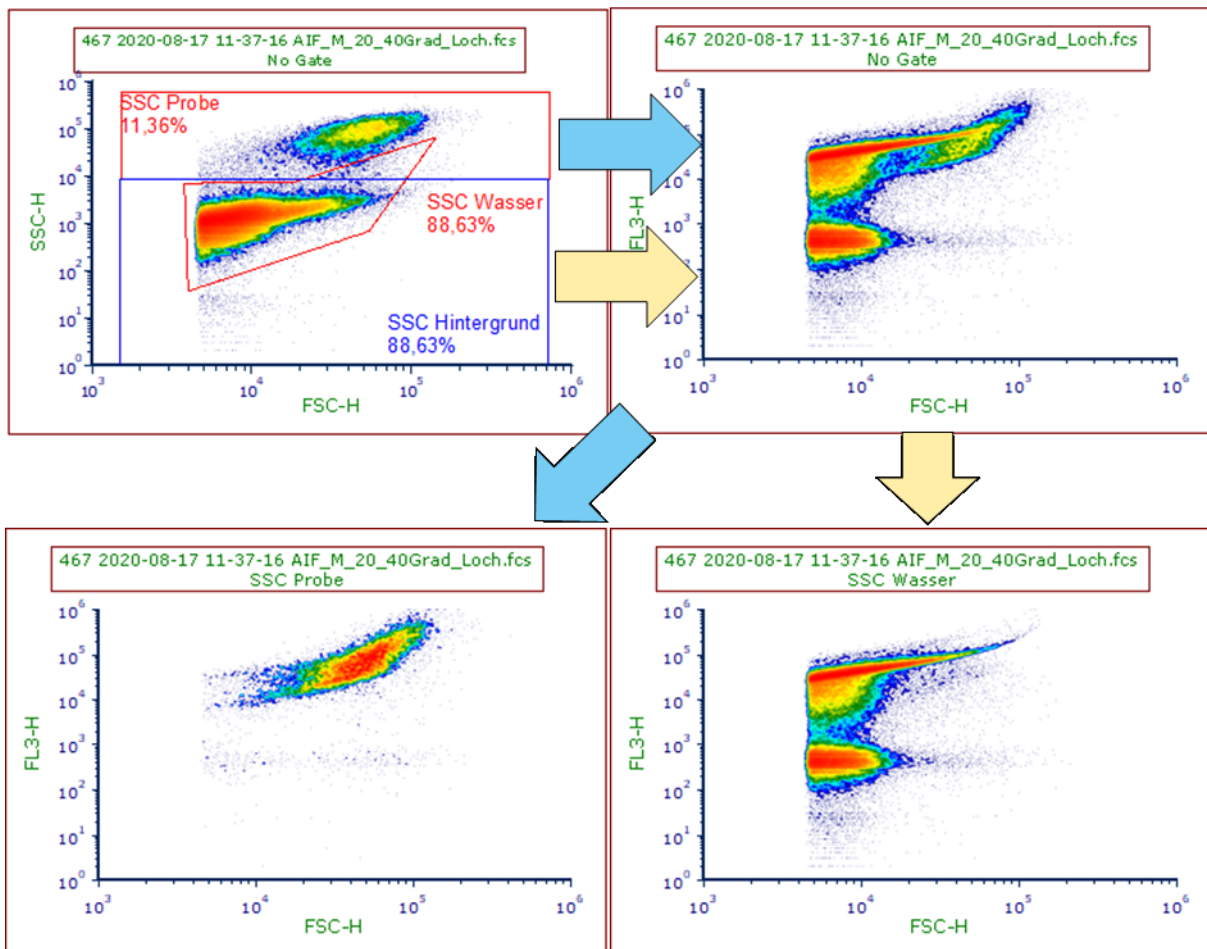


Abbildung 3-22: Beispiel des Gatings der FSC-FL 3-Darstellung und Isolation einzelner Partikelpopulationen der Gesamtprobe

Die Analyse der Suspensionsproben nach der Sortierung (siehe Kapitel 3.2.3) mit der Durchflusszytometrie offenbart deutliche Unterschiede zwischen den Proben. Besonders charakteristische Unterschiede zeigen sich bei der FSC-FL 3-Darstellung. Abbildung 3-23 verdeutlicht diese Unterschiede und vergleicht zugleich die Ergebnisse nach Zerkleinerung bei 40 °C und anschließender Sortierung mit einer 0,7 mm Lochplatte (links) oder 150 µm Schlitzplatte (rechts). Infolge der unterschiedlichen Sortiergeometrie sind die Bereiche der jeweiligen Partikelpopulationen unverändert. Lediglich die klare Abgrenzung zum Hintergrund sowie die Anzahl der Partikel in den jeweiligen Populationen scheinen geringfügig verändert zu sein. Dies kann aber nicht eindeutig auf die Sortierung zurückgeführt werden.

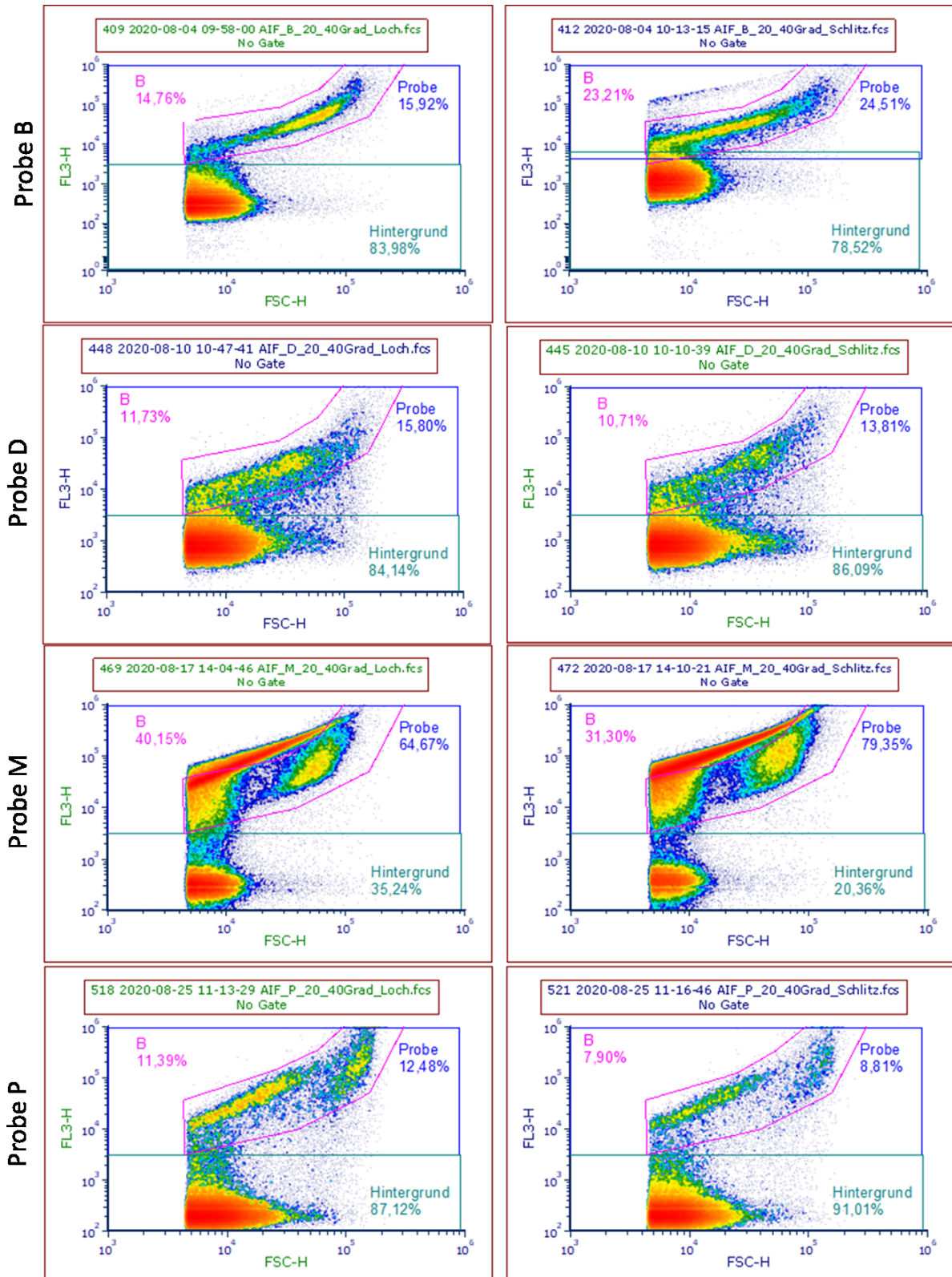


Abbildung 3-23: FSC-FL 3-Darstellung der Proben B, D, M und P nach 20 Minuten Zerfaserung bei 40 °C und anschließender Sortierung. Links jeweils nach Sortierung mit 0,7 mm Lochplatte, rechts nach Sortierung mit 150 µm Schlitzplatte.

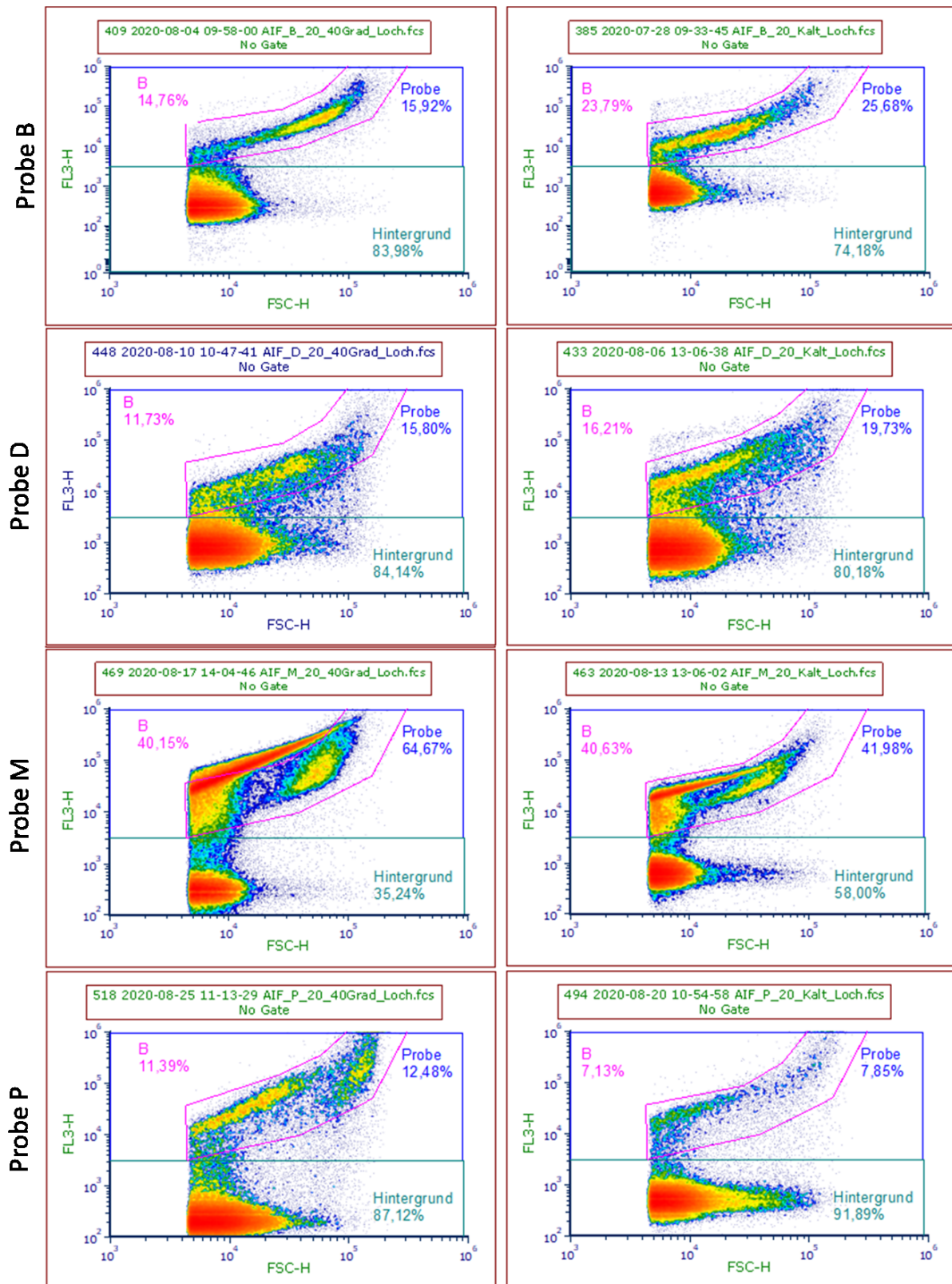


Abbildung 3-24: FSC-FL 3-Darstellung der Proben B, D, M und P nach 20 Minuten Zerkleinerung bei 40 °C (links) und kalt (rechts) und anschließender Sortierung (0,7 mm Lochplatte).

Abbildung 3-24 zeigt jeweils den Vergleich der Proben B, D, M und P nach 20 Minuten Zerkleinerung bei 40 °C (linke Spalte) oder mit Wasser aus der Leitung (ca. 15 °C, rechte Spalte) und anschließender Sortierung mit einer 0,7 mm Lochplatte. Auch hier zeigen sich jeweils wieder charakteristische Populationen, die sich jedoch durch die unterschiedliche Zerkleinerungstemperatur im direkten Vergleich unterscheiden. Insbesondere Probe M und P weisen deutlich weniger Partikel im Bereich der Probe bei kalter Zerkleinerung auf. Die Proben B und D weisen jedoch die umgekehrte Tendenz auf.

Somit scheint die Zerkleinerungstemperatur einen größeren Einfluss auf das Messergebnis der Partikelverteilung zu haben als die Sortierung. Des Weiteren zeigen sich insbesondere in den FSC-FL 3-Darstellungen charakteristische Populationen, die es ermöglichen Unterschiede zwischen den Proben festzustellen. An dieser Stelle ist jedoch noch keine Aussage möglich, um welche Art von Partikeln es sich handelt und, ob diese Partikel im Sinne der Rezyklierbarkeit negativ zu bewerten sind. Hierzu sind weitere Untersuchungen nötig. Einerseits muss identifiziert werden, um welche Partikel es sich in der jeweiligen Population handelt und andererseits muss analysiert werden, ob diese Partikel problematisch sind.

Anhand der Untersuchungen der PTS zur Probenzusammensetzung (siehe Tabelle 3-4) können erste Vermutungen geäußert werden, welche Partikel auf bestimmte Populationen zurückzuführen sind. Probe M weist als einzige Probe PVA auf und zeigt in der FSC-FL 3-Darstellung (siehe Abbildung 3-24) gleichzeitig eine charakteristische Population, die andere Proben nicht aufweisen. Ebenso weist Probe B ein charakteristisches Band in der FSC-FL 3-Darstellung auf, welche auf Styrol-Acrylat zurückzuführen sein könnte. Dieses Band ist auch bei den Proben D und P zu finden, welche ebenfalls Styrol-Acrylat beinhalten. Diese Vermutungen können nicht abschließend bestätigt werden, da die Populationen ebenfalls durch andere Partikel, wie beispielsweise feinste Füllstoffe, gelöste Stärke oder Feinstoff hervorgerufen werden könnten. Daher müssen die Vermutungen in weiteren Untersuchungen, die im Rahmen dieses Projektes nicht mehr möglich waren, bestätigt werden.

3.3 Arbeitspaket 3: Simulation der Anreicherung gelöster Stoffe im Kreislaufwasser

Das dritte Arbeitspaket befasst sich mit der Anreicherung gelöster Stoffe im Prozesswasser. Ricklefs [31] konnte in seiner Master-Thesis eine geringe Zunahme klebender Verunreinigungen im Kreislaufbetrieb des Prozesswassers durch die ARS-Methode nachweisen. Im Rahmen des Projektes wird ebenfalls die Anreicherung gelöster Stoffe untersucht. Anhand der Ergebnisse aus AP 2 wurden mit den Projektbegleitern die Prozessschritte der Anreicherungsversuche abgestimmt. Die Einigung auf europäischer Ebene zu einer harmonisierten Methode wurde dabei bereits berücksichtigt. Somit erfolgen die Zerfaserungs- und Sortierschritte entsprechend der harmonisierten CEPI-Methodik [50].

Im Rahmen der Anreicherungsversuche werden die Proben B, D, M und P sowie das unbeschichtete Referenzmaterial der Probe B (B Basis) untersucht. Zu den Proben D, M und P liegt kein Referenzmaterial ohne Mineralölbarriere vor. Der Versuchsaufbau orientiert sich an den Vorgaben der CEPI-Methode, verwendet allerdings nur im ersten Zyklus Frischwasser und in den weiteren Zyklen wird das Wasser im Kreis geführt. Hierzu wird zunächst ein Wassertank mit 250 Litern Wasser gefüllt. Aus diesem Tank heraus wird das Wasser für die Zerfaserung und das Verdünnungswasser der Sortierschritte entnommen. Die Sortierung erfolgt mit dem Somerville-Sortierer. Die Zuleitung des Verdünnungswassers des Sortierers wird an eine Kreiselpumpe angeschlossen. Die Saugseite der Pumpe ist an den Wassertank angeschlossen. Die Pumpe wird entsprechend der CEPI-Methode auf einen Volumenstrom von 8,6 l/min geregelt.

Die Zerfaserung von 50 g o tro Probenmasse erfolgt im Standarddesintegrator bei 2,5 % Stoffdichte in 40 °C warmem Wasser für 10 Minuten. Die Proben wurden zuvor in ca. 3 cm x 3 cm große Stücke zerschnitten. Optional kann die Zerfaserungsdauer auf bis zu 20 Minuten erhöht werden, sofern die Grobrejekte überwiegend aus Fasern bestehen. Dies war im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch nicht notwendig. Direkt nach der Zerfaserung wird die Suspension auf 1 % Stoffdichte verdünnt und ein Rapid-Köthen Laborblatt mit 60 g/m² für einen Blattklebetest (BKT) gebildet. Des Weiteren wird eine homogenisierte Suspensionsprobe von ca. 50 ml entnommen und entsprechend der Vorgehensweise aus Kapitel 3.2.6 für Durchflusszytometer-Messungen aufbereitet und gemessen. Die verbliebene Suspension wird im Somerville-Sortierer 5 Minuten bei einem Durchfluss von 8,6 l/min über eine 5 mm

Lochplatte sortiert. Die Rejekte dieser Grobsortierung (GS) werden gesammelt, getrocknet und gewogen. Das Akzept der GS wird vollständig aufgefangen (ca. 50 Liter). Ein Teil des Akzepts der GS wird zu einem Laborblatt mit 60 g/m² für den BKT verarbeitet sowie eine Probe von ca. 50 ml für die Durchflusszytometrie entnommen. Das verbliebene Akzept der GS wird der Feinsortierung (FS) im Somerville-Sortierer zugeführt. Das zuvor homogenisierte Akzept der FS wird dabei sukzessiv mit Laborbechern (ca. 5 l/min) in den Somerville-Sortierer eingefüllt. Die FS erfolgt über eine 150 µm Schlitzplatte mit 8,6 l/min für 20 Minuten. Die Rejekte der FS werden ebenfalls gesammelt, über einen Filter entwässert, getrocknet, die Rejektmasse bestimmt und anschließend für eine Makrosticky-Messung mittels VisiCon mit Fluoreszenzpulver aufbereitet. Das Akzept der FS (ca. 230 Liter) wird erneut vollständig aufgefangen, ein Laborblatt (60 g/m² für BKT) gebildet sowie eine Probe (ca. 50 ml) für die Durchflusszytometrie entnommen. Das verbliebene Akzept der FS wird anschließend über ein Rapid-Köthen-Sieb, das mit einem Plexiglasrohr verbunden ist (siehe Abbildung 3-25, unten rechts), in 5 Chargen entwässert. Die Suspension wird dabei händisch mit Laborbechern in den Entwässerungsaufbau überführt. Das Filtrat der Entwässerung (<200 Liter) wird im 250 Liter Tank aufgefangen, mit Frischwasser auf 250 Liter aufgefüllt und für den nächsten Zyklus für die Zerkleinerung und als Verdünnungswasser der Sortierung eingesetzt. Das Rejekt der Entwässerung, also der Faserstoff, wird gesammelt, getrocknet und gewogen. Der Vorgang wird jeweils mit einer frischen Probe wiederholt, bis insgesamt fünf Zyklen durchlaufen wurden. Somit stehen in jedem Zyklus Laborblätter und Proben für die Durchflusszytometrie nach der Zerkleinerung (Pulp), nach der Grobsortierung (GS) und nach der Feinsortierung (FS) vor. Abbildung 3-25 verdeutlicht das Vorgehen und zeigt die verwendeten Geräte. Die erzeugten Laborblätter werden anschließend bei der PTS mittels NIR-Imaging-Verfahren [23] hinsichtlich einer Anreicherung von Barrierebestandteilen im Papier analysiert.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der beschriebenen Anreicherungsversuche dargestellt. Abbildung 3-26 zeigt die Ergebnisse der Rejekte der Grobsortierung für jede Probe und jeden Zyklus aufgeschlüsselt. Lediglich Probe P mit der extrusionsbasierten Barriere weist eine Rejektmasse von knapp 42 % der Ausgangsmasse auf. Eine Anreicherung der Rejekte an diese Stelle war nicht zu erwarten und konnte nicht festgestellt werden.

