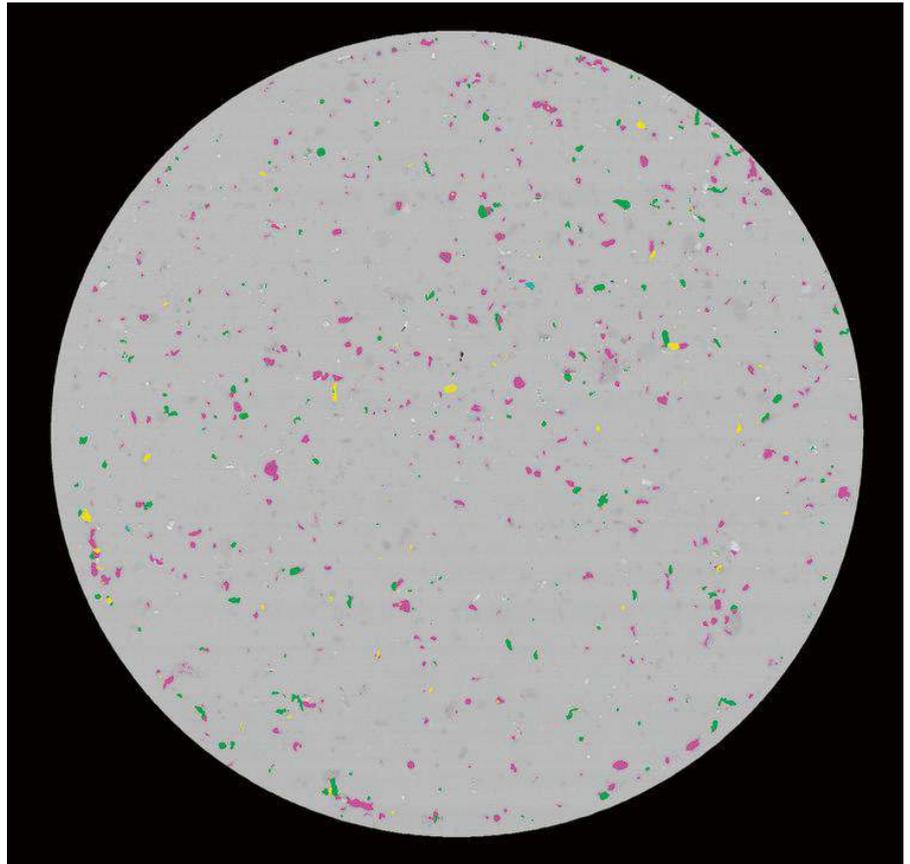


NIR-Bild eines Filterblatts aus der INGEDE-Methode 4 mit farbkodierter Visualisierung der klebenden Partikel (Makrostickys, magenta) und der Kunststoffpartikel PE/EVA (grün), PS (gelb) und PET (blau)



Neues Messverfahren zur direkten Makrosticky-Bestimmung

Anwendung der NIR-Imaging Messtechnik zur Stickyanalyse

Das neue NIR-Imaging-Messverfahren ermöglicht die direkte Bestimmung von Makrostickys. Makrostickys werden ohne Abtrennungsschritt direkt in Laborblättern von Stoffproben oder in Proben des Fertigpapiers quantitativ nach Anzahl, Größe und Fläche bestimmt und chemisch identifiziert. Die Steuerung der Messung und die Auswertung erfolgt automatisch über ein Modul des PTS Bildanalysemesssystems *DOMASmultispec*. Eine Messung von 40 x 40 cm Fertigpapier oder vier Laborblättern (Ø 20 cm) inklusive der Auswertung dauert ca. 5 min.

Das neue Messverfahren ermöglicht die Makrosticky-Analyse an wesentlich mehr Probenmaterial, in kürzerer Zeit und mit weniger Personalaufwand als bei den bisher angewendeten Methoden, wie z. B. der INGEDE Methode 4.

