

IGF-Forschungsvorhaben Nr. 17756 N

Laufzeit: 01.04.2013 - 31.01.2016

gefördert durch das



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

über die



**Extraktion von Altpapier und Altpapierstoffen mit über-
kritischem CO₂ – eine Möglichkeit zur Entfernung von kri-
tischen Inhaltsstoffen aus trockenem Altpapier**

Schlussbericht

Mai 2016

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Extraktion von Altpapier und Altpapierstoffen mit überkritischem CO₂ – eine Möglichkeit zur Entfernung von kritischen Inhaltsstoffen aus trockenem Altpapier

der Forschungsstelle(n)

Technische Universität Darmstadt,

Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

Das IGF-Vorhaben 17756 N der Forschungsvereinigung Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Darmstadt, 23.05.2016

Ort, Datum

Saskia Runte

A handwritten signature in blue ink that reads 'S-Runte'.

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Zusammenfassung

Das wesentliche Ziel des Projektes war die Untersuchung der Extraktion mit überkritischem CO₂ zur Entfrachtung von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier, um weiterhin einen multifunktionalen Einsatz dieses Rohstoffs, der auch die sensitiven Bereiche der Lebensmittel- und Verpackungsindustrie nicht ausschließt, zu gewährleisten.

Um einen möglichst repräsentativen Überblick über die Beladung an kritischen Inhaltsstoffen in verschiedenen Papier- und Kartonsorten aus dem deutschsprachigen Raum zu erhalten, wurden zunächst Produkte aus unterschiedlichen Kategorien (Zeitung, Faltschachtelkarton, ...) auf ihren Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen geprüft. Analysiert wurden Benzophenon, Bisphenol A, Diisopropylnaphthalin, Mineralölkohlenwasserstoffe (C₁₀ - C₂₅), Pentachlorphenol, Phthalate, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle, Formaldehyd, Glyoxal und primäre aromatische Amine. Bis auf polychlorierte Biphenyle und primäre aromatische Amine wurden alle Inhaltsstoffe in diversen Papier- und Kartonprodukten detektiert. Insgesamt zeigt sich, dass sich der Gehalt der Inhaltsstoffe zwischen den verschiedenen Papier- und Kartonprodukten sowie auch innerhalb der Produktkategorien deutlich voneinander unterscheiden kann.

Um den Extraktionsprozess zur Entfrachtung dieser Inhaltsstoffe mit überkritischem CO₂ effektiv und optimal gestalten zu können, wurden die für die Prozessauslegung und -gestaltung wesentlichen ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen der überkritischen CO₂-Extraktion betrachtet. Neben dem Einfluss der Extraktionsparameter Druck, Temperatur und eingesetzter CO₂-Menge, wurden weitere Parameter wie die Probenvorbehandlung und die Auswirkung des Ausgangsfeuchtegehalts der Probe auf die Extraktionseffizienz untersucht. Die Bearbeitung dieses Projektes hat gezeigt, dass die Extraktion von unerwünschten Inhaltsstoffen aus Altpapier mit überkritischem CO₂ möglich ist. Für jeden kritischen Inhaltsstoff und jede Produktkategorie müssen die optimalen Extraktionsbedingungen zur Entfrachtung individuell bestimmt werden. So lassen sich unpolare Stoffe wie Mineralöle aus Zeitungen bei moderaten Bedingungen von 40 °C und 100 bar bei geringem CO₂-Einsatz nahezu vollständig extrahieren, wohingegen polare Stoffe bei höherem Druck und/oder Temperatur bzw. einem höheren Feuchtegehalt besser extrahiert werden. Insgesamt lassen sich fast alle analysierten kritischen Inhaltsstoffe bei Extraktionsbedingungen bis zu 400 bar und 90 °C aus den verschiedenen Papier- und Kartonprodukten entfrachten.