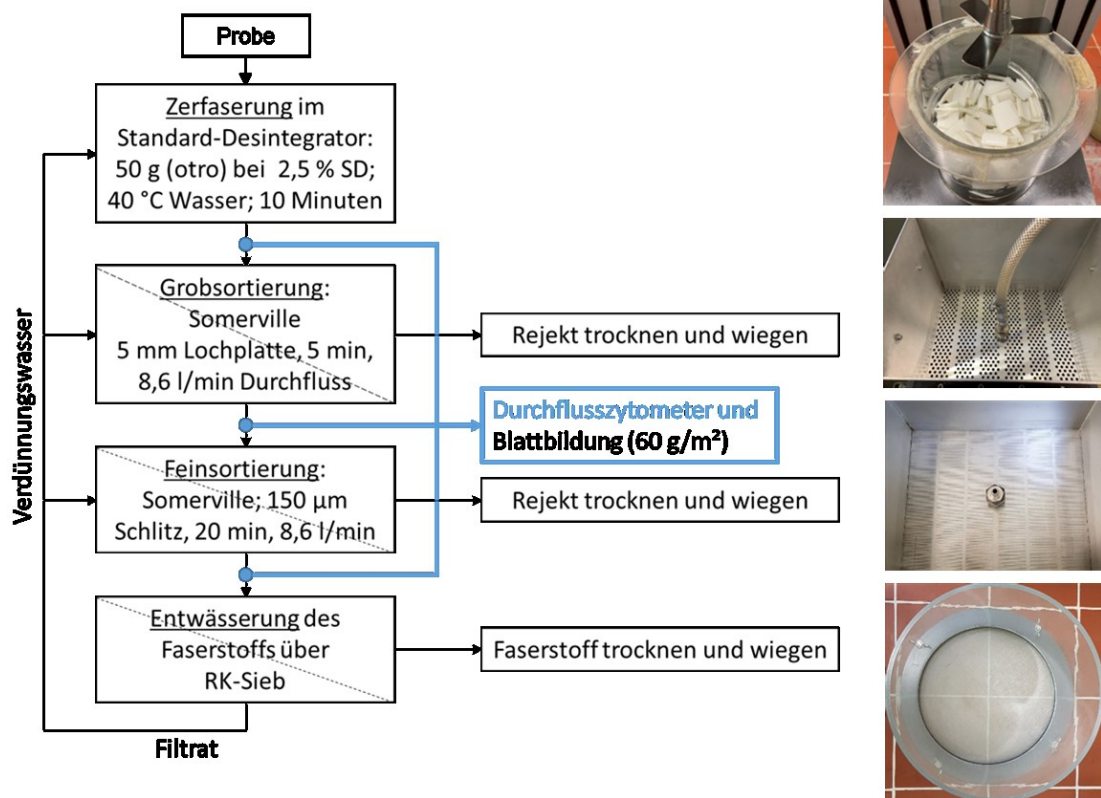


Abbildung 3-25: Versuchsschema der Anreicherungsversuche

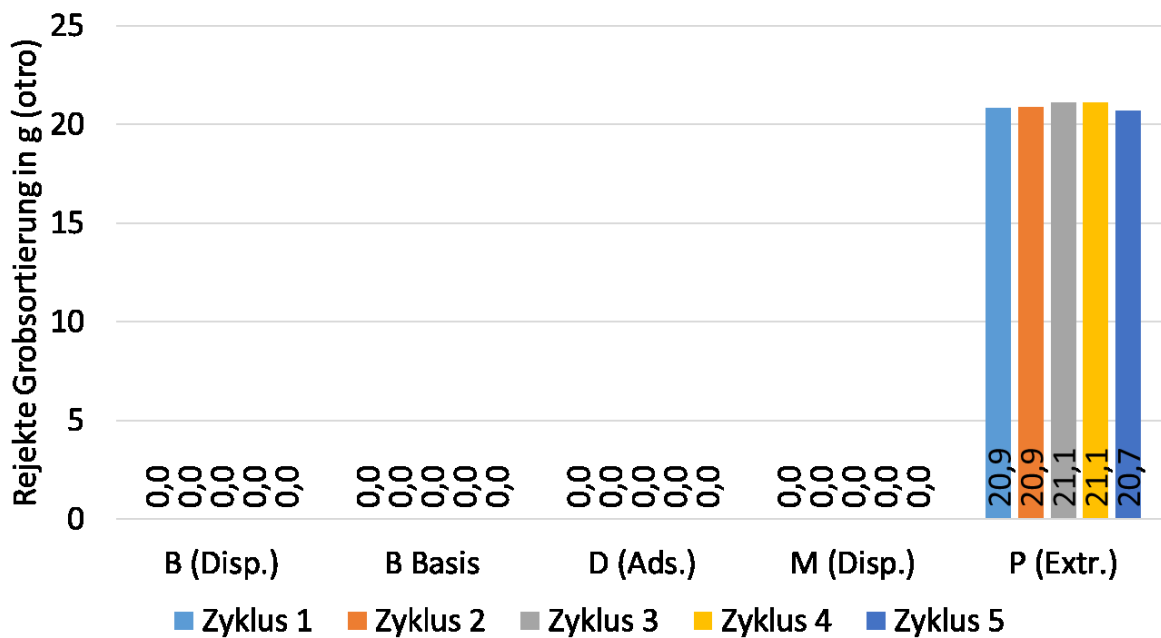


Abbildung 3-26: Rejektmasse Grobsortierung (5 mm Lochplatte) der Anreicherungsversuche bei 50 g (otro) Stoffeintrag

Abbildung 3-27 zeigt für jede Probe und jeden Zyklus die Rejektmasse der Feinsortierung. Eine nennenswerte Rejektmasse tritt lediglich bei Probe B auf. Die Referenzprobe (B Basis) ohne Barrierebeschichtung weist hingegen in allen Zyklen nur eine sehr geringe Rejektmasse auf. Die Rejekte der Probe B sind somit eindeutig auf die Bestandteile der Mineralölbarriere zurückzuführen. Bei keiner Probe kann eine eindeutige Zunahme der Rejektmasse über die Zyklen beobachtet werden.

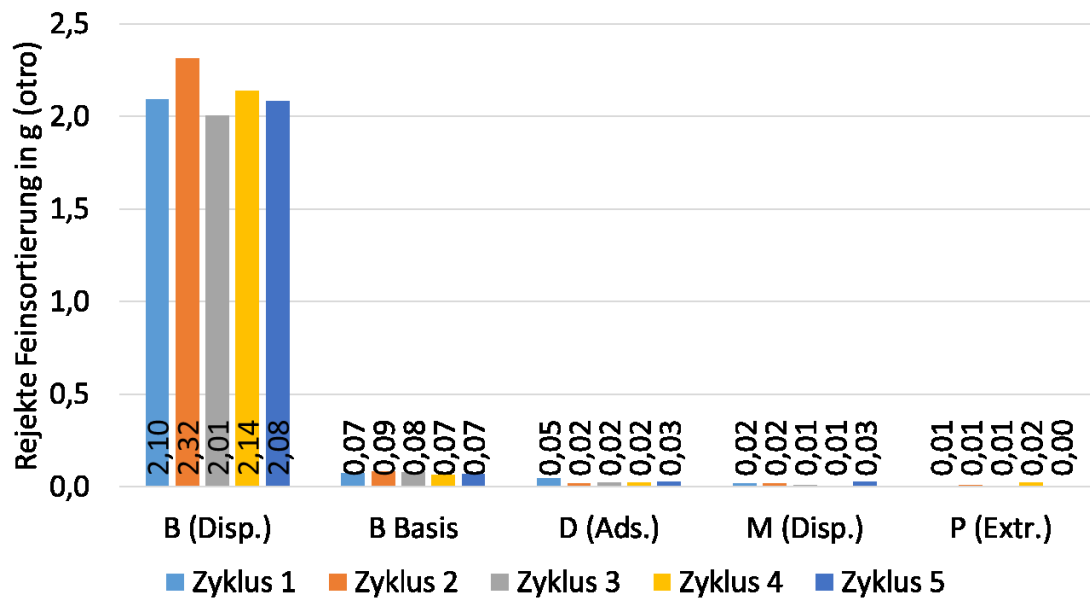


Abbildung 3-27: Rejektmasse Feinsortierung (150 µm Schlitzplatte) der Anreicherungsversuche bei 50 g (otro) Stoffeintrag

Die Ergebnisse der Makrosticky-Messungen der Rejekte der FS mittels VisiCon-Gerät zeigt Tabelle 3-8 in Form des Summenparameters für Partikel kleiner 2000 µm. Die Proben D, M und P weisen nur sehr vereinzelte kleine Stickies auf. Probe B weist hingegen eine deutlich erhöhte Stickyfläche auf. Abbildung 3-28 verdeutlicht für Probe B das Messergebnis der Stickfläche für die jeweiligen Größenklassen und Zyklen. Die Graphen von Probe B zeigen, dass insbesondere in den Größenklassen über 2000 µm noch größere Stickyartikel gemessen werden. Eine Anreicherung von Stickies ist jedoch für keine der Proben zu beobachten.

Die Laborblätter (Pulp, GS, FS) der Anreicherungsuntersuchungen wurden anschließend bei der PTS mittels NIR-Imaging Verfahren untersucht (Leistungen Dritter). Abbildung 3-29 zeigt die NIR-Bilder für die Probe B (links) und die Referenzprobe B Basis (rechts) nach der Zerkleinerung. Barrierebestandteile sind in der linken Abbildung als rote Punkte zu erkennen. Mit Hilfe des NIR-Imaging wurden Stickyanalysen an den Laborblättern (Pulp, GS, FS) durchgeführt.

Tabelle 3-8: Makrosticky-Messung (VisiCon) als Summenparameter der Stickyfläche der Stickies kleiner 2000 µm Durchmesser in mm²/g

Zyklus	B (Disp.)	B Basis	D (Ads.+Disp.)	M (Disp.)	P (Extr.)
1	216,368	0,741	0,252	0,001	0,001
2	95,991	0,523	0,351	0,003	0,002
3	108,274	0,068	0,102	0,001	0,001
4	239,508	0,070	0,070	0,004	0,000
5	215,644	0,329	0,404	0,002	0,027

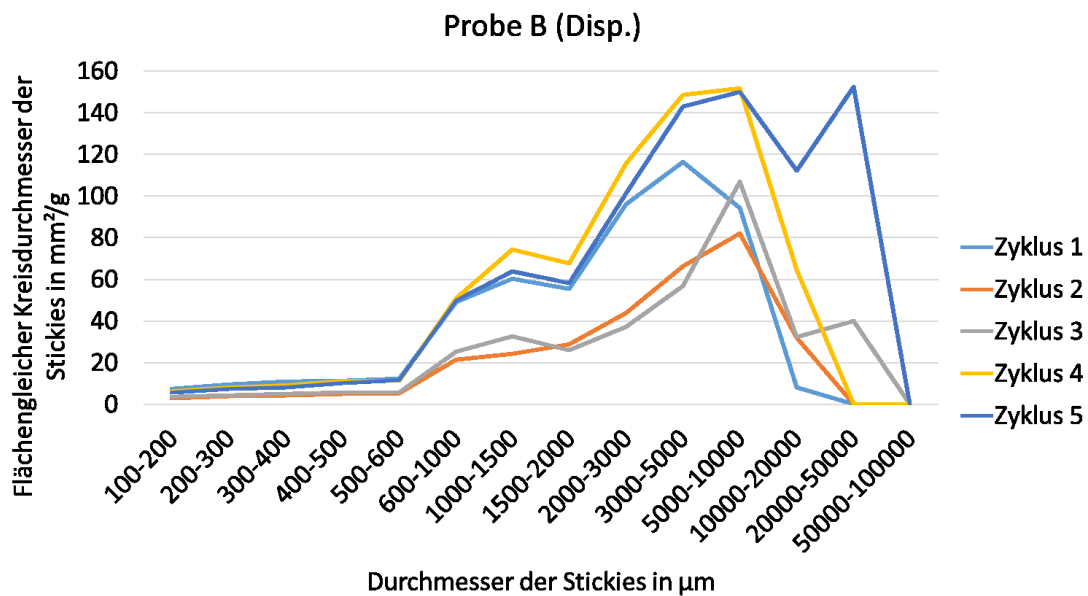


Abbildung 3-28: Makrosticky-Messung (VisiCon) der Anreicherungsversuche von Probe B

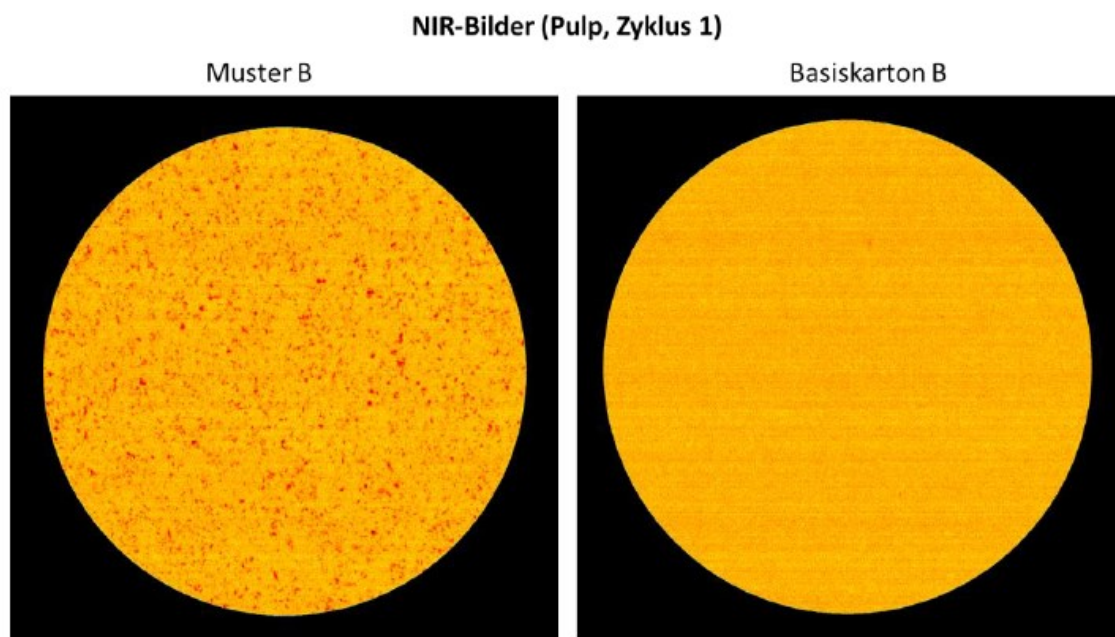


Abbildung 3-29: Aufnahmen des PTS NIR-Imaging Verfahrens der Laborblätter Probe B (links) und der Referenzprobe B Basis (rechts) nach der Zerkleinerung

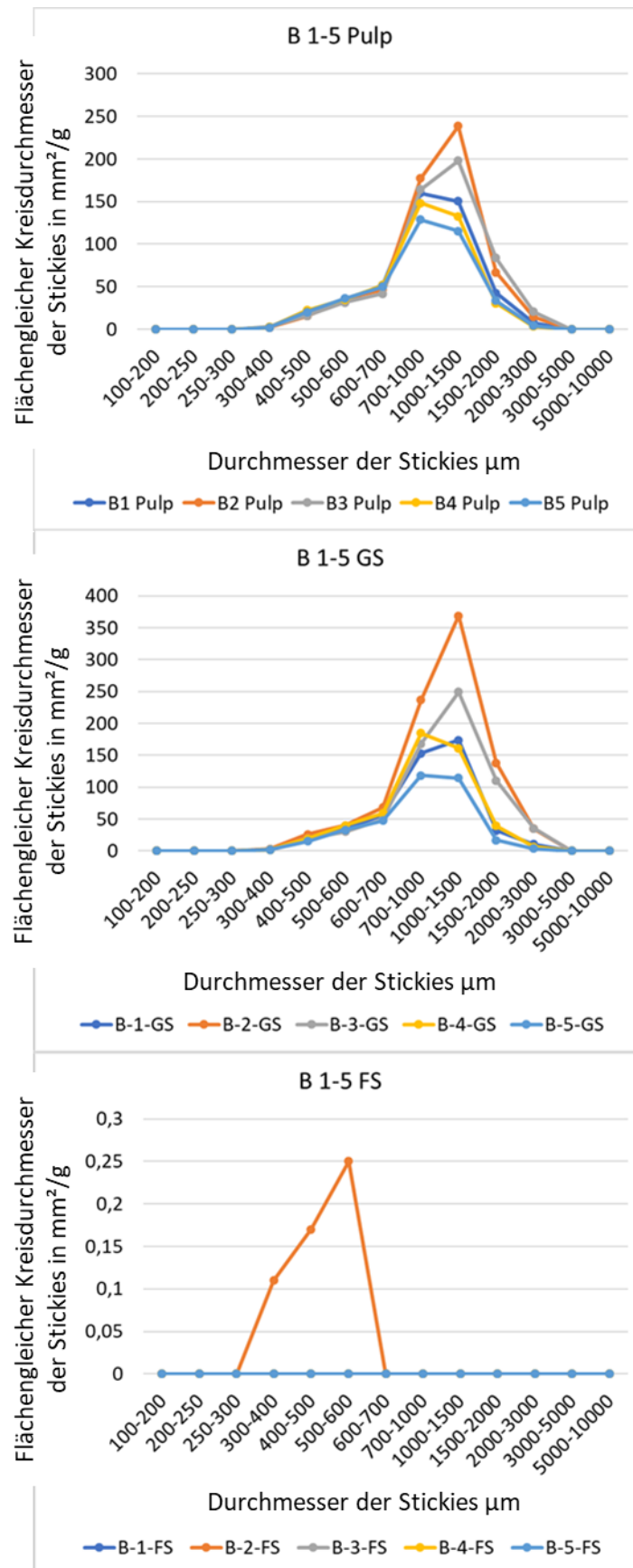


Abbildung 3-30: Ergebnisse der Stickyanalyse mittels PTS NIR-Imaging für Laborblätter nach der Zerkleinerung (oben, Pulp), nach der Grobsortierung (Mitte, GS) und nach der Feinsortierung (unten, FS)

Die Untersuchungen der Laborblätter mit dem NIR-Imaging Verfahren ergaben für Probe B (Dispersion), dass nach der Feinsortierung nur vereinzelt Makrostickies im Papier messbar sind und die Stickies somit gut aussortiert werden konnten. Die einzelnen Messkurven der NIR-Stickyanalyse (Pulp, GS, FS) sind in Abbildung 3-30 zu sehen. Eine Anreicherung von Stickies über die fünf Zyklen ist nicht zu erkennen. Probe D (Adsorbentien und Dispersion) konnte nicht mit dem NIR-Verfahren untersucht werden, da die Laborblätter durch das Adsorbermaterial für NIR-Messungen nicht geeignet sind. NIR-Messungen der Laborblätter von Probe M (Dispersion) ergaben, dass PVA in allen Blättern (Pulp, GS, FS) über alle Zyklen hinweg sehr homogen verteilt ist. Da PVA wasserlöslich ist, verwundert dieses Ergebnis nicht. Eine Aussage über die Anreicherung der PVA-Partikel kann aufgrund der homogenen Verteilung der Partikel mit dem NIR-Verfahren nicht getroffen werden. Die Ergebnisse für Probe P (Extrusion) zeigen, dass in den Laborblättern nach der Grobsortierung (GS und FS) keine polymeren Partikel messbar sind und die Barrierebestandteile somit gut aussortiert wurden.

Die Ergebnisse der NIR-Untersuchungen der PTS zeigen, dass die Barrierematerialien der Proben B und P sehr gut aussortiert werden können, sodass im Papier nach der Feinsortierung kaum (Probe B) oder keine (Probe P) Rückstände festgestellt werden können. Die Proben D und M weisen jedoch in allen Laborblättern Rückstände des Adsorbermaterials (D) bzw. der Mineralölbarriere (M) auf. Eine Aussage zur Anreicherung dieser Materialien im Papier kann mit dem NIR-Verfahren nicht getroffen werden.

Neben den Untersuchungen der Rejekte und der Stickyanalysen, wurden ebenfalls in jedem Zyklus Proben nach der Zerkleinerung (Pulp), nach der Grob- (GS) und Feinsortierung (FS) sowie des Filtrats nach der Entwässerung für die Durchflusszytometrie aufbereitet und untersucht. Abbildung 3-31 zeigt die FSC-FL 3- (linke Spalte) sowie die FSC-SSC-Darstellungen des ersten Zyklus der Probe B. Die Abbildung verdeutlicht die Veränderung der Partikelkonzentration in Folge der Verarbeitungsschritte und der damit verbundenen Verdünnung. Die dargestellte Messung nach der Zerkleinerung weist knapp 165 000 Events auf, während die Anzahl der Events in den weiteren Schritten 158 000 (GS), 141 000 (FS) und 150 000 (Filtrat) ist. Auch in den nachfolgenden Zyklen ist die Anzahl der Events im Bereich von $150\,000 \pm 20\,000$. Die Verarbeitung der Probe führt in der FSC-FL 3-Darstellung (linke

Spalte) zu einer Schärfung in dem Bereich, der als charakteristisch für Proben identifiziert wurde.

