

Die Rotfärbung von aufbereitetem Altpapierstoff (Deinkingstoff) - Ursachen und Gegenmaßnahmen

Vom 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

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christoph Müller-Mederer

aus Frankfurt am Main

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Lothar Götttsching

Mitberichterstatter: Prof. Dr. phil. Erich Gruber

Tag der Einreichung: 22. April 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juli 2002

Darmstadt 2002

D 17

Erklärung:

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine fremde Hilfsmittel außer den genannten verwendet habe. Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, im April 2002

Ch. Hüller - Hecker

Vorwort

Für die wohlwollende Förderung und stete Unterstützung dieser Arbeit möchte ich dem Leiter des Fachgebiets Papierfabrikation an der Technischen Universität Darmstadt, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. L. Göttching, sehr herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Kollegen Frau Dr.-Ing. C. Ackermann und Herrn Dr.-Ing. H.-J. Putz für ihre zahlreichen fachlichen und menschlichen Hilfen und Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Az, Clariant GmbH, Herrn Dr. Frank, BASF Drucksysteme GmbH, und Herrn Dr. Schmidt, Siegwerk Druckfarben GmbH, sei für ihre Diskussionsbereitschaft und praktischen Hinweise gedankt. Mein Dank richtet sich außerdem an die Unternehmen BASF Drucksysteme GmbH, Stuttgart, und Siegwerk Druckfarben GmbH, Siegburg, für die Bereitstellung von Probematerial.

Gedankt sei der Internationalen Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik (INGEDE) e.V. für die finanzielle Unterstützung des Forschungsvorhabens.

Ein weiterer Dank gebührt den Studenten, die im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten an dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Mein herzlichster Dank richtet sich schließlich an meine Eltern. Sie haben mir die Erziehung und Unterstützung gegeben, die das Fundament für diese Arbeit legten.

Darmstadt, im April 2002

Ch. Müller - Hecker

Inhaltsverzeichnis

0 Liste der verwendeten Buchstaben und Abkürzungen	IV
1 Einleitung	1
1.1 Einsatz von aufbereitetem Altpapier in der Papierproduktion	1
1.2 Problematik der Rotfärbung und deren Folgen	6
1.3 Stand der bisherigen Forschung	9
1.4 Zielsetzung und Versuchssystematik.....	11
2 Mess- und Analyseverfahren zur Beurteilung der Rotfärbung	14
2.1 Entstehung und Beeinflussung von Farbe	14
2.1.1 Chemische Konstitution eines Farbmittels.....	15
2.1.2 Physikalische Eigenschaften eines Farbmittels.....	19
2.2 Charakterisierung der Rotfärbung mittels farbmetrischer Kenngrößen	21
2.2.1 Kenngrößen des CIELAB-Farbsystems.....	21
2.2.2 Einfluss von Partikelverteilung und -konzentration auf farbmetrische Kenngrößen.....	23
2.2.3 Zusammenfassende Betrachtung.....	26
2.3 Identifikation roter Farbmittel	27
2.3.1 Einführung in die chemische Analytik.....	27
2.3.2 Probenvorbereitung.....	28
2.3.3 Dünnschichtchromatographie (DC)	29
2.3.4 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).....	31
2.3.5 Grenzen der chemischen Analytik	36
2.4 Quantitative Analyse von roten Farbmitteln	38
2.4.1 Einführung.....	38
2.4.2 Probenvorbereitung.....	39
2.4.3 Molekülabsorptionsspektroskopie.....	39
2.4.4 Beurteilung der Genauigkeit mittels statistischer Methoden	44
3 Versuchsbedingungen und Prüfverfahren	51
3.1 Probematerialien.....	52
3.1.1 Industrieproben und ausgewählte Druckerzeugnisse	52

3.1.2 Probedrucke nach dem Illustrationstiefdruckverfahren	52
3.1.3 Probedrucke nach dem Offsetverfahren	56
3.2 Versuchsdurchführung	56
3.2.1 Zerfaserung	56
3.2.2 Laborflotation	57
3.2.3 Hyperwäsche	58
3.2.4 Bleiche	58
3.2.5 Druckentspannungsflotation (DAF)	59
3.3 Prüfverfahren	59
3.3.1 Probenvorbereitung	59
3.3.2 Durchführung	59
4 Ursachen der Rotfärbung	62
4.1 Identifikation der verursachenden Farbmittel	63
4.1.1 Auswahl der Referenzfarbmittel	63
4.1.2 Ergebnisse der chromatographischen Analysen	69
4.1.3 Quantifizierung der Farbmittel	75
4.2 Diskussion potentieller Eintragsquellen	77
4.3 Modellierung des Zerfaserungsprozesses	79
4.3.1 Vorstellung des Modells	79
4.3.2 Versuchsplanung und -durchführung	83
4.3.3 Versuchsauswertung	85
4.3.4 Ergebnisse der linearen Regressionsmodelle	90
4.3.5 Ergebnisse der quadratischen Regressionsmodelle	92
4.3.6 Einfluss der Natronlauge auf die Entfernung des Pigments P.R. 57:1	95
4.4 Konsequenzen einer Rotfärbung auf farbmetrische Kenngrößen	102
4.5 Deinkbarkeit roter Druckfarben in Relation zu weiteren Buntfarben	104
5 Maßnahmen gegen die Rotfärbung	108
5.1 Optimierung des Druckerzeugnisses	108
5.1.1 Einfluss der Pigmentherstellung und -nachbehandlung	111
5.1.2 Einfluss der Alkalistabilität eines roten Pigments	113
5.1.3 Einfluss der Zugabe eines Nuancierfarbstoffs	115
5.1.4 Einfluss des Bedruckstoffs	119

5.1.5 Einfluss des Druckfarbenbindemittelanteils	123
5.1.6 Einflussfaktoren im Offsetdruck	123
5.2 Maßnahmen im Rahmen der Altpapieraufbereitung	126
5.2.1 Übersicht	126
5.2.2 Altpapierqualität und Zerfaserung	128
5.2.3 Bleiche von Altpapierstoff	129
5.2.4 Prozesswasserreinigung	133
5.3 Nuancierung.....	136
5.4 Zusammenfassende Betrachtung und Bewertung.....	138
6 Zusammenfassung und Ausblick	140
7 Literaturverzeichnis.....	144

0 Liste der verwendeten Buchstaben und Abkürzungen**Lateinische Buchstaben:**

A	Absorptionsmaß
A	Flotationsausbeute
A	Schmutzpunktfläche
a*	Wert auf der Rot-Grün-Achse im CIELAB-Farbsystem
\bar{a}_0	Mittelwert einer Blindwertbestimmung
b	Schätzwert eines Regressionskoeffizienten
b*	Wert auf der Gelb-Blau-Achse im CIELAB-Farbsystem
c	Konzentration eines Farbmittels
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
d	Schichtdicke
E	Energie eines Lichtquants
e	Residue
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Stärke eines austretenden Lichtstrahls
I_0	Stärke eines einfallenden Lichtstrahls
K	Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient
K_{DP}	Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient einer deinkten Stoffprobe
K_{UP}	Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient einer undeinkten Stoffprobe
K_0	Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient einer druckfarbenfreien Stoffprobe
L*	Wert auf der Hell-Dunkel-Achse im CIELAB-Farbsystem
m	Zahl der Niveaustufen
N	Bodenzahl
n	Zahl der unabhängigen Variablen (Faktoren)
P	Statistische Sicherheit
R	Spektraler Reflexionsfaktor
R_∞	Spektraler Reflexionsfaktor eines lichtundurchlässigen Papierstapels
r^2	Bestimmtheitsmaß
S	Dichtebezogener Lichtstreuoeffizient
T	Transmission

t_M	Retentionszeit eines Laufmittels
t_R	Retentionszeit einer Substanz
V	Variationskoeffizient
$W_{1/2}$	Halbwertsbreite eines chromatographischen Signals
X	Normfarbwert
x	Unabhängige Variable eines Modells
\bar{x}	Normspektralwert
Y	Normfarbwert, Hellbezugswert
ΔY	Filtratverdunkelung
y	Abhängige Variable eines Modells
\hat{y}	Geschätzter Wert einer abhängigen Variable
\bar{y}	Mittelwert einer abhängigen Variable
\bar{y}	Normspektralwert
y_B	Bestimmungsgrenze
Z	Normfarbwert
\bar{z}	Normspektralwert

Griechische Buchstaben:

α	Absorptionskoeffizient
α	Irrtumswahrscheinlichkeit
α	Selektivitätsfaktor
β	Regressionskoeffizient
ϵ^0	Eluentenstärke
η	Dynamische Viskosität
κ	Bezogener Absorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
σ_B	Standardabweichung einer Blindwertbestimmung
τ	Transmissionsgrad
ν	Frequenz
φ	Farbreiz

Abkürzungen:

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AGRAPA	Arbeitsgemeinschaft graphischer Papiere
AP	Altpapier
AS	Amid einer Säure
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BONS	Betaoxynaphthoesäure
B.R.	Basic Red
BS	Bedruckter Stoff
B.V.	Basic Violet
CCF	Central Composite Face
CF	Kupferferrocyanid
C.I.	Colour Index
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DAF	Dissolved Air Flotation (Druckentspannungsflotation)
DC	Dünnschichtchromatographie
DEM _{Lab}	Deinkbarkeitsmaßzahl im CIELAB-Farbraum
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIP	Deinked pulp (Deinkingstoff)
DMF	Dimethylformamidin
DOMAS	Digital Optical Measurement and Analysis System
dpi	Dots per inch
DS	Deinkter Stoff
EG	Entfernungsgrad
EN	Europäische Normung
FAS	Formamidinsulfinsäure
HOMO	Highest occupied molecule orbital
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IBAS	Interaktives Bildanalyse System
IE	Ink Elimination
IfP	Institut für Papierfabrikation
IFRA	International Association for Newspaper and Media Technology

INGEDE	Internationale Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik e.V.
IR	Infrarot
ISO	International Standardization Organization
LUMO	Lowest unoccupied molecule orbital
LWC	Light weight coated
MO	Molekülorbital
otro	Ofentrocken
PAC	Polyaluminiumchlorid
P.B.	Pigment Blue
PGW	Pressure groundwood (Druckschliff)
P.R.	Pigment Red
PTM	Phosphorwolframmolybdänsäure
PTS	Papiertechnische Stiftung
P.V.	Pigment Violet
P.Y.	Pigment Yellow
RP	Reversed Phase (Umkehrphase)
SAQ	Summe der einfachen Abweichungsquadrate
SC	Supercalendered
SQE	Quadratsumme der erklärten Abweichungen
SQR	Quadratsumme der nicht erklärten Abweichungen
SQT	Quadratsumme der zu erklärenden Abweichungen
S.R.	Solvent Red
STM	Siliciumwolframmolybdänsäure
TMP	Thermomechanical pulp (Thermomechanischer Refiner-Holzstoff)
ULWC	Ultra light weight coated
US	Unbedruckter Stoff
UV	Ultraviolett
ZDP	Zeitungsdruckpapier

1 Einleitung

1.1 Einsatz von aufbereitetem Altpapier in der Papierproduktion

Altpapier ist seit Jahrzehnten die wichtigste Rohstoffkomponente bei der Herstellung von Papier in der Bundesrepublik Deutschland. Die Papierindustrie hat im Jahre 2001 insgesamt 11,6 Mio. t Altpapier verarbeitet, was einem Anteil von 68,5 % am gesamten Faserrohstoffeinsatz (Zellstoff, Holzstoff, Altpapier) entspricht. Dieser Trend wird sich auch in Zukunft fortschreiben, verbunden mit einer weiteren, wenn auch nur noch sehr gedämpften Zuwachsrate des Altpapieranteils. Haupttriebfedern für den Altpapiereinsatz bleiben weiterhin ökonomische und ökologische Gründe sowie gesetzliche Auflagen.

Die Wiederverwendung von Altpapier führt zu einer Verminderung des Hausmülls und reduziert die Entsorgungs- und Deponiekosten der Kommunen. Altpapier ist mit vergleichsweise wenig spezifischer Energie aufzubereiten, da die Fasern schon vorher als Zellstoff oder Holzstoff aufgeschlossen wurden. Trotz der notwendigen Abtrennung und/oder Umformung von durch Verarbeitung oder Gebrauch hinzugefügten Fremdstoffen und Verunreinigungen liegen die Aufbereitungskosten noch immer unter dem Niveau des Aufschlusses und der Aufbereitung von Primärfasern. Gleiches gilt für die Beschaffungskosten. Durch den verstärkten Wiedereinsatz von gebrauchten Fasern werden zusätzlich natürliche Ressourcen (fossile Brennstoffe, Rohstoffe) geschont und Belastungen der Umwelt (Luft, Wasser) durch Emissionen verringert¹.

Altpapiererfassung und Altpapierverwertung werden durch gesetzliche Maßnahmen und Auflagen geregelt. Die Verpackungsverordnung (1991) für gebrauchte Verpackungsmaterialien, der Entwurf einer Altpapierverordnung, dem die Arbeitsgemeinschaft graphischer Papiere (AGRAPA) durch eine freiwillige Selbstverpflichtung zur Rücknahme und Verwertung gebrauchter graphischer Papiere (1994 bzw. deren Fortschreibung 2001) zuvorkam, sowie das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (1996) verdeutlichen diese Bestrebungen. Ausschlaggebend für den Eingriff des Staates mittels Gesetzen und Verordnungen sind der drohende Entsorgungsnotstand und eine höhere Sensibilisierung der Bevölkerung gegenüber ökologischen Aspekten. Die abfallwirtschaftlichen Ziele lassen sich aus dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz ableiten. Vorrang hat die Vermeidung von Abfall. Dem folgt eine stoffliche oder energetische Verwertung (Recycling) des Abfalls. Erst in letzter Instanz ist eine schadlose Beseitigung (Deponierung) zulässig.

Vor der Verwertung von Altpapier liegt dessen Erfassung. Der Grad der Altpapiererfassung wird durch die Altpapier-Rücklaufquote charakterisiert. Sie resultiert aus dem prozentualen Quotienten der erfassten Altpapiermenge und dem Papierverbrauch. Demgegenüber steht die Altpapier-Einsatzquote, die das prozentuale Verhältnis von eingesetzter Altpapiermenge zu der Papierproduktion beschreibt. Dank flächendeckender Erfassungssysteme lag die Altpapier-Rücklaufquote im Jahr 2001 in der Bundesrepublik Deutschland mit 76 % auf einem außerordentlich hohen Niveau. Die Altpapier-Einsatzquote erreichte 2001 einen Wert von 65 % und repräsentiert ebenfalls eine internationale Spitzenstellung². Die Vergleichswerte für Europa bewegten sich im Jahre 2000 bei 53 % (Altpapier-Rücklaufquote) bzw. 45 % (Altpapier-Einsatzquote) und dokumentieren die herausragende Position Deutschlands.

Um den Stand des Altpapiereinsatzes beurteilen zu können, muss eine Differenzierung der Altpapier-Einsatzquote in die vier Hauptproduktgruppen Verpackungspapiere und -pappen, graphische Papiere, Hygienepapiere und technische und Spezial-Papiere erfolgen. Abb. 1-1 belegt die starke Abhängigkeit der Altpapier-Einsatzquote von der jeweiligen Produktgruppe.

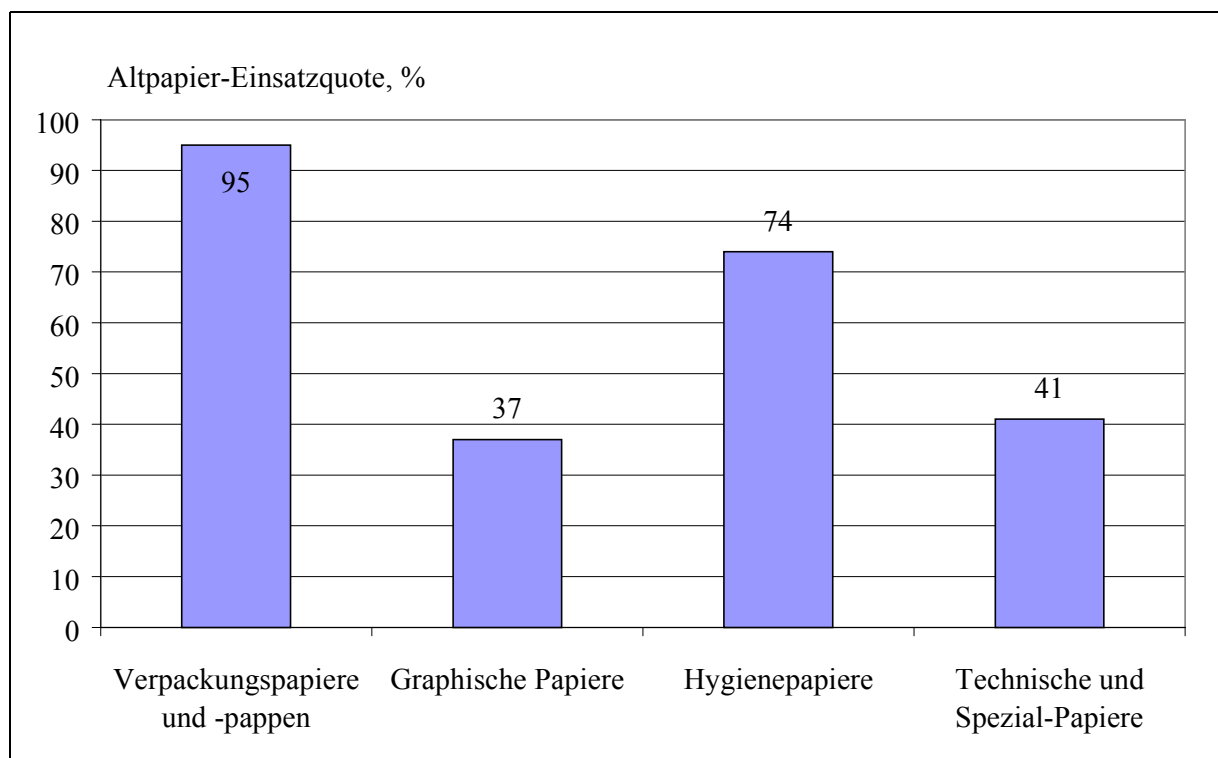


Abb. 1-1: Altpapier-Einsatzquoten in Deutschland nach Produktgruppen (2000)²

Die Differenzen resultieren aus den unterschiedlichen Qualitätsanforderungen, die aufbereitetes Altpapier erfüllen muss, um bei der Produktion bestimmter Papiersorten eingesetzt zu

werden. Je höher das Anforderungsprofil ist, desto schwieriger wird es, Altpapier als Rohstoff zu nutzen.

Bei Verpackungspapieren (38 % Produktionsanteil bei einer Jahresproduktion von 18 Mio. t) reicht in den meisten Fällen die Entfernung artfremder Materialien wie Metall und Kunststoff sowie Faserstippen und Splitter aus. Entsprechend hohe Altpapier-Einsatzquoten können unter Verwendung moderner Aufbereitungstechnik erzielt werden. Mit 95 % ist allerdings eine Sättigungsgrenze erreicht, da z.B. ein Teil der Verpackungspapiere aus qualitativen Gründen oder aufgrund gesetzlicher Auflagen nicht aus Altpapier gefertigt werden kann.

Für die drei übrigen Produktgruppen spielen die optischen Eigenschaften und die Verringerung des Gehalts an Inhaltsstoffen eine wichtige Rolle. Dies erfordert einen höheren Aufwand bei der Aufbereitung, der zudem mit höheren Stoffverlusten verbunden ist. In den beiden kleinsten Produktgruppen, den Technischen und Spezial-Papieren (7 % Produktionsanteil) und den Hygienepapieren (6 % Produktionsanteil) liegt die Quote bei 41 % bzw. 74 %. Hier wird die Möglichkeit des Altpapiereinsatzes einerseits aus qualitativen Gründen (Technische und Spezial-Papiere) und andererseits durch das Verbraucherverhalten (Hygienepapiere) an Grenzen stoßen. Aufgrund der sehr geringen Produktionsanteile würden sich nennenswerte Steigerungen nur untergeordnet in der gesamten Altpapier-Einsatzquote bemerkbar machen³.

Mit 49 % Produktionsanteil stellen die graphischen Papiere das stärkste Segment dar. Demgegenüber steht hier die niedrigste Altpapier-Einsatzquote von 37 %. Innerhalb dieser Produktgruppe muss aufgrund des großen Sortenspektrums eine weitere Differenzierung vorgenommen werden. Eine hohe Quote wird derzeit nur bei der Herstellung von Zeitungsdruckpapier (117 %) und Recyclingpapier, das definitionsgemäß zu 100 % aus Altpapier besteht, erreicht. Quoten über 100 % sind aufgrund der während der Aufbereitung anfallenden Verluste möglich. Der Wert für sonstige graphische Papiere (holzhaltige Magazinpapiere und holzfreie Papiere) befindet sich dagegen bei 18 %.

Die klassische Altpapieraufbereitung entspricht eigentlich einem Downcycling-Prozess, da Teile der eingesetzten Altpapiersorten ursprünglich höherwertige Papiersorten (z.B. gestrichene Papiere) darstellten als das nach dem Prozess erzeugte Neupapier (z.B. Zeitungsdruckpapier). Die Entwicklungen der letzten Jahre führen in Richtung eines Upcycling-Prozesses, so dass die (optischen) Qualitätseigenschaften der eingesetzten Papiersorten nach dem Aufbe-

reitungsprozess auf einem höheren Niveau liegen, als dies vorher der Fall war^{4, 5}. Nicht zu vernachlässigen sind die mit dem Upcycling verbundenen höheren Investitions- und Betriebskosten der Altpapieraufbereitung. Trotzdem sind nur dank Upcycling weitere Steigerungen beim Einsatz von Altpapier bei der Herstellung von holzhaltigen graphischen Papieren zu erwarten. Altpapieranteile in tiefdruckfähigen SC- und LWC-Papieren bis zu 30 bzw. 20 % belegen den Erfolg dieser Strategie⁶. Eine Steigerung bei der Produktion von holzfreien Papieren ist aufgrund der unzureichenden Verfügbarkeit entsprechender Altpapierqualitäten nicht zu erwarten. Prognosen gehen von einem Anstieg der Einsatzquote auf 30 % bis zum Jahre 2005 für den gesamten Bereich der sonstigen graphischen Papiere aus⁷.

Neben den Qualitätseigenschaften des Altpapierstoffs in Bezug auf das zu produzierende Papier sind dessen Verarbeitungseigenschaften beim Lauf durch eine Papier- oder Druckmaschine ebenso wichtig. Die Abtrennung oder Inaktivierung von klebenden Verunreinigungen und Ablagerungen (Stickies), die z.B. über Kleberücken in das Altpapier gelangen und zu kostenintensiven Maschinenstillständen führen können, ist als eine der Hauptaufgaben zu nennen.

Um Altpapier zur Herstellung von neuem Papier verwenden zu können, muss es dem Einsatzzweck entsprechend aufbereitet werden. Grundsätzlich erfolgt dies durch mechanische, chemische oder thermische Maßnahmen, die miteinander kombiniert werden. Ziel ist es, die Eigenschaften des ehemaligen Primärfaserstoffes wieder herzustellen bzw. im Sinne eines Upcycling zu verbessern, oder, wenn dies z.B. durch irreversible Faserkürzungen, Verhornung und nicht zu entfernende Verunreinigungen nicht möglich ist, den Qualitätskriterien des neuen Produkts zu genügen.

Neben der Entfernung artfremder Materialien sowie Faserstippen und Splitter werden beim Einsatz von Altpapier für die Herstellung graphischer Papiere zusätzliche Anforderungen an die optischen Eigenschaften (spektraler Reflexionsfaktor, Helligkeit, Farbort) gestellt. Für das zu erzeugende Endprodukt wie z.B. Zeitungsdruckpapier, SC- oder LWC-Papier bestehen Färbungsstandards der IFRA bzw. des Bundesverbands Druck und Medien. Diese Standards sind mit engen Toleranzen einzuhalten, um ein konkurrenzfähiges Produkt am Markt anbieten zu können. Strebt man die teilweise oder völlige Substitution einer Frischfaserkomponente durch aufbereitetes Altpapier an, so dürfen sich dessen optische Eigenschaften nicht negativ auf das Endprodukt auswirken. Ein Druckfarben-Entfernungsprozess (Deinking) ist deshalb

bei der Aufbereitung unumgänglich, da Druckfarbenpartikel in Abhängigkeit von ihrer chemischen Struktur und Partikelverteilung selektiv Licht aus dem sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren und das Reflexionsverhalten eines Deinkingstoffs reduzieren. Voraussetzung für einen Austrag der Druckfarbe ist deren Ablösung von der Faser, was durch Zufuhr von mechanischer Energie und Zugabe von Wasser und Natronlauge während der Zerfaserung ermöglicht bzw. unterstützt wird. Die entsprechenden Prozessstufen für den Austrag sind die Flotation und die Wäsche. Deinkingverfahren laufen, wie alle technischen Prozesse, mit einem Wirkungsgrad von unter 100 % ab. Die besondere Herausforderung besteht darin, Druckfarben auszutragen, die sich z.T. in ihren spezifischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. In der Praxis versucht man durch Kombination und Mehrfachschaltung von Flotations- und Waschstufen, den Wirkungsgrad zu optimieren. Unabhängig vom erreichten Wirkungsgrad verbleiben immer Restdruckfarbenpartikel im Faserstoff. Deren Folgen auf die optischen Eigenschaften kann man durch weitere Prozessstufen entgegenwirken.

Durch Zufuhr von thermischer und mechanischer Energie in einer Dispergierung werden verbliebene Druckfarbenpartikel von den Fasern abgelöst und größere, störende Partikel unter die Sichtbarkeitsgrenze von 50 µm kreisäquivalentem Durchmesser zerkleinert. Abgelöste Partikel können in einer nachfolgenden Flotation ausgetragen werden. Die Zerkleinerung bewirkt zum einen eine Verbesserung der optischen Reinheit, zum anderen eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Druckfarbenpartikel, was das Reflexionsvermögen reduziert und zu einem leichten Abfall im Weißgrad führt.

Im Rahmen der ligninerhaltenden Bleiche von Deinkingstoff werden chromophore Systeme zerstört oder inaktiviert. Neben der Bleiche von ligninhaltigen Holzstofffasern erlaubt der Einsatz von reduktiven Bleichchemikalien die Entfärbung von Restdruckfarbenpartikeln und Farbstoffen.

Parallel zu den Entwicklungen im Anlagenbau, bestehende Aufbereitungskonzepte weiter zu optimieren, verändern sich die Zusammensetzung und Qualität des aufzubereitenden Altpapiers. Hierzu gehört u.a. der stark steigende Anteil mehrfarbig bedruckter Druckerzeugnisse in der Deinkingware, die man üblicherweise verwendet, wenn Altpapier für den Einsatz in holzhaltigen graphischen Papieren aufbereitet wird. Deinkingware soll nach der CEPI-Sortenliste⁸ aus sortierten graphischen Papieren von Haushalten mit einem minimalen Anteil von 40 % Zeitungen und 40 % Zeitschriften bestehen, wobei lediglich ein Anteil von 1,5 % an

für den Deinkingprozess ungeeigneten Papieren und Pappen zulässig ist. Besonders im Bereich von Offsetprodukten sind hohe Zuwachsraten für bunte Druckprodukte zu verzeichnen. Mittlerweile werden fast 50 % aller Tageszeitungen beidseitig im Vierfarbdruck hergestellt⁹. Zusätzliche Werbebeilagen in den Zeitungen, die z.T. vollflächig bedruckt sind, unterstützen diesen Trend¹⁰. Dies spiegelt sich in den Druckfarbenabsatzmengen für den inländischen Markt wider. Bei einem Anstieg des Gesamtverbrauchs von 25 % innerhalb der letzten vier Jahre (1996 bis 2000) wuchs der Verbrauch an bunten Druckfarben besonders in den Bereichen des Rollenoffset-Heatsetverfahrens (+ 50 %) und des Rollenoffset-Coldsetverfahrens (+ 100 %) überproportional stark¹¹. Gestiegene Ansprüche der Abnehmer und Weiterentwicklungen im Herstellungsprozess von Druckerzeugnissen sind als Ursachen zu nennen.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen gewinnt die Rezyklierbarkeit einzelner Druckprodukte noch mehr an Bedeutung, um die Sicherung und den Ausbau des bestehenden Altpapiereinsatzniveaus zu gewährleisten. Rezyklierbarkeit bedeutet, dass bereits bei der Herstellung eines Druckproduktes durch Auswahl der geeigneten Materialien sichergestellt wird, dass in der Kombination von Papier, Druckfarbe und Klebstoffen einerseits eine ausreichende Deinkbarkeit ermöglicht wird, andererseits die verwendeten Materialien zu keinen Ablagerungen an Maschinenteilen infolge eines zu hohen Stickypotenzials führen. Die Beurteilung der Deinkbarkeit beinhaltet fünf Bewertungsparameter, die gleichwertig das Gesamturteil bestimmen. Dabei handelt es sich um den Hellbezugswert Y der deinkten Stoffprobe, die Ink Elimination (IE), den a*-Wert aus dem CIELAB-Farbraum, die sichtbaren Schmutzpunktfäche (A) der deinkten Probe sowie die Filtratverdunkelung (ΔY). Diese Bewertungsgrößen berücksichtigen in Verbindung mit minimalen Zielvorgaben die wichtigsten Forderungen an ein recyclinggerechtes Druckerzeugnis, wie hohes Reflexionsvermögen, hohe Druckfarbenentfernung, hohe optische Reinheit, keine Farbstichigkeit sowie keine Verfärbung des Kreislaufwassers¹². Ein analoges Vorgehen zur Bewertung des Stickypotenzials befindet sich derzeit kurz vor dem Abschluss.

1.2 Problematik der Rotfärbung und deren Folgen

Als Folge des kontinuierlich steigenden Einsatzes von Altpapier und der Entwicklungen im Bereich des Mehrfarbendrucks konnte in den vergangenen Jahren in Ländern wie z.B. Deutschland, Österreich, Frankreich und Nordamerika die verstärkte, phasenweise Entstehung eines Rotstichs von Deinkingstoff (DIP) festgestellt werden. Um die Farbigekeit eines Altpa-

pierstoffs anschaulich beschreiben und bewerten zu können, werden die Farbmaßzahlen des CIELAB-Farbraums herangezogen. Als Maß für die Rotfärbung von Altpapierstoff wird der an einem Nutschen- oder Laborblatt ermittelte a^* -Wert verwendet. Je nach Auffassung der Altpapieranlagenbetreiber spricht man von einem Rotstich im Fertigstoff bei einem a^* -Wert größer 0 bzw. +1. Genau genommen entspricht aber bereits jede Abweichung vom entsprechend standardisierten a^* -Wert (z.B. für ZDP $a^* = -0,29^{13}$; LWC-Papier $a^* = -1,25^{14}$) in Richtung positiver a^* -Werte einer Rotfärbung. Grundsätzlich reduziert verbliebene Druckfarbe das Reflexionsvermögen einer Deinkingstoffprobe. Daher sind die Folgen der Rotfärbung nicht allein auf den a^* -Wert beschränkt. Andere integrale optische Größen wie z.B. der Hellbezugswert werden ebenso nachteilig beeinflusst.

Abb. 1-2 veranschaulicht die Problematik der Rotfärbung. Bei 20 Unternehmen wurden Stoffproben (jeweils Mittelwert aus drei Tagesmischproben) an verschiedenen Punkten der Altpapieraufbereitung entnommen und u.a. der a^* -Wert bestimmt¹⁵. Es handelte sich um 18 Hersteller von altpapierhaltigen graphischen Papiere und 2 Hersteller von Hygienepapieren. Der Vergleich zwischen dem undeinkten und deinkten (Flotation, Dispergierung, z.T. Nachflotation) Stoff belegt den generellen Entwicklungstrend während der Aufbereitung, der sich fast immer in einem Anstieg des a^* -Werts äußert. Dies ist nicht durch den zusätzlichen Eintrag roter Farbe, sondern durch einen vergleichsweise stärkeren Austrag andersfarbiger Druckpartikel zu erklären. Besonders bemerkbar macht sich ein verstärkter Austrag der Komplementärfarbe Grün. Das Durchschnittsniveau der deinkten Stoffe liegt bei $a^* = +0,6$ und verdeutlicht den Handlungsbedarf. Die Werte wurden vor einer Bleiche mit Dithionit, die nicht in allen Anlagen erfolgte, gemessen. In einigen Fällen führt eine solche Bleiche zu einer Verringerung des a^* -Werts.

Eine Rotfärbung während der Altpapieraufbereitung wird auch bei der Herstellung von Verpackungspapieren und Karton temporär wahrgenommen, ohne dass dies eine nennenswerte Beeinträchtigung der Produktqualität zur Folge hat.

Die im Fertigstoff verbleibende Rotfärbung kann nur durch den Einsatz von Nuancierfarbstoff auf den gewünschten Farbort kompensiert werden. Abgesehen von ökonomischen Aspekten eines solchen Einsatzes, hat dieser immer eine Verringerung des Hellbezugswerts zur Folge, der vorher mit hohem Aufwand beim Bleichen erzielt wurde¹⁶. Erfolgt eine unzureichende oder überhaupt keine Nuancierung, muss das produzierte Papier als nicht verkaufsfähiger

Ausschuss wieder in die Stoffaufbereitung zurückgeführt werden oder es kommt zu Kundenreklamationen.

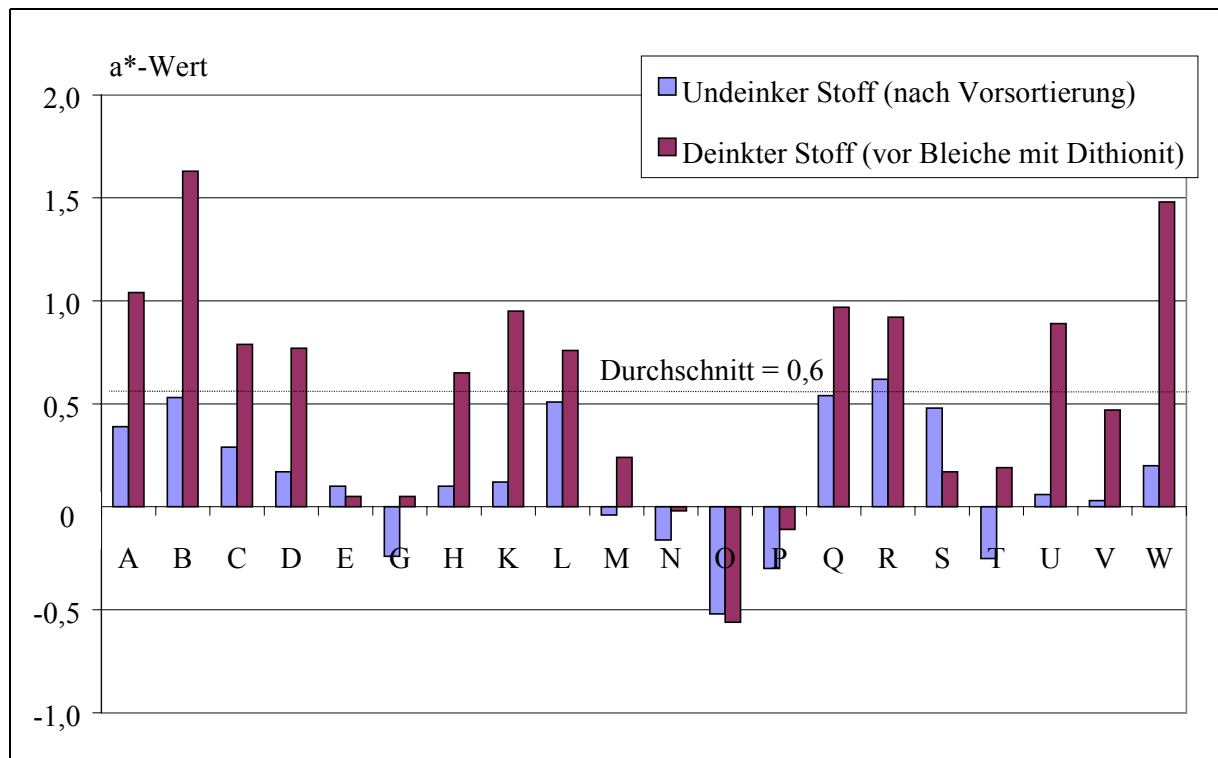


Abb. 1-2: Charakterisierung von Deinkingstoff aus verschiedenen Altpapieraufbereitungsanlagen mittels a^* -Wert

Parallel zur Rotfärbung im Stoff tritt sehr oft eine rötliche Färbung des Kreislaufwassers auf, welches wieder im Prozess eingesetzt wird. Die Charakterisierung der Färbung ist mit der Bestimmung der Absorption bei drei unterschiedlichen Wellenlängen genormt¹⁷, wird in der Praxis aber nicht durchgeführt. Stattdessen wird der a^* -Wert an einem Membranfilterpräparat des Kreislaufwassers bestimmt. Im Rahmen der vorgenannten Untersuchung bewegten sich die Werte der an Scheibenfiltern entnommenen Filtrate zwischen $-0,5$ und $+3,4$. Der durchschnittliche a^* -Wert von $+0,6$ ist als unproblematisch anzusehen. Eine Rotfärbung des Abwassers ist selten festzustellen. Ausnahmen können Werke darstellen, die zu 100 % Altpapier als Halbstoff verwenden. Da aber in den meisten Fällen die Prozesswässer mehrerer Fabrikationsstufen eines ganzen Werkes vor Einlauf in eine Abwasserreinigungsanlage gemischt werden, macht sich die Rotfärbung eines Teilstroms der Prozesswässer nur untergeordnet bemerkbar¹⁸.

Probleme mit einer Rotfärbung im Konstanten Teil oder auf der Papiermaschine treten äußerst selten auf. Die weitgehende Trennung der Wasserkreisläufe von Altpapieraufbereitung und Papiermaschine, die Nuancierung im Deinkingstoff und die Mischung mit anderen Halbstoffen reduzieren bzw. neutralisieren die Folgen einer Rotfärbung. In Ausnahmen ist eine Rotfärbung im Siebwasser der Papiermaschine bei sehr hohem Altpapiereinsatz zu verzeichnen.

Auf der anderen Seite fallen bei der Prüfung der Rezyklierbarkeit immer wieder Druckerzeugnisse auf, die einen a^* -Wert nach einer Laborflotation besitzen, der gleich oder größer als die Zielvorgabe der Deinkbarkeit von +1 ist. Die relevanten Druckprodukte sind z.B. massegefärbte Zeitungen, Kataloge, Werbebeilagen, Illustrierte, die im Offset- oder Illustrationstiefdruckverfahren bedruckt wurden^{19, 20}.

Zusammenfassend muss konstatiert werden, dass eine Rotfärbung die optischen Eigenschaften von Deinkingstoff sowie des korrespondierenden Kreislaufwassers negativ beeinflusst. Der Einsatz von Deinkingstoff in höherwertigen graphischen Papieren wird entweder limitiert oder muss mit erhöhtem Aufwand und den damit einhergehenden Kosten realisiert werden.

1.3 Stand der bisherigen Forschung

Alle Forschungsarbeiten, die sich gezielt mit der Rotfärbung befassen, basieren auf Erkenntnissen, die ausschließlich an einfarbigen roten Probedrucken gewonnen wurden. Eine klare Trennung in Offset- und Illustrationstiefdruck ist zu verzeichnen. Variationen innerhalb der Druckfarbenzusammensetzung hatten das Ziel, die Deinkbarkeit eines Probedrucks mittels Laborflotation und/oder Bleiche zu verbessern. Zur Bewertung wurden die Farbmaßzahlen a^* , b^* und L^* aus dem CIELAB-Farbraum und die daraus abgeleitete Deinkbarkeitsmaßzahl (DEM_{Lab}) herangezogen. Eine DEM_{Lab} von 100 % entspricht einer vollständigen Deinkbarkeit.

Im Rahmen der Arbeiten von Frank²¹ wurden verschiedene rote Pigmente (P.R. 57:1, P.R. 122, P.R. 53:1, P.R. 48:1, P.R. 2, P.R. 81:1) bei konstanter Druckfarbenrezeptur im Rollenoffset-Heatsetverfahren verdruckt. Die Pigmente unterschieden sich in ihrer Alkaliechtheit und ihrem Farbton. Bis auf das P.R. 81:1 wurde eine vergleichbar schlechte DEM_{Lab} (34 bis 39 %) für alle Pigmente ermittelt. P.R. 81:1 führte zu einer noch niedrigeren DEM_{Lab} (19 %) und einem höheren a^* -Wert im deinkten Stoff. Außerdem ließ sich der Probedruck weder mit

reduktiven (FAS, Dithionit) noch oxidativen (Peroxid) Bleichmitteln entfärben. Durch die Bleiche trat in allen Fällen sogar eine Erhöhung des a^* -Werts auf. Die Pigmente P.R. 53:1 und P.R. 57:1 waren ebenfalls nicht bleichbar. Ein Zusammenhang zwischen der Alkaliechtheit und der Rotfärbung wurde nicht gefunden.

Die Forschungsarbeiten von Carré et al.²² beschränkten sich auf Illustrationstiefdruckfarben. Die Einfluss eines Nuancierfarbstoffs auf Rhodaminbasis und die Substitution des Skalenpigments P.R. 57:1 durch die alkalistabileren Pigmente P.R. 53 bzw. P.R. 48 auf die Rotfärbung bildeten den Kern der Untersuchungen. Die Variation des Druckfarbenbindemittels (Resinat bzw. Kohlenwasserstoffharz) und des Farbstoffs (Harz bzw. Salz) ergänzten das Programm. Es konnten keine Unterschiede der einzelnen Pigmente in ihrem Deinkingverhalten festgestellt werden. Sobald aber ein Rhodaminfarbstoff in der Druckfarbe enthalten war, erhöhte sich der a^* -Wert im deinkten Stoff entscheidend. Oxidative (Peroxid) und reduktive (Dithionit) Bleichstufen führten bei den Druckfarben auf reiner Pigmentbasis zu einer Reduktion des Rotstichs. Keine der Bleichstufen war in der Lage, einen Rotstich, der durch Zugabe von Rhodamin entstanden war, zu kompensieren.

In anderen Veröffentlichungen wird die Problematik der Rotfärbung erwähnt bzw. beobachtet, ohne Gegenstand spezifischer Forschungen zu sein. Hanecker et al. beobachten die Rotfärbung vor allem bei Tiefdruckerzeugnissen mit hohem Farbanteil²³. Eckert vermutet, dass die Rotstichigkeit bei hohem Altpapiereinsatz von 80 bis 100 % besonders zur Geltung kommt²⁴. Blechschmidt et al.²⁵ führen den niedrigeren Druckfarbenentfernungsgrad einer Magenta-Bogenoffsetfarbe im Vergleich mit Schwarz, Cyan und Gelb darauf zurück, dass die Pigmente der Farbe nicht alkalibeständig sind und sich in der alkalischen Deinking-Flotte wahrscheinlich in gewissem Umfang lösen.

Weitere Arbeiten²⁶ sollten prüfen, inwieweit sich das Deinkingverhalten roter Druckfarben von dem anderer bunter Grundfarben (Cyan, Gelb) unterscheidet. Die Resultate der Versuche an verschiedenen bunten Coldsetfarben belegten, dass diese sich in ihrem Deinkingverhalten nicht signifikant unterscheiden. Die DEM_{Lab} lag auf einem Niveau von 50 %. Jeweils verbliebene Farbreste ergaben eine Verfärbung in den entsprechenden Farbtönen. Hinweise auf ein abweichendes Deinkingverhalten der roten Druckfarben waren nicht erkennbar. Da gelbe Restdruckfarbenbestandteile den Hellbezugswert verbessern und sich blaue Restdruckfarbe

positiv auf den Weißgrad auswirkt, erscheint ein mengenmäßig identischer Anteil an roter Restdruckfarbe im Deinkingstoff störender.

Die Rotfärbung von Deinkingstoff ist klar abzugrenzen von weiteren unerwünschten Verfärbungen, die während oder nach der Papierherstellung auftreten können. Exemplarisch sei nur die Vergrünung von gestrichenen Papieren bei zu hoher Dosierung von fluoreszierenden Aufhellern²⁷ oder die lichtinduzierte Vergilbung von Holzstofffasern²⁸ genannt. Im Gegensatz dazu ist eine definierte Färbung bei sog. massegefärbten Papieren erwünscht.

Im Rahmen der Abwasserreinigung muss ebenfalls differenziert werden. Die von Singer und Murr²⁹ beschriebene Braunfärbung von biologisch gereinigtem Abwasser aus Papierfabriken mit integrierter Holzstofferzeugung wird durch wasserlösliche Holzstoffbestandteile (Huminsäuren) hervorgerufen. In Einzelfällen kann eine Rotfärbung des Belebtschlammes einer biologischen Abwasserreinigungsstufe durch Mikroorganismen vom Stamm Annelida (Gliederwürmer) verursacht werden, die entweder, wie z.B. *Aulophorus focatus* (Hülsenwürmchen) oder *Limnodrillus hoffmeisteri* (Roter Schlammwurm), einen roten Korpus aufweisen oder wie im Falle von Tubificidae (Schlammröhrenwurm) durch Hämoglobin rot gefärbtes Blut besitzen³⁰. Unabhängig vom Altpapiereinsatz können beide Effekte zu einer Färbung des Abwassers führen und eine Rotfärbung durch entsprechendes Kreislaufwasser aus der Altpapieraufbereitung überlagern.

1.4 Zielsetzung und Versuchssystematik

Bisherige Untersuchungen konnten weder die Ursache noch die Mechanismen der Rotfärbung oder daraus resultierende Gegenmaßnahmen systematisch ergründen. Ebenso wenig sind Korrelationen zwischen einer Rotfärbung und bestimmten Anlagenkonzepten, Rohstoffeinträgen oder Prozessfahrweisen gesichert abzuleiten. Diese Systematik setzt voraus, dass zuerst die Ursachen umfassend ermittelt werden. Die Beantwortung der Frage beinhaltet gleichermaßen die Identifikation der ursächlichen chemischen Verbindungen und deren Verhalten während der Altpapieraufbereitung. Es schließt sich die Charakterisierung der Auswirkungen einer Rotfärbung auf die optischen Eigenschaften von Deinkingstoff und den Prozess als Ganzes an. Darauf aufbauend müssen Lösungsansätze entwickelt und diskutiert werden. Diese fokussieren sich einerseits auf die Verbesserung der Deinkbarkeit einzelner Druckerzeugnisse und die Bekämpfung der Rotfärbung im Rahmen des Aufbereitungsprozesses andererseits.

Die Ziele der Arbeit können nur erreicht werden, wenn entsprechende Mess- und Analysetechniken zur Verfügung stehen. Ein chemischer Analysengang zur qualitativen und quantitativen Bestimmung roter Farbstoffe in einer Probe wird deshalb in Kapitel 2 vorgestellt. Die Analyse unterteilt sich in die Schritte Probenvorbereitung, Messung und Auswertung und kann wahlweise an Proben aus einer Stoffsuspension, einem Nutschenblatt oder einem Filtrat erfolgen. Neben der Identifikation einer Substanz stellt die Messung ihrer Konzentration einen wichtigen Schritt dar. In Verbindung mit den farbmetrischen Eigenschaften einer Probe wird eine klare Trennung in den Austrag eines Farbstoffes und den optischen Effekt einer verbliebenen Restkonzentration erreicht. Dies ist notwendig, da aufgrund einer Veränderung der Verteilung des Druckfarbenpartikelspektrums während der Aufbereitung keine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration und farbmetrischen Kenngrößen besteht. Abschließend wird die Genauigkeit der Ergebnisse mittels statistischer Methoden überprüft.

Die Versuchsmaterialien und -bedingungen und die verwendeten Prüfverfahren werden in Kapitel 3 beschrieben.

Kapitel 4 fokussiert sich auf die Ursachenanalyse der Rotfärbung. Es werden rotgefärbte Deinkingstoff- und Kreislaufwasserproben analysiert, die aus verschiedenen Altpapieraufbereitungsanlagen stammen. Nachdem die verantwortlichen Farbstoffe identifiziert worden sind, werden die potentiellen Pfade erörtert, über die diese Farbstoffe in den Altpapieraufbereitungsprozess gelangen. An einem ausgewählten Beispiel wird der Einfluss der Prozessbedingungen auf die Rotfärbung während der Zerfaserung modelliert. Der Einfluss wird durch den Erfolg einer sich anschließenden Laborflotation bewertet. Mit Hilfe der Modelle werden die signifikanten Bedingungen definiert und deren Wirkungsweise untersucht. Zum Abschluss des Kapitels werden die Konsequenzen der Rotfärbung auf farbmetrische Größen beleuchtet. Der Vergleich mit den Grundfarben Cyan und Gelb rundet die Betrachtungen ab.

Die Maßnahmen zur Verringerung der Rotfärbung werden in Kapitel 5 vorgestellt und besprochen. Den Beginn macht die Optimierung des Druckerzeugnisses. Dies erfolgt getrennt nach Druckverfahren und berücksichtigt sowohl die Zusammensetzung der Druckfarbe als auch den Bedruckstoff. Im Rahmen der Altpapieraufbereitung wird die Prozesskette sukzessiv auf ihr Potenzial hin analysiert, eine Rotfärbung zu verringern. Alternativen und Modifikationen bestehender Prozessstufen werden aufgezeigt. Der Erfolg einer Nuancierung des deinkten

Stoffs wird kritisch betrachtet. Eine Bewertung der Optionen unter qualitativen, technischen und ökonomischen Aspekten setzt die Ergebnisse in Relation.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 6 zusammengefasst. Im Kontext der Rotfärbung von Deinkingstoff wird ein Ausblick gegeben, in welche Richtung zukünftige Entwicklungen bei der Erzeugung von deinkbaren Druckprodukten und der Konzeption von Aufbereitungssystemen führen müssen, um den Altpapiereinsatz in höherwertigen Papieren zu steigern.

2 Mess- und Analyseverfahren zur Beurteilung der Rotfärbung

2.1 Entstehung und Beeinflussung von Farbe

Farbe ist gemäß DIN 5033-1³¹ diejenige Gesichtsempfindung, durch die sich zwei aneinander grenzende strukturlose Teile des Gesichtsfelds bei einäugiger Beobachtung mit unbewegtem Auge allein unterscheiden lassen. Die Sinnesempfindung Farbe entsteht, indem Strahlung von einem selbstleuchtenden oder beleuchteten Körper in das Auge gelangt. Dort wird sie durch Sehzellen in eine Nervenregung gewandelt und tritt nach Weiterleitung an das Gehirn als Farbe in das Bewusstsein. Die elektromagnetische Strahlung, die von einem selbstleuchtenden oder beleuchteten Körper ausgeht, ist physikalisch eindeutig beschreibbar. Sie wird als Farbreiz bezeichnet. Den Zusammenhang zwischen Farbreiz und Farbwahrnehmung stellt die Farbmétrie her³².

Bei nicht selbstleuchtenden Körpern wird der Farbreiz einerseits durch die Beleuchtung, andererseits durch den betrachteten Gegenstand selbst bestimmt. Der Einfluss der Beleuchtung beruht auf Unterschieden in der Verteilung der Energie des Lichts innerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs. Bei dem Gegenstand ist wesentlich, welcher Anteil des auf ihn einfallenden Lichts in das Auge des Betrachters gelangt. Dieser Anteil ist bis auf unbunte Farben wellenlängenabhängig. Die Art der Wellenlängenabhängigkeit bestimmt die Farbe. Durch die Art und Menge eines Farbmittels kann der Anteil in Größe und Wellenlängenabhängigkeit beeinflusst werden³³. Farbmittel ist nach DIN 55943³⁴ der Oberbegriff für alle farbgebenden Substanzen. Nach DIN 55944³⁵ unterscheidet man zwischen anorganischen und organischen Farbmitteln und bei letzteren zwischen im Anwendungsmedium löslichen Farbstoffen und unlöslichen Pigmenten. Die Nomenklatur erfolgt nach dem international üblichen Colour Index (C.I.)³⁶.

Viele Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung lassen sich in einfacher Art durch das klassische Sinuswellen-Modell beschreiben (z.B. die Reflexion). Das Wellenmodell versagt, wenn Phänomene wie die Absorption oder Emission von Strahlungsenergie beschrieben werden sollen. Um diese Vorgänge zu verstehen, ist es notwendig, auf ein Teilchenmodell zurückzugreifen, in dem elektromagnetische Strahlung als ein aus Energie bestehender Strom diskreter Partikel oder Wellenpakete betrachtet wird, die Photonen oder Quanten genannt werden.

Ein Farbmittel wird durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert. Farbigkeit entsteht einerseits durch selektive Absorption von Licht und andererseits durch Reflexion und/oder Transmission der nichtabsorbierten Anteile. Während in einer Lösung von Farbmitteln praktisch ausschließlich die chemische Konstitution für die Farbigkeit von Bedeutung ist, prägen zusätzlich die physikalischen Eigenschaften der beteiligten Farbmittel die Farbe von Feststoffen.

2.1.1 Chemische Konstitution eines Farbmittels

Eine chemische Verbindung erscheint dann farbig, wenn sie aus dem sichtbaren Teil des Spektrums (380 bis 780 nm) einen gewissen Wellenlängenbereich absorbiert. Die vom Auge wahrgenommene Farbe entspricht der jeweiligen Komplementärfarbe des absorbierten Spektralbereichs. Wird elektromagnetische Strahlung absorbiert, findet ein permanenter Energietransfer auf das absorbierende Medium statt. Um diese Erscheinung beschreiben zu können, betrachtet man elektromagnetische Strahlung als Strom diskreter Quanten. Nach Planck und Einstein besitzt ein Quant der Wellenlänge λ die Energie E :

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

E : Energie eines Lichtquants (J)

h : Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν : Frequenz (1/s)

c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2,998 \cdot 10^8$ m/s)

λ : Wellenlänge (nm)

Aus der Gleichung ist abzuleiten, dass die Energie umgekehrt proportional zur Wellenlänge ist. Wenn nun Strahlung auf eine Substanz trifft, können bestimmte Wellenlängen selektiv durch Absorption herausgefiltert werden. Bei diesem Prozess wird elektromagnetische Energie auf die Atome, Ionen oder Moleküle übertragen. Die Energie bzw. Wellenlänge des ultravioletten und sichtbaren Lichts ist hoch genug, um die Valenzelektronen in einen höheren Energiezustand überführen zu können^{37, 38}. Absorption hebt die Teilchen aus dem sog. Grundzustand in einen oder mehrere energiereichere, angeregte Zustände. Gemäß der Quantentheorie besitzen Atome, Ionen oder Moleküle nur eine begrenzte Zahl diskreter Energiestufen.

veaus. Damit Strahlungsabsorption stattfinden kann, muss die Energie eines Lichtquants exakt der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand (1) und einem der angeregten Zustände (2) entsprechen:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2)$$

Für organische Systeme lassen sich die Bindungs- und Energieverhältnisse der Zustände (1) und (2) prinzipiell mit der Molekülorbital (MO)-Theorie erklären.

Das einfache Bohrsche Atommodell, bei dem sich die negativen Elektronen in Kreisbahnen um den positiven Kern bewegen, verlangt eine präzise Vorhersage von Ort und Geschwindigkeit der Elektronen. Nach Heisenbergs Unschärferelation ist es jedoch unmöglich, Ort und Impuls eines Elektrons gleichzeitig zu beschreiben. Schrödinger entwickelte eine Gleichung, mit der das Elektron als Ladungswolke mit negativer Ladung beschrieben werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Wolke anzutreffen, ist an der Stelle groß, wo die Negativität der Ladungswolke besonders hoch ist. Die dem Elektron zugeordnete mathematische Funktion nennt man Orbital. Es ist ein Wahrscheinlichkeitsraum ($P = 90\%$) für den Aufenthalt eines Elektrons³⁹. Tab. 2-1 gibt die einzelnen Orbitale der ersten zwei Schalen (Gruppe von Orbitalen) eines Atoms wieder.

Tab. 2-1: Orbitale der ersten zwei Schalen

Schale	Vorhandene Orbitale	Maximale Anzahl der Elektronen
1 (K)	ein s-Orbital	2
2 (L)	ein s-Orbital und je ein p_x -, p_y - und p_z -Orbital	8

Jedes Orbital steht für ein definiertes Energieniveau (Abb. 2-1). Die MO-Theorie geht davon aus, dass sich in einem Molekül ebenfalls Orbitale aus überlappenden Atomorbitalen bilden, in denen sich die Elektronen bevorzugt aufhalten. Es existieren immer bindende und antibindende Molekülorbitale. Bindende Orbitale weisen grundsätzlich ein niedrigeres Energieniveau als antibindende Orbitale auf.

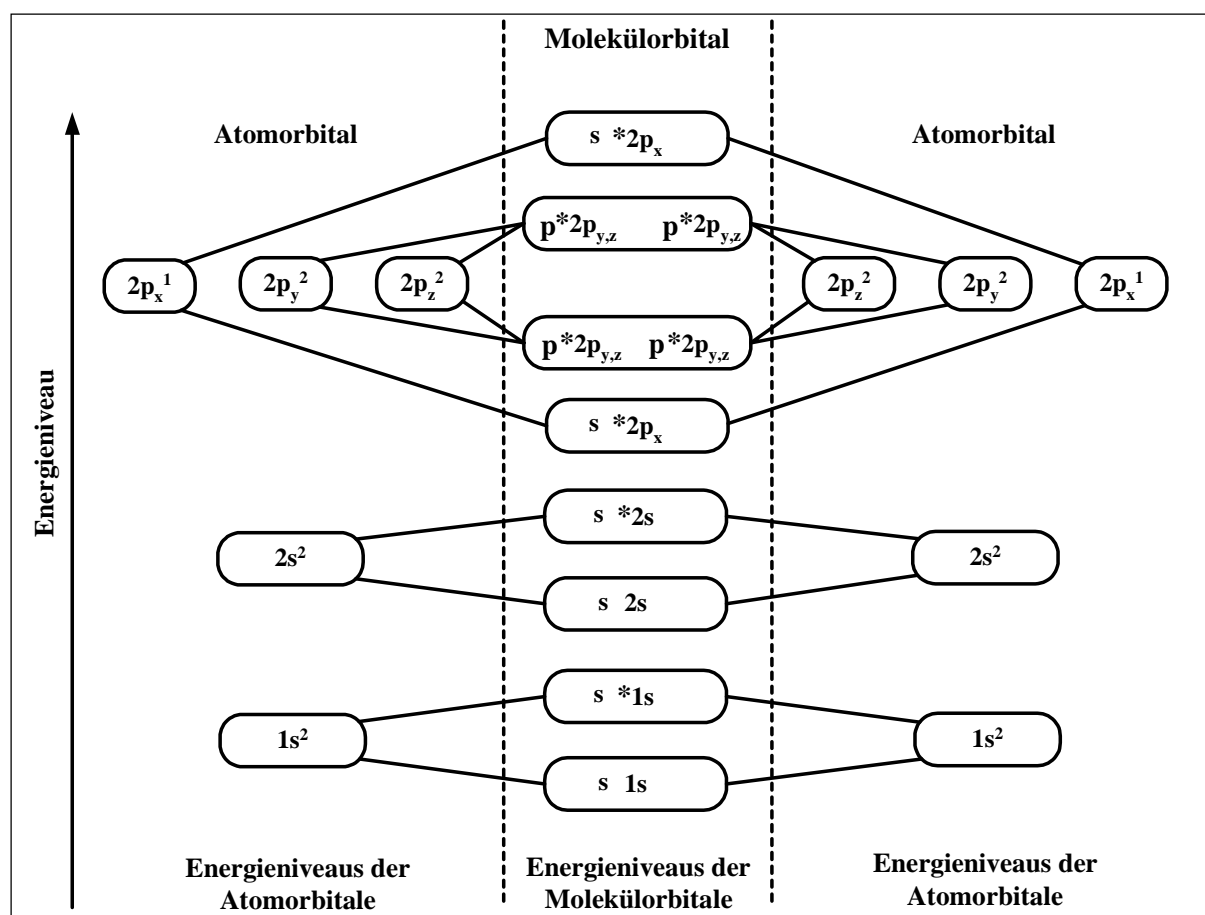


Abb. 2-1: Energieniveauschema eines Fluormoleküls

Aus der Kombination von s-Orbitalen entstehen σ -Orbitale, die eine zur Kernverbindungsachse rotationssymmetrische Ladungsverteilung besitzen. Die korrespondierenden Elektronen werden als σ -Elektronen bezeichnet. Die p-Orbitale eines Atoms sind in x-, y- und z-Richtung des Raumes verteilt. Die beiden p_x -Orbitale zweier Atome befinden sich längs der x-Achse und überlagern sich zu einem bindenden und antibindenden $\sigma 2p$ -Orbital. Bei der Bildung von Molekülorbitalen aus p_y - und p_z -Orbitalen nähern sich die p-Orbitale der Atome beim Zusammenschluss von der Seite her und führen zu sog. π -Orbitalen. Neben den π - und σ -Orbitalen besitzen viele organische Moleküle n-Orbitale. Diese Orbitale werden durch freie n-(nichtbindende) Elektronen gebildet, die an Heteroatome (z.B. Stickstoff) gebunden sind.

