

Diplomarbeit

Titel der Diplomarbeit

Präzipitiertes Calciumcarbonat
mit aragonitischer Morphologie
aus dem Rekaustifizierungsprozess

Vorgelegt von

Thomas Schlotterbach

In Zusammenarbeit mit

OMYA GmbH

Begutachter:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfgang Bauer

Betreuer:

Dipl.-Ing. Michael Pohl

Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik
Technische Universität Graz
Kopernikusgasse 24/II
8010 Graz

Graz, im Mai 2011

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

**Die Form ist alles. Sie ist das Geheimnis des Lebens.
(Oscar Wilde)**

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit der Firma OMYA GmbH (A) durchgeführt. Das Causticizing Calcium Carbonate (CCC) – Verfahren stellt eine aussichtsreiche Technologie zur Nutzung von chemisch gefälltem Calciumcarbonat aus der Kaustifizierungsanlage des Sulfatprozesses in der Zellstoffindustrie dar, welches in der Papierindustrie als Füllstoff bzw. Streichpigment eingesetzt werden kann.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass eine reproduzierbare Herstellung von aragonitischem CCC im Labor- und Pilotmaßstab gut möglich und kontrollierbar ist. Dabei wurden zunächst in Laborversuchen die Einflussfaktoren auf die CCC Präzipitation untersucht. Durch eine Partnerschaft mit der Firma Mondi Frantschach (A) standen die notwendigen Laugen und der Branntkalk für die Versuche zur Verfügung. Es stellte sich heraus, dass nur mit geeigneten Maßnahmen ein ausreichend hoher Aragonitgehalt hergestellt werden konnte. Hierfür wurde eine von der Firma OMYA GmbH entwickelte und zum Patent angemeldete Prozesstechnologie verwendet, mit der im Pilotversuch ein Aragonitanteil von fast 87 % im CCC erreicht wurde. Mit den Produkten aus den Pilotversuchen wurden im Labormaßstab erfolgreich WFU-Papiere und gestrichene WFC-Papiere mit hervorragender Performance hergestellt.

Mittels einer durchgeführten Massenbilanz konnte anhand der errechneten Mengenströme gezeigt werden, dass für eine eventuelle Implementierung dieser Technologie nur moderate Umbaumaßnahmen an der Kaustifizierungsanlage erforderlich wären.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dieses Verfahrens zeigte, dass unter den getroffenen Annahmen, hochwertiges synthetisches Calciumcarbonat für Füllstoffanwendungen kostengünstiger hergestellt werden kann, als extern zugekaufter mineralischer Füllstoff. Ob die Gesamtwirtschaftlichkeit für einen Standort mit integrierter Papier- und Zellstoffproduktion gegeben ist, hängt im Wesentlichen von den Ausschleusverlusten an Kochchemikalien und den Wechselwirkungen mit der sensiblen Wet-End Chemie an der Papiermaschine zusammen, wenn gelöste Salze mit dem CCC Füllstoff in den Nassteil verschleppt werden. Dies sollte im Rahmen einer Folgestudie im Detail untersucht werden.

Abstract

This work was done in cooperation with the company OMYA GmbH (A). The Causticizing Calcium Carbonate (CCC) – technique is a promising technology for the use of chemically precipitated calcium carbonate from the chemicals recovery process in the pulp industry, which can be used in the paper industry as a filler and coating pigment.

This work has shown that a reproducible production of aragonitic CCC in the laboratory and pilot scale is possible and controllable. In a first part of this work, parameters affecting CCC precipitation were fundamentally studied in laboratory experiments. By partnering with the company Mondi Frantschach (A), it was able to obtain the necessary liquors and the lime for the experiments. It turned out that only with appropriate measures, a sufficiently high content of aragonite could be produced. By utilization of a proprietary process technology for which OMYA GmbH has filed a patent, CCC with desired structure and aragonite content of 87 % could be produced in pilot scale. With the final products from the pilot tests, WFU papers and coated WFC papers with excellent performance were produced successfully in laboratory scale.

Via a mass balance it could be shown that such a manufacturing process for CCC could be installed without major rebuilds requiring only moderate investments at the causticizing plant.

The economic evaluation of this method showed that, under the assumptions made, high-quality synthetic calcium carbonate for filling applications can be produced at lower cost compared to a mineral filler, which is purchased from an outside supplier. Whether the overall economic feasibility is given for a location with an integrated paper and pulp production depends essentially on the losses of cooking chemicals and interactions with the sensitive wet-end chemistry at the paper machine, as a result of the carry-over from dissolved salts with the CCC. This should be investigated in a follow-up study in detail.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Zielsetzung, Methoden und Zeitplan	3
2.1	Die Ziele dieser Arbeit	3
2.2	Angewendete Methoden	3
2.3	Terminkalender	4
3	Grundlagen	5
3.1	Technologie der Zellstoffproduktion	5
3.1.1	Einführung	5
3.1.2	Der Sulfatprozess	6
3.1.3	Chemikalien- und Energierückgewinnung	9
3.2	Das Materialsystem Calciumcarbonat	11
3.2.1	Calciumcarbonat und seine polymorphen Phasen	12
3.2.1.1	Calcit	14
3.2.1.2	Aragonit	16
3.3	Kristallisation	18
3.3.1	Reaktionskristallisation	19
3.3.1.1	Reaktionen im Reaktor	20
3.3.2	Kinetik der Kristallisation	22
3.3.2.1	Keimbildung	22
3.3.2.2	Kristallwachstum	23
3.3.2.3	Agglomeration	24
3.3.2.4	Kornzahlendichtebilanz	25
4	Feinkristallines Calciumcarbonat	27
4.1	Präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC)	28
4.1.1	Herstellung	28
4.1.2	Branntkalk und Löschkalk	29
4.1.3	Verwendung von PCC in der Papierindustrie	33
4.1.3.1	Allgemeines	33
4.1.3.2	PCC für Füllstoffanwendungen	35
4.1.3.3	PCC für Streichanwendungen	36
5	Kaustifizierungsanlage	39
5.1	Anlagenbeschreibung	39
5.2	Charakterisierung des Eigenkalks	41
6	Causticizing Calcium Carbonate CCC	45
6.1	CCC-Herstellung in der Literatur mit Fokus auf aragonitischer Morphologie	45
6.2	Überprüfung der Literaturangaben	49
6.3	Massenbilanz	52

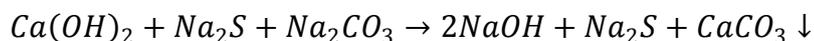
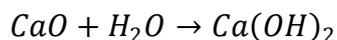
6.4	CO ₂ -Bilanz	53
6.5	Fazit	56
7	Versuchsdurchführung	57
7.1	Labormaßstab	57
7.2	Pilotmaßstab.....	63
7.3	Verwendete Mess- und Analysemethoden.....	64
7.3.1	Elektronenmikroskopie	64
7.3.2	Röntgenstreuung	65
7.3.3	Sedimentationsanalyse.....	65
7.3.4	Laserbeugung.....	65
7.3.5	Stickstoff-Adsorption BET	65
7.3.6	Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messung.....	66
7.3.7	Rheologiemessung.....	66
7.3.8	Feststoffgehalt	66
7.3.9	Spektralphotometrie.....	66
8	Ergebnisse und Diskussion	67
8.1	Erste Laborphase	67
8.1.1	Probennachbehandlung.....	68
8.1.2	Übersättigung	71
8.1.3	Feststoffgehalt der Kalkmilch.....	72
8.1.4	Leistungseintrag des Rührorgans	72
8.1.5	Additiv.....	73
8.2	Zweite Laborphase	73
8.2.1	Kristallkeim	75
8.2.2	Kristallwachstum durch Primär- und Sekundärkaustizierung.....	76
8.3	Pilotversuche	77
8.4	Fazit	82
9	Anwendungstechnik.....	83
9.1	Füllstoffanwendung.....	83
9.2	Streichenanwendung.....	87
9.2.1	Resultate Einfachstrich	89
9.2.2	Resultate Deckstrich.....	91
9.2.3	Fazit	92
10	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	93
10.1	Fazit	98
11	Ausblick.....	99
12	Anhang.....	100
13	Literaturverzeichnis	103

1 Einleitung und Aufgabenstellung

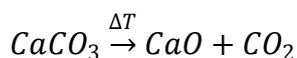
Um der heutzutage großen Marktnachfrage nach hochwertigen, kostengünstigen und umweltfreundlichen Papierprodukten gerecht zu werden, benötigt die Papierindustrie neue innovative Produktionstechnologien, welche diese Anforderungen erfüllen.

Das Causticizing Calcium Carbonate (CCC) – Verfahren stellt eine aussichtsreiche Technologie zur Nutzung von chemisch gefälltem Calciumcarbonat (PCC) aus der Chemikalienrückgewinnung des Sulfatprozesses in der Zellstoffindustrie dar, welches in der Papierindustrie als Füllstoff bzw. Streichpigment eingesetzt werden kann (Nanri, et al., 2008). Ziel dieses Verfahrens ist es, hochwertiges synthetisches Calciumcarbonat für Füll- und Streichanwendung in der Papierindustrie kostengünstiger als mit den konventionellen und etablierten Technologien (GCC bzw. PCC) herzustellen.

In der Chemikalienrückgewinnung wird durch den Rekaustifizierungsprozess Grünlauge in die prozesstechnisch wichtige Weißlauge umgewandelt. Die dabei ablaufenden Reaktionen lassen sich wie folgt definieren:



Dabei fällt ein kostengünstiges, synthetisches Calciumcarbonat als Nebenprodukt an, welches im konventionellen Kalkkreislauf nach Reinigung und Filtration wieder als Kalkschlamm auf den Drehrohfen aufgegeben wird und das dadurch gewonnene Calciumoxid in den Kaustifizierungsprozess rezirkuliert wird.



Das in dieser Form vorliegende Calciumcarbonat ist für Anwendungen als Papierfüllstoff ungeeignet, da es keine einheitliche Morphologie (Clusterbildung, breite Korngrößenverteilung etc.) und zu große Partikeldurchmesser aufweist. Die daraus resultierenden Eigenschaften als Papierfüllstoff sind hohe Abrasion der Siebe an der Papiermaschine und niedrige Opazitäten der damit hergestellten Papiere.

Ziel dieser interdisziplinären Arbeit war es die technische und wirtschaftliche Realisierbarkeit zu untersuchen, um Calciumcarbonat aus dem Rekaustifizierungsprozess prozesstechnologisch in Morphologie, Partikelgröße etc. so zu modifizieren, dass es für Applikationen mit hohen Qualitätsansprüchen einsetzbar wird. Das Hauptziel der Chemikalienrückge-

winnung – die Regeneration der Aufschlusslauge – darf dabei nicht negativ beeinflusst werden. Die Ergebnisse sollen Möglichkeiten aufzeigen, in Unternehmen der Papierindustrie zukünftig qualitativ hochwertiges Calciumcarbonat aus der Rekaustifizierung effektiv einsetzen und Kosten reduzieren zu können.

Die vorliegende Arbeit lässt sich in mehrere Teile mit Schwerpunkten untergliedern, die zur Realisierung des CCC-Verfahrens in der Zellstoffindustrie beitragen sollen.

Kapitel 2 gibt einen kurzen Überblick über die Ziele dieser Arbeit und die dabei angewendeten Methoden.

In Kapitel 3 werden die notwendigen Grundlagen erarbeitet, um ein besseres Verständnis der nachfolgenden Kapitel zu gewährleisten. Diese beziehen sich auf den Sulfatprozess, das Materialsystem Calciumcarbonat (CaCO_3) sowie die Kristallisation anorganischer Festkörper.

Das Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Herstellung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) und dessen Anwendung in der Papierindustrie.

Mit Kapitel 5 erfolgt die Überleitung zur Machbarkeitsstudie des CCC-Konzepts. Dabei wird anhand der Firma Mondi Frantschach (A) die Kaustifizierungsanlage erläutert.

Die CCC-Herstellung in der Literatur sowie die Überprüfung der Literaturangaben erfolgt in Kapitel 6. Ferner wird hier eine Massenbilanz der modifizierten Kaustifizierungsanlage durchgeführt und auf die umweltrelevanten Aspekte eingegangen.

Die Vorgehensweise bei der CCC-Herstellung wird in Kapitel 7 beschrieben, wobei die Auswertung der Labor- und Pilotversuche in Kapitel 8 erfolgt.

In Kapitel 9 wird die Performance, des in den Pilotversuchen hergestellten CCC, in Papieranwendungen diskutiert.

Abschließend wird in Kapitel 10 noch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des CCC-Verfahrens vorgestellt.

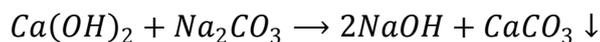
2 Zielsetzung, Methoden und Zeitplan

2.1 Die Ziele dieser Arbeit

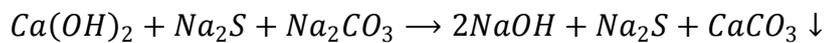
- Ermittlung der technischen und wirtschaftlichen Realisierbarkeit laut Literatur (Nanri, et al., 2008)
- Abschätzung umweltrelevanter Aspekte (CO₂-Bilanz, Schwermetalle etc.)
- Verfahrensfließbild mit Mengenströmen

2.2 Angewendete Methoden

- Grundlagenversuche der Sodafällung im Labormaßstab



- Chemische Analytik an Praxismustern (Eigenkalk, Fremdkalk, Grünlauge, Weißlauge etc. der Firma Mondi Frantschach/Kärnten)
- Grundlagenversuche der CCC-Fällung im Labormaßstab



- Prozessvalidierung in Scale-Up Versuchen (Pilotanlage OMYA Gummern / Kärnten)
- Massenbilanz um Bilanzraum Rekaustifizierung
- Anwendungsversuche mit den hergestellten CCC Füllstoffen und Streichpigmenten

2.3 Terminkalender

Vorab wurde eine Zeittafel erstellt, um die Arbeitsschritte sinnvoll koordinieren zu können (siehe **Abbildung 2.1**).