Abbildung 3-32 zeigt in gleichem Schema die Ergebnisse des fünften Anreicherungszyklus der Referenzprobe B Basis. Der direkte Vergleich der Messungen der Referenzprobe B Basis mit Probe B, verdeutlicht im charakteristischen Probenbereich die Reduktion der Events. Die stetig abnehmende Prozentangabe im Bereich „Probe“ der FSC-FL 3-Darstellung weist ebenfalls darauf hin. Die absolute Anzahl der Events ist im direkten Vergleich ebenfalls deutlich reduziert. Die Messungen der Referenzprobe weisen in allen Messungen und Zyklen $90\,000 \pm 10\,000$ Events, somit eine deutlich reduzierte Anzahl, auf. Da die Probenverarbeitung identisch stattfand, sind die Unterschiede in der Anzahl der Events auf die Bestandteile der Mineralölbarriere zurückzuführen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei Partikeln in diesem charakteristischen Bereich um Bestandteile der Mineralölbarriere handeln könnte. Im Fall der Probe B könnte dies der Styrol-Acrylat-Binder im Barrierestrich sein.

In Abbildung 3-33 werden die Durchflusszytometer-Messungen der Proben B, D, M und P nach der Feinsortierung des ersten Zyklus verglichen. Die Proben weisen insbesondere in der FSC-FL 3-Darstellung (linke Spalte) für die jeweilige Probe sehr charakteristische Bereiche auf. Probe B weist bei 141 000 Events ein charakteristisches Band im Bereich „Probe“ der FSC-FL 3-Darstellung auf. Wie zuvor beschrieben, könnte dieses Band auf das Styrol-Acrylat zurückzuführen sein.

Probe D weist bei 96 000 Events ebenfalls ein charakteristisches Band im Bereich „Probe“ auf, das jedoch zu einer höheren Fluoreszenzintensität verschoben ist. Dieses Band spiegelt sich ebenfalls als sehr charakteristisches Band im Bereich SSC-Hintergrund in der FSC-SSC-Darstellung von Probe D wider. Dieses Merkmal könnte durch die Adsorbentien hervorgerufen sein.

Probe M weist bei den Untersuchungen als einzige Probe in allen Zyklen eine drastische Reduktion der Events von der Probe „Pulp“ (ca. 370 000) zu GS (ca. 154 000) zu FS (ca. 119 000) auf. Diese Reduktion könnte auf die Verdünnung des wasserlöslichen PVA's in Folge der Probenverarbeitungsschritte zurückzuführen sein. Der charakteristische Bereich der Probe M zeigt erneut ein Band im Bereich „Probe“ der FSC-FL 3-Darstellung allerdings gepaart mit einem „Bauch“ am linken unteren Ende des Bandes. Dieser Bereich könnte auf das PVA zurückzuführen sein.

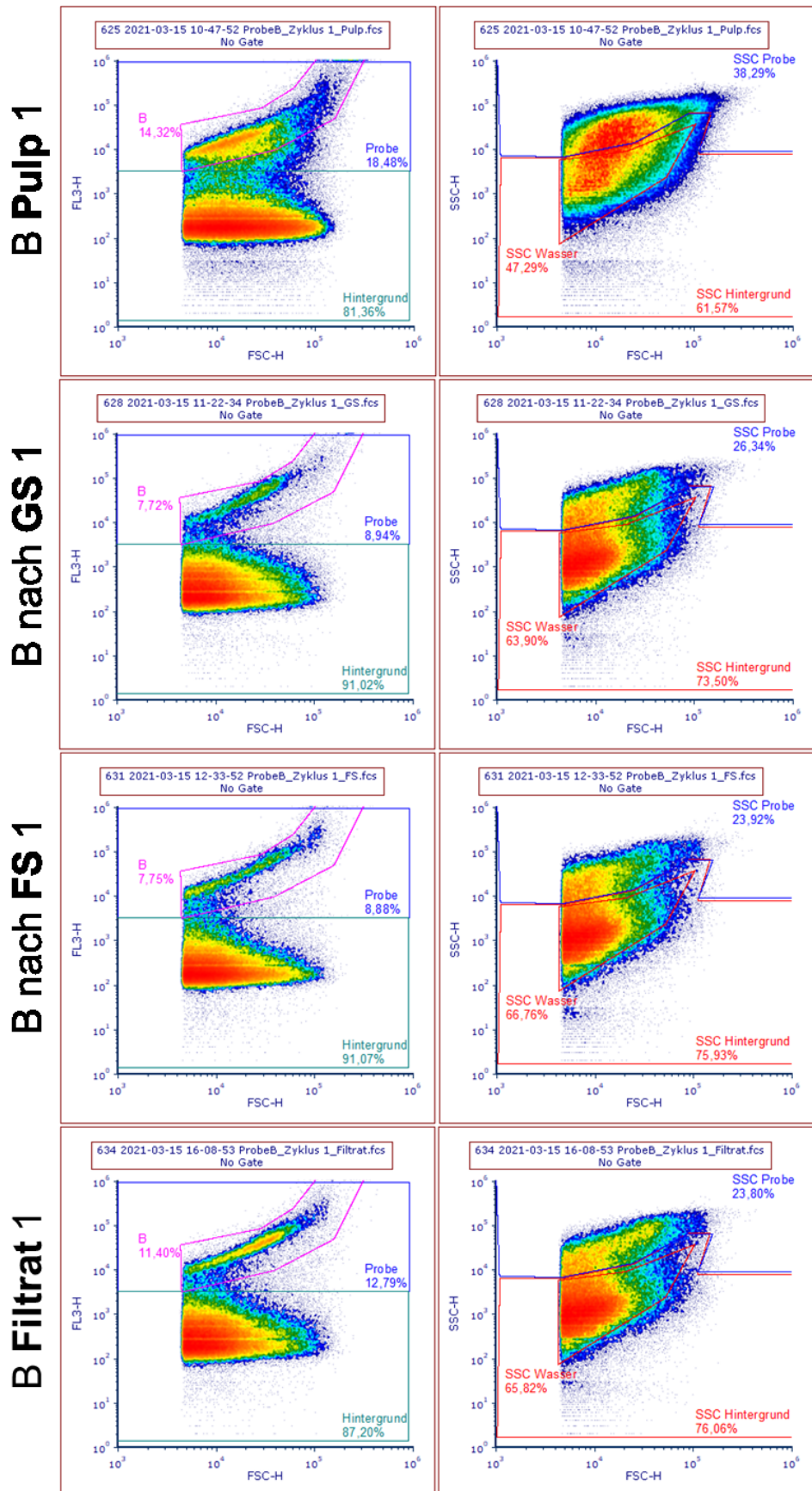
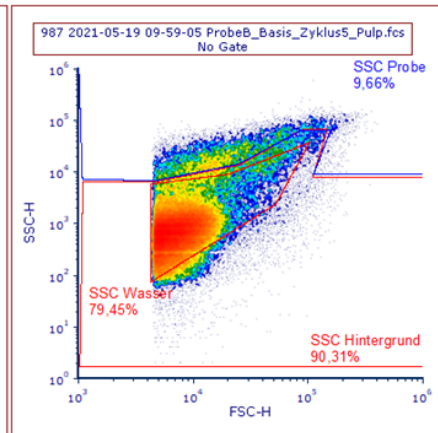
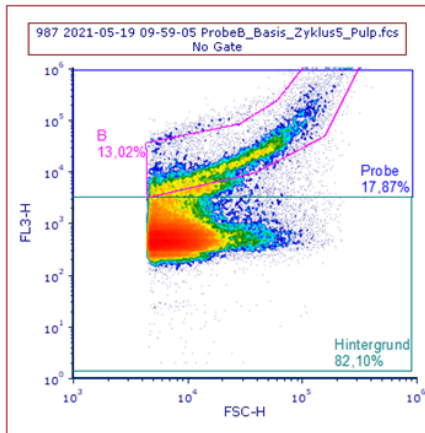
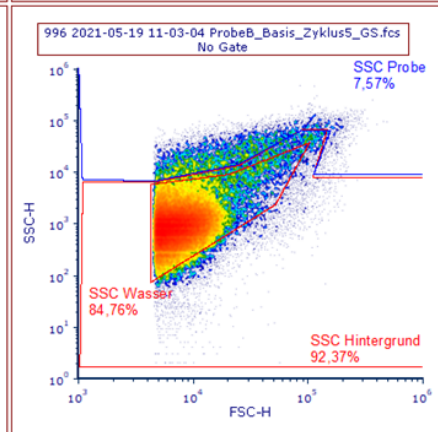
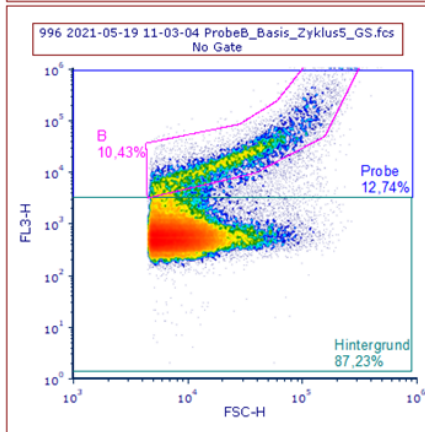


Abbildung 3-31: Durchflusszytometermessungen der Probe B im ersten Zyklus der Anreicherungsversuche. Linke Spalte FSC-FL 3-Darstellung, rechte Spalte FSC-SSC-Darstellung.

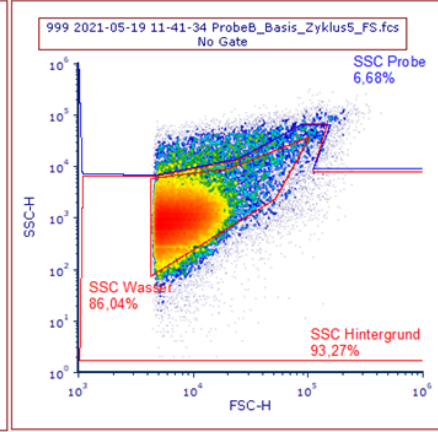
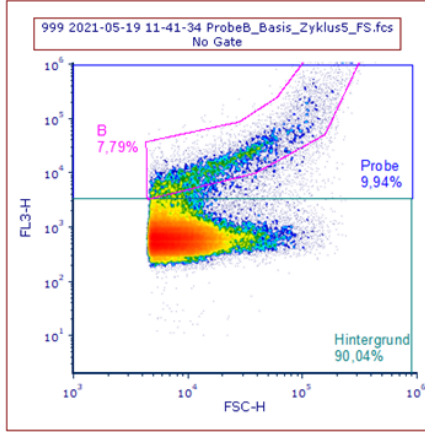
B Basis Pulp 5



B Basis nach GS 5



B Basis nach FS 5



B Basis Filtrat 5

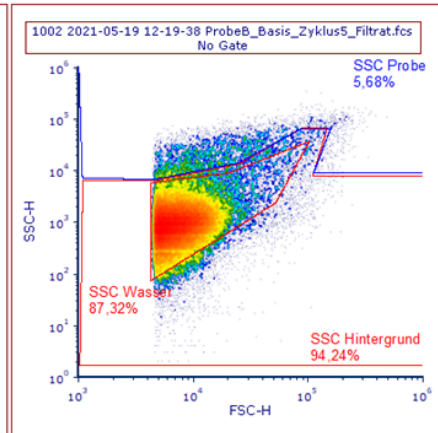
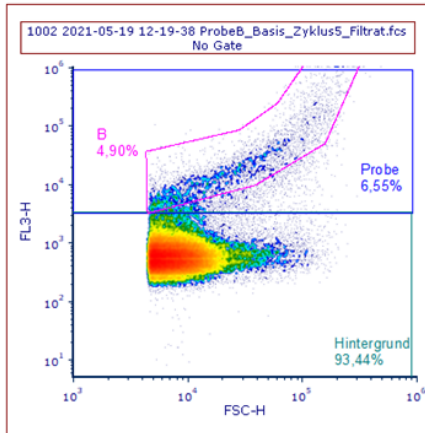


Abbildung 3-32: Durchflusszytometermessungen der Referenzprobe B Basis im fünften Zyklus der Anreicherungsversuche. Linke Spalte FSC-FL 3-Darstellung, rechte Spalte FSC-SSC-Darstellung.

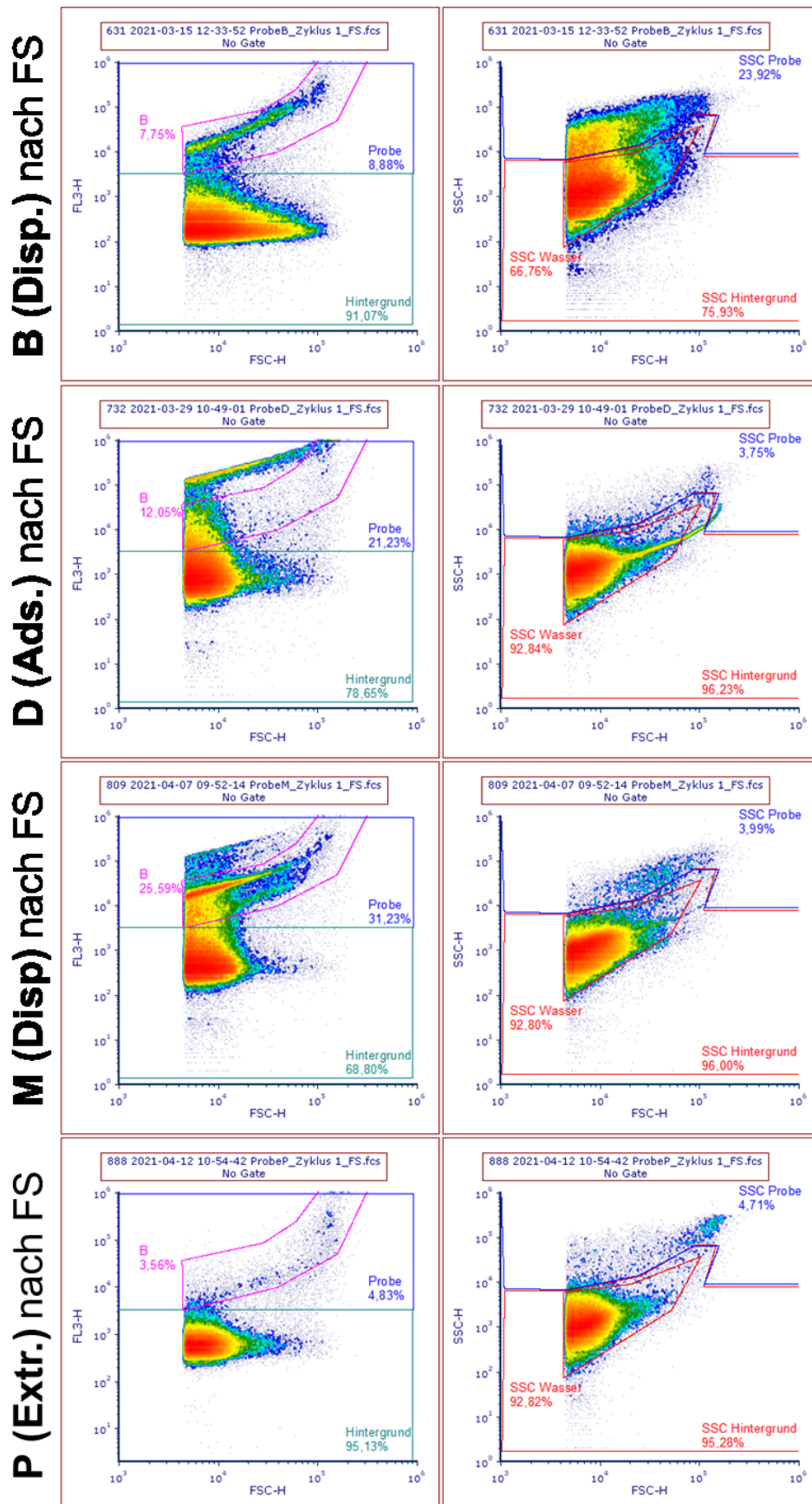


Abbildung 3-33: Vergleich der Durchflusszytometermessungen nach der Feinsortierung des ersten Zyklus der Proben B, D, M und P. Linke Spalte FSC-FL 3-Darstellung, rechte Spalte FSC-SSC-Darstellung.

Probe P weist im Gegensatz zu den anderen Proben kaum eine Veränderung der Eventanzahl im Verlauf der Probenverarbeitung auf. Die Anzahl der Events ist zudem vergleichsweise gering, sodass die Vermutung naheliegt, dass kaum Partikel in das Prozesswasser übergehen. Dies spiegelt sich ebenfalls in den Messergebnissen wider, da kein charakteristischer Bereich festgestellt werden kann.

Anhang 5 listet die Events der Durchflussszytometer-Messungen der Proben B, D, M und P für die einzelnen Prozessschritte und Zyklen der Anreicherungsversuche auf. Um zu prüfen, ob es sich bei den beschriebenen charakteristischen Bereichen tatsächlich um Bestandteile der Mineralölbarrieren handelt, sind weiterführende Untersuchungen nötig.

Im Rahmen der Anreicherungsversuche konnte in fünf Zyklen für keine der untersuchten Proben eine Anreicherung anhand der Anzahl der Events festgestellt werden. Weder die Rejektmasse, noch der Anteil der Stickies in den Rejekten änderte sich signifikant. Auch die Untersuchungen der hergestellten Laborblätter mittels NIR-Imaging zeigen keine Indizien für die Anreicherung von Stickies im Papier. Die Proben D und M weisen jedoch Rückstände der Barrierematerialien im Papier in Form von Adsorbentien (Probe B) und PVA (Probe M) auf.

3.4 Arbeitspaket 4: Festlegung der Labormethode und Untersuchung aller Mineralölbarriereprodukte

Im Rahmen des vierten AP werden zunächst die Prozessschritte der Labormethode festgelegt und anschließend alle gesammelten Proben (AP 1) mit der festgelegten Methode untersucht. Im Verlauf des Projektes wurde die harmonisierte CEPI-Methode veröffentlicht. Im Rahmen der Projekttreffen wurde sich darauf geeinigt diese Methode prinzipiell für die Untersuchungen der Rezyklierbarkeit der Mineralölbarriereprodukte ebenfalls anzuwenden. Anhand der Ergebnisse aus AP 2 (siehe Kapitel 3.2) ist diese Vorgehensweise vertretbar. Da im Rahmen dieses Projektes allerdings auch ein besonderer Fokus auf dem Prozesswasser liegt, werden zusätzlich zur CEPI-Methode weitere Parameter erfasst, um das Prozesswasser zu charakterisieren.

3.4.1 Probenuntersuchung

Abbildung 3-34 zeigt das Verfahrensschema der harmonisierten CEPI-Methode (Stand Dezember 2020). Die Proben werden entsprechend dem Schema verarbeitet. Einzig die Analyse der Makrostickies erfolgt nicht nach ISO 15360, sondern wie bisher

mit dem VisiCon-Gerät. Die Ergebnisse der beiden Methoden sind jedoch direkt vergleichbar. Die Stickyanalyse mittels VisiCon-Gerät hat deutliche Vorteile durch einen geringeren Zeitaufwand bei der Probenvorbehandlung. Zusätzlich zu den Prozessschritten der CEPI-Methode werden an verschiedenen Stellen Proben für die Analyse des Prozesswassers entnommen:

- Entnahme von ca. 100 ml Suspension nach der Zerfaserung zur Bestimmung des initialen CSB nach DIN 38409-41
- Das Akzept der Sortierung zur Makrosticky-Analyse wird vollständig aufgefangen und über ein Rapid-Köthen-Sieb entwässert (siehe Kapitel 3.3). Das Filtrat der Entwässerung wird wiederum vollständig aufgefangen, homogenisiert und folgende Parameter analysiert:
 - Feststoffgehalt im Filtrat nach ISO 4119
 - Aschegehalt des Feststoffs nach ISO 1762
 - Schaumverhalten des Filtrats entsprechend der im IGF-Projekt 18698 beschriebenen Methode zur Bestimmung des Schaumvolumens [28]
 - Analyse mittels Durchflusszytometrie entsprechend der Beschreibung der Probenanalyse in Kapitel 3.2.6

Auf die Anreicherung von Stoffen in mehreren Zyklen wird aufgrund der Ergebnisse aus AP 3 (siehe Kapitel 3.3) verzichtet. Ergänzend zur CEPI-Methode werden zudem die Akzeptströme der Feinsortierung und der Sortierung für die Stickyanalyse vollständig aufgefangen und über ein Rapid-Köthen-Sieb entwässert. Der auf diese Weise gewonnene Faserstoff aus dem Akzeptstrom wird anschließend bei 105 ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Mit Hilfe des aufgefangenen Faserstoffs soll abschließend eine Bilanzierung der Massenströme erfolgen.