Die vorhandenen Elektronen besetzen im Grundzustand immer paarweise die energetisch niedrigsten Orbitale. Die Orbitale unterscheiden sich in ihrem Energieniveau und lassen sich auf einer Energieleiter entsprechend anordnen (Abb. 2-2). Von den im Molekül vorhandenen Molekülorbitalen sind zwei von besonderer Bedeutung. Das am energiehöchsten besetzte Orbital nennt man HOMO (highest occupied molecule orbital) und das am energieniedrigsten

unbesetzte Orbital LUMO (lowest unoccupied molecule orbital). Die Energiedifferenz ΔE ist zwischen diesen beiden Orbitalen am geringsten und ein Elektronenübergang bei der Absorption daher am wahrscheinlichsten. Wie aus Abb. 2-2 ersichtlich, ist der $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang am energieaufwändigsten, d.h., es wird bevorzugt elektromagnetische Strahlung aus dem kurzwelligen Bereich (100 bis 200 nm) absorbiert. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang können mit weniger Energieaufwand erfolgen. Die beiden letztgenannten Übergänge sind von entscheidender Bedeutung für die Farbigkeit, bedingen aber die Anwesenheit von ungesättigten funktionellen Gruppen, um π -Orbitale zur Verfügung zu stellen.

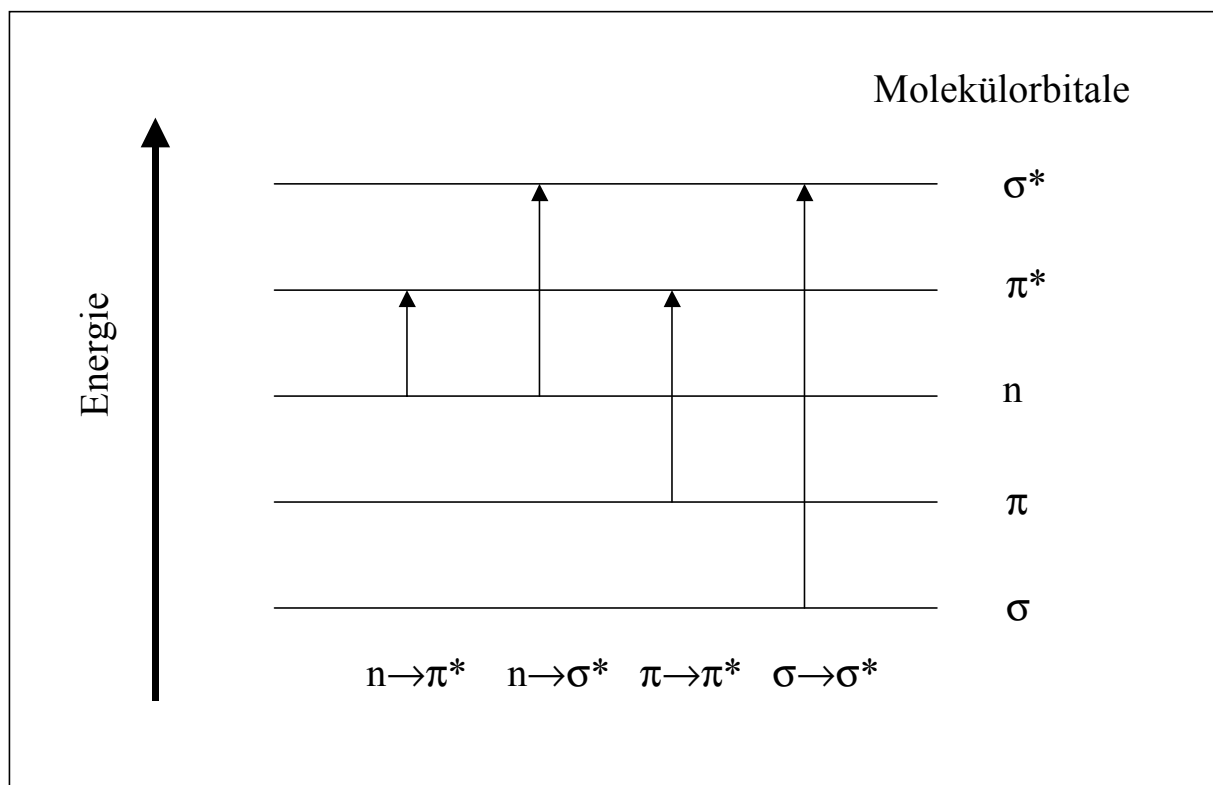


Abb. 2-2: Absorptionsbereiche der Elektronenübergänge

Doppelbindungen entstehen durch Überlappung von je zwei einfach besetzten Atomorbitalen. Aus dem Aufbau der Atome wird ersichtlich, dass sich eine Doppelbindung aus σ - und π -Orbitalen zusammensetzt. Die gegenseitige Beeinflussung der zwei unterschiedlichen Orbitale führt zu einer Delokalisierung der π -Elektronen. Sind in einem linearen Molekül Doppelbindungen konjugiert, werden die notwendigen Energiebeträge zwischen HOMO und LUMO für einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit jeder zusätzlichen Doppelbindung niedriger. Bei Ringschluss eines konjugierten Systems beobachtet man eine Verschiebung der Absorption zu kürzeren Wellenlängen. Die vorhandenen π -Elektronen sind regelmäßiger über das Ringsystem verteilt

und erklären die Farblosigkeit vieler Aromaten. Sind in den Molekülen Atomgruppen mit freien, nicht an der Bindung beteiligten Elektronenpaaren vorhanden, erfolgen zusätzlich $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, die aber weniger intensiv sind und in der Regel von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen überlagert werden⁴⁰.

Die Struktur von Farbstoffen lässt sich in chromophore und auxochrome Gruppen unterteilen. Atom-Gruppierungen, die ein Molekül durch selektive Lichtabsorption beeinflussen, nennt man Chromophore oder chromophore Gruppen. Bei den Chromophoren handelt es sich um die Farbträger, d.h. um die Strukturteile einer Verbindung, die für das Zustandekommen der Farbe notwendig sind. Sie besitzen immer Mehrfachbindungen (π -Elektronen). Auxochrome (Farbverstärker) sind Gruppen mit freien n-Elektronenpaaren, die mit den π -Elektronen des Chromophors in Wechselwirkung treten. Durch den Einbau eines Auxochroms kommt ein zusätzliches, mit zwei Elektronen besetztes Molekülorbital hinzu, das energetisch über dem ehemaligen höchsten besetzten Molekülorbital des π -Systems liegt und ein neues HOMO bildet. Antiauxochrome besitzen elektronenanziehende Gruppen, die ein weiteres unbesetztes Molekülorbital liefern. Dieses liegt energetisch unter dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital und stellt ein neues LUMO dar. Auxochrom oder Antiauxochrom bewirken in Verbindung mit den farbgebenden Gruppen eine Farbtonverschiebung und eine Intensitätsverstärkung. Moleküle, die chromophore Gruppen (z.B. aromatische Verbindungen) enthalten, aber erst durch zusätzliche Einführung von Auxochromen farbig werden, nennt man Chromogene.

Strukturelle Veränderungen von Verbindungen, wie z.B. die Substitution eines Auxochroms gegen ein anderes oder die Vergrößerung des aromatischen Systems, beeinflussen die Farberscheinung. Wird die Absorptionsbande in den längerwelligen Bereich verschoben, spricht man von einer Farbvertiefung (Bathochromie). Umgekehrt ergibt sich eine Farberhöhung (Hypsochromie). Ein hyperchromer Effekt liegt bei einer Verstärkung der Absorptionsintensität vor. Ein hypochromer Effekt bewirkt eine Erniedrigung.

2.1.2 Physikalische Eigenschaften eines Farbstoffs

Die Farbgebung erfolgt physikalisch gesehen durch den Einfluss des Farbstoffs auf die Lichtausbreitung. Einerseits tritt eine Schwächung durch Absorption, andererseits eine Änderung der Ausbreitungsrichtung durch Reflexion auf. Letzteres hängt im Wesentlichen von der Größe eines Farbstoffs im Vergleich zur Wellenlänge ab. Sind die Abmessungen groß ge-

genüber der Wellenlänge, resultiert eine gerichtete Reflexion (Spiegelung) und Brechung. Sind sie vergleichbar, tritt eine diffuse Reflexion (Streuung) auf. Die Streuung hängt von den Abmessungen und dem relativen Brechungsindex ab. Sind die Abmessungen sehr klein, entsteht keine Lichtablenkung und das Farbmittel wirkt lediglich durch Absorption³³.

Je nach Art des Systems können die einzelnen Prozesse stärker oder schwächer zum Gesamtverhalten beitragen. Unter bestimmten Voraussetzungen ist eine quantitative Beschreibung des Systems nach der Kubelka-Munk-Theorie⁴¹ möglich. Derartige Bedingungen sind eine diffuse, monochromatische Beleuchtung und eine regellose Verteilung der Teilchen in einem trüben Medium, deren Größe sehr viel kleiner als die betrachtete Schichtdicke ist. Kubelka und Munk haben die beiden Grenzfälle eines nur absorbierenden und eines nur streuenden Körpers in einem Differentialgleichungssystem gekoppelt³³. Die Lösung mit Hilfe eines e-Ansatzes für den Anwendungsfall Papier zeigt Gleichung 3.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (3)$$

$$R_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2 \cdot \frac{K}{S}} \quad (4)$$

K: Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient (m²/kg)

S: Dichtebezogener Lichtstreuoeffizient (m²/kg)

R_∞: Spektraler Reflexionsfaktor eines lichtundurchlässigen Papierstapels

Kennt man K und S, lässt sich R_∞ berechnen. Die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Kristallinität, spezifische Oberfläche, Teilchengrößenverteilung oder Oberflächenbeschaffenheit eines Farbmittels, beeinflussen seine Absorption und Streuung elektromagnetischer Strahlung. Die Summe dieser Einflüsse wird durch entsprechende Koeffizienten ausgedrückt. Das Absorptionsvermögen steigt mit abnehmender Teilchengröße und wachsendem spezifischen Absorptionsindex. Der Streukoeffizient wird durch den Brechungsindex und die Teilchengröße determiniert. Je größer der Unterschied im Brechungsindex desto größer ist die Streuung. Mit sinkender Teilchengröße nimmt der Streukoeffizient bis zu seinem absoluten Maximum zu und fällt danach auf null ab. Dieser Zustand ist durch den vollständigen Verlust von Grenzflächen und damit von Brechungsunterschieden gekennzeichnet. Die Verbindung zwischen physikalischen Konstanten einschließlich der Teilchengröße mit den Streu- und

Absorptionseigenschaften stellen u.a. die Theorie der Streuwechselwirkung und die Theorie von Mie her⁴². Bei bunten Farbmitteln sind sowohl Absorptions- wie Streuvermögen selektiv, d.h. wellenlängenabhängig.

Physikalische und chemische Charakteristika können je nach Anwendungsmedium, wie z.B. in einer feuchten Druckfarbe, in einem getrockneten Druckfarbenfilm oder als Bestandteil eines Druckfarbenpartikels nach der Zerfaserung, für ein Farbmittel variieren. Eine entsprechende Veränderung der Farbreizfunktion ist die Folge. An Feststoffen wird vorzugsweise ein Reflexions- und an Lösungen ein Transmissionsspektrum der einfallenden Strahlung aufgenommen.

2.2 Charakterisierung der Rotfärbung mittels farbmetricher Kenngrößen

2.2.1 Kenngrößen des CIELAB-Farbsystems

Bei Nicht-Selbstleuchtern gewinnt man die Farbreizfunktion $\varphi(\lambda)$ durch Multiplikation der wellenlängenabhängigen Strahlungsfunktion $S(\lambda)$ des beleuchtenden Lichts mit den spektralen Reflexionsfaktoren $R(\lambda)$ einer Probe. Damit ist die Farbe physikalisch, aber noch nicht physiologisch eindeutig charakterisiert. Im Auge wird die Farbreizfunktion durch drei Arten (blau, grün, rot) von Lichtempfängern (Sehzäpfchen) additiv bewertet und führt zu einer einheitlichen Wirkung, der Farbvalenz, die im weiteren Verlauf des Sehprozesses eine Farbempfindung zur Folge hat. Die Sehzäpfchen unterscheiden sich in ihrer spektralen Empfindlichkeit und werden durch die drei Normspektralwertfunktionen beschrieben. Die Multiplikation der jeweiligen Normspektralwerte mit den Werten der Farbreizfunktion für jede Wellenlänge liefert drei Werte. Aus dem Integral über die Wellenlängen (380 bis 780 nm) resultieren die Normfarbwerte X, Y und Z, wie die Gleichungen 5 bis 7 veranschaulichen.

$$Z = k \cdot \int \varphi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \, d\lambda \quad (5)$$

$$Y = k \cdot \int \varphi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \, d\lambda \quad (6)$$

$$X = k \cdot \int \varphi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \, d\lambda \quad (7)$$

k: Normierungsfaktor für einen vollkommen mattweißen Körper

$\varphi(\lambda)$: Farbreiz bei der Wellenlänge λ

$\bar{z}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{x}(\lambda)$: Normspektralwerte bei der Wellenlänge λ

Unter Berücksichtigung der Normfarbwerte können Farbmaßzahlen berechnet werden und einen visuellen Farbeindruck vermitteln.

Die Maßzahlen des CIELAB-Farbraums⁴³ werden zur Bewertung der Färbung einer Stoffprobe herangezogen. Als Vorteile des CIELAB-Farbraums (Abb. 2-3) gegenüber der Verwendung der Normfarbwertanteile sind die größere Anschaulichkeit und die empfindungsgemäß annähernd gleichabständige Darstellung von Farbunterschieden zu nennen. Die Maßzahlen L^* , a^* und b^* lassen sich aus den Normfarbwerten berechnen. X_n , Y_n und Z_n sind die Normfarbwerte für das Idealweiß unter der beleuchtenden Lichtart.

$$L^* = 116 \cdot \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 16 \quad (8)$$

$$a^* = 500 \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right] \quad (9)$$

$$b^* = 200 \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right] \quad (10)$$

L^* : Wert auf der Hell-Dunkel-Achse im CIELAB-Farbsystem

a^* : Wert auf der Rot-Grün-Achse im CIELAB-Farbsystem

b^* : Wert auf der Gelb-Blau-Achse im CIELAB-Farbsystem

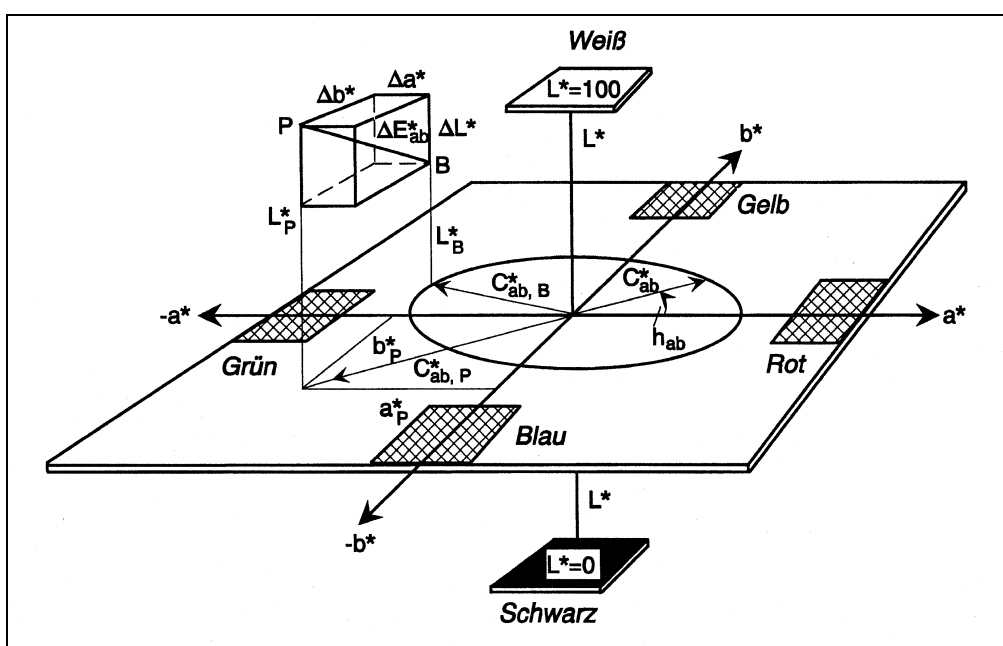


Abb. 2-3: CIELAB-Farbraum

Der durch die Maßzahlen genau beschriebene dreidimensionale Farbort trägt sowohl dem Buntton und der Sättigung als auch der Helligkeit einer Farbe Rechnung. Dabei beschreiben positive a^* -Werte Rot- und negative a^* -Werte Grüntöne, während positive b^* -Werte Gelb- bzw. negative b^* -Werte Blautöne charakterisieren. Der Hellbezugswert L^* liegt zwischen 100 (weiß) und 0 (schwarz).

Die Messung der Farbigkeit von flüssigen oder kolloiddispersen Systemen, wie z.B. Filtraten oder Kreislaufwässern, ist nach DIN EN ISO 7887¹⁷ genormt. Ungelöste und kolloidal gelöste Stoffe werden durch eine Filtration (Porenweite 0,45 μm) abgetrennt und die klare Phase vermessen. Die Messung beruht auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung bei drei unterschiedlichen Wellenlängen, die über den Bereich des sichtbaren Spektrums verteilt sind. Je höher die Intensität der Absorption ist, desto stärker ist die Färbung bei der entsprechenden Wellenlänge. Die Messung bei 525 nm dürfte eine rötliche Färbung am ehesten charakterisieren, während bei 436 nm ein Gelbstich und bei 620 nm ein Blaustich erfasst werden. Bei der Messung nach INGEDE-Methode 03⁴⁴ wird ein Volumen von 100 ml Filtrat über einem Cellulosemembranfilter entwässert und der CIELAB-Farbort des Filters bestimmt. Die Ergebnisse ergänzen die Messung nach DIN und liefern anschaulichere Werte. Entsprechend der Porenweite des Filters bleibt sowohl bei Messung nach DIN-Norm als auch nach INGEDE-Methode eine Teilmenge unberücksichtigt.

2.2.2 Einfluss von Partikelverteilung und -konzentration auf farbmétrische Kenngrößen

Die Abhängigkeit des Reflexionsspektrums von den granulometrischen Eigenschaften eines Farbmittels ist evident. Im Rahmen der Altpapieraufbereitung sind Farbmittel in erster Linie als Bestandteile von Druckfarbenpartikeln zu betrachten. In diesem Kontext gewinnen die granulometrischen Eigenschaften noch mehr an Bedeutung, da durch Prozessstufen (Flotation, Dispergierung, Wäsche) und –chemikalien (Tenside) das Partikelgrößenspektrum selektiv beeinflusst wird. Funktionelle Beziehungen auf logarithmischer Basis sind die Folge. Abb. 2-4 verdeutlicht dies am Beispiel des Weißgradverlusts in Abhängigkeit der Druckfarbenpartikelgröße.

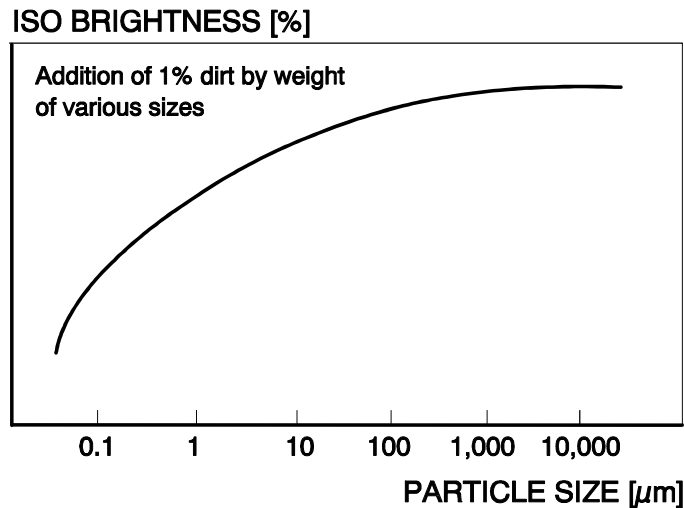


Abb. 2-4: Einfluss der Druckfarbenpartikelgröße auf den Weißgradverlust bei einer Zugabe von 1 % Druckfarbe⁴⁵

Infolge der zunehmenden spezifischen Oberfläche führen kleinere Partikel zu höheren Weißgradverlusten als größere Partikel. Zurückgeführt wird dieses Phänomen auf den sog. Lichtfangeffekt, auch als Yule-Nielsen-Effekt⁴⁶ bekannt, der die wellenlängenunabhängige, erhöhte Absorption des Lichts mit abnehmender Partikelgröße erklärt. Demnach gelangt Licht aufgrund der Streuung im Inneren des Papiergefüges auch unter die Druckfarbenpartikel und wird dort zusätzlich absorbiert.

Eine lineare Beziehung zwischen Farbmittel- bzw. Druckfarbenpartikelkonzentration und optischen Größen, wie sie z.B. aus der Absorptionsmessung in Lösungen bekannt sind, existiert ebenfalls nicht mehr. Abb. 2-5 belegt dies für den Zusammenhang von Weißgrad und Druckfarbenpartikelkonzentration bei zwei unterschiedlich hellen Papieren. Der größte Weißgradverlust wird bereits durch sehr geringe Mengen von Restdruckfarbe bewirkt. Dabei fallen die optischen Verluste um so höher aus, je höher der Ausgangsweißgrad des Papiers ist.

Ein Modell zur Beschreibung des Absorptions- und Streuverhaltens einer Stoffprobe, das sowohl den Einfluss der Partikelkonzentration als auch der Partikelverteilung berücksichtigt, liegt nicht vor. Gesetzmäßigkeiten existieren z.B. für ideale Farbstofflösungen oder reine Pigmentdispersionen bei konstanter Partikelverteilung. Zu nennen ist das Beersche Gesetz, das den linearen Zusammenhang von Absorption und Farbstoffkonzentration postuliert. Es gilt auch für die Absorption und eingeschränkt für das Streuvermögen (bis zu einer Pigmentvolumenkonzentration von 10 %) in Pigmentdispersionen⁴². Die Übertragung auf Systeme mit mehreren Farbmitteln, die sich in ihrer chemischen Konstitution unterscheiden, ist aufgrund

der Additivität von K und S in homogenen Mischungen prinzipiell zulässig. Bereits die Tatsache, dass Druckfarben während des Druckvorgangs z.T. übereinander gedruckt werden und sich entsprechend ihrer chemischen Eigenschaften unterschiedlich gut von der Oberfläche eines Papiers ablösen lassen, widersprechen der Voraussetzung einer homogenen Mischung. Versucht man nun noch der Größenverteilung Rechnung zu tragen, so resultieren bereits für ein Farbmittel polynomische Zusammenhänge 2. und 3. Ordnung zwischen K bzw. S und dem mittleren Partikeldurchmesser. Infolge der Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen und der Bildung von Kalkseifenflocken wird die Agglomeration von Druckfarbenpartikeln aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften initiiert, die für die einzelnen Druckfarben eines Mehrfarbendrucks durchaus variieren kann. Die Ausführungen weisen auf die Probleme und die Komplexität einer solchen Modellierung hin, zeigen zugleich aber auch auf, wohin zukünftige Forschungsarbeiten führen müssen.

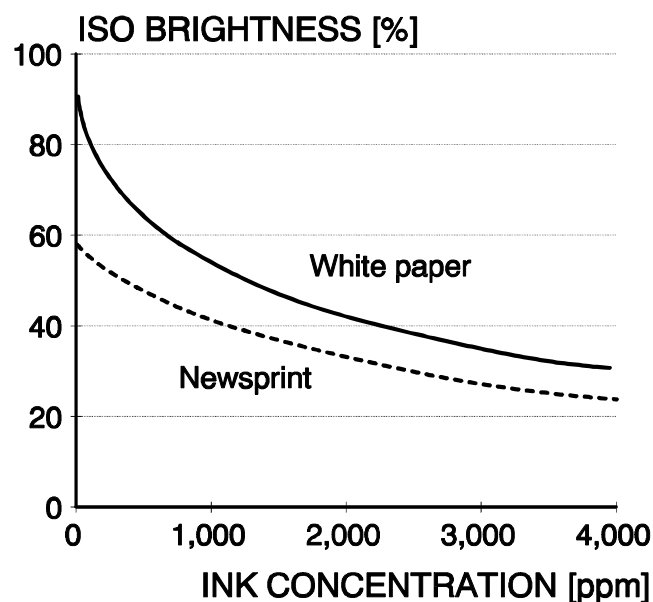


Abb. 2-5: Einfluss der Druckfarbenkonzentration auf den Weißgrad von unterschiedlich hellen Papieren⁴⁷

Die hohe Bedeutung des Partikelgrößenspektrums und seiner Verteilung rücken die bildanalytische Auswertung einer Probe in den Mittelpunkt. Nur sie ist in der Lage, den Einfluss der Partikelgröße auf die optischen Eigenschaften separat zu erfassen. Die Aussagekraft der bildanalytischen Messung wird durch die bestehende untere Messgrenze in Abhängigkeit der verwendeten Bildanalysetechnik beschränkt. Da das Absorptionsverhalten mit fallendem Partikeldurchmesser überproportional beeinträchtigt wird, ist die bildanalytische Bewertung der Druckfarbenkonzentration nicht zu empfehlen⁴⁸.

Vor dem Hintergrund einer Bewertung des Wirkungsgrads der Druckfarbenentfernung kommt den angesprochenen Aspekten eine hohe Bedeutung zu. Verschiedene Ansätze versuchen, dieser Fragestellung Rechnung zu tragen. Exemplarisch sei die Ink Elimination (IE) zur Charakterisierung des Druckfarbenentfernungsgrads in einer Flotation nach Ackermann⁴⁸ genannt. Unter den Voraussetzungen eines linearen Zusammenhangs von dichtebezogenem Lichtabsorptionskoeffizienten und Druckfarbenpartikelmenge (Beersches Gesetz) und einer konstanten Verteilung des Partikelgrößenspektrums im undeinkten und deinkten Zustand definiert sich die IE wie folgt:

$$IE = \frac{K_{UP} - K_{DP}}{K_{UP} - K_0} \cdot 100 \quad (11)$$

IE: Ink Elimination (%)

K_{UP} : Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient einer undeinkten Stoffprobe (m^2/kg)

K_{DP} : Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient einer deinkten Stoffprobe (m^2/kg)

K_0 : Dichtebezogener Lichtabsorptionskoeffizient einer druckfarbenfreien Stoffprobe ($0,7 m^2/kg$)

Die Messung von K erfolgt bei 700 nm, da hier die Absorption fast ausschließlich durch schwarze Druckfarbenpartikel beeinflusst wird. Trotz der einfachen und schnellen Bestimmung der IE sind die Grenzen zu erkennen. Die Anwendung bleibt auf die Bewertung der Flotationsstufe und den Austrag schwarzer Druckfarbenpartikel beschränkt. Man kann aber von einem vergleichbaren Flotationsverhalten verschiedenfarbiger Druckfarbenpartikel ausgehen, wenn das in einer undeinkten Stoffproben vorhandene Druckfarbenpartikelspektrum unselektiv entfernt wird und der Druckfarbenaustrag für alle Druckfarben des Vierfarbendrucks unabhängig von der Farbe erfolgt.

2.2.3 Zusammenfassende Betrachtung

Ursachen für die aufgezeigten Schwierigkeiten ist die Tatsache, dass Veränderungen im Druckfarbengehalt durch granulometrische Effekte überlagert werden. Dies führt z.B. bei identischen Konzentrationen eines Farbmittels zu deutlichen Unterschieden im a^* -Wert, wie spätere Versuche im Rahmen der Altpapierbleiche belegen werden. Daher ist eine Bewertung des Deinkingergebnisses nur mit einer Kombination von Messgrößen zu erreichen. Integrale

optische Größen vermitteln dabei einen Eindruck über die Farbe einer Probe, während die Bestimmung der Konzentration anhand einer charakteristischen Größe die Quantifizierung der verursachenden Druckfarbenpartikel erlaubt. Die Analyse des Druckfarbenpartikelspektrums ermöglicht den Brückenschlag.

Zur Beurteilung der Rotfärbung werden deshalb der a^* -Wert als integrale optische Größe und die bildanalytische Messung des Druckfarbenpartikelspektrums herangezogen. Keine der bisher erwähnten Messgrößen erlaubt die exakte Identifikation einzelner Farbmittel in einer Probe. Ebenso wenig ist die differenzierte Bestimmung der Konzentration mehrerer Farbmittel in einer Probe möglich. Beide Aspekte werden durch den Einsatz chemischer Analyseverfahren beantwortet.

2.3 Identifikation roter Farbmittel

2.3.1 Einführung in die chemische Analytik

Zur Identifikation und Quantifizierung roter Farbmittel wurden chromatographische und spektroskopische Analyseverfahren allein oder in Kombination eingesetzt. Deren Auswahl beruht auf zahlreichen Voruntersuchungen und der Abwägung ihrer Vor- und Nachteile im Rahmen der Aufgabenstellung. Vor einer Analyse muss die Extraktion und Aufkonzentration der nachzuweisenden Substanzen stattfinden. Bei komplexeren Probematrizes ist außerdem eine Abtrennung störender Begleitsubstanzen essentiell. Die Chromatographie stellt den dazu notwendigen Prozessschritt dar.

Die Stofftrennung geschieht bei der Chromatographie durch Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase. Die Verteilung kann durch Adsorption an einem Feststoff als stationärer Phase (Adsorptionschromatographie) oder durch den Lösevorgang in beiden, nicht miteinander mischbaren Phasen (Verteilungschromatographie) bestimmt werden. Die Dünnschichtchromatographie (DC) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) verwenden eine feste stationäre und eine flüssige mobile Phase und funktionieren nach dem Prinzip der Adsorptionschromatographie. Während der Chromatographie bewegt sich die mobile an der stationären Phase kontinuierlich vorbei. Die Bewegung wird durch Kapillarkräfte oder Druck aufrechterhalten. Die verschiedenen Substanzen einer Probe sind im Idealfall aufgrund ihres unterschiedlichen Verhältnisses von Adsorption und Desorption in beiden Phasen

verteilt. Der Vorgang der Adsorption hält eine Substanz fest, die Desorption transportiert sie weiter. Je nach Stärke und Konkurrenz resultiert die Trennbarkeit der Substanzen, sofern sich die zu trennenden Substanzen in ihrem Adsorptions- bzw. Desorptionsvermögen unterscheiden. Bei der Adsorption entsteht eine physikalische Bindung (z.B. van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkung) an der Oberfläche der stationären Phase, die durch die Desorption gelöst wird. Adsorption und Desorption werden durch die Molekülstruktur und Polarität einer Verbindung bestimmt und führen zu einer spezifischen Retention. Als Ergebnis der Trennung erhält man ein sog. Chromatogramm, das die Retention der einzelnen Probesubstanzen entweder in Abhängigkeit von der Verweilzeit oder der Laufstrecke abbildet. Der Vergleich mit den Daten von Referenzsubstanzen ermöglicht die Identifikation.

Aufgrund der Tatsache, dass rote Farbstoffe elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Spektrums absorbieren, bietet sich eine Molekülabsorptionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung in diesem Bereich an. Die Einzelheiten werden in Kapitel 2.4 vorgestellt.

2.3.2 Probenvorbereitung

Alle Faserstoff- und Kreislaufwasserproben werden im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Die Faserstoffproben werden vor der Trocknung weder filtriert noch auf eine andere Art und Weise entwässert, um eine quantitative Überführung der roten Farbstoffe zu ermöglichen. Nach der Trocknung werden die Faserstoffproben zur Vergrößerung ihrer spezifischen Oberfläche gemahlen. Die untersuchten Druckerzeugnisse werden in ca. 2 cm² große Stücke geteilt. Die Trockensubstanz einer Kreislaufwasserprobe liegt als feinkörniges Pulver vor und wird der Extraktion direkt zugeführt.

Als Extraktionsmittel werden Trichlormethan (CHCl₃), Ethanol (C₂H₆O) oder Dimethylformamid (DMF, C₃H₇NO) eingesetzt. Trichlormethan und Ethanol sind aufgrund ihrer relativ niedrigen Siedetemperaturen (61 bzw. 78 °C) für eine Extraktion in einem Extraktor nach Soxhlet gut geeignet. Die Siedetemperatur von DMF beträgt 153 °C. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass bei Temperaturen dieser Größenordnung eine thermische Zersetzung der Farbstoffe (z.B. P.R. 48:1) stattfindet, wird die Extraktion in einem Becherglas bei Raumtemperatur durchgeführt. Mit DMF und Ethanol werden eher polare, mit Trichlormethan eher unpolare Substanzen herausgelöst.

Die Extraktionsdauer mit Trichlormethan und Ethanol beträgt 6 Stunden. Bei der Extraktionsdauer von 6 Stunden handelt es sich um einen Erfahrungswert, bei dem aufgrund des optischen Eindrucks davon ausgegangen wurde, alle Farbstoffe aus dem Extraktionsgut gelöst zu haben. Die Extraktionsdauer der Proben mit DMF in einem Becherglas dauert 24 Stunden. Auch hier handelt es sich um einen Erfahrungswert. Die mit Trichlormethan, Ethanol oder DMF extrahierten Druckerzeugnisse sind nach den jeweiligen Zeiten entfärbt, so dass die Extraktionsdauer auf die getrockneten Faserstoffproben und Kreislaufwasserrückstände übertragen wird. Nach der Extraktion werden die Extrakte zur Aufkonzentration auf ca. 10 bis 15 ml eingeeengt.

2.3.3 Dünnschichtchromatographie (DC)

Der Erfolg jeder Chromatographie hängt entscheidend von der geeigneten Abstimmung des Laufverhaltens der Referenzsubstanzen mit der stationären und der mobilen Phase ab. Basierend auf der relativen Polarität der Phasen kann man zwei Systeme unterscheiden. Besteht die stationäre Phase aus einem sehr polaren Adsorptionsmittel und ist die mobile Phase vergleichsweise unpolar, spricht man von einem Normalphasensystem. Der umgekehrte Fall wird als Umkehrphasensystem bezeichnet.

Die DC wird als Normalphasensystem betrieben. Als stationäre Phase werden DC-Fertigplatten mit Kieselgelbeschichtung verwendet. Kieselgel enthält an seiner Oberfläche polare Silanolgruppen, die Wasserstoffbrücken untereinander oder mit polaren Substanzen bilden können. Das Laufmittel muss nun so ausgewählt werden, dass es im Vergleich mit Kieselgel unpolarer ist. Dazu wird die empirisch ermittelte Eluentenstärke ϵ^0 eines Laufmittels herangezogen. Sie entspricht der Adsorptionsenergie des Laufmittels, bezogen auf die Flächeneinheit der stationären Phase, und folgt im Wesentlichen dem Verlauf der Polarität. Tab. 2-2 zeigt einige ausgewählte Beispiele aus der sog. elutropen Reihe.

Für die erforderliche Feinabstimmung des Laufmittelsystems bedient man sich binärer oder ternärer Laufmittelgemische. ϵ^0 ändert sich für ein Laufmittelgemisch nicht linear mit den Volumenverhältnissen der beteiligten Laufmittel, so dass eine exakte Abstimmung empirisch erfolgen muss. In Abhängigkeit des Referenzfarbstoffs werden insgesamt drei verschiedene Laufmittelgemische eingesetzt. Eine Dreiteilung ist aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten der Farbstoffe notwendig. Abb. 2-6 zeigt die Randbedingungen der DC-Analysen, wobei

jeweils die Zusammensetzung des Laufmittels und die damit optimal chromatographierbaren Referenzen in einem System zusammengefasst sind.

Tab. 2-2: Eluentenstärke ϵ^0 für Kieselgel als stationäre Phase⁴⁹

Laufmittel	Eluentenstärke ϵ^0
Trichlormethan	0,32
Ethylacetat	0,46
Acetonitril	0,52
Pyridin	0,55
Butanol	0,60
Essigsäure	> 0,73
Wasser	> 0,73

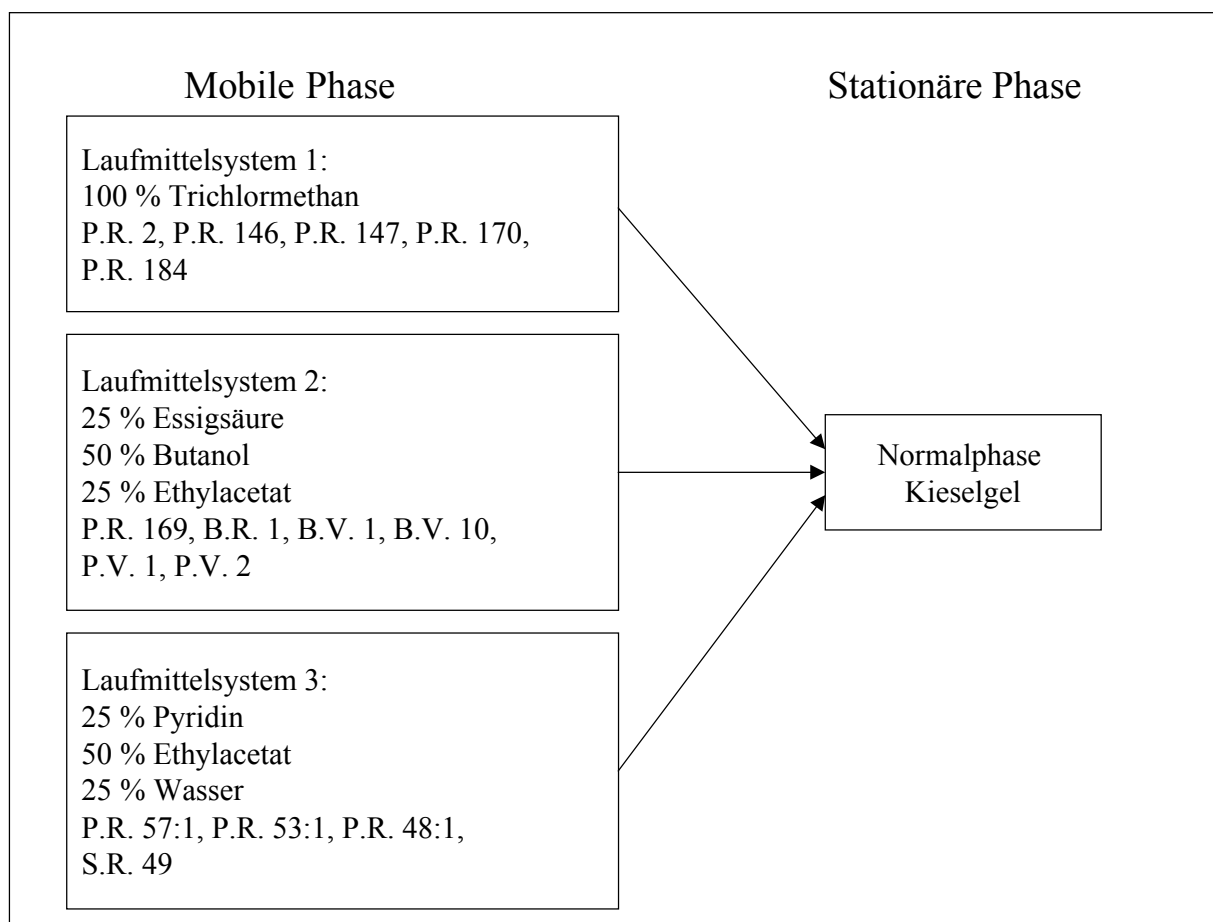


Abb. 2-6: Randbedingungen der einzelnen DC-Systeme (Die Nomenklatur der Farbmittel ist in Kapitel 4.1.1 nachzulesen)

Zahlreiche Parameter beeinflussen die Reproduzierbarkeit und die Vergleichbarkeit dünn-schichtchromatographischer Systeme. Neben der geeigneten Auswahl der Phasen und des Laufmittels haben zusätzlich die Konditionierung der Platten, die Sättigung der Kammer mit Fließmitteldämpfen, eventuelle Verunreinigungen des Laufmittels durch vorherige Analysen oder Schwankungen in der Zusammensetzung des Laufmittels einen Einfluss auf das Ergebnis der DC⁵⁰. Absolute Vergleiche der Laufstrecken einzelner Probenbestandteile werden deshalb nicht durchgeführt. Relative Vergleiche werden aber dadurch ermöglicht, dass auf jeder Platte die entsprechenden Referenzsubstanzen aufgetragen werden.

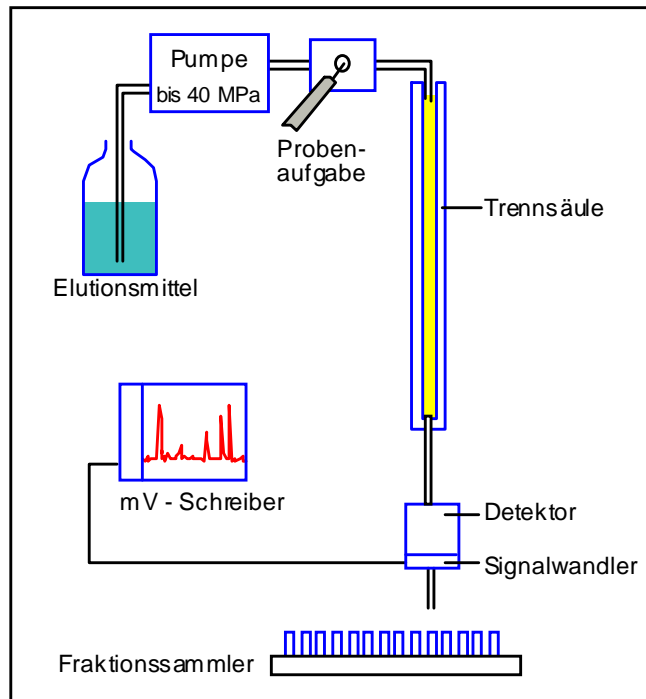
Zur Durchführung der DC werden 75 ml des entsprechenden Laufmittels in eine Trogkammer eingefüllt. Diese wird daraufhin verschlossen. Eine DC-Platte wird frühestens nach 30 Minuten für eine Analyse in die Trogkammer gestellt, um eine gute Sättigung der Kammer mit Laufmitteldämpfen zu gewährleisten. Die Laufmittel werden nach zwei durchgeführten Analysen erneuert, um relativ konstante Bedingungen einhalten zu können.

Mit Hilfe eines Glasstabes werden die Extrakte und die gelösten Referenzen auf die vorher markierten und entsprechend beschrifteten Probenauftragungspunkte in den Konzentrierungszonen der DC-Platten aufgetragen. Um eine ausreichende Probenmenge für die Chromatographie zur Verfügung zu stellen, muss der Auftragsvorgang in Abhängigkeit von der jeweiligen Substanz mehrmals wiederholt werden. Die Verdunstung der Lösungsmittel wird mit Hilfe von Heißluft beschleunigt. Anschließend erfolgt eine vollständige Trocknung der Platten im Trockenschrank bei 105 °C. Die DC-Platte wird dann in die Trogkammer mit dem entsprechenden Laufmittel gegeben. Der Trennvorgang dauert je nach Laufmittel bis zu drei Stunden. Die Trennung wird nach einer zurückgelegten Strecke des Laufmittels von 125 mm beendet. Nach der Trocknung der Platten erfolgt die Auswertung bei Tages- und UV-Licht. Dies geschieht durch Vergleich der Laufstrecken und der Farbigkeit der Substanzflecken von Probe und Referenzen.

2.3.4 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die stationäre Phase wird in der HPLC durch eine Säule realisiert. Die Packung der Säule besteht aus einem Material mit sehr kleinen Teilchengrößen (3 bis 10 µm), so dass nur mit hohen Drucken (bis 400 bar) eine notwendige Fließgeschwindigkeit aufrecht erhalten werden kann. Durch die geringere mittlere Teilchengröße in Verbindung mit einer engeren Verteilung

steigt die Trennleistung des Systems im Vergleich mit einer DC erheblich. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, durch die Auswertung des Detektorsignals eine quantitative Aussage zu erhalten.



Die Analysen wurden an einem Hochdruckflüssigkeits-Chromatographen der Firma Milton Roy durchgeführt, dessen wichtigste Komponenten eine Laufmittelpumpe, ein Probeneinlasssystem mit Injektionsschleife, eine Trennsäule und ein Photodiodenarray-Detektor mit programmierbarer Wellenlänge für einen Bereich von 190 bis 700 nm sind. Eine spezielle Software erlaubt die Bearbeitung und Auswertung der Chromatogramme (Abb. 2-7).

Abb. 2-7: Schema einer HPLC-Anlage⁵¹

Es wurden nur die Ethanolextrakte chromatographiert, da Ethanol die vorhandenen roten Farbstoffe am vollständigsten herauslösen konnte. Über ein Injektionssystem werden exakt 5 µl einer Probe oder Referenzsubstanz in die HPLC-Anlage dosiert. Zur Identifikation eines Moleküls wird dessen Retentionszeit bestimmt und mit einer entsprechenden Referenz verglichen. Die Retentionszeit beinhaltet die Zeitspanne zwischen dem Beginn der Chromatographie und der Detektion eines entsprechenden Probenbestandteils am Ende der Säule.

Am Säulenende wird bei einer bestimmten Wellenlänge die Absorption eines Moleküls gemessen und als Signal ausgegeben. Die Absorption wird in mV angegeben, da das Signal des Detektors durch die entsprechende Entladung eines Kondensators entsteht, welche proportional zur Absorption ist. Die höchste Messempfindlichkeit erreicht man bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Da die Absorptionsmaxima der Referenzen variieren und fast alle über 510 nm liegen, wird das Maximum mit der höchsten Wellenlänge von 553 nm (B.V. 10) für die Detektion festgelegt. Die Nachweisgrenze der jeweiligen Farbstoffe schwankt daher zwischen 0,1 mg/l_{DMF} für B.V. 10 und 3,1 mg/l_{DMF} für P.R. 53:1. Die Absorption bei gegebener Wellenlänge folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz und liefert ein konzentrationsabhängiges

ges Signal. Außerdem kann das elektromagnetische Spektrum durch den Detektor aufgenommen und neben der Retentionszeit bei der Identifikation berücksichtigt werden. Die Wiederholbarkeit der Messungen wird durch einen Variationskoeffizienten von maximal 6 % dokumentiert⁵².

Die erfolgreiche Trennung durch ein chromatographisches Verfahren beruht auf der Trennleistung und der Selektivität des Systems. Die HPLC wurde als Umkehrphasensystem betrieben. Dies bedeutet, dass die stationäre Phase unpolarer als die mobile Phase ist. Derartige Systeme werden zur Trennung von polaren Verbindungen eingesetzt⁵³. Die Polarität der Referenzen zeigte sich bereits bei der Extraktion mit Ethanol. Es wurde eine Octadecyl-Säule des Typs C 18 eingesetzt, die aus einem modifizierten Kieselgel (Siloxan) besteht. Dieses gewinnt man durch die Reaktion eines Kieselgels mit einem Silan, dessen organischer Alkylrest (C₁₈-Kette) sehr unpolar ist⁵⁴. Zur Optimierung der HPLC wurde die mobile Phase verändert und damit die Selektivitäten und Retentionszeiten beeinflusst.

Um eine Trennung überhaupt bewerten zu können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein. Die Retentionszeit verschiedener Substanzen unterscheidet sich ausreichend und sind größer als die einer nicht retardierten Substanz, wie z.B. des Lösungsmittels. Deren Retentionszeit, die sog. Totzeit, erlaubt gleichzeitig die Bestimmung der Durchschnittsgeschwindigkeit der mobilen Phase. Darüber hinaus sollten sich die Retentionszeiten in einem vertretbaren Zeitrahmen bewegen. Die Selektivität, zwei Substanzen A und B voneinander zu trennen, beschreibt Gleichung 12. Je höher der dimensionslose Faktor ist, desto selektiver arbeitet das System.

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \quad (12)$$

α : Selektivitätsfaktor

t_R : Retentionszeit einer Substanz (min)

t_M : Totzeit des Systems (min)

Die Selektivität kann durch Variation der Zusammensetzung der mobilen Phase geändert werden. Durch Kombination von zwei unterschiedlich polaren Laufmitteln (z.B. Acetonitril und Wasser) wird die Polarität des Laufmittelgemischs variiert, die sich unmittelbar auf die

Selektivität auswirkt. Eine Komponente des Laufmittelsystems ist Acetonitril (C_2H_3N). Aufgrund der Polarität der Referenzen ist das System sehr pH-Wert empfindlich. Durch den Einsatz eines Puffers als zweiter Laufmittelkomponente wird der pH-Wert der mobilen Phase entsprechend eingestellt. Der Puffer besteht aus 0,05 molarer Ammoniumdihydrogenphosphat ($NH_4H_2PO_4$)-Lösung, dessen pH-Wert mit Phosphorsäure auf 3,75 eingestellt wird. Ein Teil der Silanolgruppen an der Oberfläche des Kieselgels bleibt bei der Modifikation zu Siloxan unverändert. Diese und evtl. wieder hydrolysierte Silanolgruppen erhöhen die Adsorption von polaren Substanzen, was zu verbreiterten und unsymmetrischen Signalformen führt. Die Erniedrigung des pH-Werts unter 4 drängt diesen Effekt zurück^{37, 54}. Die pH-Werteinstellung sorgt zusätzlich für eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Phenylxanthenfarbstoffe in den visuellen Bereich. Das geeignete Laufmittelsystem besteht aus einer Mischung von 60 % Puffer und 40 % Acetonitril⁵⁵.

Die Trennleistung beschreibt das Ausmaß, zu welchem sich ein chromatographisches Signal, ein sog. Peak, beim Durchgang durch die Säule verbreitert. Infolge von unterschiedlichen Massentransfervorgängen in der mobilen und stationären Phase resultiert eine Streuung der Moleküle um das Maximum des Signals⁵³. Je geringer die Bandenverbreiterung ist, desto geringer ist die Bandenüberlappung und desto vollständiger die Trennung. Die Trennleistung wird häufig durch die Bodenzahl quantifiziert.

$$N = 5,54 \cdot \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (13)$$

N: Bodenzahl

t_R : Retentionszeit (min)

$W_{1/2}$: Halbwertsbreite des Peaks (min)

Je größer die Bodenzahl, um so besser ist die Trennleistung einer Säule. Die Trennleistung wird durch die Eigenschaften der Säule (z.B. Länge, Partikelgröße) und die Fließgeschwindigkeit bestimmt³⁷. Weder die verwendete C 18-Säule noch die Fließgeschwindigkeit (1,5 ml/min) wurden verändert.

Die Retentionszeiten der Referenzfarbstoffe, jeweils für die Peakmaxima bestimmt, sind Tab. 2-3 zu entnehmen. Die große Spannweite dokumentiert die unterschiedliche Polarität.

Abb. 2-8 visualisiert die Ergebnisse und verdeutlicht die guten Ergebnisse bezüglich Selektivität und Trennleistung. Die Peakformen sind symmetrisch und offenbaren kein Tailing oder Fronting.

Tab. 2-3: Retentionszeiten der Referenzfarbmittel

Farbmittel	Retentionszeit min	Basismolekül
P.R. 57:1	2,4	Calcium verlacktes BONS-Pigment
P.R. 53:1	4,0	Barium verlacktes β -Naphthol Pigment
P.R. 48:1	4,2	Barium verlacktes BONS-Pigment
P.V. 1	14,3	Rhodamin B
B.V. 10	14,3	Rhodamin B
S.R. 49	14,3	Rhodamin B
P.R. 169	19,0	Rhodamin 6G
B.R. 1	19,0	Rhodamin 6G
P.V. 2	29,9	Rhodamin 3B

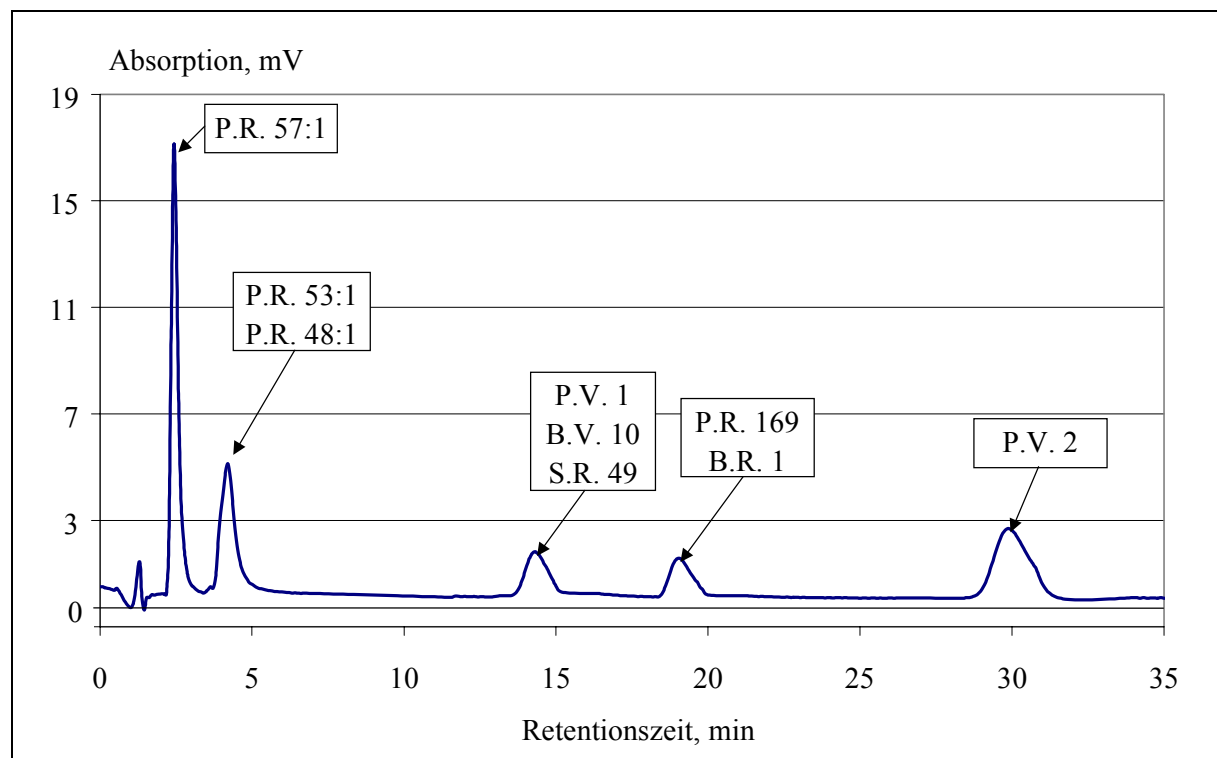


Abb. 2-8: Chromatogramm der Referenzfarbmittel

Eine weitere Differenzierung der Retentionszeiten innerhalb der Vertreter der Basismoleküle Rhodamin B und 6G ist nicht möglich. Eine deutlichere Abgrenzung der verlackten BONS- und β -Naphthol Pigmente ist ebenfalls nicht zu erreichen. Das Mischungsverhältnis konnte während der Chromatographie nicht verändert werden (sog. isokratisches System). Durch eine Gradientenelution lassen sich die Retentionszeiten der Azopigmente verlängern und die der Rhodaminfarbstoffe reduzieren.

Die Kennzeichnung eines Farbstoffes nach dem C.I. stellt nur eine Charakterisierung der chemischen Grundstruktur dar. Handelsübliche Farbstoffe, und zwar sowohl Farbstoffe als auch Pigmente, können sich trotz gleicher C.I. Kennzeichnung voneinander unterscheiden. Dies ist z.T. in der unterschiedlichen Herstellung, Nachbehandlung und dem Anwendungsbereich begründet. In Rahmen der Analytik kann dies anhand abweichender Retentionszeiten und Absorptionsspektren zwischen Referenzen und Probenbestandteilen deutlich werden.

2.3.5 Grenzen der chemischen Analytik

Mit Blick auf die Retentionszeiten der HPLC muss festgestellt werden, dass in einigen Fällen keine exakte Differenzierung und damit Identifikation der verursachenden Substanzen möglich ist. Dies resultiert aus den sehr verwandten chemischen Strukturen innerhalb einer Gruppe von Farbstoffen.

Die Referenzfarbstoffe aus der Gruppe der Azopigmente unterscheiden sich in einigen wenigen funktionellen Gruppen und dem bei der Verlackung eingesetzten Erdalkalisalz (Abb. 2-9). Innerhalb der Rhodaminfarbstoffe trennt nur die Präsenz einer einzigen Säuregruppe die chemischen Strukturen eines Pigments und seines korrespondierenden Farbstoffs.

Phenylxanthinfarbstoffe können durch mehrere mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden. Hier ist die chinoide Formulierung mit einem Ammoniumion gewählt worden, da sie die höchste Wahrscheinlichkeit besitzt. Alternative chemische Analyseverfahren wie z. B. die Infrarot (IR)- oder Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) erlauben die Identifikation spezifischer, einzelner Elemente oder funktioneller Gruppen. Der Nachweis sog. Tracer zur eindeutigen Bestimmung der Substanzen führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Ergebnislage. Zum einen sind die entsprechenden Elemente, wie z.B. Calcium oder Mangan, oft nicht ausreichend substanzspezifisch. Zum anderen wird die Ergebnisinterpretation schwierig,

wenn man berücksichtigt, dass Rhodaminpigmente aus dem zugehörigen Farbstoff hergestellt werden und dieser Prozess nicht vollständig und unter geeigneten Reaktionsbedingungen sogar reversibel ist. Der Nachweis einer Säuregruppe ist demzufolge nicht gleichbedeutend mit dem Ausschluss des Farbstoffs. Der Erfolg einer weiteren Verbesserung des HPLC-Systems und der Einsatz neuer Analysemethoden erscheint daher fraglich und ist im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig.

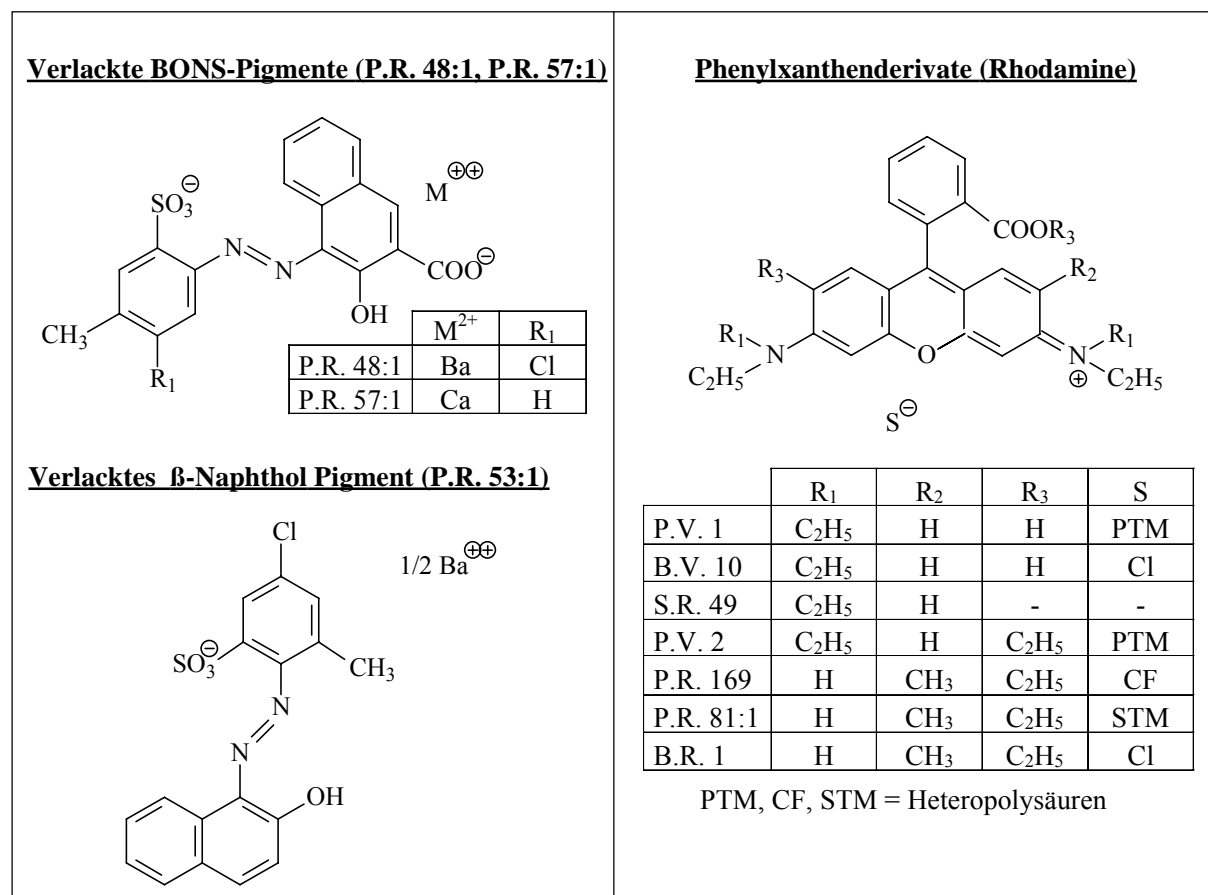


Abb. 2-9: Chemische Strukturen verschiedener Referenzfarbstoffe

Die erwähnten Gründe lassen eine quantitative Aussage zu, wenn ein Farbstoff eindeutig bestimmt wurde. In allen anderen Fällen kann nur exemplarisch aus einer Gruppe von verwandten Farbstoffen einer ausgewählt und quantifiziert werden. Aufgrund der komplexen Probenmatrix ist die Abtrennung der Farbstoffe aus Industrieproben und Druckerzeugnissen vor einer Konzentrationsbestimmung essentiell. Die kostenintensive und zeitaufwendige HPLC ist nicht notwendig, wenn rote Probedrucke analysiert werden. Die Probenmatrix solcher Modellsysteme ist relativ homogen und die Farbstoffe sind bekannt. Der Schritt des Auftrennens der Probe in einzelne Fraktionen entfällt und die Messung wird direkt am Extrakt

durchgeführt. Unabhängig ob ein Extrakt aufgetrennt oder direkt analysiert wird, erfolgt die Bestimmung der Konzentration mittels Molekülabsorptionsspektroskopie.