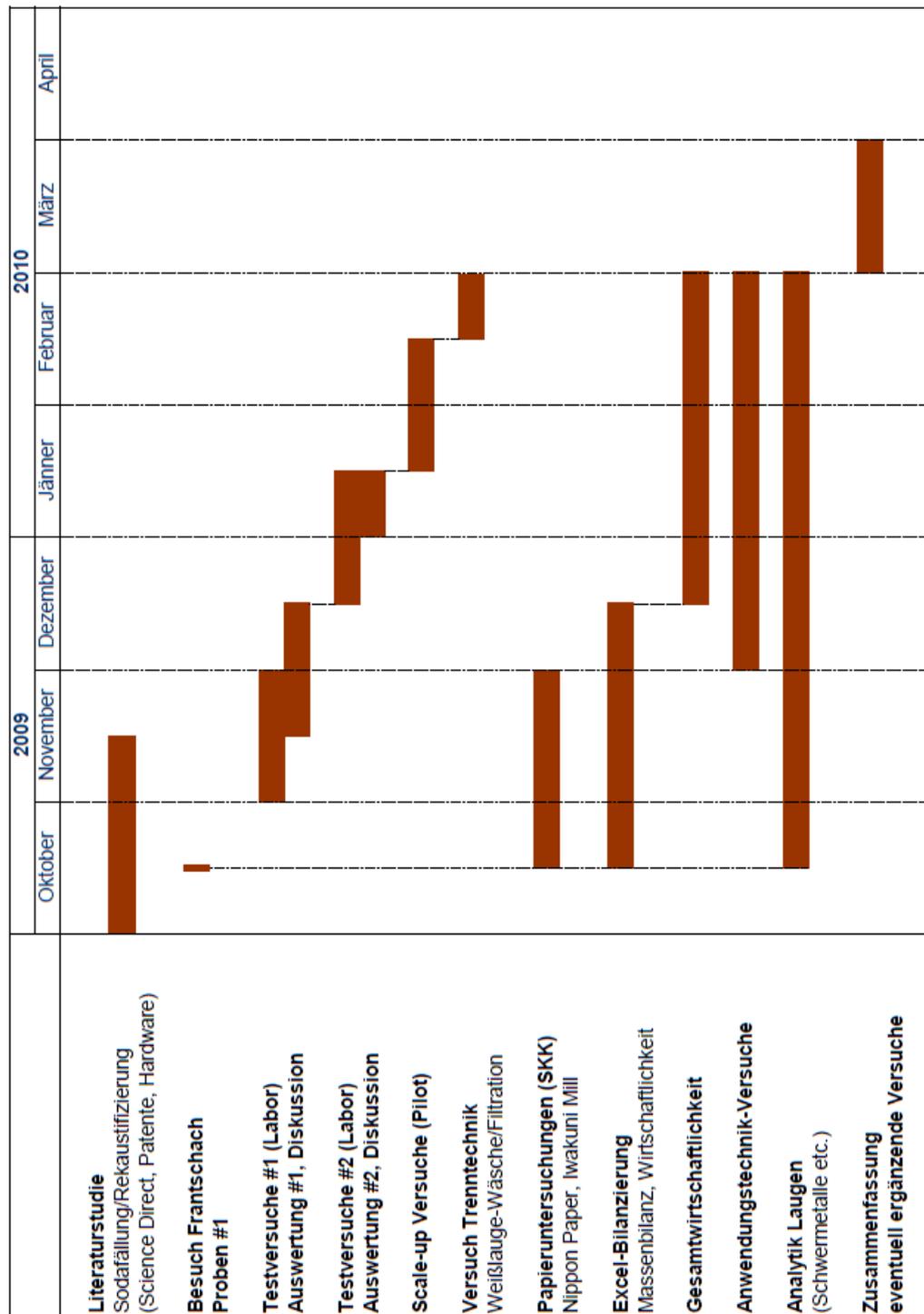


Abbildung 2.1 – Meilensteine der Diplomarbeit

3 Grundlagen

Um ein besseres Verständnis der nachfolgenden Kapitel zu gewährleisten, werden hier einige Grundlagen aufgeführt, welche sich auf den Sulfatprozess, das Materialsystem Calciumcarbonat (CaCO_3) sowie die Kristallisation anorganischer Festkörper beziehen.

3.1 Technologie der Zellstoffproduktion

3.1.1 Einführung

Als Zellstoff (Pulp) wird der isolierbare Anteil bezeichnet, den man aus Holz oder anderen Faserpflanzen durch chemische Trennung erhält. Dieser besteht vorwiegend aus Cellulose und Hemicellulosen, auch Polyosen genannt. Cellulose ist ein wasserunlösliches Polysaccharid der formalen Strukturformel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ oder chemisch genauer eine gestreckte β -1,4-Verknüpfung der Glucose (β -1,4-Polyglucosan) (Gruber, 2010).

Das technische Verfahren, um die Cellulose und Hemicellulosen aus Faserpflanzen zu gewinnen, wird mit dem Begriff „Aufschluss“ bezeichnet. Dabei sind heutzutage mehrere Aufschlussverfahren bekannt, die in chemische, mechanische und kombinierte Verfahren eingeteilt werden. Ziel all dieser Aufschlussverfahren ist es, möglichst selektiv alle Begleitkomponenten (Lignin, Extraktstoffe etc.) zu entfernen und die Cellulose bzw. Hemicellulosen weitgehend zu erhalten. Dies wird in der Zellstoffindustrie am häufigsten durch die kombinierte Anwendung von thermischer Energie und der Behandlung mit Chemikalienlösungen erreicht, welche den chemischen Aufschluss charakterisieren. Oft wird der chemische Aufschluss auch als Zellstoffkochung oder Kochprozess und die Chemikalienlösung als Kochlauge bezeichnet (Gong, 2003).

Die chemische Zellstoffproduktion kann in mehrere Teilprozesse unterteilt werden. Die wichtigsten Arbeitsschritte – von der Holzaufbereitung bis zum fertigen Zellstoff – sind in **Abbildung 3.1** ersichtlich. Der Anteil der Rinde kann bis zu 20 % des Holzstammes betragen und muss entfernt werden, da diese nur einen geringen brauchbaren Faseranteil von bis zu 25 % bei Laubholz bzw. 5 % bei Nadelholz aufweist und einen erhöhten Chemikalienverbrauch im Kochprozess verursacht. Nachdem die entrindeten Holzstämmen gereinigt wurden, erfolgt die Hackschnitzelerzeugung, um die spezifische Oberfläche zu vergrößern und damit den Aufschluss zu beschleunigen bzw. den Kochchemikalien das Eindringen in das Porensystem zu erleichtern. Dabei wird auf eine möglichst gleichmäßige Hackschnit-

zelgröße von etwa 25 bis 30 mm Länge und 2 bis 5 mm Dicke geachtet, da dies die Voraussetzung für ein gutes Kochergebnis ist. Auf diese Teilschritte folgt das eigentliche Herzstück des chemischen Aufschlusses, die Kochung. Die Hackschnitzel werden gemeinsam mit der Kochlauge in den Kocher gefüllt und unter bestimmten Bedingungen gekocht. Dabei werden das Lignin und weitere Begleitstoffe in eine lösliche Form übergeführt und so aus dem Faserverband herausgelöst (Delignifizierung). Nach dem Aufschluss werden die Fasern von der Kochlauge getrennt, gewaschen und sortiert. Das in dem Faserstoff verbliebene Lignin wird durch verschiedene Bleichtechnologien auf einen bestimmten Restwert weiter reduziert. Der Faserstoff kann nun in der Papierindustrie eingesetzt werden. Die Ablauge nach der Kochung, welche verschiedenste organisch und anorganisch gelöste Komponenten enthält, wird in einer Rückgewinnung regeneriert und wieder der Kochung zugeführt. Die Chemikalien- und Energierückgewinnung wird speziell für den Sulfatprozess im Abschnitt 3.1.3 angesprochen.

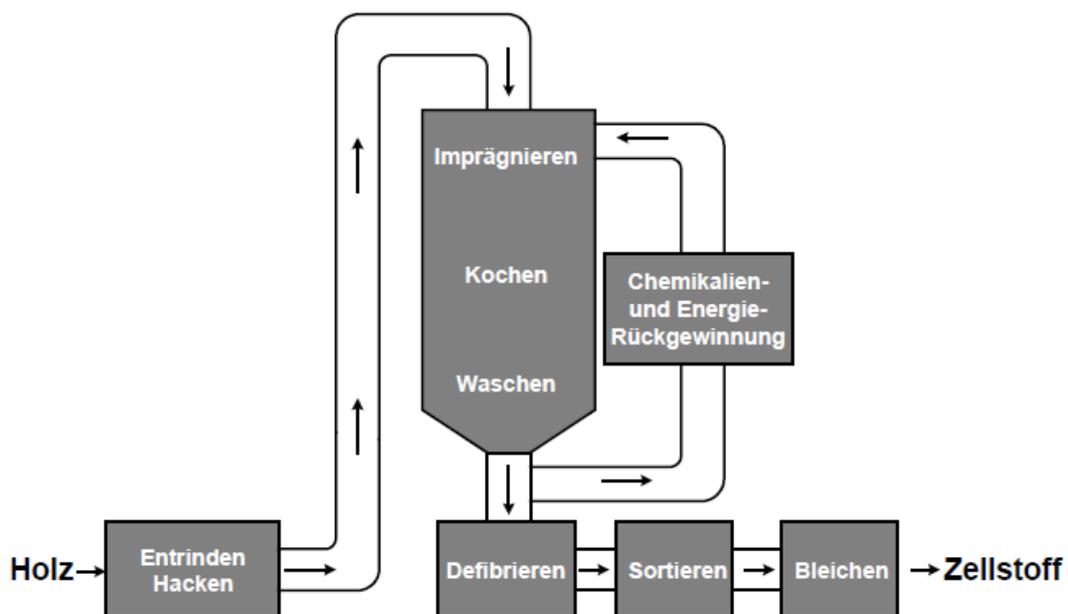


Abbildung 3.1 – Zellstoff-Herstellungsverfahren des chemischen Aufschlusses (Gong, 2003)

3.1.2 Der Sulfatprozess

Erstmals gelang den Engländern *C. Burgess* und *H. Watt* Mitte des 18. Jahrhunderts ein chemischer Aufschluss von Holz. Dabei wurde entdeckt, dass Hackschnitzel delignifiziert werden konnten, indem man sie in einer konzentrierten Natriumhydroxid-Lösung einweichte. Dieses Verfahren wurde unter dem Namen *Soda-(Natron-)Prozess* bekannt. 10 Jahre später, 1863, meldete der Amerikaner *B.C. Tilghman* ein Patent an, wobei mittels

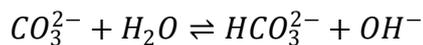
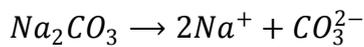
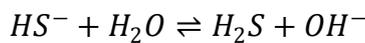
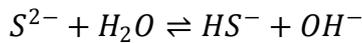
einer Kochung von Holzschnitzel in saurem Calciumhydrogensulfit erstmals Sulfitzellstoff hergestellt wurde. Von großer Bedeutung war die modifizierte Variante dieses Verfahrens, die 1878 von *A. Mitscherlich* in Europa eingeführt wurde und nach der bereits 1883 29 Zellstofffabriken *Sulfitzellstoff* herstellten (Leonhardt, et al., 1999). Entscheidenden Wandel brachten die Versuche des deutschen Chemikers *C.F. Dahl*, als dieser bei dem schon bekannten Soda-Prozess das Natriumcarbonat (Na_2CO_3) durch Natriumsulfat (Na_2SO_4) als Make-up Chemikalie ersetzte. Na_2SO_4 wird durch reduktive Verbrennung zu Na_2S reduziert. Die nun bei dem Aufschluss wirksamen Hauptchemikalien Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumsulfid (Na_2S) ermöglichen eine schnellere und effizientere Delignifizierung, als dies mit dem *Soda-Prozess* möglich ist (Gruber, 2010). Dieser neue Aufschlussprozess wurde 1884 patentiert und unter den Namen *Sulfat- bzw. Kraft-Prozess* bekannt. „Sulfat“ wird von der Make-up Chemikalie Na_2SO_4 hergeleitet und „Kraft“ steht für die hohe Festigkeit des Zellstoffes.

Der Sulfatprozess ist heutzutage das dominante chemische Aufschlussverfahren in der Papier- und Zellstoffindustrie. Rund 90 % aller Zellstoffe werden mit diesem im alkalischen Milieu ablaufenden Verfahren hergestellt (Tran, et al., o.J.). Gegenüber dem ebenfalls im basischen Milieu ablaufenden *Soda-Prozess* verläuft bei Anwesenheit von Sulfidionen – die sehr nucleophil¹ sind – die Spaltungsreaktion am Lignin wesentlich schneller und effektiver. Die hohe Festigkeit des Zellstoffes, die Möglichkeit der Aufschließung fast aller Laub- und Nadelhölzer und die ausgezeichnete Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien (ca. 97 %) sichert dem Sulfatprozess den Vorsprung gegenüber anderen Aufschlussverfahren. Zum Teil lassen sich aus der Ablauge – vor allem aus harzreichen Hölzern – auch weitere Produkte wie verschiedene Harze, Terpentin und Tallöl gewinnen. Ein Nachteil gegenüber dem Sulfitverfahren ist jedoch die dunklere Farbe des gewonnenen Zellstoffes, die zumeist eine Bleiche erforderlich macht.