HARMONISED EUROPEAN LABORATORY TEST METHOD TO PRODUCE PARAMETERS ENABLING THE ASSESSMENT OF THE RECYCLABILITY OF PAPER AND BOARD PRODUCTS IN STANDARD PAPER AND BOARD RECYCLING MILLS

VERSION 1
December 2020

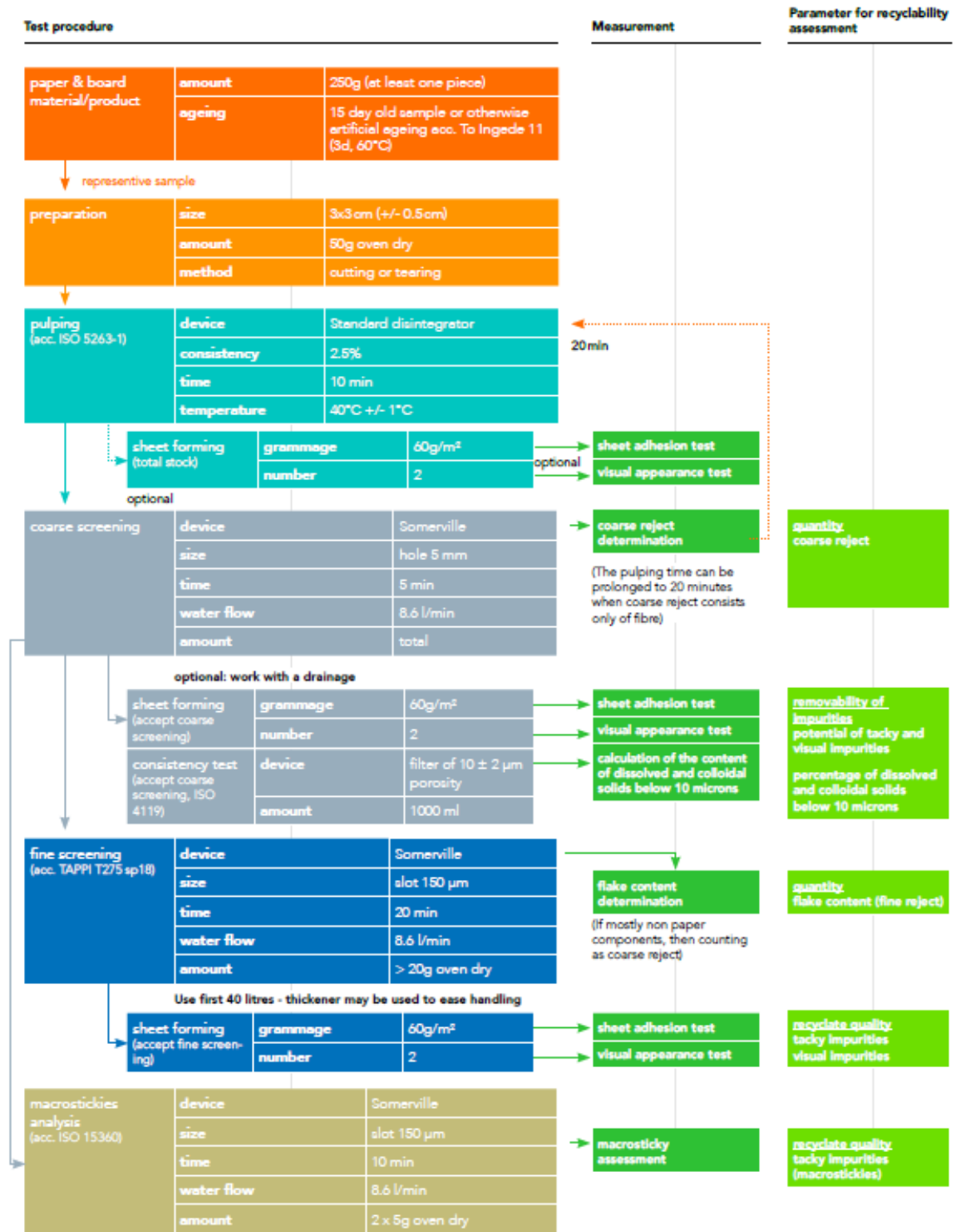


Abbildung 3-34: Verfahrensschema der harmonisierten CEPI-Methode zur Bewertung der Rezyklierbarkeit [50]

3.4.2 Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Rezyklierbarkeitsuntersuchungen nach der CEPI-Methode sowie die zusätzlich erhobenen Werte dargestellt.

Tabelle 3-9 zeigt die Ergebnisse der Blattklebetests (BKT) der Laborblätter, die jeweils nach der Zerfaserung, Grob- und Feinsortierung gebildet wurden. Die Blattbildung nach der Zerfaserung ist laut CEPI-Methode optional, wurde im Rahmen des Projektes jedoch durchgeführt. Proben mit extrudierter Barrierschicht lassen sich bei der Blattbildung direkt nach der Zerfaserung nicht zerstörungsfrei vom Karton trennen. Nachdem die extrudierte Barriere in der Grobsortierung aussortiert wurde, bestehen diese Proben den BKT. Die Proben B, G, H und I (Dispersionsbarriere) weisen ein Rupfen und Zupfen, also Anhaften von Faserfragmenten an Karton oder Deckblatt, auf. Nach der Feinsortierung bestehen jedoch auch diese Proben den BKT. Die übrigen Proben mit Dispersionsbarriere oder Adsorbentien haben den BKT von Beginn an bestanden. Somit ist der BKT ein guter Indikator für die Sortierbarkeit unerwünschter klebender Bestandteile.

Tabelle 3-9: Ergebniszusammenfassung des Blattklebetests der Laborblätter jeweils nach der Zerfaserung, Grob- und Feinsortierung

Ergebnisse Blattklebetest			
Probe	Zerfaserung	Grobsortierung	Feinsortierung
A (Disp.)	bestanden	bestanden	bestanden
B (Disp.)	Rupfen und Zupfen	Rupfen und Zupfen	bestanden
C (Ads.+Disp.)	bestanden	bestanden	bestanden
D (Ads.+Disp)	bestanden	bestanden	bestanden
F (Disp.)	bestanden	bestanden	bestanden
G (Disp.)	Rupfen und Zupfen	Rupfen und Zupfen	bestanden
H (Disp.)	Rupfen und Zupfen	bestanden	bestanden
I (Disp.)	nicht vom Karton zu lösen	Rupfen und Zupfen	bestanden
K (Disp.)	bestanden	bestanden	bestanden
L (Disp.)	bestanden	bestanden	bestanden
M (Disp.)	bestanden	bestanden	bestanden
O (Extr.)	nicht vom Karton zu lösen	bestanden	bestanden
P (Extr.)	nicht vom Karton zu lösen	bestanden	bestanden
Q (Extr.)	nicht vom Karton zu lösen	bestanden	bestanden
R (Extr.)	nicht vom Karton zu lösen	bestanden	bestanden
S (Extr.)	nicht vom Karton zu lösen	bestanden	bestanden

Die Laborblätter werden neben dem BKT ebenfalls der Bewertung der optischen Inhomogenität unterzogen. Tabelle 3-10 zeigt die Ergebnisse der Bewertung entsprechend der CEPI-Methode. Die Proben I, O, P, Q, R und S konnten nach der Zerkleinerung nicht zerstörungsfrei von Karton und Deckblatt getrennt werden, sodass keine Bewertung vorgenommen werden konnte. Die Proben C und D weisen eine starke Graufärbung auf, sodass weder die weiße, noch die braune Basis als Referenz in Betracht kommen. Die angegebene Bewertung ist an das Schema der Bewertung für die weiße Basis angelehnt und daher in Klammern gesetzt. Abbildung 3-35 zeigt beispielhaft die Sichtblätter der Proben D und H nach der Feinsortierung jeweils mit und ohne Hintergrundbeleuchtung. Der graue Grundton von Probe D ist durchsetzt mit weißen Punkten, die die Abstufung auf Level 2 bewirken. Probe H weist insbesondere in der Durchlichtaufnahme des Laborblatts nach der Feinsortierung Flecken auf, welche die Abwertung auf Level 2 bewirken.

Tabelle 3-10: Ergebniszusammenfassung der Bewertung der optischen Inhomogenität der Laborblätter nach der Zerkleinerung, Grob- und Feinsortierung. Werte in Klammern wegen Graufärbung nicht eindeutig zu einer Basis zuzuordnen

Level der optische Inhomogenität			
Probe	Zerkleinerung	Grobsortierung	Feinsortierung
A (Disp.)	2	2	1
B (Disp.)	2	2	1
C (Ads.+Disp.)	(2)	(2)	(2)
D (Ads.+Disp.)	(2)	(2)	(2)
F (Disp.)	1	1	1
G (Disp.)	3	2	1
H (Disp.)	3	3	2
I (Disp.)	-	2	1
K (Disp.)	1	1	1
L (Disp.)	1	1	1
M (Disp.)	1	1	1
O (Extr.)	-	1	1
P (Extr.)	-	1	1
Q (Extr.)	-	2	1
R (Extr.)	-	1	1
S (Extr.)	-	1	1

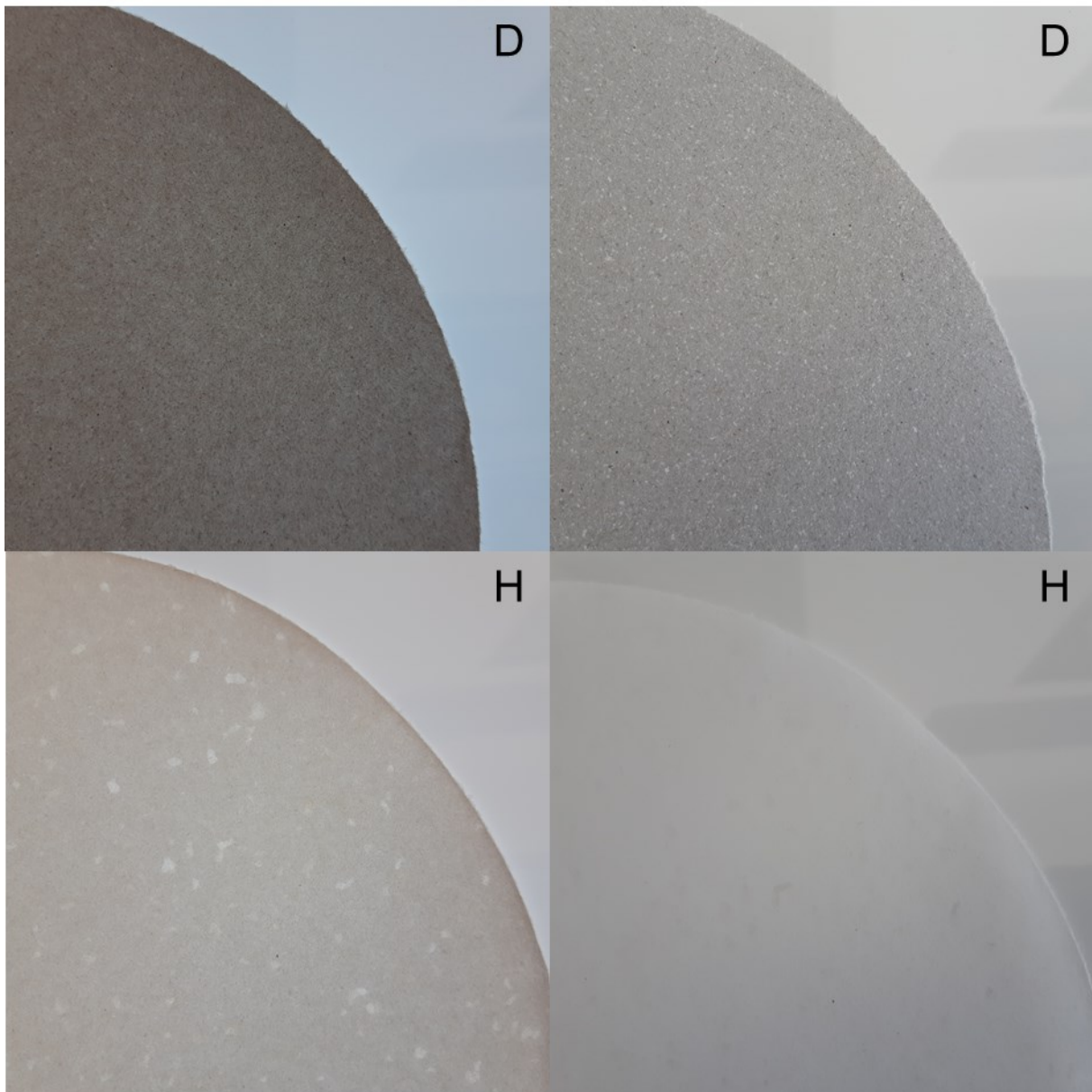


Abbildung 3-35: Sichtblätter zur Bewertung der optischen Inhomogenität der Proben D (oben) und H (unten) nach der Feinsortierung jeweils mit (links) und ohne (rechts) Hintergrundbeleuchtung

Abbildung 3-37 stellt die Ergebnisse der Grobsortierung dar. Die Anteile der Rückstände sind bezogen auf die Eingangsmasse der Grobsortierung. Zur Berechnung der Prozentanteile wurde von der Eingangsmasse der Untersuchung (50 g otro) jeweils die Masse der beiden Laborblätter subtrahiert, die vor der Grobsortierung gebildet wurden. Die Masse der Rejekte wurde anschließend durch die verringerte Eingangsmasse dividiert und in Prozent umgerechnet.

Insbesondere die Proben mit Extrusionsbarriere weisen hohe Anteile bei den Rückständen der Grobsortierung auf. Die Rejekte der Proben O bis S bestehen augenscheinlich aus den vollständig erhaltenen Barrierebeschichtungen, wie Abbildung 3-36 für die Rückstände der Grobsortierung von Probe P verdeutlicht. Bei genauerer Betrachtung haften nur vereinzelte Fasern an den Rückständen an.



Abbildung 3-36: Rückstände der Grobsortierung von Probe P

Die Proben G, I und K weisen als einzige Proben mit Dispersionsbarriere Rückstände bei der Grobsortierung auf. Die verbliebenen Proben mit Adsorbentien und mit Dispersionsbarriere weisen keinerlei Rückstände bei der Grobsortierung auf.

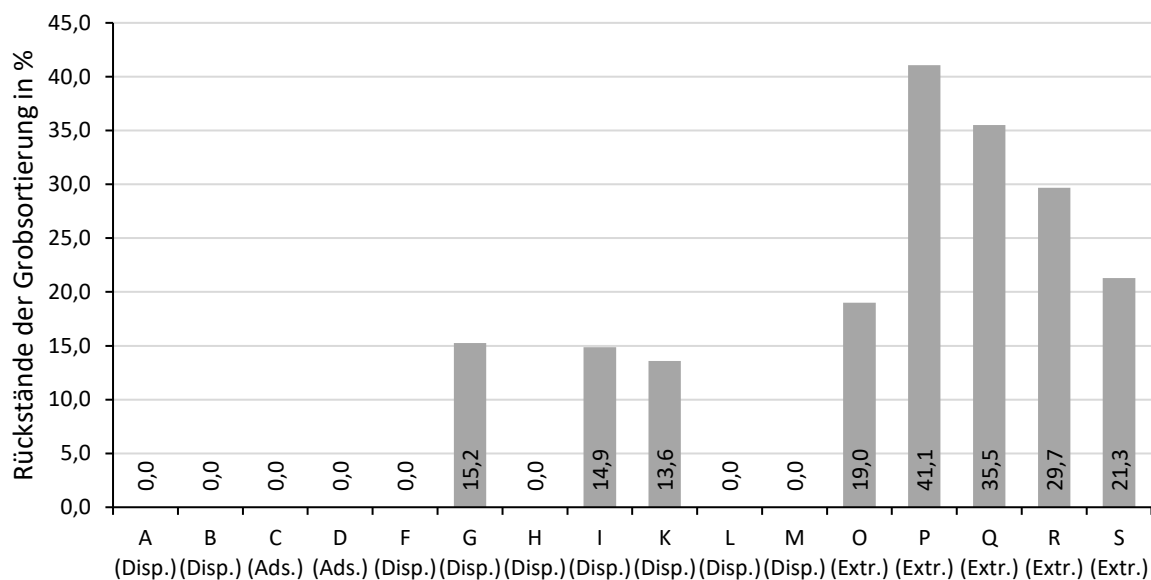


Abbildung 3-37: Anteile der Rückstände der Grobsortierung an der Probenmasse

Das Akzept der Grobsortierung wird anschließend einer Doppelbestimmung der Stoffdichte mit jeweils 1000 ml Akzept unterzogen. Die Mittelwerte der Stoffdichteprüfung sind in Abbildung 3-38 dargestellt. Anhand der Stoffdichte und der Masse der Akzeptsuspension ist bereits für die Proben G, I sowie P bis S absehbar, dass die Feststoffmasse nicht ausreicht, um 10 g (2x5 g) für die Stickybestimmung und mindestens 20 g für die Feinsortierung bereitzustellen. Daher werden für diese Proben jeweils eine zweite Charge zerfasert und über die Lochplatte sortiert. Das Akzept der Grobsortierung der beiden Chargen wird anschließend gemischt und für die Stickyanalyse sowie Feinsortierung verarbeitet.

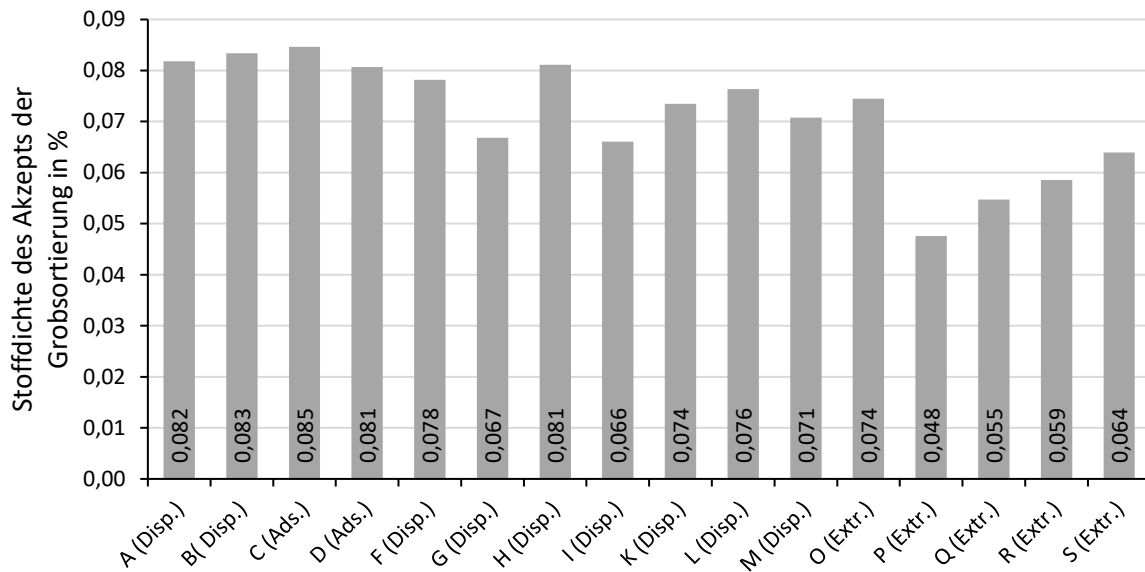


Abbildung 3-38: Mittelwerte der Doppelbestimmung der Stoffdichte nach der Grobsortierung
 Entsprechend der CEPI-Methode erfolgt die Berechnung der gelösten und kolloidalen Stoffe kleiner 10 µm. Wie zuvor bereits bei der Grobsortierung beschrieben, wird zur Berechnung der gelösten Stoffe die Eingangsmasse von 50 g otro um die Trockenmasse der beiden Laborblätter reduziert. Diese reduzierte Masse dient als Grundlage für die Berechnung der gelösten Stoffe kleiner 10 µm anhand der Stoffdichte und der Rejektmasse der Grobsortierung. Zur Bestimmung der Trockenmasse im Akzept der Grobsortierung, wird zunächst die Masse der Akzept suspension ermittelt und entsprechend der Stoffdichte die Trockenmasse ermittelt. Die Masse der gelösten Stoffe kleiner 10 µm wird durch die Differenz der reduzierten Eingangsmasse abzüglich Feststoff im Akzept der GS abzüglich Rückstände der GS ermittelt und in Abbildung 3-39 als Prozent der reduzierten Eingangsmasse angegeben.

Proben mit Extrusionsbarriere weisen tendenziell einen etwas geringeren Anteil (6,4 bis 10,6 %) gelöster Stoffe auf als andere Proben. Dies ist auf den hohen Anteil papierfremder Substanzen in Form von Grobrejekten zurückzuführen. Dispersionsbarrieren haben eine deutlich größere Bandbreite von 6,4 bis 22,3 %. Probe M weist den höchsten Anteil auf, was unter anderem auf das wasserlösliche Barrierematerial PVA zurückzuführen sein könnte. Proben mit Adsorbentien zeigen 9,2 bzw. 13,4 % gelöster Stoffe.

Nach der Grobsortierung wird das Akzept für die Stickyanalyse und die Feinsortierung aufgeteilt. Entsprechend der zuvor bestimmten Stoffdichte wird dem homogenisierten Akzept eine Teilmenge von 10 g otro Feststoff für die Stickyanalyse entnommen. Die

Feinsortierung erfolgt an mindestens 20 g o tro Feststoff im verbliebenen Akzept der Grobsortierung.