Einleitung

Klebende Verunreinigungen, Stickies genannt, stellen eines der wesentlichen Probleme in der altpapierverarbeitenden Papierindustrie dar. Man unterscheidet die Stickys nach der Größe in Makrostickys >100 µm und Mikrostickys <100 µm. Daneben liegen Sticky-Verbindungen auch in kolloidaler Form vor, die als potentielle Stickys unter bestimmten Bedingungen zu Partikeln agglomerieren können. Chemisch bestehen die meisten Stickies aus Verbindungen, die für Klebstoffe eingesetzt werden, wie Acrylate, Isoprene und Butadiene für Haftklebstoffe oder wie Polyethylenverbindungen und Ethylen

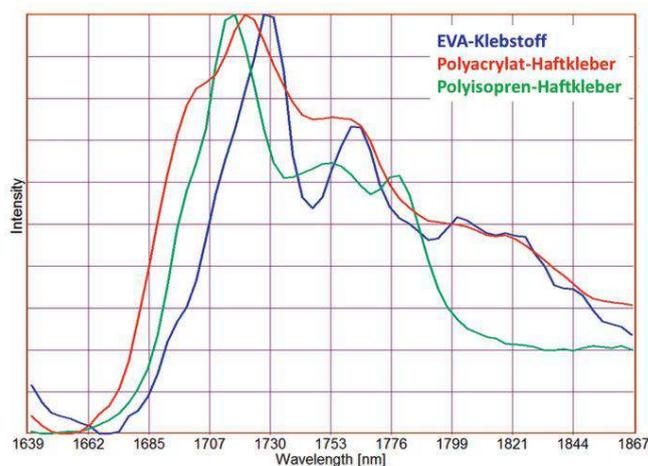
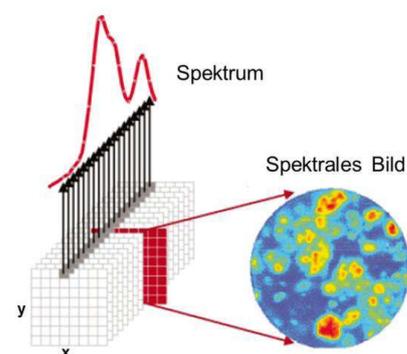


Abb. 1: NIR-Spektren von typischen Klebstoffverbindungen

Abb. 2: Chemical-Imaging Messprinzip (nach ¹⁰)

vinylacetat (EVA) für Schmelzklebstoffe. Des Weiteren können Verbindungen aus Streichfarben, wie Styrenbutadiene oder Styrenacrylate, klebende Partikel bilden.

Diese Sticky-Verbindungen werden mit dem Altpapier in die Stoffaufbereitung eingetragen und führen durch Ablagerungen zu Bahnabrissen und anderen Störungen in der Papierproduktion sowie zu Qualitätsproblemen im Papierprodukt selbst und bei dessen Weiterverarbeitung. Dabei werden Makrostickys als die Störstoffe mit dem höchsten Schadenspotenzial betrachtet¹. Die Messung und Kontrolle der Makrosticky-Belastung ist deshalb wichtig.

Zur quantitativen Makrosticky-Bestimmung wurden standardisierte Labormethoden entwickelt, wie die Methoden INGEDE 4², TAPPI T277 om7³ oder ISO 15360-2⁴. Das prinzipielle Vorgehen ist bei allen drei Methoden gleich. Eine Laborsortierung mit 100 µm oder 150 µm Schlitzplatten separiert grobdisperse Partikel aus einer Faserstoffsuspension. Über die weiteren Schritte Trocknen, Pressen und Einfärben werden nur die klebenden Partikel auf einem Filterblatt selektiv sichtbar gemacht und bildanalytisch nach Anzahl, Größe und Fläche bestimmt. Dieses Vorgehen ist sehr zeitaufwändig (150 bis 200 min/Probe), personalintensiv und eignet sich nicht für eine kontinuierliche Prozessüberwachung.

Es gab und gibt Versuche zur Entwicklung von einfacheren bzw. schnelleren Messverfahren. Das PMV Darmstadt entwickelte 2007 einen potenziell online-fähigen Sensor „Impactor“ für die Bestimmung von Makrostickys in Faserstoffsuspensionen⁵. Eine kommerzielle Umsetzung oder praktische Anwendung des Konzepts ist nicht bekannt.

Bei dem Messverfahren des FPAutoSpeck-Geräts der Fa. Technidyne⁶ wird in der Stoffaufbereitung eine Suspensionsprobe vollautomatisch entnommen und in einem Sortierschritt aufbereitet. Dann erfolgt eine bildanalytische Auszählung aller Partikel auf einem Filterblatt. Proben können alle 15 min genommen werden. Damit ist generell auch ein kontinuierliches Monitoring möglich. Jedoch ist das Verfahren nicht spezifisch, da es sämtliche Partikel bestimmt und die klebenden Eigenschaften nicht berücksichtigt.