2.4 Quantitative Analyse von roten Farbstoffen

2.4.1 Einführung

In Analogie zur IE könnte der dichtebezogene Lichtabsorptionskoeffizient bei einer entsprechenden Wellenlänge zur Bestimmung eines Druckfarbenentfernungsgrads verwendet werden. Abgesehen davon, dass im sichtbaren und nahen Infrarotbereich keine Wellenlänge existiert, bei der nur rote Druckfarbe Strahlung absorbiert, bestehen die gleichen Einschränkungen wie für die IE. Die Bestimmung der Konzentration eines Farbstoffs wird bedeutend einfacher, wenn granulometrische Einflüsse eliminiert werden. Nach der Extraktion der Farbstoffe aus einer Probe liegen diese in gelöster Form vor und lassen sich mit absorptionsspektroskopischen Verfahren bestimmen. Die quantitative Information wird hauptsächlich dazu verwendet, den Farbstoffentfernungsgrad zu bestimmen, der sich aus den Konzentrationen in einer getrockneten Stoffsusension vor und nach einer Verfahrensstufe ableiten lässt. Außerdem können farbmetrische Kenngrößen und die Konzentration eines Farbstoffs an einem identischen Substrat, wie z.B. einem Nutschen- oder Laborblatt, als Fraktion einer Stoffsusension miteinander verknüpft werden.

Ausgangspunkt für die Bestimmung ist die Kenntnis der verursachenden Substanzen. Die Information wird entweder durch eine HPLC gewonnen oder liegt bereits vor, wenn Modellsysteme untersucht werden. Da rote Farbstoffe sichtbares Licht absorbieren, erfolgt die Analyse auf Grundlage einer Absorptionsmessung. Die Molekülabsorptionsspektroskopie ermöglicht die Messung mit hoher Genauigkeit und geringem Aufwand. Sie wird im Anschluss an eine HPLC oder direkt durchgeführt. Die einzelnen Schritte werden an einem Modellsystem vorgestellt, da die quantitativen Untersuchungen fast ausschließlich an Probedruckern stattfinden.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass der Farbstoffgehalt, nicht die Druckfarbenpartikelkonzentration, ermittelt wird. Druckfarben können Kombinationen aus Farbstoffen mit sehr unterschiedlichen chemischen Strukturen enthalten. Abweichungen im Deinkingverhal-

ten während der Altpapieraufbereitung sind nicht auszuschließen und werden erst durch eine differenzierte Bewertung erfasst.

2.4.2 Probenvorbereitung

Proben aus einer Stoffsuspension, Nutschenblätter oder Rückstände der Fraktionierung müssen ofentrocken vorliegen, da dies die genaue und reproduzierbare Bezugsbasis der Konzentrationsbestimmung darstellt. Eine Masse von ca. 2.000 mg wird gemahlen, um die spezifische Oberfläche zu vergrößern, und in einen Erlenmeyerkolben exakt eingewogen. Bei Filtratproben wird die Trockensubstanz durch Verdunstung der flüssigen Phase gewonnen, nachdem zuvor das Volumen als Bezugsbasis bestimmt worden ist. Eine Mahlung der Trockensubstanz ist nicht notwendig. Jeder Probe werden sodann 50 ml DMF zugegeben. Nur DMF erlaubt eine vollständige Extraktion der relevanten Farbstoffe, was die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Messung ist. Aufstockexperimente belegen, dass das Lösungsmittelvolumen von 50 ml ausreicht, selbst schwer lösliche Azopigmente bis zu einer Konzentration von 200 mg/l_{DMF} vollständig in Lösung zu bringen⁵². Nach einer Extraktionszeit von 16 h und einer Ultraschallbehandlung (15 Minuten) wird die flüssige Phase dekantiert und vermessen.

2.4.3 Molekülabsorptionsspektroskopie

Das Haupteinsatzgebiet der Molekülabsorptionsspektroskopie liegt im quantitativen Bereich. Eine Substanzidentifizierung ist nur bedingt möglich. Zur Bestimmung der Absorption werden der Transmissionsgrad, in Kurzform Transmission bezeichnet, gemessen und die Absorption berechnet. Der dimensionslose Transmissionsgrad entspricht dem Anteil I eines einfallenden Lichtstrahls der Lichtstärke I₀, der von einer Messlösung hindurchgelassen wird⁵⁶.

$$\tau = \frac{I}{I_0} \quad (14)$$

τ : Transmissionsgrad

I: Stärke des austretenden Lichtstrahls (cd)

I₀: Stärke des einfallenden Lichtstrahls (cd)

Die Messungen wurden mit einem Zweistrahlphotometer der Firma Varian (Cary 1) durchgeführt. Bei einem Zweistrahlphotometer wird der von einem Monochromator kommende Lichtstrahl einer Wellenlänge über eine mit 30 Hz rotierende Scheibe (sog. Chopper) alternativ durch zwei Messküvetten aus Quarzglas gelenkt. Eine Küvette enthält die zu analysierende Probe, die andere reines Lösungsmittel. Ein zweiter Chopper läuft synchron und garantiert, dass beide Strahlen in gleichem Winkel und in gleicher Position auf eine nachfolgende Photozelle gelangen. Die experimentelle Transmission ist dann der Quotient aus Proben- und Lösungsmitteltransmission. Reflexions- und Streuverluste an den Grenzflächen und durch das Lösungsmittel werden somit kompensiert. Neben der Messung der Transmission bei einer oder mehreren Wellenlängen kann der sichtbare Wellenlängenbereich kontinuierlich in Schritten von 0,5 nm abgefahren und ein Absorptionsspektrum erhalten werden.

Die Messung der Transmission erfolgt im visuellen Wellenlängenbereich, da dort der Einfluss weiterer extrahierter Probenbestandteile minimal ist. Wichtigste Voraussetzung ist, dass alle Farbstoffe in diesem Wellenlängenbereich elektromagnetische Strahlung absorbieren. Dies ist neben der chemischen Konstitution von der Natur des Lösungsmittels und dem pH-Wert der Lösung abhängig. Es ist einleuchtend, dass die Rahmenbedingungen der Analyse so festgelegt sein müssen, dass die Absorption nicht durch Veränderungen der Größe dieser Variablen beeinflusst wird. Die Verwendung von DMF hat zur Folge, dass Farbstoffe auf Triarylcarboniumbasis im visuellen Bereich durch die Einführung hypsochromer Gruppen keine Strahlung absorbieren (hypsochromer Effekt). Die Zugabe von Essigsäure (CH_3COOH) erlaubt eine definierte Verschiebung des Absorptionsspektrums in den sichtbaren Bereich, ohne das Absorptionsverhalten anderer Probenkomponenten signifikant zu verändern. Diese bathochrome Verschiebung ist auf die Wechselwirkung der organischen Säure und ihrer Auxochrome mit dem Triarylcarboniummolekül zurückzuführen. Das Verhältnis der Volumina von Probe zu Essigsäure liegt bei 5:1. Die Richtigkeit der Verdünnung wird durch die Linearität der Kalibriergeraden bestätigt. Um eine vollkommene Feststofffreiheit zu gewährleisten, wird die Lösung vor der Messung über einen Porenfilter filtriert (0,2 μm Porenweite). Verbliebene Feststoffpartikel führen zu einer Reflexion innerhalb der Lösung, da sich der Brechungsindex ändert.

Fällt ein Lichtstrahl auf ein homogenes Medium, dann kann er, abgesehen von Reflexions- und Streuverlusten, durch Absorption geschwächt werden⁵⁷. Aus dem differentiellen An-

satz für die Abnahme der Lichtstärke dI in einer infinitesimalen Schicht der Dicke dx einer Farbmittellösung mit der Konzentration c

$$dI = -\alpha \cdot I \, dx \quad (15)$$

α : Absorptionskoeffizient $\left(\frac{1}{\text{cm}}\right)$

erhält man durch Auswertung des Integrals

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \cdot \int_0^d dx \quad (16)$$

d : Schichtdicke (cm)

für die Lichtstärke I_0 und eine Schichtdicke d die erstmals von Bouguer und Lambert aufgestellte Funktion

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha \cdot d \quad (17)$$

α ist von der Art des absorbierenden Stoffs abhängig. Aber auch die Konzentration der absorbierenden Substanz verändert den Absorptionskoeffizienten. Den von Beer postulierten linearen Zusammenhang von Absorptionskoeffizient und Konzentration zeigt Gleichung 18.

$$\alpha = 2,303 \cdot \kappa \cdot c \quad (18)$$

κ : bezogener Absorptionskoeffizient $\left(1000 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}\right)$

c : Massenkonzentration der Substanz (mg/l)

Der Faktor 2,303 dient zur Umrechnung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus. Die direkte Verknüpfung der Gleichungen (17) und (18) wird als Lambert-Beersches Gesetz bezeichnet.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \kappa \cdot c \cdot d \quad (19)$$

Innerhalb einer idealen Lösung treten nur Absorption und Transmission von Strahlung auf. In diesem Fall wird der dekadische Logarithmus des Kehrwerts der Transmission als Absorptionsmaß oder Absorption A bezeichnet. Nach Gleichung 20 lässt sich die Absorption aus der gemessenen Transmission ermitteln.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{\tau}\right) \quad (20)$$

A: Absorptionsmaß

Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nur für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen bis $0,01 \text{ mol/l}^{37}$. Die Absorption ist, von Ausnahmen abgesehen, eine additive Eigenschaft. Für n absorbierende Komponenten gilt demnach:

$$A = d \cdot \sum_{i=1}^n \kappa_i \cdot c_i \quad (21)$$

Da Farbstoffe analysiert werden, ist die Absorption eine Funktion der Wellenlänge. In einem Mehrkomponentensystem kann die Konzentration jeder Komponente durch Messung bei unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt werden. Gleichung 22 und 23 verdeutlichen dies für den Fall eines Zweikomponentensystems.

$$A_a = \kappa_{a1} \cdot c_1 \cdot d + \kappa_{a2} \cdot c_2 \cdot d \quad (\text{bei } \lambda_a) \quad (22)$$

$$A_b = \kappa_{b1} \cdot c_1 \cdot d + \kappa_{b2} \cdot c_2 \cdot d \quad (\text{bei } \lambda_b) \quad (23)$$

Die Messung der Absorption bei den Wellenlänge λ_a und λ_b erlaubt die Lösung des Gleichungssystems. Die Wellenlängen richten sich nach dem Maximum des Absorptionsspektrums einer Substanz. Dort ist die Änderung der Absorption pro Konzentrationseinheit am größten. So kann maximale Messempfindlichkeit erzielt werden. Zudem ist die Absorptionskurve in diesem Bereich oft flach, was eine gute Übereinstimmung mit dem Lambert-Beerschen Gesetz gewährleistet. Schließlich sind die Messungen gegenüber Ungenauigkeiten,

die auftreten, wenn die Wellenlängeneinstellung des Geräts nicht exakt reproduziert werden kann, aufgrund niedriger Steigungsgradienten weniger anfällig³⁷.

Abb. 2-9 zeigt dies am Beispiel einer Zweikomponentenlösung der Farbstoffe P.R. 57:1 und S.R. 49. Die Maxima der Absorptionsverläufe liegen bei 520 nm (P.R. 57:1) bzw. 559 nm (S.R. 49). Der Farbstoff wird durch ein schärferes Absorptionsband in seinem Maximum gekennzeichnet.

Die bezogenen Absorptionskoeffizienten werden aus den Absorptionen verschiedener Verdünnungen einer Stammlösung des entsprechenden reinen Farbstoffs bestimmt. Die Steigung der Kalibriergeraden determiniert den substanz- und wellenlängenspezifischen Absorptionskoeffizienten. Auf Basis der Messung der Absorption, der Verwendung der Absorptionskoeffizienten und einer Messküvette mit konstanter Dicke (1 cm) ist die Berechnung der Konzentrationen aus der Umkehrfunktion des Lambert-Beerschen Gesetzes möglich. Die Maßeinheit ergibt sich aus den Gleichungen 22 und 23 zu mg/l_{DMF} . Die Konzentration muss abschließend noch auf die Probenmasse bzw. das Probenvolumen bezogen werden und wird in mg/kg Trockensubstanz bzw. mg/l Filtratvolumen angegeben.

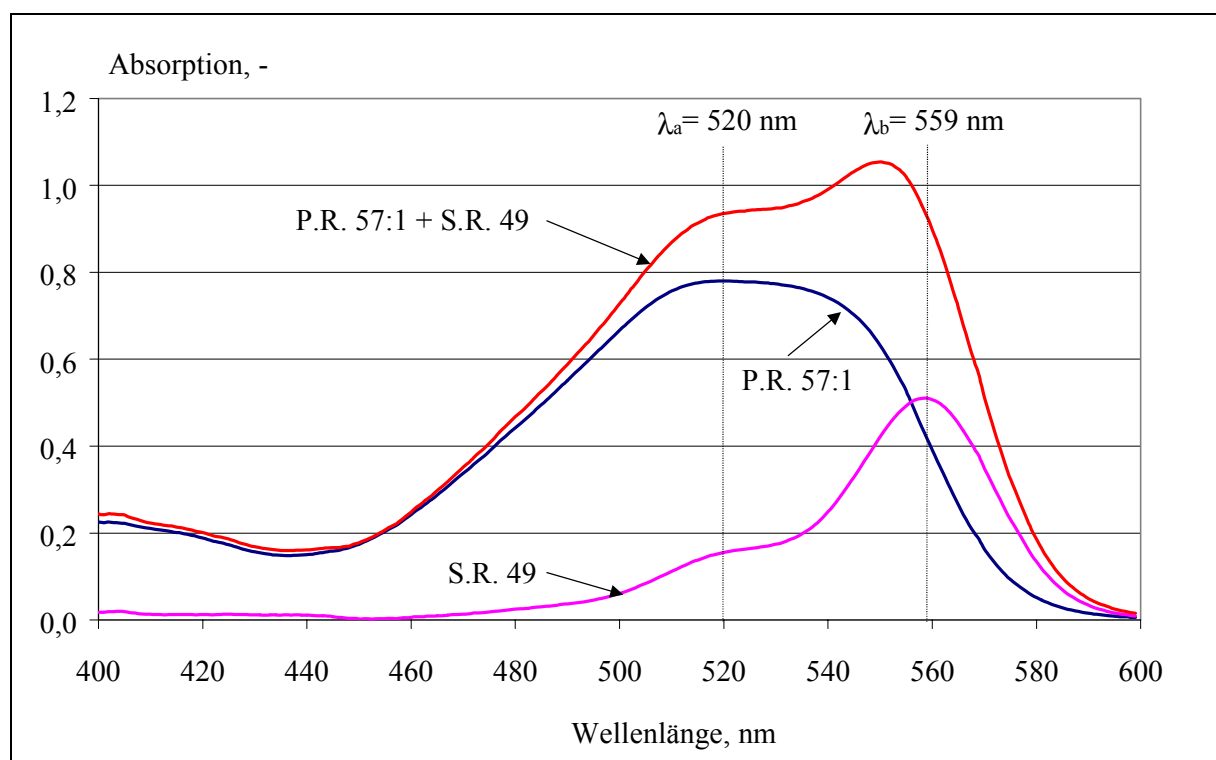


Abb. 2-9: Absorptionsspektren der Farbstoffe S.R. 49, P.R. 57:1 und einer Mischung beider in DMF aufgenommen

Die Vorteile dieses Messverfahrens gegenüber integralen Größen wie einer bildanalytischen Auswertung roter Druckfarbenpartikel oder dem a^* -Wert zur Bewertung der Rotfärbung sind evident. Die differenzierte Bestimmung der Konzentration von Farbmitteln nach unterschiedlichen Prozessstufen ist möglich. Außerdem ist die Analyse nicht an ein bestimmtes Präparat, wie z.B. ein Nutschen- oder Laborblatt, gebunden, bei deren Herstellung infolge des Filtrationsprozesses Farbmittel abgetrennt werden, die sich im Filtrat oder auf dem Filterpapier wiederfinden. Nachteilig sind der vergleichsweise hohe zeitliche und finanzielle Aufwand der Messung und die fehlende Erfassung des Einflusses der Partikelgrößenverteilung.

2.4.4 Beurteilung der Genauigkeit mittels statistischer Methoden

Messergebnisse sind grundsätzlich mit Fehlern behaftet. Dabei unterscheidet man zwischen zwei prinzipiellen Fehlerarten:

1. Systematische Fehler, deren Anwesenheit und Größe die Richtigkeit eines Analyseverfahrens und damit der Ergebnisse kennzeichnet.
2. Zufällige Fehler, deren Betrag die Wiederholbarkeit oder Präzision eines Messverfahrens bestimmt.

Die Summe beider Fehler charakterisiert die Genauigkeit eines Messverfahrens.

Der systematische Fehler wird nicht weiter in instrumentelle, personenbedingte oder methodische Anteile differenziert. Da der Analysengang weder genormt ist, noch Kalibrierstandards vorhanden sind, kann der systematische Fehler nur minimiert werden. In diesem Zusammenhang kommt der Kalibrierung des Systems eine entscheidende Bedeutung zu. Bei der Kalibrierung wird der Absorptionswert in Abhängigkeit von der Konzentration in Form einer Geraden modelliert. Der Steigungsgradient liefert den entsprechenden Absorptionskoeffizienten. Erst dann ist zusammen mit dem Absorptionswert einer Probe die Konzentration eines Farbmittels als Analysenergebnis bestimmbar. Instrumentelle und personenbedingte Fehler spielen demgegenüber eine untergeordnete Rolle. Der systematische Fehler wird folglich primär durch die Art und Weise der Kalibrierung beeinflusst.

Die Probenvorbereitungsschritte für die Kalibrierung und die Messung einer Probe sind identisch. Somit wird der Einfluss der Probenvorbereitung, wie z.B. die Adsorption von Farbstoffen auf Gefäße oder Filter, berücksichtigt. Um dem Einfluss der Probenmatrix auf das Messergebnis Rechnung zu tragen, werden den Verdünnungen der Stammlösungen Papier (ca. 2.000 mg) und bei Kalibrierung eines Zweikomponentensystems ein konstanter Anteil eines weiteren Farbstoffes zugegeben.

Aufgrund der linearen Abhängigkeit von Absorption und Konzentration kann der Absorptionskoeffizient durch eine einfache Regressionsrechnung erhalten werden. Der so ermittelte Koeffizient ist aber nur dann verwendbar, wenn der Zusammenhang wirklich linear und Varianzhomogenität gewährleistet sind.

Zur Kalibrierung des Systems werden Stammlösungen der entsprechenden Farbstoffe hergestellt und unabhängig voneinander verdünnt, um eine Fehlerfortpflanzung zu verhindern. Die Erstellung von Kalibriergeraden einschließlich der Überprüfung der Linearität und Varianzhomogenität soll nun stellvertretend für alle ermittelten Kalibriergeraden am Beispiel eines Mehrkomponentensystems, bestehend aus dem Pigment P.R. 57:1 und dem Farbstoff S.R. 49, aufgezeigt werden.

In der Regel werden fünf Verdünnungen eines Farbstoffes angesetzt, die sich äquidistant über den zu erwartenden Messbereich verteilen und den sog. Arbeitsbereich definieren. Dabei wird bei einem konstantem Gehalt eines Farbstoffes die Konzentration des anderen sukzessive gesteigert. Die Absorption wird bei den Absorptionsmaxima von P.R. 57:1 (520 nm) und S.R. 49 (559 nm) gemessen. Für das jeweilige Farbstoffe wird, getrennt nach Wellenlängen, eine lineare Regressionsfunktion berechnet. Die Bestimmtheitsmaße von 0,99 für beide Farbstoffe und Wellenlängen dokumentieren die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes und sind repräsentativ für alle anderen quantifizierten Farbstoffe. Die Regressionsfunktion besitzt auch einen konstanten Term. Dieser wird durch den konstanten Anteil des zweiten Farbstoffes verursacht. Das Grundrauschen des Messgeräts oder die Eigenabsorption von weiteren extrahierten Probenbestandteilen spielen keine Rolle.

Die Varianzen der Absorptionsmessungen müssen unabhängig von der Farbstoffkonzentration sein. Die Varianzhomogenität überprüft, ob sich die Streuungen der Messwerte an den Grenzen des Kalibrierbereichs signifikant oder zufällig unterscheiden. Varianzhomogenität

liegt vor, wenn die Unterschiede zufällig sind. Dazu werden der niedrigste und der höchste Kalibrierpunkt mehrfach unabhängig voneinander hergestellt und vermessen. Die Werte streuen normalverteilt um einen Mittelwert. Das Maß für die Streuung ist die Varianz. Die Varianzen werden mit Hilfe eines F-Tests ($P = 99\%$) analysiert. Für alle Kalibriersysteme wurde Varianzhomogenität nachgewiesen⁵⁸.

Die Tab. 2-9 und 2-10 fassen die Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Systeme von Farbmittel und Papier für die entsprechenden Wellenlängen zusammen. Hohe Absorptionskoeffizienten charakterisieren farbstarke Substanzen und eine stärkere Empfindlichkeit der Messung. Die Werte gelten für das Lösungsmittel DMF. Tab. 2-9 gibt die Werte für ein Zweikomponentensystem, bestehend aus P.R. 57:1 und S.R. 49, wieder. Deutlich sind die Unterschiede zwischen Pigment und Farbstoff zu erkennen. Die Absorptionskoeffizienten von P.R. 57:1 sind besonders bei 520 nm von der Papiersorte abhängig, während der Farbstoff keine Abhängigkeit aufweist. Außerdem zeigt sich, dass die Koeffizienten für P.R. 57:1 von Hersteller B etwas niedriger sind.

Tab. 2-9: Absorptionskoeffizienten der Zweikomponentensysteme in DMF

Farbmittel	Druckverfahren	Papiersorte	Absorptionskoeffizient
			$\frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}$
P.R. 57:1 (Hersteller A)	Illustrationstiefdruck	SC-Papier	$\kappa_{520} = 24,3; \kappa_{559} = 13,9$
		LWC-Papier	$\kappa_{520} = 31,0; \kappa_{559} = 14,3$
		ohne Papier	$\kappa_{520} = 21,9; \kappa_{559} = 14,1$
P.R. 57:1 (Hersteller B)	Illustrationstiefdruck	LWC-Papier	$\kappa_{520} = 29,1; \kappa_{559} = 13,3$
S.R. 49	Illustrationstiefdruck	SC-Papier	$\kappa_{520} = 71,0; \kappa_{559} = 211,4$
		LWC-Papier	$\kappa_{520} = 71,5; \kappa_{559} = 215,1$
		ohne Papier	$\kappa_{520} = 70,5; \kappa_{559} = 213,0$

Der Einfluss der Papiersorte offenbart sich auch bei den Einkomponentensystemen. Da sich der Absorptionskoeffizient ändert, spricht man von einem proportionalen systematischen Effekt. Das Absorptionsmaximum von P.R. 184 befindet sich bei 518 nm. In beiden Systemen ist ein hohe Bandbreite der eingesetzten P.R. 57:1 Typen zu verzeichnen.

Tab. 2-10: Absorptionskoeffizienten der Einkomponentensysteme in DMF

Farbmittel	Druckverfahren	Papiersorte	Absorptionskoeffizient
			$\frac{\text{cm}^2}{\text{mg}}$
P.R. 184	Illustrationstiefdruck	SC-Papier	$\kappa_{518} = 33,6$
		LWC-Papier	$\kappa_{518} = 30,7$
		ohne Papier	$\kappa_{518} = 38,3$
P.R. 57:1	Rollenoffset-Heatset	ZDP	$\kappa_{520} = 20,8$
		SC-B Papier	$\kappa_{520} = 21,3$
		LWC-Papier	$\kappa_{520} = 28,7$
		ohne Papier	$\kappa_{520} = 19,8$
P.R. 57:1	Rollenoffset-Coldset	ZDP	$\kappa_{520} = 17,0$
		ohne Papier	$\kappa_{520} = 13,7$

Die aufgeführten Absorptionskoeffizienten gelten nur für die Bestimmung in Suspensionen und an Rückständen der Fraktionierung. Bei Analyse eines Filtrats werden die Werte ohne Papier verwendet. Untersuchungen zeigen, dass ein starker Einfluss von der Nutschenblattbildung auf die Höhe des Absorptionskoeffizienten für P.R. 57:1 ausgehen muss⁵⁸. Der Prozess der Nutschenblattbildung kann im Rahmen der Kalibrierung nicht adäquat reproduziert werden und erfolgt deshalb nicht. Ein Vergleich zwischen den Konzentrationen verschiedener Nutschenblätter ist zulässig, da man von einem proportionalen systematischen Fehler ausgehen kann. Die folgenden Ergebnisse werden primär an Suspensionsproben, Filtraten und Rückständen der Fraktionierung abgeleitet.

Nicht jede Veränderung in einem System kann bei der Kalibrierung miteinbezogen werden. Von besonderem Interesse sind die Einflüsse der Altpapierbleiche und die Zugabe von Flotationschemikalien auf das Analyseverfahren. Bei der Bleiche werden chromophore Systeme inaktiviert. Da die Konzentration durch eine Absorptionsmessung bei maximal zwei Wellenlängen determiniert wird, kann nicht festgestellt werden, ob ein Farbmittel wirklich entfärbt oder sein Spektrum im sichtbaren Bereich verschoben wurde. Ein Blick auf die Absorptionsspektren der Proben nach den Bleichversuchen bestätigt, dass die Spektren lediglich eine hypochrome Verschiebung erfahren haben. Messungen mit und ohne Zugabe von Flotationschemikalien führen bei einem Zweikomponentensystem zu identischen Ergebnissen. Es

kann davon ausgegangen werden, dass die Flotationschemikalien keinen nennenswerten Einfluss ausüben⁵².

Die Kontrolle der Richtigkeit erfolgt anhand von Aufstockexperimenten und der Bilanzierung einzelner Verfahrensschritte. In einem Aufstockexperiment werden bekannte Konzentrationen der zu bestimmenden Substanz einer typischen Probe zugegeben. Die Wiederfindungsrate definiert sich aus dem Verhältnis der gefundenen und der bekannten Konzentrationen. Dazu werden unbedruckte Papierproben und deren Filtrate mit zwei Farbmitteln (P.R. 57:1 und S.R. 49) in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen versetzt. Die Wiederfindungsraten erreichen ausnahmslos Werte von mindestens 98 %. Die Aufstockexperimente bestätigen, dass die zugegebenen freien Farbmittel vollständig gelöst und nachgewiesen werden. Ob wirklich alle Farbmittel in einer realen Probe von den Fasern abgelöst werden, bleibt offen. Im Rahmen einer Bilanzierung wird die Summe der Massenanteile eines Farbmittels nach einem Verfahrensschritt mit der Ausgangsmasse in Relation gesetzt und eine Wiederfindungsrate ermittelt. Bilanzierungen für die Flotation und Fraktionierung führen zu Wiederfindungsraten von mindestens 96 %.

Bei der HPLC erfolgt die Kalibrierung durch Auswertung der Peakflächen für verschiedene Verdünnungen einer Stammlösung. Im Gegensatz zur Peakhöhe ist die Peakfläche unabhängig von bandenverbreiternden Effekten, die aus Schwankungen der Prozessparameter während der Chromatographie resultieren können. Die gewonnenen Absorptionskoeffizienten werden entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz zur Berechnung der Konzentrationen verwendet. Die Bedingungen der Kalibrierung stimmen mit denen der Messung überein. Konzentrationsmessungen mit einem Zweistrahlphotometer und einer HPLC an identischen Proben führen unabhängig von Farbmittel und Konzentrationsniveau zu Bestimmtheitsmaßen von 0,98.

Der zufällige Anteil des Messfehlers wird durch die Wiederholbarkeit eines Messergebnisses beschrieben, das exakt auf die gleiche Art (sog. Wiederholbedingungen) gewonnen wird. Zur Auswertung der Wiederholbarkeit wird sich auf den aus Mittelwert und Standardabweichung berechneten Variationskoeffizient beschränkt. Die Wiederholbarkeit des reinen Meßergebnisses aus derselben Probe liegt unabhängig von Farbmittel, Probenart oder Konzentrationsniveau bei einem Variationskoeffizienten von 1,7 %⁵⁹. Die Variationskoeffizienten steigen, wenn Prozessstufen der Altpapieraufbereitung berücksichtigt werden. Ein Probedruck, dessen

Druckfarbe die Farbmittel P.R. 57:1 und S.R. 49 enthält, wurde sechsmal unter Wiederholbedingungen mit einer PTS-Laborflotationszelle deinkt. Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung sind in Tab. 2-11 dargestellt und belegen die Fehlerfortpflanzung. So wächst der Variationskoeffizient von einer Stoffprobe zur korrespondierenden Filtratprobe. Ebenfalls erkennt man an den Variationskoeffizienten den Verfahrensschritt der Flotation, da der deinkte Wert im Vergleich mit einer undeinkten Probe stets höher ausfällt.

Tab. 2-11: Variationskoeffizienten der Konzentrationsbestimmung für verschiedene Proben

	Variationskoeffizient	
	%	
	P.R. 57:1	S.R. 49
Undeinkter Stoff	3,5	3,2
Filtrat undeinkter Stoff	11,2	11,3
Deinkter Stoff	6,4	6,2
Filtrat deinkter Stoff	10,7	9,8
Flotationsschaum	6,7	3,2
Fraktionerrückstand R30	7,2	6,1

Für eine erfolgreiche Quantifizierung ist die Wahl eines geeigneten Arbeitsbereichs von Interesse. Zu hohe Konzentrationen eines Farbmittels können die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes beeinträchtigen. Die obere Grenze des Messbereichs wurde nicht ermittelt, da sich die Messungen innerhalb des Bereiches der Kalibrierung bewegen. Die untere Grenze wird durch die Bestimmungsgrenze limitiert. Diese lässt sich nach dem Blindwertverfahren⁶⁰ ermitteln. Der Blindwert wird durch das Grundrauschen des Messgeräts und durch Substanzen, die bei der Extraktion zusätzlich aus dem Papier herausgelöst werden, verursacht. Er erreicht je nach Papiersorte einen Absorptionswert von 0,001 bis 0,005. Die Bestimmungsgrenze errechnet sich nach Gleichung 24:

$$y_B = \bar{a}_0 + k_B \cdot \sigma_B \quad (24)$$

y_B : Bestimmungsgrenze

\bar{a}_0 : Mittelwert des Blindwerts

k_B : Empirischer Faktor⁶¹ = 14,1

σ_B : Standardabweichung der Blindwertbestimmung

Der empirische Faktor k berücksichtigt die Normalverteilung des Blindwerts. Im Fall eines SC-Papiers ergibt sich auf Grundlage einer fünffachen Blindwertanalyse eine Bestimmungsgrenze der Absorptionsmessung von 0,01.

Die Absorptionswerte einer Probe sollten daher zwischen 1,5 (entspricht 3 % Transmission) und 0,1 (80 % Transmission) liegen. Bei der Analyse von Filtraten kann die Absorption zu niedrig sein, so dass eine höhere Masse an Trockensubstanz untersucht werden muss. Umgekehrt muss bei der Analyse von Flotationsschäumen vor der Messung verdünnt werden, da die Absorption in der Regel zu hoch ist. Die Kalibrierung findet ebenfalls in diesem Absorptionsbereich statt.

3 Versuchsbedingungen und Prüfverfahren

Als Probematerialien standen Stoff- und Kreislaufwasserproben aus der Praxis, Druckerzeugnisse und rote Probedrucke zur Verfügung. Die Industrieproben stammten ausschließlich aus Aufbereitungsanlagen zur Produktion von Deinkingstoff für graphische Papiere. Die in Druckfarben verwendeten Farbpigmente sind im Offset- und Tiefdruckbereich identisch. Da Nuancierfarbstoffe nur im Illustrationstiefdruck Verwendung finden, konzentrierten sich die Probedrucke hauptsächlich auf diesen Bereich. Die Durchführung der Versuche im Nasslabor orientierte sich an standardisierten Verfahren mit einem hohen Praxisbezug. Einen generellen Ablaufplan zeigt Abb. 3-1. Abweichungen oder Veränderungen werden bei gegebenem Anlass explizit erwähnt. Die verwendeten Prüfverfahren dienen in erster Linie der Bewertung der Rotfärbung. Ergänzend treten Parameter hinzu, die für die Charakterisierung einer Prozessstufe erforderlich bzw. von Interesse sind.

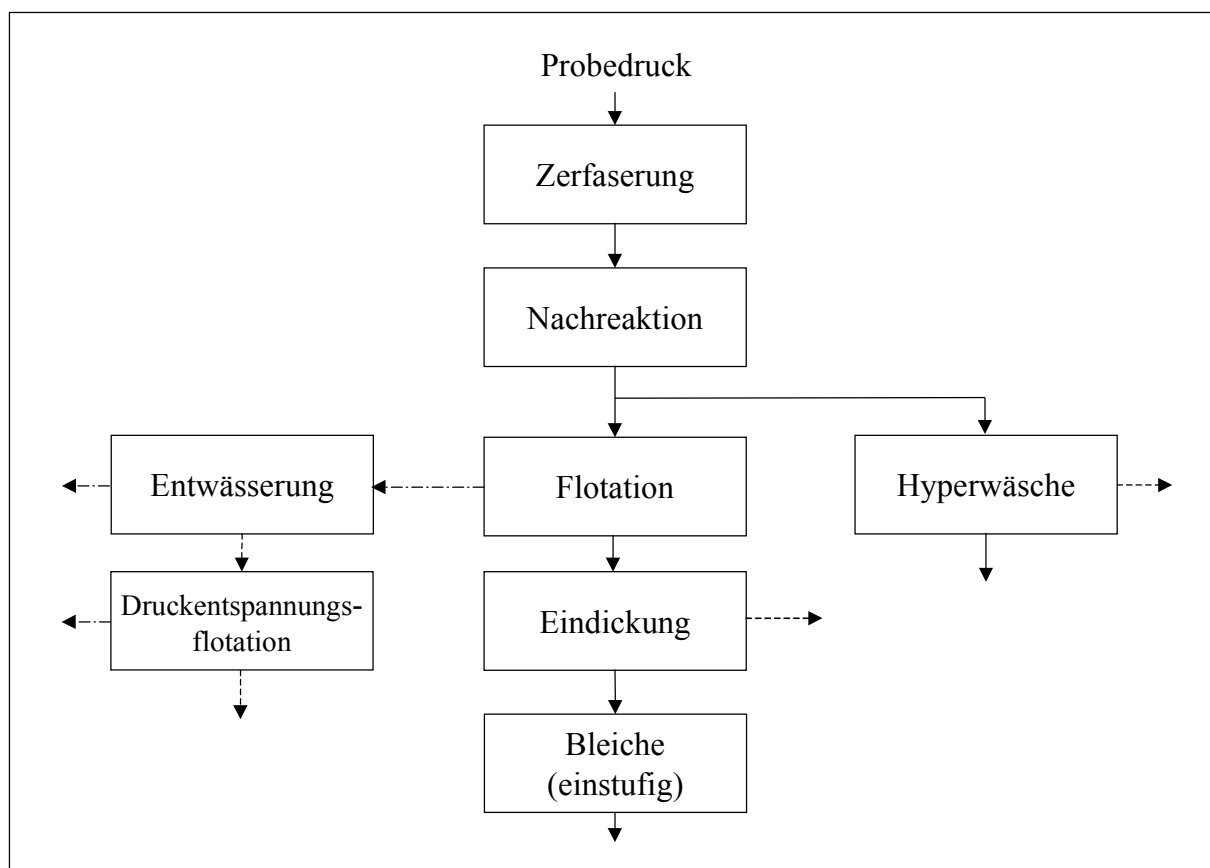


Abb. 3-1: Prozessstufen der Altpapieraufbereitung im Labor

3.1 Probematerialien

3.1.1 Industrieproben und ausgewählte Druckerzeugnisse

Die Proben wurden in vier verschiedenen Altpapieraufbereitungsanlagen entnommen. Es handelt sich um fünf Deinkingstoffproben und fünf Kreislaufwasserproben. In allen Deinkingstoffen wurde eine deutliche, aber unterschiedlich starke Rotfärbung festgestellt, die sich in einem a^* -Wert zwischen +0,8 bis +3,0 niederschlug. Die Probenahmestellen befanden sich nach der 1. Flotationsstufe vor der Dispergierung, so dass der Hauptanteil an Druckfarbe bereits entfernt war. Dies war notwendig, um die Probenmatrix für eine spätere Analyse zu entlasten. Es wurde darauf verzichtet, deinkten Fertigstoff zu analysieren, da hier die Konzentrationen an rotfärbenden Substanzen für eine erfolgreiche Analyse zu niedrig gewesen wären. Die standardmäßig im Rahmen der Qualitätskontrolle aufgenommenen a^* -Werte der entsprechenden Fertigstoffe lagen im Durchschnitt bei +0,7 (Maximum: +1,04; Minimum: +0,03). Die parallel gezogenen rotgefärbten Kreislaufwasserproben waren Klar- oder Trübfiltrate aus Scheibenfiltern oder Filtrate aus einer Siebbandpresse.

Außerdem wurden zwei Druckerzeugnisse ausgewählt, die in Vorversuchen zu rotgefärbten Deinkingstoffen nach einer Laborflotation geführt hatten. Eine Zeitschrift, die vierfarbig im Illustrationstiefdruck auf LWC-Papier (70 g/m² flächenbezogene Masse) gedruckt worden war, erreichte nach der Flotation einen a^* -Wert von +2. Eine nur mit den Farben Rot und Schwarz im Rollenoffset-Coldsetverfahren vollflächig bedruckte Werbebeilage auf Zeitungsdrukpapier (49 g/m²) erzielte im flotierten Stoff einen a^* -Wert von +10. Die korrespondierenden a^* -Werte erreichten im undeinkten Zustand +0,6 (Zeitschrift) bzw. +8 (Werbebeilage).

Die Betreiber einer Altpapieraufbereitungsanlage konnten die Rotfärbung mit einer vollflächig rot bedruckten Werbebeilage in Verbindung bringen, die mit einem hohen Massenanteil im eingesetzten Altpapier zu finden war. Der a^* -Wert der Werbebeilage stieg durch eine Laborflotation von +3 auf +6.

3.1.2 Probedrucke nach dem Illustrationstiefdruckverfahren

Die Drucke wurden auf SC-Papier (59 g/m²) und LWC-Papier (58 g/m²) hergestellt. Das SC-Papier besteht aus Holzschliff (PGW), Sulfatzellstoff und ca. 30 % Füllstoff (hauptsächlich Kaolin). Im LWC-Papier sind neben Holzschliff, Refiner-Holzstoff (TMP) und Zellstoff

ca. 30 % Füllstoff und Streichpigment (Kaolin, Talkum) zu finden. Tab. 3-1 dokumentiert die optischen Eigenschaften der unbedruckten Papiere.

Tab. 3-1: Hellbezugswert und CIELAB-Farbart der unbedruckten Papiere

	Y	L*-Wert	a*-Wert	b*-Wert
SC-Papier	71,89	87,91	-0,90	7,81
LWC-Papier	77,40	90,51	-0,23	5,34

Insgesamt wurden sieben verschiedene Druckfarben rezeptiert. Aufbau und Zusammensetzung entsprechen heute üblichen Lieferfarben. In allen Druckfarben kam ein Kolophoniumharz als Druckfarbenbindemittel und Toluol als Lösemittel zum Einsatz. Tab. 3-2 zeigt die Variationen.

Tab. 3-2: Zusammensetzung roter Druckfarben für den Illustrationstiefdruck

Druckfarbe Nr.	Farbmittel	Bemerkung
1	P.R. 57:1	Hersteller A
2	P.R. 57:1	Hersteller B
3	P.R. 184	Alkalistabiles Pigment
4	P.R. 57:1 und S.R. 49	0,5 %ige Zugabe eines Farbstoffs
5	P.R. 57:1 und S.R. 49	1,0 %ige Zugabe eines Farbstoffs
6	P.R. 57:1	Weniger Druckfarbenbindemittel
7	P.R. 57:1	Mehr Druckfarbenbindemittel

Die ersten fünf Farben beinhalten bei ansonsten konstanter Druckfarbenzusammensetzung Veränderungen im Farbmittelsystem. Die beiden letzten Farben unterscheiden sich im Vergleich mit den vorherigen in ihrem Bindemittelanteil. Aus technologischen Gründen musste die letzte Druckfarbe mit einem etwas anderen Harz aufgebaut werden.

Die beiden P.R. 57:1 Typen stellen die in Vorversuchen ermittelten Hersteller dar, deren Pigmente am stärksten bezüglich Farbton und Farbstärke voneinander abweichen. Hersteller A wurde für die weiteren Druckfarben berücksichtigt (Nr. 4 bis 7).

Im Vergleich zur Druckfarbe Nr. 1 sollte die Zugabe eines Farbstoffs bei konstantem Anteil des Pigments untersucht werden (Nr. 4 und 5). Da die Farben praxisüblich zusammengestellt wurden, konnte dies nur mit einer Rücknahme des Pigmentanteils realisiert werden. Laut Herstellerangaben lagen die Verhältnisse von P.R. 57:1 und S.R. 49 für die Farbe Nr. 4 bei 16,4:1 und für die Farbe Nr. 5 bei 6,7:1. Dies stimmte mit den Analysen der Farbmittelkonzentrationen sehr gut überein (16,1:1 bzw. 6,6:1). Die Viskosität einer Druckfarbe wird durch ihre Zusammensetzung bestimmt. Üblicherweise wird die gelieferte Druckfarbe auf eine spezifische Viskosität verdünnt. Prozentangaben für den Anteil des Farbstoffs, die in der Lieferfarbe 0,5 bzw. 1,0 % (bezogen auf feuchte Druckfarbe) erreichten, sind deshalb von der Höhe der Verdünnung abhängig. Ein exaktes und vergleichbareres Maß stellt das Farbmittelverhältnis dar, da sich dieses vom Zustand in der feuchten Lieferfarbe bis zum fertigen Druck nicht ändert. Trotzdem wird aus Gründen der Anschaulichkeit bei der Ergebnisanalyse der Prozentanteil verwendet. Für die Versuche zur Modellierung wurde die Druckfarbe Nr. 5 erneut hergestellt, wobei sich das Verhältnis zwischen P.R. 57:1 und S.R. 49 auf 8,0:1 verschob. Bis auf den Anteil des Farbstoffs sind quantitative Aussagen bezüglich der Massenanteile von Farb-, Binde- und Lösemittel in der feuchten Druckfarbe nicht verfügbar.

Die Drucke wurden einseitig mit dem gleichen Druckzylinder unter identischen Druckbedingungen ausgeführt. Die Entwicklung der Reflexionsspektren, gemessen an der Volltonfläche, belegt Abb. 3-2 am Beispiel der Probedrucke auf LWC-Papier.

Die Ergebnisse für die Druckfarben 6 und 7 entsprechen denen der Druckfarbe 1 und sind nicht näher aufgeführt. Im Vergleich mit der idealen Mittelfehlfarbe Magenta weist die reale Grundfarbe im Bereich von 400 bis 495 nm nicht einmal ein Viertel des theoretischen Reflexionswerts auf. Das Pigment P.R. 57:1 von Hersteller A besitzt durchweg leicht höhere Reflexionsfaktoren als von Hersteller B. Der Verlauf für das Pigment P.R. 184 (Nr. 3) belegt dessen eher gelbstichigen Farbton im Vergleich mit P.R. 57:1 (Nr. 1). Der Farbstoff verursacht eine höhere Reflexion im Bereich von 400 bis 495 nm und führt zu einem blaustichigen Rot.

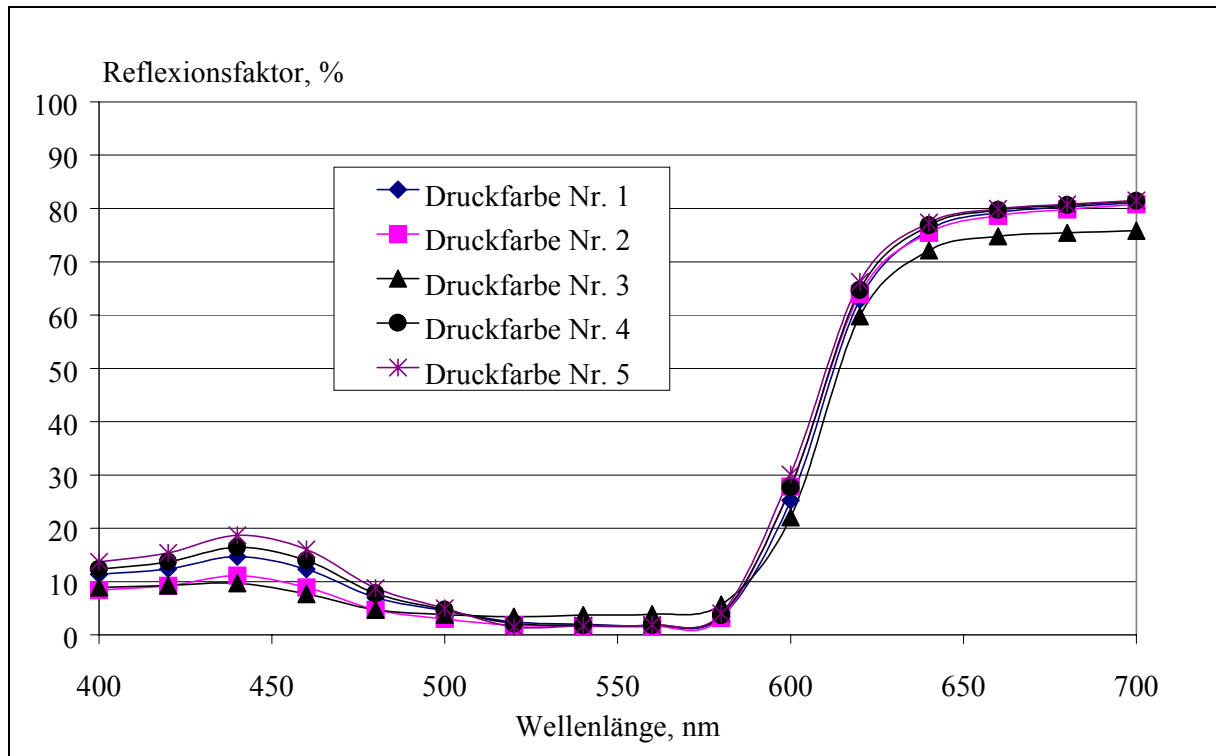


Abb. 3-2: Reflexionsspektren der Volltonflächen in Abhängigkeit der Druckfarbenzusammensetzung

Die optischen Dichten der einzelnen Probedrucke fasst Tab. 3-3 zusammen. Um mit einer einzigen Druckfarbe praxisrelevante Mengen aufzutragen, wurde das Niveau der optischen Dichte auf das eines Vierfarbdrucks angehoben. Die aufgetragene feuchte Druckfarbenmenge betrug für eine flächenbezogene Masse von 58 g/m² im Durchschnitt 0,7 g/m² bzw. 1,2 %.

Tab. 3-3: Optische Dichten in Abhängigkeit der Druckfarbenzusammensetzung

Druckfarbe Nr.	Optische Dichte	
	Helle Halbtonfläche	Volltonfläche
1	0,20	2,21
2	0,18	2,20
3	0,15	2,07
4	0,28	2,25
5	0,32	2,33

Die Zugabe eines Farbstoffs erhöht die optische Dichte insbesondere bei hellen Halbtönen. Das Pigment P.R. 184 erzielt eine etwas geringere optische Dichte als P.R. 57:1. Die Ergeb-

nisse bezüglich der Reflexionsspektren und optischen Dichten liefern für die Drucke auf SC-Papier analoge Ergebnisse auf einem leicht niedrigeren Niveau.

3.1.3 Probedrucke nach dem Offsetverfahren

Die Probedrucke im Offsetbereich widmen sich dem Einfluss des Bedruckstoffs und des Druckfarbenbindemittelanteils. Im Heatsetbereich wurde eine handelsübliche Magentafarbe, die als Pigment P.R. 57:1 enthält, auf Zeitungsdruckpapier (48 g/m²), SC-Papier (54 g/m²) und LWC-Papier (58 g/m²) verdruckt. Der Pigmentanteil in der Druckfarbe erreichte 16 %. Eine vergleichbare Druckqualität, ausgedrückt durch optische Dichte und Reflexionsspektrum, wurde erzielt. In der Volltonfläche (100 % Flächendeckung) stellte sich eine optische Dichte von 1,4 ein. Die optischen Eigenschaften der unbedruckten Papiere sind der folgenden Tab. 3-4 zu entnehmen.

Tab. 3-4: Hellbezugswert und CIELAB-Farbort der unbedruckten Papiere

	Y	L*-Wert	a*-Wert	b*-Wert
ZDP	63,88	83,90	-0,86	4,98
SC-Papier	73,27	88,58	-1,48	5,52
LWC-Papier	76,84	90,25	-0,58	5,42

Im Coldsetbereich wurde nur der Bindemittelanteil in einer Coldset-Magentafarbe variiert. Die weitere Zusammensetzung und das Magentapigment (P.R. 57:1) waren konstant. Als Bedruckstoff wurde ein Zeitungsdruckpapier (45 g/m²) eingesetzt. Die Druckqualität beider Probedrucke war identisch. Bei 100 % Flächendeckung wurde eine optische Dichte von 1,0 realisiert.

3.2 Versuchsdurchführung

3.2.1 Zerfaserung

Die Papiermuster wurden jeweils 20 Minuten unter Zugabe einer Standard-Chemikalienrezeptur bei einer Stoffdichte von 15 % in einem Hobart-Laborpulper zerfasert. Entsprechend der benötigten Stoffmenge wurden entweder 200 g otro (ofentrocken) oder 30 g otro Papier zerfasert. Zur Verdünnung wurde Leitungswasser mit einer Temperatur von 45 °C

verwendet. Während der Versuche zur Modellierung des Zerfaserungsprozesses wurde deionisiertes Wasser verwendet, dessen Härte mit Calciumchlorid-Dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) eingestellt wurde. Die Standard-Chemikalienrezeptur hatte folgende Zusammensetzung (bezogen auf otro Stoffeintrag):

Natronlauge (100 %-ig)	0,7 %
Wasserstoffperoxid (100 %-ig)	1,0 %
Tensid (Handelsware)	0,7 %
Wasserglas (Dichte: 1,3 – 1,4 g/cm ³)	2,0 %

Das anionisch wirkende Tensid ist bereits verseift und kann sofort dosiert werden. Als Wasserglas wird die alkalisch reagierende wässrige Lösung von Natriumsilikat (NaSiO_2) bezeichnet.

Danach schloss sich eine Verweildauer von 60 Minuten in einem Wasserbad von 45 °C bei einer Stoffdichte von 4 % an.

3.2.2 Laborflotation

Die Laborflotation fand wahlweise in einer IfP-Laborflotationszelle⁶² oder einer PTS-Flotationszelle⁶³ statt. In der IfP-Zelle wurden 150 g otro Fasersuspension 15 Minuten lang und in der PTS-Flotationszelle 12 g otro 10 Minuten lang flotiert. Die Stoffdichte der Fasersuspension betrug in beiden Fällen 0,8 % und wurde mit Leitungswasser (45 °C) eingestellt.

Die Flotationszellen unterscheiden sich nicht nur in den flotierten Stoffmengen, sondern vor allem bezüglich einiger konstruktiver Charakteristika. Die Art der Belüftung (selbst- oder fremdbelüftet), die Form der Flotationszelle (zylindrisch oder rechteckig), die Entfernung des Flotationsschaums (automatisch oder manuell) und die Betriebsweise (kontinuierlich oder diskontinuierlich) variieren zwischen der IfP- Zelle und der PTS-Zelle. Daraus resultiert, dass die IfP-Zelle im Vergleich selektiver in ihrer Flotation ist, d.h. ein etwas besseres optisches Ergebnis bei gleichzeitig höherer Flotationsausbeute erzielt⁶⁴.

Die Auswahl der Flotationszelle richtete sich nach dem Umfang der Versuche und der zur Verfügung stehenden Menge an Probematerial. Die Ergebnisse zur Wiederholbarkeit der Ver-

suchsergebnisse (Kapitel 2.4.4), der Modellierung während der Zerfaserung (Kapitel 4.3), des Einflusses von Pigmenthersteller, Nuancierfarbstoff und Papierqualität im Illustrationstiefdruck (Kapitel 5.1.1 bis 5.1.5) wurden mit einer PTS-Flotationszelle gewonnen. Alle übrigen Ergebnisse resultieren aus dem Einsatz der IfP-Zelle.

3.2.3 Hyperwäsche

Um den Grad der Druckfarben- bzw. Farbmittelablösung erfassen zu können, wurde der zerfaserte Stoff im Anschluss an die Nachreaktionsstufe einer Hyperwäsche nach INGEDE-Methode 05⁶⁵ unterzogen. Dazu wurden 10 g otro Faserstoff 20 Minuten in einem Haindl-McNett-Fraktionator unter Verwendung der Siebe Nr. 30, 50, 100 und 200 gewaschen. Der Durchlauf wurde ebenfalls aufgefangen und entwässert.

3.2.4 Bleiche

Der deinkte Stoff wurde auf einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner auf eine Stoffdichte von 20 % eingedickt. Die Prozessparameter und -chemikalien der Bleiche mit Wasserstoffperoxid (P), Formamidinsulfinsäure (FAS) und Natriumdithionit (Y) orientieren sich an Erfahrungen aus der laborativen Praxis am IfP und sind Tab. 3-5 zu entnehmen.

Tab. 3-5: Prozesschemikalien und -parameter der Bleichstufen

	Wasserstoff- peroxid (P)	Formamidin- sulfinsäure (FAS)	Natrium- dithionit (Y)
Bleichchemikalie (Handelsware), %	1,0	1,0	1,0
NaOH (100 %-ig), %	0,6	0,5	-
Wasserglas (1,3 - 1,4 g/cm³), %	2,0	-	-
Stoffdichte, %	20	20	3,0
Reaktionszeit, min	60	60	60
Reaktionstemperatur, °C	70	70	70

Für die Peroxid- und FAS-Bleiche wurde der deinkte Stoff zusammen mit den Bleichchemikalien in eine Plastiktüte gegeben und in einem Wasserbad gelagert. Vor der Dithionitbleiche musste nicht abgesäuert werden, da der pH-Wert bei 7 lag. Restperoxid aus der Pulperbleiche

war nicht mehr vorhanden. Zur Verdünnung wurde Leitungswasser verwendet. Die anschließende Bleiche fand in der Dithionit-Bleichanlage der Firma BASF statt.

3.2.5 Druckentspannungsflotation (DAF)

Die Versuche zur Druckentspannungsflotation erfolgten mit einem Flotationsprüfgerät nach Brecht-Merlau⁶⁶. 400 ml Filtrat wurden im Vollstrom 1 Minute lang bei 4 bar belüftet. Nach einer Entspannung und Flotationszeit von 5 Minuten wurde die Klarphase des flotierten Filtrats entnommen und vermessen. Die Variation von Prozessparametern (z.B. Überdruckniveau) oder die Belüftung nur eines Teilstroms zur Optimierung des Systems waren keine Bestandteile der Versuche. Dagegen wurde dem Filtrat vor der Flotation ein duales Chemikaliensystem zur Fällung und Flockung gelöster und kolloidaler Inhaltsstoffe beigegeben. Die Konzentrationen lagen für das Polyaluminiumchlorid bei 1000 ppm und für das anionische Polymer bei 10 ppm. Die untersuchten Filtrate besaßen vor der Chemikalienzugabe einen pH-Wert von 8,6 und eine Temperatur von 20 °C.

3.3 Prüfverfahren

3.3.1 Probenvorbereitung

Verschiedene Präparate mussten hergestellt werden, um die relevanten Prüfgrößen bestimmen zu können. Nutschenblätter und Membranfilterpräparate wurden nach INGEDE-Methode 01⁶⁷ bzw. 03⁴⁴ erzeugt. Die Bildung von Laborblättern fand unter Rückwasserführung in Anlehnung an ISO 5269/2⁶⁸ statt. Für die bildanalytische Auswertung wurden genau 4 mg trockener Faserstoff in ca. 200 ml Suspension auf einen Cellulosenitrat-Membranfilter (Porenweite 0,45 µm) entwässert^{69, 70}. Auf diese Weise entsteht eine Feststoff-Monoschicht mit definierter Stoffmasse, in der jedes Partikel einer Messung zugänglich ist. Die Probenvorbereitung im Vorfeld der chemischen Analytik wurde bereits in den Kapiteln 2.3 und 2.4 beschrieben.

3.3.2 Durchführung

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Nutschenblättern und Membranfilterpräparaten erfolgte nach INGEDE-Methode 02⁷¹. Dazu wurde ein Spektralphotometer (Elrepho 2000) eingesetzt, das die Proben mit einer Xenonlampe und einem UV-Anteil von 0 % (395 nm Sperrfilter) diffus beleuchtet. Für die Berechnung der Normfarbwerte nach DIN

53140⁷² und der Farbmaßzahlen nach dem CIELAB-System⁴³ wurden die Koeffizienten der Lichtart C und des 2° Normalbeobachters herangezogen. Die dichtebezogenen Lichtstreu- und Lichtabsorptionskoeffizienten wurden an Laborblättern (42,6 g/m²) nach DIN ermittelt.

Die Bildanalyse erlaubt eine Quantifizierung von Druckfarbenpartikeln bis zu einer bestimmten Größe in Abhängigkeit der Auflösungsgrenzen des Messsystems. Es wurden zwei Bildanalysesysteme eingesetzt.

Das Interaktive Bildanalyse System (IBAS) besteht aus einer Kombination von Mikroskop und Kamera. Die Kamera nimmt einen gewählten Bildrahmen der Probe auf, wobei die Probe mit einer Kombination aus Auf- und Durchlicht beleuchtet wird. Die analog gewonnenen Daten müssen vor ihrer Bearbeitung digitalisiert werden. Die Bildinformationen liegen anschließend im Rechner in Form einer Bildmatrix mit 512·512 Bildpunkten (Pixel) vor. Die Helligkeit des Bilds wird in 256 Grauwerte umgesetzt. Nach einer Schwellwertbestimmung, oberhalb dessen die Grauwerte der Druckfarbenpartikel und unterhalb dessen die Grauwerte des Untergrunds liegen, gewinnt man ein Binärbild (auch Bildsegmentierung genannt). Der Messbereich wird durch die Auflösung des Systems vorgegeben. Die untere Auflösungsgrenze erreicht 4 µm kreisäquivalenten Durchmesser. Aufgrund abnehmender Tiefenschärfe sind niedrigere Grenzen bei der vorliegenden Probenpräparation nicht sinnvoll. Die gesamte Messfläche beträgt 0,46 mm², was einem Anteil von 1,4 % der Präparatfläche entspricht.