Wie bereits oben erwähnt, dienen als aufschlusswirksame Reagenzien NaOH und Na_2S , die in der wässrigen Lösung als (OH^-) - und (HS^-) -Ionen vorliegen und die aktiven Komponenten beim Ligninabbau darstellen. Die Kochlauge enthält auch noch in geringen Mengen anorganische Verunreinigungen wie Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , NaCl und KCl , die keinen Beitrag zum Ligninabbau liefern und als „*dead-load*“-Chemikalien bezeichnet

¹ Als nucleophil werden Teilchen bzw. Atome bezeichnet, die von positiven Ladungen angezogen werden (griech. Philos = „Freund“, nukleos = „Kern“, und der Atomkern besteht ja bekanntlich aus positiv geladenen Protonen). Sie selbst sind negativ geladen oder negativ polarisiert und besitzen mindestens ein freies Elektronenpaar.

werden. Sie stammen überwiegend aus der nicht vollständigen Chemikalienrückgewinnung und teilweise aus dem aufgeschlossenen Holz. Die farblose bis leicht gelbliche Aufschlusslösung wird auch Weißblauge genannt. Um die Weißblauge chemisch analytisch untersuchen zu können, werden verschiedene Begriffe und Definitionen in der *TAPPI-Norm* (TAPPI T 624 cm-00) hergeleitet, die im Anhang angefügt ist. Im Folgenden werden die vorliegenden Gleichgewichte und Ionisationen in der Weißblauge aufgeführt:



Etwa 50 % des eingesetzten Holzrohstoffes – ca. 15 % der Cellulose, 60 % der Polyosen und 90 % des Lignins – geht in Lösung und bildet zusammen mit den verbrauchten Aufschlusschemikalien die sogenannte Schwarzblauge (Gruber, 2010). Die restlichen 40 bis 50 % ergeben das Hauptprodukt in Form des ungebleichten Zellstoffes (siehe **Abbildung 3.2**). Um den Gehalt des Restlignins im Zellstoff noch weiter zu reduzieren, wird im Anschluss an die Kochung eine Bleiche vorgenommen.

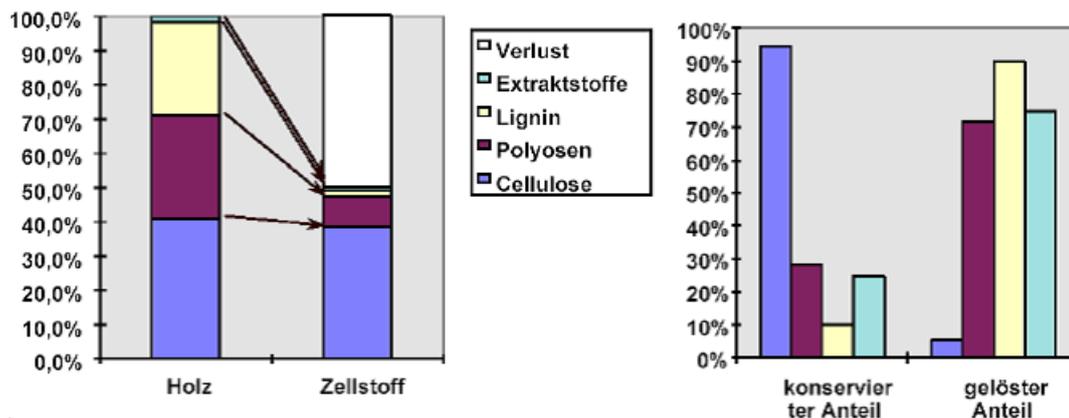


Abbildung 3.2 – Stoffbilanz eines Kraftaufschlusses (Nadelholz) (Gong, 2003)

3.1.3 Chemikalien- und Energierückgewinnung

Die Regenerierung und Wiederverwendung der Kochchemikalien ist entscheidend für den Kraftprozess und auch der Grund, weshalb er in der Zellstoffproduktion die dominante Position einnimmt.

Der Rückgewinnungsprozess beinhaltet drei Hauptfunktionen:

- Minimierung der Umweltbelastung durch die Wiederverwertung der Schwarzlauge
- Regenerierung der Kochchemikalien NaOH und Na₂S
- Produktion von Energie und Dampf im Laugenverbrennungskessel

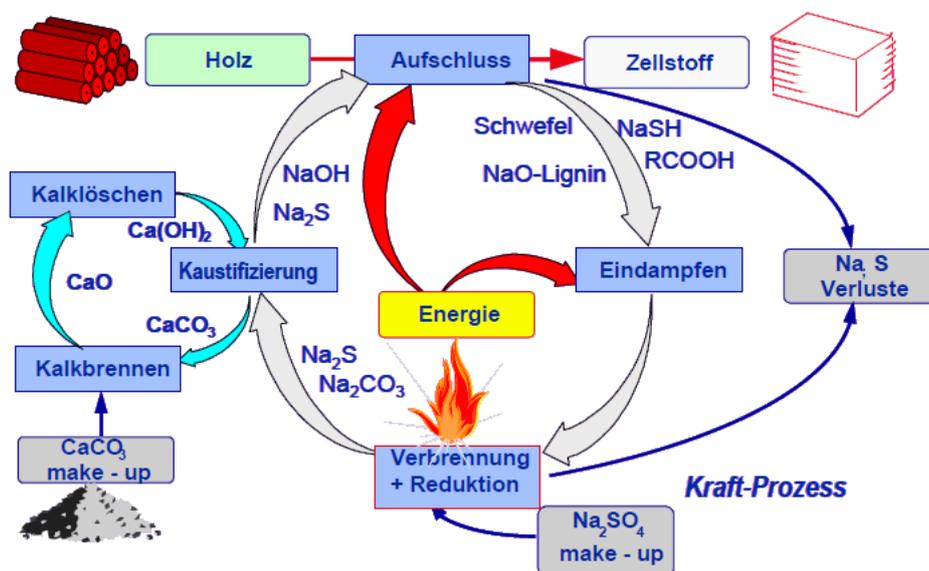


Abbildung 3.3 – Chemikalien- und Energierückgewinnung im Kraftprozess (Gruber, 2010)

In **Abbildung 3.3** wird schematisch die Chemikalienrückgewinnung gezeigt. Sie besteht aus zwei gekoppelten Kreisläufen:

- Dem Alkalikreislauf, auch Natriumkreislauf (grau)
- Und dem Kalkkreislauf, auch Calciumkreislauf genannt (türkis).

Im Natriumkreislauf liegt nach dem Aufschluss die Ablauge als Schwarzlauge vor. Diese ist jedoch mit einem Feststoffgehalt von etwa 15 bis 18 % zu verdünnt – auch Schwachschwarzlauge – um im Laugenverbrennungskessel effizient verbrannt werden zu können. In einer mehrstufigen Eindampfanlage wird für gewöhnlich ein Feststoffgehalt von 65 bis

85 % erreicht. Die konzentrierte Starkschwarzlaugewird im unteren Bereich des Laugenverbrennungskessels eingespritzt und kontrolliert unter Sauerstoffmangel verbrannt. Während der Verbrennung wird genügend Energie und Dampf erzeugt, um den Bedarf des Aufschlusses und der Eindampfung der Schwarzlaugew zu decken. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind in **Abbildung 3.4** vereinfacht dargestellt. Die energiereichen organischen Komponenten verbrennen mit Sauerstoff vollständig zu Kohlendioxid und unvollständig zu Kohlenmonoxid. Organische Natriumverbindungen werden mithilfe von Kohlendioxid zu Na_2CO_3 oxidiert. Ferner erfolgt durch Pyrolyse die Bildung von Na_2CO_3 . Die wichtigste Reaktion ist jedoch die Reduktion von Na_2SO_4 zu Na_2S . Na_2SO_4 wird als Make-Up Chemikalie zu der Starkschwarzlaugew vor der Verbrennung hinzugegeben, da die Verluste – Holzaufschluss und Verbrennung – an Natrium und Schwefel ausgeglichen werden müssen. Das anorganische Natrium und der anorganische Schwefel werden am Boden des Kessels als eine Art Schmelze in Form von Na_2CO_3 und Na_2S zurückgewonnen und abgezogen.

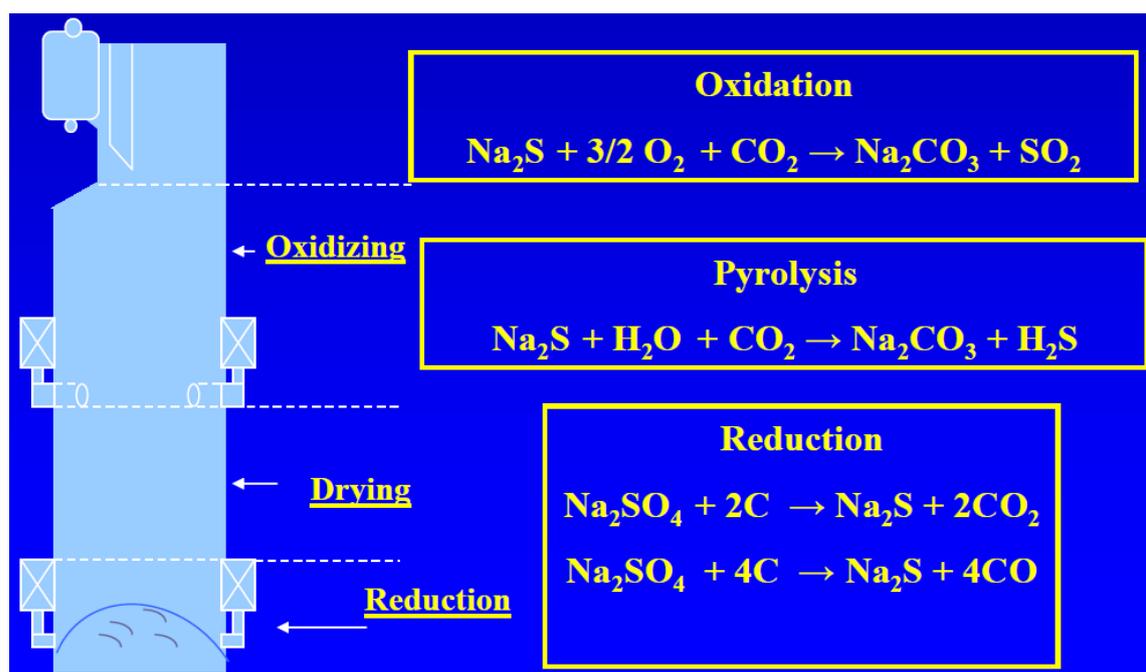
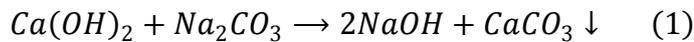


Abbildung 3.4 – Chemische Vorgänge im Laugenverbrennungskessel (Ragauskas, o.J.)

Diese Schmelze wird in Lösebehältern mit Wasser vermischt und bildet die sogenannte Grünlaugew. Anschließend reagiert in der Kaustizierung das Na_2CO_3 in der Grünlaugew mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu NaOH und CaCO_3 (1). Auf diesem Wege wird durch Abtrennung des CaCO_3 in einem Filter die prozesstechnisch wichtige Weißlaugew wiedergewonnen, welche zum

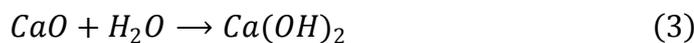
Aufschluss des Holzes dient. Na_2S passiert diesen Vorgang als inerte Komponente. Somit wird hier der Natriumkreislauf geschlossen.



Der Calciumkreislauf kreuzt den Natriumkreislauf in der Kaustizierung. Hier reagiert $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Na_2CO_3 zu CaCO_3 . Der Kohlenstoff in diesem CaCO_3 hat seinen Ursprung im Holz. Er verbrennt im Laugenverbrennungskessel zu Kohlendioxid, anschließend reagiert er mit den Natriumsalzen zu Na_2CO_3 , um in der Kaustizierung endgültig zu CaCO_3 umgesetzt zu werden. In der Kaustizierung wird somit ein Transfer von biogenem Kohlenstoff aus dem Natriumkreislauf in den Calciumkreislauf durchgeführt (Miner, et al., 2002). Dieses CaCO_3 wird nach der Abtrennung von der Weißlauge gewaschen und auf einen Trockengehalt von etwa 75 bis 80 % entwässert, bevor der sogenannte Kalkschlamm im Drehrohrofen bei Temperaturen oberhalb von 900 °C zu CaO gebrannt wird (2).



Anschließend reagiert das Calciumoxid – mit dem in der Grünlauge enthaltenen Wasser – zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3). Der Calciumkreislauf wird wieder durch die Umsetzung nach Gleichung 1 geschlossen.



Im Calciumkreislauf gehen geringe Mengen an Calcium verloren, weshalb entweder CaO direkt zum Kalklösch (3) zu dosiert oder CaCO_3 vor dem Drehrohrofen (2) als Make-Up Calcium aufgegeben wird.