Das Centre Technique du Papier (CTP) aus Grenoble (Frankreich) hat ein Messverfahren entwickelt mit dem vorher aussortierte Makro-

stickys auf einem Filterblatt über eine laserbasierte Triangulationsmessung detektiert und deren Anzahl, Lage auf dem Blatt und dreidimensionale Form (3D) bestimmt werden. In einem weiteren Schritt wird dann jedes Partikel mit einer nahinfrarot(NIR)-spektroskopischen Sonde angefahren und chemisch analysiert⁷. Mit der NIR-Messung wird

bestimmt, ob das Partikel eine polymere Verbindung ist und ob es klebend ist. Es wird angegeben, dass 300 Partikel auf einem 25 x 25 cm Filterblatt in ca. 20 min analysiert werden können. Das Messverfahren wird bereits über die Fa. Techpap unter dem Namen „3D Stick“ angeboten⁸.

Das hier vorgestellte Messverfahren der PTS zur Makrosticky-Bestimmung beruht ebenfalls auf einer NIR-spektroskopischen Messung⁹. Im Gegensatz zum „3D Stick“-Verfahren werden nicht einzelne Punkte angefahren, sondern es wird mit einem sogenannten NIR-Imaging Messverfahren die gesamte Fläche der Probe kontinuierlich abgescannt und analysiert. Zur Detektion und Quantifizierung der Makrostickys ist kein Sortierschritt notwendig. Die Leistungsfähigkeit und die Anwendungsmöglichkeiten des neuen Messverfahrens werden im Folgenden demonstriert.

NIR-Imaging Messprinzip

Die NIR-Spektroskopie wird in vielen Bereichen für die qualitative und quantitative Analyse von Stoffsystemen angewendet. Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Lichtstrahlung im nahen Infrarot im Wellenlängenbereich von 1000 bis 2500 nm. Die Lage und die Intensität der Absorptionsbanden im NIR-Spektrum enthalten chemische Informationen, die zur Detektion von Stoffen und deren Identifizierung genutzt werden können.

Abbildung 1 zeigt Beispiele von charakteristischen NIR-Spektren von Klebstoffverbindungen, wie sie in Makrostickys vorkommen.

Erst seit relativ kurzer Zeit sind NIR-spektroskopische Messverfahren auch als sogenannte Chemical-Imaging-Techniken anwendbar¹⁰. Die Chemical-Imaging-Technik ermöglicht die Kombination der chemischen Information aus der spektroskopischen Messung mit der örtlichen Information zur Verteilung von chemischen Substanzen bzw. Partikeln. In Abbildung 2 ist das Prinzip des Chemical Imagings

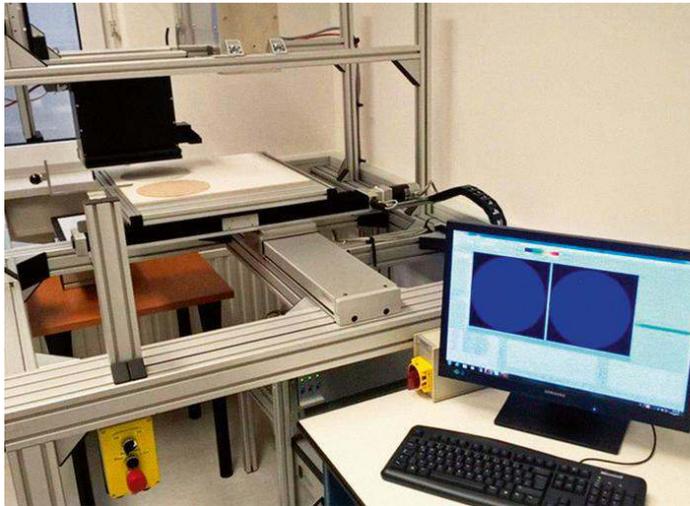


Abb. 3: NIR-Imaging Messsystem der PTS

dargestellt. Jeder Punkt des Bildes enthält ein Spektrum. Anhand der chemischen Information jedes Spektrums können Partikel oder Stoffe detektiert und visualisiert werden (siehe auch Titelbild).

Die NIR-Messtechnik besitzt dabei gegenüber anderen spektroskopischen Methoden wesentliche Vorteile. Die Messung ist berührungslos und sehr schnell und ermöglicht so das Abscannen von großen Flächen bzw. vielen Proben in kurzer Zeit. Des Weiteren besitzt die NIR-Strahlung eine relativ hohe Eindringtiefe von bis zu 200 µm, die es ermöglicht, auch Partikel und chemische Substanzen im Innern des Papiers zu detektieren.