Durch die Modellierung wurde gezeigt, dass die spezifische Menge an gelösten Inhaltsstoffen über die eingesetzte CO₂-Menge abnimmt. Da bei der Extraktion eine Vielzahl an Inhaltsstoffen aus den Altpapieren gleichzeitig entfrachtet werden, können sich die Löslichkeiten der einzelnen Stoffe möglicherweise, in Abhängig des extrahierten Papier- oder Kartonproduktes und des Ausgangsgehalts der Inhaltsstoffe, gegenseitig beeinträchtigen. So werden zum Beispiel neben einigen µg PCP noch diverse weitere Inhaltsstoffe im mg-Bereich extrahiert. Unter der Verwendung von drei zu ermittelnden Konstanten kann die Extraktion der

Inhaltsstoffe über die eingesetzte CO₂-Menge modelliert werden, wobei hier u. a. die Extraktorgeometrie und Porosität des Faserstoffs nicht betrachtet wurden. Eine weiterführende Modellierung war in dem Projekt nicht vorgesehen.

Ein weiterer Schwerpunkt des Projektes lag in der Erfassung von potenziellen Synergien, die sich aus der Behandlung mit überkritischem CO₂ für weitere Prozessschritte ergeben. Die Untersuchung verschiedener Papier- und Kartonsorten nach der Extraktion bei unterschiedlichen Prozessbedingungen hat gezeigt, dass die Extraktion keinen signifikanten Einfluss auf den Aschegehalt, auf die Fasereigenschaften, das Entwässerungsverhalten und das Wasserrückhaltevermögen hat. Untersuchungen des Makrostickygehalts haben gezeigt, dass die Gesamtstickyfläche sowie die Makrostickys unter 2.000 µm äquivalentem Kreisdurchmesser durch die Extraktion reduziert werden. Einen positiven Einfluss hat die Extraktion auf die Weiterreißarbeit, die bis auf eine Ausnahme durch die Behandlung mit scCO₂ gleich geblieben, bzw. gestiegen ist. Bei Betrachtung des Tensile-Index lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen. Unabhängig von Altpapier und Extraktionsbedingungen sinkt bzw. steigt der Tensile-Index durch die Extraktion. Alles in allem lässt sich bei den untersuchten Produkten kein signifikanter Einfluss der Extraktion auf die optischen Eigenschaften feststellen. Je nach Extraktionsbedingungen verändert sich der Weißgrad, bis auf zwei Ausnahmen, um ± 1 %-Punkt. Eine erste Untersuchung hat gezeigt, dass nach der Extraktion die Flotierbarkeit leicht reduziert ist und auch die Dithionitbleiche etwas schlechter wirkt, jedoch hat die Extraktion einen positiven Einfluss auf die Peroxidbleiche.

Wird die Auswirkung der Extraktion auf Prozesswassereigenschaften betrachtet, so zeigt sich, dass der pH-Wert leicht sinkt und die Leitfähigkeit ansteigt. Eine deutliche Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs konnte ermittelt werden, was die Umweltauswirkungen positiv beeinflusst. Nach der Extraktion ist die Retention im Prozesswasser erhöht, jedoch kann kein weiterer positiver Einfluss auf die Retentionswirkung der eingesetzten Additive festgestellt werden.

Die Wirtschaftlichkeit des Extraktionsprozesses lässt sich nicht genau abschätzen, da eine Übertragung vom Labor- auf den Industriemaßstab nicht uneingeschränkt möglich ist. Um die Wirtschaftlichkeit für eine potenzielle industrielle Anwendung zu verbessern und ein hochwirksames Verfahren für die Papier- und die papierverarbeitende Industrie zu schaffen, wurde innerhalb dieses Projektes ein erfolgreicher erster Vorversuch zur Förderung von Altpapierstoff im Extruder durchgeführt, was eine wesentliche Voraussetzung für eine kontinuierliche Prozessführung ist.

Insgesamt ist bereits der Nachweis einer erfolgreichen Entfrachtung der verschiedenen kritischen Inhaltsstoffe als innovativ zu werten. Besonders durch die Diskussionen über kritische Inhaltsstoffe in Lebensmittelverpackungsprodukten profitieren KMU der altpapierverarbeitenden Industrie und Papierverarbeiter von der Extraktion mit überkritischem CO₂, da der längerfristige und nachhaltige Einsatz von Altpapier als Rohstoff damit gesichert werden könnte.