3.2 Das Materialsystem Calciumcarbonat

Calcium (lat.: calx = Stein, Kalkstein) ist ein Element in der 2. Hauptgruppe des Periodensystems und gehört zu der Gruppe der Erdalkalimetallen. Mit 3.6 Gew.-% ist es das dritthäufigste Element in der Erdkruste (Neumann, 2008). In der Natur kommt Calcium nur in gebundener Form als Bestandteil von Mineralien vor. Calciumcarbonat (CaCO_3) ist eines der am meisten vorkommenden Calciumverbindungen auf der Erde mit einem Anteil von etwa 14 % (Roskill PCC Report 2005). Die Struktur ist eine Verbindung aus einem inselartigen Carbonat-Anionenkomplex $[\text{CO}_3]^{2-}$ mit dem zugehörigen Kation Ca^{2+} . CaCO_3 spielt nicht nur in der Natur eine zentrale Rolle, sondern wird auch als Industriemineral in ver-

schiedenen Wirtschaftszweigen eingesetzt, nämlich in der Papier-, Farben- und Lack-, Kunststoff-, Stahl-, Glas- und Agrarindustrie und in vielen weiteren Bereichen (Tegethoff, 2001). Es tritt in der Natur in verschiedenen Formen und natürlichen Vorkommen auf:

- Als Kalkstein aus Sedimentgestein (Sinterkalk, Muschelkalk).
- Als Marmor aus metamorphen Gestein (Metamorphose aus Kalk).
- Als Kreide (Sediment aus den Außenskeletten prähistorischer Mikroorganismen)
- In hydrothermalen Adern bzw. thermalen Ablagerungen

3.2.1 Calciumcarbonat und seine polymorphen Phasen

Polymorphie (gr.: poly = viel, morph = Form) – hier speziell in der Mineralogie – beschreibt das Auftreten mehrerer Kristallstrukturen bei ein und derselben chemischen Substanz, in Abhängigkeit von den thermodynamischen Zustandsbedingungen (Okrusch, et al., 2010). Außerdem wird noch unter „echten“ und „unechten“ Polymorphen unterschieden (Verma, et al., 1966). Verbindungen, die wirklich chemisch identisch untereinander sind und sich nur in ihrer Kristallstruktur unterscheiden, werden als „echte“ Polymorphe bezeichnet (**Abbildung 3.5**, Form 1 und 2). Werden Kristallformen durch Hydratisierung oder Solvatisierung gebildet, bezeichnet man diese als Pseudopolymorphe (Bernstein, 2002). Dazu gehören Verbindungen die bei der Entstehung des Kristalls entweder Wasser oder Lösungsmittel mit in den Kristall einbauen (Form 3 und 4). Amorphe Substanzen besitzen keine Fernanordnung – charakteristisch für Kristalle – sondern bilden nur lokal kristallähnliche Strukturen aus (Form 5). Obwohl sie keine Kristalle sind, werden sie dennoch zu den polymorphen Kristallformen gezählt. Ferner unterscheidet man noch Salze von Verbindungen, die durch Reaktionen mit Säuren oder Laugen entstehen (Form 6) und Co-Kristalle (Form 7), die durch Kristallisation einer Verbindung mit einer zweiten festen Substanz – im Gegensatz zu Hydraten und Solvaten – gebildet werden.

Im Falle des CaCO_3 sind bis dato drei Anhydratphasen und drei wasserhaltige Formen bekannt. Dies sind:

- die drei kristallinen Polymorphe Calcit, Aragonit und Vaterit (CaCO_3),

- zwei wasserhaltige Modifikationen Calciumcarbonat-Monohydrat $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Monohydrocalcit, MHC) und Calciumcarbonat-Hexahydrat $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ikait)
- und das amorphe Calciumcarbonat (ACC) mit variablem Wassergehalt.

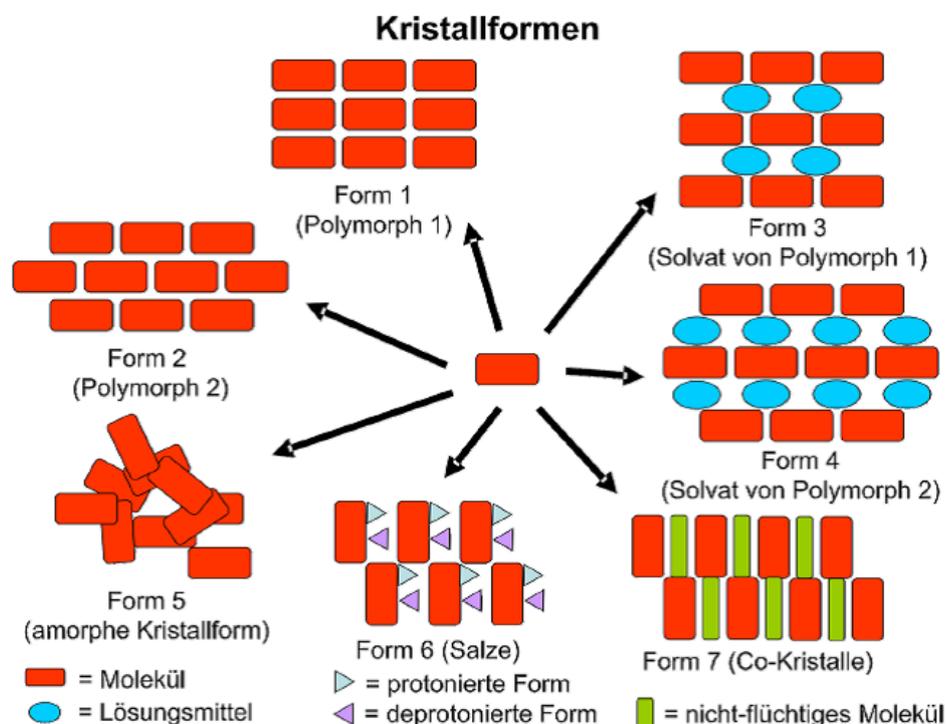


Abbildung 3.5 – Kristallformen in unterschiedlichen Anordnungen (Brüning, 2010)

In verschiedenen Laborexperimenten wurde bestätigt, dass Calcit in 4 weiteren synthetischen Modifikationen – Calcit II, III, IV und V – vorkommt, wobei diese nur unter Einfluss sehr hoher Drücke bzw. Temperaturen existieren (Suito, et al., 2001). In **Tabelle 3.1** sind kristallographische und physikalische Daten einiger wichtiger CaCO_3 -Phasen zusammengefasst.

Um die verschiedenen polymorphen Phasen voneinander unterscheiden zu können, sind heutzutage eine Vielzahl von analytischen Methoden bekannt. Dies sind optische (Mikroskopie, Hot-Stage-Mikroskopie, vibrational circular dichroism), spektroskopische (FTIR-, Raman-, UV/Vis-, Near-IR-, Mid-IR-, Far-IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie), thermische (DSC, TG-DTA) und Röntgenbeugungs-Methoden (Brüning, 2010). Die bedeutendste Methode zur Charakterisierung von Polymorphen ist die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), welche auch in dieser Arbeit verwendet wird. Chemische Tests – früher weit verbreitet – finden dank der genannten leistungsstarken Methoden keine Anwendung mehr (Johnston, et al., 1916).

Im Folgenden werden die Polymorphe Calcit und Aragonit näher beschrieben, da diese bei den Versuchen synthetisiert wurden.

	Calcit	Aragonit	Vaterit	MHC	Ikait
Formel	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃ ·H ₂ O	CaCO ₃ ·6H ₂ O
Raumgruppe	R $\bar{3}$ c	Pm \bar{c} n	P6 ₃ /mmc	P3 ₁ 21	C2/c
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch	hexagonal	trigonal	monoklin
Gitterkonstanten [Å]	a = 4,99 b = 4,99 c = 17,06 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a = 4,96 b = 7,97 c = 5,74 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 7,15 b = 7,15 c = 16,95 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a = 6,09 b = 6,09 c = 7,54 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a = 8,79 b = 8,31 c = 11,02 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 110,5^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Dichte [g/cm³]	2,71	2,94	2,54	2,38	1,82
Stabilität bei 25 °C und 1013 hPa	Thermodynamisch stabilste Phase	stabil	metastabil	instabil	sehr instabil

Tabelle 3.1 – Kristallographische und physikalische Daten einiger Polymorphe und Pseudopolymorphe des CaCO₃ (Neumann, 2008)

3.2.1.1 Calcit

Die thermodynamisch stabilste Modifikation des CaCO₃ ist der Calcit (Kalkspat), welcher vor allem in Kalkstein, Kreide, Marmor und Kalksinter in der Natur vorkommt. Er ist der variantenreichste bzw. am meist auftretende Polymorph des CaCO₃ und kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe R $\bar{3}$ c mit den Gitterkonstanten a = b = 4,99 Å und c = 17,06 Å sowie 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe **Abbildung 3.6**) (Strunz, et al., 2001). Die Kristallstruktur lässt sich aus der des NaCl (Halit) ableiten, wobei Na⁺ durch Ca²⁺ und Cl⁻ durch (CO₃)²⁻ ersetzt werden. Bekannt ist die Struktur des Calcits seit 1914 (Bragg, 1914).

Eine besondere Eigenschaft des Calcit-Kristalles besteht darin, einen einfallenden Lichtstrahl in zwei polarisierte Strahlen zu zerlegen, welche verschieden stark gebrochen werden. Dadurch wird ein durch den Kristall – unter bestimmten Blickwinkel – betrachtetes Objekt doppelt wahrgenommen. Ein weiteres Merkmal des Calcits lässt sich dadurch charakterisieren, dass er vollkommen – beim Zerschlagen erhält man immer Spaltrkörper – nach dem Spaltrhomboider {101} spaltbar ist.

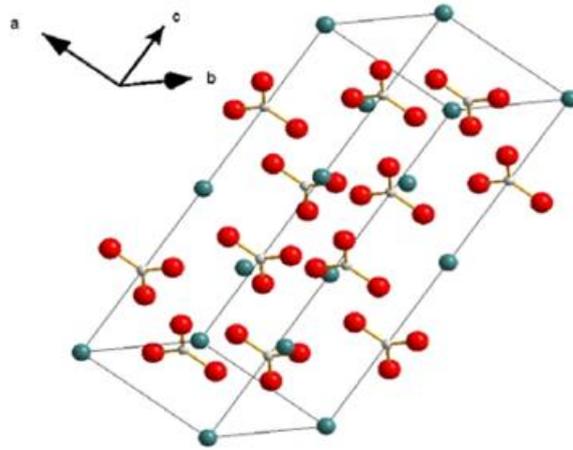


Abbildung 3.6 – Elementarzelle des Calcits mit Calcium (grün), Kohlenstoff (weiß) und Sauerstoff (rot)

Der Calcit ist ungewöhnlich reich an verschiedenen Kristallformen, mehr als 1000 Flächenkombinationen (Tracht) sind bekannt (Okrusch, et al., 2010). Die vier wichtigsten und häufigsten Kristalltrachten sind in **Abbildung 3.7** abgebildet.

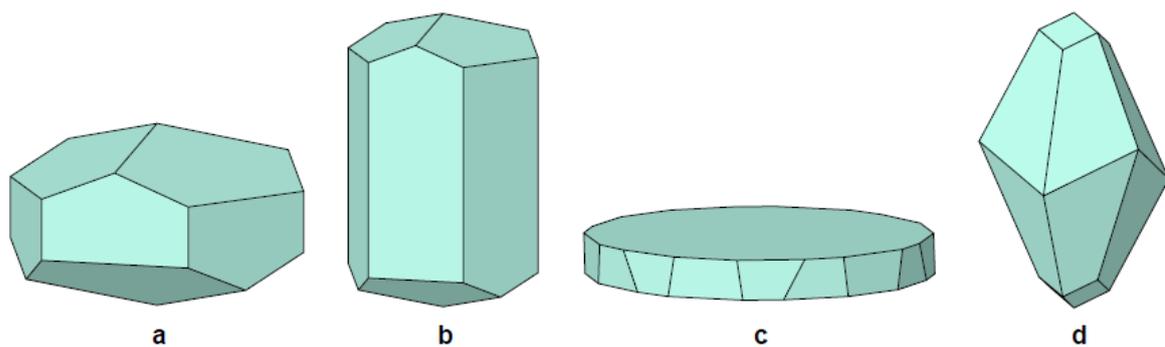


Abbildung 3.7 – Kristalltrachten des Calcits: a) Rhomboeder b) hexagonales Prisma c) Basispinakoid (tafelig) d) Ditrigonales Skalenoeder (Reuß, 2003)

Bei der Kristallstruktur-Bestimmung mittels XRD werden die Röntgenstrahl-Interferenzen mittels eines Geiger-Müller-Zählrohrs registriert und erscheinen dann in einem sogenannten Diffraktogramm als Intensitäts-Maxima (Peaks) (siehe **Abbildung 3.8**).