NIR-Imaging Messsystem

Das NIR-Imaging Messsystem der PTS ist in *Abbildung 3* dargestellt. Es besteht im Wesentlichen aus einer NIR-Zeilenkamera uniSpec2.2 HSI (LLA Instruments GmbH & Co. KG) mit Beleuchtung, einem x-y-Probentisch (45 x 45 cm) und der Rechentechnik für die Ansteuerung der Kamera und des Probentisches sowie zur Auswertung der NIR-Imaging-Messung.

Die wichtigsten Parameter der Kamera sind:

Detektor: 2D InGaAs, 320 Orts- und 256 spektrale Pixel
 Spektralbereich: 1230–2160 nm, spektrale Auflösung 4 nm

Messfrequenz: 160 Hz
 Durch das Bewegen des Probentisches wird die Probe von der feststehenden Kamera in einem Streifen von 5 cm kontinuierlich abgescannet. Die Ortsauflösung beträgt über den Messstreifen 170 µm und in Bewegungsrichtung 80 µm. Damit können alle Makrostickets mit einer Größe von >300 µm sicher detektiert werden.

Ablauf und Auswertung einer Messung

Die Steuerung der Messung und die Auswertung erfolgen automatisch über ein Modul des PTS Bildanalysemesssystems *DOMASmulti-spec*. Für die Messung werden die Papierproben bzw. die Laborblätter auf den Probentisch gelegt. Nach dem Starten der *DOMASmultispec* Software wird das NIR-Makrosticky-Modul aufgerufen und ein entsprechendes Parameterset eingelesen. Danach kann die Messung über die Taste „Starte Analyse“ gestartet werden. Die Probe wird von der NIR-Kamera abgescannet und die Auswertung erfolgt automatisch sofort nach der Messung (*Abb. 4*). Die Gesamtanalysezeit für 40 x 40 cm Fertigpapier oder 4 Laborblätter (Ø 20 cm) inklusive der Messung und Auswertung beträgt ca. 5 min.

Als Auswerteparameter werden wie bei der bildanalytischen Auswertung von Filterblättern aus der INGEDE-Methode 4 die Anzahl, die Fläche und die Größenklassen der Makrostickets ausgegeben². Zusätzlich können mittels eines speziellen NIR-Klassifikationsmoduls die detektierten Makrostickets bzw. polymeren Partikel in die Standard-Kunststoffe Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyren (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylenterephthalat (PET) und in klebende Verbindungen, wie Polyacrylate, Polyisopren und Polyvinylacetat unterteilt werden.

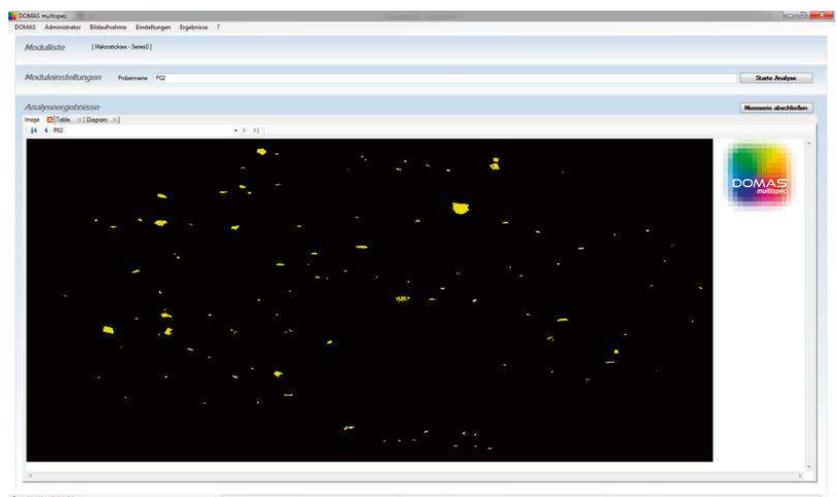
Anwendungsbeispiele und Vergleichbarkeit mit der INGEDE-Methode 4

Im Folgenden werden erste Ergebnisse von Untersuchungen zur Makrosticky-Analyse mit dem neuen NIR-Imaging Messverfahren vorgestellt. Das Messverfahren ist sowohl für die Bewertung von Stoffproben aus Deinkinglinien (DIP) als auch für Proben aus der Produktion von Verpackungspapieren anwendbar.