Das DOMAS (Digital Optical Measurement and Analysis System) verwendet einen Flachbettscanner, der einem angeschlossenen Rechner digitale Daten zur Verfügung stellt. Die Beleuchtung erfolgt nur im Auflicht. Hier stellt die Auflösung des Scanners eine natürliche Grenze dar, die für 4000 dpi bei 6,35 µm liegt. Außerdem wird die gesamte Präparatfläche ausgewertet (1256 mm²).

Zur Segmentierung und Auswertung der Bilder verwenden die Systeme unterschiedliche Algorithmen. Die Merkmale der Druckfarbenpartikel werden durch Fläche und Anzahl beschrieben und nach einer Klassifizierung als quantitatives Ergebnis erhalten. Die Partikel sind in acht (IBAS) bzw. zehn (DOMAS) verschiedene Größenklassen zwischen 5 µm und größer 75 µm bzw. 95 µm eingeteilt. Die Darstellung erfolgt entweder in Abhängigkeit der Partikelzahl oder der Partikelfläche. Für beide Systeme existieren keine Kalibrierstandards.

Der Feststoffgehalt im Flotationsschaum wird in Anlehnung an DIN EN ISO 4119⁷³ bestimmt und zur Berechnung der Ausbeute der Flotation herangezogen. Der Glührückstand wurde nach DIN 54 370⁷⁴ bei 575 und 900° C bestimmt. Die Messung bei 575 °C erlaubt die Erfassung des Calciumcarbonatanteils. Die optische Dichte wurde mit einem Densitometer der Firma Gretag und unter Verwendung eines Magenta-Farbfilters ermittelt. Die Identifikation und Quantifizierung roter Farbstoffe folgen den Ausführungen der Kapitel 2.3 bzw. 2.4.

4 Ursachen der Rotfärbung

Druckfarben stellen den mengenmäßig größten Eintragsfaktor von Farbmitteln in den Altpapieraufbereitungsprozess dar. Hinweise auf die Bildung rotfärbender Substanzen während der Aufbereitung sind nicht festzustellen. Weitere Eintragsquellen wie z.B. nuancierte oder massegefärbte Papiere spielen eine untergeordnete Rolle. Die Ursachenanalyse konzentriert sich daher auf Farbmittel, die in Druckfarben verwendet werden. Gleich zu Beginn soll der Behauptung widersprochen werden, dass die Rotfärbung einzig und allein ein Problem der im Vergleich mit anderen Farben höheren verdruckten Farbmenge ist. Abb. 4-1 dokumentiert die prozentualen Farbmittleinsatzmengen für den Offset- und Illustrationstiefdruck der deutschen Druckfarbenindustrie bei einem Gesamtverbrauch von 27.700 t. Die Zahlen belegen, dass die Menge an verdruktem Skalenmagenta im Vergleich niedriger liegt. Die Fraktion der sonstigen Farbmittel beinhaltet Farbmittel, die zur Rezeptierung von Farben benötigt werden, die nicht in Normskalen definiert sind.

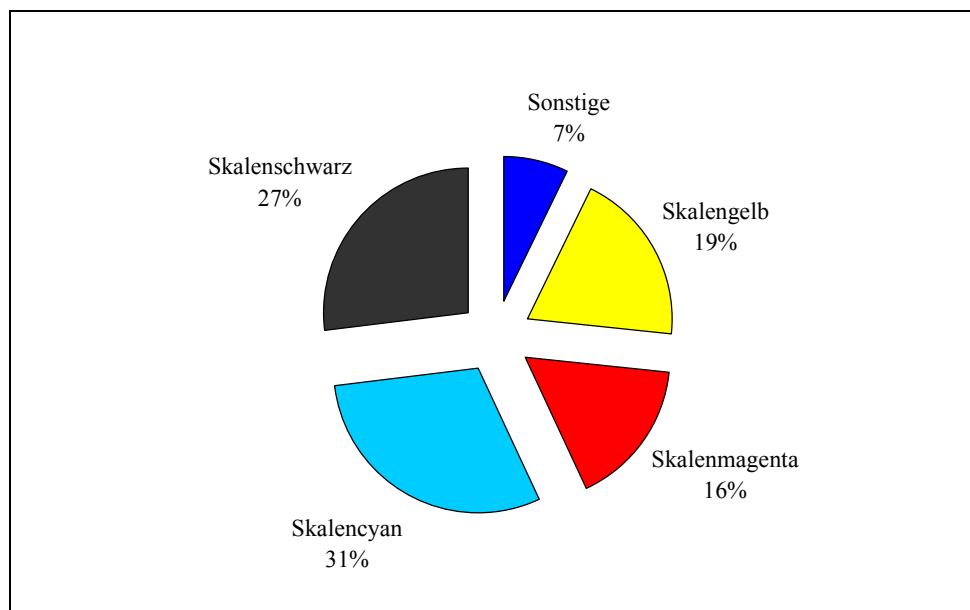


Abb. 4-1: Farbmittleinsatz für den Offset- und Illustrationstiefdruck in der deutschen Druckfarbenindustrie bei einer Gesamtmenge von 27.700 t⁷⁵

Auf der anderen Seite muss konstatiert werden, dass diese Zahlen je nach Druckbild und den einzelnen Verfahren unterschiedlich ausfallen können. Im klassischen Coldsetverfahren (Zeitungsdruk) überwiegt nach wie vor Schwarz, während im Illustrationstiefdruck und im Heatsetverfahren die Summe der Buntanteile höher ausfallen kann. In einer durchschnittlichen

Altpapiermischung kompensieren sich diese Effekte wieder, so dass die Zahlen aus Abb. 4-1 repräsentativ sind.

Die Ziele der Ursachenanalyse lassen sich in folgende Fragestellungen aufteilen:

- I. Welche Farbmittel verursachen eine Rotfärbung von Deinkingstoff und seinem korrespondierenden Filtrat ?
- II. Wie gelangen die Farbmittel in den Altpapieraufbereitungsprozess ?
- III. Was passiert mit den Farbmitteln während der Altpapieraufbereitung ?
- IV. Wie beeinflussen die Farbmittel die optischen Eigenschaften von Deinkingstoff und seinem Filtrat ?

Zur Beantwortung werden wahlweise Systeme aus der Praxis oder Modellsysteme und die in Kapitel 2 vorgestellten Mess- und Analyseverfahren zu Grunde gelegt.

4.1 Identifikation der verursachenden Farbmittel

4.1.1 Auswahl der Referenzfarbmittel

Das Ergebnis analytischer Verfahren hängt entscheidend von der Auswahl der Referenzfarbmittel ab, welche die Auswertung eines Chromatogramms erst ermöglichen. Für die Begriffe Farbmittel, Farbstoff und Pigment gelten gemäß der Normblätter DIN 55943 und DIN 55944 folgende Begriffsbestimmungen:

Farbmittel ist der Oberbegriff für alle farbgebenden Substanzen. Farbmittel lassen sich unterteilen in:

- Farbstoffe, die ein im entsprechenden Anwendungsmedium lösliches organisches Farbmittel sind. Auf eine Einteilung anorganischer Farbstoffe wird in der Norm verzichtet.
- Pigmente, die im jeweiligen Anwendungsmedium ein praktisch unlösliches anorganisches oder organisches Farbmittel darstellen.

Offensichtlich unterscheiden sich Farbstoff und Pigment nach ihrer Löslichkeit im Anwendungsmedium. Es ist ebenso eine Differenzierung nach chemischer Struktur, Transparenz oder der Anwesenheit eines Bindemittels denkbar. Erst innerhalb der beiden Farbmittelgruppen findet eine weitere Unterteilung nach koloristischen oder chemischen Gesichtspunkten statt.

Die anorganischen Pigmente bestehen aus chemischen Verbindungen der Leicht- und Schwermetalle (z.B. Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate, Chromate, Sulfide usw.). Auch der im Wesentlichen aus Kohlenstoff bestehende Ruß sowie Metalle, Legierungen und das aus dem Nichtmetall Silizium gebildete Oxid, das als hochtransparenter Füllstoff eingesetzt wird, rechnet man zu den anorganischen Pigmenten. Für die Druckfarbenherstellung kommen fast ausschließlich anorganische Pigmente in Betracht, die synthetisch gewonnen werden. Zu den anorganischen Pigmenten mit einer gewissen Bedeutung für die Druckfarbenherstellung zählen u. a. Weiß-, Schwarz-, Bunt-, Glanz- und Leuchtpigmente. Viele anorganische Pigmente zeigen im Vergleich mit organischen Pigmenten wesentlich geringere Farbstärken sowie, von einigen Ausnahmen abgesehen, einen trüberen Farbton. Aufgrund der geringen Anzahl sind die alleine mit Mischungen anorganischer Pigmente erreichbaren Farbtonbereiche eng begrenzt. Oft weisen anorganische Pigmente neben farblichen Nachteilen auch anwendungstechnische Mängel auf. Somit finden anorganische Pigmente im Druckfarbenbereich nur geringe Anwendung.

Organische Farbmittel unterteilt man zunächst in organische Pigmente und organische Farbstoffe. In beiden Gruppen unterscheidet man ferner nach Produkten, die natürlich oder synthetisch gewonnen wurden. Für die Druckfarbenherstellung finden mit ganz wenigen Ausnahmen nur die auf chemischem Wege synthetisierten organischen Farbmittel Verwendung. In der Reihe der organischen Pigmente sind Weiß-, Schwarz-, Bunt-, Glanz- und Leuchtpigmente vertreten. Letztgenannte unterteilt man außerdem in Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente, deren Leuchten durch kurzwellige Strahlung angeregt wird. Synthetische organische Farbstoffe werden in Schwarz-, Bunt- und Leuchtfarbstoffe gegliedert.

Die notwendige Unlöslichkeit organischer Pigmente wird durch folgende Maßnahmen erreicht:

- Vergrößerung des Molekulargewichts

- Einführung von funktionellen Gruppen, wie z.B. Carbonamidgruppen oder Chloratomen, die die Löslichkeit herabsetzen.
- Bildung unlöslicher Salze durch Fällung mit Metallsalzen oder Heteropolysäuren (Verlackung).

Sehr viele Pigmente können in einem Medium praktisch unlöslich sein, während sie sich in einem anderen Medium mehr oder weniger gut lösen. Das Löseverhalten wird durch die Zusammensetzung des einzufärbenden Systems und die Verarbeitungsbedingungen, vor allem durch die Verarbeitungstemperatur beeinflusst. In Lösung gehende Pigmentanteile haben entscheidende Auswirkungen auf wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der Pigmente bzw. der pigmentierten Systeme. Dazu zählen u.a. Farbstärke, Migration, Rekristallisation, Thermostabilität, Licht- und Alkaliechtheit³³. Erfüllt das Zusammenspiel von Pigment und Anwendungssystem die genannten qualitativen Anforderungen nicht, kann das Pigment nicht verwendet werden. Allerdings können wirtschaftliche Gesichtspunkte ausschlaggebend für den Einsatz eines bestimmten Pigments sein, so dass Nachteile durch eine gewisse Löslichkeit der Pigmente im Anwendungsmedium bewusst in Kauf genommen werden.

Die in DIN 55944 vorgenommene Unterteilung der organischen Farbmittel in Farbstoffe und Pigmente berücksichtigt nicht die chemische Konstitution der Farbmittel. Eine systematische Betrachtung der verschiedenen Gruppen organischer Farbmittel ist unter dem Gesichtspunkt der Löslichkeit in einem nicht näher definierten Anwendungsmedium auch gar nicht möglich, da oftmals eine geringfügige chemische Veränderung im Molekül eines Ausgangs- und Zwischenprodukts einerseits zu löslichen Farbstoffen, andererseits zu einem unlöslichen Pigment führen kann. Auch durch Nachbehandlung eines zunächst als Farbstoff anfallenden Produktes durch Kochen mit Metallsalzen kann ein unlösliches Pigment entstehen. Für Farbstoffe und organische Pigmente ist also die chemische Grundstruktur in vielen Fällen äußerst ähnlich, so dass zwischen ihnen eine enge Beziehung besteht. Die Nomenklatur nach dem Colour Index trägt der chemischen Konstitution und dem Anwendungsmedium Rechnung, indem jedes Farbmittel durch eine Konstitutionsnummer und eine Gattungsnummer charakterisiert wird⁷⁶. Für den Fall einer identischen chemischen Struktur erlaubt die Gattungsnummer eine weitere Spezifikation nach Farbe und Anwendungsmedium.

Organische Farbmittel sind die farbgebenden Komponenten der Druckfarbe. Daneben beinhaltet die Druckfarbe noch Binde-, Löse- und Hilfsmittel. Je nach Druckverfahren können Art

und Menge dieser Komponenten variieren. Jede Komponente hat ihre eigene Funktion im Rahmen der Druckfarbenaufbereitung, des Druck- und des Trocknungsvorgangs, die hier nicht näher erläutert werden sollen.

Die Auswahl der Farbmittel für eine Druckfarbe richtet sich primär nach der zu erzielenden Farbe. Die Farbskala für den Vierfarbendruck umfasst Schwarz (B) und die Primärfarben Cyan (C), Magenta (M) sowie Gelb (Y). Die Farbmaßzahlen der drei Primärfarben sowie der Sekundärfarben sind in Normfarbskalen festgelegt. Eine Sekundärfarbe wird durch subtraktive Mischung von zwei Primärfarben gewonnen (C-M=Blau, C-Y=Grün, M-Y=Rot), wogegen eine Primärfarbe durch additive Mischung zweier Sekundärfarben entsteht. Eine Skalenfarbe kann durch verschiedene Pigmente oder subtraktive Mischungen von Pigmenten erzeugt werden. Aus Mischungen der Primärfarben lassen sich ca. 1 Million Farben herstellen³³. Vom menschlichen Auge optisch differenzierbar sind aber doppelt so viele Farben. Ein Teil lässt sich unter Zugabe spezieller Farbmittel (z.B. P.R. 169) nachstellen und bedarfsorientiert als sog. Schmuckfarben rezeptieren. Brillante und auffällige Farbtöne spielen besonders in der Werbung eine wichtige Rolle.

Da eine große Anzahl unterschiedlicher Pigmente und Farbstoffe eingesetzt wird, ist es unerlässlich, eine Eingrenzung der in Frage kommenden Farbmittel vorzunehmen. Die Auswahl findet auf Basis von statistischen Zahlenwerken^{77, 78}, Fachbüchern⁷⁵ und Erfahrungen aus der Praxis statt und wird zusätzlich dahingehend eingegrenzt, dass nur rote Farbmittel in Betracht gezogen werden. Erfahrungen aus der Praxis zeigen, dass besonders Verbindungen auf Triarylcarboniumbasis immer wieder als mögliche Ursache für die Rotfärbung angeführt werden. Um dies eindeutig zu klären, werden die Hauptvertreter dieser Farbmittelgruppe berücksichtigt, obwohl sie entweder eine mengenmäßig untergeordnete Bedeutung besitzen oder ihr Absorptionsmaximum in einem höherwelligen (violetten) Bereich liegt. Abb. 4-2 und 4-3 geben einen zusammenfassenden Überblick bezüglich der roten und violetten Pigmente und Farbstoffe, die im Druckfarbenbereich eingesetzt werden.

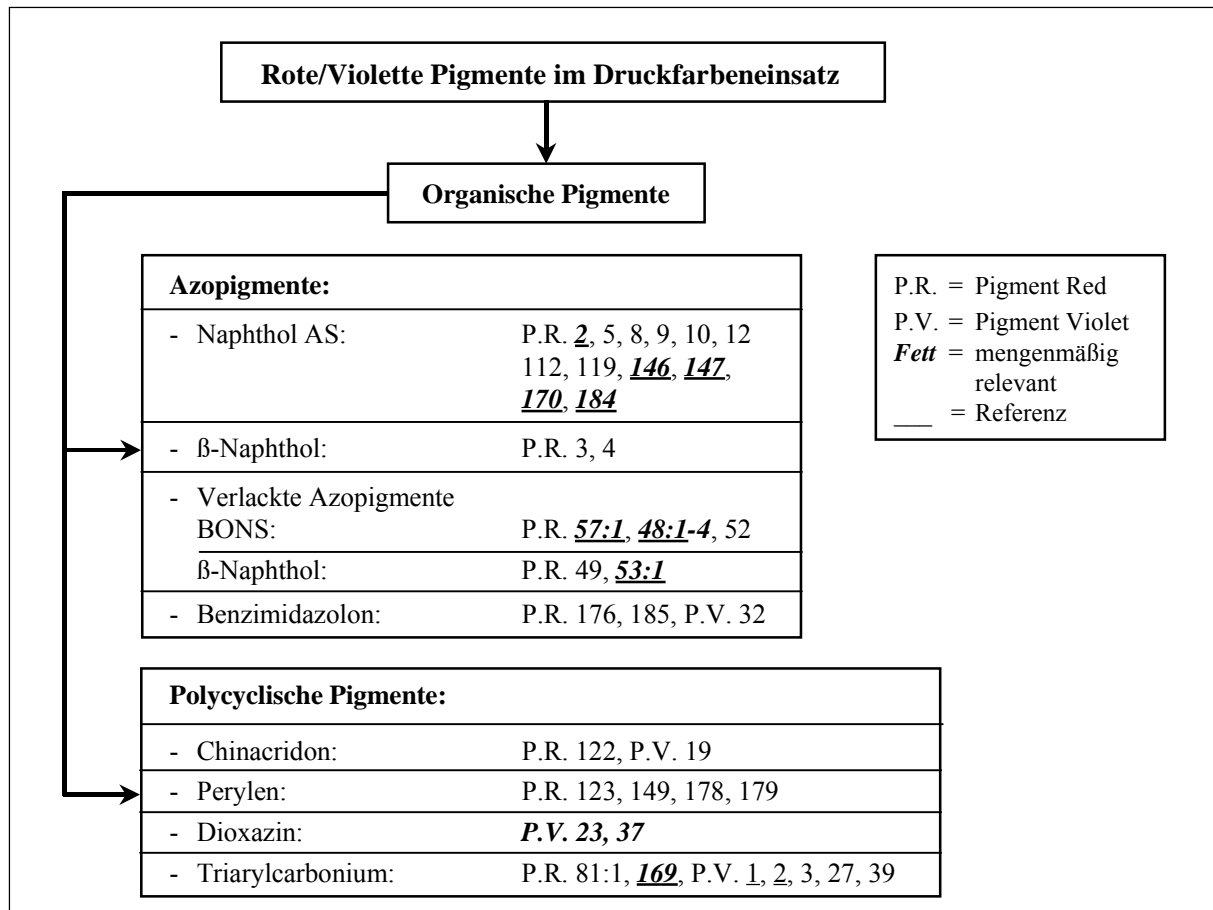


Abb. 4-2: Rote und violette Druckfarbepigmente

Die Farbstoffe werden nach dem Colour Index mit ihrer Gattungsnummer (z.B. P.R. 2) aufgeführt und für das Anwendungsmedium Druckfarbe nach Pigmenten und Farbstoffen differenziert. Auf die Nennung der exakten Konstitutionsnummern wird verzichtet und stattdessen das entsprechende Basismolekül (z.B. Naphthol AS) angeführt. Die in den Abbildungen hervorgehobenen Pigmente bzw. Farbstoffe kennzeichnen die mengenmäßig relevanten Farbstoffe für den Offset- und Illustrationstiefdruckbereich. Die unterstrichenen Verbindungen werden als Referenzen herangezogen. Spezielle Druckverfahren wie der Flexo-, Siebdruck oder Non-Impactverfahren finden bei der Auswahl keine Berücksichtigung. Alle Angaben beziehen sich auf den deutschen Druckfarbenmarkt.

Das Pigment P.R. 57:1 ist das mit Abstand wichtigste organische Rotpigment und wird als Skalenpigment in allen Druckverfahren eingesetzt. Vergleichbar mit den Pigmenten P.R. 169 und P.R. 122 weist es einen bläulichen Rotton (Magenta) auf. P.R. 53:1 ist nach P.R. 57:1 eines der am häufigsten für Druckfarben verwendete Rotpigment. P.R. 53:1, P.R. 2 und P.R. 48:1 besitzen einen mehr gelblichen (warmen) Rotton. Naphthol AS Pigmente sind im

Vergleich mit allen weiteren Pigmenten sehr viel teurer und werden nur selten in hochwertigen Druckfarben rezeptiert.

Die Zugabe von brillanten Farbstoffen zum Schönen oder Aufstärken von bunten Skalen- und Schmuckfarben nennt man Nuancierung. Die in Abb. 4-3 mit Bedeutung für den Druckfarbenbereich aufgeführten Nuancierfarbstoffe sind allesamt basische bzw. lösungsmittellösliche Farbstoffe auf Triarylcarboniumbasis.

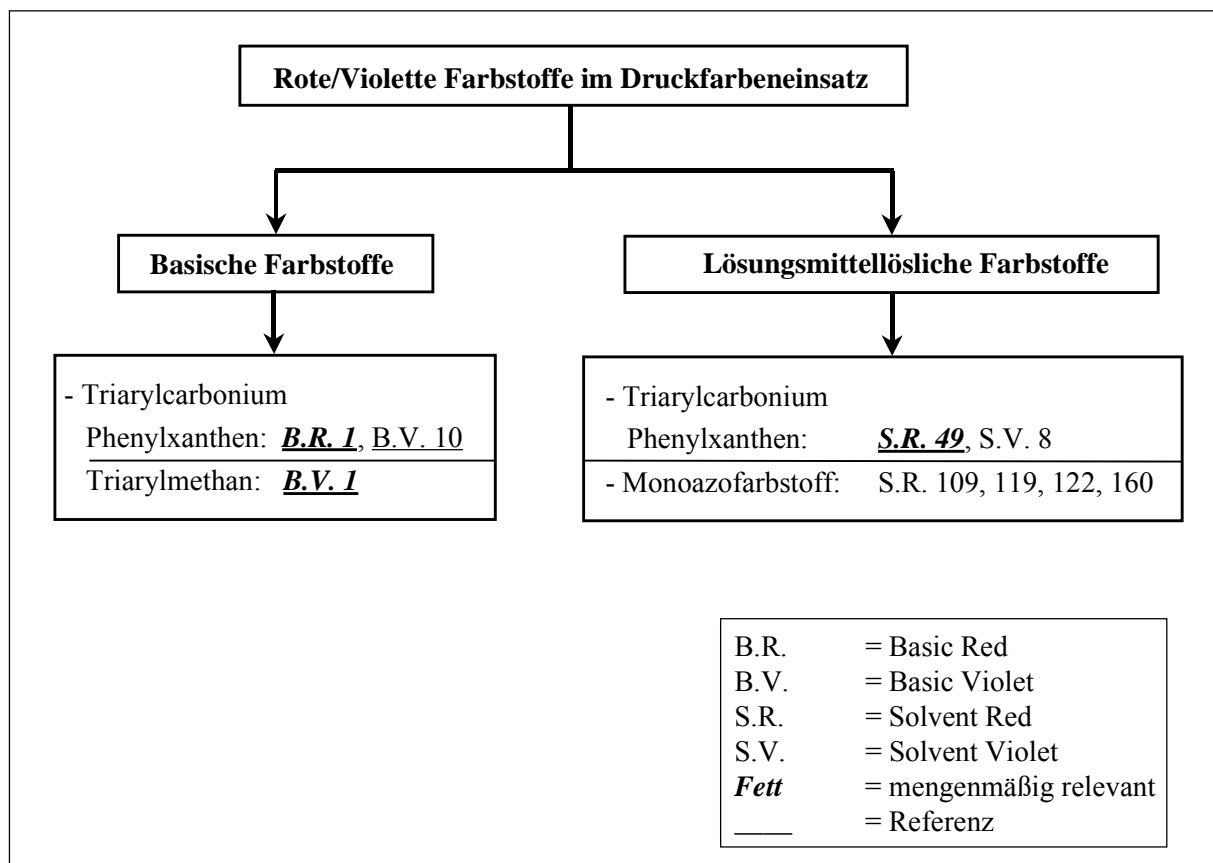


Abb. 4-3: Rote und violette Farbstoffe im Druckfarbeneinsatz

Hohes Absorptions- und Reflexionsvermögen zeichnen die Farbstoffe aus. Auf der anderen Seite sind sie wenig lichtecht, da unter Lichteinwirkung leicht Oxidation eintritt und eine aromatische Gruppe aus dem Molekül verdrängt wird. Durch Fällung eines Phenylxanthen- oder Triarylmethanfarbstoffs mit einer Heteropolysäure erhält man das korrespondierende verlackte Triarylcarbonumpigment (Farbstoffsalz). Farbmittel auf Phenylxanthenbasis werden auch als Rhodamine bezeichnet, die entsprechenden Pigmente als Fanal- oder Rhodaminpigmente. Deren Farbtöne können von keinem anderen Pigment erreicht werden. Monoazofarbstoffe besitzen nur im Verpackungsdruck und besonders im Tintenstrahl Druck⁷⁹ eine er-

wähnenswerte Bedeutung. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die genannten Farbstoffe mengenmäßig gegenüber den Pigmenten eine untergeordnete Rolle spielen und im Offsetdruck gar nicht zur Anwendung kommen.

Jedes einzelne Referenzfarbmittel steht in Pulverform zur Verfügung und wird vor der Bestimmung seiner Laufstrecke bzw. Retentionszeit in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen.

4.1.2 Ergebnisse der chromatographischen Analysen

Abb. 4-4 verdeutlicht das generelle Vorgehen während der Analysen, welches sich in die Schritte Probenvorbereitung und chemische Analyse unterteilen lässt. Zur Verfügung standen drei Druckerzeugnisse, fünf Deinkingstoffproben und fünf Kreislaufwasserproben (Kapitel 3.1.1). Die Details der einzelnen Schritte und Analysen wurden bereits erläutert.

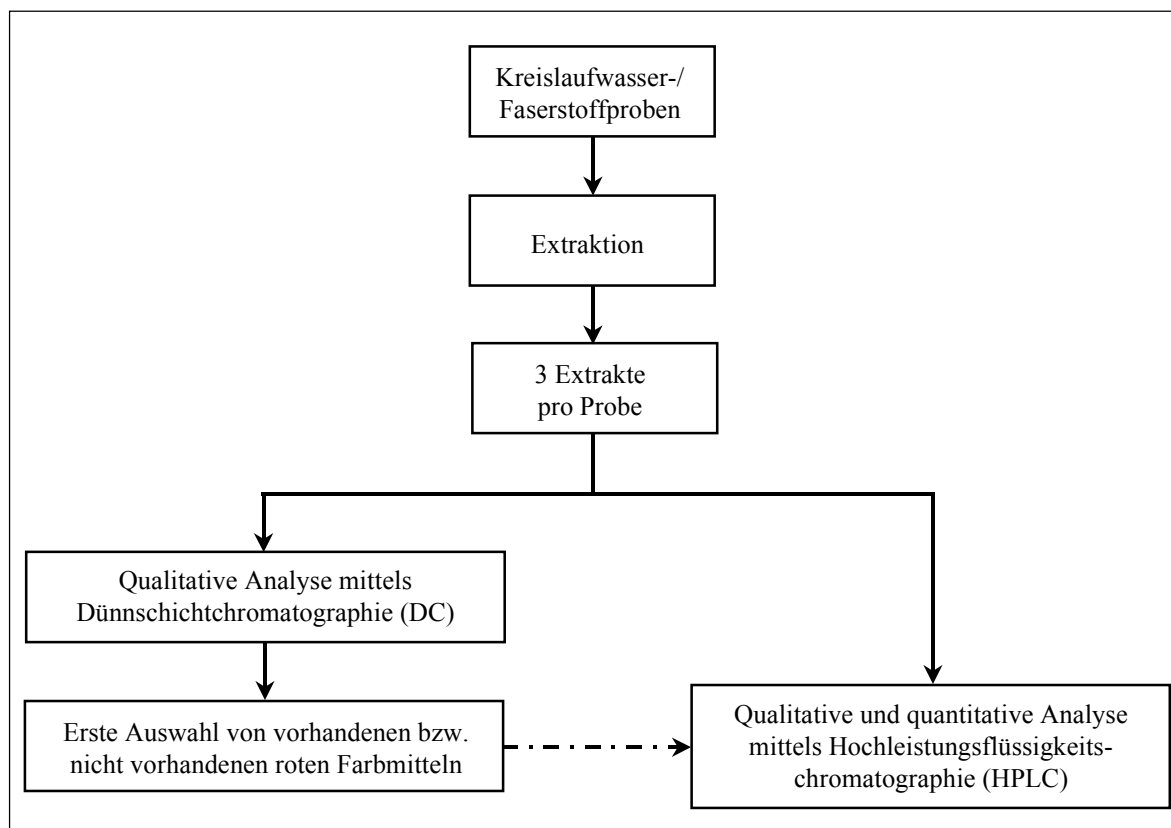


Abb. 4-4: Probenvorbereitung und Analyse

Alle Extrakte werden mit einer Dünnschichtchromatographie analysiert. Die Ergebnisse werden dazu verwendet, die Menge der Referenzfarbmittel einzuengen und einen Extrakt pro

Probe auszuwählen, in den die roten Bestandteile möglichst vollständig herausgelöst worden sind. Mit diesen Vorgaben wird dann eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie durchgeführt. Die Ergebnisse der DC resultieren aus einer zweifachen, die der HPLC aus einer fünffachen Chromatographie eines Extrakts.

Voraussetzung für die Durchführung der HPLC waren die Ergebnisse der DC. Bei keiner Probe (Deinkingstoffe, Kreislaufwässer und Druckerzeugnisse) gelang es, auch nur eines der in Abb. 4-2 dargestellten fünf Naphthol AS-Pigmente zu extrahieren und nachzuweisen. Gleiches gilt für den Triarylmethanfarbstoff B.V. 1. Die genannten Farbstoffe werden daher nicht weiter als Referenzfarbstoffe berücksichtigt, da davon ausgegangen werden kann, dass diese Farbstoffe in zumindest nicht nachweisbaren Konzentrationen vorlagen. Weiterhin werden nur noch die Ethanolextrakte einer HPLC-Analyse unterzogen. Die Extraktion mittels Ethanol konnte die vorhandenen roten Farbstoffe am vollständigsten herauslösen.

Exemplarisch für die Analysen der Druckerzeugnisse soll das Chromatogramm des Ethanolextrakts einer zerfaserten und flotierten Zeitschrift näher vorgestellt werden (Abb. 4-5)⁸⁰. Die Trennung der Farbstoffe erfolgt optimal auf die Basislinie. Die Peaks im Bereich bis 1,5 Minuten werden durch schwach retardierte Komponenten und die Probeninjektion verursacht.

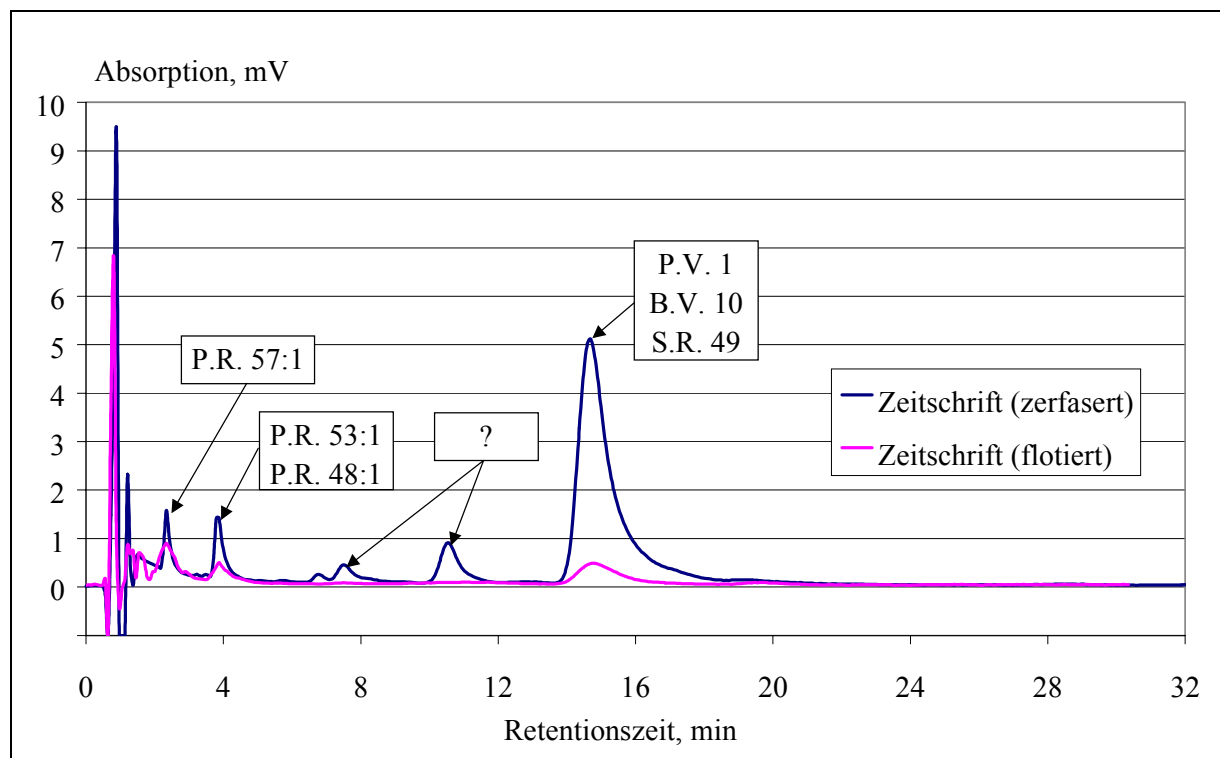


Abb. 4-5: Ergebnisse der HPLC-Analyse (Druckerzeugnis)

Die Farbmittelgruppe Rhodamin B (P.V. 1, B.V. 10 und S.R. 49) und das Pigment P.R. 57:1 lassen sich eindeutig identifizieren. Das Pigment P.V. 2 konnte nicht gefunden werden.

Die Pigmente P.R. 48:1 und P.R. 53:1 besitzen in diesem System die gleiche Retentionszeit. Eine Differenzierung zwischen beiden ermöglicht das Absorptionsspektrum des Signals (Abb. 4-6). Das Spektrum des Pigmentes P.R. 53:1 verläuft praktisch parallel zum Spektrum des aufgenommenen Peaks. Beide Kurven besitzen identische Steigungen und ein gemeinsames Maximum bei ca. 480 nm. Die Kurve des Pigmentes P.R. 48:1 ist stärker in den längerwelligen Bereich verschoben. Das absolute Maximum befindet sich bei einer Wellenlänge von ca. 520 nm, so dass es sich bei diesem Peak nicht um das Pigment P.R. 48:1 handeln kann. Ein identisches Vorgehen für das Rhodamin B-Signal ist leider nicht erfolgreich, da sich die drei Farbmittel dieser Gruppe weder in der Retentionszeit noch in ihren Absorptionsspektren unterscheiden.

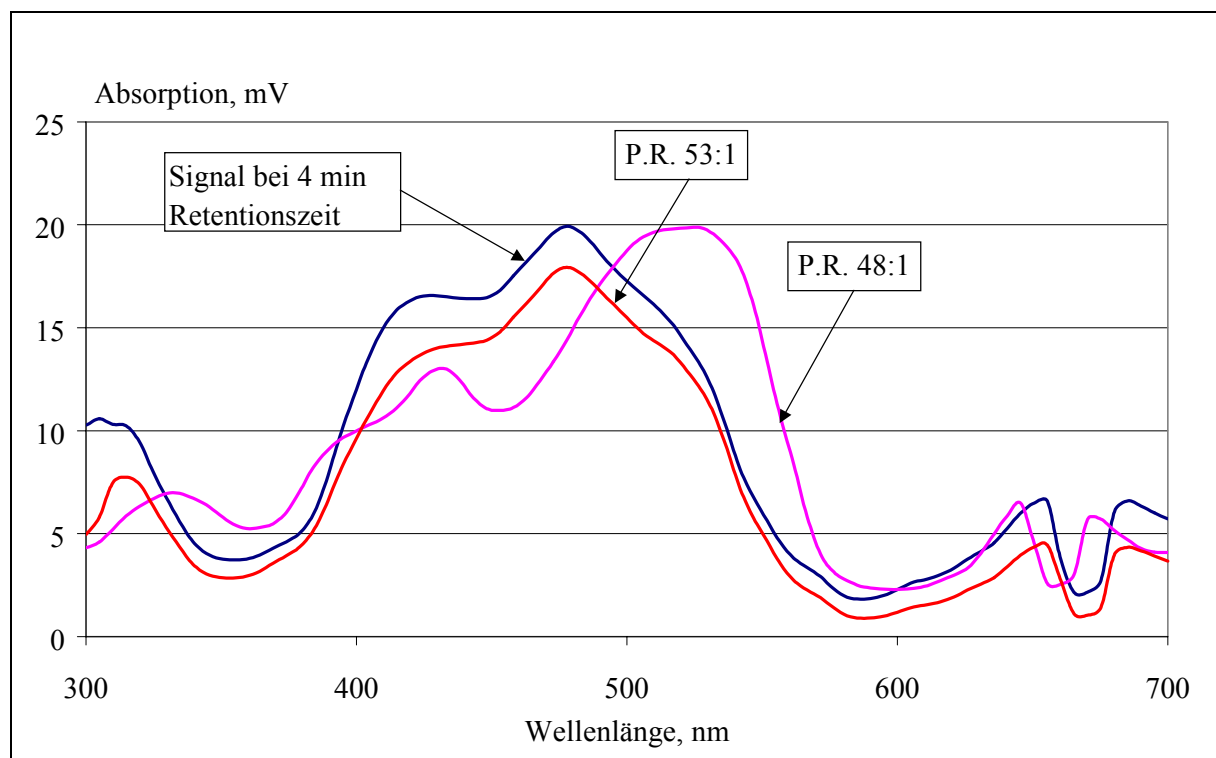


Abb. 4-6: Ergebnisse der HPLC-Analyse (Druckerzeugnis) – Absorptionsspektrum des Peaks bei 4 Minuten Retentionszeit

Das Chromatogramm in Abb. 4-5 offenbart mindestens zwei weitere signifikante Signale (bei 7 bzw. 11 Minuten), die mit einem Fragezeichen markiert sind und aufgrund ihrer Retentionszeit keiner Referenz zugeordnet werden können. Solche nicht identifizierbaren Signale sind in

fast allen Proben zu finden und werden u.U. durch andere farbige Komponenten der Probe hervorgerufen, die bei 553 nm Wellenlänge sichtbares Licht absorbieren (z.B. rotstichige Blautöne). Nach einer Laborflotation sind beide verschwunden und weisen auf einen erfolgreichen Austrag hin. Die unbekannt Peaks können außerdem von Abbauprodukten der identifizierten Farbstoffe hervorgerufen werden. Diese Abbauprodukte verändern ihr Adsorptionsverhalten durch Abspaltung bestimmter funktioneller Gruppe (z.B. SO_3), ohne dabei ihren ursprünglichen Farbton zu verlieren.

Ebenfalls exemplarisch für die analysierten Industrieproben ist in Abb. 4-7 das Chromatogramm eines Ethanol-Extrakts einer industriellen Deinkingstoffprobe dargestellt. Im Vergleich mit den Extrakten der Druckerzeugnisse wird hier deutlich, dass sich eine selektive Trennung bei den Industrieproben schwieriger gestaltet. Bis zu einer Retentionszeit von 5 Minuten ist eine Identifizierung nur schwer durchzuführen. Die Basislinie wird in diesem Zeitraum nicht mehr erreicht. Mehrere unbekannte Substanzen befinden sich vermutlich neben dem Aufgabesignal unter dem ersten großen Peak.

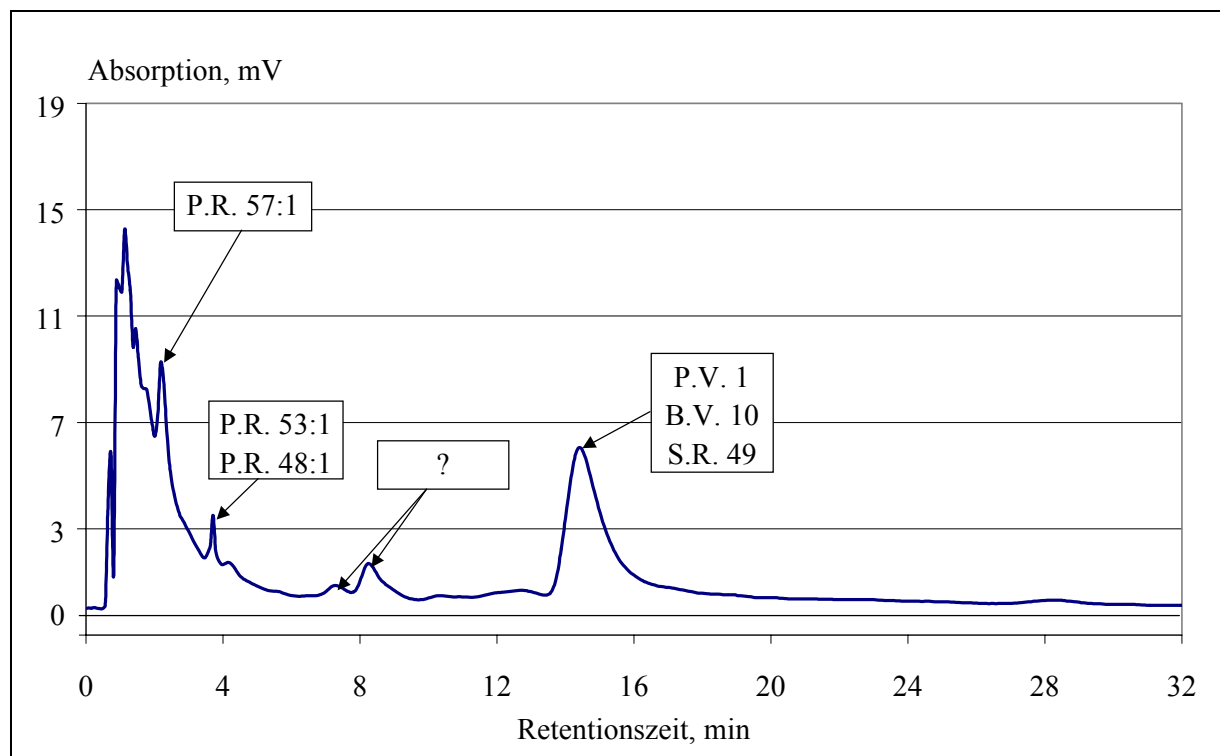


Abb. 4-7: Ergebnisse der HPLC-Analyse (Deinkingstoffprobe)

So kann das Pigment P.R. 57:1 nur aufgrund der eigenen Peakhöhe und seiner Retentionszeit erkannt werden. Beim dritten Peak handelt es sich um die Pigmente P.R. 48:1 oder P.R. 53:1.

Welche anderen Substanzen sich unter dem ersten großen Peak tatsächlich noch befinden, kann unter diesen Bedingungen nicht ermittelt werden. Bei einer Retentionszeit von ca. 8 Minuten sind zwei Peaks nicht identifizierbarer Substanzen zu erkennen (mit „?“ gekennzeichnet). Auf mögliche Ursachen wurde bereits weiter oben eingegangen. Aufgrund der Retentionszeit von 14 Minuten lässt sich der nächste Peak einem Farbmittel auf Basis von Rhodamin B zuordnen.

Die Dokumentation der Ergebnisse aller Proben in Tab. 4-2 und Tab. 4-3 ist folgendermaßen zu verstehen. Ein „Ja“ bedeutet, dass sich ein Signal aufgrund seiner Retentionszeit und der Auswertung von Absorptionsspektren einer Referenzsubstanz zuordnen lässt. War es mit Hilfe der Absorptionsspektren nicht möglich, die Farbmittel innerhalb einer Gruppe zu unterscheiden, wird bei allen dieser Gruppe zugehörigen Farbmitteln ein „Ja“ eingetragen. Dies ist zum Teil bei den Pigmenten P.R. 48:1 und P.R. 53:1 sowie bei den auf Rhodamin basierenden Farbmitteln P.V. 1, S.R. 49 und B.V. 10 sowie bei P.R. 169 und B.R. 1 der Fall.

Ein „-“ bedeutet, dass sich im Extrakt der Probe keine entsprechende Referenz nachweisen ließ oder dass über die Auswertung der Absorptionsspektren die Existenz eines Farbmittel ausgeschlossen werden konnte.

Ein „?“ kennzeichnet die Fälle, in denen aufgrund von Begleitsubstanzen das Chromatogramm überlagert war und somit ein Farbmittel nicht eindeutig zugeordnet werden konnte.

Tab. 4-2: Zusammenfassung der Analysen (Druckerzeugnisse)

Nr.	Probe	Azopigmente			Polycyclische Farbmittel					
		Verlackte BONS-/β-Naphthol-Pigmente			Triarylcarboniumfarbmittel (Rhodamine)					
					6 G		B			3B
P.R. 57:1	P.R. 53:1	P.R. 48:1	P.R. 169	B.R. 1	P.V. 1	S.R. 49	B.V. 10	P.V. 2		
1	Werbebeilage I	Ja	Ja	-	Ja		Ja			-
2	Zeitschrift	Ja	Ja	-	-		Ja			-
3	Werbebeilage II	Ja	Ja	-	Ja		Ja			-

Kombiniert man die Ergebnisse der HPLC und der DC, ergibt sich das in Tab. 4-2 (Laborproben) und Tab. 4-3 (Industrieproben) zusammengefasste Bild.

Bei der DC befinden sich die Substanzflecken der Pigmente P.R. 48:1 und P.R. 57:1 auf gleicher Höhe, so dass zwischen ihnen nicht unterschieden werden kann. Der Substanzfleck des Pigmentes P.R. 53:1 liegt meist höher. Dagegen besitzen die Pigmente P.R. 48:1 und P.R. 57:1 in der HPLC unterschiedliche Retentionszeiten. So wird eine Differenzierung zwischen den Pigmenten P.R. 48:1 und P.R. 53:1 (gleiche Retentionszeit) möglich. Dennoch kann auch durch die Zusammenführung der Ergebnisse beider Analysemethoden in einigen Fällen („?“) keine eindeutige und zweifelsfreie Identifikation erfolgen.

Tab. 4-3: Zusammenfassung der Analysen (Industrieproben)

Nr.	Probe	Azopigmente			Polycyclische Farbstoffe					
		Verlackte BONS-/β-Naphthol-Pigmente			Triarylcarboniumfarbstoffe (Rhodamine)					
					6 G		B			3B
P.R. 57:1	P.R. 53:1	P.R. 48:1	P.R. 169	B.R. 1	P.V. 1	S.R. 49	B.V. 10	P.V. 2		
4	Faserstoff I	Ja	Ja	Ja	-		Ja		-	
5	Kreislaufwasser I	-	Ja	-	-		Ja		-	
6	Faserstoff II	Ja	Ja	Ja	-		Ja		-	
7	Kreislaufwasser II	?	Ja	Ja	-		Ja		-	
8	Faserstoff III	?	Ja	?	-		Ja		-	
9	Kreislaufwasser III	?	?	Ja	-		Ja		-	
10	Faserstoff IV	?	Ja	?	-		Ja		-	
11	Kreislaufwasser IV	?	?	?	-		Ja		-	
12	Faserstoff V	-	-	-	-		Ja		-	
13	Kreislaufwasser V	-	-	-	-		Ja		-	

Die Ergebnisse der Druckerzeugnisse decken sich mit den nachträglichen Auskünften der entsprechenden Druckfarbenhersteller. Die Ergebnislage der Industrieproben wurde durch spätere Untersuchungen an einer anderen Forschungsstelle ebenfalls in vollem Umfang bestätigt⁸¹.

4.1.3 Quantifizierung der Farbmittel

Tab. 4-4 stellt die Ergebnisse der quantitativen Analysen der Druckerzeugnisse dar. Die geringer verunreinigten Probenmatrizes erlauben eine weitergehendere Quantifizierung nach einzelnen Farbmittelgruppen. Als Vorteil erweist sich dies besonders für Referenzsubstanzen mit einer kurzen Retentionszeit. Es sind ausschließlich die Gehalte der identifizierten Farbmittel dargestellt, deren Signale sich oberhalb der Nachweisgrenze von 0,37 mV bewegen.

Tab. 4-4: Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Druckerzeugnisse

Probenbezeichnung	Konzentration Farbmittel mg/kg Druckerzeugnis			
	P.R. 57:1	P.R. 53:1	Rhodamin B	Rhodamin 6G
Werbebeilage I	8,67	54,67	16,67	437,33
Zeitschrift	8,75	66,67	30,63	-
Werbebeilage II	86,86	33,43	8,00	-

Nachteilig wirkt sich die Detektionswellenlänge von 553 nm auf die Quantifizierung der Pigmente P.R. 57:1, P.R. 48:1 und P.R. 53:1 aus. Deren Absorptionsmaxima liegen zwischen 484 und 510 nm. Dadurch fallen die Bestimmbarkeitsgrenzen und infolgedessen unterschreiten die kursiv gedruckten Werte diese Grenze. Hinzu kommt, dass Ethanol die beiden verlackten BONS-Pigmente nicht vollständig in Lösung bringen kann. Trotzdem lassen sich von allen drei Pigmenten lineare Kalibriergeraden erstellen. Unter diesen Gesichtspunkten sind die Ergebnismiveaus der Quantifizierung mit Vorbehalt zu betrachten und werden nicht weiter diskutiert. Die Nachteile sind durch optimale Wahl der Detektionswellenlänge und die Verwendung eines Normalphasensystems zu beheben, wurden aber im Rahmen der Untersuchungen nicht durchgeführt.

Die Auswertung der Peakflächen für die Farbmittelgruppen Rhodamin B und 6G bereitet keinerlei Probleme. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit, die sich auch in einer vergleichbaren Farbstärke niederschlägt, wird für beide Farbmittelgruppen jeweils ein Vertreter ausgewählt, mit dem die Kalibriergeraden erstellt werden. Dies sind für die Gruppe Rhodamin B der Farbstoff B.V. 10 und für die Gruppe Rhodamin 6G der Farbstoff B.R. 1.

Rhodamin 6G konnte in einem Fall mit einem sehr hohen Gehalt bestimmt werden. Der Wert deutet daraufhin, dass die Druckfarbe mindestens anteilig ein Rhodaminpigment beinhaltet, da selbst bei einer hohen Flächendeckung das Konzentrationsniveau für einen Farbstoff zu hoch liegt.

Bei einer Retentionszeit von bis zu 5 Minuten ist eine quantitative Auswertung sowohl der industriellen Deinkingstoff- als auch der Kreislaufwasserproben unmöglich. Die Basislinie wird in diesem Zeitraum nicht erreicht, so dass sich spezifische Peakflächen nicht bestimmen lassen. Neben den o.g. Punkten könnte hier sicherlich eine bessere Probenvorbereitung eine Trennung auf die Basislinie und somit eine erfolgreiche Quantifizierung ermöglichen. In den Industrieproben können daher nur die Farbmittel der Gruppe Rhodamin B erfolgreich quantifiziert werden. Farbmittel auf Rhodamin 6G-Basis sind nicht nachgewiesen worden. Tab. 4-5 zeigt die Resultate für die Faserstoffproben, die nach der 1. Flotationsstufe entnommen worden waren.

Tab. 4-5: Gehalt an Rhodamin B in Faserstoffproben nach der 1. Flotationsstufe

Probenbezeichnung	Konzentration Rhodamin B mg/kg Faserstoffprobe
Faserstoff I	3,66
Faserstoff II	6,21
Faserstoff III	25,63
Faserstoff IV	1,31
Faserstoff V	1,37

Die Probe Faserstoff III besitzt einen vergleichsweise hohen Gehalt an Rhodamin B. Dies lässt sich durch eine Charge vollflächig rot bedruckter Papiere erklären, die zum Zeitpunkt der Probenahme unerwünschterweise in die Altpapieraufbereitung gelangt war. Die übrigen Konzentrationen liegen im Vergleich mit den Druckerzeugnissen auf einem niedrigeren Niveau, was sich durch die heterogene Zusammensetzung des Altpapiers erklären lässt.

Aufgrund unterschiedlicher Feststoffgehalte in den Kreislaufwasserproben sind die Ergebnisse sowohl auf die Trockensubstanz als auch auf das Volumen der Proben bezogen (Tab. 4-6). Die Gehalte dokumentieren, dass sich die Rotfärbung auch im Kreislaufwasser bemerkbar

macht. Ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Gehalten im Altpapierstoff und dem korrespondierenden Kreislaufwasser ist nicht zu erkennen.

Tab. 4-6: Gehalt an Rhodamin B in Kreislaufwasserproben

Probenbezeichnung	Konzentration Rhodamin B	
	mg/kg Trockensubstanz	µg/l Kreislaufwasser
Kreislaufwasser I	1,54	6,6
Kreislaufwasser II	0,63	1,8
Kreislaufwasser III	2,28	10,5
Kreislaufwasser IV	4,82	24,6
Kreislaufwasser V	0,77	3,5

4.2 Diskussion potentieller Eintragsquellen

Bisher sind die ursächlichen Farbmittel nach ihrer chemischen Struktur und nicht nach ihrem Einsatzgebiet behandelt worden. Farbmittel können auf unterschiedlichen Wegen in das aufzubereitende Altpapier gelangen. In erster Linie werden Farbmittel durch Druckfarben eingetragen. Druckfarben beinhalten primär Pigmente, aber auch Farbstoffe. Weiterhin werden Farbstoffe bei der Nuancierung von altpapierhaltigen und primärfaserhaltigen Papieren eingesetzt. Zusätzlich können unerwünschterweise mit Farbstoffen massegefärbte Papiere in die Altpapieraufbereitung gelangen.

Die abschließende Ergebnislage schränkt die verursachenden Substanzen auf die Pigmente P.R. 57:1, P.R. 53:1 und P.R. 48:1 ein. Farbmittel auf Rhodamin B-Basis werden in allen Proben nachgewiesen und sind somit als Hauptverursacher der Rotfärbung eindeutig identifiziert. Auf Rhodamin 6G oder 3B basierende Farbmittel werden nur in Einzelfällen bzw. gar nicht nachgewiesen und sollen nur kurz diskutiert werden. Deren Einsatz in der Praxis ist im Vergleich mit den anderen identifizierten Farbmitteln vernachlässigbar bzw. liegt deren Anwendungsbereich hauptsächlich im Verpackungs- oder Flexodruck⁷⁵, also Druckerzeugnissen, die in der für graphische Papiere genutzten Deinkingware nicht enthalten sein sollten. Die qualitativen Analysen zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den jeweiligen Stoff- und Kreislaufwasserproben bezüglich der nachgewiesenen roten Farbmittel.

Die Pigmente P.R. 57:1 und P.R. 53:1 sind die mengenmäßig bedeutendsten Pigmente im Illustrationstiefdruck und -offsetdruck. Daher war deren Nachweis zu erwarten. Restgehalte dieser Pigmente im aufbereiteten Deinkingstoff sind, abhängig von der eingetragenen Menge und dem Wirkungsgrad der Druckfarbenentfernung, in Kauf zu nehmen. P.R. 48:1 wird vergleichsweise seltener und dann bevorzugt im Offsetbereich verwendet. Drucke mit den drei Pigmenten sind im Vergleich mit Standardpigmenten für die Grundfarben Cyan und Gelb unzureichend alkali- und seifenbeständig nach DIN-Norm 16524⁹⁸.

In einigen wenigen Fällen konnten auch Pigmente auf Rhodaminbasis (z.B. P.R. 169, P.V. 1) nachgewiesen werden. Diese können unter den Bedingungen der alkalischen Altpapieraufbereitung teilweise in Lösung gehen. Da deren Einsatzmengen im Druckfarbenbereich im Vergleich mit den o.a. Pigmenten aber relativ gering sind, wird eine Rotfärbung durch diese Pigmente selten auftreten. Probedrucken mit Fanalpigmenten sind ebenfalls eine unzureichende Alkali- und Seifenechtheit zu bescheinigen.

Aus der Gruppe der Rhodamin B-Verbindungen erscheint der Farbstoff S.R. 49 als wahrscheinlichster Verursacher einer Rotfärbung. Sowohl das Pigment P.V. 1 als auch der basische Farbstoff B.V. 10 werden selten im Druckfarbenbereich eingesetzt. S.R. 49 wird nur im Tiefdruckbereich häufig zur Nuancierung von Skalen- und Schmuckfarben beigegeben. Trotz seines vergleichsweise hohen spezifischen Preises wird der Farbstoff wegen seines Farbtons, seiner Farbstärke und Brillanz, die durch Pigmente allein nicht erzielbar sind, verwendet. Besonders für hohe optische Dichten in Verbindung mit hellen Halbtönen macht sich der Einsatz des Farbstoffs bemerkbar. Grundsätzlich werden keine Rhodaminfarbstoffe im Offsetbereich eingesetzt. Im Hinblick auf die Wirkungsweise und Bedeutung des Wassers beim Offsetdruck ist es selbstverständlich, dass die eingesetzten Farbmittel wasserecht sein müssen. Rhodamine bluten bei Kontakt mit dem Feuchtmittel aus und färben das Feuchtmittel an. Dies führt nicht nur zu Störungen im Druck infolge eines sog. Tonens, sondern auch dazu, dass die nichtdruckenden, d.h. feuchtmittelführenden Partien der Offsetdruckplatte im Druckbild erscheinen. Außerdem besitzen die Farbstoffe eine geringe Lichtechtheit, was sich bei langlebigen Erzeugnissen negativ bemerkbar macht.

Rhodaminfarbstoffe werden zur Massefärbung und Nuancierung von holzhaltigen Halbstoffen benutzt. Aufgrund ihres kationischen Charakters und ihrer Löslichkeit in Wasser kommen nur die basischen Farbstoffe (Basic-Typen) nicht deren Basen (Solvent-Typen) zur Anwendung.

Im Zuge der Massefärbung von Zeitungsdruckpapier (z.B. Financial Times) sind beispielsweise Konzentrationen von bis zu 1000 mg B.V. 10/kg Halbstoff (0,1 %) notwendig. Geht man davon aus, dass massegefärbte Papiere als sog. ungeeignete Papiere in der Deinkingware einen durchschnittlichen Anteil von max. 1,5 % nicht überschreiten sollten, kann ein signifikanter Eintrag über diesen Pfad in der Regel ausgeschlossen werden. Unerwünscht hohe Anteile massegefärbter Papiere in einer Altpapiermischung zeigen in der Praxis aber deutlich, dass eine starke Rotfärbung durch ungeeignete Altpapierzusammensetzung verursacht werden kann. Insgesamt muss für den Einsatz von Rhodaminfarbstoffen in der Massefärbung konstatiert werden, dass deren Anteil zugunsten von Methinfarbstoffen, dies sind basische Farbstoffe mit einer ungeraden Zahl von Methin-Gruppen, zurückgeht. Ursache sind die fehlende Bleichbarkeit und der hohe Preis der Rhodamine.

Im Bereich der Nuancierung sind Rhodamine nach wie vor sehr beliebt, da ihre Brillanz unübertroffen ist. Die fehlende Bleichbarkeit spielt bei den geringen Einsatzmengen keine Rolle. Die bei der Nuancierung maximal eingesetzten Mengen von 20 bis 30 mg B.V. 10/kg Halbstoff (0,002 bis 0,003 %) verdeutlichen, dass der Eintrag von rotfärbenden Substanzen über diesen Weg vernachlässigbar ist. Abgesehen von den niedrigen Konzentrationen, wird nicht jedes Papier einer Altpapiermischung mit Rhodaminen in dieser Höhe nuanciert sein.

4.3 Modellierung des Zerfaserungsprozesses

4.3.1 Vorstellung des Modells

Nachdem die verursachenden Substanzen identifiziert worden sind, muss untersucht werden, ob chemische und/oder verfahrenstechnische Randbedingungen der Altpapieraufbereitung die Deinkbarkeit signifikant beeinflussen. Da die Mengen an verdruckten roten Farbmitteln nicht höher liegen als für andere bunte oder schwarze Farbmittel, ist möglicherweise ein unterschiedliches Deinkingverhalten die Ursache der Rotfärbung. Für die Analyse ist ein Modellsystem prädestiniert, da zu erwartende Effekte unabhängig von möglichen Wechselwirkungen oder Überlagerungen in einer Altpapiermischung studiert werden können. Die Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels weisen eindeutig daraufhin, dass eine Kombination aus einem Azopigment und einem Phenylxanthenfarbstoff die Ursache der Rotfärbung sind. Konsequenterweise wird deshalb eine Modelltiefdruckfarbe (Druckfarbe Nr. 5, siehe Kapitel 3.1.2) untersucht, die beide Farbmittel in einer praxisrelevanten Zusammenstellung enthält und einseitig

auf SC-Papier verdruckt worden ist. Das Modellsystem stellt bezüglich des Verhältnisses von Pigment zu Farbstoff und der Druckfarbenauftragsmenge ein absolutes Maximum dar.