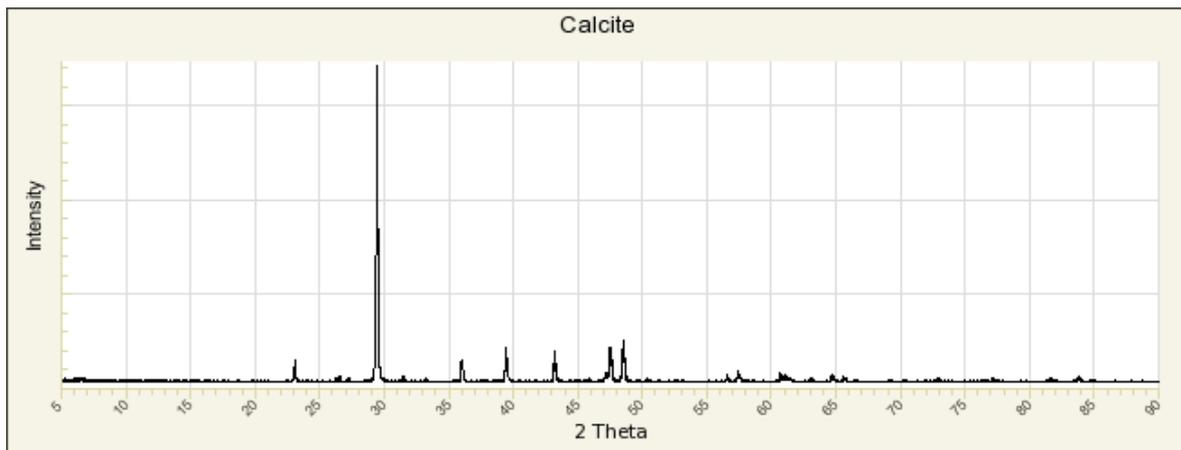


Abbildung 3.8 – Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Calcit (www.ruff.info)

3.2.1.2 Aragonit

Im Gegensatz zu Calcit kommt Aragonit selten vor und ist nur begrenzt gesteinsbildend. Hauptsächlich ist er in der Natur in marinen Gewässern (Meerwasser) anzutreffen, da das hier vorkommende Magnesium stabilisierend auf den Aragonit wirkt (Tegethoff, 2001). Der Name wird von der spanischen Provinz Aragonien abgeleitet. Die höhere Dichte ($2,94 \text{ g/cm}^3$) im Gegensatz zu Calcit ($2,71 \text{ g/cm}^3$) ist auf die dichtere Packung der Aragonit-Struktur zurückzuführen, welche auch auf die druckbegünstigte Modifikation in der Natur schließen lässt, d.h. der Stabilitätsbereich von Aragonit liegt bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu Calcit (siehe **Abbildung 3.9**).

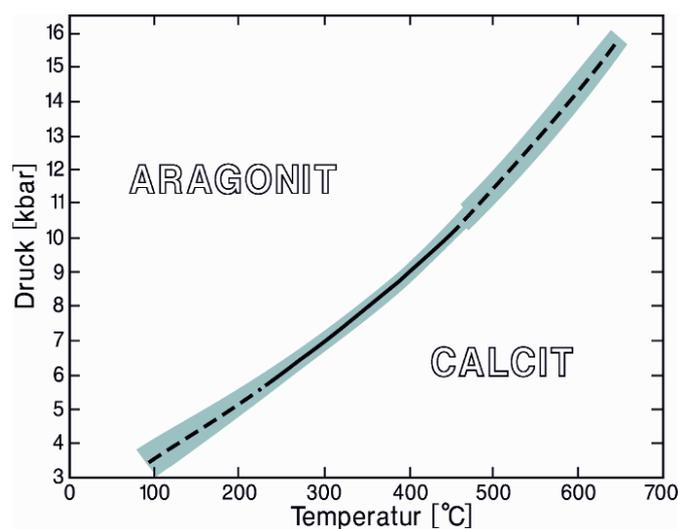


Abbildung 3.9 – Gleichgewichtskurve zwischen Calcit und Aragonit im p - T -Diagramm des CaCO_3 Systems. Der schattierte Bereich gibt die Unsicherheit der experimentellen Daten wieder. (Okrusch, et al., 2010)

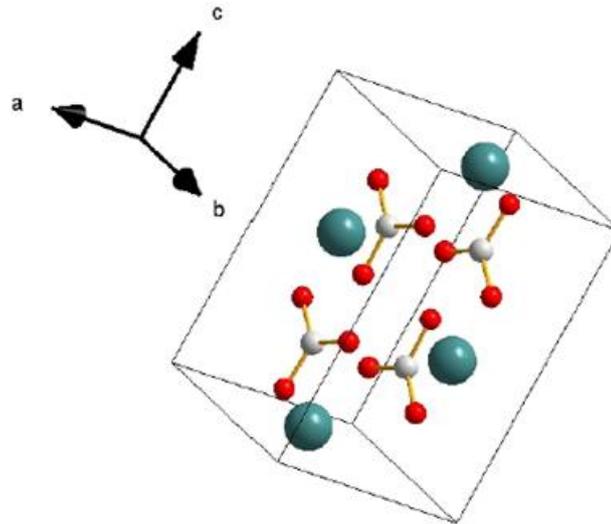


Abbildung 3.10 – Elementarzelle des Aragonits mit Calcium (grün), Kohlenstoff (weiß) und Sauerstoff (rot)

Aragonit kristallisiert im orthorhombischen (pseudohehexagonalen) Kristallsystem in der Raumgruppe $Pmcn$ mit den Gitterkonstanten $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 7,97 \text{ \AA}$ und $c = 5,74 \text{ \AA}$ sowie 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe **Abbildung 3.10**). Aragonit-Kristalle sind üblicherweise an ihrem nadelig-strahligen Habitus zu erkennen. Die wichtigsten Kristalltrachten sind in **Abbildung 3.11** dargestellt.

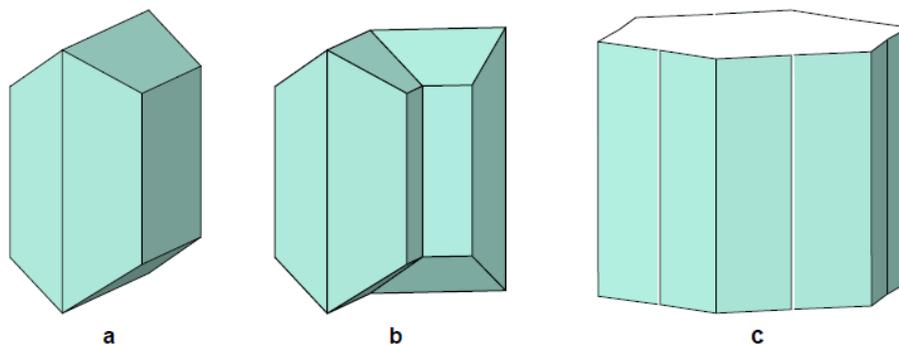


Abbildung 3.11 – Kristalltrachten des Aragonits: a) Prisma b) Zwilling nach (110) c) Durchwachungsdrilling mit pseudohehexagonaler Symmetrie (Reuß, 2003)

Wiederum lässt sich die Kristallstruktur mittels XRD bestimmen, wobei das Pulverdiffraktogramm gegenüber dem Calcit andere Intensitätsmaxima aufweist.

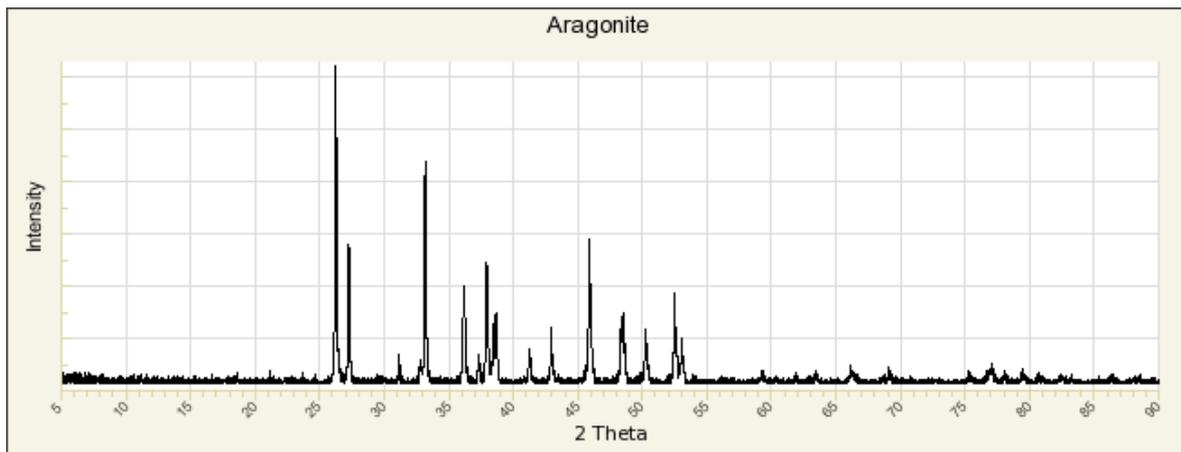


Abbildung 3.12 – Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Aragonit (www.ruff.info)

3.3 Kristallisation

Die Kristallisation ist eine der wichtigsten thermischen Trennverfahren und Reinigungsoperationen in der Verfahrens- bzw. Chemietechnik. Sie dient der Gewinnung des flüssigen oder gasförmigen vorliegenden Ausgangsproduktes in wenigstens einer festen kristallinen, meist gereinigten Phase. Das Kristallisat kann durch geschickte Variation einiger Prozessparameter – Druck, Temperatur, Konzentration, Übersättigung, Energieeintrag, kristallisationsbeeinflussende Additive uvm. – maßgeblich in seiner Eigenschaft wie der Morphologie, Phase, Partikelform, Korngrößenverteilung, Agglomeration der Partikel usw. beeinflusst werden. In **Abbildung 3.13** ist ersichtlich, dass der Kristallisationsprozess einen prozesstechnischen als auch einen produkttechnischen Aspekt besitzt.

Üblicherweise wird bei der Kristallisation aus Lösungen je nach Art und Weise der Übersättigungseinstellung zwischen

- Kühlungskristallisation
- Verdampfungskristallisation
- Verdrängungskristallisation
- und Reaktionskristallisation

unterschieden (Mersmann, et al., 2005). Im folgenden Abschnitt wird die für diese Arbeit wichtige Reaktionskristallisation näher beschrieben.

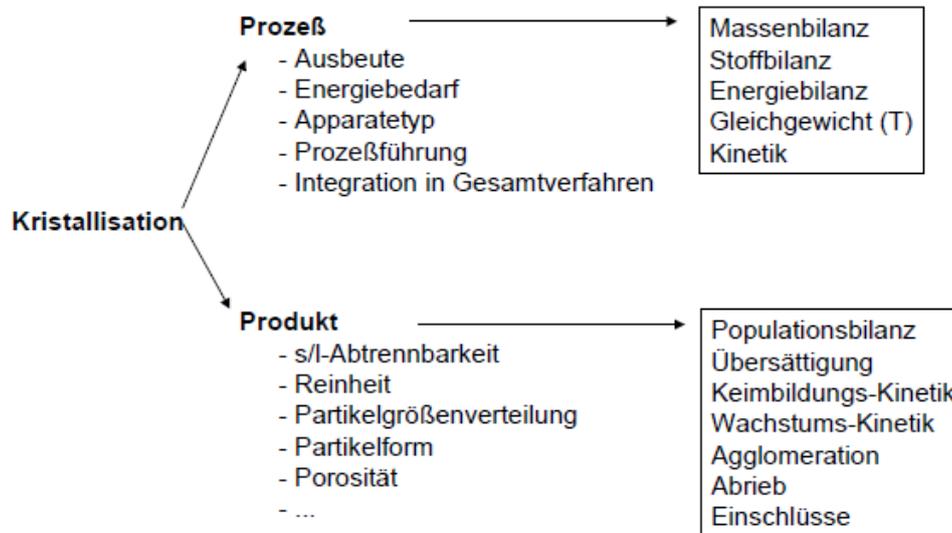


Abbildung 3.13 – Kristallisation als Prozess zur Herstellung eines Produktes mit bestimmten Eigenschaften (Kind, 2004)

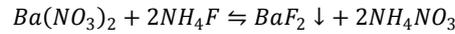
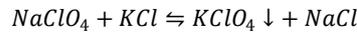
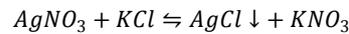
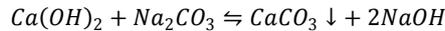
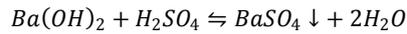
3.3.1 Reaktionskristallisation

Hierbei handelt es sich um eine Kombination einer Kristallisation mit einer chemischen Reaktion, wie dies bei der so genannten Fällungsreaktion der Fall ist. Der Begriff „Fällungskristallisation“ wird in der Literatur verwendet, wenn es sich um eine sehr schnelle, oft schlecht kontrollierbare Kristallisation handelt, bei der eine große Zahl von Kristallkeimen entsteht (Mersmann, et al., 2005). Wie bei der Kühlungs- und Verdrängungskristallisation beeinflusst auch hier die Übersättigung die mittlere Partikelgröße – neben anderen Parametern – maßgeblich. Nach Art der ablaufenden Reaktion kann man zwei Reaktionskristallisationen unterscheiden (Mersmann, et al., 2005):

- Homogene Reaktion
- Heterogene Reaktion

Bei der homogenen Reaktion reagieren ein oder mehrere Edukte mit einem oder mehreren Reaktanden in einer flüssigen Phase durch Einstellung einer Übersättigung, wobei meistens eine kristalline Feststoffphase ausfällt. Im Gegensatz zur homogenen Reaktion wird bei der heterogenen Reaktion der Reaktand meistens gasförmig zugeführt. In **Tabelle 3.2** sind einige wichtige Beispiele angeführt.