Inhalt

Zusammenfassung	II
Inhalt.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.1.1 Altpapier	1
1.1.2 Kritische Inhaltsstoffe in Altpapier – Art, Vorkommen, toxikologische Eigenschaften und Gefährdungspotenzial	1
1.2 Stand der bisherigen Forschung zur Reduzierung kritischer Inhaltsstoffe in Papier- und Kartonprodukten aus Altpapier	11
1.3 Stand der Technik zur Extraktion mit überkritischen Fluiden	19
1.3.1 Überkritisches CO ₂ (scCO ₂)	19
1.3.2 Überkritische CO ₂ -Extraktion	21
1.3.3 Stand der bisherigen Forschung zur Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen mittels scCO ₂ in anderen Industriebereichen.....	24
2 Forschungsziel / Lösungsweg	25
2.1 Forschungsziel.....	25
2.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse	25
2.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse.....	26
2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels / Arbeitsschritte	27
2.2.1 Messung der Konzentration kritischer Inhaltsstoffe in Altpapierproben (Arbeitspaket 1)	27
2.2.2 Extraktion mit überkritischem CO ₂ – Ermittlung der Einflussgrößen (Arbeitspaket 2 + Arbeitspaket 3)	27
2.2.3 Modellierung der Löslichkeitskinetik verschiedener kritischer Inhaltsstoffe (Arbeitspaket 4)	28
2.2.4 Bewertung von Synergien – Auswirkung der Extraktion mit überkritischem CO ₂ auf Papiereigenschaften (Arbeitspaket 5)	29
2.2.5 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu alternativen Entfrachtungsverfahren (Arbeitspaket 6)	30
2.2.6 Voruntersuchungen für eine mögliche kontinuierliche Prozessführung (Arbeitspaket 7)	30
2.2.7 Dokumentation (Arbeitspaket 8)	30
2.2.8 Personaleinsatz	30

3	Material und Methodik	32
3.1	Auswahl der Rohstoffe	32
3.1.1	Altpapier	32
3.1.2	Flotationschemikalien	32
3.1.3	Bleichchemikalien	32
3.1.4	Retentionsmittel	33
3.2	Probenvorbehandlung	33
3.3	Quantitative Bestimmung von kritischen Inhaltsstoffen	36
3.4	Versuchsdurchführung	38
3.4.1	Extraktionsanlage HPE lab500	38
3.4.2	Bestimmung der papiertechnologischen Eigenschaften	39
3.4.3	Flotation	41
3.4.4	Bleiche	41
3.4.5	Retention	41
3.4.6	Prozesswassereigenschaften	41
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Extraktion von Altpapier mit scCO ₂	43
4.1.1	Gehalt an kritischen Inhaltsstoffen im Altpapier	43
4.1.1.1	Benzophenon	44
4.1.1.2	Bisphenol A	45
4.1.1.3	Diisopropylnaphthalin	45
4.1.1.4	Mineralölverbindungen	47
4.1.1.5	Pentachlorphenol	48
4.1.1.6	Phthalate	49
4.1.1.7	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	50
4.1.2	Extraktion von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier mit scCO ₂	51
4.1.2.1	Extraktion von Zeitungen	52
4.1.2.2	Extraktion von Wellpappenrohpapier	57
4.1.2.3	Extraktion von Selbstdurchschreibepapier	60
4.1.2.4	Extraktion von Faltschachtelkarton (unbedruckt)	61
4.1.2.5	Einfluss Strömungsgeschwindigkeit	68
4.1.2.6	Einfluss Packungsart und -dichte	69

4.1.3 Modellierung der Löslichkeit und deren Kinetik von kritischen Inhaltsstoffen aus Altpapier.....	73
4.1.4 Einfluss Extraktion auf papiertechnologische Eigenschaften	82
4.1.5 Einfluss Extraktion auf Prozesswassereigenschaften und Wirksamkeit von Prozessadditiven.....	93
4.2 Vorversuch kontinuierliche Fahrweise.....	96
4.3 Wirtschaftlichkeitsschätzung und Verfahrensvergleich	98
4.4 Schlussfolgerung.....	105
5 Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU).....	106
5.1 Voraussichtlicher Nutzen der angestrebten Forschungsergebnisse	106
5.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit.....	106
5.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse.....	107
6 Ergebnistransfer	108
7 Danksagung	109
8 Literaturverzeichnis	110