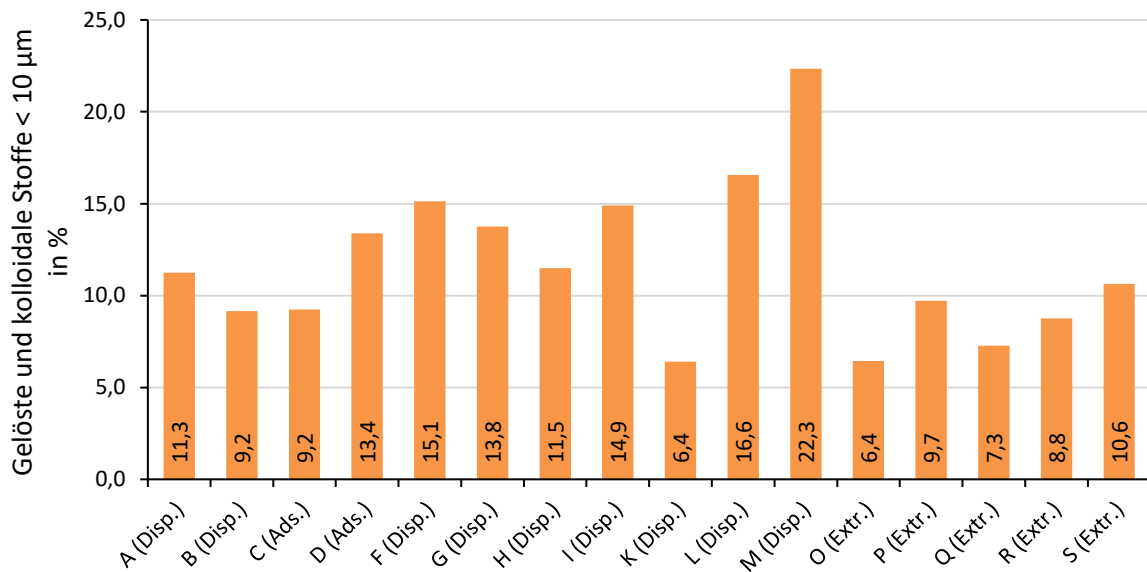


Abbildung 3-39: Anteil gelöster Stoffe kleiner 10 µm an der Probenmasse

Abbildung 3-40 zeigt das Ergebnis der Rückstände nach der Feinsortierung über die 150 µm Schlitzplatte. Die Proben mit Adsorbentien und Extrusionsbarriere weisen keine oder nur sehr geringe Rückstände bei der Feinsortierung auf. Die Proben mit Dispersionsbarriere unterscheiden sich deutlich. Probe M mit wasserlöslichem PVA weist keine, Probe B mit Styrol-Acrylat-Binder weist deutliche papierfremde Rückstände bei der Feinsortierung auf.

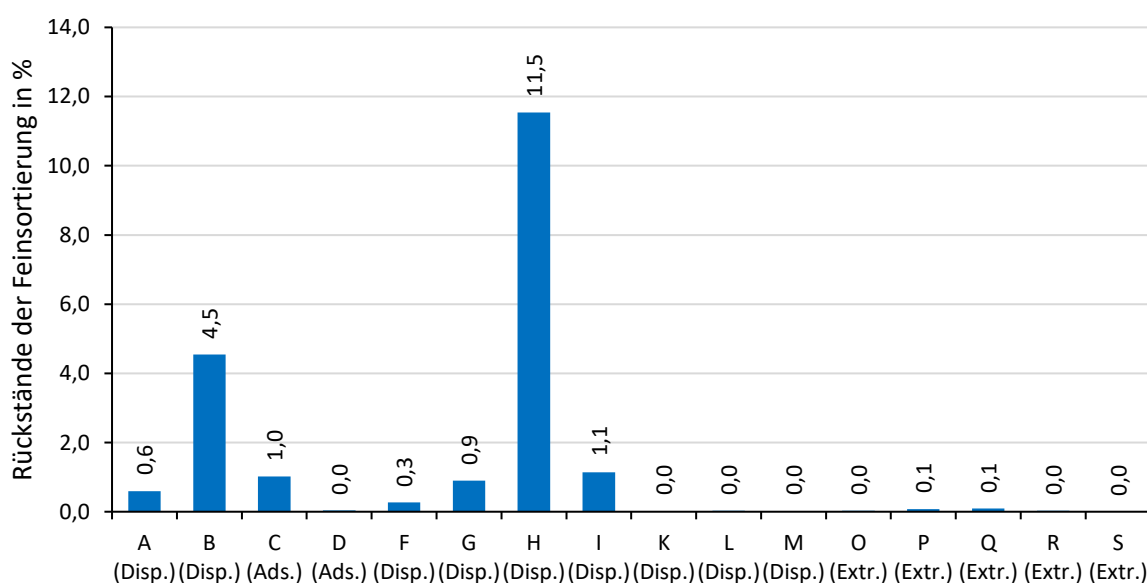


Abbildung 3-40: Anteil der Rückstände der Feinsortierung an der Probenmasse

Das Akzept der Feinsortierung wird vollständig aufgefangen und jeweils in 5 gleichen Chargen über ein Rapid-Köthen Sieb durch Gravitation entwässert. Der aufgefangene Faserstoff wird anschließend zu zwei Laborblättern für den BKT und die Bewertung der optischen Inhomogenität verarbeitet. Der verbliebene Faserstoff wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Der prozentuale Anteil des Faserstoffs (Akzept der Feinsortierung) ist in Abbildung 3-41 zu sehen.

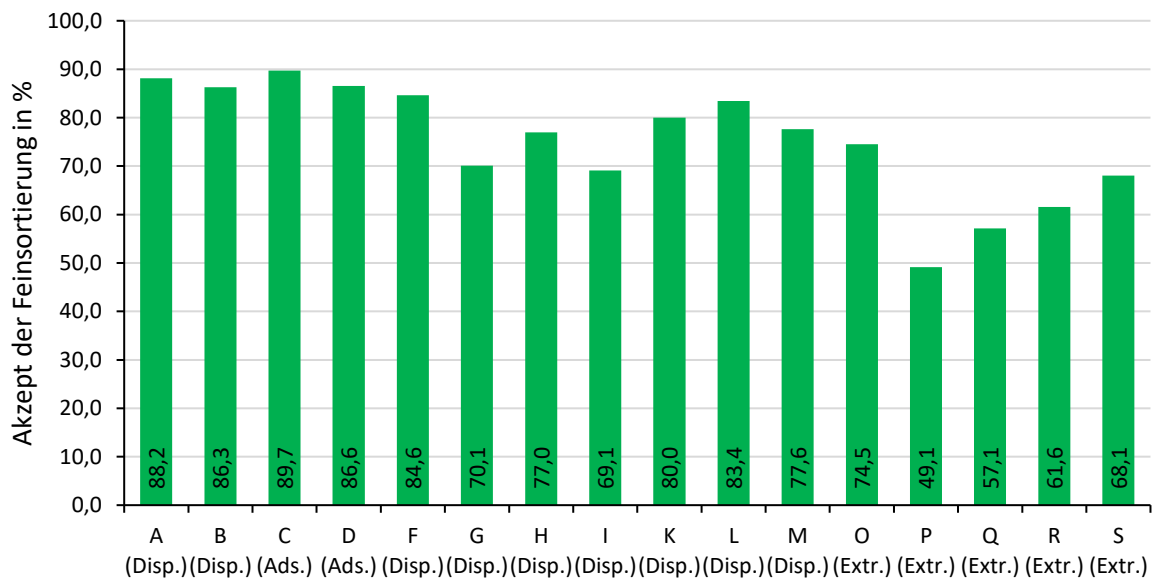


Abbildung 3-41: Anteil des entwässerten Faserstoffs an der Probenmasse

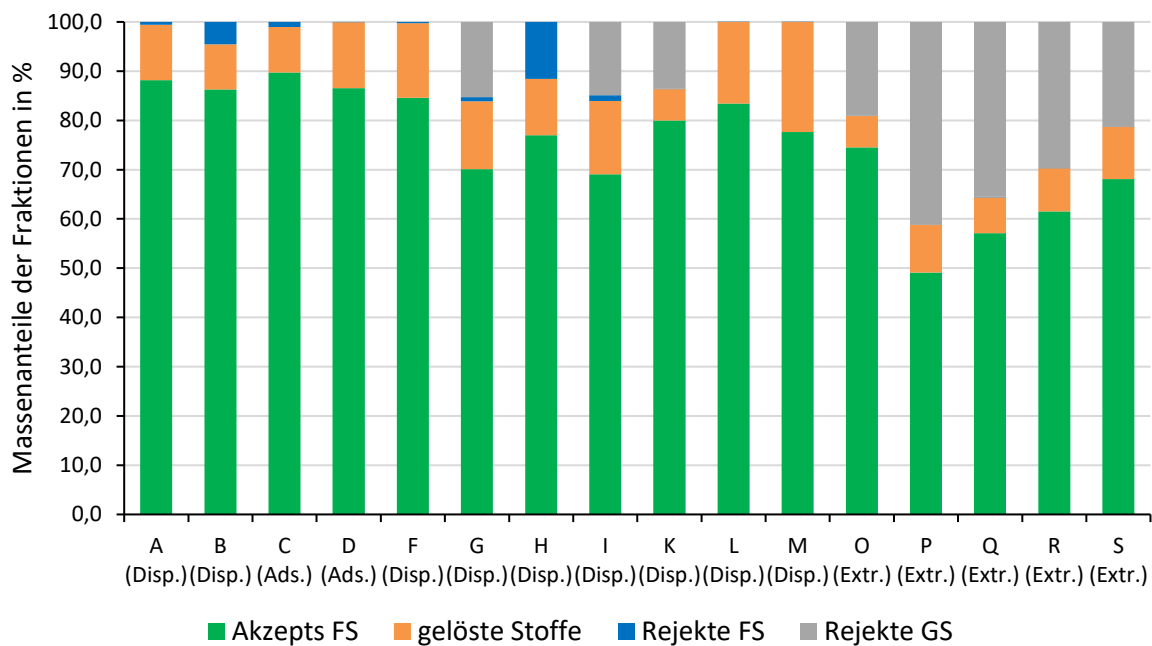


Abbildung 3-42: Aufteilung der Massenanteile der verschiedenen Fraktionen

Abbildung 3-42 fasst die Ergebnisse der prozentualen Probenzusammensetzung zusammen. Die Summe der prozentualen Massenanteile der einzelnen Messungen ergaben nie genau 100 %, sodass die Einzelwerte für Abbildung 3-42 auf 100 % normiert wurden.

Neben der Feinsortierung wird das Akzept der Grobsortierung ebenfalls für die Stickyanalyse verwendet. In zwei Chargen werden je 5 g otro entsprechend der CEPI-Methode 5 Minuten über eine 150 µm Schlitzplatte sortiert. Die Rejekte werden aufgefangen und auf einem Filter entwässert. Abweichend von der CEPI-Methode werden die Proben nicht für die Stickyanalyse nach ISO 15360-2, sondern analog INGEDE-Methode 4 mit phosphoreszierendem Pulver für das VisiCon-Messgerät aufbereitet. Abbildung 3-43 zeigt tabellarisch das Ergebnis der Makrostickyanalyse der Proben aufgeteilt nach Größenklassen.

Probe:		A (Disp.)	B (Disp.)	C (Ads.)	D (Ads.)	F (Disp.)	G (Disp.)	H (Disp.)	I (Disp.)
Macrostickies assessment - average									
Total macrostickies area									
150 - 200000 (µm)	mm ² /kg	48,49	363564,17	145,12	8,23	5,78	81,23	161,06	13693,54
Macrostickies <2000 µm	mm ² /kg	48,49	345634,96	145,12	8,23	5,78	81,23	161,06	7300,00
Area Iso 150 - 200 (µm)	mm ² /kg	2,10	26676,08	43,06	4,73	5,78	27,83	161,06	851,32
Area Iso 200 - 300 (µm)	mm ² /kg		30498,95	29,59	3,50		17,68		707,07
Area Iso 300 - 400 (µm)	mm ² /kg	30,81	30926,97	10,50			35,71		527,63
Area Iso 400 - 500 (µm)	mm ² /kg	15,58	28021,42	15,93					571,75
Area Iso 500 - 600 (µm)	mm ² /kg		24933,80						488,77
Area Iso 600 - 1000 (µm)	mm ² /kg		96928,97	46,04					1012,72
Area Iso 1000 - 1500 (µm)	mm ² /kg		74698,10						1929,51
Area Iso 1500 - 2000 (µm)	mm ² /kg		32950,67						1211,24
Area Iso 2000 - 3000 (µm)	mm ² /kg		17929,21						1258,16
Area Iso 3000 - 5000 (µm)	mm ² /kg								3256,99
Area Iso 5000 - 10.000 (µm)	mm ² /kg								1878,39
Area Iso 10.000 - 20.000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 20.000 - 50.000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 50.000 - 200.000 (µm)	mm ² /kg								
Macrostickies > 2000 µm	mm ² /kg	0,00	17929,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6393,54

Probe:		K (Disp.)	L (Disp.)	M (Disp.)	O (Extr.)	P (Extr.)	Q (Extr.)	R (Extr.)	S (Extr.)
Macrostickies assessment - average									
Total macrostickies area									
150 - 200000 (µm)	mm ² /kg	6,90	8,58	4,38	16,46	46,22	7,70	53,39	18,73
Macrostickies <2000 µm	mm ² /kg	6,90	8,58	4,38	16,46	46,22	7,70	53,39	18,73
Area Iso 150 - 200 (µm)	mm ² /kg	0,21	8,58	4,38	5,95	22,93	7,70	46,39	9,10
Area Iso 200 - 300 (µm)	mm ² /kg				10,50	14,00		7,00	9,63
Area Iso 300 - 400 (µm)	mm ² /kg	3,08				9,28			
Area Iso 400 - 500 (µm)	mm ² /kg	1,56							
Area Iso 500 - 600 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 600 - 1000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 1000 - 1500 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 1500 - 2000 (µm)	mm ² /kg	2,05							
Area Iso 2000 - 3000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 3000 - 5000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 5000 - 10.000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 10.000 - 20.000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 20.000 - 50.000 (µm)	mm ² /kg								
Area Iso 50.000 - 200.000 (µm)	mm ² /kg								
Macrostickies > 2000 µm	mm ² /kg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Abbildung 3-43: Auswertung der Makrostickyanalyse für verschiedene Größenklassen mittels VisiCon-Gerät

Insbesondere die Proben B und I mit Dispersionsbarriere enthalten hohe Stickyflächen im Bereich von 150 bis 2000 μm (345635 mm^2/kg (B) und 13694 mm^2/kg (I)). Auch im Größenbereich über 2000 μm enthalten beide Proben Stickies. Andere Proben mit Dispersionsbarriere weisen nur sehr geringe Stickyflächen auf, wie z. B. Probe M mit 4,4 mm^2/kg .

Tabelle 3-11 fasst die Ergebnisse der Prozesswasseruntersuchungen zusammen. Zunächst wird der initiale CSB betrachtet. Die Werte wurden nach DIN 38409-41 ermittelt. Die Suspensionsproben der CSB-Prüfung wurden direkt nach der Zerkleinerung bei 2,5 % Stoffdichte entnommen, zunächst filtriert (Whatman 41 Filter) und anschließend unverdünnt mit dem Merck Millipore Supelco Spectroquant COD cell test 114541 (photometric 25 – 1500 mg/l) analysiert. Die Ergebnisse zeigen eine sehr große Bandbreite der CSB-Werte von 78 mg/l (Probe Q) bis über 1500 mg/l . Die Proben mit Extrusionsbarriere weisen die geringsten CSB-Werte auf (78 bis 318 mg/l) auf. Die Untersuchung der beiden Proben mit Adsorbentien (Probe C und D) ergeben CSB-Werte von 450 bzw. 306 mg/l . Die Proben F, K, L und M mit Dispersionsbarriere ergeben CSB-Werte über der Bestimmungsgrenze des Tests von 1500 mg/l . Die Probe B, G, H und I mit Dispersionsbarriere zeigen hingegen CSB-Werte im Bereich von 348 bis 597 mg/l .

Nachdem die Fasersuspension im weiteren Untersuchungsverlauf grob und fein sortiert wurde, wird das Akzept der Feinsortierung über ein Rapid-Köthen Sieb entwässert. Das aufgefangene Filtrat wird entsprechend der Beschreibung im IGF-Projekt 18698 [28] auf das Schaumverhalten untersucht. Die Ergebnisse des Schaumverhaltens in Tabelle 3-11 sind unauffällig und als unproblematisch zu bewerten.

10 Liter des homogenisierten Filtrats nach der Entwässerung werden zur Bestimmung des Feststoffgehalts im Filtrat über ein Filterpapier nach ISO 4119 gefiltert, getrocknet und gewogen. Entsprechend der Porengröße des Filters werden Partikel kleiner 10 μm nicht erfasst und verbleiben im Filtrat. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3-11 in mg Trockenmasse pro Liter Filtrat angegeben. Im Vergleich zu den Untersuchungen der Entwässerung mittels DLZ (siehe Tabelle 3-6) zeigen sich bei der Entwässerung über das Rapid-Köthen-Sieb deutlich reduzierte Feststoffanteile im Filtrat. Die Ergebnisse der Entwässerung mittels DLZ und RK-Sieb zeigen keine Korrelation.

Die aschefreien Filter inklusive Feststoff des Filtrats werden anschließend mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) nach ISO 1762:15 untersucht. Das Ergebnis

des Gesamtascheanteils im Feststoff sowie die Unterscheidung zwischen Kaolin- und CaCO₃-Anteil im Feststoff sind ebenfalls in Tabelle 3-11 dargestellt. Die TGAs der Proben K bis S schlugen aufgrund eines Gerätefehlers fehl. Die Ergebnisse der Proben A bis I zeigen jedoch eine weite Bandbreite bezüglich des Gesamtascheanteils im Feststoff von 20 bis knapp 70 %. Die Analyse des Gesamtascheanteils lässt ebenfalls Rückschlüsse auf den Anteil organischen Materials im Feststoff des Filtrats zu. Eine Korrelation zwischen initialem CSB-Wert und Ascheanteil im Filtrat nach der Entwässerung des feinsortierten Akzepts besteht nicht.

Tabelle 3-11: Ergebnisübersicht der Prozesswasseranalysen

Probe	Initialer CSB mg/l	Schaumverhalten ml	Feststoff im Filtrat mg (otro)/Liter	Asche Filtrat %	Kaolin Filtrat %	CaCO ₃ Filtrat %	Events Durchflusszytometer -
A (Disp.)	1305	40,0	10,65	43,1	19,8	23,2	42913
B (Disp.)	348	40,0	8,75	20,2	10,5	9,7	54364
C (Ads.+Disp.)	450	52,5	14,35	50,2	18,3	31,9	41163
D (Ads.+Disp.)	306	56,3	12,80	47,1	11,6	35,4	51451
F (Disp.)	> 1500	32,5	8,40	35,8	30,3	5,5	114207
G (Disp.)	597	60,0	15,45	68,6	4,0	64,6	118276
H (Disp.)	394	36,3	10,30	46,2	22,6	23,6	138073
I (Disp.)	499	55,0	16,20	67,3	2,1	65,2	147623
K (Disp.)	> 1500	30,0	6,00	Fehlerhafte TGA Messung			144665
L (Disp.)	> 1500	31,3	5,80				144017
M (Disp.)	> 1500	31,3	5,35				132017
O (Extr.)	-	46,3	2,85				75766
P (Extr.)	114	47,5	13,60				96651
Q (Extr.)	78	45,0	5,96	91426			
R (Extr.)	122	47,5	7,25	86819			
S (Extr.)	318	48,8	13,65	113704			

Abschließend werden die Ergebnisse der Durchflusszytometer-Messungen am homogenisierten Filtrat nach der Entwässerung über ein RK-Sieb dargestellt. Die Proben wurden entsprechend der Vorgehensweise in Kapitel 3.2.6 aufbereitet und untersucht. Die letzte Spalte in Tabelle 3-11 zeigt je Probe die Anzahl der gemessenen Partikel während der Durchflusszytometeranalyse. Abbildung 3-44 bis Abbildung 3-49 veranschaulichen die detaillierten Ergebnisse der Durchflusszytometeranalysen des Filtrats nach der Entwässerung des Akzepts der FS. Dargestellt sind jeweils in der linken Spalte die FSC-SSC-Darstellung und in der rechten Spalte die FSC-FL 3-Darstellung. Bei direktem Vergleich der Abbildungen werden Unterschiede in der Ausprägung der Populationen deutlich. Dies spiegelt sich auch bereits in der Anzahl der gemessenen Partikel (siehe Tabelle 3-11) wider.