Voraussetzung für ein erfolgreiches Deinken sind die Ablösung der Druckfarbe von der Faser, die Agglomeration und die Stabilisierung der abgelösten Partikel in der Suspension. Diese Schritte geschehen während der Zerfaserung im Pulper. Die dort herrschenden Randbedingungen bestimmen entscheidend den Erfolg des Druckfarbenaustrags, welcher in einer nachfolgenden Flotationsstufe stattfindet. Aus diesem Grund werden verschiedene Faktoren während der Zerfaserung variiert und die resultierenden Farbmittelkonzentrationen und a^* -Werte im deinkten Stoff gemessen. Zur Bewertung der Effekte auf die Farbmittelentfernung werden die verbleibenden Konzentrationen der Farbmittel P.R. 57:1 und S.R. 49 in der getrockneten Suspension als Antwortgrößen modelliert. Die entsprechenden Modelle des a^* -Werts erlauben die Beurteilung der optischen Konsequenzen im Nutschenblatt⁸².

Die Modellierung wird in zwei Phasen durchgeführt. In der ersten Phase hat die Auswertung eines faktoriellen Versuchsplans auf zwei unterschiedlichen Niveaus die Aufgabe, jene Faktoren und Wechselwirkungen zu identifizieren, die einen signifikanten Effekt auf das Ergebnis haben. Ein zweiter faktorieller Versuchsplan verwendet nur noch diese Faktoren und variiert sie auf drei verschiedenen Niveaus, um die Beschreibung eines detaillierteren Zusammenhangs zu ermöglichen. Die Modellierung erfolgt mit den Daten der Versuchspläne auf Basis multipler Regressionsverfahren⁸³.

Abb. 4-8 stellt das grundsätzliche Modell dar. Ziel ist es, eine Antwortgröße als Funktion der Einflussfaktoren zu modellieren. Da das Modell auf Basis empirischer Daten erstellt wird, beeinflussen Fehler aus der unzureichenden Modellierung und der Wiederholbarkeit der Messwerte als sog. Störgrößen die Güte. Die Auswahl der Faktoren berücksichtigt den Einfluss einer chemischen, thermischen und mechanischen Beanspruchung der Farbmittel. Neben der Auswahl der Faktoren sind deren Variationsbereiche von entscheidender Bedeutung. Die Variationsbereiche sind zur Verdeutlichung möglicher Effekte im Vergleich zur Praxis vergrößert worden. Dies führt in Extremfällen dazu, dass auf die Zugabe einer Chemikalie vollständig verzichtet wurde bzw. die Versuchsplanung praxisferne Faktorkombinationen erforderte.

Der rote Probedruck auf SC-Papier wurde bei 4 % Stoffdichte mit einem Standarddesintegrator und bei 9,5 % und 15 % mit einem Hobart-Laborpulper zerfasert. Der Einfluss der Stoffdichte wird primär vor dem Hintergrund einer steigenden Konzentration der Flotationschemikalien betrachtet. Der Wechsel der Aggregate musste zwangsläufig erfolgen, da der Hobart-Pulper für niedrigere Stoffdichten nicht ausgelegt ist. Der Effekt dieses Faktors kann folglich durch die Art und Höhe des Energieeintrags während der Zerfaserung überlagert werden. Stand der Technik ist heute die Zerfaserung im Hochkonsistenzbereich bei ca. 15 bis 17 % Stoffdichte. Noch höhere Stoffdichten hätten eine unzureichende flüssige Phase für die Zerfaserung zur Folge⁸⁴. Zusätzlich würde eine stärkere Zerkleinerung von Druckfarbenpartikeln und Verunreinigungen stattfinden, was zu einem schlechteren Austrag in einer Flotationsstufe bzw. Abtrennbarkeit in Sortier- und Reinigungsstufen führt.

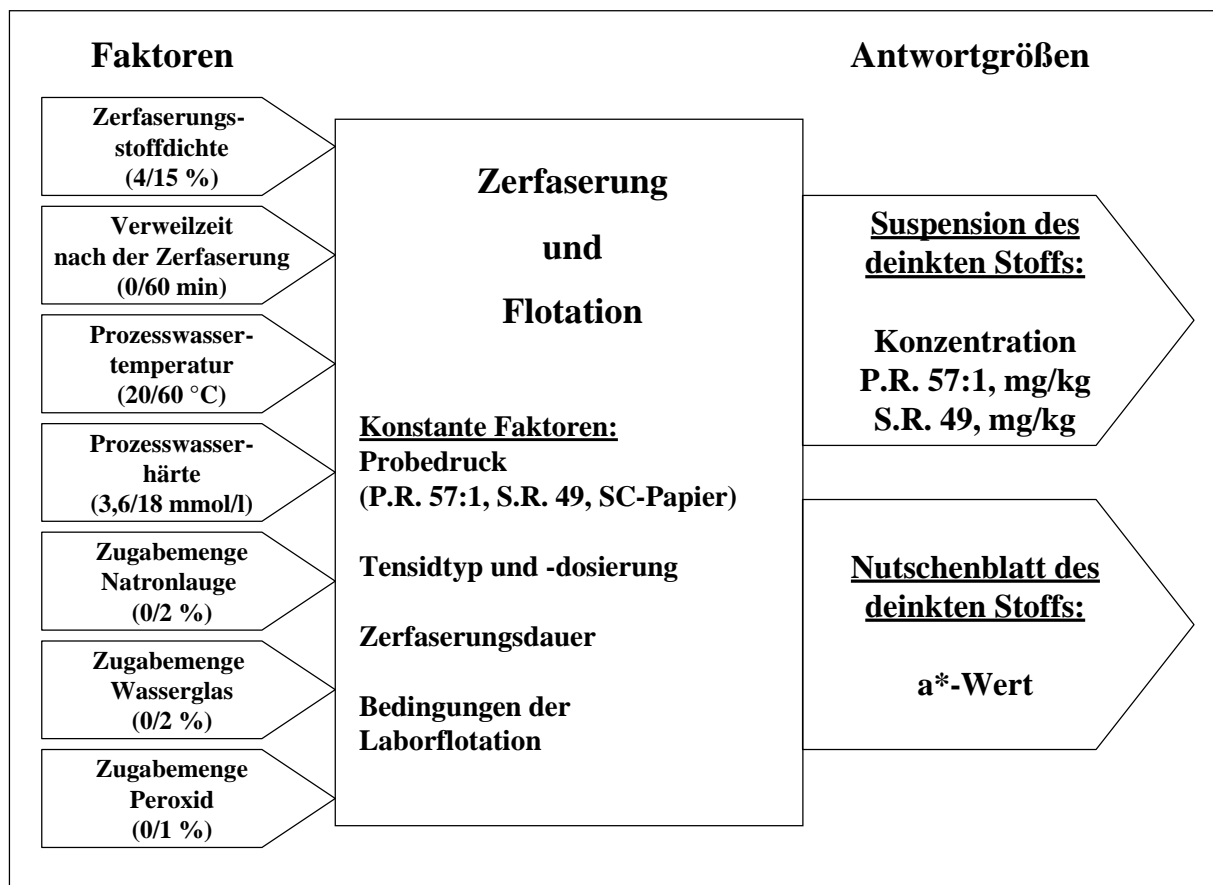


Abb. 4-8: Modell des Zerfaserungsprozesses

Nach der Zerfaserung schloss sich eine Verweilzeit zur Nachreaktion der Flotationschemikalien an, die zwischen 0 und 60 Minuten dauerte. In der Praxis schwankt die Verweilzeit je nach Anlagengröße zwischen 30 und 120 Minuten, da die entsprechenden Volumina der Lagerbüten als Pufferkapazität für nachfolgende Prozessstufen genutzt werden.

Die Temperatur (20 bis 60 °C) und Härte (3,6 bis 18 mmol Ca²⁺/l entsprechen 20 bis 100 °dH) des Prozesswassers wurden ebenfalls verändert, da diese Faktoren von Prozess zu Prozess stark variieren können. Die Prozesstemperatur erreicht aufgrund des relativ hohen Energieeinsatzes während der Aufbereitung Werte zwischen 40 und 50 °C⁸⁵. Die Wasserhärte resultiert nicht zuletzt aus dem Grad der Kreislaufschließung und der Kreislaufwasserreinigung und bewegt sich bei 7 bis 14 mmol Ca²⁺/l. Eine minimale Wasserhärte von 3,6 mmol Ca²⁺/l ist für die Agglomeration von Druckfarbenpartikeln notwendig, damit Ca-Seifenflocken gebildet werden können. Zu hohe Härtegrade begünstigen eine Flotation von Faserstoffkomponenten und reduzieren den Druckfarbenaustrag^{86, 87}. Im Zusammenhang mit der Rotfärbung könnte die Zugabe von Ca-Ionen bei erhöhter Temperatur zu einer Verlackung von gelösten Teilchen des Pigments führen.

Die Zugabe an Natronlauge (0 bis 2 %) und Wasserglas (0 bis 2 %) wird besonders vor dem Hintergrund analysiert, dass das pH-Niveau der Suspension einen Einfluss auf die Rotfärbung haben kann. Der Einfluss der Natronlauge auf den pH-Wert ist dabei deutlich stärker. Mögliche entfärbende Effekte des Peroxids (0 bis 2 %) wurden ebenfalls untersucht. Die Werte in der industriellen Praxis erreichen im Schnitt 0,6 % (NaOH), 1,8 % (Wasserglas) und 0,8 % (H₂O₂)⁸⁸.

Da sowohl das Produkt als auch die Dosierung des Tensids Variationsmöglichkeiten bieten, hätte dies die Versuchsmatrix stark vergrößert. Daher wurde ein praxisübliches Produkt mit hohem Marktanteil und entsprechender Dosierung ausgewählt und nicht variiert. Die Zerfasungsdauer und die Randbedingungen der Laborflotation, wie z.B. Bauform der Zelle, Luftstrom, Flotationsdauer und -stoffdichte, waren für alle Versuche konstant. Die Laborflotation sollte im Rahmen dieser Versuche nicht optimiert werden, sondern lediglich den Austrag roter Farbmittel aus dem System dokumentieren.

Auf die Bestimmung eines Farbmittelentfernungsgrads wurde verzichtet, da jeweils der gleiche Probedruck flotiert wurde und somit die Ausgangskonzentrationen im undeinkten Zustand konstant waren. Stattdessen wurden die Konzentrationen eines Farbmittels nach der Flotation zur Modellierung verwendet. Zusätzlich wurde der a*-Wert im deinkten Stoff modelliert.

In diesem Kontext muss der Terminus der Flotierbarkeit von Farbmitteln differenziert werden. Flotierbarkeit impliziert die Präsenz eines Feststoffs, da nur ein solcher flotiert werden

kann. Erfüllt ein Pigment diese Anforderung noch, gilt dies nicht für einen Farbstoff, der im entsprechenden Anwendungsmedium löslich ist. Auch wenn sich das ursprüngliche Anwendungsmedium verändert hat, ist es wissenschaftlich falsch, von einer Flotierbarkeit des Farbstoffs zu sprechen. Ferner werden im Rahmen des Flotationsprozesses niemals selektiv einzelne Farbmittel, sondern immer Agglomerate ausgetragen, die neben anderen Bestandteilen eines oder mehrere Farbmittel enthalten. Im Wissen um diese Zusammenhänge wird aus Gründen der Übersichtlichkeit und Differenzierung im Folgenden trotzdem von einem Farbmittelentfernungsgrad durch eine Flotation gesprochen.

4.3.2 Versuchsplanung und -durchführung

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung ist es möglich, Versuchsreihen derart zu gestalten, dass mehrere Faktoren simultan auf ihren Effekt bezüglich einer Antwortgröße untersucht werden können. Weiterhin werden Wechselwirkungen zwischen einzelnen Faktoren erkannt. Entsprechend der Zahl an Faktoren (n) und Niveaustufen (m) werden faktorielle Versuchspläne generiert. Da ein vollständiger faktorieller Versuchsplan m^n -Versuche benötigt, führt dies zu einer hohen Zahl an Versuchen (z.B. bei $2^7 = 128$ Versuche). Reduzierte faktorielle Pläne wählen nur den zur Auswertung der Hauptfaktoren und Wechselwirkungen notwendigen Teil (Fraktion) der gesamten Kombinationen eines vollständigen Plans aus. Es hat sich gezeigt, dass Wechselwirkungen zwischen drei und mehr Faktoren in der Regel vernachlässigt werden können, da sie sehr selten vorkommen und nur kleine Effekte ausüben. Bei einer höheren Zahl von Faktoren kommt es oft dazu, dass zwischen den einzelnen Effekten nicht mehr unterschieden werden kann⁸⁹. In einem reduzierten Plan wird also die Redundanz (Vorhandensein von weglassbaren Elementen in einer Nachricht, die keine zusätzliche Information liefern, sondern lediglich die beabsichtigte Grundinformation stützen) eines vollständigen Plans verringert. Auf der anderen Seite steigt der Versuchsfehler und die Schätzung verliert an Exaktheit.

In der ersten Phase werden neben den Effekten einzelner Faktoren auch Wechselwirkungen erfasst, so dass der Versuchsaufwand nicht auf ein absolutes Minimum reduziert werden konnte. Durch Vernachlässigung aller Wechselwirkungen wären nur $2^4 = 16$ Experimente notwendig. Werden die Wechselwirkungen zwischen zwei Faktoren berücksichtigt, so steigt die Zahl auf 64. D-optimale Versuchspläne wählen aus diesen die Versuche aus, welche die Determinante der Versuchsmatrix optimieren. Ein solcher Versuchsplan wurde mit Hilfe ei-

nes Computerprogramms erstellt und verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der Konstruktion von optimalen Versuchsplänen ist der Literatur zu entnehmen⁸⁹.

Der zweiten Phase liegt ein zusammengesetzter, flächenzentrierter Versuchsplan zugrunde. Im Vergleich mit einem 2^n -Versuchsplan kommen nun Versuchspunkte hinzu, die sich auf einem dritten, mittleren Niveau befinden und sternförmig und in gleichem Abstand um den Mittelpunkt angeordnet sind. Der Mittelpunkt stellt anschaulich ausgedrückt den Versuch dar, bei dem alle Variablen auf ein mittleres Niveau eingestellt sind. Die Zusammenstellung der Versuche in einem sog. Central Composite Face (CCF)-Design ist standardisiert⁹⁰.

Die Versuchspläne weisen eine randomisierte Reihenfolge auf. Der erste Plan beinhaltete 36, der zweite 24 Versuche. Hinzu kommen die dreifache Wiederholung der Mittelpunkte zur Bestimmung der Wiederholbarkeit der Messwerte. Da eine Vielzahl von Faktoren gleichzeitig untersucht wird, ohne dass die Wirkung des einen durch den anderen verfälscht werden darf, muss die Bedingung der Orthogonalität eingeführt werden. Orthogonalität bedeutet im Fall der statistischen Planung die Unabhängigkeit der zu ermittelnden Effekte voneinander⁹¹. Die Forderung nach linearer Unabhängigkeit der Faktoren kann anhand der Korrelationsmatrix betrachtet werden. Hierbei wird betrachtet, ob eine Korrelation zwischen den einzelnen Faktoren existiert. Zwei Faktoren korrelieren miteinander, wenn sie immer gleichzeitig auf demselben Niveau während eines Versuches liegen. In beiden Plänen wiesen die Faktoren keine gegenseitigen Abhängigkeiten auf, so dass die benötigte Orthogonalität gewährleistet war.

Abb. 4-9 fasst den Versuchsablauf zusammen. Der rote Probedruck wurde unter den versuchsspezifischen Randbedingungen zerfasert. Es schloss sich eine Nachreaktionsstufe bei einer Stoffdichte von 4 % an. Die Stoffdichte wurde mit Wasser der gleichen Temperatur und Härte wie bei der Zerfaserungsstufe eingestellt. Die entsprechende Temperatur der Suspension wurde während der Nachreaktionsstufe durch Lagerung in einem Wasserbad konstant gehalten. Für die Flotation erfolgte erneut eine Verdünnung auf 0,8 % Stoffdichte. Hierzu wurde Leitungswasser mit einer Temperatur von 45 °C verwendet. Im undeinkten Ausgangszustand lagen die Konzentrationen an P.R. 57:1 und S.R. 49 in der Suspension bei 838 mg/kg bzw. 104 mg/kg. Die Flotationsausbeuten bewegten sich bei durchschnittlich 74 %.

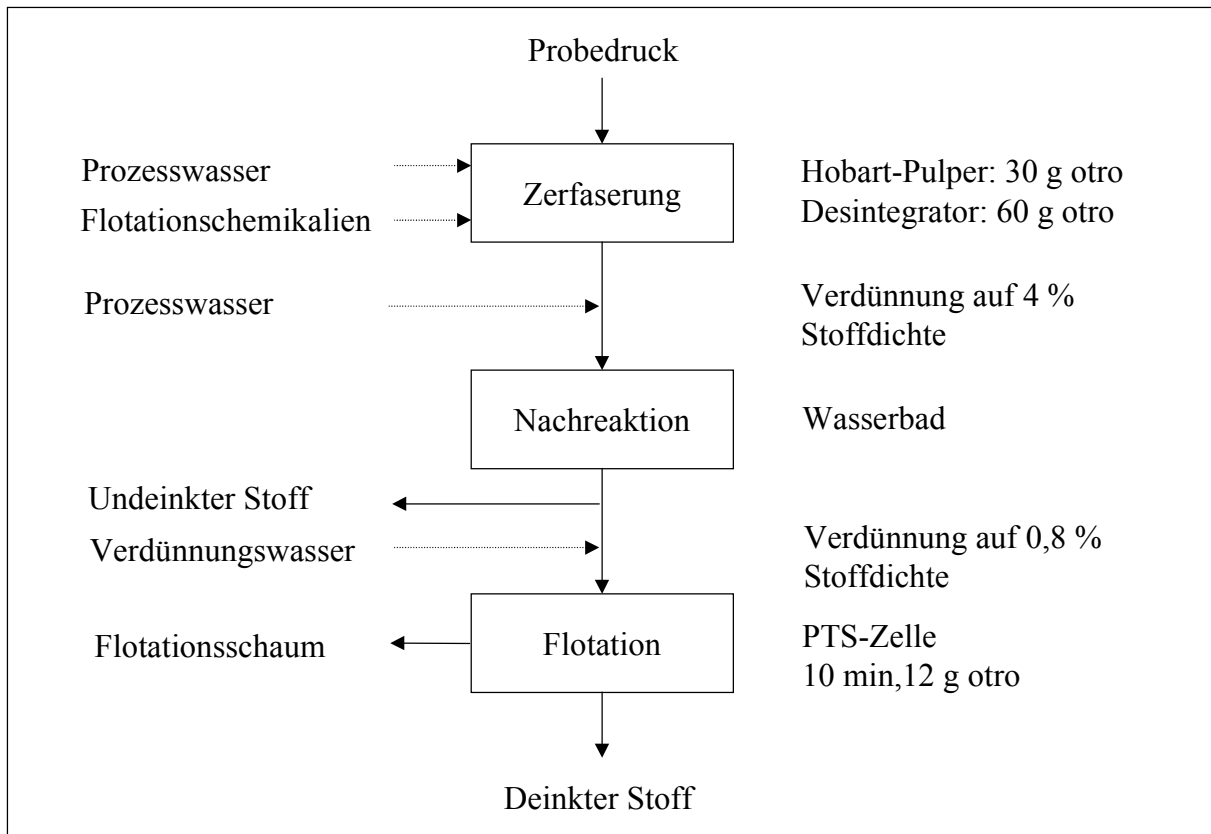


Abb. 4-9: Versuchsablauf zur Modellierung des Zerfaserungsprozesses

4.3.3 Versuchsauswertung

Je nach dem ob die Faktoren auf zwei oder drei Niveaus variiert wurden, lassen sich mittels multipler Regression Modelle erster (linearer) oder zweiter (quadratischer) Ordnung erstellen, die die unabhängigen Variablen (Faktoren) mit einer abhängigen Variable (Antwortgröße) verknüpfen. Die Regressionsrechnung verwendet die Methode der kleinsten Quadrate, um eine Funktion zu berechnen, die bezüglich der gegebenen Daten die bestmögliche Anpassung darstellt.

Das Vorgehen bei einer multiplen Regressionsrechnung soll kurz aus dem Beispiel einer einfachen linearen Regression entwickelt werden. Da meistens aus einer Stichprobe die Regressionsfunktion der Grundgesamtheit mit ihren Regressionskoeffizienten β_1 und β_2 ermittelt wird, besitzt die einfache lineare Regressionsfunktion die Form:

$$\hat{y} = b_1 + b_2 \cdot x \quad (25)$$

\hat{y} : geschätzter Wert der abhängigen Variable

- b: Schätzwert des Regressionskoeffizienten
 x: unabhängige Variable

Die Koeffizienten b_1 und b_2 sind die sog. Schätzwerte der Regressionskoeffizienten β_1 und β_2 , wobei b_1 den Ordinatenabschnitt und b_2 die Steigung darstellen. Der ermittelte Schätzwert \hat{y}_i wird an der Stelle x_i für y_i bestimmt. Die Abweichungen e_i zwischen den beobachteten y_i – Werten und den geschätzten \hat{y}_i – Werten werden als Residuen bezeichnet.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (26)$$

- e: Residue
 y: beobachteter Wert der abhängigen Variable

Die Schätzung sollte möglichst so gut sein, dass die Summe der Quadrate der Residuen minimiert wird.

$$SAQ = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{für } i = 1 \dots n \text{ Einzelwerte} \quad (27)$$

SAQ: Summe der einfachen Abweichungsquadrate

Entsprechend der Funktion, die man zur Modellierung auswählt, wird ein einfacher linearer (Gleichung 25), ein polynomischer

$$\hat{y}_i = b_1 + b_2 \cdot x_i + b_3 \cdot x_i^2 + \dots + b_k \cdot x_i^{k-1} \quad (28)$$

oder ein multipler linearer Ansatz

$$\hat{y}_i = b_1 + b_2 \cdot x_{2i} + \dots + b_k \cdot x_{ki} \quad (29)$$

zur Bestimmung der SAQ verwendet. $k-1$ gibt den Grad des Polynoms bzw. die Zahl der unabhängigen Variablen an. Ein multipler polynomischer Ansatz kombiniert die Gleichungen 28

und 29. Zur Minimierung der SAQ werden die partiellen Ableitungen nach b_1 bis b_k gleich Null gesetzt und das Gleichungssystem gelöst⁹².

$$\frac{\delta \text{SAQ}}{\delta b_1} = \frac{\delta \text{SAQ}}{\delta b_2} = \dots = \frac{\delta \text{SAQ}}{\delta b_k} = 0 \quad (30)$$

Es kann vorkommen, dass sich die einzelnen Faktoren eines Modells nicht additiv verhalten, sondern zwei Faktoren sich gegenseitig beeinflussen. Dies wird durch einen Wechselwirkungskoeffizienten in der Modellgleichung berücksichtigt. Das Vorzeichen des Koeffizienten gibt an, ob es sich um einen antagonistischen oder einen synergistischen Effekt handelt. Wechselwirkungen zwischen drei und mehr Faktoren werden i.d.R. vernachlässigt⁸⁹.

Abb. 4-10 und Gleichung 31 veranschaulichen für die weiteren Betrachtungen die Zerlegung der Gesamtabweichungen am Beispiel einer einfachen linearen Regression. Die zu erklärende Gesamtabweichungsquadratsumme teilt sich demnach in einen nicht erklärten und einen erklärten Anteil auf.

$$\text{SQT} = \text{SQR} + \text{SQE} \quad (31)$$

SQT: Quadratsumme der zu erklärenden Abweichungen

SQR: Quadratsumme der nicht erklärten Abweichungen

SQE: Quadratsumme der erklärten Abweichungen

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (32)$$

\bar{y} : Mittelwert der beobachteten, abhängigen Variable

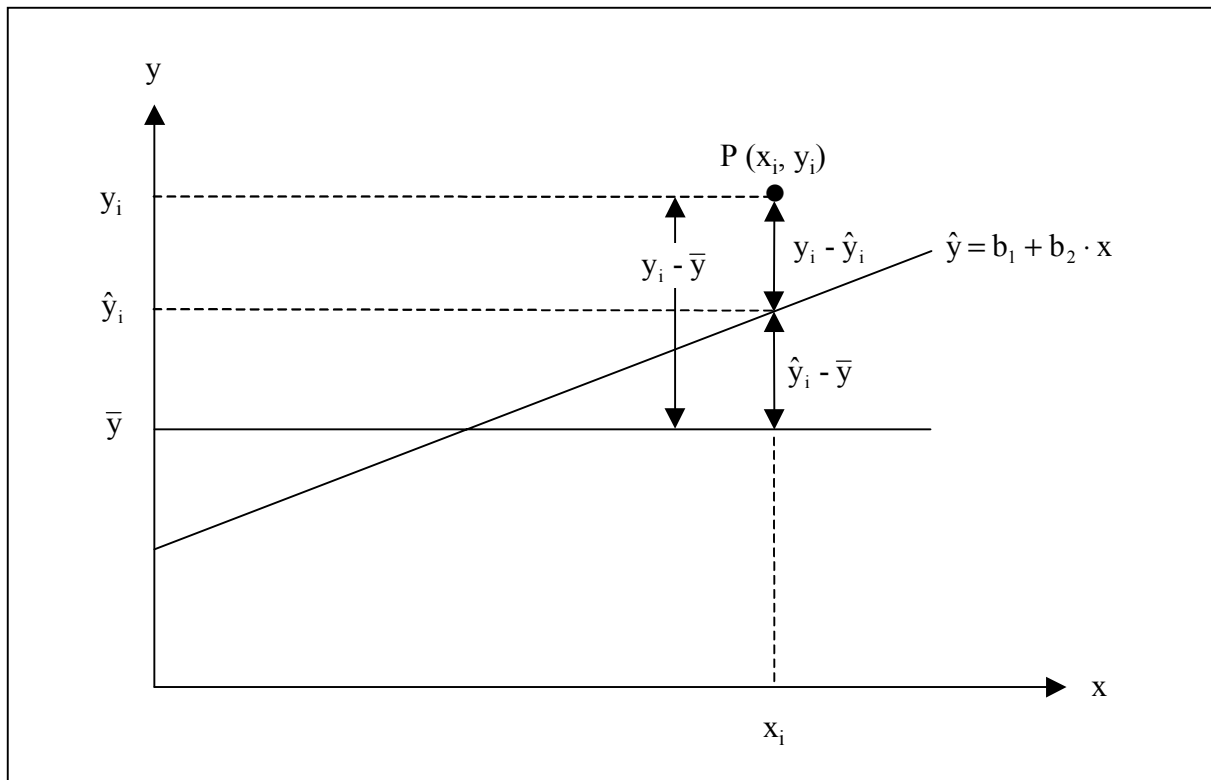


Abb. 4-10: Zerlegung der zu erklärenden Abweichungen

Die Güte der durch die Regressionsfunktion gelieferten Erklärung der Variation der abhängigen Variable aus der Variation der unabhängigen Variablen charakterisiert das (multiple) Bestimmtheitsmaß. Dazu werden die erklärte Abweichungssumme und die zu erklärende Gesamtabweichungssumme in Relation gesetzt⁹³.

$$r^2 = \frac{\text{SQE}}{\text{SQT}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (33)$$

r^2 : Bestimmtheitsmaß

Eine weitergehende Varianzanalyse erlaubt die Zerlegung der Gesamtvarianz eines Modells in Einzelkomponenten, die damit einer systematischen Analyse zugänglich werden. Dadurch kann u.a. der Zusammenhang zwischen einer abhängigen und einer oder mehrerer unabhängigen Variablen auf seine Signifikanz hin überprüft werden. Dazu stellt man die Hypothese auf, dass zwischen den Variablen eigentlich kein Zusammenhang besteht (Nullhypothese), sondern die Experimente nur zufällig Werte ergeben haben, für die die statistische Analyse einen

Zusammenhang anzeigt. Die Irrtumswahrscheinlichkeit α beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der irrtümlich ein Zusammenhang ermittelt wird. Es besteht ein signifikanter und nicht rein zufälliger Zusammenhang, wenn der bei einem F-Test berechnete F-Wert größer ist als der kritische F-Wert. Die Nullhypothese wird folglich falsifiziert. Durch Division der erklärten bzw. der nicht erklärten Abweichungsquadratsummen durch die entsprechenden Freiheitsgrade erhält man die mittlere erklärte Abweichungsquadratsumme (Varianz) MQE bzw. MQR.

$$\text{MQE} = \frac{\text{SQE}}{k - 1} \quad \text{bzw.} \quad \text{MQR} = \frac{\text{SQR}}{n - k} \quad (34)$$

mit k = Zahl der geschätzten Koeffizienten, n = Zahl der Versuche

Der Freiheitsgrad ist definiert durch die Zahl „freier“ Beobachtungen, die sich aus dem Stichprobenumfang, reduziert um die Anzahl der aus der Stichprobe geschätzten Koeffizienten, ergibt. Der F-Wert resultiert aus dem Quotienten von MQE zu MQR und genügt einer F-Verteilung mit den Freiheitsgraden $f_E = k-1$ und $f_R = n-k$. Der kritische F-Wert ist durch die F-Verteilung für f_E , f_R und α ($= 0,05$) vorgegeben. Ist der berechnete F-Wert größer als der kritische F-Wert, eignet sich die ermittelte Regressionsgleichung, um die abhängige Variable für eine beliebige Kombination der unabhängigen Variablen zu ermitteln.

Zusätzlich ermöglicht die Varianzanalyse eine detaillierte Untersuchung der nicht erklärten Abweichungsquadratsumme. Diese lässt sich in zwei Anteile aufspalten, die aus einer fehlerhaften Modellierung und der Wiederholbarkeit der Messwerte resultieren. Da der nicht erklärte Anteil der Abweichungsquadratsumme in allen Fällen niedrig ausfiel, wird auf eine weitergehende Analyse verzichtet.

Der Effekt eines Faktors oder einer Wechselwirkung von Faktoren auf die jeweilige Antwortgröße lässt sich aus der Modellgleichung entnehmen. Um eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Faktoren mit ihren spezifischen Variationsbereichen und Maßeinheiten zu ermöglichen, werden diese in eine dimensionslose Form überführt und gleichzeitig in einen einheitlichen Größenbereich (-1 bis +1) transformiert. Die Transformationsvorschrift ist nachstehend angegeben:

$$z = \frac{2 \cdot (x - M)}{R} \quad (35)$$

- z: transformierter Faktor
 x: Faktor
 M: Mittelwert des Variationsbereichs eines Faktors
 R: Variationsbereich eines Faktors

Der doppelte Schätzwert eines linearen Regressionskoeffizienten stellt dann den Effekt eines Faktors über den gesamten Variationsbereich dar. Positive Vorzeichen bedeuten, dass die Antwortgröße durch die Steigerung des betreffenden Faktors erhöht wird.

Da die Effekte Schätzwerte der Regressionsfunktion sind, muss der Schluss auf die Grundgesamtheit erfolgen. Ausgehend von einer normalverteilten Grundgesamtheit, lässt sich unter Berücksichtigung der nichterklärbaren Standardabweichung des Modells und der t-Verteilung ein Konfidenzintervall bestimmen. Für den Freiheitsgrad $f_R = n - k$ und die statistische Sicherheit $P = 95\%$ ergibt sich ein Intervall für den Regressionskoeffizienten β von

$$\beta = b \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (36)$$

mit $s = \sqrt{\frac{SQR}{n - k}}$ und $t = f(f_R; P)$

Effekte, bei denen die Hälfte des Vertrauensbereichs größer ist als der Schätzwert, werden als nicht statistisch signifikant vernachlässigt. Die Voraussetzung einer Normalverteilung der zugrundeliegenden Daten wurde in allen Fällen einer Anwendung des t- oder F-Tests erfüllt.

4.3.4 Ergebnisse der linearen Regressionsmodelle

Da jeder Faktor auf zwei Niveaus variiert wurde, können nur multiple lineare Modelle erstellt werden. Durch ergänzende Versuche werden zudem auch Wechselwirkungskoeffizienten in die Modelle integriert. Tab. 4-7 veranschaulicht die Güte der Modellierungen. Die Bestimmtheitsmaße erreichen Werte zwischen 0,91 und 0,97 und belegen die Leistungsfähigkeit der

Modelle. Die F-Werte liegen ausnahmslos über dem Wert für $F_{\text{krit. } 9;28; 0,05} = 2,87$ und bestätigen die Ablehnung der Nullhypothese.

Tab. 4-7: Ergebnisse der linearen Regressionsmodelle im deinkten Stoff

Antwortgröße	Bestimmtheitsmaß	F-Wert
y_a = a*-Wert des Nutschenblatts	0,91	3,21
y_{49} = Konzentration S.R. 49 in der getrockneten Suspension	0,93	3,98
y_{57} = Konzentration P.R. 57:1 in der getrockneten Suspension	0,97	10,43

Tab. 4-8 fasst die Effekte der einzelnen Modellterme zusammen. Es sind nur die Effekte aufgeführt, die statistisch signifikant sind ($t_{9; 95} = 2,26$). Da primär die Präsenz eines Effekts von Interesse ist, werden die Ergebnisse qualitativ dargestellt. Ein „-“ bedeutet, dass ein Faktor oder eine Wechselwirkung die Antwortgröße reduziert, umgekehrt kennzeichnet ein „+“ eine Erhöhung. Lediglich zur Vervollständigung der Ergebnismatrix werden statistisch nicht signifikante Effekte mit „0“ erfasst. Aus den 28 möglichen Effekten kristallisieren sich 8 heraus.

Tab. 4-8: Effekte der Faktoren und Wechselwirkungen auf die Antwortgrößen der linearen Regressionsmodelle

Faktor	Antwortgrößen		
	y_a	y_{49}	y_{57}
x_{Na} = Zugabe an Natronlauge	0	0	+
x_{SD} = Zerfaserungsstoffdichte	0	0	-
x_{WH} = Prozesswasserhärte	0	-	0
x_P = Zugabe an Peroxid	+	0	0
$x_{Na} \cdot x_{SD}$ = Wechselwirkung	0	-	-
$x_{SD} \cdot x_{Te}$ = Wechselwirkung	0	0	-
$x_{Na} \cdot x_{WH}$ = Wechselwirkung	0	0	-
$x_{Rz} \cdot x_{Te}$ = Wechselwirkung	+	0	0

Der Faktor Wasserglas spielt für alle Antwortgrößen keine Rolle. Die Verweilzeit nach der Zerfaserung und die Prozesstemperatur beeinflussen die Antwortgrößen als Bestandteil eines Wechselwirkungsterms. Der Faktor Peroxid zeigt nur für den a*-Wert einen Effekt. Stattdes-

sen sind die Effekte der Natronlauge, Zerfaserungstoffdichte und der Prozesswasserhärte auf die Konzentrationen der Farbmittel deutlich abzulesen.

Ergänzend sei angemerkt, dass sich die Modelle eines Farbmittels in einer Suspension und dem korrespondierenden Nutschenblatt bis auf den Effekt des Faktors Natronlauge prinzipiell nicht unterscheiden. Sowohl für den Farbstoff als auch für das Pigment besitzt der Faktor einen signifikanten Effekt. Mit steigender Dosierung von Natronlauge erhöht sich die Konzentration des Farbstoffs im Nutschenblatt, während die Konzentration des Pigments fällt. Darüber hinaus erzielen die Faktoren Peroxid und Prozesswasserhärte bezüglich beider Farbmittel im Nutschenblatt keinen signifikanten Effekt⁵⁹.

Aufgrund der Ergebnisse werden für die weitere Modellierung die Faktoren Reaktionszeit, Wasserglas- und Peroxidzugabe nicht variiert und auf einem mittleren Niveau konstant gehalten.

4.3.5 Ergebnisse der quadratischen Regressionsmodelle

Die Bestimmtheitsmaße von 0,83 bis 0,86 dokumentieren, dass sich auch die Versuche des 3ⁿ-Faktorenplans erfolgreich modellieren lassen (Tab. 4-9). Der Wert für $F_{\text{krit. } 16;14; 0,05} = 2,37$ wird deutlich überschritten. Der Korrelationskoeffizient zwischen y_{49} und y_{57} beträgt 0,71 und belegt, dass kein grundsätzlich unterschiedliches Deinkingverhalten der beiden Farbmittel vorliegt. Koeffizienten mit einem vergleichbaren Niveau für den a^* -Wert und die Konzentration eines Farbmittels lassen sich nicht feststellen.

Tab. 4-9: Ergebnisse der quadratischen Regressionsmodelle im deinkten Stoff

Antwortgröße	Bestimmtheitsmaß	F-Wert
y_a = a^* -Wert des Nutschenblatts	0,84	6,06
y_{49} = Konzentration S.R. 49 in der getrockneten Suspension	0,83	5,29
y_{57} = Konzentration P.R. 57:1 in der getrockneten Suspension	0,86	6,99

Tab. 4-10 subsumiert die aus den Modellgleichungen resultierenden Effekte auf die jeweilige Antwortgröße. Statistisch signifikante Effekte ($t_{16; 95} = 2,12$) sind mit ihrem numerischen Wert

ausgewiesen. Statistisch nicht signifikante Effekte sind mit „--“, bezeichnet. Einige Effekte verbleiben aufgrund ihres Betrags innerhalb der Konfidenzintervalle und erscheinen nicht in Tab. 4-10. Grundsätzliche Widersprüche im Vergleich mit den Ergebnissen des ersten Versuchsplans ergeben sich aber nicht.

Neben einigen Wechselwirkungseffekten besitzt der Faktor Natronlauge den stärksten Einfluss auf den a*-Wert im deinkten Stoff. Die verbleibende Konzentration an S.R. 49 wird lediglich durch die quadratischen, sog. autokatalytischen Anteile der Zerfaserungsstoffdichte und der Prozesswasserhärte entscheidend beeinträchtigt. Aufgrund der Tatsache, dass der lineare Anteil nicht signifikant ist und das Zerfaserungsaggregat variiert werden musste, wird der Faktor Stoffdichte nicht weiter beleuchtet.

Tab. 4-10: Effekte der Faktoren und Wechselwirkungen auf die Antwortgrößen der quadratischen Regressionsmodelle

Faktor	Effekt auf die Antwortgröße y		
	y _a	y ₄₉ (mg/kg)	y ₅₇ (mg/kg)
X _{Na}	1,34	--	54,52
X _{SD}	--	--	--
X _{Te}	--	--	--
X _{WH}	--	--	84,02
X _{Na} ²	--	--	--
X _{SD} ²	--	-15,98	-141,54
X _{Te} ²	--	--	--
X _{WH} ²	--	-9,10	-119,81
X _{Na} · X _{SD}	0,64	--	--
X _{Na} · X _{Te}	-0,82	--	--
X _{Na} · X _{WH}	--	--	--
X _{SD} · X _{Te}	--	--	--
X _{SD} · X _{WH}	-0,96	--	--
X _{Te} · X _{WH}	0,66	--	--
Konstanter Anteil	11,84	52,68	401,86

Die Konzentration des Pigments wird durch mehrere Effekte beeinflusst, die in Abb. 4-11 graphisch visualisiert sind. Deutlich fallen die quadratischen Anteile von Stoffdichte und Prozesswasserhärte auf. Daneben erweisen sich die linearen Anteile der Prozesswasserhärte und der Natronlauge als signifikant. Die Prozesswasserhärte besitzt für y_{57} einen positiven linearen und einen negativen quadratischen Anteil. Der quadratische Anteil erhöht für niedrigere Werte des Faktors den Betrag der Steigung des Gesamteffekts und verringert sie bei höheren Werten. Das Vorzeichen der Steigung gibt immer der lineare Anteil vor. Folglich reduziert sich der Einfluss der Prozesswasserhärte mit steigender Höhe. Im Fall der Antwortgröße y_{49} zeigt sich einzig ein quadratischer Anteil, so dass bei Variation des Faktors das Maximum in der Nähe des mittleren Niveaus liegt. In beiden Fällen sorgt die Erhöhung der Prozesswasserhärte vom untersten auf das mittlere Niveau für einen Anstieg der Konzentration im deinkten Stoff. Dabei werden möglicherweise zu große Kalkseifenflocken gebildet, die sich schwerer flotieren lassen und wieder auf die Fasern ausfallen können⁸⁶. Ein positiver Effekt auf den Austrag des Pigments kann nicht konstatiert werden.

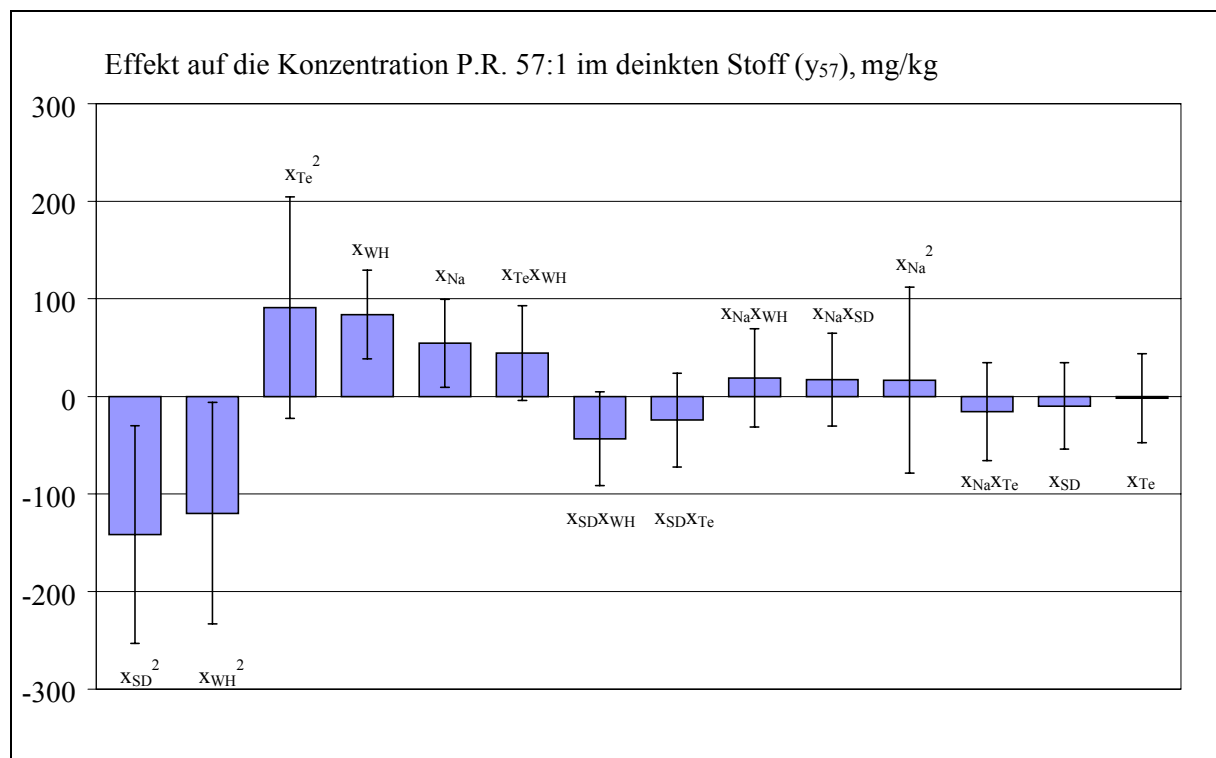


Abb. 4-11: Effekte der Faktoren und Wechselwirkungen auf die Konzentration P.R. 57:1 im deinkten Stoff

Die Unterschiede zwischen den Modellen eines Nutschenblatts und einer Suspension bestätigen die Beobachtungen bezüglich des Faktors Natronlauge aus dem ersten Versuchsplan. An-

sonsten ergeben sich erneut keine grundlegenden Differenzen. Die Konzentrationen des Farbstoffs in Suspension und Nutschenblatt korrelieren mit $r = 0,84$.

Der lineare Anteil des Faktors Natronlauge bestimmt sowohl den a^* -Wert als auch die Konzentration des Pigments entscheidend, weshalb eine weitergehende Analyse der Ursachen erfolgt. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass die Zugabe von Natronlauge normalerweise die Ablösung der Druckfarbenpartikel von den Fasern unterstützen und sich daher positiv auf die Druckfarbenentfernung auswirken soll.

4.3.6 Einfluss der Natronlauge auf die Entfernung des Pigments P.R. 57:1

Um den Effekt der Natronlauge anschaulicher darstellen zu können, sind in Abb. 4-12 für eine konstante Stoffdichte von 15 % die Restkonzentrationen des Pigments in Abhängigkeit der Natronlauge für verschiedene Prozesswassertemperaturen und –härtegrade aufgetragen. Alle Kurvenverläufe werden im Bereich zwischen 0 und 1 % NaOH Zugabe durch ein fast konstante Steigung charakterisiert. Für höhere Mengen an NaOH nimmt die Steigung für 40 °C langsam ab, während die Konzentrationen bei 20 °C und 60 °C weiter konstant wachsen.

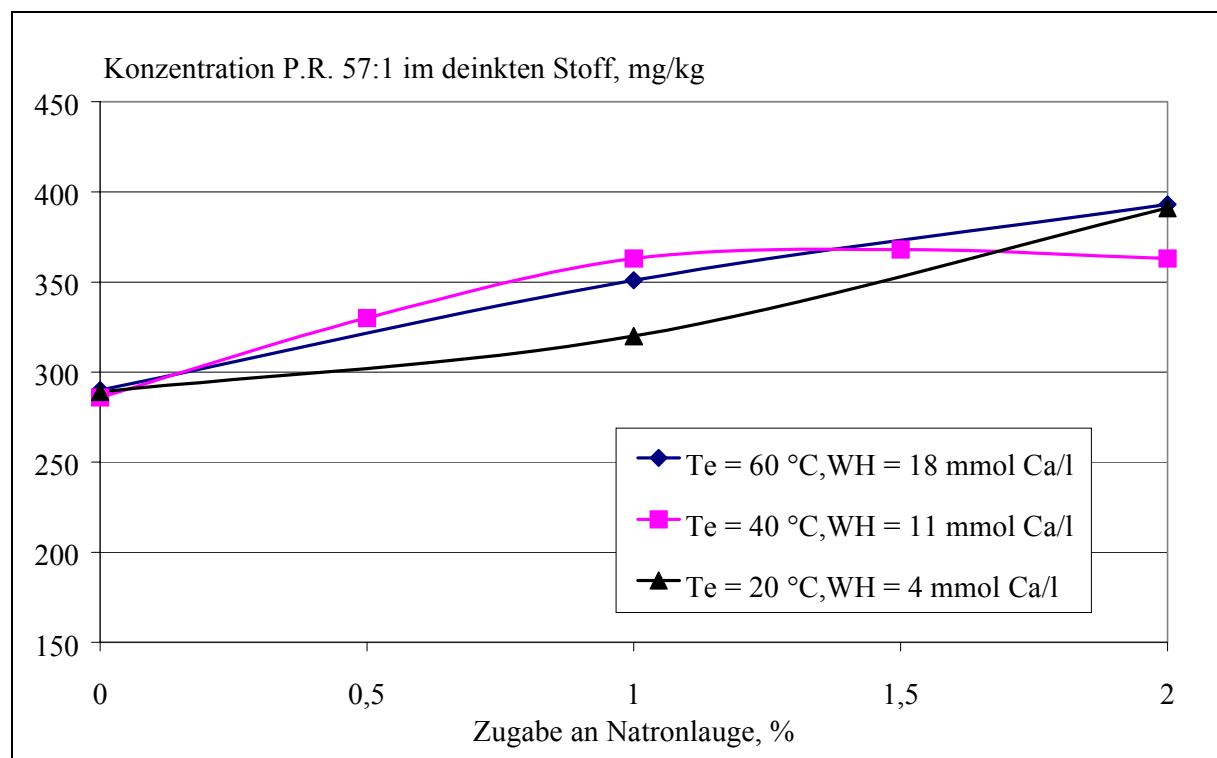


Abb. 4-12: Einfluss des Faktors Natronlauge auf die Konzentration an P.R. 57:1 im deinkten Stoff

Durch die Zugabe von 2 % NaOH wird die Restkonzentration um 77 mg/kg (27 %) bis maximal 103 mg/kg (35 %) erhöht. Für den Farbstoff offenbart sich ebenfalls ein Anstieg mit zunehmender Dosierung, wobei die Steigungsgradienten wesentlich niedriger ausfallen. Der a^* -Wert des Nutschenblatts korrespondiert mit den Konzentrationsentwicklungen und ist in Abb. 4-13 zu sehen. Ein nahezu linearer Anstieg von maximal 3 Punkten ist die Folge. Im Folgenden werden für den Fall einer Stoffdichte von 15 %, einer Wassertemperatur von 40 °C und eines Härtegrads von 11 mmol Ca²⁺/l die möglichen Ursachen und Folgen der Erhöhung des Restgehalts an P.R. 57:1 diskutiert.

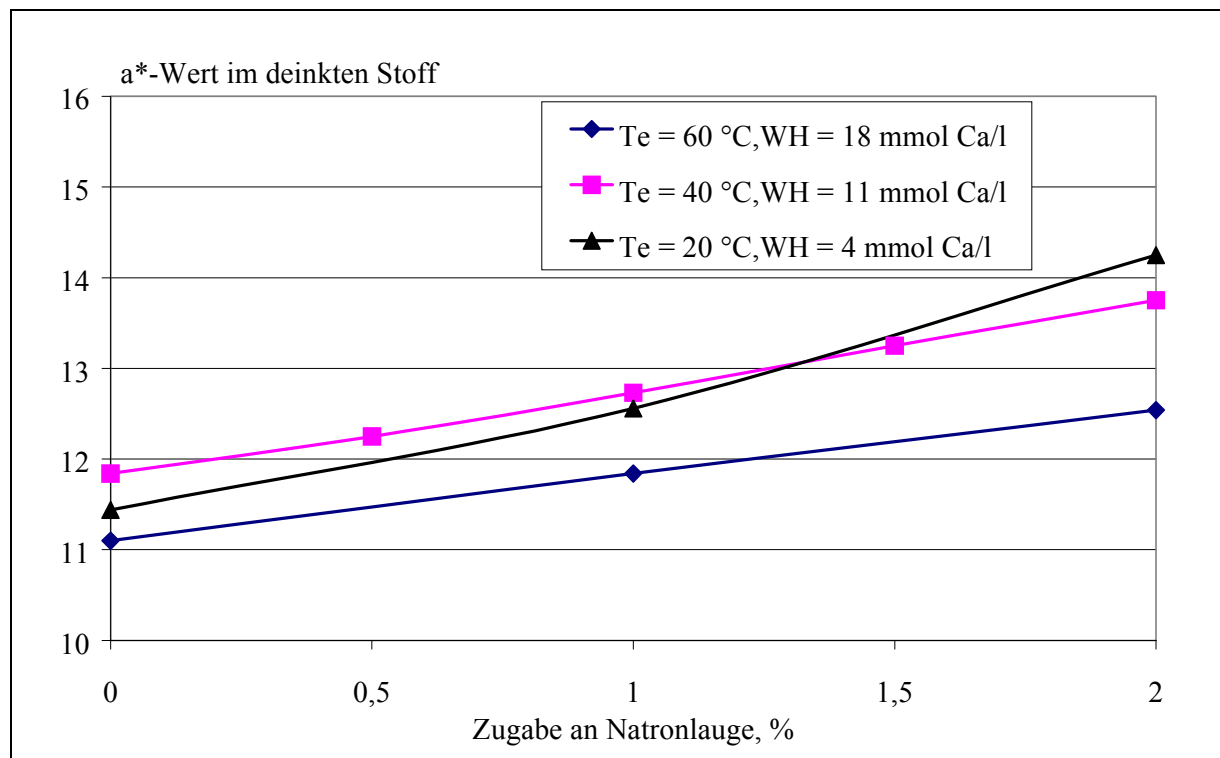


Abb. 4-13: Einfluss des Faktors Natronlauge auf den a^* -Wert des deinkten Stoffs

Aus den Konzentrationen eines Farbmittels im undeinkten und deinkten Zustand lässt sich unter Berücksichtigung der Flotationsausbeute der Entfernungsgrad nach Gleichung 37 berechnen.

$$EG = \left(\frac{c_{UP} - A \cdot c_{DP}}{c_{UP}} \right) \cdot 100 \quad (37)$$

EG: Entfernungsgrad (%)

A: Flotationsausbeute (-)

c_{UP} : Konzentration eines Farbmittels im undeinkten Zustand (mg/kg)

c_{DP} : Konzentration eines Farbmittels im deinkten Zustand (mg/kg)

In der Suspension verringert sich die ausgetragene Pigmentmenge von 76 auf 68 %. Die Entfernungsgrade für den Farbstoff verändern sich dagegen nur marginal. Die Unterschiede zwischen Farbstoff und Pigment egalisieren sich somit bei 2 % NaOH. Die entsprechenden a^* -Werte steigen von 11,8 auf 13,8 Punkte. Die Hellbezugswerte fallen aufgrund der höheren a^* -Werte und einer Alkalivergilbung der holzhaltigen Fasern von 62 auf 59 Punkte.

Tab. 4-11: Farbmittelentfernungsgrade in Abhängigkeit der Natronlaugezugabe

	0 % NaOH	2 % NaOH
Entfernungsgrad P.R. 57:1, %	76	68
Entfernungsgrad S.R. 49, %	68	67
Flotationsausbeute, %	73	72

Voraussetzung für ein gutes Deinkingergebnis ist eine entsprechende Druckfarbenablösung. Die Farbmittelanteile in den Siebrückständen einer Fraktionierung nach Haindl-McNett sind in den Abb. 4-14 und 4-15 veranschaulicht. Bezugsbasis ist die Gesamtmenge eines Farbmittels in 10 g undeinktem Stoff.

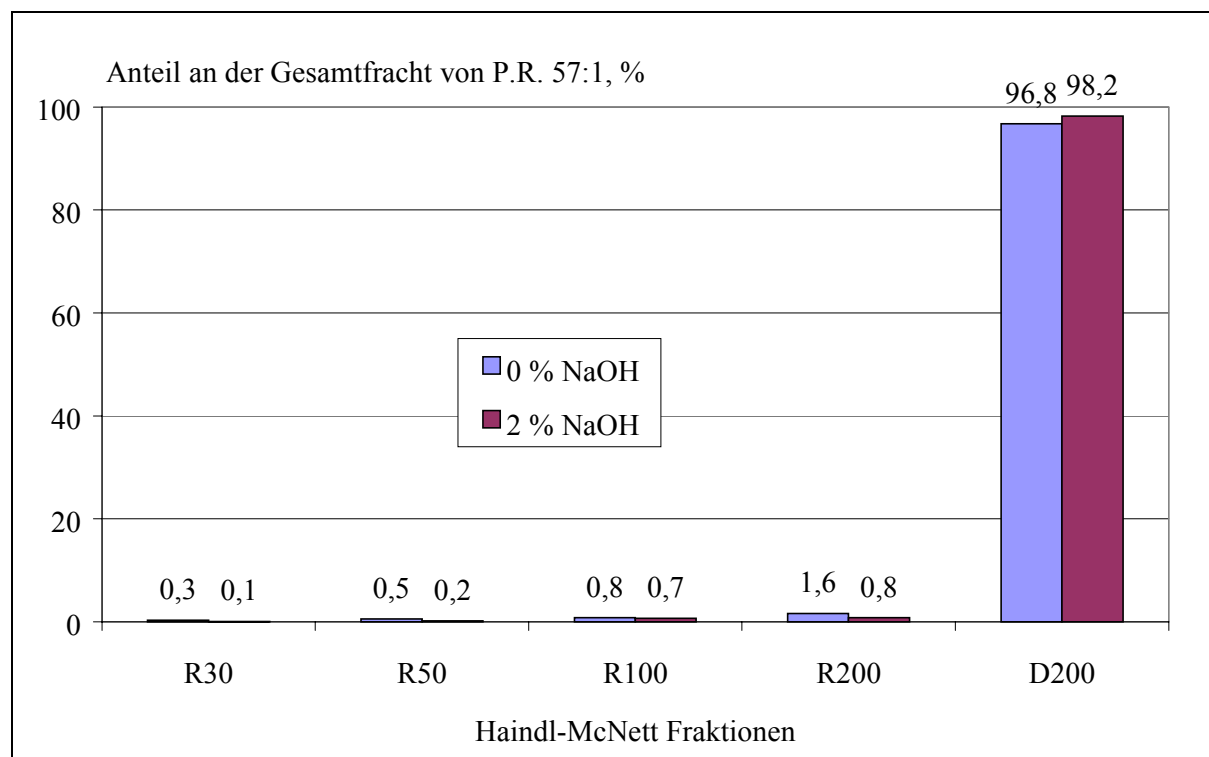


Abb. 4-14: Anteil an P.R. 57:1 in den Fraktionen der Haindl-McNett Fraktionierung des undeinkten Stoffs

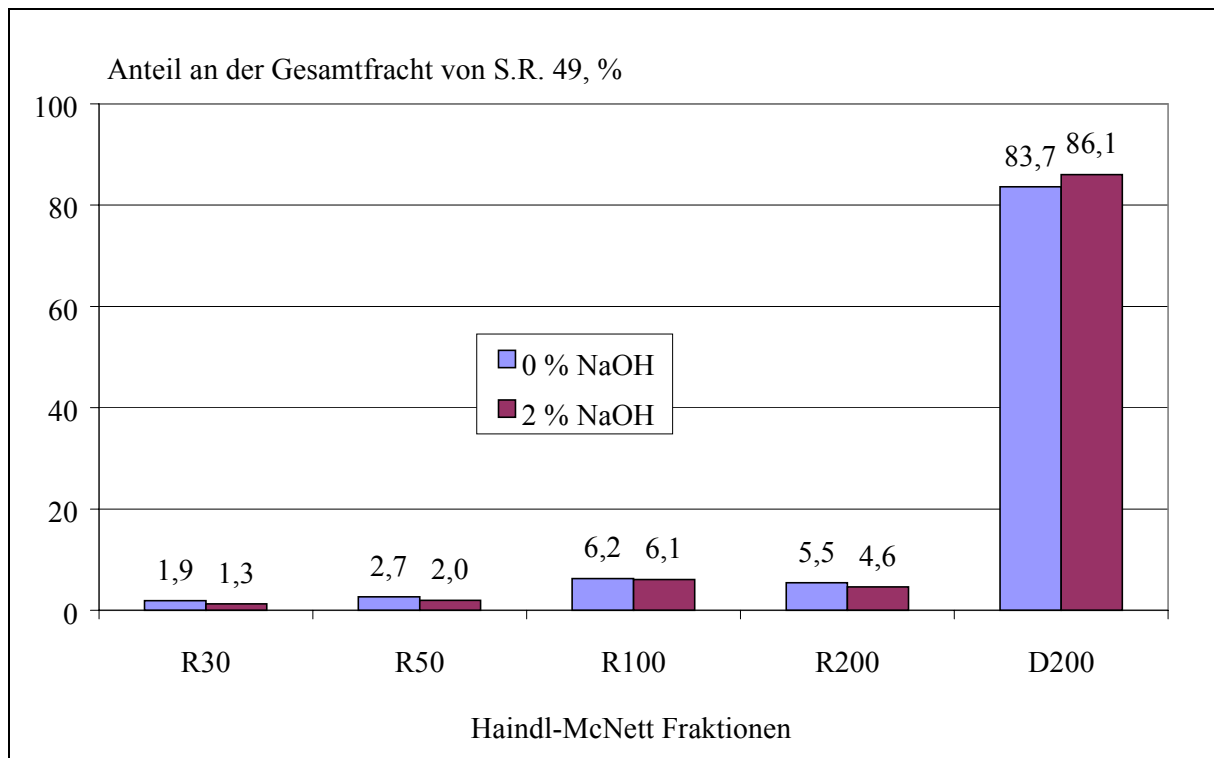


Abb. 4-15: Anteil an S.R. 49 in den Fraktionen der Haindl-McNett Fraktionierung des undeinkten Stoffs

Die Zugabe an Natronlauge bewirkt in beiden Fällen eine Zunahme im Durchlauf (D200) und eine Abnahme in allen anderen Siebfraktionen. Die niedrigen Anteile in den Fraktionen R30 bis R200 belegen eine erfolgreiche Farbmittelablösung. Darüber hinaus verdeutlichen die relativen Werte, dass sich der Farbstoff schlechter als das Pigment ablösen lässt. Ursache ist die hohe Affinität des Farbstoffs zu holzhaltigen Fasern. Ungebleichter Zellstoff und Holzstoff enthalten Ligningruppen, d.h. ausgeprägte negative Oberflächenladungen, die mit basischen Farbstoffen über Ionenkräfte in Wechselwirkung treten. Der Farbstoff adsorbiert aufgrund seiner kationischen Ladung auf die negativ geladenen Fasern. Aufgrund der hohen Stabilität der Bindung ist davon auszugehen, dass sie im Verlauf der Altpapieraufbereitung irreversibel ist. Ein vergleichbares Verhalten ist für das Pigment im ungelösten und gelösten Zustand aufgrund seiner neutralen bzw. anionischen Ladung nicht abzuleiten.