Bewertung von DIP-Stoffproben

Mit dem NIR-Imaging Messverfahren wurden Makrosticky-Bestimmungen an DIP-Stoffproben durchgeführt, die entlang der Stoffaufbereitung genommen wurden. Von den Stoffproben wurden je

Abb. 4: Visualisierung der Makrostickets in der DOMAS-Auswertung



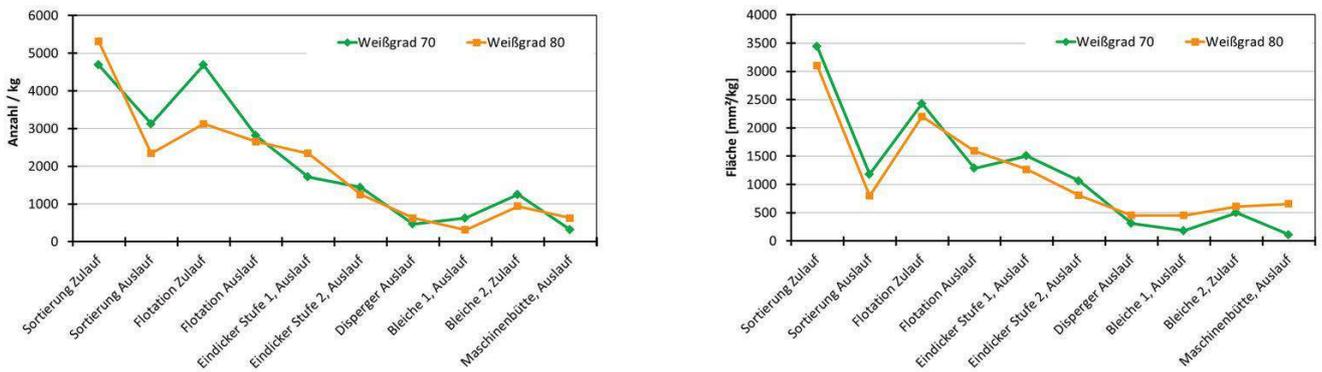


Abb. 5: Änderung der Makrosticky-Beladung in DIP-Stoffproben

vier Laborblätter mit einem Flächengewicht von ca. 50 g/m² gebildet und gemessen. Die Messungen erfolgten an Proben aus zwei verschiedenen DIP-Produktlinien mit einem Zielweißgrad von 70 bzw. 80. Die Ergebnisse bezüglich der Anzahl und der Fläche entsprechen dem zu erwartenden Änderungsverlauf der Makrosticky-Beladung (Abb. 5). Deutlich wird, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Produktlinien gibt. Für eine weitergehende Bewertung der Makrosticky-Beladung müssen und können in Zukunft mit dem schnellen Messverfahren problemlos mehr Messungen durchgeführt werden. Dies war jedoch nicht Ziel dieser ersten Untersuchung.

Untersuchung von Wellpappenrohpapieren

Zur Abschätzung der durchschnittlichen Anteile verschiedener polymerer Partikel in Wellpappenrohpapieren wurden NIR-Imaging-Messungen an 12 verschiedenen Testliner- und 8 Wellenstoffpapieren durchgeführt. Es wurden jeweils Flächen von 20 x 20 cm analysiert (Tabelle 1 und Abb. 6).

Es zeigte sich, dass neben den klebenden Sticky-Partikeln der Anteil der nichtklebenden Kunststoffpartikel mit ca. 44% relativ hoch ist. Die einzelnen Anteile der verschiedenen Kunststoffe entsprechen in etwa dem Vorkommen, das in der Recyclingwirtschaft angenomme-

nem wird¹¹. Bei den Sticky-Verbindungen überwiegen die Anteile der Haftkleber-Verbindungen Polyacrylat (Poly-2-ethylhexylacrylat) und Polyisopren deutlich. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen, u. a. von Fabry et.al.¹².