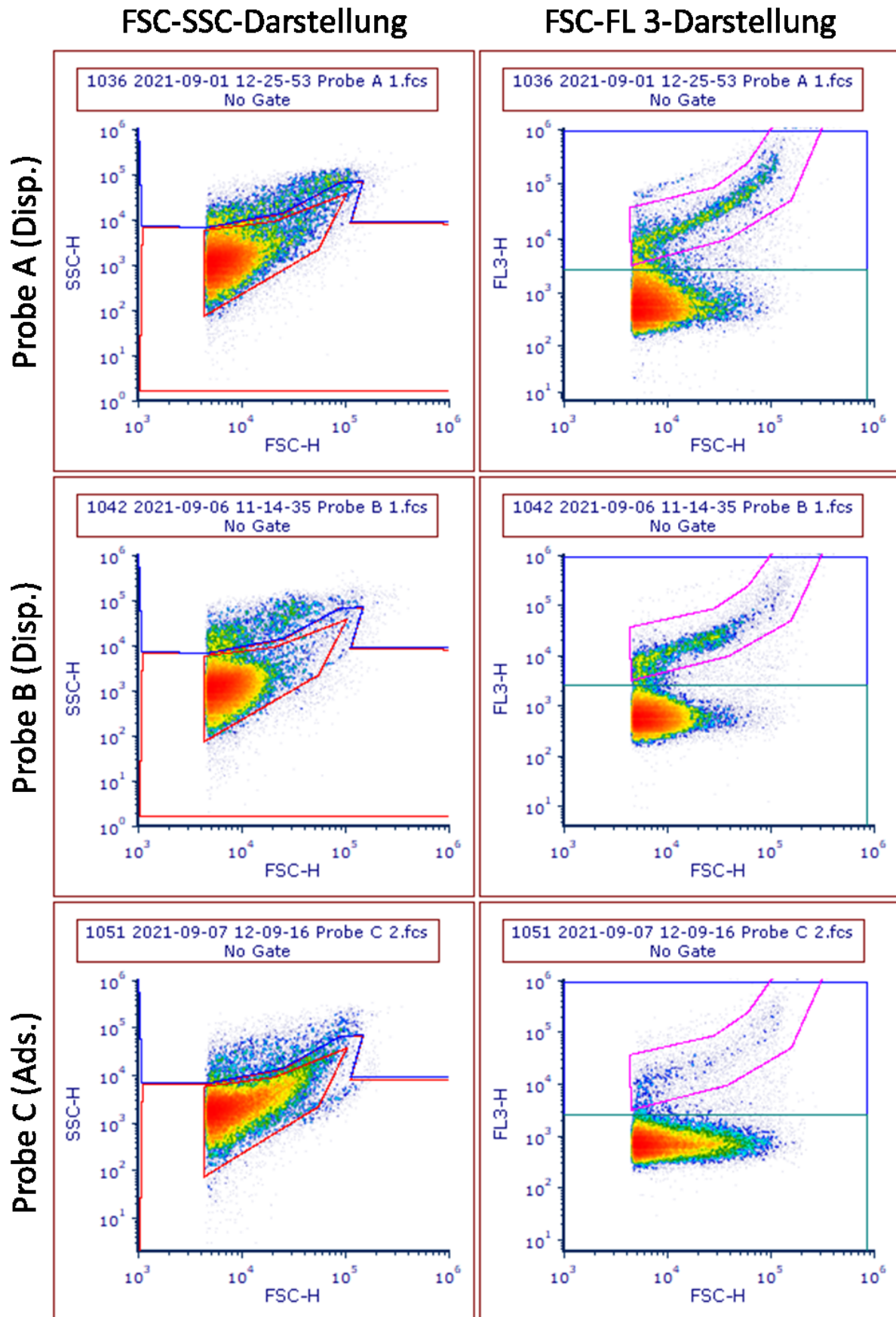


Abbildung 3-44: Durchflusszytometeranalysen des Filtrats der Proben A, B und C

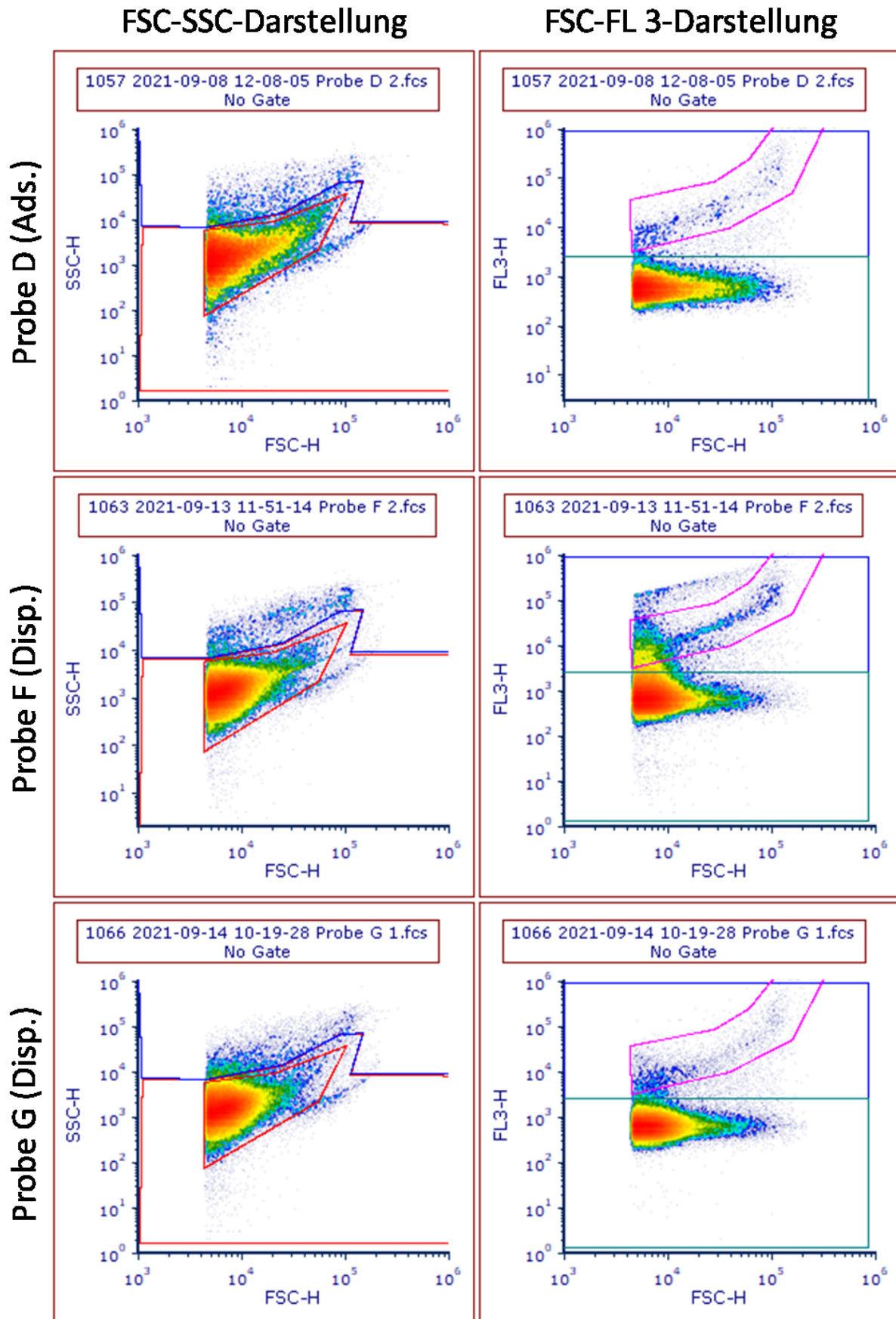


Abbildung 3-45: Durchflusszytometeranalysen des Filtrats der Proben D, F und G

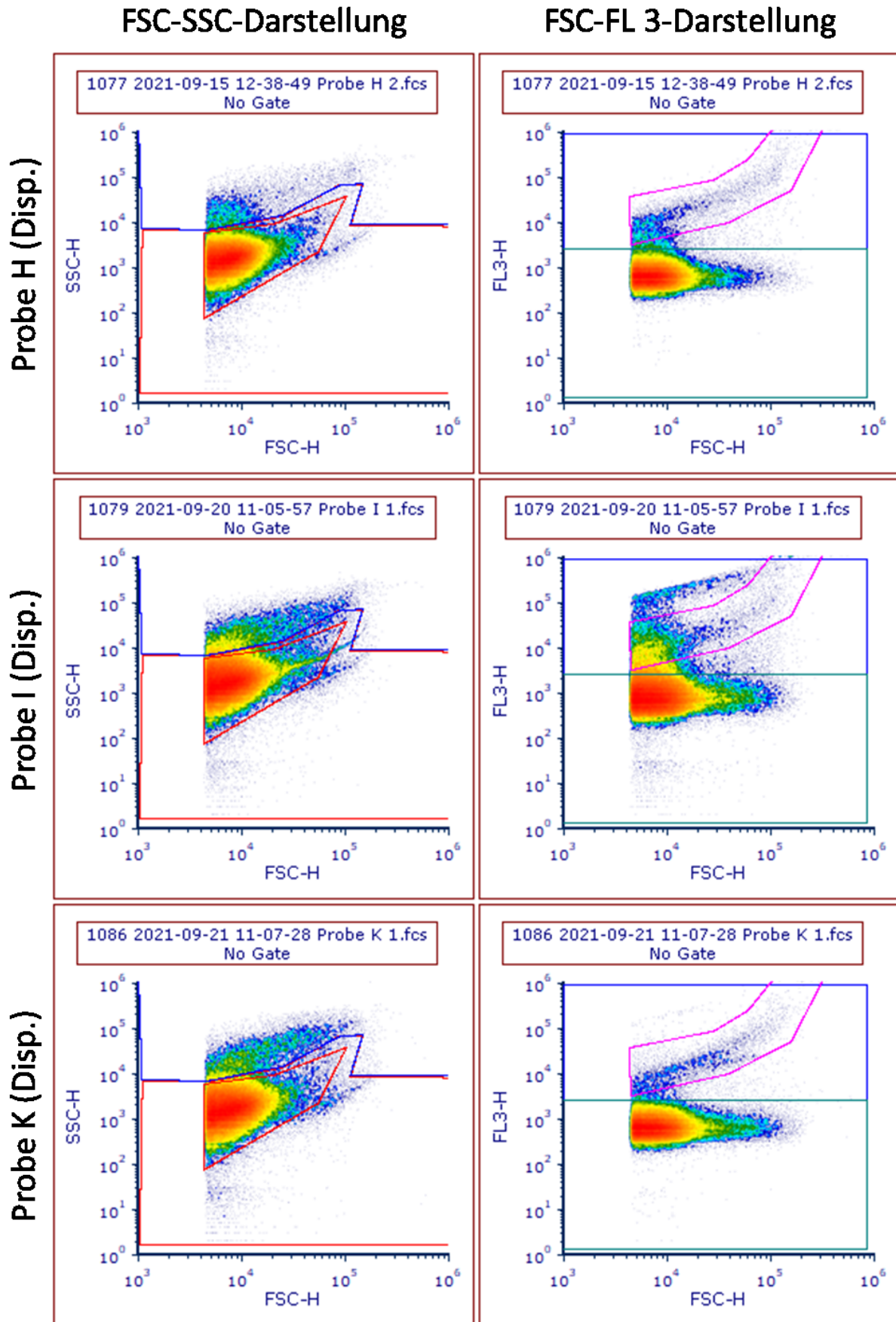


Abbildung 3-46: Durchflusszytometeranalysen des Filtrats der Proben H, I und K

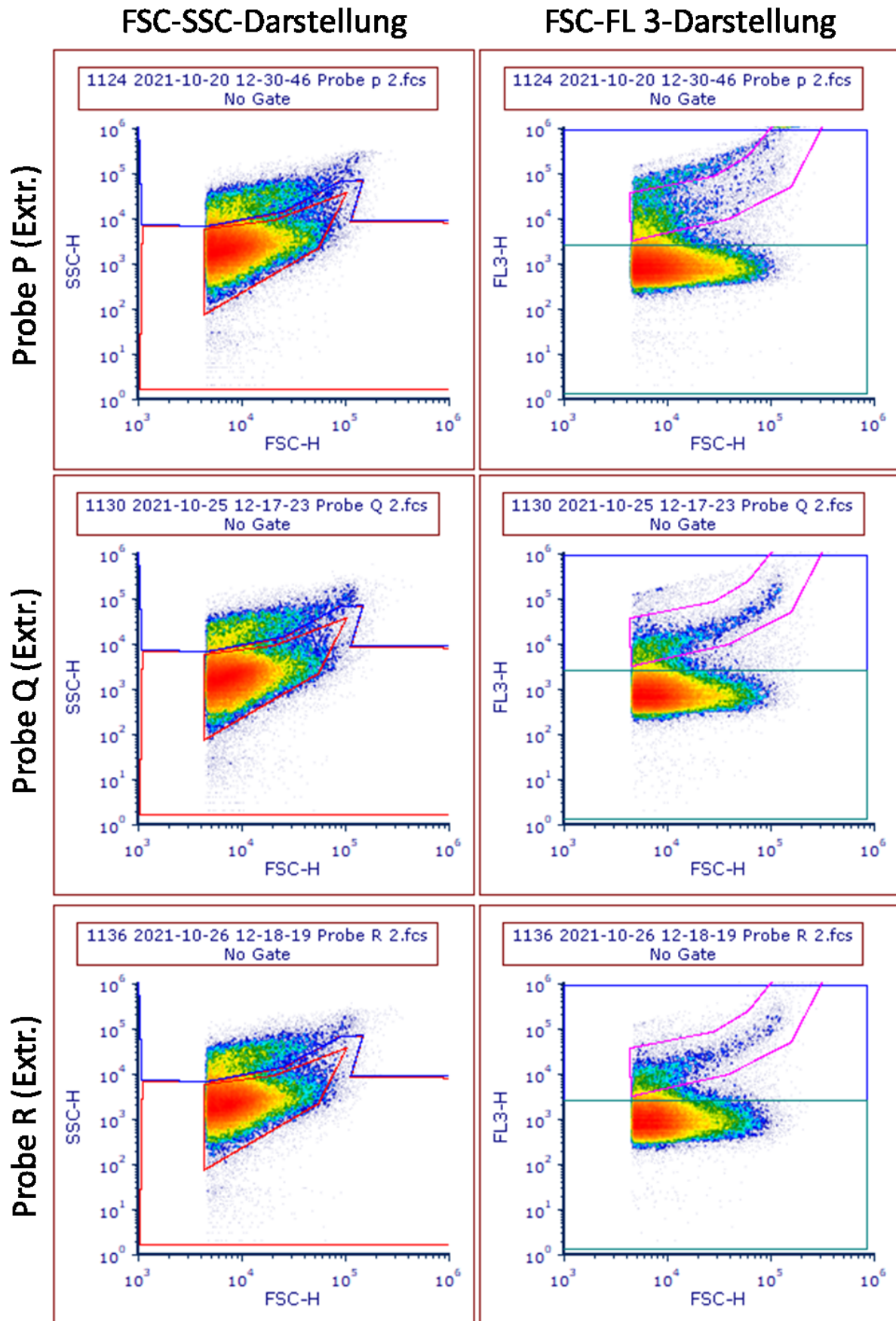


Abbildung 3-47: Durchflusszytometeranalysen des Filtrats der Proben P, Q und R

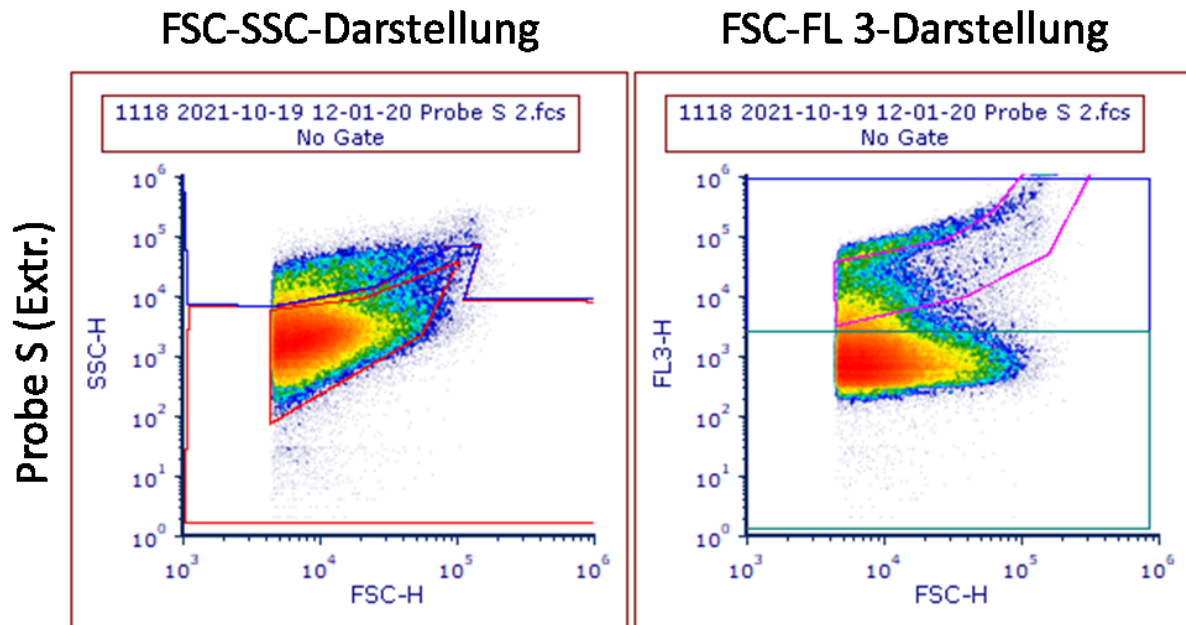


Abbildung 3-48: Durchflusszytometeranalysen des Filtrats der Probe S

3.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung eines Bewertungsschemas

Im Rahmen des letzten Arbeitspaketes werden lediglich Hinweise zur Entwicklung eines Bewertungsschemas gegeben, um den während des Projektes noch laufenden Entwicklungsprozess im Rahmen der harmonisierten CEPI-Methode zu unterstützen. Die Hinweise sind als Diskussionsvorlage zu verstehen und sollen dazu beitragen einerseits die Methode weiterzuentwickeln und andererseits Parameter zur Bewertung der Rezyklierbarkeit zu definieren.

Die Bewertung der Rezyklierbarkeit eines Produktes soll möglichst objektiv durch Messwerte belegt werden. Hierzu muss sich der Messwert in einem Normbereich befinden. Die Definition eines solchen Normbereichs stellt eine große Herausforderung dar, da sie weitreichende Konsequenzen hat. Nachfolgend sollen verschiedenen Aspekte der Rezyklierbarkeitsbewertung diskutiert werden.

Die Bewertung der Rezyklierbarkeit hat verschiedene Dimensionen und kann treffend mit dem magischen Dreieck aus Kosten, Zeit und Qualität beschrieben werden. In der industriellen Praxis sollte jedes Produkt in irgendeiner Form rezyklierbar sein. Die Frage ist allerdings, wie hoch der zeitliche Aufwand ist, welche Qualität erzielt wird und welche Kosten dadurch verursacht werden. Der Aspekt der Kosten soll an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden, da diese von vielen externen Einflussgrößen abhängen, die sich stets verändern können.

Ein erster Ansatz, um diese Frage des Aufwands für Produkte mit Mineralölbarriere zu beantworten, ist zu untersuchen, ob das Produkt mit den üblichen Verfahren des Altpapierrecyclings aufbereitet werden kann. Hierzu bietet die harmonisierte CEPI-Methode (Stand Dezember 2020) eine gute Grundlage.

Die Zerkleinerung der Proben entsprechend der CEPI-Methode auf 3x3 cm ist angemessen, um vergleichbare Randbedingungen zu schaffen, auch wenn dies nicht immer den realen Bedingungen beim Recycling entspricht. Ebenso sind die standardisierten Bedingungen für Zerfaserung, Grob- und Feinsortierung im Sinne der Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu begrüßen. Die Ergebnisse der Untersuchungen können in eine Bilanzierung der Massenströme überführt werden. Abbildung 3-49 veranschaulicht eine vereinfachte Darstellung der Massenströme der CEPI-Methode und erweitert diese um den Massenstrom des gewonnenen Faserstoffs.

Um die Massenbilanz möglichst exakt zu ermitteln, müssen alle Teilströme erfasst werden. Daher wird empfohlen die Massenströme immer vollständig aufzufangen. Auch die Masse der zwischenzeitlich gebildeten Laborblätter oder entnommenen Proben für weitere Analysen müssen in der Massenbilanz berücksichtigt werden und bei den Eingangsströmen der jeweils nachfolgenden Untersuchungen abgezogen werden.

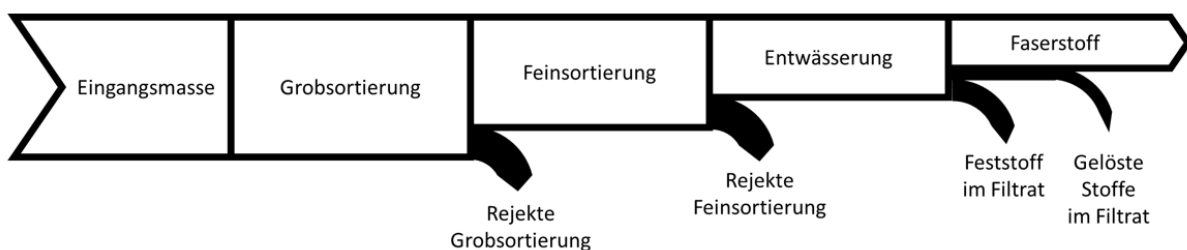


Abbildung 3-49: Vereinfachte Darstellung der Massenströme

Die Massenbilanz stellt eine einfache Möglichkeit dar, um zu differenzieren, ob ein Produkt in Standardanlagen oder in Spezialanlagen aufbereitet werden sollte. Fallen beispielsweise bei der Grobsortierung hohen Massenanteile papierfremden Materials an, kann es effizienter sein, dieses Produkt in spezialisierten Verfahren, wie bspw. Anlagen zur Aufbereitung von Getränkekartons, aufzubereiten. Entsprechend müsste anschließend der Nachweis der Rezyklierbarkeit in solchen Spezialanlagen erbracht werden.

Nachdem die Massenströme erfasst wurden, kann der Aspekt der Qualität beurteilt werden. Ein Qualitätsmerkmal der Rejektströme der Grob- und Feinsortierung ist

beispielsweise, wie gut Fasern und Füllstoffe von Fremdstoffen getrennt werden konnten. Damit die Rejektströme ggf. ebenfalls dem stofflichen Recycling zugeführt werden können, sollten diese möglichst frei von Fasern und Füllstoffen sein. Rejektströme sollten möglichst vermieden werden oder in der Produktentwicklung so beeinflusst werden, dass sich Faser- und Fremdmaterial sauber voneinander trennen lassen, sodass beide Teilströme - Akzept und Rejekt - wiederverwendet werden können und Abfall vermieden wird. Die Makrostickyanalyse ist bei der Feinsortierung ein wichtiger Indikator, um die Rejekte der Feinsortierung zu bewerten. Klebrige Verunreinigungen können nicht weiter rezykliert werden, sodass diese meist der thermischen Verwertung zugeführt werden.