Abb. 4-16 zeigt die Ergebnisse einer Druckfarbenpartikelanalyse des undeinkten Stoffs. Da eine effektive Flotation ein bestimmtes Partikelgrößenspektrum erfordert, spielt die Verteilung nach der Zerfaserung eine wichtige Rolle. Die Häufigkeitsfunktionen weist den für mechanische Zerkleinerungsprozesse typischen exponentiellen Verlauf auf. Die Natronlauge führt zu einer stärkeren Belegung der kleinen Klassen, die sich zu noch kleineren Partikeln

hin fortsetzt, aufgrund der Auflösung des Messsystems aber nicht erfasst werden kann. Bei einer vergleichbaren Gesamtzahl an Partikeln resultiert daraus eine weit geringere Gesamtfläche, was sich auch in einem niedrigeren mittleren Partikeldurchmesser niederschlägt (Tab. 4-12).

Tab. 4-12: Ergebnisse der Druckfarbenpartikelanalyse im undeinkten Stoff

	Partikelzahl 10⁶/m²	Partikelfläche mm²/m²	Mittlerer Partikeldurchmesser µm
0 % NaOH	2,53	4642	48,3
2 % NaOH	2,46	2272	34,3

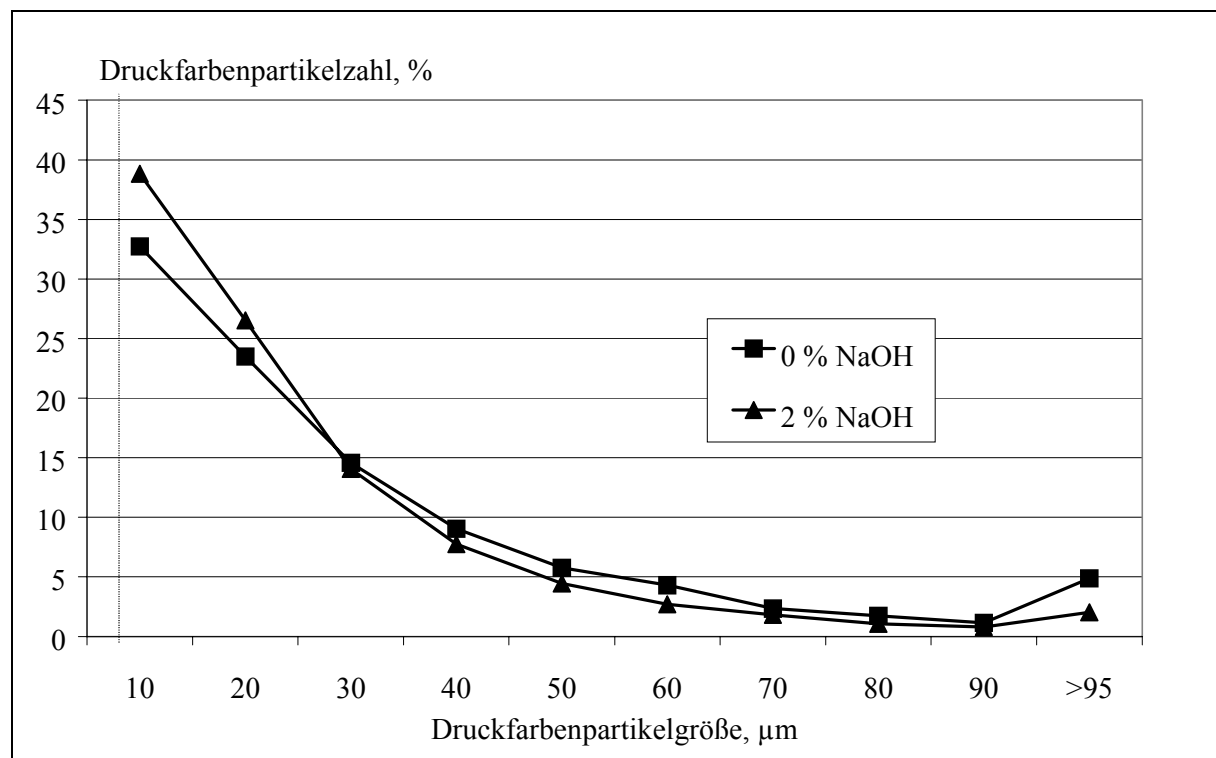


Abb. 4-16: Ergebnisse der Druckfarbenpartikelanalyse im undeinkten Stoff in Abhängigkeit der Zugabe von Natronlauge

Die Partikelanalyse erlaubt keine Differenzierung zwischen den beiden Farbmitteln bzw. Druckfarbenpartikeln, die diese enthalten. Da sich der Entfernungsgrad des Pigments vermindert, soll dessen Verhalten näher betrachtet werden.

Durch die Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert der Suspension während der Zerfaserung von 8,3 auf 11,4 angehoben. Die Verlackung der Sulfon- und Carbonsäuregruppen mit

einem Calciumsalz hat die Unlöslichkeit des Pigments in Wasser zur Folge. Bei stärker polaren Lösungsmitteln offenbart sich die unzureichende Stabilität des P.R. 57:1 gegenüber Säuren und Basen. Die Verlackungsreaktion wird umgekehrt und das Pigment beginnt, sich wieder zu lösen (auszulaugen). Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Pigment und seinem Farbstoff ein. Dies hängt zum einen von den chemischen und verfahrenstechnischen Randbedingungen während der Zerfaserung ab. Zum anderen wird die ursprüngliche Löslichkeit des Pigments sowohl durch die Zugabe weiterer Druckfarbenkomponenten (z.B. Bindemittel, Hilfsmittel) als auch durch den Trocknungsprozess der Druckfarbe verändert. Das resultierende Gleichgewicht ist deutlich auf die Seite des Pigments verschoben. Möglicherweise ist die Polarität oder die Konzentration des Lösungsmittels zu gering, so dass nur ein kleiner Anteil der Pigmente in Lösung geht. Andernfalls müsste sich der mittlere Druckfarbepartikeldurchmesser und der Entfernungsgrad dramatischer vermindern. Mikroskopanalysen bestätigen, dass ein Lösen der Pigmente in größerem Umfang nicht zu verzeichnen ist.

Das bei der Entwässerung anfallende Filtrat besitzt einen starken Rotstich. Die a^* -Werte der Filtrate des undeinkten und des deinkten Stoffs sowie des Flotationsschaums sind Abb. 4-17 zu entnehmen.

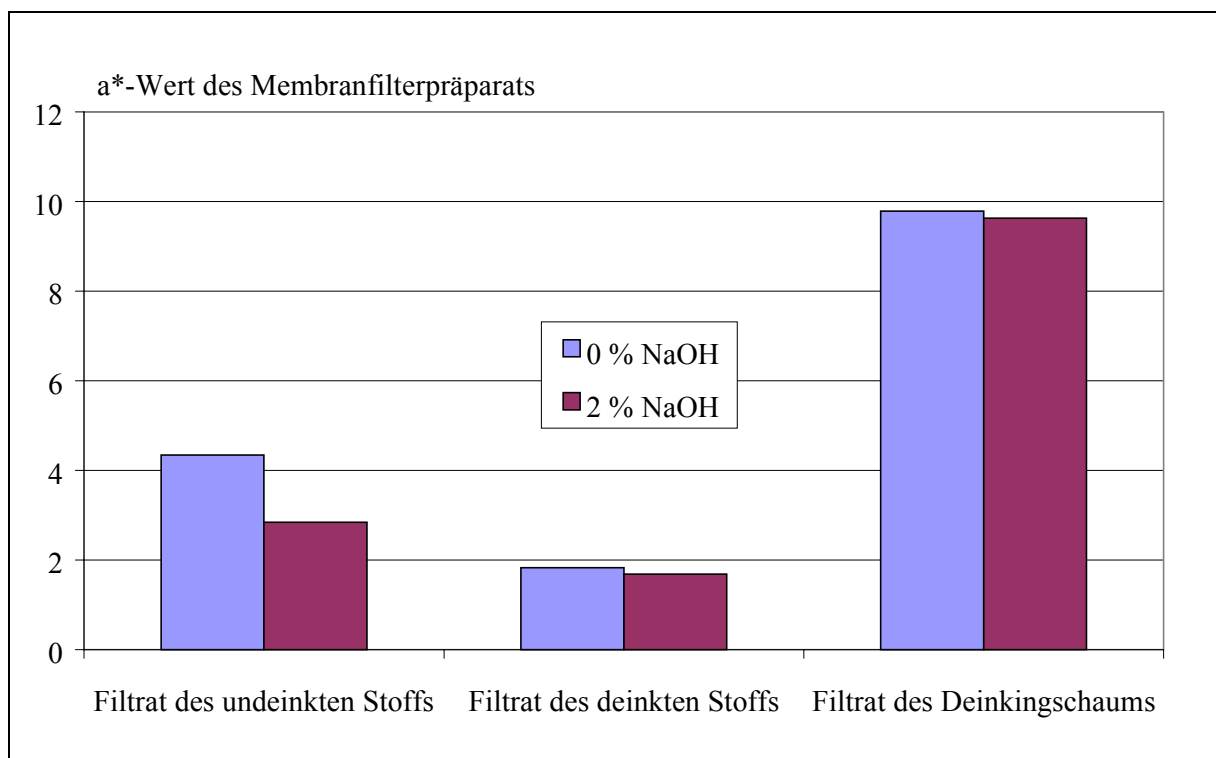


Abb. 4-17: Einfluss des Faktors Natronlauge auf den a^* -Werte des Filtrats, gemessen an einem Membranfilterpräparat

Unabhängig, ob Natronlauge zugegeben wird oder nicht, sind die Filtrate deutlich gefärbt. Hinzu kommt, dass die Färbung im Filtrat des Flotationsschaums um ein Vielfaches höher als im undeinkten und deinkten Zustand ist. Eine detaillierte und vollständigere Aussage ermöglichen die Konzentrationen der Farbmittel in den einzelnen Filtraten. Der Farbstoff findet sich relativ stärker als das Pigment wieder. In den Filtraten des undeinkten und deinkten Stoffs erreicht der Anteil an der Gesamtmasse des Farbmittels (bezogen auf 4 g otro Suspension) für den Farbstoff durchschnittlich 7 %, wogegen der Wert für das Pigment lediglich 2 % erzielt. Außerdem verursacht die Zugabe an NaOH einen Anstieg der Konzentrationen beider Farbmittel in den jeweiligen Filtraten des undeinkten und deinkten Stoffs, der für das Pigment höher ausfällt. Da sehr kleine Partikel generiert werden, schlägt sich dies nicht im a^* -Wert nieder.

Natronlauge kommt nicht nur bei der Zerfaserung zur Anwendung. Für die Bleiche mit Peroxid und FAS wird Natronlauge ebenso benötigt und der Stoffsuspension bei hoher Stoffdichte und Temperatur zugegeben. Da dies in einem fortgeschrittenen Stadium der Druckfarbenentfernung geschieht, sind die Pigmentkonzentrationen niedriger. Auf den Effekt der Natronlauge im Zuge der Altpapierbleiche wird in Kapitel 5.2.3 näher eingegangen.

Das Pigment P.R. 57:1 wird auch im Offsetdruck eingesetzt. Besonders auf dem Gebiet des Heatsetverfahrens wachsen die Marktanteile mehrfarbiger Druckerzeugnisse. Prinzipielle Unterschiede in der Formulierung von Illustrationstief- zu Offsetdruckfarben sind im Binder/Lösemittelsystem zu finden. Sowohl die verwendeten Produkte als auch das Verhältnis Bindemittel zu Farbmittel unterscheiden sich. Die Farbmittelsysteme, mit Ausnahme der Zugabe von Nuancierfarbstoffen, unterscheiden sich nicht in ihrem Colour Index. Lediglich die Oberflächeneigenschaften der Pigmente sind dem Einsatz entsprechend angepasst. Versuche an einem Probedruck auf SC-Papier bestätigen den Effekt der Natronlauge für den Heatsetbereich⁵⁸.

Zusammenfassend können folgende Punkte festgehalten werden. Das Pigment P.R. 57:1 lässt sich, unabhängig der Zugabe von Natronlauge, in Relation zu dem Farbstoff S.R. 49 erfolgreicher von den Fasern ablösen. Die Zugabe an Natronlauge unterstützt wie gewohnt den Ablöseprozess beider Farbmittel. Aufgrund der Tatsache, dass kleinere Druckfarbenpartikel generiert werden, sinkt die Effektivität der Druckfarbenentfernung. Dies wirkt sich auf die Entfernung des Pigments negativ aus. Ein gravierender Effekt auf den Farbstoff ist nicht zu

erkennen. Höhere Restkonzentrationen des Pigments und kleinere Druckfarbenpartikel haben einen Anstieg des a^* -Werts zur Folge. Die relativ geringen optischen Konsequenzen ($\Delta a^* = 2$) müssen unter dem Blickwinkel eines relativ hohen Konzentrationsniveaus der Farbmittel in einem Probedruck betrachtet werden. Niedrigere Farbmittelkonzentrationen bewirken aufgrund ihres überproportionalen Einflusses höhere Differenzen der optischen Eigenschaften.

4.4 Konsequenzen einer Rotfärbung auf farbmetrische Kenngrößen

Druckfarbenpartikel reduzieren immer das Reflexionsvermögen einer Probe. Der dichtebezogene Lichtabsorptionskoeffizient liegt je nach Wellenlänge bis zu einem Faktor von 1000 über dem des Papiers⁴⁷ und wirkt auch bei geringen Restgehalten im ppm-Bereich nachhaltig auf das Reflexionsvermögen. Im Gegensatz dazu wird der dichtebezogene Lichtstreuoeffizient ausschließlich durch die Faser- und Füllstoffkomponenten und nicht durch Druckfarbenpartikel beeinflusst. Eine Altpapiermischung, bestehend aus 50 % Illustrierten und 50 % Zeitungen, reflektiert lediglich zwischen 40 und 50 % des einstrahlenden Lichts (Abb. 4-18).

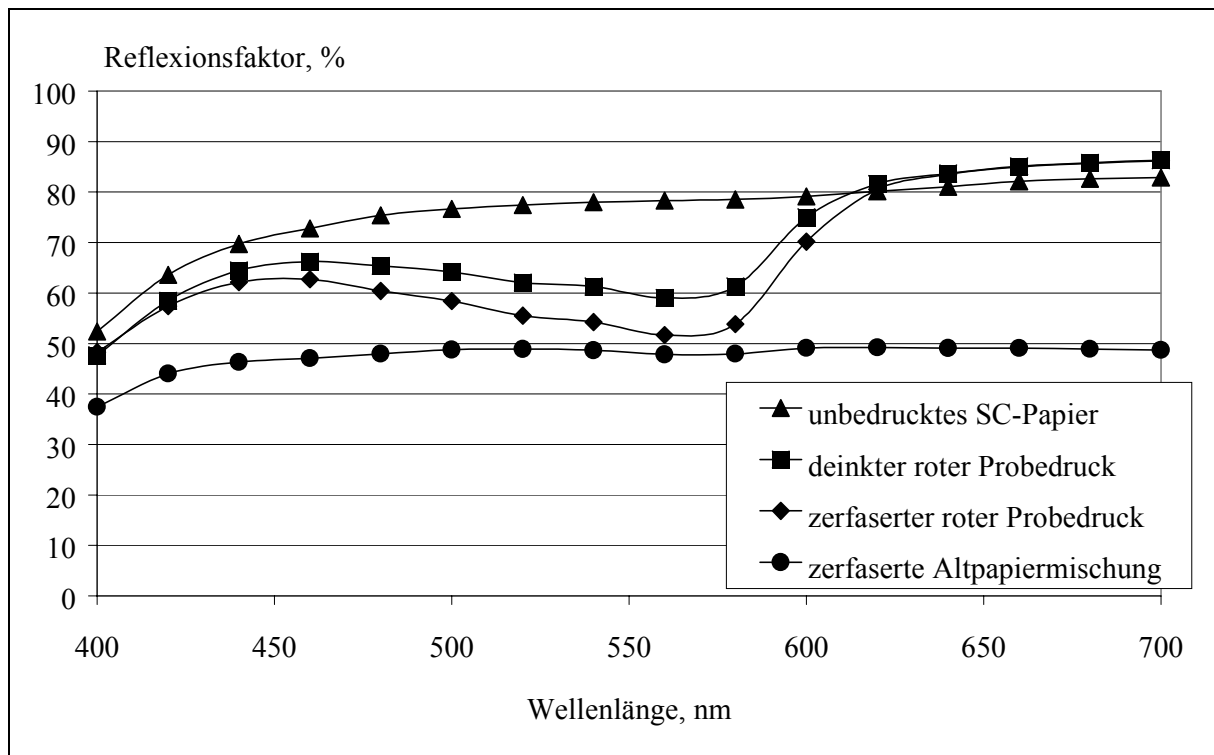


Abb. 4-18: Reflexionsspektren verschiedener Proben

Auffallend ist der relativ konstante Reflexionsanteil über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich, der zu einem unbunten Farbton führt. Ein roter zerfaserter Probedruck weist dagegen eine größere Bandbreite der Reflexionsfaktoren auf. Die niedrigsten Werte liegen, für die Skalenfarbe Magenta typisch, zwischen 495 und 575 nm. Auf einem insgesamt höheren Niveau gilt dies auch für den deinkten Probedruck. Enthält eine Druckfarbe zusätzlich einen Nuancierfarbstoff, reduziert sich das Reflexionsvermögen in dem genannten Wellenlängenbereich weiter. Das Ziel eines jeden Deinkingprozesses ist es, die Reflexionswerte des unbedruckten Papiers möglichst weitgehend zu erreichen.

Neben den spezifischen Eigenschaften einer Druckfarbe ist das Konzentrationsniveau für die farbmetrischen Kenngrößen einer Probe verantwortlich. In einer Altpapiermischung beeinflussen zusätzlich die Charakteristika verschiedener Druckfarben den Gesamteindruck. Für den Idealfall einer homogenen Mischung aller Komponenten einer Suspension verhalten sich S und K additiv und lassen sich aus den Werten der Einzelkomponenten berechnen⁹⁴. Dieser Idealfall wird vorausgesetzt, um den Einfluss des Pigments P.R. 57:1 auf die optischen Eigenschaften einer Stoffsuspension zu modellieren. Dazu werden S und K eines roten Probedrucks und eines unbedruckten SC-Papiers im undeinkten und deinkten Zustand an Laborblättern bestimmt und die optischen Eigenschaften in einer Mischung ermittelt. Da S und K partikelgrößenabhängig sind, erfolgt die Modellierung für den undeinkten und deinkten Stoff getrennt. Ausgewählte Punkte wurden gemessen und bestätigen die Gültigkeit der Mischungsregel. Die Ergebnisse fokussieren sich auf die Modellierung des a^* -Werts und des Hellbezugswerts. Anstelle des Massenanteils ist die Konzentration des P.R. 57:1 in einem Nutschenblatt gegen den a^* -Wert aufgetragen (Abb. 4-19). Beide Kurven besitzen einen polynomischen Verlauf.

Im zerfaserten Zustand wächst der a^* -Wert, wenn der Probedruck mit unbedrucktem Papier gemischt wird. Ein a^* -Wert von 0 wird bei 41 mg/kg erreicht, was einem Anteil des Probedrucks von 5,6 % in der Mischung entspricht. Das Beispiel verdeutlicht, wie sich der Farbort in Richtung der zugegebenen Farbe verschiebt. Diese Entwicklung gilt auch für die Buntfarben Gelb und Cyan⁴⁸. Die Mischung des deinkten Probedrucks mit unbedrucktem Papier offenbart den Einfluss des Partikelgrößenspektrums auf den a^* -Wert. Der höhere Steigungsgradient der Funktion des deinkten Stoffs führt dazu, dass identische Pigmentkonzentrationen im undeinkten und deinkten Zustand stark unterschiedliche a^* -Werte erzeugen. Ursache ist die unselektive Flotation von abgelösten Partikeln in einem Größenspektrum zwischen 10 und

$100 \mu\text{m}^{95}$. Kleinere Partikel verbleiben im Stoff und wirken sich überproportional auf das Absorptionsvermögen aus. Infolge der Absorption von Strahlung durch rote Druckfarbepartikel reduzieren sich der b^* -Wert und der Hellbezugswert. Die Verringerung des b^* -Werts wird durch den Blauanteil des Magentapigments P.R. 57:1 unterstützt. Der a^* -Wert und der Hellbezugswert bzw. der a^* -Wert und der b^* -Wert besitzen Korrelationskoeffizienten von -1.

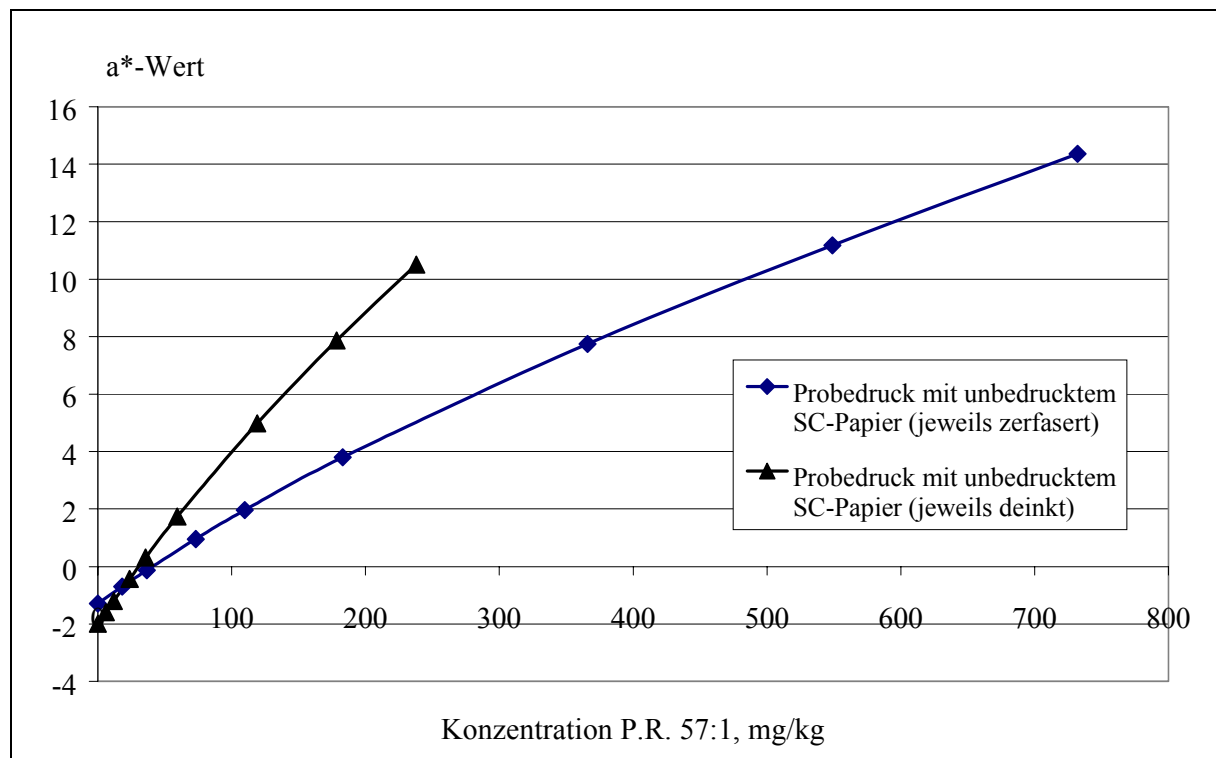


Abb. 4-19: Einfluss der Konzentration von P.R. 57:1 auf den a^* -Wert für verschiedene Stoffmischungen

Die Ausführungen belegen, dass eine Ableitung des Entfernungsgrads roter Druckfarbepartikel aus optischen Kenngrößen nur für identische Partikelverteilungen zulässig ist. Der Vergleich farbmetrischer Kenngrößen oder daraus berechneter Maßzahlen zur Beurteilung des optischen Ergebnisses ist dagegen sinnvoll. Entfernungsgrad und optisches Ergebnis zusammen erlauben die Charakterisierung und Erklärung der Deinkbarkeit roter Druckfarben im Vergleich mit anderen Buntfarben.

4.5 Deinkbarkeit roter Druckfarben in Relation zu weiteren Buntfarben

Die Deinkbarkeit bunter Druckfarben wird nunmehr vor dem Hintergrund einer erfolgreichen Druckfarbenentfernung und der Entwicklung der optischen Eigenschaften betrachtet. Grund-

sätzlich hängt die Druckfarbenentfernung nicht vom farbspezifischen Absorptionsvermögen, sondern von den Oberflächeneigenschaften eines Druckpartikels und den Randbedingungen der Zerfaserung und Flotation ab. Das Maß der Druckfarbenentfernung wird im Rahmen der Rezyklierbarkeitsbewertung durch die IE ermittelt. Minimale Zielvorgaben für den Offset- und Tiefdruck erlauben die Beurteilung der Deinkbarkeit¹². Diese können mit den Ergebnissen zur Entfernung roter Farbmittel in Relation gesetzt werden. Tab. 4-13 fasst die Resultate verschiedener Versuche bezüglich der Farbmittel P.R. 57:1 und S.R. 49 zusammen^{52, 58}. Um die Vergleichbarkeit mit der IE zu ermöglichen, sind die Entfernungsgrade ohne Berücksichtigung der Flotationsausbeute aufgeführt. Da sich im Tiefdruck z.T. starke Unterschiede zwischen SC- und LWC-Papier offenbaren, wird eine Differenzierung vorgenommen. Die größere Bandbreite für P.R. 57:1 im Tiefdruck resultiert aus den umfangreicheren Versuchsvariationen.

Tab. 4-13: Entfernungsgrade der Farbmittel P.R. 57:1 und S.R. 49 im Vergleich mit den Zielvorgaben der Ink Elimination²⁰

	Offsetdruck	Tiefdruck	
		SC-Papier	LWC-Papier
Entfernungsgrad P.R. 57:1, %	80 - 85	66 - 86	71 - 96
Entfernungsgrad S.R. 49, %	--	65 - 66	83 - 88
Zielvorgabe der Ink Elimination, %	> 55 - 57	> 69	> 74

Für das Pigmente P.R. 57:1 werden die Grenzwerte der IE bis auf zwei Ausnahmen im Tiefdruckbereich überschritten. Der Farbstoff fällt nur für das SC-Papier unter die Zielvorgabe. Im Vergleich mit den Zielvorgaben sind signifikante Abweichungen beider Farbmittel in Richtung niedrigerer Werte nicht zu verzeichnen.

Die Ursache der Rotfärbung ist also weniger in einem unterschiedlichen Grad der Druckfarbenentfernung, sondern vielmehr im Einfluss roter Druckfarben auf das Reflexionsvermögen im Vergleich mit anderen Druckfarben zu suchen. Systematische Untersuchungen an Probedrucken der bunten Skalenfarben Cyan, Gelb und Magenta liefern die Erklärung²⁶. Die im Coldsetverfahren hergestellten Probedrucke wurden jeweils zerfasert und flотиert. Identische

Druckfarbenmengen und optische Dichten der jeweiligen Drucke als Voraussetzungen der folgenden Ausführungen sind gewährleistet. Es sei kurz angemerkt, dass sich die Skalenspigmente in ihrer Farbstärke unterscheiden. Beispielsweise benötigt Magenta einen höheren Anteil des Pigments P.R. 57:1 als Gelb und sein korrespondierendes Pigment P.Y. 13. Die Zusammensetzung der Farben wird so angeglichen, dass vergleichbare Mengen bzw. Schichtdicken im Druck für identische optische Dichten resultieren. Für die Bewertung des optischen Ergebnisses wurde die DEM_{Lab} berechnet. Der CIELAB-Farbraum bietet sich an, da gleiche geometrische Abstände gleich großen visuellen Farbunterschieden entsprechen. Die DEM_{Lab} setzt die Länge des räumlichen Vektors (Farbdifferenz) zwischen unbedrucktem (US) und deinktem (DS) Stoff in Beziehung zur Länge des räumlichen Vektors zwischen unbedrucktem und bedrucktem (BS) Stoff. Ein Wert von 100 % entspricht einer vollständigen Deinkbarkeit.

$$DEM_{Lab} = \left(1 - \frac{\sqrt{(L_{US}^* - L_{DS}^*)^2 + (a_{US}^* - a_{DS}^*)^2 + (b_{US}^* - b_{DS}^*)^2}}{\sqrt{(L_{US}^* - L_{BS}^*)^2 + (a_{US}^* - a_{BS}^*)^2 + (b_{US}^* - b_{BS}^*)^2}} \right) \cdot 100 \quad (38)$$

DEM_{Lab} : Deinkbarkeitsmaßzahl für den CIELAB-Farbraum (%)

Die Drucke der drei Buntfarben erreichten einen Wert von 50 % und belegen ein ähnliches optisches Ergebnis im CIELAB-Farbraum. Bei Betrachtung der deinkten Probedrucke sind Farbstiche in den entsprechenden Farbtönen wahrzunehmen. Dies korrespondiert mit den a^* - und b^* -Werten der jeweiligen Farborte.

Ziel jedes Deinkingprozesses ist die Erzeugung eines Deinkingstoffs mit hohem und konstantem Reflexionsvermögen im Bereich des sichtbaren Lichts. Nach wie vor stellen der Weißgrad (R_{457}) und der Hellbezugswert die wichtigsten Größen zur Bewertung der optischen Qualität eines Faserstoffs dar. Da der Weißgrad bei einer Schwerpunktswellenlänge von 457 nm gemessen wird, beeinflussen verbleibende blaue Druckfarbenpartikel diesen Wert positiv. Der Weißgrad nach dem Deinken erreicht folglich für den blauen Probedruck das höchste Niveau. Gelbe Druckfarbenpartikel reflektieren bereits ab 495 nm Strahlung und wirken sich steigend auf den Hellbezugswert aus, dessen Schwerpunktswellenlänge sich bei 555 nm befindet. Daraus resultiert der höchste Hellbezugswert für die deinkten gelben Probedrucke. Restgehalte an Magenta reflektieren erst ab 575 nm das einfallende Licht. Sie besitzen daher keinen positiven Einfluss auf Weißgrad und Hellbezugswert und werden visuell als störend wahrgenommen. Aus diesem Grund wird im Rahmen der Rezyklierbarkeitsbewertung

auch der a^* -Wert zur Beurteilung der Farbstichigkeit herangezogen. Ein analoges Vorgehen für den b^* -Wert ist aus den genannten Gründen nicht notwendig.

Die Mischung der drei Buntfarben zu gleichen Anteilen erzeugt im undeinkten und deinkten Zustand einen unbunten Farbton. Die Flotation verbessert die Helligkeit der Stoffmischung und belegt, dass sich die drei Farben vergleichbar gut entfernen lassen. In einer Mischung der genannten Skalenfarben tritt eine Rotfärbung also erst auf, wenn sich die Mengenanteile zugunsten von Magenta verschieben. Sie wird dann im zerfaserten und deinken Zustand um so störender und nachteiliger wahrgenommen je stärker die Verschiebung ist.

Eine Rotfärbung kann bei identischen Mengenanteilen der Buntfarben auftreten, wenn rote Farbmittel mit vergleichsweise höheren Farbstärken und/oder anderen Farbtönen rezeptiert werden (Schmuckfarben). Lassen sich derartige rote Farbmittel außerdem schlechter flotieren, erfährt die Rotfärbung eine Verstärkung nach der Flotation.

Umgekehrt können vergleichbare optische Dichten mit geringeren Farbmittelmengen realisiert werden, wenn farbstärkere Farbmittel, wie z.B. Farbstoffe, eingesetzt werden (Skalenfarben). Nur wenn sich die Farbmittel mit einem geringeren Wirkungsgrad flotieren lassen, tritt bei äquivalenten Farbanteilen eine Rotfärbung auf.

Die Ausführungen erlauben den Schluss, dass eine Rotfärbung besonders dann verstärkt auftritt, wenn der Massenanteil roter Druckfarbe überproportional hoch ist, sehr farbstarke und ausgefallene Farbmittel zum Einsatz kommen und der Entfernungsgrad eines Farbmittels im Vergleich mit anderen Buntfarben niedriger ausfällt.

5 Maßnahmen gegen die Rotfärbung

Das Ziel ist die Verringerung der Rotfärbung im deinkten Stoff bzw. im fertigen Papier und Kreislaufwassersystem, die bis hin zu einer Vermeidung gehen soll. Dies ist nicht gleichbedeutend mit einer vollständigen Entfernung aller roter Farbmittel. Zur Verringerung der Rotfärbung bieten sich zwei Vorgehensweisen an, die sich im Idealfall ergänzen sollten. Die Verbesserung der Deinkbarkeit eines Druckerzeugnisses folgt dem Ansatz, die Entstehung einer Rotfärbung zu minimieren. Am Beispiel der Flotierbarkeit roter Probedrucke werden die grundsätzlichen Möglichkeiten in Abhängigkeit der Druckfarbenzusammensetzung und des Bedruckstoffs aufgezeigt. Die Verwendung und Verbesserung unterschiedlicher Prozessstufen im Rahmen der Altpapieraufbereitung schließt sich an und behandelt die Problematik, nachdem sie entstanden ist bzw. die Voraussetzungen geschaffen worden sind. Der Erfolg wird durch den Farbmittelaustrag, die Farbstichigkeit und die Verfärbung des Filtrats nach einer Laborflotation bzw. Prozessstufe charakterisiert. Den Abschluss bildet ein Vergleich der verschiedenen Maßnahmen.

5.1 Optimierung des Druckerzeugnisses

Die Altpapiersorte Deinkingware soll qua definitionem aus jeweils mindestens 40 % Zeitungen und Illustrierten bestehen. Analysen der Zusammensetzung belegen, dass die Anteile bei 44 % bzw. 39 % liegen. Hinzu kommen 11 % Büropapiere und 6 % unerwünschte Papiere und Verunreinigungen⁹⁶. Zeitungen und zeitungähnliche Druckerzeugnisse werden fast ausschließlich im Rollenoffset-Coldsetverfahren bedruckt. Der Bedruckstoff ist Zeitungsdruckpapier, das für spezielle Zwecke in seinen optischen Eigenschaften aufgebessert oder leicht pigmentiert wird. Im Bereich der Illustrierten, der Zeitschriften, aber auch Kataloge und Werbebroschüren beinhaltet, kommen der Illustrationstiefdruck und mit steigendem Anteil der Rollenoffset-Heatsetdruck zur Anwendung. Holzhaltige gestrichene (LWC) oder ungestrichene (SC) Papiere werden im Tiefdruck eingesetzt, wobei deren Oberflächeneigenschaften deutlich höheren Anforderungen als im Offsetbereich genügen müssen. Im Heatsetdruck reicht die Bandbreite von Zeitungsdruckpapier bis zu gestrichenen Qualitäten. Bei den Büropapieren sind die ohne feste Druckform arbeitenden Verfahren wie Elektrofotographie (z.B. Kopierer, Laserdrucker) und Tintenstrahldruck am weitesten verbreitet. Drucke im Bogenoffsetverfahren, wie z.B. Bücher, Kalender, Verpackungen, sind als Bestandteile der Deinkingware von untergeordneter Bedeutung.

Aufgrund der quantitativen Relevanz werden nur Druckerzeugnisse untersucht, die im Illustrationstiefdruck oder Rollenoffsetdruck produziert werden. Tab. 5-1 stellt die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Druckfarben gegenüber (Bezug auf feuchte Druckfarbe), die den einzelnen Druckverfahren Rechnung tragen. Bezüglich der Farbmittel sei auf Kapitel 4.1 verwiesen. Die Lösung eines Bindemittels wird in der Druckfarbenindustrie allgemein als Firnis bezeichnet. Der Firnis trocknet auf dem Bedruckstoff und fixiert so die Farbmittel. Die Trocknung kann auf unterschiedliche Arten erreicht werden. Zu unterscheiden sind die physikalische und die chemische Trocknung.

Bei der physikalischen Trocknung schlägt das Lösemittel in den Bedruckstoff weg (Coldset) oder wird in die umgebende Luft verdunstet (Tiefdruck, Heatset). Als Folge verfestigt sich dann das Bindemittel. Es werden entweder Bindemittel natürlichen Ursprungs (Kolophoniharze) oder synthetisch hergestellte Kunstharze (z.B. Acrylharze) verwendet. Im Tiefdruck wird als Lösemittel vorzugsweise Toluol eingesetzt, das einen niedrigen Siedepunkt besitzt und sich mit sehr hohen Ausbeuten rückgewinnen lässt (95 %). Im Offsetbereich kommen helle Mineralöle zur Anwendung, die sich je nach Trocknungsvorgang in ihrem Siedebereich unterscheiden. Vergleichsweise hochsiedenden Ölen (250 – 400 °C) für ein reines Wegschlagen stehen niedrigsiedende Öle (200 – 300 °C) für eine Verdunstungstrocknung im Heatsetbereich gegenüber⁹⁷.

Tab. 5-1: Druckfarbenzusammensetzungen in Abhängigkeit des Verfahrens^{26, 97, 103}

Funktion		Rollenoffset-Coldset		Rollenoffset-	Illustrations-
		Bunt	Schwarz	Heatset	
Farbmittel	Pigment	15 – 25 %		15 – 20 %	5 – 10 %
	Farbstoff	-	-	-	max. 1 %
Bindemittel	Harz	15 – 25 %	5 – 10 %	25 – 30 %	20 – 30 %
	Pflanzenöl und -derivate	25 – 30 %	5 – 10 %	5 – 15 %	-
Lösemittel	Mineralöl	25 – 35 %	50 – 65 %	30 – 35 %	-
	Toluol	-	-	-	50 – 70 %
Hilfsmittel		2 – 5 %		5 – 10 %	2 – 10 %

Bei einer chemischen Trocknung werden die Moleküle des Bindemittels durch Aufnahme von Luftsauerstoff polymerisiert und verankern die Farbmittel somit auf dem Bedruckstoff. Typi-

sche Bindemittel sind sog. trocknende Öle, wie z.B. das Tallöl oder Alkydharz. In den vorgestellten Druckfarben sind für schwarze Coldsetfarben und im Heatsetbereich nur geringe Anteile oxidativ trocknende Pflanzenöle notwendig, um eine gute Pigmentbenetzung und ein stabiles Druckverhalten zu erzielen. Die in bunten Coldsetfarben verwendeten Pflanzenöle und -derivate unterscheiden sich deutlich in ihrem oxidativen Trocknungsvermögen, so dass die Angabe als Durchschnittswert zu verstehen ist.

Die Differenzierung im Coldsetbereich resultiert aus dem niedrigen Marktpreis für schwarze Farben. Dieser erfordert es, dass kostengünstige Rohstoffe eingesetzt werden. Als Bindemittel zeigen Lösungen von oxidiertem Bitumen in hochsiedenden dunklen Mineralölen ein gutes Preis/Leistungsverhältnis. In Buntfarben können diese Lösungen wegen ihres Einflusses auf den Farbton nicht verwendet werden. Hier kommen die klassischen Bindemittel (Harze, trocknende Öle) und Lösemittel (helle Mineralöle) zum Einsatz.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen Tief- und Offsetdruckfarben liegt in der Viskosität, die durch das Lösemittel beeinflusst wird. Im Tiefdruck wird eine dünnflüssige ($\eta = 0,01$ bis $0,2$ Pa s) Farbe benötigt, die bei hohen Druckgeschwindigkeiten die bildformenden Nöpfchen des Tiefdruckzylinders füllen kann. Dagegen sind für den Offsetdruck hochviskose, pastöse Druckfarben erforderlich ($\eta = 40$ bis 100 Pa s).

Auch die Fraktion der Hilfsstoffe ist abhängig vom jeweiligen Druckverfahren. Hilfsstoffe werden den Druckfarben u.a. zur Beeinflussung der Trocknung, Scheuerfestigkeit und des Fließverhaltens zugegeben.

Die Eigenschaften eines Papiers müssen sich an den Be- und Verdruckbarkeitsanforderungen des entsprechenden Druckverfahrens orientieren. Die Bedruckbarkeit eines Papiers beeinflusst die Qualität eines Drucks und kann durch Größen wie z.B. die Glätte, Rupffestigkeit oder Kompressibilität gekennzeichnet werden. Tiefdruckpapiere müssen sehr glatt und verformbar sein, um die Entstehung von Missing Dots zu verhindern und um einen guten Farbstand sowie möglichst hohen Druckglanz zu gewährleisten. Offsetpapiere müssen eine gute Rupffestigkeit aufweisen und ein schnelles Wegschlagen des Lösemittels ermöglichen. Andererseits muss die Druckfarbe so weit an der Oberfläche gehalten werden, dass ein möglichst hoher Druckglanz entsteht. Eine ungleichmäßige Farbaufnahme führt zu einer Wolkigkeit (Mottling) im

Druckbild. Die Verdruckbarkeitseigenschaften charakterisieren das Laufverhalten eines Papiers durch eine Druckmaschine. Sie werden deshalb an dieser Stelle nicht weiter behandelt.

Da sich die Druckverfahren und daraus resultierend die Druckfarbenzusammensetzung und die Qualitätseigenschaften des Bedruckstoffs stark unterscheiden, werden die Ergebnisse getrennt nach Offsetdruck und Illustrationstiefdruck betrachtet. Letzteres Verfahren bildet den Schwerpunkt der Untersuchungen, die den Einfluss des Farbmittelsystems, des Verhältnisses von Binder zu Farbmittel und des Bedruckstoffs beleuchten. Variationen in Bezug auf Art und Menge der eingesetzten Hilfs- und Lösemittel werden ebenso wenig beleuchtet wie die Verwendung anderer Bindertypen. Ausgewählte Einflussfaktoren werden für den Offsetdruck verifiziert. Alle rezeptierten Druckfarben repräsentieren praxisrelevante Zusammensetzungen.

5.1.1 Einfluss der Pigmentherstellung und -nachbehandlung

Das Skalenpigment P.R. 57:1 wird industriell in mehreren Stufen synthetisiert. Der Prozess beginnt mit der Diazotierung von Aminosulfonsäuren, dem die Kupplung auf das Natriumsalz der Beta-Oxynaphthoesäure und die Verlackung mit einem Calciumsalz folgen. Zusätze von Mischkupplungskomponenten bei der Kupplungsreaktion und Emulgatoren oder Kolophonium bei der Verlackung können den Farbton und die Farbstärke des Pigments beeinflussen. Je nach Einsatzgebiet wird das Pigment abschließend einer Nachbehandlung (Finishing) unterzogen, bei dem die anwendungsspezifischen Eigenschaften wie z.B. die Korngrößenverteilung oder die Oberflächeneigenschaften eingestellt werden³³. Besonders das Finishing kann von Hersteller zu Hersteller stark variieren und trotz identischer chemischer Grundstruktur und Kennzeichnung nach dem Colour Index zu Unterschieden in den Pigmenteigenschaften führen. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, werden zwei P.R. 57:1 Typen untersucht, die von unterschiedlichen Herstellern stammen. Die Tiefdruckfarben (Nr. 1 und 2) unterscheiden sich nur in den verwendeten Pigmenttypen und sind auf LWC-Papier verdruckt.

Bereits bei der Kalibrierung der Pigmente zeigte sich, dass das Pigment von Hersteller A höhere spezifische Absorptionskoeffizienten besitzt. Obwohl die optische Dichte des Drucks mit dem Pigment von Hersteller B geringfügig niedriger ausfällt, muss mehr Druckfarbe auf das Papier aufgetragen werden. Die entsprechenden Konzentrationswerte sind Abb. 5-1 zu entnehmen. Dies begründet sich durch die geringere Farbstärke, was zwangsläufig zu einer höheren Druckfarbenschichtdicke führt. Möglicherweise penetriert zusätzlich aufgrund eines klei-

neren mittleren Durchmessers der Partikel mehr Druckfarbe in das Papier. Bei vergleichbarem Farbmittelentfernungsgrad, der in beiden Fällen 98 % erreicht, resultieren daraus höhere Restkonzentrationen im deinkten Faserstoff.

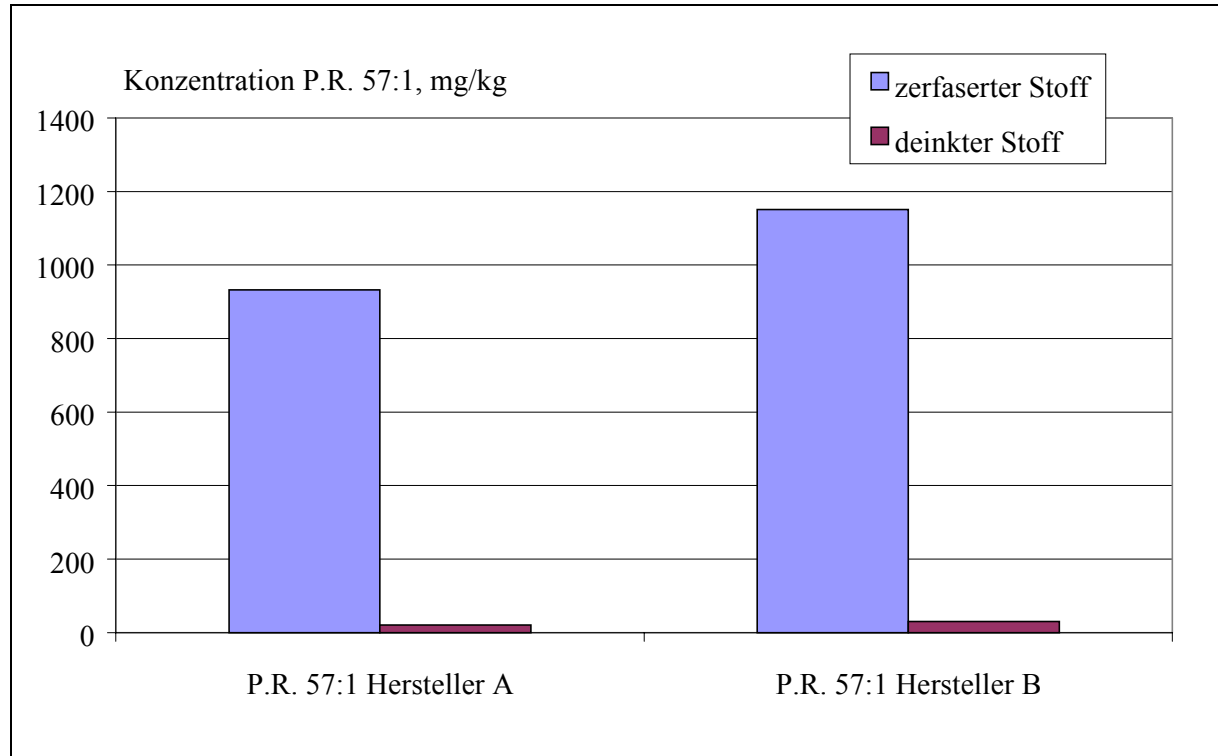


Abb. 5-1: Konzentration an P.R. 57:1 in der Suspension vor und nach einer Laborflotation in Abhängigkeit des Pigmentherstellers

Die a^* -Werte im zerfaserten und im deinkten Stoff korrespondieren mit den Pigmentkonzentrationen der Suspension (Abb. 5-2). Die niedrigeren Werte im zerfaserten bzw. deinkten Stoff führen zu entsprechend niedrigeren a^* -Werten. Obwohl die geringere Farbstärke des P.R. 57:1 von Hersteller B durch einen höheren Farbauftrag im Druckbild kompensiert wird, liegt der a^* -Wert der zerfaserten Probe um zwei Punkte höher. Dies ist entweder auf eine unterschiedliche Fragmentierung der Druckfarbenfilme während der Zerkleinerung oder eine stärkere Penetration der Druckfarbe in das Papier zurückzuführen.

Der Entfernungsgrad der Pigmente wird durch die Herstellungsumstände und die Nachbehandlung nicht beeinflusst. Dagegen sind geringere Druckfarbenmengen und damit niedrigere Schichtdicken mit farbstärkeren Pigmenten zu realisieren, was sich trotz vergleichbarer Druckqualität in den optischen Eigenschaften des zerfaserten und deinkten Stoffs positiv bemerkbar macht.

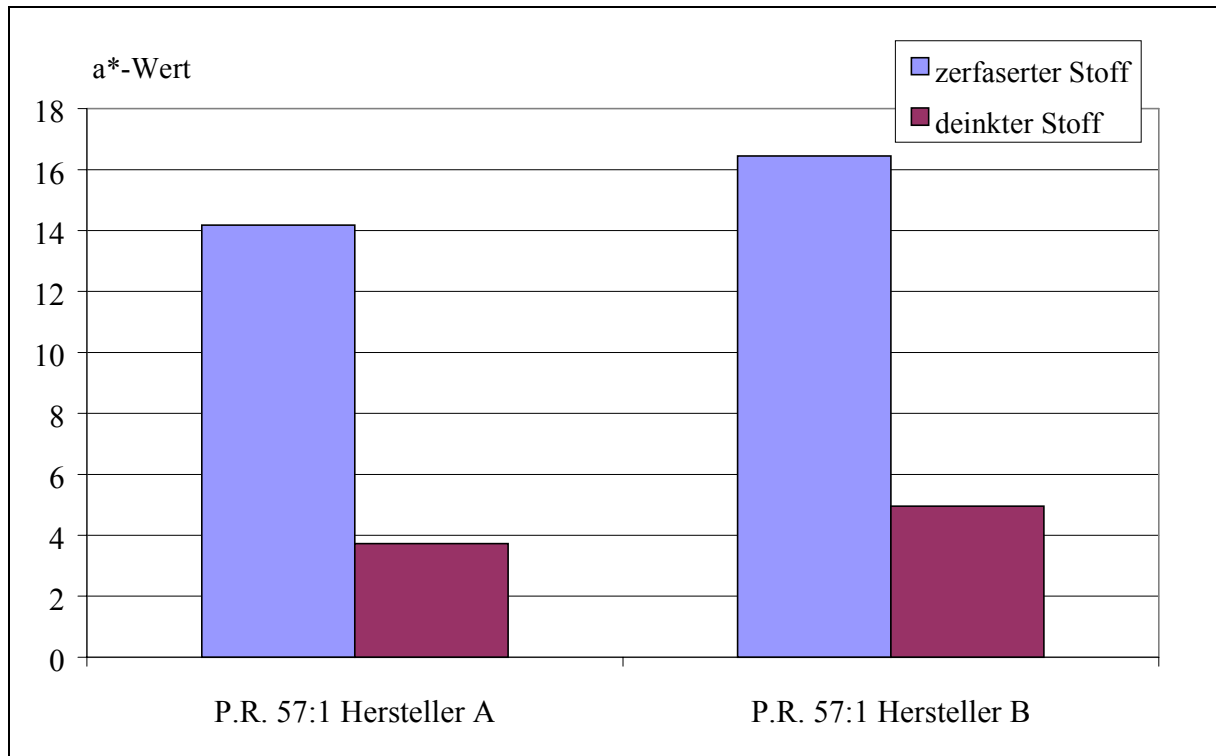


Abb. 5-2: a*-Werte der Nutschenblätter vor und nach einer Laborflotation in Abhängigkeit des Pigmentherstellers

5.1.2 Einfluss der Alkalistabilität eines roten Pigments

Die Abhängigkeit der Deinkbarkeit des P.R. 57:1 von der Zugabe an Natronlauge während der Zerfaserung wurde in Kapitel 4.3.6 nachgewiesen. Die Substitution durch ein alkalistabileres Pigment bietet sich daher an. Die Bewertung der Alkalibeständigkeit von reinen Pigmenten ist wenig aussagekräftig und deshalb nicht genormt, da Pigmente in verschiedensten Applikationen zur Anwendung kommen und deren Einfluss auf die Beständigkeit unterschiedlich ausfallen kann. Im Bereich der Druckfarben ist die Alkaliechtheit an Druckproben nach DIN-Norm festgelegt⁹⁸. Bei der Bewertung der Alkaliechtheit nach DIN ist zu erwähnen, dass eine rein qualitative Beurteilung stattfindet, die keine weitere Differenzierung erlaubt. Als Substitut ist das Naphthol AS Pigment P.R. 184 rezeptiert worden. Bei ansonsten konstanter Druckfarbenzusammensetzung zeigt der Druck auf Basis von P.R. 184 (Druckfarbe Nr. 3) im Vergleich mit P.R. 57:1 (Druckfarbe Nr. 1) seine Alkaliechtheit gegen verdünnte Natronlauge entsprechend der Norm.

Die optische Dichte der Volltonfläche liegt für den Druck mit P.R. 184 etwas niedriger. Zudem weist der Verlauf des Reflexionsspektrums eine stärkere Ausprägung im gelben Spek-

ralbereich auf. Um das Qualitätsniveau des Drucks mit P.R. 57:1 annähernd zu erreichen, muss ein höherer Anteil P.R. 184 (+30 %) auf das Papier übertragen werden. Dies begründet sich durch die signifikant niedrigere Farbstärke des Pigments im Vergleich mit P.R. 57:1. In Abb. 5-3 sind die Pigmentkonzentrationen vor und nach der Laborflotation gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung der Flotationsausbeuten von 73 % (P.R. 57:1) respektive 67 % (P.R. 184) errechnet sich ein Entfernungsgrad von 85 % für beide Versuche. Die Effektivität des Austrags ist für beide Pigmente identisch, was durch eine äquivalente Druckfarbenablösung und Größenverteilung der Druckfarbenpartikel nach der Zerfaserung untermauert wird.

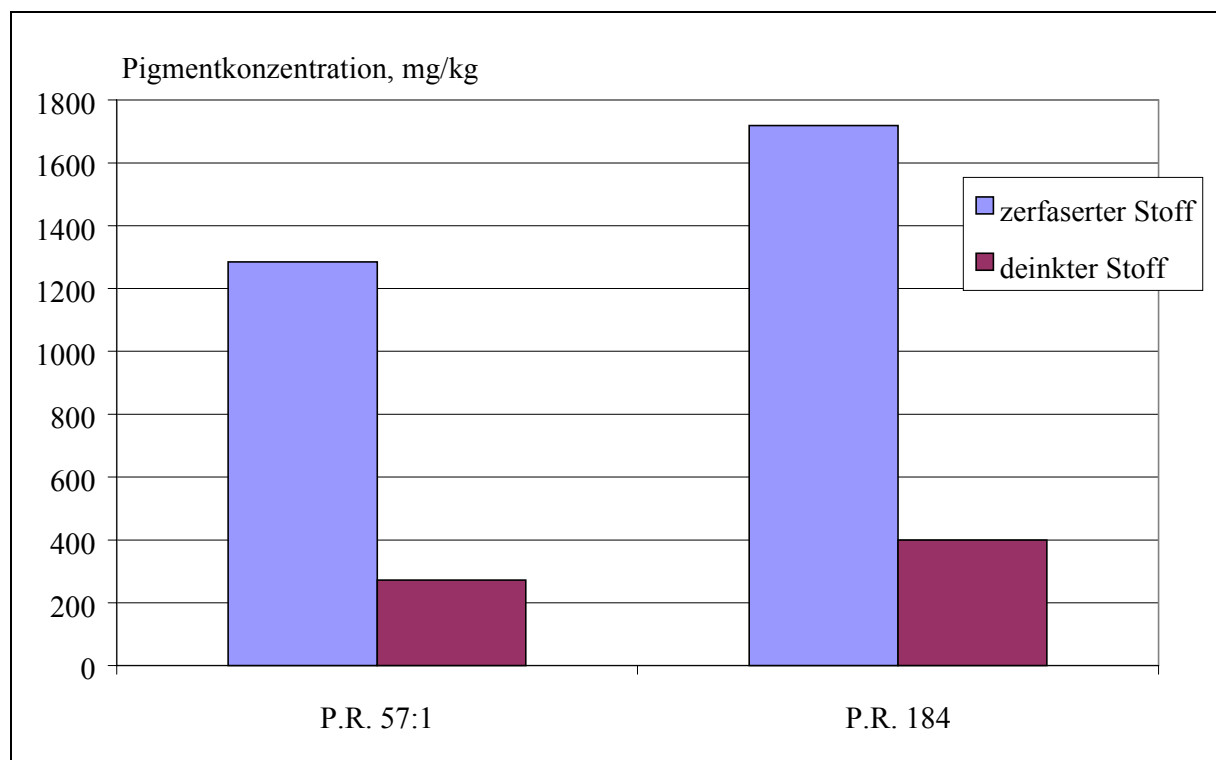


Abb. 5-3: Pigmentkonzentration in der Suspension vor und nach einer Laborflotation in Abhängigkeit des Pigmenttyps

Die Folgen der unterschiedlichen Ausgangs- und Restkonzentrationen der Pigmente auf die optischen Eigenschaften der Nutschenblätter werden im CIELAB-Farbraum dargestellt (Abb. 5-4). Die Pfeilrichtung gibt die Entwicklung durch eine Laborflotation an. Beide Pigmente unterscheiden sich nicht nur in ihrer Farbstärke. Nach der Zerfaserung offenbart sich ein Unterschied im Farbton, wie er aus dem Verlauf der Reflexionsspektren der Drucke zu erwarten war. P.R. 57:1 führt zu einem rötlichen (höherer a^* -Wert) und bläustichigeren (niedrigerer b^* -Wert) Stoff als P.R. 184. Die Unterschiede im b^* -Wert wirken sich auch auf den Helligkeitswert aus. Infolge der identischen Entfernungsgrade der Pigmente, die auch für die

Nutschenblätter gelten, bleiben die Differenzen nach der Flotation auf gleichem Niveau erhalten. Ein positiver Effekt des P.R. 184 auf die Rotfärbung der Filtrate des zerfaserten und deinkten Stoffs ist nicht festzustellen. In beiden Fällen verfärben sich die Filtrate nur leicht.

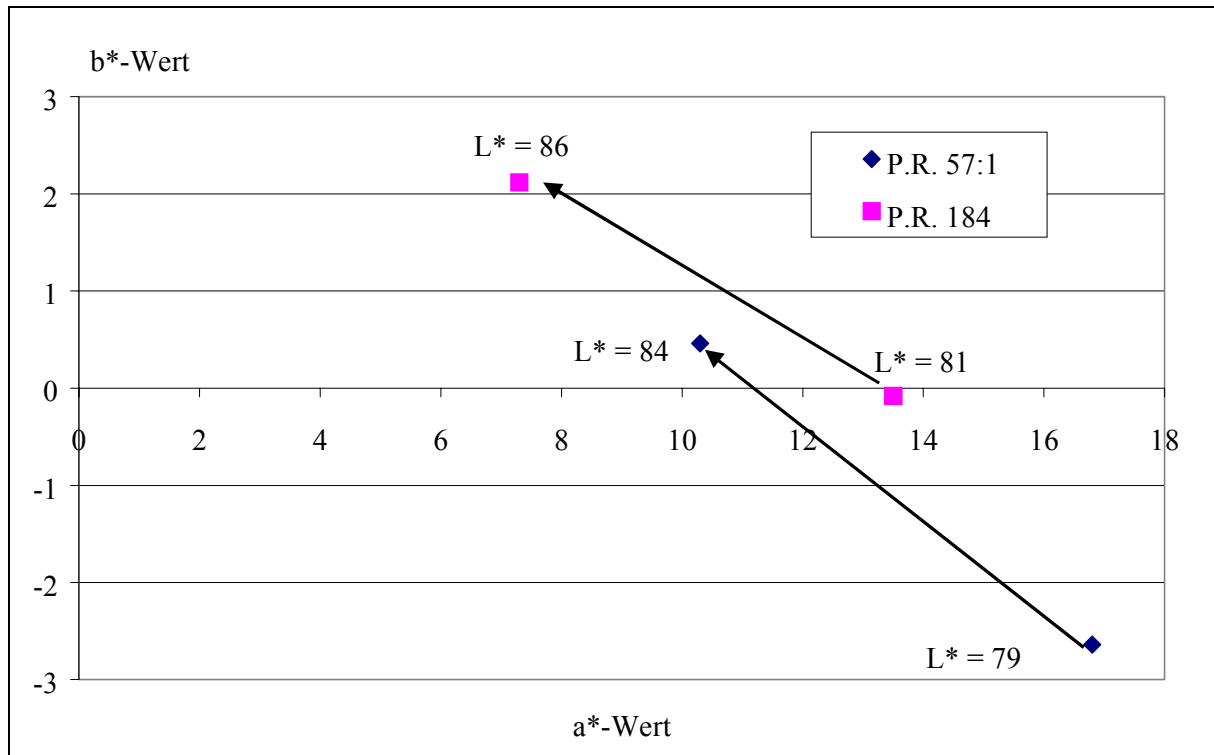


Abb. 5-4: Optische Eigenschaften der Nutschenblätter vor und nach einer Laborflotation in Abhängigkeit des Pigmenttyps

Aus den Ergebnissen kann kein positiver Effekt im Sinne der besseren Alkalistabilität von P.R. 184 auf den Druckfarbenaustrag abgeleitet werden. Eine geringere Rotfärbung resultiert einzig aus dem abweichenden Farbton und der niedrigeren Farbstärke. Konsequenterweise müssten Rotpigmente mit einem höheren Gelbstich und geringerer Farbstärke zum Einsatz kommen, was mindestens aus Sicht der Drucker keine Lösung des Problems darstellen dürfte. Im Fall des P.R. 184 käme außerdem ein höherer spezifischer Einkaufspreis für das Pigment hinzu, der an die Druckfarbenkosten weitergegeben werden müsste.