Homogene Reaktion


Heterogene Reaktion

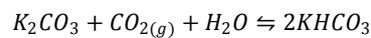
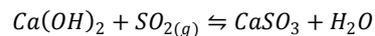
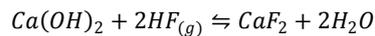
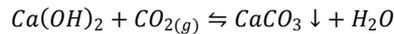
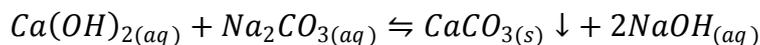


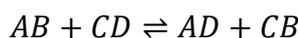
Tabelle 3.2 – Homogene und Heterogene Reaktionskristallisationen

3.3.1.1 Reaktionen im Reaktor

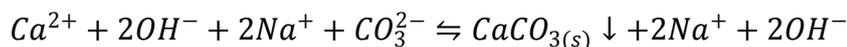
Die Summenreaktionsgleichung nach der Calciumcarbonat und Natriumhydroxid in der Rekaustifizierung gebildet wird, sieht folgendermaßen aus:



Reaktionen dieser Art werden auch *Metathese-Reaktionen* bezeichnet. Dabei handelt es sich um Austauschreaktionen im Gleichgewicht, wobei jeweils die Kationen und die Anionen die Partner tauschen:



Die Gleichung gibt die Vorgänge nicht ganz richtig wieder, da eine Ionenverbindung in wässrigen Lösungen aus hydratisierten Ionen besteht, weshalb in der Ionengleichung die vorherrschenden Bedingungen verständlicher sind:



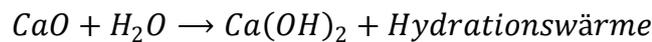
Diese Metathese-Reaktion kann nur deshalb ablaufen, weil eines der beiden Produkte *AD* bzw. *CB* aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Dies kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen:

- Bildung eines unlöslichen (schwerlöslichen) Salzes (Feststoff)
- Bildung eines schlecht löslichen Gases

- Bildung eines molekularen Stoffes (schwacher Elektrolyt)

In unserem Fall kollidieren hydratisierte Ca^{2+} und CO_3^{2-} Ionen und bilden unter Verlust ihrer Hydrathülle das schwerlösliche $CaCO_3$, welches als Feststoff ausfällt. Das ist der Grund, warum man diese homogene Reaktionskristallisation auch Fällungsreaktion (kurz: Fällung) nennt.

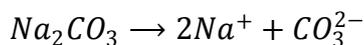
Die Herstellung von Calciumhydroxid erfolgt in einer stark exothermen Reaktion durch Auflösung des Metalloxids in Wasser:



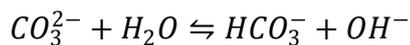
Die Hydratation und Dissoziation von Calciumhydroxid in Wasser erfolgt in zwei Teilschritten:



Ferner löst sich Natriumcarbonat in Wasser und dissoziiert zu:

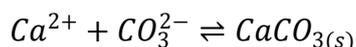


Das Carbonat-Ion reagiert mit Wasser und bildet das Hydrogencarbonat-Ion und ein entsprechend hohe Konzentration an Hydroxidionen:



Das Gleichgewicht liegt fast gänzlich auf der linken Seite, jedoch haben Carbonatlösungen aufgrund der Hydroxid-Anionen basischen Charakter.

Die Bildung von Calciumcarbonat erfolgt durch die Vereinigung des Calcium- mit dem Carbonat-Ion:



und Natriumhydroxid zerfällt im Lösungsmittel in seine hydratisierten Ionen:



Ferner sind weitere Reaktionen durch Verunreinigungen der Ausgangsstoffe (Calciumoxid, Grünlauge) nicht auszuschließen, jedoch von untergeordneter Bedeutung bei der Fällungsreaktion. Das in der Grünlauge – neben dem enthaltenen Natriumcarbonat – in höheren

Mengen vorkommende Natriumsulfid passiert den Kaustifizierungsprozess als inerte Komponente.

3.3.2 Kinetik der Kristallisation

Die Kristallisationskinetik kann grundsätzlich durch zwei Vorgänge beschrieben werden, die Keimbildung und das Kristallwachstum (Mersmann, et al., 2005). Für einige Stoffsysteme ist auch die Agglomeration für die sich ausbildende Partikelgrößenverteilung von erheblicher Bedeutung, wie dies zum Beispiel beim Calciumcarbonat der Fall ist (Kind, 2004). In **Abbildung 3.14** sind die kinetischen Vorgänge schematisch dargestellt.

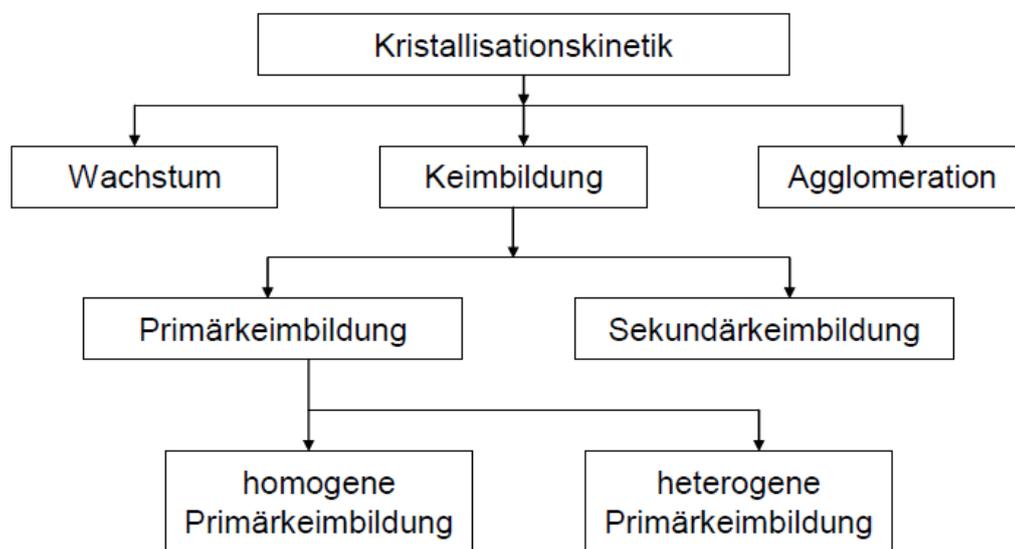


Abbildung 3.14 – Schematische Darstellung der Kristallisationsphänomene (Marr, et al., 2010)

3.3.2.1 Keimbildung

Der erste Schritt zur Bildung eines Kristalls ist die Bildung eines Kristallkeims, welcher anschließend wächst. Die Kristallisationsphänomene Keimbildung und Kristallwachstum setzen eine Übersättigung voraus, welche bei der Fällungskristallisation durch eine chemische Reaktion über die Zugabe eines Reaktanden erreicht wird. Das Stoffsystem ist dann bestrebt das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen, indem die Keimbildung und das Kristallwachstum erfolgen. Die Keimbildung ist ein dynamischer Prozess. Sie kann in eine Primär- und Sekundärkeimbildung unterteilt werden. Die Primärkeimbildung wird ferner in eine homogene und heterogene Keimbildung untergliedert (siehe **Abbildung 3.14**). Von homogener Keimbildung spricht man, wenn auf Grund von Übersättigungen in reinen Lösungen spontan Keime nur aus dem gelösten Stoff bestehend – keine artfremden

Feststoffe oder arteigene Kristalle sind vorhanden – gebildet werden. In Anwesenheit von Verunreinigungen – entstehen beispielsweise während der Synthese – oder artfremden Partikeln (z.B. Staubpartikel) wird die Keimbildung wesentlich erleichtert, wobei man hier von heterogener Keimbildung sprechen kann. Dabei wird die für die homogene Keimbildung notwendige Arbeit reduziert (Marr, et al., 2010). Es kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Kristallentstehung auf die heterogene Keimbildung zurückzuführen ist. Die Anwesenheit von Kristallen in übersättigten Lösungen führt vor allem auf Grund mechanischer Einwirkungen auf die Kristalle (z.B. Kollision der Kristalle untereinander und mit Einbauten des Kristallisators) und den dadurch erzeugten Abrieb der Kristalle zur Bildung wachstumsfreudiger Keime. Dadurch wird die Kristallphase der sich neu bildenden Kristalle vorgegeben. Dieser Mechanismus wird Sekundärkeimbildung genannt. Vertiefende Kenntnisse über aktivierte Keimbildung, heterogene Keimbildung und Abriebskeimbildung können bei (Mersmann, et al., 2005) auf den Seiten 449 bis 458 nachgeschlagen werden.

3.3.2.2 Kristallwachstum

Nachdem ein wachstumsfähiger Keim gebildet wurde, der sich unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr auflöst, kann durch die Anlagerung neuer Substanz das Kristallwachstum erfolgen. Der Mechanismus des Kristallwachstums ist durch zwei Teilschritte definiert, wobei die Kristalloberfläche dadurch wächst, dass zuerst Gitterbausteine (Moleküle, Atome, Ionen) aus der Lösung durch diffusive und konvektive Vorgänge antransportiert und diese danach durch eine Reaktion an der Kristalloberfläche (Oberflächenreaktion) eingebaut werden (Mullin, 2001). In Abhängigkeit des Stoffsystems kann der diffusive Antransport oder die Einbaureaktion die Kinetik des Kristallwachstums bestimmen bzw. es finden beide Schritte – in einem bestimmten Verhältnis – parallel statt. Das Wachstum bzw. der Stoffstrom zur Kristalloberfläche hin lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\dot{n} = \beta * (c_L - c_I) = k_r * (c_I - c^*)^r$$

Hierin ist \dot{n} die Stoffstromdichte, β der Stoffübergangskoeffizient, c_L die Konzentration der Lösung, c_I die Konzentration am Interface (Grenzfläche), k_r die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, c^* die Konzentration an der Kristalloberfläche und r die Ordnung der Einbaureaktion (siehe **Abbildung 3.15**).

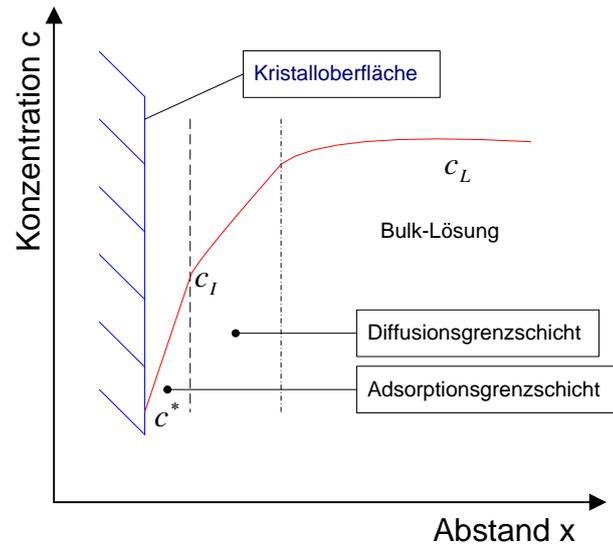


Abbildung 3.15 – Konzentrationsprofil an der Kristalloberfläche

Während der Stoffübergangskoeffizient stark von dem Strömungszustand abhängig ist, kann die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante in der Regel nach dem Gesetz von Arrhenius beschrieben werden:

$$k_r = k_{r0} * \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{R * T}\right)$$

Hierin ist k_{r0} die Aktionskonstante und ΔE_r die Aktivierungsenergie.

3.3.2.3 Agglomeration

Die Produkteigenschaften eines ausgefällten Feststoffes können maßgeblich durch Aggregation und Agglomeration der ursprünglich entstandenen Primärkristalle beeinflusst werden. Beispiele hierfür findet man bei (Schwarzer, et al., 2004) und (Judat, et al., 2004). Vereinigen sich Partikel in einer Lösung in Abwesenheit einer Übersättigung, dann spricht man von einer Aggregation. Agglomeration bezeichnet man das Zusammenwachsen von aggregierten Partikeln in übersättigten Lösungen. Ob diese Phänomene stattfinden, hängt stark von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln ab. In einem Reaktor, in dem durch ein Rührwerk in eine Suspension Energie eingebracht wird, erfolgen stets Kollisionen der einzelnen Partikel untereinander. Ob sich nun zwei oder mehrere Partikel miteinander vereinigen, hängt von den vorhandenen anziehenden (attraktiven) Kräften (z.B. van der Waals-Kräfte) und den abstoßenden (repulsiven) Kräften (z.B. elektrostatische Kräfte) ab. Der Einfluss der beiden Kräfte wird durch die **DLVO**-Theorie (nach **Derjaguin**,

Landau, Verwey und Overbeek) beschrieben. Nähern sich zwei Partikel an, so überlappen sich die diffusen Ionenschichten, die sich in einer elektrolytischen Lösung um die Partikel ausbilden. Die dadurch erzeugten abstoßenden Kräfte haben eine höhere Reichweite als die anziehenden Kräfte (siehe **Abbildung 3.16**). Unter bestimmten Bedingungen können daher Dispersionen oder Emulsionen instabil werden.