Vergleichbarkeit mit der INGEDE-Methode 4

Die Makrosticky-Bestimmung wird in der europäischen Papierindustrie hauptsächlich mit der anerkannten INGEDE-Methode 4 durchgeführt². Ein wesentlicher Vorteil der Methode ist, dass sie sich in allen papiertechnischen Labors unter Verwendung von Standard-Laborgescherten durchführen lässt. Des Weiteren ermöglicht die in der INGEDE-Methode beschriebene standardisierte Vorgehensweise eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit eigenen früheren Messungen und mit Messungen anderer Papierfabriken. Es ist daher wünschenswert, die Vergleichbarkeit der Ergebnisse des neuen NIR-Messverfahrens mit Ergebnissen aus der INGEDE-Methode 4 zu betrachten. Ein erstes Ergebnis einer parallelen Makrosticky-Bestimmung mit beiden Messverfahren wird im Folgenden dargestellt und diskutiert. Dabei sollen die konkreten einzelnen Werte nicht näher bewertet werden, sondern nur der Vergleich der Ergebnisse aus beiden Messmethoden. Mit Stoffproben aus einer Stoffaufbereitung mit Deinkingstufe wurde

Tab.1 Anteile polymerer Partikel in Wellpappenrohpapieren

| Polymerverbindung | | Anteil in [%] |
|-------------------------------|------------------------------|---------------|
| Klebind (Makrostickys) | | 52,7 |
| Pac | Polyacrylat | 25,0 |
| PVA | Polyvinylacetat | 17,5 |
| Piso | Polyisopren | 7,6 |
| SB | Strichbinder | 2,6 |
| Nicht klebind | | 44,3 |
| PE/EVA | Polyethylen/Ethylvinylacetat | 18,9 |
| PS | Polystyren | 12,7 |
| PP | Polypropylen | 6,5 |
| PVC | Polyvinylchlorid | 5,2 |
| PET | Polyethylenterephthalat | 1,0 |
| unb | unbekannt | 3,0 |

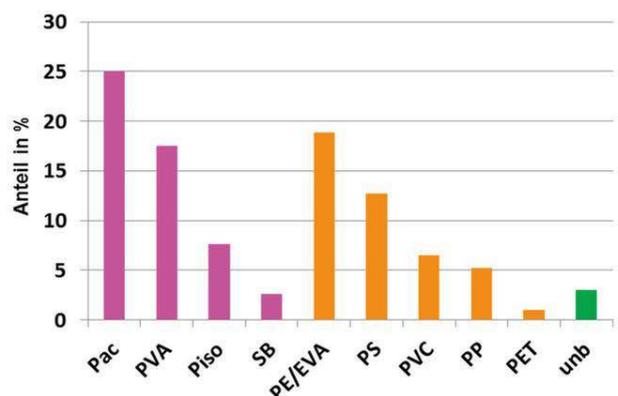


Abb. 6: Anteile verschiedener polymerer Partikel in Wellpappenrohpapieren

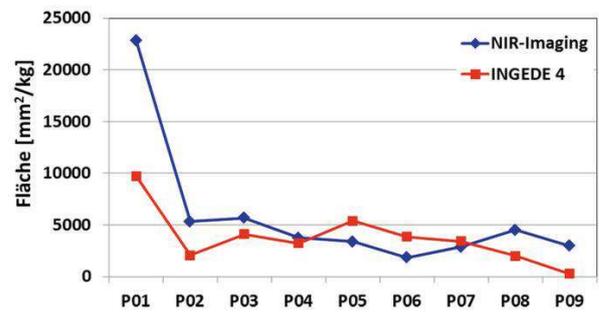
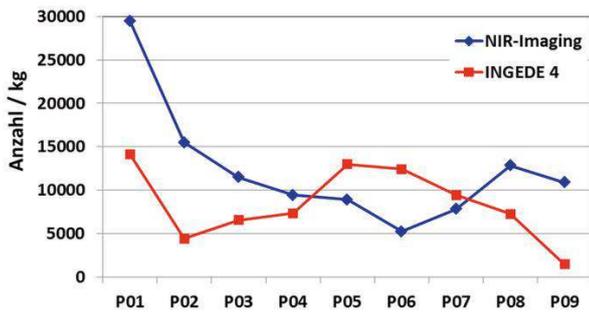


Abb. 7: Vergleich der Ergebnisse zur Makrosticky-Bestimmung mit dem NIR-Messverfahren und mit der INGEDE-Methode 4

die Makrosticky-Bestimmung nach der INGEDE-Methode 4 durchgeführt. Parallel dazu wurden von jeder Stoffprobe je 4 Laborblätter mit einem Flächengewicht von ca. 120 g/m² gebildet. Diese Laborblätter wurden mit dem NIR-Imaging Messsystem gemessen und ausgewertet.