5.1.3 Einfluss der Zugabe eines Nuancierfarbstoffs

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, dass Farbstoffe auf Rhodaminbasis eine Rotfärbung verursachen können. Um den Einfluss eines Nuancierfarbstoffs auf das Deinkingergebnis zu beurteilen, wurden zwei Druckfarben mit 0,5 bzw. 1,0 % Farbstoffanteil und dem Pigment

P.R. 57:1 hergestellt und auf SC-Papier verdruckt (Druckfarbe Nr. 4 und 5). Bei dem Farbstoff handelt es sich erneut um S.R. 49, dessen Absorptionskoeffizient bei seiner Schwerpunktswellenlänge um eine Zehnerpotenz höher als der des P.R. 57:1 ist. Weitere Komponenten der Druckfarbe wurden nicht variiert. Ein Anteil von 1,0 % Farbstoff stellt in der Praxis die Höchstgrenze dar. Als Referenz dient eine Druckfarbe (Nr. 1), die nur P.R. 57:1 als Farbmittel enthält. Der gewünschte Effekt des Farbstoffs macht sich in einer stärkeren Reflexion besonders im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 495 nm und höheren optischen Dichten der Probedrucke bemerkbar.

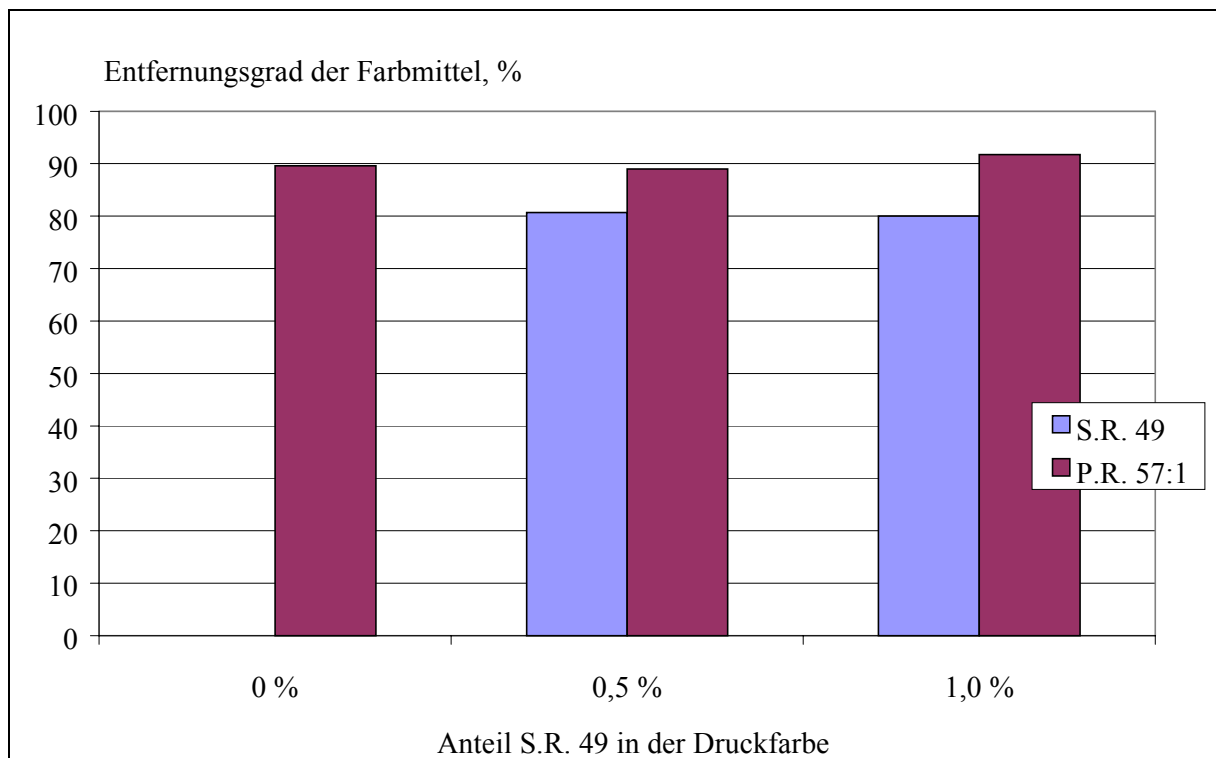


Abb. 5-5: Farbmittelentfernungsgrad bei steigendem Anteil von S.R. 49

Der Entfernungsgrad bewegt sich unter Berücksichtigung einer Flotationsausbeute von 56 % zwischen 80 und 92 %, was ein gutes Niveau darstellt (Abb. 5-5). Ein wenig überraschend ist der hohe Entfernungsgrad für den Farbstoff S.R. 49. Im Unterschied zu massegefärbten Papieren, bei denen der Farbstoff vollständig auf den Faserstoff aufzieht, ist er im vorliegenden Fall hauptsächlich Bestandteil eines Agglomerats. Das Agglomerat aus Pigment, Bindemittel, Hilfsmittel, Resten des Lösemittels, möglicherweise auch Füll- oder Feinstoff und eben Farbstoff lässt sich den Ergebnissen nach erfolgreich flotieren. Ob der Farbstoff primär als Teil eines Druckfarbenpartikels, Fein- oder Füllstoffagglomerats flотиert wird, kann nicht differenziert werden. Von eher untergeordneter Bedeutung ist das Aufziehen auf Fasern, was nach

einer Lösung aus der Grenzfläche Agglomerat/Suspension während der Zerfaserung oder bereits während der Druckvorgangs geschehen kann. Letzteres erscheint wahrscheinlicher, da das saure Milieu der Druckfarbe die Protonierung des Farbstoffs begünstigt. Wäre ein Aufziehen in größerem Umfang der Fall, müsste sich der Entferungsgrad signifikanter verschlechtern. Ein Unterschied von 10 % ist dennoch festzustellen.

Die Konzentrationen der Farbmittel vor und nach der Laborflotation sind in Abb. 5-6 zusammengefasst. Da die Druckfarben praxisüblich rezeptiert wurden, konnte der P.R. 57:1 - Anteil mit steigendem Farbstoffanteil um bis zu 25 % zurückgenommen werden. Infolgedessen reduziert sich die verdruckte Farbmenge. Mit Blick auf die Druckqualität kompensiert der Farbstoff nicht nur einen Teil des Pigments, sondern erhöht das Reflexionsvermögen und führt zu einem leichten Blaustich. Das Ergebnis des schlechteren Entferungsgrads spiegelt sich in den verringerten Konzentrationsverhältnissen im deinkten Stoff zwischen P.R. 57:1 und S.R. 49 wider. Im Fall von 1,0 % sinkt es von 7:1 auf 3:1.

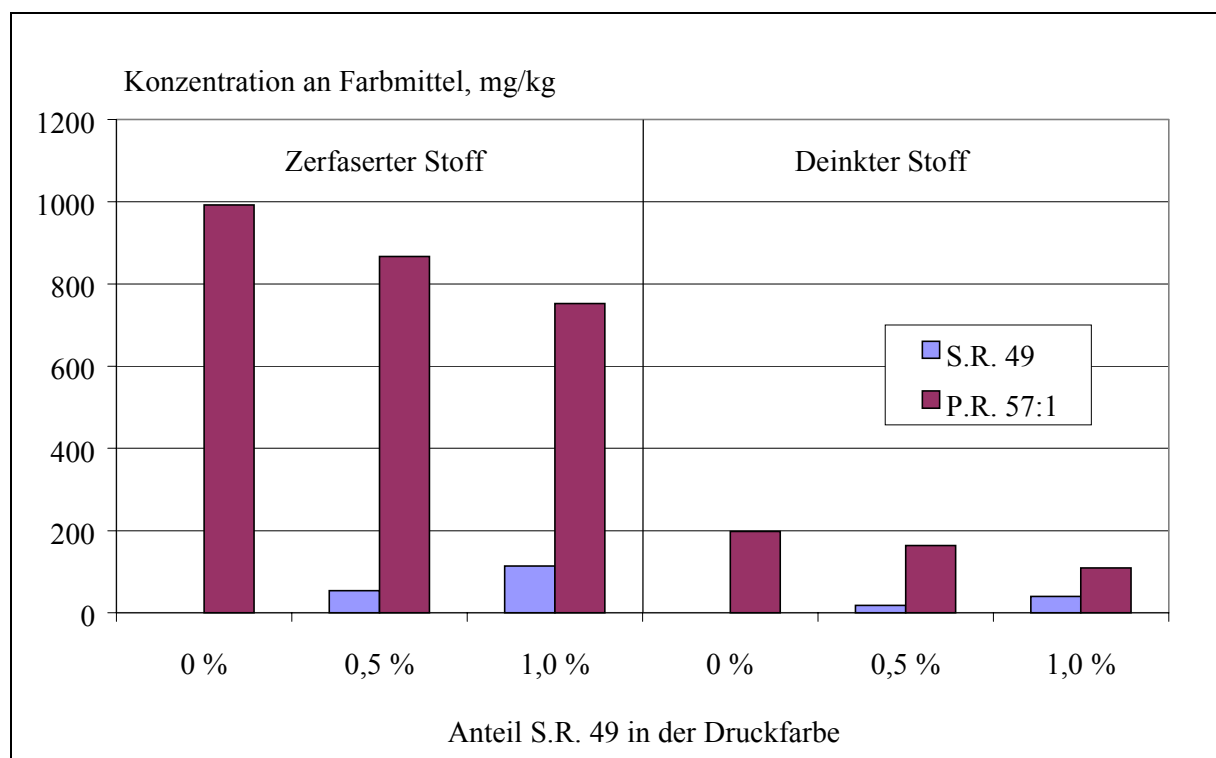


Abb. 5-6: Konzentration der Farbmittel in der Suspension vor und nach einer Laborflotation bei steigendem Anteil von S.R. 49

Die Ablösung beider Farbmittel von den Faserfraktionen ist erfolgreich. Bei insgesamt sehr niedrigen Konzentrationen verbleibt der Farbstoff in Relation zum Pigment stärker auf den

einzelnen Faserfraktionen, was sich in einer Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses dokumentiert und die niedrigeren Entfernungsgrade erklärt (siehe Kapitel 4.3.6).

Die unterschiedlichen Konzentrationen der Farbmittel beeinflussen die optischen Eigenschaften (Abb. 5-7). Durch die Verringerung von P.R. 57:1 bei steigendem S.R. 49 Anteil in der Druckfarbe tritt nicht nur eine Kompensation, sondern eine Erhöhung des a^* -Werts im zerfaserten, deinkten und hypergewaschenen Stoff auf, die sich bei letztgenanntem Substrat am stärksten bemerkbar macht. Die Rotfärbung im hypergewaschenen Stoff ist eindeutig wahrnehmbar und verdeutlicht die Wirkung minimaler Restgehalte. Ein Anstieg der Filtratfärbung des zerfaserten Stoffs mit wachsendem Farbstoffanteil ist zu verzeichnen.

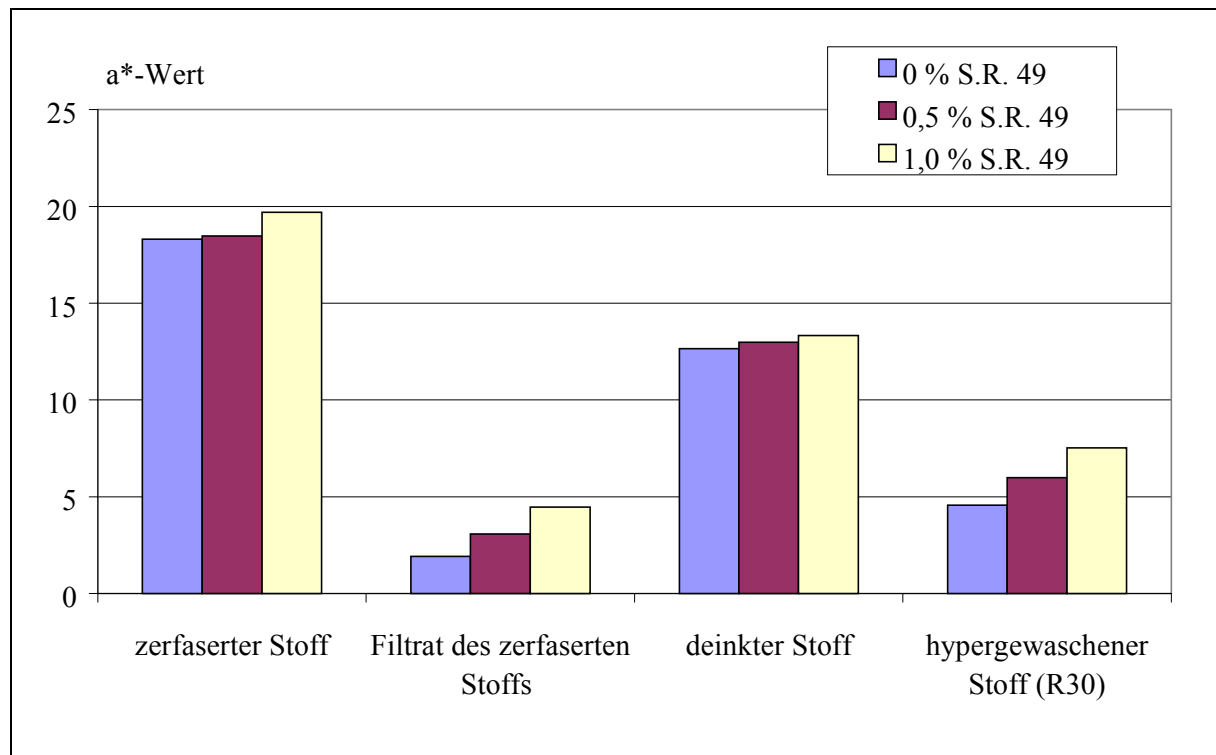


Abb. 5-7: Entwicklung des a^* -Werts bei steigendem Anteil von S.R. 49

Eine vergleichsweise schlechtere Ablösung von der Faser und hohe Farbstärke charakterisieren den Farbstoff. Ein niedrigerer Entfernungsgrad und eine leicht stärkere Rotfärbung des deinkten Stoffs bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen sind die Folgen. Die in der Druckfarbe gewünschte hohe Farbstärke des Farbstoffs bewirkt im deinkten Stoff einen gegenteiligen Effekt, was aber im Falle des SC-Papiers nur zu einem geringen Anstieg der Rotfärbung führt.

Die Applikation des Farbstoffs als Base (S.R. 49) und nicht als Salz (B.V. 10) führt zu einer geringeren Rotfärbung, wie die Experimente von Carré bestätigen²². Dies begründet sich aus der schlechteren Löslichkeit der Base im alkalischen Milieu der Altpapieraufbereitung.

5.1.4 Einfluss des Bedruckstoffs

Typische Bedruckstoffe im Illustrationstiefdruck sind SC- und LWC-Papier mit zunehmenden Anteil auch ULWC-Papiere (flächenbezogene Masse bis 45 g/m²). Die identischen Druckfarben, wie sie aus dem vorherigen Kapitel bekannt sind, wurden auf LWC-Papier gedruckt, um den Unterschied zwischen beiden Papiersorten herauszuarbeiten. Die optischen Dichten der LWC-Drucke erreichen bei gleicher Entwicklung in Abhängigkeit der Farbstoffzugabe ein höheres Niveau, obwohl im Schnitt 7 % weniger Farbmittel benötigt wurde. Das Strich sorgt für eine geschlosseneren Oberfläche, so dass weniger Druckfarbe in das LWC-Papier penetriert, die keinen Beitrag zur optischen Dichte leistet.

Tab. 5-2: Vergleich der Entfernungsgrade an Farbmittel zwischen LWC- und SC-Papier bei steigendem Anteil von S.R. 49 unter Verwendung einer PTS-Flotationszelle

	LWC-Papier			SC-Papier		
	Anteil S.R. 49 in der Druckfarbe			Anteil S.R. 49 in der Druckfarbe		
	0 %	0,5 %	1,0 %	0 %	0,5 %	1,0 %
Entfernungsgrad P.R. 57:1, %	99	99	98	90	89	92
Entfernungsgrad S.R. 49, %	-	95	92	-	81	80
Ausbeute, %	45	42	49	52	58	57

Die Entfernungsgrade beider Farbmittel erreichen auf LWC-Papier ein höheres Niveau. Das überaus gute Niveau aller Entfernungsgrade ist auf die starken Ausbeuteverluste der Flotation zurückzuführen. Erneut stellen sich geringere Entfernungsgrade für den Farbstoff heraus. Die Ausbeuten fallen um 10 %, was durch eine stärkere Schaumbildung und höheren Füllstoffaustrag verursacht wird. Bei vergleichbarem Ausgangsaschegehalt wird das LWC-Papier mit 84 % gegenüber 53 % beim SC-Papier stärker entascht. Ursache ist die Verwendung des hydrophoben Talkums in der Streichfarbe⁹⁹. Die Grundlage für die Verbesserung der Entfer-

nungsgrade sind neben den höheren Flotationsverlusten eine erfolgreichere Ablösung der Farbmittel von den Fasern und eine günstigere Verteilung des Druckfarbenpartikelspektrums.

Die Farbmittelkonzentrationen nach einer Hyperwäsche sind niedriger, was sich auch in einem 3 Punkte niedrigeren a^* -Wert im Vergleich mit den korrespondierenden Werten der SC-Papiere ausdrückt. Aufgrund der Strichschicht stellen sich eine geringere absolute Druckfarbenpartikelanzahl und höhere absolute Partikelfläche ein. Ein mittlerer Partikeldurchmesser von 9 μm (LWC-Papiere) und 6 μm (SC-Papiere) sind die Folgen. In Abb. 5-9 sind die Verteilungsfunktionen der Druckfarbenpartikelflächen der Probedrucke auf SC- und LWC-Papier nach der Zerfaserung gegenübergestellt.

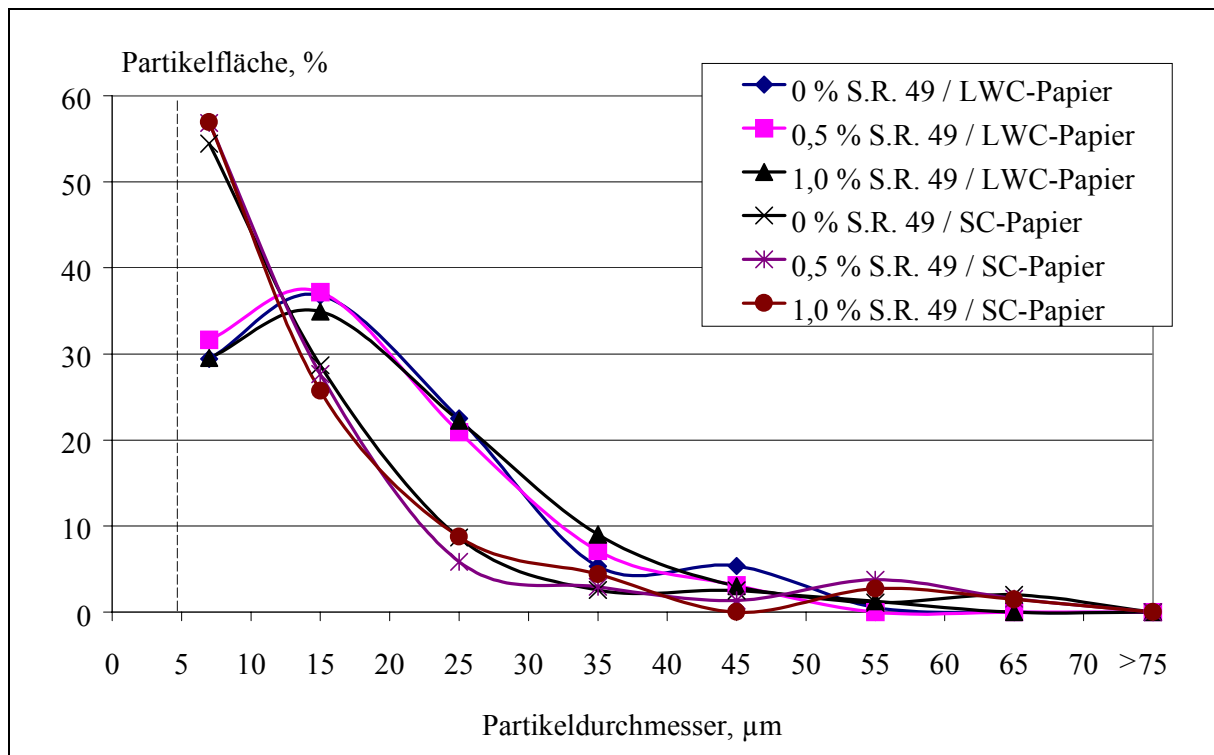


Abb. 5-9: Verteilungsfunktionen der Druckfarbenpartikelfläche der zerfaserten SC- und LWC-Papiere mit steigendem Anteil an S.R. 49

Das Maximum der Belegung stellt sich für die LWC-Papiere in der Partikelklasse zwischen 10 und 20 μm ein. Es ist davon auszugehen, dass sich der exponentielle Anstieg der SC-Papiere zu kleineren Partikeln hin fortsetzt, dies aber mit der verwendeten bildanalytischen Untersuchung unterhalb von 4 μm nicht erfasst werden kann. Das unterschiedliche Fragmentierverhalten von gestrichenen und ungestrichenen Papieren ist bekannt und bestätigt sich im Kontext der Rotfärbung¹⁰⁰.

In Tab. 5-3 sind die verbleibenden Massenanteile der Farbmittel als Differenz zwischen einer 100 %igen Entfernung und dem Entfernungsgrad aufgeführt und in Relation gesetzt. Im Vergleich mit den SC-Papieren fallen die Anteile an P.R. 57:1 auf den LWC-Papieren niedriger aus. Da sich die Anteile an S.R. 49 nicht in gleichem Maße reduzieren, resultiert eine Verschiebung des Verhältnisses im deinkten Stoff. Ursache ist die vergleichsweise schwächere Verbesserung der Ablösung von der Langfaserfraktion.

Tab. 5-3: Verbleibende Anteile der Farbmittel nach einer Flotation in Abhängigkeit der Papiersorte und des Anteils an S.R. 49

	Anteil S.R. 49 %	Anteil P.R. 57:1 %	Verhältnis der Anteile
SC-Papier (0,5 % S.R. 49)	19	11	1,7
SC-Papier (1,0 % S.R. 49)	20	8	2,5
LWC-Papier (0,5 % S.R. 49)	5	1	5
LWC-Papier (1,0 % S.R. 49)	8	2	4

Abb. 5-10 erlaubt einen Blick auf die Konzentrationen der Farbmittel im deinkten Stoff. Klar erkennbar sind die niedrigeren Konzentrationen der deinkten Probedrucke auf LWC-Papier.

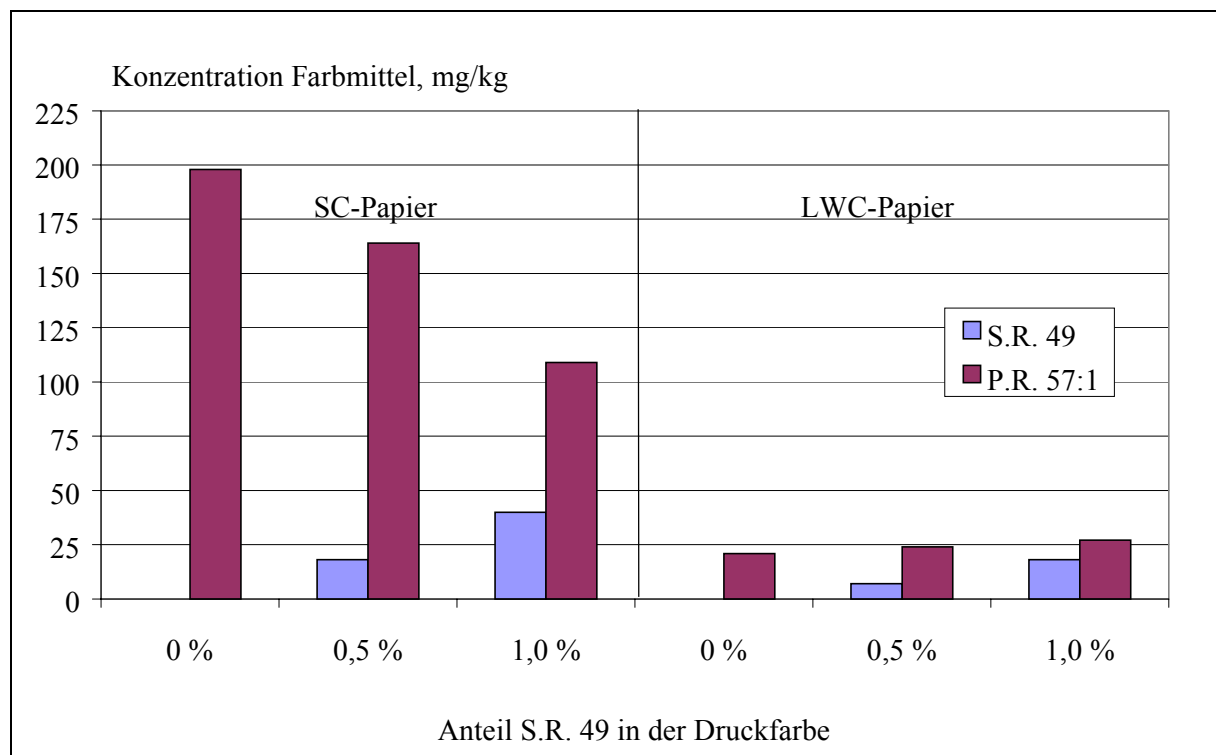


Abb. 5-10: Konzentrationen der Farbmittel in der Suspension des deinkten Stoffs in Abhängigkeit der Papiersorte und des Anteils an S.R. 49

Die Konzentrationsverhältnisse zwischen Farbstoff und Pigment für die jeweiligen SC- und LWC-Papiere ändern sich gravierend. Beispielsweise verschiebt sich das Verhältnis bei Zugabe von 0,5 % Farbstoff von 1:9 auf nur noch 1:3.

Unter Berücksichtigung der hohen Farbstärke des S.R. 49 muss sich dies im a^* -Wert bemerkbar machen, wie Abb. 5-11 veranschaulicht. Im zerfaserten Stoff folgt der a^* -Wert auf LWC-Papier dem niedrigeren Druckfarbenauftrag und einer Fragmentierung zu größeren Partikeln. Im deinkten Stoff erhöht sich der a^* -Wert infolge des verschobenen Konzentrationsverhältnisses um 6 Punkte. Das Niveau der a^* -Werte aller zerfaserten bzw. deinkten SC-Papiere liegt über den zugehörigen Werten der LWC-Papiere und belegt eindrucksvoll den positiven Effekt des Strichs auf die Rotfärbung. Neben den Konzentrationen der Farbmittel können die optischen Eigenschaften der unbedruckten Papiere eine Rolle spielen. LWC-Papier besitzt ein höheres Reflexionsvermögen als SC-Papier. Da sich die a^* -Werte der Papiere nur um 0,7 Punkte unterscheiden, besitzt dieser Aspekt eine untergeordnete Bedeutung.

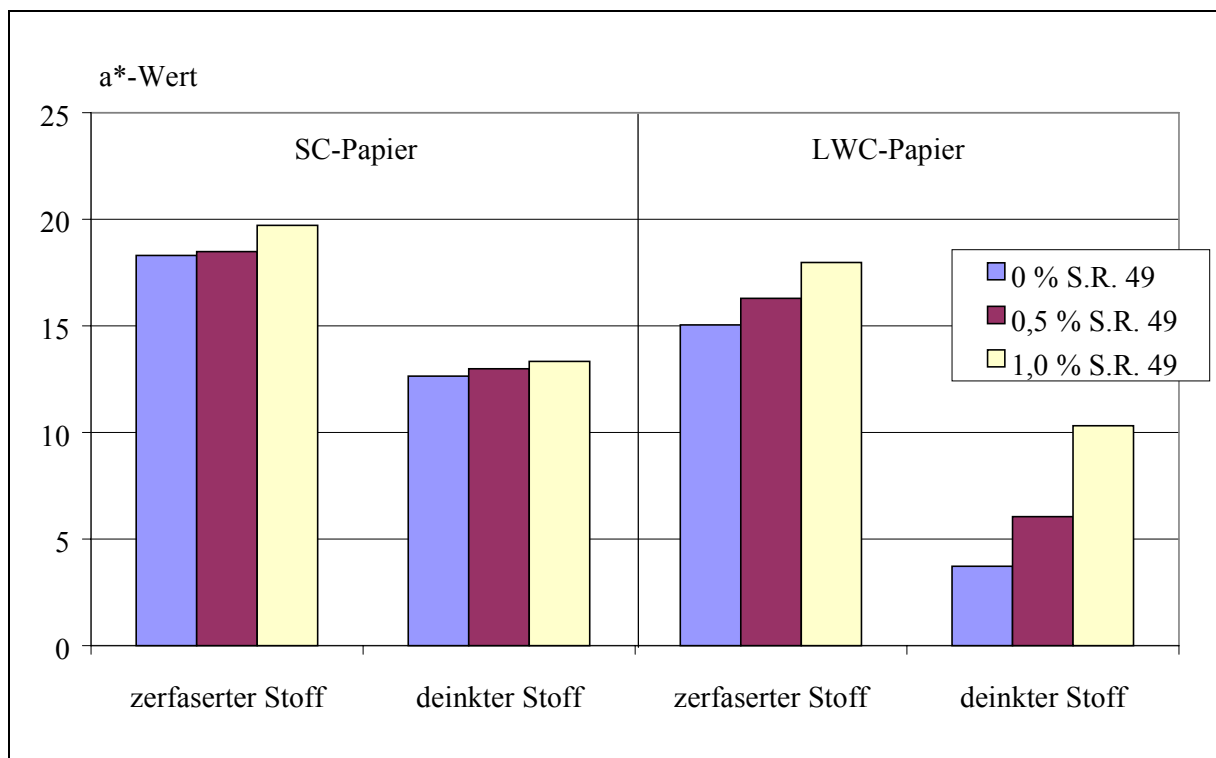


Abb. 5-11: Entwicklung des a^* -Werts durch die Flotation in Abhängigkeit der Papiersorte und des Anteils von S.R. 49

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich das Pigment auch auf LWC-Papier besser als der Farbstoff austragen lässt. Auf LWC-Papier kommt die Wirkung des Farbstoffs

stärker zum Tragen, da die Restkonzentration an P.R. 57:1 deutlich niedriger als im SC-Papier ist. Der Gehalt an S.R. 49 reduziert sich nicht in gleichem Maße, woraus eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses zugunsten des Farbstoffs im deinkten Stoff resultiert. Die Folge ist ein deutlicher Anstieg des a^* -Werts im deinkten Stoff. Aufgrund der durchweg niedrigeren Entfernungsraten für beide Farbmittel auf SC-Papier liegen die absoluten Werte im deinkten Stoff für den a^* -Wert selbst bei völligem Verzicht auf S.R. 49 noch über den Werten der LWC-Papier mit maximalem Farbstoffanteil¹⁰¹.

Der Einfluss der Papiersorte wird für das Pigment P.R. 184 bestätigt. Ein SC- und ein LWC-Papier wurden mit einer entsprechenden Druckfarbe bedruckt und untersucht. In Analogie zu den bereits erwähnten Versuchen ergibt sich eine niedrigere Flotationsausbeute und ein höherer Entfernungsgrad für das LWC-Papier, was den a^* -Wert im deinkten Stoff um drei Punkte reduziert und den positiven Effekt auf die Rotfärbung belegt.

5.1.5 Einfluss des Druckfarbenbindemittelanteils

Die Variation des Verhältnisses von Binder zu Farbmittel soll der aktuellen Entwicklung auf dem Druckfarbenmarkt Rechnung tragen, die im Offset- und Tiefdruckverfahren zu Systemen mit mehr Pigment- und weniger Binderanteilen hinführt. Diese Entwicklung resultiert aus der Forderung nach immer dünneren Druckfarbenschichtdicken bei gleicher optischer Dichte, um den Verbrauch der Farbe in der Druckmaschine zu reduzieren. Die Resultate der Versuche belegen, dass durch eine Erhöhung oder Verringerung des Verhältnisses zwischen Pigment- und Binderanteilen keine Verbesserung der Deinkbarkeit erreicht wird. Da das Verhältnis bis an die Grenzen der technischen Möglichkeiten ausgedehnt wurde, ist das Potenzial zur Verringerung der Rotfärbung ausgelotet. Ergänzend sind Versuche von Carré et al. anzumerken, bei denen das Druckfarbenbindemittel verändert wurde. Binder auf Resinatbasis (Metallseife eines Kolophoniums), die üblicherweise in Buntfarben Verwendung finden, hatten eine geringere Rotfärbung als Kohlenwasserstoffharze zur Folge²².

5.1.6 Einflussfaktoren im Offsetdruck

Da der Offsetdruckfarbenbereich bereits Gegenstand spezifischer Untersuchungen war^{21, 102}, werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst und ergänzende Resultate vorgestellt. Es er-

folgt eine Gliederung in den Heatset- und Coldsetbereich. Die Filtrate wurden in allen Versuchen nur geringfügig angefärbt und werden deshalb nicht weiter diskutiert.

Die Untersuchungen von Frank²¹ belegen, dass kein systematischer Zusammenhang zwischen der Alkaliechtheit von Drucken mit verschiedenen roten Pigmenten und der Rotfärbung besteht. Grundlage war eine Auswahl an Pigmenten, die eine hohe Bandbreite der verfügbaren Pigmente für den Druckfarbeneinsatz abdecken. Bei vergleichbaren optischen Dichten weichen alkaliechte Drucke mit den Pigmenten P.R. 122, P.R. 2 und P.R. 48:1 in ihrem Deinkingverhalten (a^* -Wert, DEM_{Lab}) nicht von alkaliunechten Drucken mit den Pigmenten P.R. 57:1 und P.R. 53:1 ab. Lediglich der alkaliunbeständige Druck mit dem Rhodaminpigment P.R. 81:1 fällt auf. Signifikant höhere a^* -Werte vor und nach einer Laborflotation und eine niedrigere DEM_{Lab} charakterisieren diesen Probedruck. Die durch einen anderen Druckfarbenproduzenten zur Verfügung gestellten Druckfarben mit den gleichen Pigmenttypen, aber anderem Bindemittelaufbau, bestätigten die Ergebnisse.

Im Kontext dieser Arbeiten wurde auch der Einfluss eines zunehmenden Anteils von oxidativ trocknenden Bindemitteln in einer Heatsetdruckfarbe analysiert. Besonders auf ungestrichenen Papierqualitäten kann die Reaktion der Bindemittel eine feste Verankerung der Druckfarbe auf dem Bedruckstoff bewirken, die eine Druckfarbenablösung erschwert. Eine Korrelation zwischen steigendem Anteil oxidativ trocknender Öle und einer Verschlechterung der Rotfärbung konnte nicht ermittelt werden.

Im Heatsetdruck wie in allen anderen Druckverfahren finden verschiedene Papierqualitäten Verwendung, die sich bezüglich ihrer Rohstoffzusammensetzung, optischen und Oberflächeneigenschaften und nicht zuletzt in ihrer flächenbezogenen Masse unterscheiden. Dass sich dies grundsätzlich auf die Deinkbarkeit auswirken kann, ist bekannt⁹⁷. Um den Einfluss für eine rote Heatsetdruckfarbe mit dem Pigment P.R. 57:1 zu verifizieren, wurden Probedrucke auf ZDP, SC- und LWC-Papier hergestellt und deren Deinkbarkeit ermittelt. Bei vergleichbarer Druckqualität benötigt das LWC-Papier eine 40 % und das SC-Papier immerhin noch eine 20 % niedrigere Pigmentkonzentration als das Zeitungsdruckpapier. Dies ist vor allem auf die geschlosseneren Oberfläche der satinierten SC- und LWC-Papiere zurückzuführen. Tab. 5-4 fasst die Ergebnisse der Flotation zusammen. Das Zeitungsdruckpapier erzielt den niedrigsten relativen Restgehalt an P.R. 57:1. Unter Berücksichtigung der Flotationsausbeute lassen sich vergleichbare Entfernungsgrade ermitteln. Überraschend ist trotz der niedri-

geren Flotationsausbeute das Abschneiden des LWC-Papiers. Zeigte sich im Illustrationstiefdruck ein deutlich höherer Entfernungsgrad im Vergleich mit Naturpapier, führt der Strich in diesem Fall lediglich zu einem höheren Verlust, der den höheren Restgehalt kompensiert. Möglicherweise bewirkt die Strichzusammensetzung eine Veränderung des Partikelgrößenpektrums, das den Austrag reduziert. Aufgrund der für Offsetqualitäten zum Einsatz kommenden spröden Streichfarbenbinder mit einer hohen Glasübergangstemperatur erscheint dies plausibel.

Tab. 5-4: Ergebnisse der Flotation in Abhängigkeit der Papiersorte

	Zeitungsdruckpapier	SC-Papier	LWC-Papier
Restgehalt P.R. 57:1, %	15	21	22
Ausbeute, %	86	89	72
Entfernungsgrad P.R. 57:1, %	87	82	88

Abb. 5-12 ermöglicht einen Blick auf die Entwicklung der optischen Eigenschaften im CIELAB-Farbraum. Die a^* -Werte aller drei Papiere liegen im zerfaserten und deinkten Zustand eng beieinander.

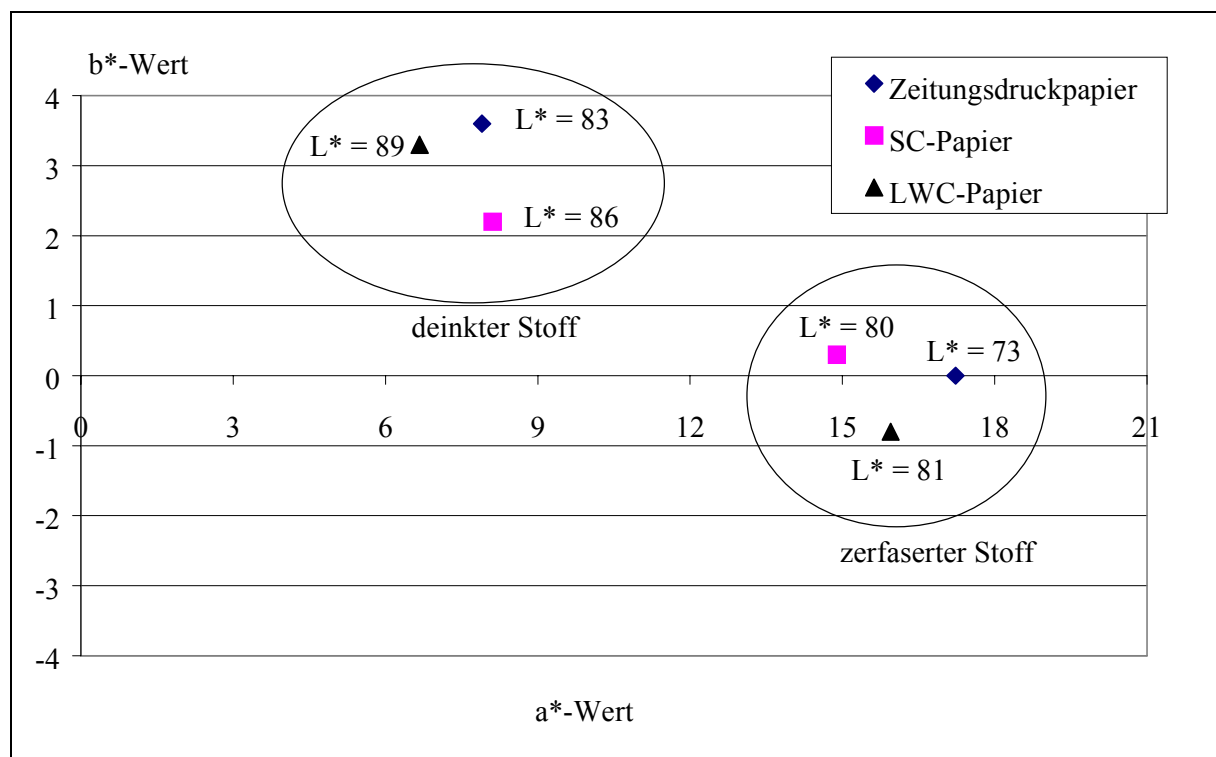


Abb. 5-12: Entwicklung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Papiersorte

Außer in einer geringeren Menge an verdruckter Farbe macht sich der Strich nicht positiv bemerkbar. Die Unterschiede der Helligkeitswerte sind Resultat der optischen Eigenschaften der unbedruckten Papiere.

Im Coldsetverfahren wird üblicherweise Zeitungsdruckpapier verdruckt, dessen flächenbezogene Masse bis auf 40 g/m² heruntergehen kann. Im Gegensatz zu Heatsetfarben werden hochsiedende Mineralöle als Lösemittel verwendet. In Anlehnung an die Versuche im Tiefdruckbereich wurde an zwei Coldsetdruckfarben der Einfluss eines steigenden Anteils Druckfarbenbindemittel untersucht. Die Ergebnisse bestätigen, dass das Verhältnis von Binder zu Pigment keinen signifikanten Einfluss auf den Entfernungsgrad und die optischen Eigenschaften hat. Der Entfernungsgrad erreicht mit 82 % ein gutes Niveau.

5.2 Maßnahmen im Rahmen der Altpapieraufbereitung

5.2.1 Übersicht

Die Konzeption einer Altpapieraufbereitungsanlage hängt von der Zusammensetzung des Altpapiers und den Anforderungen an den Altpapierstoff ab. Die resultierenden Unterschiede finden in der Schaltung und Verwendung von Prozessstufen und der Zugabe von Prozesschemikalien ihre Berücksichtigung. Abb. 5-13 stellt ein Konzept für die Aufbereitung von holzhaltigem Altpapier für den Einsatz in höherwertigen graphischen Papieren dar.

Die Prozessstufen Flotation, Dispergierung und Bleiche haben die Aufgabe, die optischen Eigenschaften des Altpapierstoffs zu entwickeln. Steht bei der Flotation und Dispergierung der Austrag bzw. die Zerkleinerung von Druckfarbenpartikeln im Fordergrund, sorgt die Bleiche für eine Verbesserung der Qualität holzhaltiger Faserstoffkomponenten. Eine reduktive Bleiche erlaubt zusätzlich die Entfärbung von Pigmenten und Farbstoffen. Die Zerfaserung und Eindickung haben wichtige vorbereitende Funktionen, um eine erfolgreiche Flotation bzw. Dispergierung und Bleiche zu ermöglichen. Der Druckentspannungsflotation (DAF) kommt eine zentrale Bedeutung hinsichtlich der Reinigung des Kreislaufwassers zu.

Neben dem grundsätzlichen Aufbau einer Stoffaufbereitung ist deren Dimensionierung von Bedeutung. Die Durchsatzleistung eines Anlagenstrangs (zwischen 100 und 500 t/d) und die verfügbaren Pufferkapazitäten wirken sich auch auf eine Rotfärbung aus. Unter der Prämisse einer Homogenisierung von Schwankungen in der Altpapierqualität sind Anlagen mit hohem

Durchsatz und Pufferkapazitäten (z.B. Volumina der Ableerbütte, des Stapelturms) im Vorteil.

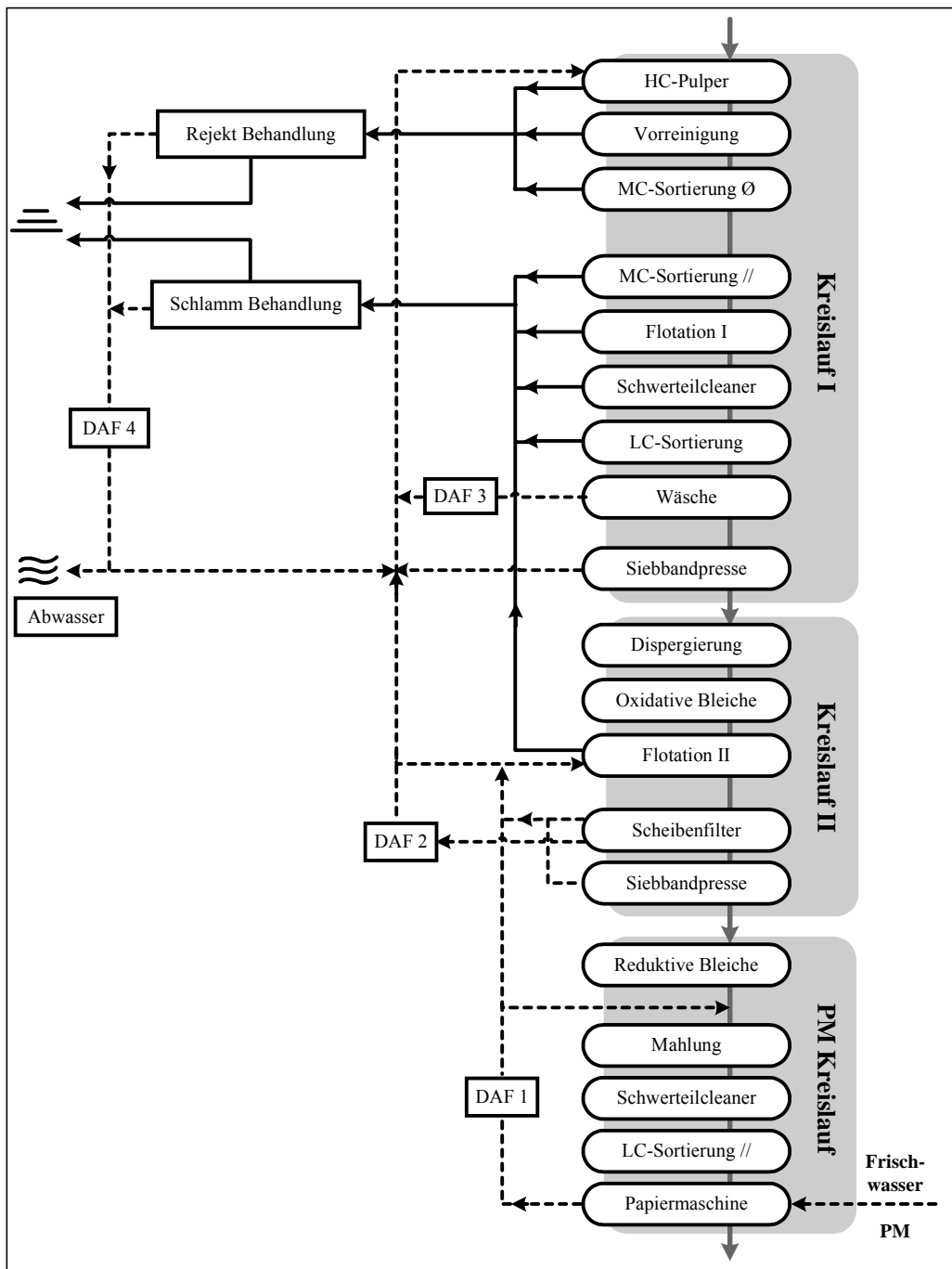


Abb. 5-13: Altpapieraufbereitungskonzept für höherwertige graphische Papiere¹⁰³

Erfahrungen aus der Praxis zeigen, dass die Rotfärbung temporär auftritt und ihre Stärke sehr schwanken kann. Die Abhängigkeit von Altpapierzusammensetzung und Prozessschaltung und -führung ist nachvollziehbar und wird in den folgenden Abschnitten vertieft. Im Mittel-

punkt der Untersuchungen stehen die Altpapierzerfaserung, Bleiche und Druckentspannungsflotation des Kreislaufwassers. Die Entfernungsgrade der Versuche belegen den erfolgreichen Austrag roter Farbmittel durch eine Flotation. Eine Optimierung der Flotationsbedingungen zur Verbesserung der Rotfärbung war daher kein Bestandteil der Untersuchungen.

5.2.2 Altpapierqualität und Zerfaserung

Als Rohstoffe werden üblicherweise Altpapiere aus dem Post-consumer- und Pre-consumerbereich (sog. Remittenden) eingesetzt. Die Anlieferung erfolgt in Ballen oder als lose Ware. Hohe Anteile an überproportional rot bedruckten oder massegefärbten Lieferungen sind entweder zurückzuweisen oder ausreichend mit anderen Altpapierlieferungen zu homogenisieren. Es handelt sich hierbei um eine rein visuelle Beurteilung, eine tiefere Analyse von Art und Menge bestimmter roter Farbmittel in einer Altpapierprobe ist im Rahmen einer Routineeingangskontrolle nicht durchführbar. In einigen Papierfabriken kann die Rotfärbung mit den Remittenden bestimmter Druckereien in Verbindung gebracht werden. Hier ist entsprechend zu verfahren. Weiterhin sind sehr hohe Anteile (bis 100 %) im Tiefdruck bedruckter Illustrierten zu vermeiden, da mit wachsendem Anteil die Wahrscheinlichkeit steigt, dass diese Produkte Druckfarben mit Rhodaminfarbstoffen beinhalten. Im Rahmen einer Analyse der Altpapierzusammensetzung sollte man kritisch überdenken, ob vollflächig rotbedruckte Produkte, vergleichbar massegefärbten Papieren, als ungeeignete Papiere klassifiziert und nicht den entsprechenden erwünschten Papierkategorien zugeordnet werden.

Altpapier wird entweder kontinuierlich (Trommel) oder diskontinuierlich (Pulper) unter Zugabe von Verdünnungswasser und Prozesschemikalien zerfasert. Das Verdünnungswasser stammt aus dem Altpapierkreislauf. Es fällt bei der Entwässerung der Stoffsuspension, von Schlämmen und Rejekten an und wird nach einer Reinigung erneut verwendet. Eine Entfärbung von rotstichigem Verdünnungswasser ist anzustreben, um das Problem nicht zu verstärken oder länger im Prozess zu halten.

Der Entfernungswirkungsgrad von P.R. 57:1 ist nachweislich vom pH-Wert-Niveau während der Zerfaserung abhängig, das je nach Aufbereitungsanlage zwischen 9 und 11 schwankt^{104, 103}. Der pH-Wert wird primär durch die Dosierung von Natronlauge beeinflusst. Von nachrangiger Bedeutung ist der Effekt eines Carry-overs von Prozesschemikalien durch das Verdünnungswasser oder die Dosierung von weiteren Flotationschemikalien. Bezüglich

der Prozesschemikalien ist deshalb die Zugabe an Natronlauge so weit wie möglich zu reduzieren. Nach wie vor müssen der Gehalt an Natronlauge und Peroxid aufeinander abgestimmt sein, um die Bleichreaktion aufrecht zu erhalten. Da Natronlauge allgemein die Druckfarbenablösung unterstützt, macht ein völliger Verzicht auf Natronlauge während der Zerfaserung einer Altpapiermischung nur Sinn, wenn die gesamte Fahrweise der Altpapieraufbereitungsanlage angepasst wird. Ackermann et al.¹⁰⁵ schlagen hierfür ein neues Verfahrenskonzept vor, dass die Vorteile der (pseudo)neutralen Zerfaserung und klassisch alkalischen Fahrweise in den nachfolgenden Aufbereitungsstufen vereint. Basis ist eine Zerfaserung unter ausschließlicher Zugabe einer Seife. Durch die Verwendung von Prozesswasser wird ein schwach alkalisches Milieu realisiert. Nachdem ein Großteil der Druckfarbenpartikel in einer Flotation ausge tragen worden ist, erfolgt eine Dispergierung unter Zusatz einer typischen Bleichrezeptur für eine Peroxidbleiche. Nach einer abschließenden zweiten Flotation werden vergleichbare Qualitätseigenschaften wie für das Referenzkonzept, bestehend aus alkalischer Zerfaserung, Dispergierung ohne Chemikalienzugabe und Nachflotation, erreicht. Mit Bezug auf die Rotfärbung entstehen bei Applikation des Verfahrenskonzepts nicht nur geringere Chemikalienkosten, sondern zusätzlich ein höherer Entfernungsgrad für das Pigment P.R. 57:1, das repräsentativ für verlackte Azopigmente ist.

5.2.3 Bleiche von Altpapierstoff

Die Bleiche von holzstoffhaltigen Altpapierstoffen verfolgt zwei Ziele. Zum einen gilt es, das Bleichpotenzial der holzhaltigen Fasern zu entwickeln und eine Alkalivergilbung zu kompensieren. Zum anderen müssen für den Einsatz in höherwertigen Papieren im Altpapier enthaltene Farbstoffe entfärbt werden. Chemisch aufgeschlossene Halbstoffe lassen sich nur noch mit unverhältnismäßig hohem Aufwand delignifizierend bleichen¹⁰³. Für die Altpapierbleiche werden üblicherweise Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und FAS ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), entweder jeweils allein oder in Kombination in aufeinanderfolgenden Stufen, eingesetzt. Die Chemikalien verändern nur die chromophoren Systeme (ligninerhaltende Bleiche) der holzhaltigen Suspensionskomponenten. Es findet folglich kein Abbau von Faserbestandteilen statt, der zu einem Anstieg des CSB-Werts im Kreislaufwasser und zu einem Ausbeuteverlust führen würde. Im Zusammenhang mit der Rotfärbung liegt der Schwerpunkt weniger auf der Bleiche von Faserstoffkomponenten, sondern vielmehr auf der Entfärbung von Farbstoffen.

Der Erfolg einer Bleiche wird an einem Probedruck auf SC-Papier verdeutlicht. Die Druckfarbe enthält die Farbmittel P.R. 57:1 und S.R. 49. Der Probedruck wurde vor der Bleiche zerfasert und unter Standardbedingungen flотиert. Am deinkten Stoff wurde jeweils eine oxidierende Bleiche mit Peroxid, eine reduzierende Bleiche mit FAS und Dithionit durchgeführt. Da FAS und Dithionit unterschiedliche Chromophore angreifen, wurden beide untersucht. Abb. 5-14 zeigt den Verlauf der Farbmittelkonzentrationen in Abhängigkeit der Prozessstufen auf.

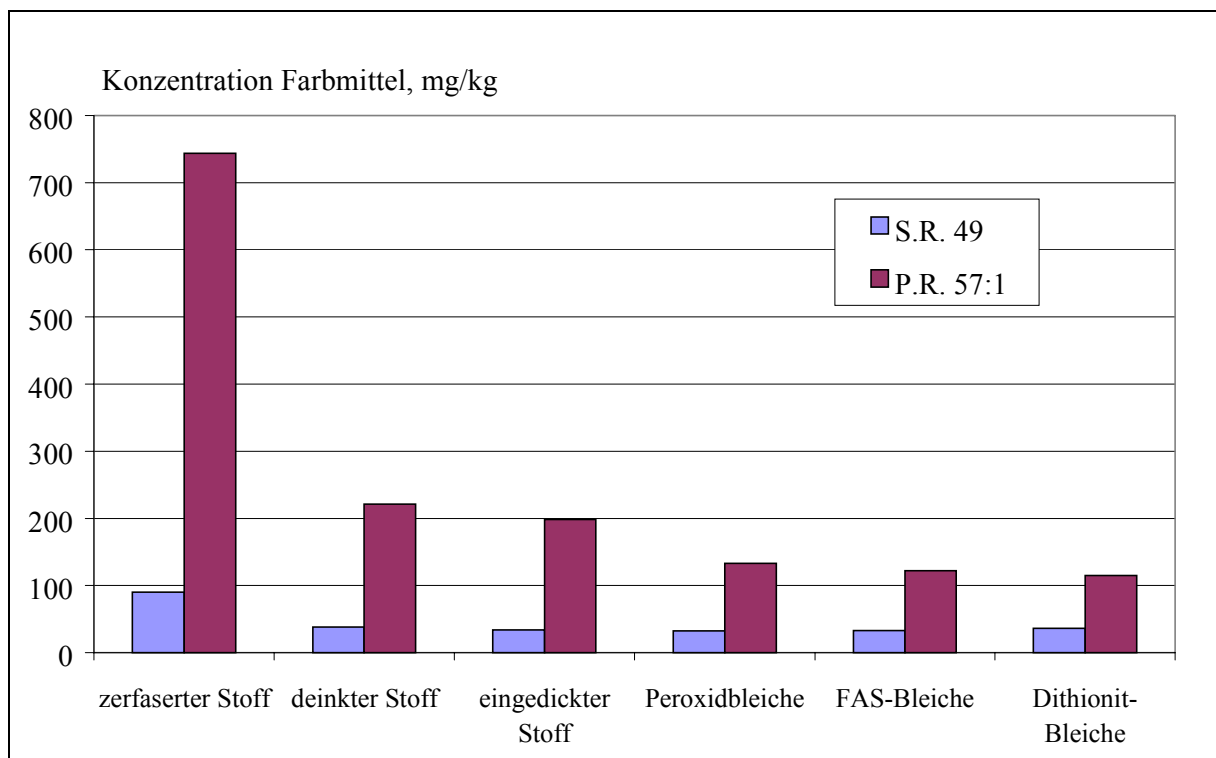


Abb. 5-14: Verlauf der Farbmittelkonzentrationen in Abhängigkeit verschiedener Prozessstufen

Nach der Flotation muss der Stoff entwässert werden, um die Stoffdichte zu erhöhen. Dies ist für eine optimale Wirkung der Bleichreagenzien notwendig. Durch den Eindickvorgang reduzieren sich die Konzentrationen der Farbmittel leicht, da mit dem Wasser auch Druckfarbepartikel entfernt werden. In der Praxis erfolgt die Eindickung mittels Scheibenfiltern und Siebbandpressen. Es ist davon auszugehen, dass bei diesen Prozessen Druckfarbepartikel aus dem Stoffstrang entfernt werden. Da die Partikel in das Filtrat gelangen, ist höchstens von einer Verlagerung der Rotfärbung innerhalb des Prozesses zu sprechen. Gleiches gilt für eine Wäsche, die zwecks Entaschung unter hohen Ausbeuteverlusten hauptsächlich bei der Aufbereitung für Hygienepapiere eingesetzt wird.

Alle drei Bleichstufen haben keinen Einfluss auf die Konzentration des Farbstoffs. Der Gehalt an P.R. 57:1 lässt sich dagegen mit allen drei Chemikalien verringern, wobei die Bleiche mit Dithionit das beste Resultat erzielt (42 % im Vergleich zum eingedickten Stoff). Der Erfolg ist auf die Umwandlung der typischen Azogruppe zu Anilin zurückzuführen⁷⁹. In der Praxis fällt das Ergebnis wahrscheinlich noch höher aus, da durch den Einsatz von speziellen Mischpumpen höhere Stoffdichten und damit idealere Bedingungen für eine Bleichreaktion möglich sind. Aufgrund der Entfärbung des P.R. 57:1 verringert sich der a^* -Wert entsprechend (Abb. 5-15).