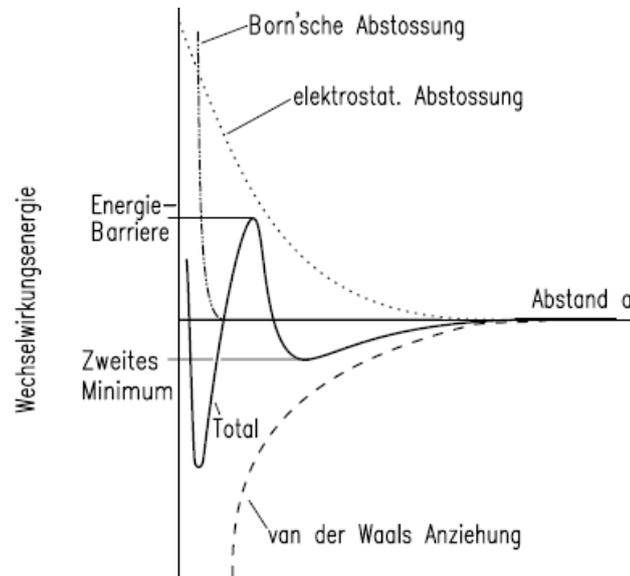


Abbildung 3.16 – Repulsive und attraktive Kräfte als Funktion des Partikelabstandes nach der DLVO-Theorie. Die elektrostatische Abstossung (gepunktet), die Born'sche Abstossung und die van-der-Waals Anziehung (strichliert) überlagern sich zur Gesamtwechselwirkungskurve (durchgezogen), die zwei relative Minima und ein relatives Maxima (Energiebarriere) ausbildet. (Mersmann, et al., 2005)

3.3.2.4 Kornzahlendichtebilanz

Für beliebige Kristallisatoren kann die Kornzahlendichtebilanz aller Kristalle in einem Korngrößenintervall dL folgendermaßen definiert werden (Mersmann, et al., 2005):

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + n \cdot \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_i \frac{n_i \cdot \dot{V}_i}{V} = 0$$

mit

$$n(L) = \frac{dN}{dL}$$

bzw.

$$n(L) = \frac{\text{Zahl der Kristalle}}{m^3 \text{ Suspension} \cdot m \text{ Klassenbreite}}$$

$n(L)$ beschreibt die Anzahldichte, wobei N die Anzahl der Kristalle pro Volumeneinheit Kristallsuspension und L die Kristallgröße (z.B. der Durchmesser) bedeutet. Diese Beschreibung der Partikelgrößenverteilung hat sich neben den in der Zerkleinerungstechnik gebräuchlichen Verteilungen – logarithmische Wahrscheinlichkeit und RRSB – in der Kristallisationstechnik bewährt (Randolph, et al., 1988).

Die einzelnen Terme in der Kornzahlendichtebilanz haben folgende Bedeutung:

- $\frac{\partial n}{\partial t}$ berücksichtigt die zeitliche Änderung der Anzahldichte der Kristalle bei einer diskontinuierlichen Fahrweise (Batch-Reaktor) und verschwindet für eine kontinuierliche Fahrweise.
- $\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L}$ gibt das Kristallwachstum bzw. die Differenz der Kristalle, die in einem Korngrößenintervall dL hinein- und herauswachsen, an.
- $n \cdot \frac{\partial V}{\partial t}$ beschreibt die zeitliche Änderung des Bilanz- bzw. Kristallisorvolumens.
- $D(L)$ und $B(L)$ bedeuten „Death“- und „Birth“-Raten. Sie entstehen entweder durch Agglomeration oder Abrieb und durch Bruch der Kristalle.
- $\sum_i \frac{n_i \cdot \dot{V}_i}{V}$ beschreibt die Summe aller ein- und austretenden Partikelströme in den Kristallisor.

Im Allgemeinen ist die Bilanzgleichung durch Berücksichtigung aller Wirkungen sehr schwierig zu lösen, sodass bis heute stark vereinfachte Modellkonzepte verwendet werden, wie das MSMPR (mixed Suspension and mixed product removal) Konzept.

Da für die hier angewendete homogene Reaktionskristallisation Daten der Keimbildungs- und Kristallwachstumskinetik nicht zugänglich sind, ist eine Berechnung nicht möglich. Ferner können die „Death“- und „Birth“-Raten nicht ermittelt werden.

4 Feinkristallines Calciumcarbonat

In diesem Kapitel werden die Herstellungsmethoden von Calciumcarbonat und dessen Anwendungsmöglichkeiten in der Papierindustrie diskutiert. Ferner erfolgt ein kurzer Einblick über die Ausgangsmaterialien – Branntkalk und hydratisierter Kalk – um synthetisches Calciumcarbonat (PCC) herstellen zu können.

Prinzipiell gibt es heutzutage zwei unterschiedliche Methoden, um Calciumcarbonat für die industrielle Anwendung herzustellen. Ausgangsprodukt ist bei beiden Herstellverfahren dasselbe, jedoch die Verarbeitung erfolgt grundverschieden. Zum einen kann auf die klassische Art Kalkstein oder Marmor in Lagerstätten abgebaut und zu einem feinen Calciumcarbonat – Pulverform bzw. Slurry² – weiterverarbeitet werden. Das auf diesem Wege erhaltene Calciumcarbonat wird auch als natürliches Calciumcarbonat (**N**)GCC ((**N**atural) **G**round **C**alcium **C**arbonate) bezeichnet. Die andere Möglichkeit besteht darin, Calciumcarbonat synthetisch zu erzeugen. Das dabei erzeugte Produkt wird **PCC** (**P**recipitated **C**alcium **C**arbonate) genannt. Der größte Anteil der produzierten Calciumcarbonate – GCC als auch PCC – findet in der Papierindustrie ihren Hauptabnehmer. Über 90 % werden hier weiterverarbeitet. Wie vorher schon erwähnt, findet es auch in der Kunststoff-, Lack- und Farbenindustrie Anwendung. In einem weitaus geringeren Anteil wird es in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie – Arzneimittel und Zahnpasten – eingesetzt.

In **Abbildung 4.1** ist der Produktionsprozess vom Rohstein bis zum Fertigprodukt abgebildet. Auf die Herstellung von GCC wird nicht näher eingegangen. Ausführliches ist in der Literatur zu finden (Tegethoff, 2001). Größeres Augenmerk wird dem synthetisch hergestellten PCC gewidmet.

² Als Slurry wird die Aufschlämmung von feinstem Calciumcarbonatpulver in Wasser bis zu einem gewissen Feststoffgehalt bezeichnet. Der Feststoffgehalt ist gewöhnlich begrenzt, da das Rheologieverhalten dieser Feststoff-Wasser-Suspension beachtet werden muss (z.B. Pumpfähigkeit usw.).

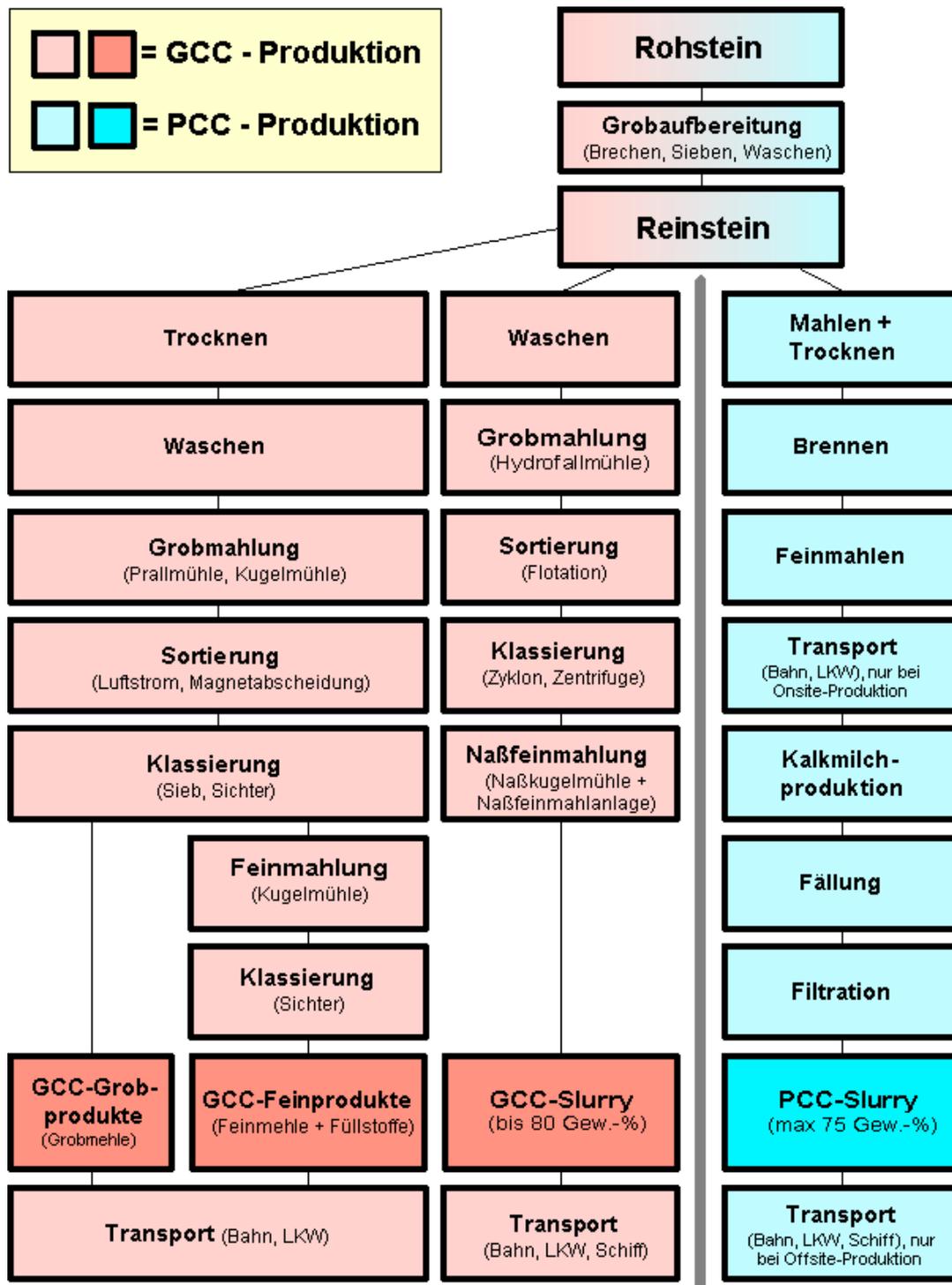


Abbildung 4.1 – Verfahrensschritte bei der Herstellung von GCC und PCC (Omya)

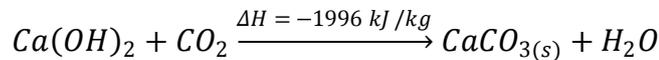
4.1 Präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC)

4.1.1 Herstellung

Die Fällung von PCC kann durch Mischen der Reaktanden auf verschiedenste Weise realisiert werden. Die Reaktionen laufen meistens im wässrigen Medium ab, wobei die Lös-

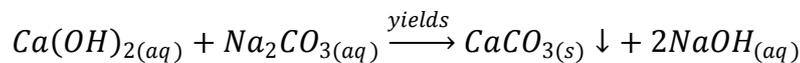
lichkeit von Calciumcarbonat in der wässrigen Phase überschritten wird und PCC als kristalliner Feststoff ausfällt.

Eine Möglichkeit besteht in der Einleitung von Kohlendioxid in eine Kalkmilchsuspension:



Dieses Verfahren ist wohl das bedeutendste und wichtigste in der industriellen Anwendung und wird so bei der OMYA GmbH angewendet.

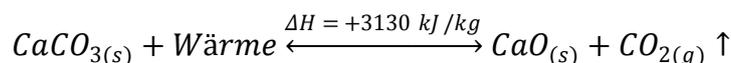
In dieser Arbeit ist das sogenannte Kalk-Soda-Verfahren von Interesse, bei dem PCC und Natronlauge hergestellt wird.



Das Hauptziel hierbei ist es, Natronlauge herzustellen. Grobes PCC fällt als Nebenprodukt an und ermöglicht die effiziente Abtrennung der Natronlauge durch Filtrierung. Eine besondere Rolle spielt dieses Verfahren in der Chemikalienregenerierung der Sulfatzellstoffherstellung. Hier wird das PCC in einem Kalkofen zu Calciumoxid gebrannt und zur erneuten Herstellung von Calciumhydroxid verwendet (siehe auch Abschnitt 4.1.2). Neueste Entwicklungen zeigen Möglichkeiten auf, dass das PCC durch geeignete Prozessführung so verändert werden kann, dass es in der Papierherstellung als Füllstoff bzw. Streichpigment eingesetzt werden kann (Nanri, et al., 2008).

4.1.2 Branntkalk und Löschkalk

Zur Herstellung von Branntkalk – kennzeichnender Hauptbestandteil ist Calciumoxid – wird hochwertiger Kalkstein benötigt, welcher in Lagerstätten gewonnen und bis zum Reinstein aufbereitet wird (siehe auch **Abbildung 4.1**). Danach wird in speziellen Kalköfen – Schacht- oder Rotieröfen – bei Temperaturen von 900 bis 1500 °C und einer bestimmten Verweilzeit der Brennvorgang durchgeführt, wobei Calciumcarbonat zu Calciumoxid thermisch dissoziiert:



Der Brennvorgang ist ein endothermer Vorgang und benötigt einen sehr hohen Energieeinsatz von 3130 kJ/kg CaO. Die Zersetzungstemperatur von Kalkstein ist vom Partialdruck des in der Prozessatmosphäre vorhandenen Kohlendioxids abhängig. Bei 1,013 bar (Nor-

maldruck) und 25 % Kohlendioxid in der Prozessatmosphäre beginnt die thermische Dissoziation bei 810 °C, bei 100 % CO₂ erst bei etwa 900 °C. Da diese Reaktion reversible ablaufen kann, muss darauf geachtet werden, dass das bei der Kalzinierung emittierte Kohlendioxid abgeführt wird, um eine Rekarbonatisierung zu CaCO₃ zu verhindern. Bei der Rekarbonatisierung wird durch das sich nach dem Kalkofen abkühlende Calciumoxid erneut Kohlendioxid absorbiert, wobei die Qualität des Branntkalkes reduziert wird (Boynton, 1980). Durch die thermische Dissoziation des Carbonat-Kristalls zum Oxid-Kristall, entwickelt sich zuerst ein stark fehlgeordnetes Oxid-Gitter, das sich bei ausreichend hoher Temperaturführung immer näher an eine ideale Oxid-Struktur annähert (Szednyj, et al., 2007). Das aus dem Calciumcarbonat entweichende Kohlendioxid hinterlässt ein feines Porensystem, welches im Idealfall – Brenn- und Dissoziationstemperatur beinahe gleich hoch – ein Volumenanteil von 53.3 % einnimmt (Boynton, 1980).

