Modellierung des Einflusses von Faser- und Füllstoffeigenschaften auf Diffusionsvorgänge hydrophober organischer Stoffe im Papier

Am Fachbereich Maschinenbau

an der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Ing. Christian Ewald

aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Markus Biesalski

Tag der Einreichung:	26.05.2015
Tag der mündlichen Prüfung:	13.10.2015

Darmstadt 2015

D 17

CHRISTIAN EWALD
HRSG. SAMUEL SCHABEL

MODELLIERUNG DES EINFLUSSES VON FASER- UND FÜLLSTOFFEIGENSCHAFTEN AUF DIFFUSIONSVORGÄNGE HYDROPHOBER ORGANISCHER STOFFE IM PAPIER

FORTSCHRITT-BERICHTE
PAPIERTECHNIK

11

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

PMV

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2015

Copyright Shaker Verlag 2016
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4153-8
ISSN 1865-7419

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Für das Ermöglichen, Unterstützen und Fördern dieser Arbeit möchte ich dem Leiter des Fachgebiets Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Herrn Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel, herzlich danken. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Markus Biesalski sei für die bereitwillige Übernahme der Mitberichterstattung gedankt.

Frau Dipl.-Chem. Antje Kersten, den Herren Dr.-Ing. Hans Putz, Georg Hirsch und Dennis Voss, Herrn M.Sc. Henri Kröling und Herrn Dipl.-Ing. Klaus Villforth danke ich herzlich für die anregenden Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dank gilt auch allen anderen Mitarbeitern des Fachgebiets Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, sowie allen Studenten, die mich direkt oder indirekt unterstützt haben und deren Ergebnisse in diese Arbeit mit eingeflossen sind.

Für die Bereitstellung der verwendeten Füllstoffe und die Kochung der Langfaserzellstoffe, die eine umfassende Beurteilung des Einflusses der spezifischen Oberfläche von Füllstoffen und des Ligningehalts von Faserstoffen auf das Diffusionsverhalten hydrophober organischer Stoffe im Papier ermöglichte, sei dem Unternehmen Imerys S.A. und dem Institut Chemische Holztechnologie und Holzbiologie der Universität Hamburg ein besonderer Dank ausgesprochen.

Meiner Frau Marie-Pierre und meinen Eltern danke ich für Geduld, Unterstützung und Verständnis.

Gorxheimertal, den 7. November 2015



Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Stand der Forschung 5

2.1 Mineralölverbindungen in Lebensmitteln 5

2.1.1 Toxikologische Wirkung von Mineralölen 7

2.1.2 Gesetzliche Regelungen 8

2.2 Diffusionsvorgänge 10

2.2.1 Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an Feststoffoberflächen ... 11

2.2.2 Modell für die Migration von Kohlenwasserstoffen aus Papier in Lebensmittel 14

2.2.3 Papierspezifische Eigenschaften 17

2.3 Mineralölentfernung aus Altpapieren 19

2.4 Zusammenfassende Darstellung möglicher Einflussfaktoren auf die Mineralöladsorption im Papier 25

3 Problemstellung und Zielsetzung 27

4 Methodische Grundlagen 29

4.1 Arbeitshypothesen 29

4.2 Methoden und Normen 30

4.3 Vorüberlegungen und Versuchsdurchführung 31

4.3.1 Bei Untersuchungen zur Mineralölentfernung verwendete Rohstoffe und Chemikalien 32

4.3.2 Für Migrationsversuche eingesetzte Kohlenwasserstoffverbindungen 37

4.3.3 Bei Migrationsversuchen verwendete Faserstoffe und Pigmente 38

4.3.4 Reduzierung der Papierdichte 43
4.3.5 Blattbildung aus Lösemittelsuspensionen 44
4.3.6 Messung der spezifischen Oberfläche von Faserstoffen und deren Fraktionen 44
4.3.7 Gefriertrocknung von Faserstoffen 47
4.3.8 Versuchsaufbau und -durchführung bei Migrationsmessung 48
4.3.9 Analytik 50
4.3.10 Modellansatz 51
4.3.11 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Migration hydrophober organischer Substanzen zwischen beladenen und frischen Modellpapieren 53
4.3.12 Versuchsaufbau der Prozesse Heißluft- und Heißdampfbehandlung 54

5 Ergebnisse und Diskussion 57

5.1 Zusammenhang zwischen Austrag anorganischer Partikel und Mineralöl bei Flotation und Sedimentation 58
5.2 Gemessene Faserstoffeigenschaften 62
5.3 Mineralölaffinität einzelner Faserstoffe und Faserfraktionen mit unterschiedlichen Ligningehalten und bei zunehmender mechanischer Behandlung 66
5.4 Mineralölverteilung im Papier 73
5.4.1 Einfluss der Blattbildung 73
5.4.2 Einfluss von Papierdichte und Wasserstoffbrückenbindungen 74
5.4.3 Einfluss des Füllstoffgehalts 76
5.5 Modell zur Vorhersage der Migrationskinetik hydrophober organischer Stoffe in Papieren und Altpapiermischungen 78
5.5.1 Gleichgewichtskonzentration 78

5.5.2 Papierspezifische Konstante zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten ... 82
5.6 Validierung ... 86
5.6.1 Anwendbarkeit auf andere hydrophobe organische Verbindungen ... 88
5.6.2 Anwendbarkeit auf andere Temperaturbereiche ... 92
5.7 Vorhersage der Mineralölverteilung bei Gemischtlagerung ... 96
5.8 Berechnung der für einen vollständigen Austrag hydrophober organischer Substanzen benötigten Verweilzeit in der Trockenpartie ... 100
5.9 Ausdampfen hydrophober organischer Substanzen aus Papier bei freier Lagerung ... 102
5.10 Hitzebehandlung zur gezielten Mineralölentfernung aus Altpapier und Faserstoffsuspensionen ... 104
6 Zusammenfassung und Ausblick ... 113
Abbildungsverzeichnis ... 117
Tabellenverzeichnis ... 123
Abkürzungsverzeichnis ... 125
Formelzeichenverzeichnis ... 127
Literaturverzeichnis ... 131
Anhang ... 141
Lebenslauf ... 147