Neben der Qualität der Rejektströme muss ebenfalls die Qualität des gewonnenen Faserstoffs nach der Entwässerung beurteilt werden. Der Blattklebetest (BKT) stellt hierbei ein erstes Indiz dafür dar, ob noch klebende Verunreinigungen im Faserstoff bzw. Papier vorhanden sind. Der BKT ist jedoch immer mit einer gewissen Subjektivität versehen. Diese kann durch Vergleichsuntersuchungen zwischen Laboren und entsprechende Schulungen auf ein Minimum reduziert werden. Eine zukünftige Alternative könnte das NIR-Imaging Verfahren der PTS bieten, um die Analyse der Laborblätter und somit der Qualität des gewonnenen Faserstoffs zu objektivieren. Die spektroskopische Analyse bietet eine Möglichkeit papierfremde Stoffe zu detektieren. Die NIR-Analyse der Blattoberfläche könnte durch weitere Analysen wie bspw. Thermogravimetrie ergänzt werden, um ein umfassenderes Bild des gewonnenen Materials zu erhalten.

Da beim Papierrecycling Wasser benötigt wird und das Schließen der Wasserkreisläufe weiterhin ein wichtiges Thema darstellt, muss das Prozesswasser ebenfalls in der Bewertung der Rezyklierbarkeit berücksichtigt werden. Die Auswirkung des rezyklierten Produktes auf das Prozesswasser kann anhand verschiedener Parameter erfasst werden. Der initiale CSB gibt einen ersten Hinweis, wie viel oxidierbares organisches Material bei der Zerfaserung in die wässrige Phase abgegeben wird. Dabei kann allerdings nicht differenziert werden, ob das Material kolloidal oder im Wasser gelöst vorliegt. Der CSB ist ein wichtiger Parameter für die Abwasserreinigung sowie zur Bewertung der Prozess- und Kreislaufwasserqualität. Je weniger CSB freigesetzt wird, desto geringer ist der Reinigungsaufwand des Prozesswassers in der Abwasserreinigung. Gleichzeitig ist ein geringer CSB im Prozesswasser wünschenswert, um die mikrobielle Aktivität und damit verbundenen

Produktion organischer Säuren gering zu halten. Organische Säuren bewirken eine pH-Wert-Absenkung und können zu Geruchsproblemen im Prozesswasser führen. Weitere Parameter, wie pH-Wert, kationischer Bedarf und Leitfähigkeit, sind wichtig für die Prozessführung in der Papierfabrik. Eine Änderung des pH-Wertes kann das Quellverhalten der Fasern und damit die Entwässerung verändern. Wird der kationische Bedarf oder die Leitfähigkeit verändert, kann dies Einfluss auf die Wirkung von Additiven haben. Die Analyse des Feststoffgehalts (Partikel größer 10 µm) im Filtrat nach der Entwässerung rundet das Gesamtbild des Prozesswassers ab. Die Analyse dieses Feststoffs mittels TGA ermöglicht Rückschlüsse auf den Anteil anorganischer Bestandteile im Filtrat.

Die Durchflusszytometrie bietet perspektivisch die Möglichkeit, die freigesetzten Bestandteile genauer quantitativ ermitteln und stofflich differenzieren zu können. Somit könnte zwischen kritischen und unkritischen Bestandteilen unterschieden werden. Diese Bestandteile werden mit der Durchflusszytometrie ebenfalls quantifiziert und dies kann entsprechend in der Bewertung der Rezyklierbarkeit berücksichtigt werden. Diese Möglichkeit bieten die zuvor genannten Parameter der Prozesswasseranalyse nicht. Allerdings stellt die Differenzierung von kritischen und unkritischen Bestandteilen bzw. eine Festlegung der Konzentrationen dieser kritischen Bestandteile eine neue Herausforderung dar.

4 Ergebnisdiskussion

Die Bewertung der Rezyklierbarkeit von Produkten ist eine komplexe Aufgabe, bei der verschiedenste Aspekte beachtet werden müssen. Ziel des Recyclings sollte stets die stoffliche Wiederverwendung der Ressourcen sein. Daher müssen die Produkte bei der Bewertung der Rezyklierbarkeit ganzheitlich betrachtet werden. Es gilt dabei verschiedenste Fragestellungen zu beantworten, um letztlich ein umfassendes Bild des Recyclingpotentials des untersuchten Produktes zu erhalten.

Am Beispiel der in diesem Projekt untersuchten Materialien lassen sich diverse Probleme bei der Bewertung der Rezyklierbarkeit aufzeigen. Die bisherigen Methoden (siehe AP 2) haben einen starken Fokus bei der Bewertung der Rezyklierbarkeit auf der Qualität des gewonnenen Fasermaterials. Dies ist in Bezug auf reine Papierprodukte auch angebracht. Die Produkte mit Mineralölbarriere sind jedoch meist als ein Verbundprodukt aus Papier und Mineralölbarriere zu verstehen. Dies hat zur Folge, dass beispielsweise bei der Sortierung mehr Material abgetrennt wird als dies bei Produkten ohne Mineralölbarriere üblich ist. Dass das Material abgetrennt werden kann, ist wünschenswert und notwendig, um das Fasermaterial und Füllstoffe möglichst vollständig wiederzuverwenden. Allerdings können die abgetrennten papierfremden Materialien Masseanteile von bis zu 40 % erreichen, die nicht mehr zu vernachlässigen sind. Im Sinne der ganzheitlichen Betrachtung der Rezyklierbarkeit, müssten diese papierfremden Massenströme ebenfalls hinsichtlich ihrer Rezyklierbarkeit betrachtet werden. Hieraus ergibt sich eine neue Fragestellung: Können die Bestandteile der Rejekte in Einzelkomponenten getrennt und diese wiederum rezykliert werden? Dies sind jedoch Fragen, die an dieser Stelle nicht geklärt werden können, die aber zur Bewertung der Rezyklierbarkeit eines Produktes betrachtet werden müssen.

Mit dieser Frage einher geht die Frage, inwiefern Produkte mit Mineralölbarriere in der Praxis in Standardanlagen zur Altpapieraufbereitung verarbeitet werden können oder, ob sie in Spezialanlagen, wie beispielsweise bei der Aufbereitung von Getränkekartons, aufbereitet werden müssten. Die Projektergebnisse legen nahe, dass Standardverfahren angewendet werden können. Dennoch könnten Spezialverfahren Produkte effizienter rezyklieren und dadurch auch Rejektströme einem Recycling zuführen. Entsprechend könnte es auch sinnvoll sein, Spezialverfahren bei der Rezyklierbarkeitsbewertung zu simulieren. Dies stellt in der Praxis wiederum die Sortieranlagen vor die Herausforderung zu erkennen, welches

Produkt für welchen Recyclingprozess geeignet ist und dieses Produkt an entsprechender Stelle auszusortieren. Ebenso müssen bereits die Verbraucher bei der Mülltrennung sensibilisiert werden, das Produkt dem passenden Recyclingstrom zuzuführen. Für viele Verbraucher wird es immer schwerer zu differenzieren, ob eine Verpackung im Altpapier oder in der Wertstofftonne entsorgt wird. Somit müssten bei der Bewertung der Rezyklierbarkeit ebenfalls Aspekte wie die Kennzeichnung von Produkten für bestimmte Recyclingströme und damit verbundene spezialisierte Verfahren berücksichtigt werden. Dass dies technologisch möglich und unter Umständen ökologisch sinnvoll ist, steht außer Frage. Die Frage ist hingegen, ob es auch wirtschaftlich sinnvoll ist?

Ein weiterer Aspekt, der bei der Rezyklierbarkeitsbewertung bisher außer Acht gelassen wurde, ist die Freisetzung von potentiell unerwünschten Stoffen, wie z. B. von Mikrostickies, in der wässrigen Phase bei der Altpapieraufbereitung. Diese Stoffe könnten sich einerseits im Papier, andererseits im Prozesswasser anreichern und langfristig zu Eigenschaftsänderungen des Papiers oder zu Produktionsproblemen, z. B. durch Ablagerungen auf Maschinenteilen, führen. Die Anreicherungsversuche über 5 Zyklen deuten zumindest keine Anreicherung im Papier oder Prozesswasser an. Ablagerungen auf Maschinenteilen oder im Leitungssystem konnten jedoch nicht betrachtet werden. Die Untersuchungen mit der Durchflusszytometrie zeigen, dass teilweise Produkte mit Mineralölbarriere mehr Partikel in das Prozesswasser freisetzen als Referenzprodukte ohne Barriere. Erste Indizien aus den Projektergebnissen weisen darauf hin, dass es möglich ist zu differenzieren, um welche Art von Partikel es sich handelt. Zum jetzigen Stand ist es jedoch nicht möglich zu bewerten, inwiefern die freigesetzten Partikel für das Papierrecycling problematisch sind. Die Untersuchung des Prozesswassers hinsichtlich der Durchflusszytometrie, aber auch anderer Parameter, wie beispielsweise pH-Wert, Leitfähigkeit, CSB und kationischer Bedarf, ist notwendig, um ein umfassendes Bild über die Auswirkung des rezyklierten Produktes auf das Prozesswasser und somit ebenfalls auf Produktionsabläufe zu erhalten.

Ein neuer Ansatz das Prozesswasser mit der ARS-Methode zu analysieren, erwies sich als nicht praktikabel, da die adsorbierte Masse auf dem Sieb zu gering war, um differenzierende Aussagen machen zu können. Die Ergebnisse der Durchflusszytometrie sind hingegen sehr vielversprechend. Im Sinne der Methodenentwicklung sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um das

Verfahren in eine standardisierte Methode zur Bewertung der Rezyklierbarkeit zu integrieren. Durch den Einsatz anderer bzw. selektiverer Farbstoffe könnte die Differenzierung von Partikeln im Prozesswasser erreicht werden. Die Untersuchung von Modellsubstanzen kann dazu beitragen, eine Referenzdatenbank zum automatisierten Probenabgleich zu erstellen, was z. B. in der Zellbiologie bereits etabliert ist. Die Durchflusszytometrie ist allerdings nur ein Mittel, um Partikel im Prozesswasser zu detektieren, zu quantifizieren und ggf. zu differenzieren. Gleichzeitig muss untersucht werden, inwiefern die detektierten Partikel das Recycling beeinflussen und wie dieser Einfluss hinsichtlich der Rezyklierbarkeit zu bewerten ist. Die untersuchten Typen der Mineralölbarriere haben in verschiedenen Parametern Vor- und Nachteile gegenüber den Vergleichsproben:

Proben mit Extrusionsbarriere weisen tendenziell einen höheren Massenanteil von 20 bis 40 % bei den Rückständen der Grobsortierung auf und haben dadurch eine geringere Faserausbeute als andere Produkte. Andererseits erzeugen die untersuchten Produkte mit Extrusionsbarriere kaum Rückstände bei der Feinsortierung und weisen nur sehr wenige Stickies auf. Auch die Prozesswasseranalyse deutet eine geringere Freisetzung von Partikeln ins Prozesswasser an.

Innerhalb der Proben mit Dispersionsbarriere muss differenziert werden, welches Material für die Barrierschicht eingesetzt wurde. Die untersuchten Proben mit Dispersionsbarriere weisen eine große Bandbreite von 0 bis 15 % bei Rückständen der Grobsortierung auf. Am Beispiel der genauer hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersuchten Proben B und M zeigen sich deutliche Unterschiede bei der Feinsortierung und Stickyanalyse. Probe B mit Styrol-Acrylat-Binder im Barrierestrich weist vergleichsweise hohe Rückstände bei der Feinsortierung auf (4,5 %). Diese Rückstände zeigen zudem ein erhebliches Stickypotenzial. Probe M mit einer PVA-Barrierschicht weist hingegen keine Rückstände bei der Grob- und Feinsortierung und entsprechend auch keine Stickies auf. Die PTS NIR-Imaging-Analyse der Laborblätter von Probe M nach der Feinsortierung zeigen jedoch, dass das PVA fein verteilt im Papier vorliegt. Auch die Analyse des Prozesswassers mittels Durchflusszytometrie deutet darauf hin, dass Barrierebestandteile des wasserlöslichen PVAs in großer Menge im Prozesswasser zu finden sind.

Die beiden Proben mit Adsorbentien weisen keine oder nur geringe Rückstände bei der Grob- und Feinsortierung auf. Auch die Stickyanalyse ist unauffällig. Die

Laborblätter weisen jedoch eine deutliche Graufärbung auf. Welche Auswirkung die Adsorbentien langfristig haben, kann an dieser Stelle nur vermutet werden. Einerseits könnten freie Adsorbentien im Altpapier vorhandene Mineralöle und ggf. andere unerwünschte Stoffe adsorbieren, andererseits könnten adsorbierte Stoffe wieder freigesetzt werden, wenn die Partikel z. B. durch mechanische Einflüsse zerkleinert oder höheren Temperaturen ausgesetzt werden.

Somit ist ersichtlich, dass die erfassten Parameter geeignet sind, um das Recyclingverhalten der Proben aus der papiertechnologischen Perspektive zu charakterisieren. Eine Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich der Rezyklierbarkeit des Produktes gestaltet sich jedoch schwierig, da die Auswirkung auf das gesamte Recyclingsystem betrachtet werden müsste. Die Auswirkung einer Anreicherung der im Papier verbleibenden Barrierebestandteile im Altpapierkreislauf, kann nur durch langfristiges Monitoring der Altpapierqualität abgeschätzt werden. Letztlich entsteht bei den Rezyklierbarkeitsuntersuchungen ein Spannungsfeld zwischen Ausbeute, somit auch der Wirtschaftlichkeit des Recyclings, der Qualität des Fasermaterials und des Prozesswassers, sowie der Prozesssicherheit durch den Eintrag von unerwünschten Stoffen, wie bspw. Stickies.

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

5.1 Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse

Die erzielten Forschungsergebnisse leisten einen Beitrag bei der Bewertung der Rezyklierbarkeit von Papier und Karton mit Mineralölbarriere und den daraus erzeugten Produkten für Verpackungszwecke. Die Anwendung der Durchflusszytometrie ermöglicht das Detektieren und Quantifizieren von Partikeln im Prozesswasser in der Größenklasse von 0,1 bis 100 µm, die in bisherigen Untersuchungen nicht betrachtet wurden. Das Wissen über die Freisetzung von Partikeln in das Prozesswasser, z. B. durch Barrierebestandteile, ermöglicht es seitens der Produktentwicklung Gegenmaßnahmen zu ergreifen, sollten diese Partikel problematisch sein.

5.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit

Durch die Einhaltung von Rezyklierbarkeitsbedingungen von Papier- und Kartonprodukten mit Mineralölbarriere bleibt Altpapier weiterhin als Rohstoff für die Herstellung von Papier- und Kartonprodukten erhalten. Dies steigert insbesondere die Wettbewerbsfähigkeit von KMU's, die Verpackungspapiere und -karton für den Lebensmittelsektor produzieren, da ihre Produkte weiterhin dem Altpapierkreislauf zugeführt werden können.

Auch die Papierverarbeiter, unter denen sich häufig KMU's befinden, und die Hersteller von verpackten Lebensmitteln profitieren von recyclingfähigen Produkten, da sie mit Papieren und Karton arbeiten können, deren Konformität für den Lebensmittelkontakt gewährleistet ist und eine nachhaltige Wertschöpfung sichergestellt bleibt.

Darüber hinaus werden durch die in Arbeitspaket 2.6 entwickelten Methoden zur Bewertung des Filtrats neue Möglichkeiten vorgestellt, durch die vor allem KMU innerhalb kurzer Zeit ihr Prozesswasser auf den Gehalt an hydrophoben oder klebrigen Bestandteile untersuchen lassen können. Letztlich können Produkte hinsichtlich der Freisetzung von Partikeln in das Prozesswasser charakterisiert werden. Daraus könnte sich ein Wettbewerbsvorteil für Produkte mit einer geringen Partikelfreisetzung ergeben.

5.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse

Einige der im Rahmen des Projektes erlangten Erkenntnisse zum Recycling von Papier- und Kartonprodukten mit Mineralölbarrieren können direkt von den KMU umgesetzt werden. Die Forschungsergebnisse tragen direkt dazu bei, die Methoden der Rezyklierbarkeitsbewertung weiterzuentwickeln. Gleichzeitig entsteht ein umfassenderes Bild der Auswirkungen von Barrierebeschichtungen auf Papier- und Prozesswasserqualität sowie die Prozesssicherheit bei der Papierproduktion. Diese Erkenntnisse können bereits bei der Produktentwicklung dazu beitragen, Produkte auch hinsichtlich ihrer Rezyklierbarkeit zu optimieren.

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 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Durchgeführte Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Veröffentlichung auf der Internetseite des PMV	Vorstellung des Forschungsvorhabens www.pmv.tu-darmstadt.de	Laufend
Treffen des projektbegleitenden Ausschusses	1. Vorstellung des Forschungsvorhabens, Diskussion und Festlegung der Vorgehensweise	04.06.2019
	2. Fortschrittsbericht, Diskussion der bisherigen Ergebnisse, Abstimmung der weiteren Vorgehensweise	15.10.2020
	3. Fortschrittsbericht, Diskussion der bisherigen Ergebnisse, Abstimmung der weiteren Vorgehensweise	07.07.2021
	4. Abschlusspräsentation, Diskussion der Ergebnisse	25.01.2022
Erstellen von Berichten	1. Fortschrittsbericht für die IGF: Bericht für den Verband Deutscher Papierfabriken (VDP) an europäische Papierfabriken, Zulieferer und Institute (INFOR-Forschungsreport)	QI/2020
	2. Fortschrittsbericht für die IGF: Bericht für den Verband Deutscher Papierfabriken (VDP) an europäische Papierfabriken, Zulieferer und Institute (INFOR-Forschungsreport)	QI/2021
Gremienarbeit	ZELLCHEMING Fachausschuss für Altpapierverwertung RECO- ZELLCHEMING Fachunterausschuss TECH, Heidenheim	24./25.09.19
Akademische Lehre	Ausbildung von Studierenden: Aufnahme von Projektinhalten in Vorlesung, Tutorien und Praktika	laufend
Beratung kleiner und mittlere Unternehmen	Technologietransfer in interessierte Unternehmen	laufend
Veröffentlichungen und Präsentationen von signifikanten Ergebnissen	<u>AiF-Tag</u> der FV Zellstoff- und Papierindustrie, Darmstadt: Vortrag, Diskussion und persönliche Kommunikation	21.03.2019
	<u>Vortrag</u> : Symposium der Papieringenieure 2019, Dresden	25./26.10.19
	<u>Vortrag und Diskussion</u> zur Durchflusszytometrie bei J.M. Voith SE & Co. KG	24.11.2020
	<u>Vortrag</u> zu Erkenntnissen der Rezyklierbarkeit von Mineralölbarrieren bei der Firma Sysmex Deutschland GmbH	08.12.2020
	<u>AiF-Tag</u> der FV Zellstoff- und Papierindustrie, Darmstadt: Vortrag, Diskussion und persönliche Kommunikation	04.11.2021

Durch die Veröffentlichungen, Vorträge und Treffen des projektbegleitenden Ausschusses war ein Ergebnistransfer zu KMU bereits während der Projektlaufzeit gewährleistet. Durch die große Anzahl der Projektbegleiter ist zudem eine große Reichweite des Ergebnistransfers 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 der Internetseite der Forschungsstelle wurde die Öffentlichkeit über die Forschungstätigkeit informiert. Die Vorstellung der Forschungsarbeiten sowie detaillierter Forschungsergebnisse auf Fachtagungen und in Gremien stellte die Bekanntmachung des Forschungsvorhabens und den Wissenstransfer gegenüber dem Fachpublikum aus der papierverarbeitenden Branche sicher. 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 6-2 aufgeführten Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit geplant.

Die im Forschungsbericht dargestellten Ergebnisse bieten für interessierte Unternehmen einen umfassenden Einblick in die Forschungsarbeiten. Eine entsprechende Kurzzusammenfassung der Forschungsergebnisse ist auf der Homepage des 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.