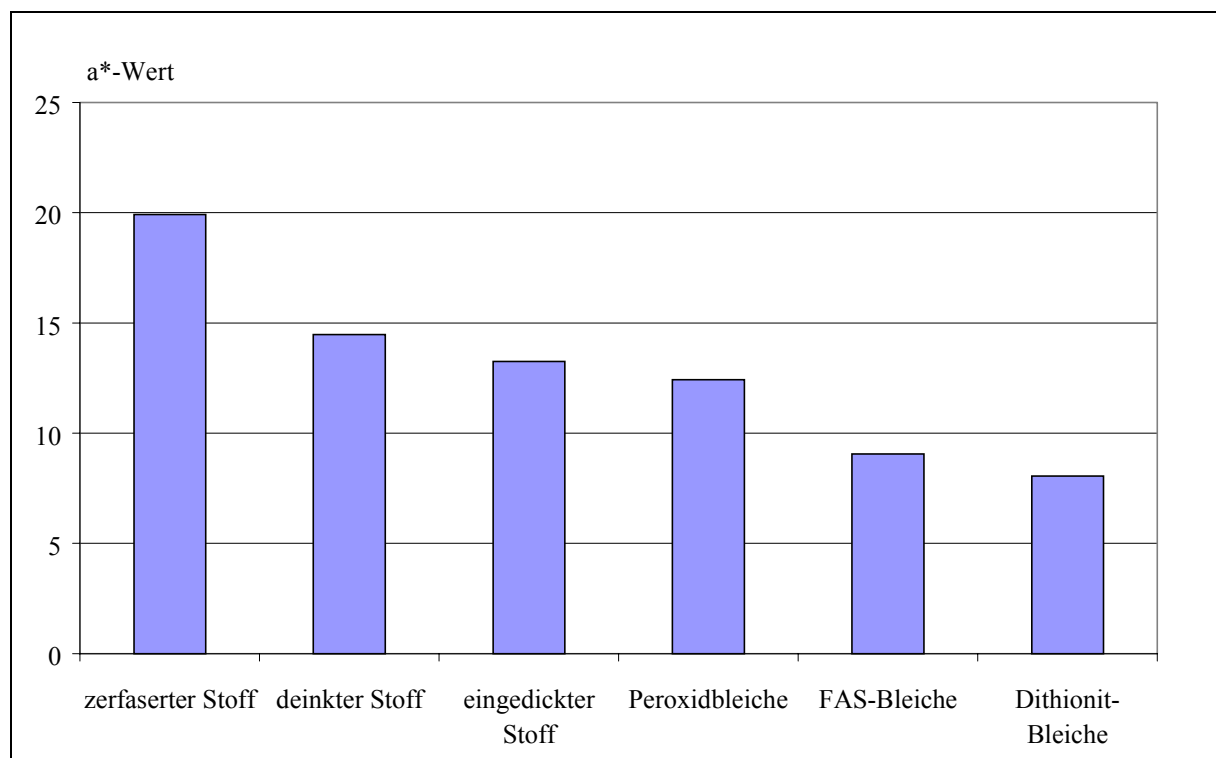


Abb. 5-15: Entwicklung des a^* -Werts in Abhängigkeit verschiedener Prozessstufen

Obwohl sich die Konzentrationen der Farbstoffe nach allen Bleichstufen in der Suspension und vor allem im Nutschenblatt auf jeweils vergleichbaren Niveaus bewegen, ergeben sich starke Unterschiede im a^* -Wert. Hier spielt die Zugabe von Natronlauge bei hoher Stoffdichte und Temperatur zur Aktivierung bzw. Unterstützung der Bleichreaktion bei Peroxid und FAS eine Rolle und egalisiert teilweise den Erfolg der Bleiche.

Einen Blick auf die Reflexionsspektren erlaubt Abb. 5-16. Deutlich ist die Entwicklung vom zerfaserten Zustand bis hin zur Bleiche mit Peroxid zu erkennen. Da Peroxid die holzhaltigen Faserbestandteile am erfolgreichsten bleicht, sind die Reflexionsfaktoren am höchsten. Die

niedrigsten a^* -Werte sind an den gleichmäßigeren Verläufen der Reflexionskurven nach der FAS- und Dithionitbleiche abzulesen.

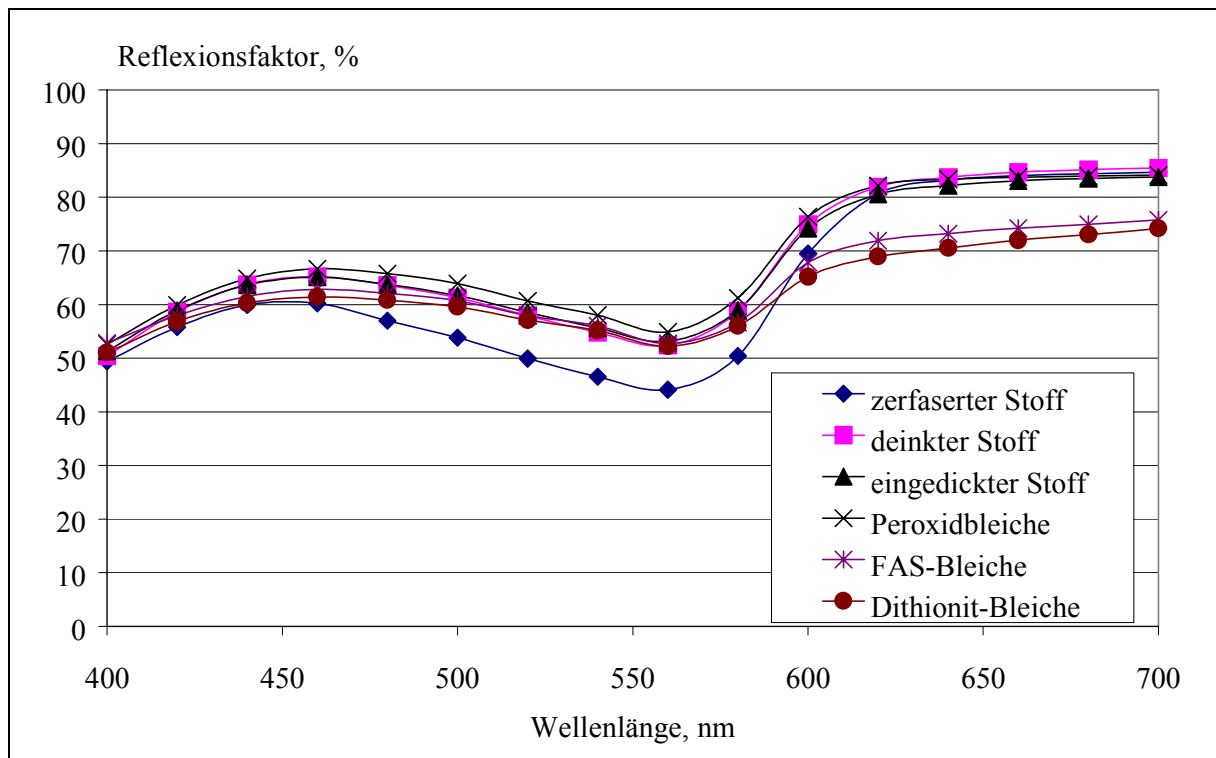


Abb. 5-16: Spektren der Reflexionsfaktoren nach unterschiedlichen Prozessstufen

Peroxid, FAS und Dithionit sind in der Lage, das Pigment P.R. 57:1 irreversibel zu entfärben. Abgesehen von der Pulperbleiche werden die Chemikalien für eine Bleiche mit Peroxid und FAS in einem industriellen Aufbereitungsprozess meist vor der Dispergierung dosiert. Die Zugabe von NaOH bei hoher Stoffdichte und Temperatur in Verbindung mit intensiver mechanischer Beanspruchung führen zu einer Veränderung des Partikelspektrums. Dies kann den optischen Gewinn der Bleichstufe gänzlich zunichte machen, wie Erfahrungen aus der Industrie belegen. Die Folge ist eine Erhöhung des a^* -Werts nach der Bleiche. Aus diesen Gründen ist Dithionit als reduktive Chemikalie vorzuziehen. Für Unternehmen, die normalerweise keine reduktive Bleiche einsetzen (z.B. Altpapierstoff für ZDP-Produktion), führt eine temporäre reduktive Bleiche im Falle einer Rotfärbung zu unerwünschten Qualitätsschwankungen, während eine permanente reduktive Bleiche ökonomisch nicht vertretbar ist. Die Zugabemenge und Kosten des Bleichmittels richten sich nach der Intensität der Rotfärbung. Für den Fall, dass eine Rotfärbung durch einen Rhodaminfarbstoff verursacht wird, dies aber in der Praxis nicht unterschieden werden kann, führt die Dithionitbleiche zu höheren Kosten, ohne einen Erfolg zu erreichen.

Die Entfärbung des Farbstoffs, der aufgrund seiner chemischen Struktur stellvertretend für Farbmittel auf Rhodaminbasis ist, gelingt mit konventionellen Techniken nicht. Eines der wichtigsten Blaupigmente (Kupferphthalocyanin) P.B. 15 gehört wie Rhodamin zur Gruppe der polycyclischen Farbmittel und lässt sich ebenfalls aufgrund seiner stabilen und kompakten Molekülbauweise mit reduktiven Chemikalien oder Peroxid nicht entfärben¹⁰³. Möglicherweise erlauben delignifizierende Chemikalien, wie z.B. Ozon (O₃), Hypochlorit (NaOCl)¹⁰⁶ eine Entfärbung, scheiden aus ökonomischen Gründen für Altpapiersorten mit einem Holzstoffanteil von mehr als 15 bis 20 % aber aus. Bei hohen Ligningehalten führt die Bleiche mit Hypochlorit sogar zu einer Rosafärbung¹⁰³.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Versuche von Carré et al.²² bezüglich der Bleichbarkeit von P.R. 57:1 und eines Rhodaminfarbstoffs. Weitere Untersuchungen belegen, dass die oxidative oder reduktive Bleiche eines Pigments auf Rhodaminbasis (P.R. 81:1), sogar zu einem Anstieg der Rotfärbung führt^{21, 107}. Die Ergebnisse widersprechen den Ausführungen von Frank²¹, der keinen Erfolg der Bleiche für P.R. 57:1 konstatiert.

5.2.4 Prozesswasserreinigung

Eine Rotfärbung im Deinkingstoff, sofern sie eine Singularität bleibt, verlässt über das produzierte Papier das System. Dagegen kann sich durch den hohen Grad der Wasserkreislaufschließung in einer Papierfabrik die Rotfärbung im System aufkonzentrieren und bei Wiederverwendung zu Wechselwirkungen mit dem Altpapierstoff führen. Eine Reinigung der Prozesswässer ist daher essentiell.

In den Kreislaufwässern können sich Rhodamine und Azopigmente wiederfinden. Je nach Stärke der Rotfärbung und der Probenahmestelle schwanken die Konzentrationen. Bedingt durch die hohe Farbstärke der Rhodamine, verursachen selbst geringste Konzentrationen eine visuell wahrnehmbare Verfärbung. In der industriellen Praxis werden die bei der Eindickung der Stoffsuspension und der Entwässerung von Rejekten und Schäumen anfallenden Filtrate gesammelt und gereinigt. Stand der Technik sind Verfahren, die nach dem Prinzip der Sedimentation, Filtration und Druckentspannungsflotation arbeiten. Durch die im Idealfall vollständige Feststoffabtrennung (Totalflotation) unterscheidet sich die Druckentspannungsflotation wesentlich von selektiven Flotationsverfahren, wie sie z.B. beim Deinking (Druckfarbenflotation) oder bei der Erzaufbereitung (Mineralfotation) Anwendung finden. Aufgrund

verschiedener Vorteile, wie niedriger Investitionskosten, geringer Platzbedarf und kurze Aufenthaltszeiten bei gleichzeitig gutem Wirkungsgrad, gewinnt die Flotation als Trennverfahren zunehmend an Bedeutung. In modernen Aufbereitungsanlagen sind eine oder mehrere Flotationsanlagen installiert, deren Aufgabe es ist, eingetragene feinste ungelöste, kolloidale und evtl. auch gelöste Stoffe aus dem Wassersystem zu entfernen. Dazu wird das Prozesswasser in einem Luftsättigungs-Reaktor bei erhöhtem Druckniveau mit Luft gesättigt. Bei der folgenden Entspannung entstehen feinste Luftbläschen, die sich an kleinste Flocken anlagern und diese flotieren können. Voraussetzung dafür ist, dass die Inhaltsstoffe destabilisiert, gefällt und geflockt werden. Bei der Destabilisierung werden gleich geladene Partikel durch Gegenladungen bis an den isoelektrischen Punkt herangeführt, so dass eine Ladungsneutralisation eintritt. Unter der anschließenden Fällung versteht man die Sammlung und den Einschluss der Stoffe in eine Mikroflocke. Die Flockung verursacht eine Agglomeration der Mikroflocken zu Makroflocken, welche nach Anlagerung an Luftblasen an die Oberfläche der Suspension getragen werden. Fällung und Flockung werden durch Dosierung von Metallsalzen und/oder Polymeren erreicht. Anstelle der Fällung mit einem Metallsalz kann auch eine Adsorption stattfinden, wenn ein Adsorbens (z.B. Bentonit) verwendet wird⁸⁵. In der Praxis ist meist ein kombinierter Einsatz von zwei bis drei geeigneten Hilfsmitteln erforderlich.

Laborversuche dokumentieren den Erfolg einer Druckentspannungsflotation zur Verringerung der Rotfärbung in einem Filtrat, wie die folgenden Ausführungen belegen werden. Das zu reinigende Filtrat enthält die bekannten Farbmittel P.R. 57:1 und S.R. 49 und wurde bei der Entwässerung eines Flotationsschaums gewonnen. Der Schwerpunkt der Versuche liegt auf einer Reduktion des Farbstoffs, der die Rotfärbung im Filtrat stark erhöht. Das Verhältnis der Konzentrationen verschiebt sich im Vergleich zum Probedruck deutlich zu Gunsten des Farbstoffs und belegt eine überproportionale Wiederfindung im Filtrat des undeinkten und deinkten Faserstoffs. Auf insgesamt höherem Konzentrationsniveau ist dies im Filtrat des Flotationsschaums noch ausgeprägter der Fall. Da der Farbstoff nachweislich einen hohen Einfluss hat, z.T. gelöst vorliegt und eine kationische Ladung besitzt, muss die Zugabe an Flotationsschemikalien auf die Aufgabenstellung abgestimmt sein. Die Kombination aus einem Polyaluminiumchlorid (PAC) und anionischen Polymer (Polyacrylamid/Acrylat) soll primär die Neutralisierung und Flockung des Farbstoffs ermöglichen. Nach Zugabe der Chemikalien wird das Filtrat in einer Druckentspannungsflotation behandelt. Als Referenz dient das ohne Chemikalien flotierte Filtrat. Der Ausgangszustand und Erfolg der Flotation sind anhand des a^* -Werts der Membranfilterpräparate in Abb. 5-17 dargestellt.

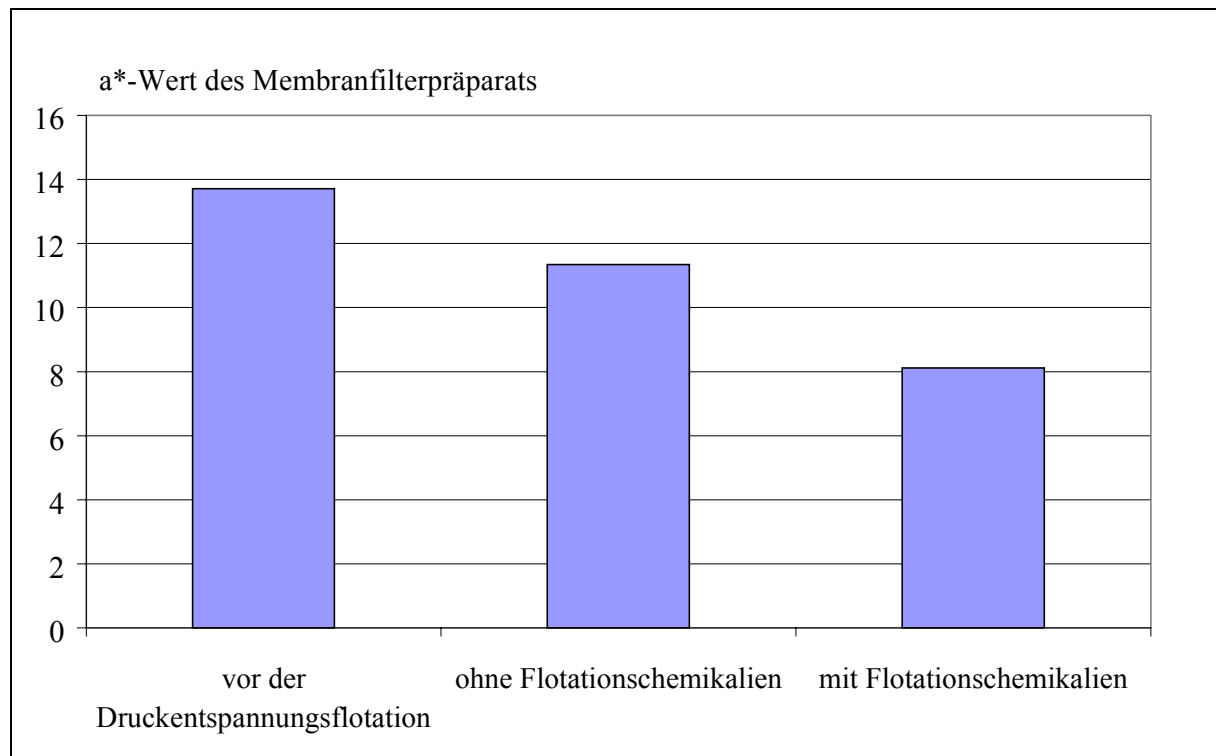


Abb. 5-17: Einfluss der Druckentspannungsflotation auf den a*-Wert des Filtrats, gemessen an einem Membranfilterpräparat

Die Behandlung hat zwar eine Verringerung der Rotfärbung zur Folge, trotzdem verbleibt ein signifikanter Rotstich, der durch Konzentrationen im $\mu\text{g/l}$ -Bereich verursacht wird. Ein Blick auf die Konzentrationen erlaubt ein differenziertes Bild (Abb. 5-18). Zu beachten ist die mehr als doppelt so hohe Konzentration des Farbstoffs vor der Druckentspannungsflotation. Bereits ohne Flotationschemikalien führt der Austrag feinsten, hydrophober Partikel zu einer Reduktion von 52 % (S.R. 49) bzw. 31 % (P.R. 57:1). Die Unterschiede weisen darauf hin, dass die Farbstoffe vor der Druckentspannungsflotation mindestens teilweise getrennt vorlagen und sich unterschiedlich flotieren lassen. Die kombinierte Zugabe von Fällungs- und Flockungsmitteln erlaubt eine weitere Verringerung der Farbstoffkonzentration um 80 % im Vergleich zum Ausgangswert. Der gestiegene Entfernungsgrad des Farbstoffs ist auf die Wirkung der Polymere zurückzuführen, die den Farbstoff fällen und flocken. Der Entfernungsgrad des Pigments erfährt dagegen keine Verbesserung.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen nur Ansätze auf. Eine weitere Optimierung und Verifikation an sehr viel komplexeren praxisrelevanten Systemen ist erforderlich. Bestehende Flotationschemikaliensysteme sind zumeist auf die Entfernung anionischer Störstoffe ausgerichtet. Ob diese Systeme speziell auf die temporär auftretende Rotfärbung abgestimmt werden, bleibt

fraglich. Die Neuinstallation und der Betrieb einer Druckentspannungsflotation sind in jedem Fall mit höheren Kosten verbunden. Unabhängig davon wird deutlich, welchen negativen Einfluss der Farbstoff auf das Kreislaufwassersystem hat. Eine interessante, wenn auch z.Z. noch sehr kostenintensive Alternative, stellt die Behandlung von Kreislaufwässern mit Ozon dar. Versuche an rotgefärbten biologisch gereinigten Abwässern führten zu einer deutlichen Verringerung des Gehalts an Rhodamin B¹⁰⁸.

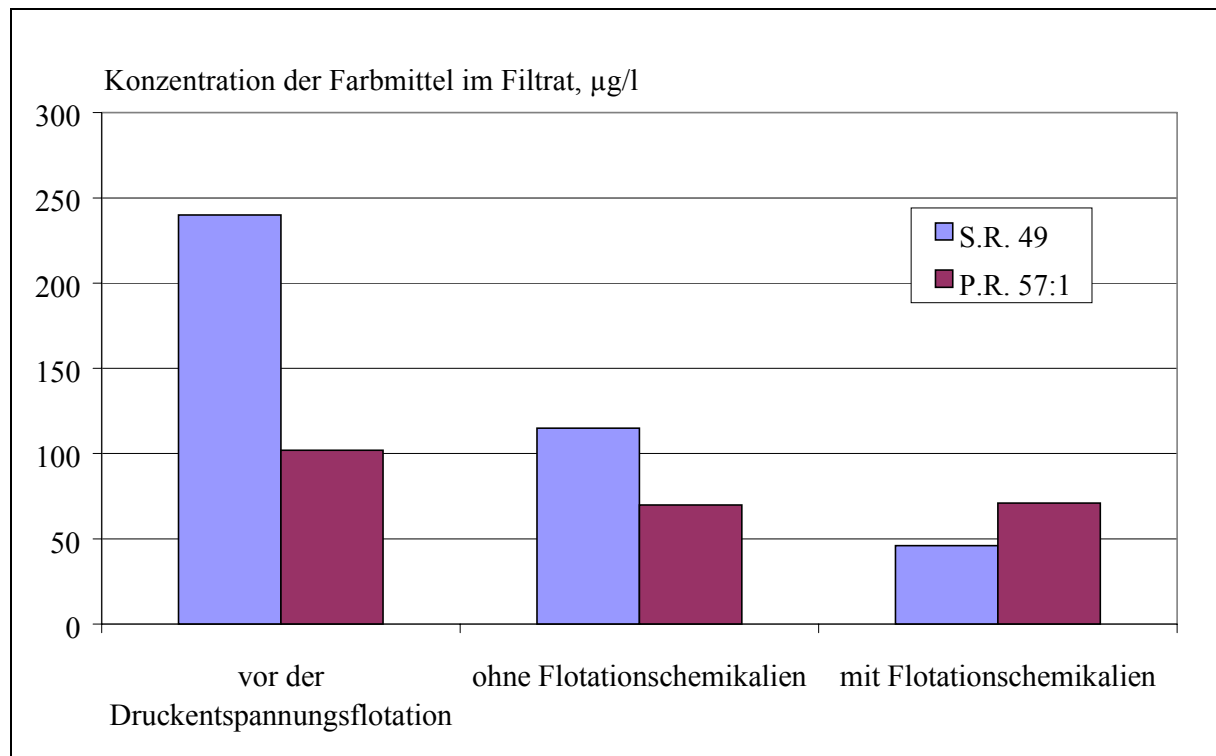


Abb. 5-18: Einfluss der Druckentspannungsflotation auf die Konzentration an S.R. 49 und P.R. 57:1 im Filtrat

Ein Großteil des an der Papiermaschine anfallenden Wassers wird sofort wieder zur Stoffverdünnung vor der Blattbildungszone verwendet. Der Rest gelangt nach einer Entstoffung in die Altpapieraufbereitung und in die Abwasserreinigungsanlage (ARA). Eine Rotfärbung dieser Wässer kann in Einzelfällen auftreten. Untersuchungsergebnisse zur Wirkung verschiedener Aggregate der Faserrückgewinnung und der Abwasserreinigung liegen nicht vor.

5.3 Nuancierung

Die Nuancierung dient dem Ausgleich von Farbschwankungen von Halbstoffen und der Einstellung vorgegebener Farborte von Papieren. Großer Unterschied zu allen vorgenannten

Maßnahmen ist, dass die Konzentration roter Farbstoffe nicht verringert, sondern lediglich ihre optischen Folgen kompensiert werden. Das grundlegende Wirkprinzip der Nuancierung sei am Beispiel der Weißnuancierung veranschaulicht. Alle bei der Papierherstellung verwendeten Faserstoffe haben einen mehr oder weniger ausgeprägten Gelbstich, der durch die Stärke des Abfalls der Reflexionskurve im blauen Spektralbereich zwischen 380 und 500 nm verursacht wird. Der Gelbstich kann durch Zusatz von blauen oder violetten Farbstoffen unterdrückt werden. Derartige Farbstoffe absorbieren gelbgrünes Licht. Es findet eine subtraktive Farbmischung mit der Komplementärfarbe statt³². Angewandt auf die Nuancierung von rotstichigen Proben bedeutet dies die Zugabe von blauen/grünen Farbstoffen, welche Strahlung ab 575 nm absorbieren. Die Nuancierung beeinflusst gezielt nur das Absorptionsverhalten. In der optischen Zustandsebene bedeutet dies einen horizontalen Verlauf, der immer mit einem Helligkeitsverlust, verursacht durch eine Verringerung des Reflexionsvermögens, verbunden ist.

Abzugrenzen ist das Prinzip der Fluoreszenz, nach dem z.B. optische Aufheller wirken. Dabei wird (unsichtbare) ultraviolette Strahlung absorbiert und als längerwelliges Licht im sichtbaren blauen Spektralbereich emittiert. Auf diese Weise wird die Reflexion des sichtbaren Lichts erhöht, Helligkeitsverluste treten nicht auf.

Nuancierfarbstoffe werden in kleinsten Mengen (20 bis 100 g/t)¹⁰⁹ im Konstantteil der Papiermaschine während oder nach der Mischung der Halbstoffkomponenten in die hochverdünnte Suspension eingebracht. Zur Farbortkorrektur sind Farbstoffe in allen Grundfarben notwendig. Der Farbton kann an der Papiermaschine kontinuierlich gemessen und die Farbmenge über Dosierpumpen der Suspension geregelt zugegeben werden. Als Folge der Nuancierungsintensität ergibt sich immer ein mehr oder minder starker Abfall der Helligkeit, der entweder in Kauf genommen oder durch überproportionale Steigerung in der Aufbereitung einer Halbstoffkomponente kompensiert werden muss. Davon abgesehen, kann eine Rotfärbung des bei der Entwässerung auf der Papiermaschine anfallenden Filtrats wieder hervortreten.

Die Nuancierung erhöht die Produktionskosten und führt zu Schwankungen in der Helligkeit des Papiers. Wird keine Nuancierung durchgeführt, sind Schwankungen der Farborte im Fertigprodukt zwangsläufig. Beide Fälle sind im Sinne einer hohen Qualitätskonstanz kontraproduktiv.

5.4 Zusammenfassende Betrachtung und Bewertung

Ursache der Rotfärbung ist immer die qualitative und quantitative Präsenz roter Farbstoffe. Sie gelangen als Bestandteil eines Druckerzeugnisses in eine Altpapiermischung. Innerhalb der Altpapieraufbereitung werden keine rotfärbenden Substanzen gebildet oder zugegeben. Konsequenterweise ist eine Lösung nur dann dauerhaft erfolgreich, wenn sie an der Wurzel des Problems ansetzt, d.h. die Rezyklierbarkeit eines jeden Druckerzeugnisses gewährleistet ist. Dies gilt nur unter der Voraussetzung, dass sich keine antagonistischen Wechselwirkungen in einer Altpapiermischung ergeben.

Rhodaminfarbstoffe und Rhodaminpigmente lassen sich schlechter als verlackte Azopigmente flotieren, verfärben das Kreislaufwasser stärker und sind mit konventionellen Bleichstufen nicht zu entfärben. Die Verringerung, die Substitution oder der Verzicht von Rhodaminfarbstoffen in Druckfarben sind in Erwägung zu ziehen, wenn die Rezyklierbarkeit von Druckprodukten zu verbessern ist, die eine Rotfärbung im deinkten Stoff und/oder Filtrat verursachen. Dass der Einsatz dieser Farbstoffe, bezogen auf eine durchschnittliche Altpapiermischung, von untergeordneter Bedeutung ist, spielt keine Rolle. Qualitätsverluste im Druckbild sind hinzunehmen oder durch geeignete, evtl. neu zu entwickelnde Substitute zu kompensieren, die durch Entwicklungs- und Rohstoffkosten den Druckfarbenpreis erhöhen können. Um Wettbewerbsverzerrungen auf den Märkten für die Herstellung von Druckprodukten und Druckfarben zu vermeiden, sollten unternehmensübergreifende, europaweite Aktivitäten erfolgen.

Im Rahmen der Altpapieraufbereitung kann eine Rotfärbung, verursacht durch verlackte Azopigmente, wirkungsvoll mittels reduktiver Dithionitbleiche, Umstellung auf pseudoneutrale Fahrweise und Druckentspannungsflotation reduziert werden. Zahlreiche Erfahrungen aus der Industrie bestätigten den Erfolg von Anlagenkonzepten, die eine reduktive Bleiche und Druckentspannungsflotation beinhalten¹⁸. Vor dem Hintergrund, dass P.R. 57:1 das bedeutendste Skalenpigment darstellt, reichen diese Optionen aus. Es besteht kein akuter Forschungsbedarf. In diesem Zusammenhang sollte für die endgültige Bewertung der Rezyklierbarkeit von Druckerzeugnissen eine Bleichstufe berücksichtigt werden.

Rhodaminfarbstoffe lassen sich mittels Druckentspannungsflotation aus dem Kreislaufwassersystem entfernen. Der Wirkungsgrad steigt, wenn Flotationschemikalien verwendet wer-

den. Für die Zukunft muss die Erprobung alternativer Bleichchemikalien zur Entfärbung stabiler polycyclischer Farbmittel wie z.B. der Rhodamine weiter in den Mittelpunkt der Forschung und Anwendung rücken.

Der Bedruckstoff hat im Illustrationstiefdruck einen großen Einfluss auf die Rotfärbung. Die Erfahrungen sind genereller Natur und bestätigen grundsätzliche Unterschiede, die bereits von anderen Druckfarben bekannt sind. Spezielle Schlüsse für die Rotfärbung sind nicht zu ziehen. Die Ergebnisse im Offsetbereich belegen einen überraschend geringen Effekt des Bedruckstoffs. Die Deinkbarkeit des P.R. 57:1 kann in gewissem Rahmen durch den Herstellungsprozess beeinflusst werden. Signifikante Verbesserungen sind analog zur Verwendung von alkalistabilen Pigmenten nicht zu verzeichnen. Ein höherer Anteil Druckfarbenbinder führt zu keinem Erfolg.

Die Altpapieringangskontrolle offenbart ein Potenzial, kann aufgrund der rein visuellen Beurteilung aber nur eine flankierende Maßnahme darstellen. Entwässerung und Wäsche des deinkten Stoffs erreichen eine Verringerung der Rotfärbung, verlagern das Problem aber in das Kreislaufwassersystem. Ob die Rotfärbung hier weniger folgenschwer ist, bleibt zu klären. Die Nuancierung ist aufgrund ihrer Nachteile weiterhin nur eine pragmatische Notlösung.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Bereich höherwertiger graphischer Papiere (ungestrichene und gestrichene holzhaltige Papiere als SC- und LWC-Papiere) befindet sich das Potenzial für eine Steigerung des Altpapiereinsatzes, die von Politik sowie Gesellschaft gewünscht wird und ökologisch wie ökonomisch Sinn macht. Eine Steigerung und die damit verbundenen ökonomischen Vorteile können aber nur dann realisiert werden, wenn die Qualitätseigenschaften des deinkten Altpapierstoffs keinerlei Nachteile auf das Endprodukt haben und die Summe aus Rohstoff- und Aufbereitungskosten unter denen des zu substituierenden Primärfaserstoffs liegen. Für den Einsatz in höherwertigen graphischen Papieren sind die optischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Dem entgegen steht die phasenweise auftretende Rotfärbung von deinktem Altpapierstoff. Eine Rotfärbung liegt vor, wenn die Maßzahl a^* des CIELAB-Farbraums den Wert von +1 überschreitet.

Um die Ursachen und Massnahmen einer Verringerung der Rotfärbung untersuchen zu können, wurden verschiedene chemische Analysegänge entwickelt. Der Einsatz von Dünnschicht- und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ermöglichte die Identifikation der ursächlichen Substanzen. Die kolorimetrische Bestimmung der Konzentration der Substanzen fand unter Verwendung einer Molekülabsorptionsspektroskopie statt. Die Beurteilung der Rotfärbung berücksichtigt gleichermaßen die Konzentration und den optischen Effekt - ausgedrückt durch die Maßzahlen des CIELAB-Farbraums - eines Farbmittels. Diese Trennung ist notwendig, da aufgrund einer Veränderung der Verteilung des Druckfarbenpartikelspektrums während der Aufbereitung keine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration des Farbmittels als Druckfarbenbestandteil und den farbmetrischen Maßzahlen besteht. Darüber hinaus erlauben integrale optische Kenngrößen keine differenzierte Bewertung einzelner Farbmittel in einer Probe.

Ursache der Rotfärbung von deinktem Altpapierstoff (Deinkingstoff) und seinem korrespondierenden Filtrat sind verlackte BONS- und β -Naphthol-Pigmente sowie Farbmittel auf Rhodaminbasis. Die genannten Farbmittel gelangen über Illustrationstiefdruck- und Offsetdruckfarben in die aufzubereitende Altpapiermischung. Der Eintrag über weitere Druckerzeugnisse, massegefärbte oder nuancierte Papiere ist von untergeordneter Bedeutung.

Die identifizierten verlackten Azopigmente gehören zu den quantitativ bedeutendsten roten Druckfarbepigmenten. Restkonzentrationen im Deinkingstoff, abhängig von der eingetragenen Menge und dem Wirkungsgrad der Druckfarbentfernung, sind daher zu erwarten. Die Deinkbarkeit der verlackten Azopigmente wird durch das pH-Wert-Milieu während der Zerfaserung des Altpapiers beeinflusst. Als Ergebnis einer Modellierung des Zerfaserungsprozesses anhand eines Probedrucks offenbart sich die Zugabe an Natronlauge als der wichtigste Prozessparameter. Infolge der Zugabe wird die Größe der Druckfarbenpartikel reduziert, was sich in einem niedrigeren Wirkungsgrad der Druckfarbenflotation und einer stärkeren Rotfärbung niederschlägt. Grund ist die im Gegensatz zu anderen bunten Skalenpigmenten unzureichende Alkalistabilität der verlackten Pigmente, die vermutlich zu einem Auslaugen führt. Die im Illustrationstiefdruck gewonnenen Resultate sind auf den Offsetdruck übertragbar.

Die Einsatzmengen von Rhodaminpigmenten (B- und 6G-Typen) sind relativ gering, so dass eine Rotfärbung eher selten auftritt. Farbstoffe auf Rhodamin B-Basis werden dagegen häufig zur Nuancierung von Illustrationstiefdruckfarben (Skalen- und Schmuckfarben) verwendet. Die Konzentrationen der äußerst farbstarke und brillanten Rhodaminfarbstoffe sind dabei im Vergleich mit den verlackten Azo- und Rhodaminpigmenten deutlich niedriger. Im Rahmen der Modellierung des Zerfaserungsprozesses zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit der Deinkbarkeit eines Rhodamin B-Farbstoffs von den Prozessparametern. Aufgrund einer schlechteren Ablösung von der Faser fällt die Deinkbarkeit des Farbstoffs in Relation zu einem verlackten Azopigment niedriger aus. Ursache ist die hohe Affinität des kationischen Farbstoffs zu holzhaltigen Fasern. Zudem wird das Filtrat überproportional verfärbt.

Die Entfernungsgrade von Rhodaminfarbstoff und verlacktem Azopigment weisen keine signifikant negativen Differenzen zu den Zielvorgaben einer Deinkbarkeit von Druckerzeugnissen auf. Dies gilt auch für den Einsatz von verlackten Azopigmenten in Offsetdruckfarben. Der Unterschied zu anderen bunten Druckfarben (Cyan, Gelb) resultiert vielmehr aus dem generellen Einfluss roter Druckfarbenpartikel auf das Reflexionsvermögen. Verbleibende Konzentrationen im deinkten Altpapierstoff besitzen keine positive Wirkung auf den Weißgrad oder den Hellbezugswert, sondern werden visuell als störend wahrgenommen. Dies tritt besonders dann verstärkt zu Tage, wenn der Massenanteil roter Druckfarbe überproportional hoch ist, sehr farbstarke und in ihrem Farbton außergewöhnliche Farbmittel zum Einsatz kommen und der Entfernungsgrad eines Farbmittels im Vergleich mit anderen Buntfarben niedriger ausfällt.

Die Verringerung der Rotfärbung muss sich einerseits auf die Verbesserung der Deinkbarkeit einzelner Druckerzeugnisse und Maßnahmen innerhalb der Altpapieraufbereitung andererseits fokussieren.

Im Rahmen der Altpapieraufbereitung kann eine Rotfärbung, verursacht durch verlackte Azopigmente, neben einer Druckfarbenflotation wirkungsvoll mittels reduktiver Dithionitbleiche, Umstellung auf pseudoneutrale Fahrweise und Druckentspannungsflotation verringert werden. Eine Modifikation der Zerfaserungsbedingungen und die Entfärbung mit konventionellen Bleichstufen erlauben dagegen keine Verringerung der Konzentration von Rhodaminfarbstoffen. Zukünftige Entwicklungen auf dem Gebiet der Altpapierbleiche sollten den Einsatz alternativer Bleichchemikalien zur Entfärbung stabiler polycyclischer Farbstoffe berücksichtigen. Dagegen lassen sich die Konzentrationen von Rhodaminfarbstoffen im Filtrat durch eine Druckentspannungsflotation, deren Wirkungsgrad durch die Zugabe von Chemikalien verbessert werden kann, erfolgreich vermindern. Als ultima ratio kann eine Rotfärbung durch entsprechende Nuancierung in der Maschinenbütte endgültig kompensiert werden, was jedoch zu einem Verlust des Reflexionsvermögens des Deinkingstoffs und des daraus hergestellten Papiers führt.

Im Sinne eines präventiven Handelns ist langfristig die Verbesserung der Deinkbarkeit von Druckprodukten anzustreben, die eine Rotfärbung verursachen. Neben dem Bedruckstoff spielt die Zusammensetzung der Druckfarbe eine wichtige Rolle. Die Deinkbarkeit von Drucken lässt sich durch den Herstellungsprozess eines verlackten Azopigments, die Verwendung von alkalistabilen Pigmenten und einen höheren Bindemittelanteil nicht entscheidend verbessern. Vor dem Hintergrund, dass verlackte Azopigmente die wichtigsten Rotpigmente darstellen und die o.g. prozesstechnologischen Optionen bestehen, liegt kein akuter Optimierungsbedarf vor. Rhodaminfarbstoffe und -pigmente lassen sich schlechter als verlackte Azopigmente flotieren, verfärben das Filtrat stärker und sind mit konventionellen Bleichstufen nicht zu entfärben. Die Verringerung, die Substitution oder der Verzicht von Rhodaminfarbstoffen in Druckfarben sind deshalb in Erwägung zu ziehen. Aus Sicht des Deinkingprozesses sollte ein Substitut gut flotierbar und irreversibel entfärbbar sein. Im Illustrationstiefdruck beeinflussen gestrichene Papiersorten im Vergleich mit ungestrichenen Papieren die Rotfärbung positiv. Druckfarbenablösung und -entfernung verbessern sich deutlich. Dagegen besitzt der Bedruckstoff im Offsetbereich einen überraschend geringen Effekt auf die Rotfärbung.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen die derzeitigen Entwicklungen bei der Herstellung von Druckerzeugnissen in Bezug auf die Rotfärbung von Deinkingstoff in einem kritischen Licht erscheinen. Der Trend zum Mehrfarbendruck mit einem höheren Anteil an bunten Druckfarben verstärkt das Problem. Im Illustrationstiefdruck von Katalogen und Offsetdruck wird dies durch die Entwicklung zu niedrigeren flächenbezogenen Massen und ungestrichenen Papierqualitäten verschärft. Die Problematik der Rotfärbung steht in diesem Zusammenhang beispielhaft für die Forderung, dass bereits bei der Gestaltung von Druckerzeugnissen deren Deinkbarkeit Berücksichtigung findet. Verleger, Drucker, Papier- und Druckfarbenhersteller sollten daher noch enger als bisher zusammenarbeiten, um eine Steigerung des Altpapiereinsatzes über das derzeitige Niveau hinaus zu ermöglichen.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Göttsching, L.:
Altpapier im Wettbewerb mit Primärfaserstoffen.
Das Papier 52 (1998), Nr. 10A, V69 - V71
- 2 N.N.:
Ein Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie.
Verband Deutscher Papierfabriken e.V., Bonn, 2001
- 3 Hunold, M.:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen über quantitative und qualitative Auswirkungen steigender Altpapier-Einsatzquoten auf das Recyclingsystem Papier-Altpapier.
Technische Hochschule Darmstadt, Institut für Papierfabrikation, Fachbereich Maschinenbau, Dissertation, D17, 1996
- 4 Ortner, H.; Fischer, S.:
Upgrading von Altpapier für hochwertige holzhaltige Papiersorten.
Das Papier 48 (1994), Nr. 10A, V112 – V119
- 5 Putz, H.-J.:
Upcycling von Altpapier für den Einsatz in höherwertigen graphischen Papieren durch chemisch-mechanische Aufbereitung (Deinken und Bleichen).
Technische Hochschule Darmstadt, Institut für Papierfabrikation, Fachbereich Maschinenbau, Dissertation, D17, 1987
- 6 Selder, H.:
Recovered fibres for improved newsprint, SC and LWC papers.
27th EUCEPA Conference, Grenoble, France, 1999
- 7 Kibat, K.-D.:
Herausforderungen und Chancen für den Altpapiereinsatz im neuen Jahrzehnt.
Wochenblatt für Papierfabrikation 128 (2000), Nr. 14/15, 965 - 974
- 8 N.N.:
European list of standard grades of recovered paper and board.
CEPI/B.I.R., Brüssel, 1999
- 9 Schall, N.; Riebeling, U.; Isermann, R.; Hughes, D.:
Mehrfarbenoffset – eine Herausforderung für den Zeitungsdruck.
Wochenblatt für Papierfabrikation 129 (2001), Nr. 11/12, 758 - 766
- 10 Selder, H.:
Insert advertising demands drive upgrade in recycle requirements.
Pulp & Paper Europe 5 (2000), No. 6, 65 - 69

- 11 N.N.:
Druckfarbenabsatzmengen im Jahre 2000.
Interne Statistik, Verband der Druckfarbenindustrie, Frankfurt am Main, 2001
- 12 Ackermann, C.; Putz, H.-J.; Göttching, L.:
Druckerzeugnisse auf dem Prüfstand – Prozesssimulierte Charakterisierung der Rezyklierbarkeit.
Internationale Papierwirtschaft 3 (2001), T48 – T53
- 13 N.N.:
Newsshade 95: A new proposed IFRA standard for newsprint shade and its measurement.
IFRA Special Report 1.11, IFRA, Darmstadt, 1995
- 14 Behrens, H.:
Färbungsstandard für LWC-Papier im Tiefdruck.
Information des Bundesverband Druck und Medien, Wiesbaden, 1993
- 15 Hanecker, E.:
Charakterisierung von Altpapierstoffen durch vergleichende Untersuchungen in INGEDE-Mitgliedsfirmen.
Abschlußbericht INGEDE-Projekt 4796 PTS, München, 1997
- 16 Selder, H.; Dočkal-Baur, J.:
Katalytische Bleiche und Farbortkorrektur von Zellstoff, Holzstoff und Altpapier (Teil I).
Wochenblatt für Papierfabrikation 123 (1995), Nr. 10, 417 - 423
- 17 N.N.:
DIN EN ISO 7887: Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung.
Beuth-Verlag, Berlin, 1994
- 18 Müller-Mederer, C.; Putz, H.-J.:
Grundlagenuntersuchung zur Rotfärbung von Deinkingstoff und Abwasser.
Abschlussbericht INGEDE-Projekt 5997 IfP, Darmstadt, 1999
- 19 Ackermann, C.; Hanecker, E.:
Entwicklung von Kriterien zur Bewertung von Druckerzeugnissen hinsichtlich ihrer Rezyklierbarkeit.
Abschlussbericht INGEDE-Projekt 6098 IfP/PTS, Darmstadt, 2000
- 20 Ackermann, C.:
Rezyklierbarkeit von Druckerzeugnissen 2001.
INGEDE-Projekt 7401 IfP, Darmstadt, in Bearbeitung
- 21 Frank, E.:
Deinkbarkeit roter Offsetdruckfarben.
Wochenblatt für Papierfabrikation 124 (1996), Nr. 6, 225 – 227

- 22 Carré, B.; Mangin, L.; Galland, G.; Vernac, Y.:
Deinking difficulties related to ink formulation, printing, process and type of paper.
Tappi 83 (2000), Nr. 6, 60
- 23 Hanecker, E.; Völkel, H.-G.; Weigl, J.; Weigl, Ch.:
Entwicklung eines ökologisch-wirtschaftlichen Peroxidbleichsystems für Holzstoff
und Altpapierstoff mit modifizierten anorganischen Ionentauschern.
Wochenblatt für Papierfabrikation 126 (1998), Nr. 9, 387 - 395
- 24 Eckert, K.; Korhonen, K.:
Vorstellung des Werks Sachsen Papier Eilenburg.
Das Papier 48 (1994), Nr. 12, 785 - 790
- 25 Blechschmidt, J.; Strunz, A.-M.; Knittel, A.:
Einfluss verschiedener Druckfarben und Bedruckstoffe auf die Druckfarben-
entfernung.
Das Papier 45 (1991), Nr. 10A, V 41 – V48
- 26 Frank, E.:
Zum Verhalten bunter Druckfarben beim Deinken – eine Auswertung von INGEDE-
Forschungsarbeiten.
Wochenblatt für Papierfabrikation 124 (1996), Nr. 19, 834 – 837
- 27 Jokinen, G.; Baak, R.; Traser, G.; Rohringer, P.:
Optical brighteners for high white coated papers.
Wochenblatt für Papierfabrikation 128 (2000), Nr. 9, 590 – 593
- 28 Luo, Ch.:
Lichtinduzierte Vergilbung von ligninhaltigen Faserstoffen und Vermeidungs-
maßnahmen.
Technische Hochschule Darmstadt, Institut für Papierfabrikation, Fachbereich Ma-
schinenbau, Dissertation, D17, 1993
- 29 Singer, H.; Murr, J.:
Ursachen sowie Maßnahmen zur Verringerung der Färbung biologisch gereinigter Pa-
pierfabrikationsabwässer.
Das Papier 50 (1996), Nr. 11, 617 – 625
- 30 Schmid, F.; Reitberger, M.; Demel, I.:
Mikroskopische Untersuchungen von Belebtschlamm in biologischen Abwasser-
reinigungsanlagen der Papierindustrie.
Das Papier 50 (1996), Nr. 6, 367 – 374
- 31 N.N.:
DIN 5033 – 1: Farbmessung - Grundbegriffe der Farbmetrik.
Beuth-Verlag, Berlin, 1979
- 32 Götsching, L.; Katz, C.;
Papierlexikon.
Deutscher Betriebswirte Verlag, Gernsbach, 1999

- 33 Herbst, W.; Hunger, K.:
Industrielle organische Pigmente, 2. Auflage.
VCH Verlag, Weinheim, 1995
- 34 N.N.:
DIN 55943: Farbmittel – Begriffe.
Beuth-Verlag, Berlin, 2001
- 35 N.N.:
DIN 55944: Farbmittel - Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten.
Beuth-Verlag, Berlin, 1990
- 36 N.N.:
Colour Index, 3rd edition.
Society of Dyers and Colourists, Yorkshire, England, 1971/76 (Ergänzungsband)
- 37 Mortimer, C.E.:
Chemie – Basiswissen der Chemie, 7. Auflage.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2001
- 38 Skoog, D.A.; Leary, J.J.:
Instrumentelle Analytik – Grundlagen, Geräte, Anwendungen.
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
- 39 Gottwald, W.; Heinrich, K.H.:
UV/VIS-Spektroskopie für Anwender.
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998
- 40 Wittke, G.:
Farbstoffchemie, 3. Auflage.
Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt, 1992
- 41 Kubelka, P.; Munk, F.:
Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche.
Zeitschrift für technische Physik 32 (1931), Nr. 11a, 593 - 601
- 42 Völz, H.G.:
Industrielle Farbprüfung – Farbmetrische Testverfahren für Farbmittel in Medien.
VCH Verlag, Weinheim, 1990
- 43 N.N.:
DIN 6174: Farbmetrische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel.
Beuth-Verlag GmbH, Berlin, 1979
- 44 N.N.:
INGEDE-Methode 03: Optische Bewertung von Deinkingfiltraten.
INGEDE e.V., München, 1997

- 45 McCool, M.A.; Silveri, I.:
Removal of specks and nondispersed ink from a deinking furnish.
Tappi 70 (1987), Nr. 11, 75 - 79
- 46 Yule, J.A.C.; Nielsen, W.J.:
The penetration of light into paper and its effect on halftone reproduction.
Proc. Tech. Assoc. Graphic Arts 3 (1951), Nr. 2, 65 - 76
- 47 Jordan, B.D.; Popson, S.J.:
Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint.
J. Pulp Paper Science 20 (1994), Nr. 6, J161 – J167
- 48 Ackermann, C.;
Quantitative Bewertung von Druckfarbenablösung und Druckfarbenaustrag beim Deinken.
Abschlussbericht INGEDE-Projekt 4997 IfP, Darmstadt, 2001
- 49 Zief, M.; Kiser, R.:
Solid phase extraction for sample preparation.
Firmenschrift, J.T. Baker Inc., Philippsburg, USA, 1988
- 50 Bauer, K.; Gros, L.; Sauer, W.:
Dünnschichtchromatographie – Eine Einführung.
Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, 1989
- 51 Falbe, J.; Regitz, M.:
Römpp Chemie Lexikon, 10. Auflage.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996
- 52 Schöler, I.:
Quantifizierung ausgewählter roter Farbstoffe mittels chemisch-analytischer Verfahren.
Diplomarbeit Nr. 241, Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darmstadt, 2000
- 53 Heisz, O.:
Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie – ABC der Meß- und Analysetechnik.
Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987
- 54 Gottwald, W.:
RP-HPLC für Anwender.
VCH Verlag, Weinheim, 1993
- 55 Junge, B.:
Qualitative Analyse von rotfärbenden Substanzen in Deinkingstoff- und Kreislaufwasserproben.
Diplomarbeit Nr. 237, Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darmstadt, 2000

- 56 N.N.:
DIN 1349 - 1: Durchgang optischer Strahlung durch Medien – Optische klare Stoffe.
Beuth-Verlag, Berlin, 1972
- 57 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.:
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. Auflage.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995
- 58 Wittstadt, U.:
Einfluss der Druckfarbenzusammensetzung und des Bedruckstoffs auf die Rotfärbung
von Deinkingstoff.
Diplomarbeit Nr. 249, Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darm-
stadt, 2001
- 59 Harms, M.:
Modellierung der Rotfärbung von Deinkingstoff in Abhängigkeit von verfahrenstech-
nischen und chemischen Randbedingungen während der Altpapieraufbereitung.
Diplomarbeit Nr. 244, Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darm-
stadt, 2000
- 60 Funk, W.; Dammann, V.; Vonderheid, C.; Oehlmann, G.:
Statistische Methoden in der Wasseranalytik.
VCH Verlag, Weinheim, 1985
- 61 Koch, O.G.; Koch-Dedic, G.A.:
Handbuch der Spurenanalyse, 2. Auflage.
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974
- 62 Ackermann, C.; Müller, J.; Putz, H.-J.; Götttsching, L.:
Labor-Flotationszelle mit Injektorbelüftung.
Wochenblatt für Papierfabrikation 120 (1992), Nr. 21, 869 -874
- 63 N.N.:
DIN 54606-1: Kennzeichnung der Deinkbarkeit von bedrucktem Altpapier – Flotati-
ons-Deinking-Verfahren.
Beuth-Verlag, Berlin, 1995
- 64 Ackermann, C.; Hanecker, E.:
Methoden zur Bewertung der Deinkbarkeit – Wie wichtig ist eine Standardisierung ?
Wochenblatt für Papierfabrikation 128 (2000), Nr. 11/12, 740 – 748
- 65 N.N.:
INGEDE-Methode 05: Bewertung der Druckfarbenablösung durch Hyperwäsche mit
dem Haindl-McNett Fraktionator.
INGEDE e.V., München, 1997
- 66 Merlau, W.:
Beitrag zur Kenntnis des Flotationsprozesses in seiner Anwendung bei der Klärung
von Papier- und Pappenfabriksabwässern.
Technische Hochschule Darmstadt, Institut für Papierfabrikation, Fachbereich Ma-
schinenbau, Dissertation, D17, 1966

- 67 N.N.:
INGEDE-Methode 01: Herstellung von Probeblättern aus Deinkingstoff für die Bestimmung optischer Eigenschaften.
INGEDE e.V., München, 1997
- 68 N.N.:
ISO 5269/2-98: Zellstoff-Laborblattbildung für physikalische Prüfungen – Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren.
Beuth-Verlag, Berlin, 1998
- 69 Riempp, G.; Török, I.; Ackermann, C.; Götsching, L.:
Bildanalytische Bestimmung von Schmutzpartikeln in Altpapierstoffen – Teil I: Probenvorbereitung und Messungen.
Das Papier 47 (1993), Nr. 3, 128 – 136
- 70 Riempp, G.; Török, I.; Ackermann, C.; Götsching, L.:
Bildanalytische Bestimmung von Schmutzpartikeln in Altpapierstoffen – Teil II: Auswertung und Darstellung von Messergebnissen.
Das Papier 47 (1993), Nr. 4, 186 – 191
- 71 N.N.:
INGEDE-Methode 02: Bestimmung optischer Eigenschaften von Deinkingstoff.
INGEDE e.V., München, 1997
- 72 N.N.:
DIN 53140: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung von Normfarbwerten nach dem Dreibereichsverfahren.
Beuth-Verlag, Berlin, 1992
- 73 N.N.:
DIN EN ISO 4119: Halbstoffe - Bestimmung der Stoffdichte.
Beuth-Verlag, Berlin, 1996
- 74 N.N.:
DIN 54370: Prüfung von Zellstoff, Papier und Pappe - Bestimmung des Glührückstandes.
Beuth-Verlag, Berlin, 1999
- 75 Baumann, W.; Rothardt, T.:
Druckereichemikalien – Daten und Fakten zum Umweltschutz, 2.Auflage.
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999
- 76 Billmeyer, F.W.; Saltzman, M.:
Grundlagen der Farbtechnologie.
Muster-Schmidt Verlag, Göttingen, Zürich, 1993
- 77 Schreiben von Herrn Dr. M. Kanert vom 31.10.1997, Verband der Druckfarbenindustrie, Frankfurt am Main, 1997, unveröffentlicht
- 78 Schreiben von Herrn Dr. M. Kanert vom 31.07.1998, Verband der Druckfarbenindustrie, Frankfurt am Main, 1998, unveröffentlicht

- 79 Török, I. S.; Putz, H.-J.; Götttsching, L.:
Aufbereitung von Büro-Altpapier: Deinken und Bleichen.
Wochenblatt für Papierfabrikation 119 (1991), Nr. 11/12, 395 – 402
- 80 Müller-Mederer, C.; Junge, B.; Götttsching, L.:
Qualitative Analyse von rotfärbenden Substanzen in Deinkingstoff und Kreislaufwasser.
Wochenblatt für Papierfabrikation 128 (2000), Nr. 18 , 1215 - 1227
- 81 Öller, H.-J.; Hiermeier, P.:
Ursachen und Vermeidung der Rotfärbung in Kreislauf- und Restabwässern Altpapier verarbeitender Papierfabriken.
PTS-Forschungsbericht, PTS-FB 05/2000, München, 2000
- 82 Müller-Mederer, C.; Putz, H.-J.; Götttsching, L.:
Determination of colourants that cause red discolouration in deinked pulp and modeling their influencing conditions during recycled fiber processing.
6th Research Forum on Recycling, Montreal, Canada, 2001
- 83 Gruber, E.:
Planung und Auswertung von Versuchen unter Nutzung gängiger PC-Programme.
Vorlesungsumdruck, Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Makromolekulare Chemie Nachwachsender Rohstoffe, Darmstadt, WS 2000/2001
- 84 Ali, T.; McMellan, F.; Adiwinata J.; May, M.; Evans, T.:
Alkaline deinking of newsprint/magazine.
J. Pulp Paper Science 20 (1994), No.1, J2 – J8
- 85 Zippel, F.:
Wasserhaushalt von Papierfabriken.
Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main, 1999
- 86 Weigl, J.; Scheidt, W.; Phan-Tri, D.; Großmann, H.:
Zum Einfluss der Wasserhärte auf den Deinking-Prozess.
Wochenblatt für Papierfabrikation 115 (1987), Nr. 16, 733 - 738
- 87 Schwinger, K.; Dobias, B.:
The influence of calcium ions on the loss of fibre in the flotation deinking process.
2nd Research Forum on Recycling, Montreal, Canada, 1991
- 88 N.N.:
INGEDE-Methode 11: Bewertung der Rezyklierbarkeit von Druckerzeugnissen – Prüfung der Deinkbarkeit.
INGEDE e.V., München, 2001
- 89 Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter J.S.:
Statistics for experimenters.
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978

- 90 Danzer K.; Hobert, H.; Fischbacher, C.; Jagemann, K.-U.:
Chemometrik – Grundlagen und Anwendungen.
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001
- 91 Retzlaff, G.; Rust, G.; Waibel, J.:
Statistische Versuchsplanung, 2. Auflage.
Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978
- 92 Bley Müller, J.; Gehlert, G.; Gülicher, H.:
Statistik für Wirtschaftswissenschaftler, 6. Auflage.
Verlag Franz Vahlen, München, 1989
- 93 Sachs, L.:
Angewandte Statistik, 9. Auflage.
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999
- 94 Praast, H.; Götttsching, L.:
Modellierung optischer Eigenschaften von Papier bei Variation seiner Zusammensetzung.
Das Papier 50 (1996), Nr. 5, 221 – 232
- 95 Süss, H.U.; Schumacher, W.; Nimmerfroh, N.; Hopf, B.; Reinold, A.:
Zweistufige, alkalisch-saure Flotation zur Eliminierung schwer entfernbare Druckfarben aus Altpapier.
Das Papier 45 (1991), Nr. 3, 89 - 96
- 96 Putz, H.-J.; Götttsching, L.:
Zusammensetzung und Qualitätseigenschaften verschiedener Altpapiersorten.
Wochenblatt für Papierfabrikation 129 (2001), Nr. 6, 335 – 343
- 97 Frank, E.:
Untersuchungen zur Deinkbarkeit von Heatsetdrucken.
Wochenblatt für Papierfabrikation 121 (1993), Nr. 22, 949 – 951
- 98 N.N.:
DIN 16524 - 2: Prüfung von Drucken und Druckfarben des graphischen Gewerbes – Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene physikalische und chemische Einflüsse.
Beuth-Verlag, Berlin, 1965
- 99 Müller-Mederer, C.; Ackermann, C.:
Einfluss der Strichzusammensetzung auf das Deinkingverhalten gestrichener Papiere.
Abschlussbericht INGEDE-Projekt 6299 IfP, Darmstadt, 2001
- 100 Hanecker, E.; Großmann, H.; Förster, W.:
Über die Deinkbarkeit gestrichener und ungestrichener Papiere.
Wochenblatt für Papierfabrikation 121 (1993), Nr. 14, 589 – 595

- 101 Müller-Mederer, C.; Putz, H.-J.; Göttching, L.:
Possibilities to reduce red discolouration of deinked pulp.
Wochenblatt für Papierfabrikation 130 (2002), Nr. 10, 631 - 637
- 102 Renner, K.; Putz, H.-J.:
Untersuchungen zur Deinkbarkeit von wasserbasierendem Tiefdruck.
Abschlussbericht INGEDE-Projekt 2492 IfP, Darmstadt, 1994
- 103 Göttching, L.; Pakarinen, H.:
Recycled fiber and deinking.
Papermaking Science and Technology, Book 7, Fapet Oy, Helsinki, Finland, 2000
- 104 Hanecker, E.:
Charakterisierung von Altpapierstoffen durch vergleichende Untersuchungen in
INGEDE-Mitgliedsfirmen (Teil 2).
Abschlussbericht INGEDE-Projekt 6398 PTS, München, 2000
- 105 Ackermann, C.; Putz, H.-J.; Dočkal-Baur, J.; Selder, H.:
Neutraldeinking – Möglichkeiten der Optimierung.
Wochenblatt für Papierfabrikation 127 (1999), Nr. 11/12, 754 – 764
- 106 N.N.:
Dye-breaking agents database.
TAPPI Press, Atlanta, USA, 1996
- 107 Junge, B.:
Untersuchung der Mechanismen der Rotfärbung von Deinkingstoff und Kreislaufwas-
ser und deren Beeinflussung durch Flotation und Bleiche.
Studienarbeit Nr. 235, Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darm-
stadt, 1998
- 108 Öller, H.-J.; Weinberger, G.; Demel, I.:
Weitergehende CSB-Elimination und Entfärbung durch Ozonbehandlung biologisch
gereinigter Papierfabriksabwässer.
Das Papier 51 (1997), Nr. 4, 177 - 182
- 109 Wenderoth, E.; Hunke, B.:
Alternative Weißnuancierung.
Wochenblatt für Papierfabrikation 121 (1993), Nr. 16, 649 – 653