Die *Abbildung 7* zeigt den Vergleich der Ergebnisse aus beiden Messverfahren bezüglich der Anzahl und der Fläche der Makrostickys. Es zeigt sich, dass der relative Verlauf der Änderungen für beide Messverfahren im Wesentlichen gut übereinstimmt. Das gilt insbesondere für die Flächenänderung. Größere Abweichungen gibt es bei den Werten für die absolute Anzahl der Makrostickys der Proben P05 und P06. Dies ist möglicherweise auf Einflüsse der Probennahme und -aufbereitung bei der Durchführung der INGEDE-Methode zurückzuführen, da die Werte der NIR-Messung den zu erwartenden kontinuierlichen Verlauf zeigen.

Generell wurde festgestellt, dass mit der NIR-Messung bezüglich der absoluten Anzahl wesentlich mehr Makrosticky-Partikel als mit der INGEDE-Methode 4 detektiert wurden. Die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses und die konkreten Ursachen dafür müssen noch detailliert untersucht werden. Als eine Arbeitshypothese wird angenommen, dass beim Sortierschritt der INGEDE-Methode relativ viele Klebstoffpartikel trotz einer nominalen Größe von >100 µm

doch den Sortierschlitz passieren, insbesondere die elastischen Partikel der Haftklebstoffe und flächige Kleberfilme mit Filmdicken unterhalb der Schlitzweite. Weiterhin gibt es Hinweise darauf, dass bei der INGEDE-Methode ein Teil der kleinen Makrostickys nicht ausreichend angefärbt wird, um sicher detektiert zu werden (siehe auch¹³).

Das wichtigste Ergebnis im Methodenvergleich zeigt die *Abbildung 8*. Bei der Bewertung der für Prozessanalysen maßgeblichen relativen Effizienz der Makrostickyreduzierung einzelner Teilprozesse wie Sortierung, Flotation und Dispergierung sowie in der Gesamt-Prozesseffizienz ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung beider Messmethoden. Lediglich bei der Dispergierung war ein größerer Unterschied sichtbar, wobei die generell zu erwartende Makrostickyreduzierung bei beiden Methoden eindeutig gezeigt wurde.

Ein weiteres interessantes Ergebnis zeigt sich beim Vergleich der aus der Fläche und der Anzahl berechneten Werte für die mittlere Größe der Makrostickys (*Abb. 9*). Die Werte aus beiden Messverfahren liegen dicht beieinander. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich möglicherweise eine direkte Korrelation zwischen den Ergebnissen beider Messmethoden herstellen lässt. Zur Beantwortung dieser Frage sind jedoch noch wesentlich mehr Messungen mit verschiedenen Stoffsystemen erforderlich.

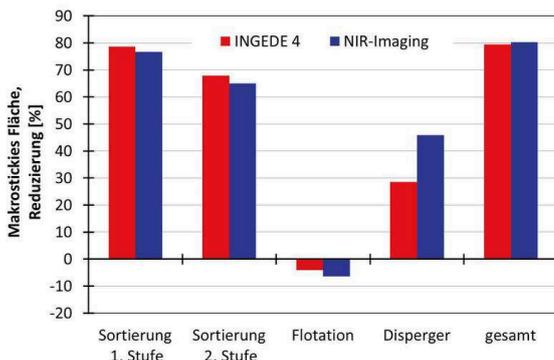


Abb. 8: Methodenvergleich: Ergebnis zur Prozesseffizienz bezüglich Makrostickys

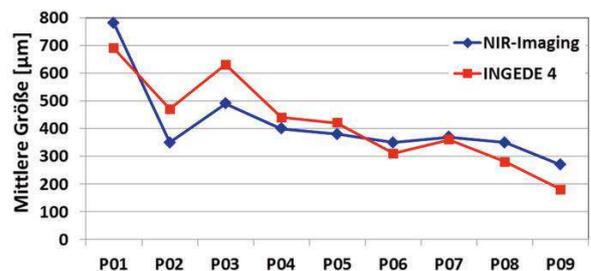


Abb. 9: Mittlere Größe der Makrostickys, berechnet aus der bestimmten Anzahl und Fläche mit dem NIR-Messverfahren und mit der INGEDE-Methode 4

Zusammenfassung

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen wurde die Anwendbarkeit und Aussagekraft des neuen NIR-Imaging Messverfahrens zur Makrosticky-Bestimmung demonstriert. Die wesentlichen Vorteile des NIR-Messverfahrens gegenüber den bisher angewendeten Bestimmungsmethoden sind:

- Signifikante Zeit- und Personalsparnis bei der Probenpräparation. Der Aufwand besteht nur noch in der Probennahme und der Laborblattbildung. Im Fall der ausschließlichen Bewertung von Fertigpapier entfällt die Probenpräparation völlig.
- Wesentliche Kostenersparnis für Makrosticky-Bestimmungen, auch bei externer Vergabe von entsprechenden Prüfleistungen.
- Es können mehr Stoffproben in kürzerer Zeit bewertet werden. Die Bewertung von Fertigpapier kann praktisch permanent erfolgen.