Tabelle 6-2: Geplante Maßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Gremienarbeit	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation aller relevanten Ergebnisse z. B. ZELLCHEMING-Fachausschüsse „RECO“, „TECH“, Vereinigung Pack-Und Wellpappenpapiere	ab Sommer 2022
Fachtagungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der relevanten Ergebnisse (z. B. Papier und Umwelt Tagung)	ab Sommer 2022
Veröffentlichungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der relevanten Ergebnisse (z. B. Wochenblatt für Papierfabrikation)	ab Sommer 2022
Ergebnisweitergabe an interessierte Fachverbände	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der relevanten Ergebnisse (z. B. Verband Die Papierindustrie, CEPI, 4evergreen)	ab Sommer 2022
Veröffentlichung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Präsentation der Ergebnisse (Internetseiten PMV, Forschungsvereinigung Zellstoff- und Papierindustrie im Verband Die Papierindustrie)	Q III/2022
Vorlesung an der Technische Universität Darmstadt, DHBW Karlsruhe, HS München	Übernahme der Ergebnisse in die akademische Aus- und Weiterbildung	ab Sommer 2022
Beratung kleiner und mittelständischer Unternehmen	Technologietransfer in interessierte Unternehmen	ab Sommer 2022
Veröffentlichung des ausführlichen Forschungsberichtes als PDF	Information interessierter Unternehmen über die Forschungsergebnisse	ab Sommer 2022

7 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 20521 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 Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Unser Dank gilt weiterhin den Industriepartnern sowie dem projektbegleitenden Ausschuss für die Bereitstellung von Probenmaterial und Unterstützung.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literaturverzeichnis

1. VERBAND DIE PAPIERINDUSTRIE. PAPIER 2021 - Ein Leistungsbericht.
2. MÜHLHÄUSER, M. *Möglichkeiten und Grenzen der Minimierung des Übergangs von Mineralölen auf Lebensmittel – Beitrag der Kartonindustrie*. Berlin, 2011. Expertendiskussion des deutschen Umweltbundesamts.
3. KERSTEN, A., PUTZ, H.-J., SCHABEL, S. Volatile Organic Compounds in Printed Papers and Measures for Removal in Recovered Paper Processing. In: TAPPI, Hg. Norcross, GA: TAPPI, 2010, 1.1-1.10 pdf.
4. N.N. *Empfehlung XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt* [online]. *Stand vom 01.04.2021* [Zugriff am: 1. Februar 2022]. Verfügbar unter: <https://bfr.ble.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf>
5. N.N. *Food contact guidelines for the compliance of paper & board materials and articles* [online], 2019 [Zugriff am: 1. Februar 2022]. Verfügbar unter: https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2020/09/Food-Contact-Guidelines_2019.pdf
6. N.N. *Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel* [online]. *Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009* [Zugriff am: 4. Februar 2022]. Verfügbar unter: https://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf
7. KERSTEN, A., PUTZ, H.-J., DEMEL, I., et al. Bewertung von Maßnahmen zur Problemlösung von Mineralöl in Verpackungspapieren und Karton : INFOR Schlußbericht zum INFOR-Forschungsvorhaben 155, (INFOR 155), 2012 [Zugriff am: 16. Dezember 2020].
8. EWALD, C., PUTZ, H.-J., KERSTEN, A., et al. Entfrachtung von Mineralölen aus Altpapierstoffsuspensionen : Schlußbericht INFOR-Projekt 156, (INFOR 156), 2014 [Zugriff am: 16. Dezember 2020].
9. EWALD, C., KERSTEN, A. Mineralölentfrachtung von Altpapierstoffen durch thermisch-mechanische Maßnahmen : Abschlußbericht zu dem IGF-Vorhaben 17272N, (IGF 17272N), 2014 [Zugriff am: 16. Dezember 2020].
10. 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, 2016.

11. HARLING, A., HELLING, R., SIMAT, T., et al. Ausmaße der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterial aus Altpapier in Lebensmittel. Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie, Entscheidungshilfeprojekt des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Projektnummer 2809HS012, 30. Mai 2012.
12. EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN. Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food [online]. *EFSA Journal*, 2012, **10**(6). ISSN 18314732. Verfügbar unter: doi:10.2903/j.efsa.2012.2704
13. GROB, K., BIEDERMANN, M., ARTHO, A., et al. Food contamination by hydrocarbons from packaging materials determined by coupled LC-GC [online]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 1991, **193**(3), 213-219. ISSN 0044-3026. Verfügbar unter: doi:10.1007/BF01199968
14. BIEDERMANN, M., INGENHOFF, J.-E., DIMA, G., et al. Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. Part II: advancement of migration during storage [online]. *European Food Research and Technology*, 2013, **236**(3), 459-472. ISSN 1438-2385. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00217-012-1909-2
15. LORENZINI, R. Food Safety and Mineral Oil Contaminated Paperboard Packaging: an Analytical Challenge and a Migration Study, 2012. Verfügbar unter: <http://amsdottorato.unibo.it/4898/>
16. JÖRG GUIDO SCHAUBERGER. Polymere als Barrierematerialien für Kartonverpackungen. Masterarbeit, 2009.
17. JOHANN EWENDER, ROMY FENGLER, ROLAND FRANZ, et al. *Funktionelle Barrieren gegen Mineralöl aus Papier- und Kartonverpackungen* [online]. *DLGG-Expertenwissen 10/2016*. 12 März 2022 [Zugriff am: 12. März 2022]. Verfügbar unter: https://www.dlg.org/fileadmin/downloads/lebensmittel/themen/publikationen/expertenwissen/lebensmitteltechnologie/2016_10_Expertenwissen_Barrieren.pdf
18. N.N. Mineralölproblem: Anbieter von Barrierelösungen bestätigen, dass ihre Produkte eingesetzt werden. *EUWID Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH*, **2016**(22), 10-11.
19. PTS. PTS-Methode RH 021/97 (2012), *Kennzeichnung der Rezyklierbarkeit von Packmitteln aus Papier, Karton und Pappe sowie von graphischen Druckerzeugnissen*.

20. Fachausschuss für Physikalische Halbstoff- und Papierprüfung. ZELLCHEMING Merkblatt V/18/62, *Prüfung von Holzstoffen für Papier, Karton und Pappe - Gravimetrische Bestimmung des Stippengehaltes von Stoffsuspensionen*.
21. RUNTE, S., SCHABEL, S., PUTZ, H.-J. Synergistische und antagonistische Effekte beim Deinken von Altpapiermischungen : AiF-Schlußbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 18288N, (AiF 18288N), 2017 [Zugriff am: 16. Dezember 2020].
22. GÖTZINGER, R., PUTZ, H.-J. Entwicklung einer Labormethode zur Bewertung des Mikro-Sticky-Potentials von Klebstoffapplikationen in Faserstoffsuspensionen sowie zur Optimierung von Altpapieraufbereitungsanlagen : AiF-Schlußbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 18521N, (AiF 18521N), 2018 [Zugriff am: 16. Dezember 2020].
23. PIGORSCH, E., HAMANN, L., FINGER, M. Neues Messverfahren zur direkten Makrosticky-Bestimmung - Anwendung der NIR-Imaging Messtechnik zur Stickyanalyse. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 2018, **146**(2), 80-85.
24. DIN EN ISO 4119:1996-05, *Halbstoffe - Bestimmung der Stoffdichte*.
25. ISO 1762:2015-06, *Paper, board and pulps - Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C*.
26. DIN EN 27888:1993-11, *Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit*.
27. DIN EN ISO 10523:2012-04, *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Werts*.
28. PUTZ, H.-J., HANECKER, E. Einfluss der Prozesswasserqualität auf das Deinkingverhalten (AiF-Projekt 18698 N). In: Darmstadt: PMV, 2017, 1.1.-1.26.
29. DIN 38409-41:1980-12, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41)*.
30. HAMANN, A. Untersuchung des Ablagerungsverhaltens klebender Verunreinigungen bei der Papierherstellung aus Altpapier. Dissertation, 2003.
31. RICKLEFS, N. Entwicklung einer neuen Methode zur Bewertung der Klebrigkeit von Filtrationsrückständen. Master Thesis, 2015 [Zugriff am: 30. Dezember 2015].
32. N.N. *Flowzytometer in Forschung und Industrie* [online]. *Papierindustrie* [Zugriff am: 4. Februar 2022]. Verfügbar unter: <https://www.sysmex.de/produkte/forschung-industrie/flowzytometrie.html>
33. NELLESSEN, B., TOLVANEN, J.-P. Moderne Stickiekontrolle in Papiermaschinen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 2010, **138**(10), 828-831.

34. DAMMEIER, C. Untersuchungen von Flotationsbedingungen bei Einsatz von Altpapier zur effizienten Abscheidung von Micro- und Macrostickies. Diplomarbeit, 2016 [Zugriff am: 23. Mai 2016].
35. N.N. *Assessment of Printed Product Recyclability: Scorecard for the Removability of Adhesive Applications* [online] [Zugriff am: 1. Februar 2022]. Verfügbar unter: <https://www.paperforrecycling.eu/publications/>
36. GROB, K. *Resultate zu Mineralöl in und aus Recyclingkarton und Druckfarben*. Zürich, 10. Juli 2010. Workshop des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) Berlin und des Kantonalen Labors Zürich – Mineralölanalytik im Lebensmittelbereich.
37. KERSTEN, A., PUTZ, H.-J., SCHABEL, S. Mineralöle in Lebensmitteln : Welche Rolle spielen Papier und Karton? Teil 2. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 2018, **146**(2), 90-97.
38. MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH; SMURFIT KAPPA HOYA PAPIER UND KARTON GMBH. Verpackungssystem. Erfinder: D. BECKER, F. CADONAU, J. SCHLEGEL. Anmeldung: 13. Juli 2018.
39. N.N. Biobasierte Barrierebeschichtungen für Papier [online]. *packaging journal*, 16. September 2020 [Zugriff am: 12. März 2022]. Verfügbar unter: <https://packaging-journal.de/biobasierte-barrierebeschichtungen-fuer-papier/>
40. BAUER, W., LEITNER, E., HOCHEGGER, A., et al. *Barrierepapier - Identifikation geeigneter (biobasierter) Barrierematerialien für die Beschichtung von Papier und Karton* [online]. 12 März 2022 [Zugriff am: 12. März 2022]. Verfügbar unter: <https://graz.pure.elsevier.com/de/projects/barrierepapier-identification-of-biobased-barrier-materials-for-s>
41. WALZL, A., KOPACIC, S., BAUER, W., et al. Comparison of the Functional Barrier Properties of Chitosan Acetate Films with Conventionally Applied Polymers [online]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2020, **25**(15). Verfügbar unter: doi:10.3390/molecules25153491
42. KOPACIC, S., WALZL, A., ZANKEL, A., et al. Alginate and Chitosan as a Functional Barrier for Paper-Based Packaging Materials [online]. *Coatings*, 2018, **8**(7), 235. Verfügbar unter: doi:10.3390/coatings8070235
43. JÖRG PADBERG, WOLFGANG BAUER, THORALF GLIESE. Alternative Öl- und Fettbarrieren auf Papier mit Nanocellulose: Neue Möglichkeiten der Barrierebildung. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1. Mai 2018, **146**(5), 260-263.

44. N.N. Nachhaltige Barrierebeschichtung aus Zucker [online]. *packaging journal*, 7. Januar 2021 [Zugriff am: 12. März 2022]. Verfügbar unter: <https://packaging-journal.de/ecoflexy-barrierebeschichtung-aus-zucker/>
45. EcoPaperLoop Method 1, *Recyclability Test for Packaging Products (Issue: July 2014)* [Zugriff am: 1. Februar 2022]. Verfügbar unter: http://www.ecopaperloop.eu/packaging/2014_EcoPaperLoop_Method_Recyclability_of_Packaging.pdf
46. INGEDE e.V., *INGEDE Method 4 - Analysis of macrostickies in pulps* [Zugriff am: 4. Februar 2022]. Verfügbar unter: <https://www.ingede.com/ingindx/methods/ingede-method-04-2013.pdf>
47. ZELLCHEMING Merkblatt RECO 1 - 2/2014, *Prüfung des Rezyklierhaltens von Verpackungen*.
48. UNI. 11743:2019, *Paper and board - Determination of parameters of recyclability of cellulose-based materials and products*.
49. Aticelca. MC 501:2017, *Analysis of the recyclability level of cellulose-based materials and products*.
50. Cepi, *Harmonised European laboratory test method to produce parameters enabling the assessment of the recyclability of paper and board products in standard paper and board recycling mills* [Zugriff am: 8. Februar 2022]. Verfügbar unter: <https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2021/02/REC-21-002.pdf>
51. PETRESCU, D. Entwicklung einer neuen Methode zur Bewertung der Rezyklierbarkeit von beschichteten Verpackungen. Bachelor Thesis, 2015 [Zugriff am: 22. April 2015].
52. KROHL, T., LORENEAK, P., GIERULSKI, A., et al. A new laser-optical method for counting colloidally dispersed pitch [online]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 1994, **9**(1), 26-30. ISSN 0283-2631. Verfügbar unter: doi:10.3183/npprj-1994-09-01-p026-030
53. RICHARDSON, D.E., GRUBB, M.J. Evaluation of mineral filler interaction with wood extractive colloids in pulp and paper mill process waters using flow cytometry. *J-FOR*, 2013, **3**(2), 16-21.
54. *DIN EN ISO 5263-1:2004-12, Faserstoffe_ - Nassaufschlagen im Labor_ - Teil_1: Aufschlagen von Chemiezellstoff (ISO_5263-1:2004); Deutsche Fassung EN_ISO_5263-1:2004*. Berlin: Beuth Verlag GmbH. Verfügbar unter: doi:10.31030/9568026

-
55. SACK, U., TÁRNOK, A., ROTHE, G., Hg. *Zelluläre Diagnostik. Grundlagen, Methoden und klinische Anwendungen der Durchflusszytometrie*. Basel: Karger, 2007. ISBN 978-3-8055-7928-5.
 56. ROTHE, G. Technische und methodische Grundlagen der Durchflusszytometrie. In: U. SACK, A. TÁRNOK und G. ROTHE, Hg. *Zelluläre Diagnostik. Grundlagen, Methoden und klinische Anwendungen der Durchflusszytometrie*. Basel: Karger, 2007, S. 27-70. ISBN 978-3-8055-7928-5.
 57. N.N. *Versuch 2: Grundlagen der Durchflusszytometrie* [online]. 11 März 2022 [Zugriff am: 11. März 2022]. Verfügbar unter: <https://docplayer.org/4044770-Versuch-2-grundlagen-der-durchflusszytometrie.html>

Anhang

Anhang 1: Tabellarische Zusammenfassung der Einzelergebnisse der
 Rezyklierbarkeitsuntersuchungen nach der PTS-Methode RH 021/97:2012,
 Kategorie II

Bezeichnung	Rückstand in %	Blattklebetest unsortierter Stoff	Blattklebetest sortierter Stoff	Bewertung
Probe A	0,6	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar
Probe B	0,8	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar
Probe C	0,6	Nicht klebrig	-	Rezyklierbar
Probe D	0,2	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar
Probe E	-	-	-	-
Probe F	-	-	-	-
Probe G	-	-	-	-
Probe H	20,5	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Bedingt Rezyklierbar
Probe I	-	-	-	-
Probe J	11,7	Klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar
Probe K	0,0	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar
Probe L	0,0	Nicht klebrig	-	Rezyklierbar
Probe M	0,0	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar
Probe N	-	-	-	-
Probe O	25,2	Klebrig	Nicht klebrig	Bedingt Rezyklierbar
Probe P	57,1	Klebrig	Nicht klebrig	Nicht Rezyklierbar
Probe Q	39,5	Klebrig	Nicht klebrig	Bedingt Rezyklierbar
Probe R	39,3	Klebrig	Nicht klebrig	Bedingt Rezyklierbar
Probe S	16,3	Klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar
Probe T	17,4	Klebrig	Nicht klebrig	Rezyklierbar

Anhang 2: Tabellarische Zusammenfassung der Einzelergebnisse der
Rezyklierbarkeitsuntersuchungen nach UNI 11743

Bezeichnung	Grob- rejekt in %	Stippen- gehalt in %	Makrosticky-Fläche Ø < 2000 µm in mm²/kg	Blattklebetest unsortierter Stoff	Blattklebetest sortierter Stoff	Optische Homogenität	Bewertung
Probe A	0	5,3	2201,7	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 2/ braune Basis	Rezyklierbar (A)
Probe B	0	15,23	368.023,19	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 2/ weiße Basis	Nicht Rezyklierbar
Probe C	-	-	-	-	-	-	-
Probe D	0	2,33	391,94	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 2/ graue Basis	Rezyklierbar (A)
Probe E	-	-	-	-	-	-	-
Probe F	-	-	-	-	-	-	-
Probe G	-	-	-	-	-	-	-
Probe H	0	22,5	7387,89	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 2/ weiße Basis	Rezyklierbar (B)
Probe I	-	-	-	-	-	-	-
Probe J	-	-	-	-	-	-	-
Probe K	0	3,36	435,22	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 1/ weiße Basis	Rezyklierbar (A+)
Probe L	-	-	-	-	-	-	-
Probe M	0	3,95	310,49	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 1/ weiße Basis	Rezyklierbar (A+)
Probe N	-	-	-	-	-	-	-
Probe O	29,96	0,15	57.040,3	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 1/ graue Basis	Nicht Rezyklierbar
Probe P	53,28	0,23	249,46	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 1/ weiße Basis	Nicht Rezyklierbar
Probe Q	35,67	0,25	153.034,1	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Stufe 1/ weiße Basis	Nicht Rezyklierbar
Probe R	-	-	-	-	-	-	-
Probe S	-	-	-	-	-	-	-
Probe T	-	-	-	-	-	-	-

Anhang 3: Tabellarische Zusammenfassung der Einzelergebnisse der

Rezyklierbarkeitsuntersuchungen nach der EcoPaperLoop-Methode

Bezeichnung	Grobrejekt in % (Punkte)	Stippengehalt in % (Punkte)	Makrosticky-Fläche Ø < 2000µm (mm²/kg) (Punkte)	Optische Homogenität (Punkte)	Bewertung (Punkte)
Probe A	0 (35)	1,4 (15)	2 627 (40)	(5)	Good recyclability (95)
Probe B	0 (35)	13,8 (11)	362 688 (-459)	(5)	Not suitable for any recycling process (-459)
Probe C	-	-	-	-	-
Probe D	0 (35)	0,6 (15)	466 (40)	(5)	Good recyclability (95)
Probe E	-	-	-	-	-
Probe F	-	-	-	-	-
Probe G	-	-	-	-	-
Probe H	0 (35)	27,2 (6)	8 815 (24)	(0)	Fair recyclability (65)
Probe I	-	-	-	-	-
Probe J	-	-	-	-	-
Probe K	0 (35)	1,2 (15)	520 (40)	(10)	Good recyclability (100)
Probe L	-	-	-	-	-
Probe M	0 (35)	4,7 (15)	25 531 (0)	(10)	Tolerable recyclability, but needs improved adhesive applications (60)
Probe N	-	-	-	-	-
Probe O	-	-	-	-	Im Pulper nicht aufzulösen!
Probe P	48,1 (-23)	1,9 (15)	22 (40)	(5)	Not suitable for use in standard recycling process (-23)
Probe Q	34,8 (-6)	0,2 (15)	35 (40)	(10)	Not suitable for use in standard recycling process (-6)
Probe R	29,2 (1)	2,3 (15)	48 (40)	(10)	Fair recyclability (66)
Probe S	20,9 (11)	0,2 (15)	76 (40)	(10)	Good recyclability (76)
Probe T	1,1 (12)	5,6 (15)	273 (40)	(0)	Fair recyclability (67)

Anhang 4: Tabellarische Zusammenfassung der Einzelergebnisse der

Rezyklierbarkeitsuntersuchungen nach der harmonisierten CEPI-Methodik

	Grob- rejekt in %	Stippen- gehalt in %	Makrosticky- Fläche Ø < 2000µm in mm²/kg	Blattklebetest			Optische Homogenität		
				unsortierter Stoff	grob-sortierter Stoff	feinsortierter Stoff	Unsortierter Stoff	Grob-sortierter Stoff	Feinsortierter Stoff
Probe A	0	0,7	80	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Nicht klebrig	beige/ homogen	beige/ homogen	beige/ homogen
Probe B	0	1,6	87674	Leichtes rupfen	Leichtes rupfen	Nicht klebrig	weiß/ homogen	weiß/ homogen	weiß/ homogen
Probe C	-			-	-				
Probe D	0	0	290	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Nicht klebrig	grau/ homogen	grau/ homogen	grau/ homogen
Probe E	-			-	-				
Probe F	-			-	-				
Probe G	-			-	-				
Probe H	0	21,2	-	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Nicht klebrig	weiß/ homogen	weiß/ homogen	weiß/ homogen
Probe I	-			-	-				
Probe J	-			-	-				
Probe K	0	0	57	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Nicht klebrig	weiß/ homogen	weiß/ homogen	weiß/ homogen
Probe L	-			-	-				
Probe M	0	0,1	63	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Nicht klebrig	weiß/ homogen	weiß/ homogen	weiß/ homogen
Probe N	-			-	-				
Probe O	21,3	0,2	30176	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Nicht klebrig	grau/ in- homogen	grau/ homogen	grau/ homogen
Probe P	45,4	0,3	65	Leichtes rupfen	Leichtes rupfen	Nicht klebrig	weiß/ in- homogen	weiß/ homogen	weiß/ homogen
Probe Q	35,7	0,3	71069	Nicht klebrig	Nicht klebrig	Nicht klebrig	weiß/ in- homogen	weiß/ homogen	weiß/ homogen
Probe R	-			-	-				
Probe S	-			-	-				
Probe T	-			-	-				

Anhang 5: Anzahl der Events der Proben B, D, M und P der Anreicherungsversuche in AP 3

Probe B	Pulp	GS	FS	Filtrat
Zyklus	Events	Events	Events	Events
1	248.550	158.756	140.926	150.833
2	163.952	144.943	131.201	134.503
3	165.754	152.969	164.839	157.759
4	154.729	169.933	155.091	171.261
5	155.174	151.804	149.022	129.150
Probe D	Pulp	GS	FS	Filtrat
Zyklus	Events	Events	Events	Events
1	153.044	104.604	96.377	90.795
2	156.259	109.166	93.732	93.575
3	158.665	106.715	102.800	100.788
4	155.171	119.723	109.763	110.464
5	160.080	122.002	107.267	108.390
Probe M	Pulp	GS	FS	Filtrat
Zyklus	Events	Events	Events	Events
1	372.591	154.446	119.415	120.401
2	365.636	150.663	110.663	112.095
3	369.963	191.463	134.756	122.943
4	367.758	214.875	157.580	168.799
5	319.552	116.312	88.185	95.928
Probe P	Pulp	GS	FS	Filtrat
Zyklus	Events	Events	Events	Events
1	104.925	97.901	92.344	90.297
2	132.797	102.509	88.951	95.678
3	133.516	97.432	87.709	101.661
4	108.979	93.034	99.643	96.776
5	129.777	48.409	46.415	109.097