Ein NIR-Klassifizierungsmodul liefert zusätzliche Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Makrostickys bzw. der polymeren Partikel. Diese Informationen können zur Ursachenfindung und zur gezielten Bekämpfung nicht nur von Makrostickys sondern letztendlich von verschiedensten polymeren Störstoffpartikeln genutzt werden, wie z. B. UV-Lack-Partikel oder Wachsflecken.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind u. a.:

- Schnelle und umfassende Bewertung der Effektivität von Maßnahmen zur Stickybekämpfung
- Vergleich und Bewertung von Sortieraggregaten, insbesondere was die Sortierate von verschiedenen Klebstoffen betrifft.

Das neue NIR-Imaging-Messsystem kann ab jetzt für die Makrosticky-Bestimmung eingesetzt werden, parallel zur INGEDE Methode 4 oder separat. Des Weiteren steht das Messsystem für die beschriebenen Anwendungen zur Verfügung.

Literaturhinweise

- 1 L. Hamann, The current state of systematic process analysis for sticky reduction in deinking plants, PTS/CTP Deinking Symposium, 27-29. April 2010, München
- 2 N.N., Analysis of Macro Stickies in Pulps, INGEDE Methode 4, INGEDE, 2011
- 3 N.N., Macro stickies content in pulp: the "pick-up" method, TAPPI Methode T277 om7, TAPPI, Atlanta, 2007
- 4 N.N., Recycled Pulps Estimation of Stickies and Plastics, Part 2: Image Analysis Method, ISO Method 15360-2, Geneva, 2001
- 5 K. Villforth, Zeitnahe Erfassung klebender Verunreinigungen in Faserstoffsuspensionen, AiF Forschungsvorhaben Nr. 14168 N, PMV Dortmund, 2007
- 6 M. Ricard et al., A First Online Analyser for Stickies and Macrocontaminants, 10th CTP/PTS Advanced Training Course Deinking, 24-26 May 2011
- 7 P. Huber et al., Macrostickies measurement by an automated method using laser triangulation and near infrared spectroscopy, Nord. Pulp. Pap. 30(2) (2015) 234-242
- 8 N.N., 3D Stick. New Method for Macrostickies measurement, www.techpap.com/data/fckeditor/file/BAT_kakemono_850x2000.pdf (Zugang 18.12.2017)
- 9 E. Pigorsch, Nahinfrarot-Chemical-Imaging-Verfahren für die hoch orts aufgelöste Papieranalyse, PTS-Forschungsbericht IK-MF 110 110, PTS Heidenau, 2014
- 10 F. W. Koehler et al., Near infrared spectroscopy: the practical imaging solution, Spectroscopy Europe, 14(3) (2002) 12-19
- 11 D. Fischer and E. Pigorsch, Determination of residual paper content in plastic waste for recycling processes by near infrared diffuse reflectance spectroscopy, Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9th International Conference, NIR Publications (2000) 397-401
- 12 B. Fabry, Th. Delagoutte, A. Guyard and S. Kumar, Bechmarking of Macrostickies Contamination Along Several Deinking Lines, PTS/CTP Deinking Symposium, 27-29. April 2010, München
- 13 H.-J. Putz und E. Hanecker, Untersuchung relevanter Einflüsse auf Makro-Stickyergebnisse, Wochenblatt für die Papierproduktion 2 (2011) 116-123

MASSGESCHNEIDERTE PREMIUM LÖSUNGEN



SAUGWALZEN
FUNKTIONSWALZEN
CFK - WALZEN
BREITSTRECKWALZEN

mwn
MASCHINENFABRIK

MWN NIEFERN MASCHINENFABRIK GMBH
Bahnhofstr. 51 - 53, D - 75223 Niefern Öschelbronn Germany
Telefon: +49(0) 7233 / 75 - 0 Telefax: +49(0) 7233 / 75 - 11
Internet: www.mwn-niefern.de Email: info@mwn-niefern.de