Je nachdem unter welchen Bedingungen – Temperatur, Verweilzeit, Prozessatmosphäre – der Kalkstein gebrannt wird und welches Reaktionsverhalten der gebrannte Kalk gegenüber Wasser aufweist, kann unter verschiedenen Branntkalk-Sorten unterschieden werden. Dies sind:

- Weichbrannt
- Mittelbrannt
- Hartbrannt

Hartbrannt weist z.B. bei gleicher Verweilzeit jedoch höherer Temperaturführung – im Gegensatz zu weich gebranntem Kalk – gröbere CaO-Kristalle, eine geringere spezifische Oberfläche und eine niedrigere Porosität auf. Somit besitzt er eine geringere Reaktivität (Boynton, 1980). Bei der Erzeugung von weich gebranntem Kalk darf die Oberflächentemperatur 1100 bis 1150 °C nicht überschreiten, da andernfalls eine Rekristallisation des CaO auftritt, was zu niedriger Reaktivität und damit schlechteren Lösseigenschaften des gebrannten Produktes führt (Beach, et al., 2000).

Um die Branntkalk-Sorten klassifizieren zu können wird in Europa eine standardisierte Methode verwendet, mit der die Reaktivität des Branntkalks gemessen wird, die durch den t_{60} -Wert beschrieben wird. Dieser Wert gibt Auskunft, in welcher Zeit ein Branntkalk-Wasser-Gemisch bei einer Starttemperatur von 20 °C die Temperatur von 60 °C erreicht. Die Messung der sogenannten Nasslöschkurve erfolgt automatisch und kann in einem Dia-

gramm ausgewertet werden (siehe **Abbildung 4.2**). Die Messvorschrift ist auf der CD-Rom wiederzufinden.

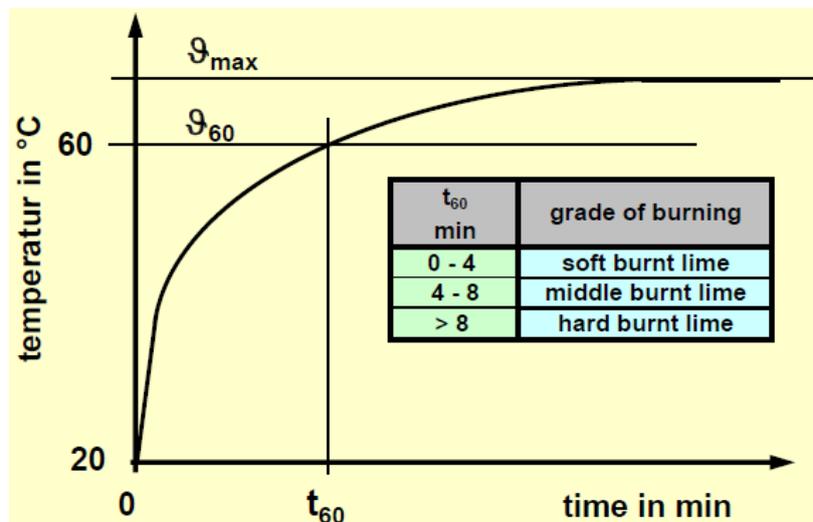


Abbildung 4.2 – Ermittlung des t_{60} -Wertes. Ferner wird die Unterteilung der Brantkalk-Sorten nach den t_{60} -Wert angegeben (Kehse, 2006).

Die Reinheit des Kalksteins spielt eine überaus wichtige Rolle, da hier schon die Weichen für ein hochwertiges Endprodukt gestellt werden. Qualitativ hochwertiger Kalkstein besteht stets aus über 95 % – häufig sogar 97 bis 98 % – Calciumcarbonat und 2 bis 3 % Verunreinigungen (siehe auch Abschnitt 5.2):

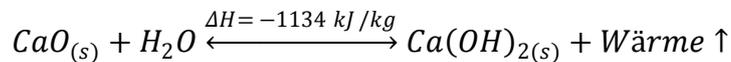
- MgCO_3 1,0 bis 1,5 %
- SiO_2 1,0 bis 1,5 %
- Fe_2O_3 < 1 %
- Al_2O_3 < 1 %
- S < 0,02 %

Kalkstein – Anteil an MgCO_3 von 40 bis 43 % – wird als Dolomit bzw. Dolomitstein ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) bezeichnet und ist für die Herstellung von GCC und PCC ungeeignet, da der hohe Magnesiumanteil zu gelblichen Verfärbungen führt und dies den Weißgrad des Endproduktes verschlechtert (Boynton, 1980).

Bei den hier durchgeführten Versuchen werden zwei Brantkalk-Sorten verwendet. Einige Vorversuche wurden mit dem Brantkalk TAGGER aus Golling/Salzburg der Firma

OMYA durchgeführt, da der Eigenkalk der Firma MONDI aus Frantschach/Kärnten noch nicht vorhanden war (siehe auch Abschnitt 5.2).

In der Industrie werden große Mengen des Branntkalks durch versetzen mit Wasser zu hydratisiertem Kalk weiterverarbeitet:



Dieser Vorgang wird auch als Kalklöschen bezeichnet und ist eine stark exotherme Reaktion. Theoretisch benötigt man unter Normalbedingungen für die vollständige Umsetzung von 56 g CaO zu 74 g Ca(OH)₂ genau 18 g H₂O. In der Praxis kommen verschiedene Prozesse zum Einsatz (Szednyj, et al., 2007):

- Nasslöschen
- Trockenlöschen
- Drucklöschen

Bei der PCC-Herstellung wird immer mit einem Wasserüberschuss (Nasslöschung) gelöscht, wobei durch die starke Wärmeentwicklung teilweise Wasser verdampft. Die nun vorliegende Suspension aus Calciumhydroxid und Wasser nennt man Kalkmilch und sie ist Ausgangsprodukt für viele Anwendungen (siehe auch 4.1.1). Aufgrund der reaktionsfreudigen Natur des Calciumoxids muss die Handhabung mit äußerster Vorsicht erfolgen und der Kontakt mit Wasser vermieden werden. Wird der Branntkalk unsachgemäß gelagert und hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, reagiert er mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf und wird teilweise zu Calciumhydroxid umgesetzt (Boynton, 1980). Dies beeinflusst wiederum die Qualität des Branntkalks und wirkt sich unter Umständen negativ auf nachfolgende Präzipitation des Calciumcarbonats aus.

Der wichtigste Einflussfaktor auf die Effizienz des Kalklöschens ist die spezifische Oberfläche der Calciumhydroxid-Partikel. Je höher, desto mehr Oberfläche steht für die Reaktion zur Verfügung. Die spezifische Oberfläche kann durch eine Menge an Faktoren direkt oder indirekt beeinflusst werden (Hassibi, 1999):

- Kalksteinqualität bei der Kalzinierung
- Bedingungen bei der Kalkbrannt-Produktion

- Löschtemperatur
- Kalk zu Wasser Verhältnis
- Rührleistung während des Löschens
- Viskosität der Kalkmilch
- Löszeit
- Wassertemperatur beim Start des Löschvorganges

Für detailliertere Information kann in der Literatur bei (Beach, et al., 2000), (Szednyj, et al., 2007) und (Hassibi, 1999) nachgeschlagen werden.

4.1.3 Verwendung von PCC in der Papierindustrie

4.1.3.1 Allgemeines

Zwei Hauptvorteile sind entscheidend dafür, dass PCC – neben anderen Industriemineralien – in der Papierherstellung eingesetzt wird. Einerseits sind es die qualitätsverbessernden Eigenschaften im Papier, die mit dem Einsatz von reinem Zellstoff nicht möglich wären. Hauptsächlich betrifft dies die optischen Merkmale (Helligkeit, Weißgrad, Opazität und Glanz) und die Bedruckbarkeit (Farbaufnahme, Leuchten des Druckes und geringes Durchscheinen des Druckes auf der Rückseite). Andererseits spielt der Kostenvorteil in der Papierherstellung eine große Rolle. Industriemineralien können etwa 3- bis 4-mal billiger als frisch produzierter oder wiederaufbereiteter Zellstoff sein und tragen als Füllstoff – welcher den teuren Zellstoff ersetzt – zur Reduzierung der Kosten in der Papierherstellung bei (Roskill PCC Report 2005). Der größte Teil an PCC wurde bis vor wenigen Jahren als Füllstoff und nur in geringen Mengen in der Streichfarbe – Streichpigmente erfordern einen viel höheren Feststoffgehalt – eingesetzt. Nur durch eine Weiterverarbeitung (Filtern, Pressen und erneute Dispergierung in Wasser) des PCC kann ein hoher Feststoffgehalt erreicht werden. Außerdem können PCC-haltige Streichfarben Probleme bei der Laufeigenschaft an der Streichmaschine verursachen. Obwohl Mineralien wie Kaolin und GCC in Streichfarben dominieren, wird durch Entwicklung neuer PCC-Sorten auch in diesem Bereich die Nachfrage steigen (Roskill PCC Report 2005). PCC kann in Offsite-Anlagen –

sind oft hunderte Kilometer von der Papierfabrik entfernt – oder durch Onsite-Anlagen – direkt am Gelände der Papierfabrik – hergestellt werden.

In der Papierindustrie wird vorwiegend calcitisches PCC – sklenoedrische und rhomboedrische Kristalltracht – und aragonitisches PCC – prismatische (nadelförmige) Kristalltracht – verwendet (siehe **Abbildung 4.3**). Gewöhnlich bewegt sich die Korngröße von PCC-Partikeln im Bereich von 0.05 bis 5.0 μm und sie können in agglomerierter oder diskreter Form vorliegen.

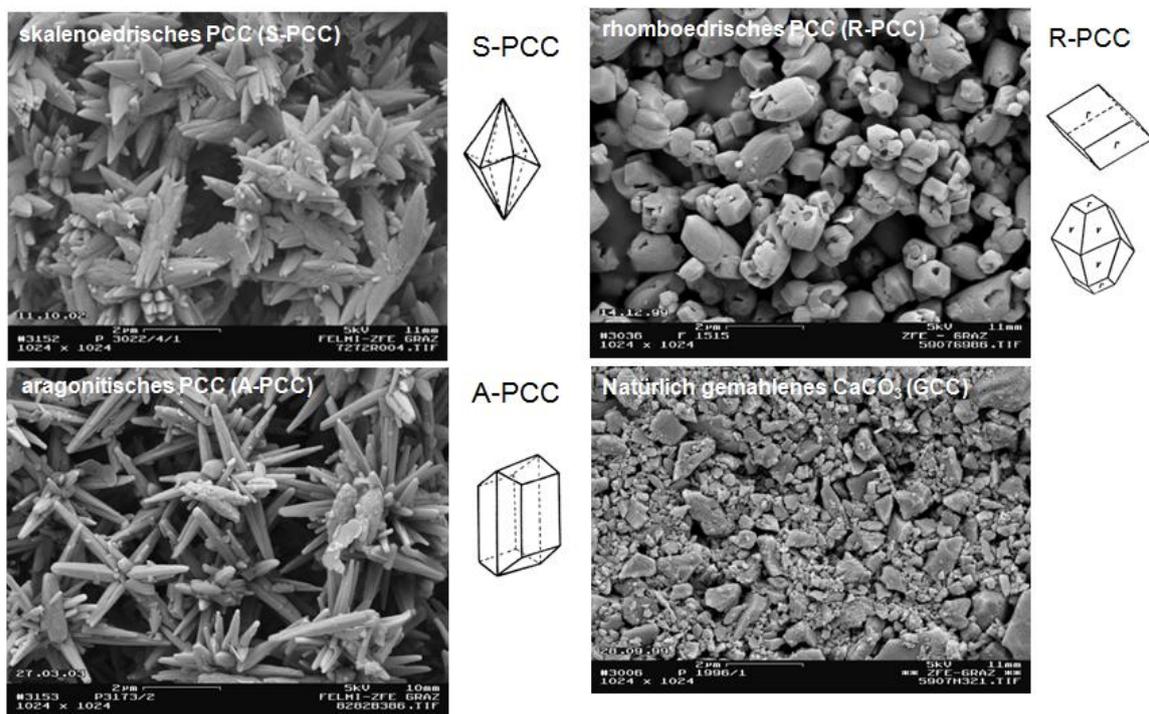


Abbildung 4.3 – REM-Aufnahmen der verschiedenen PCC-Polymorphe; Calcit (links oben, agglomeriert und rechts oben) und Aragonit (links unten, agglomeriert) im Vergleich zu natürlich gemahlenem Calciumcarbonat GCC (rechts unten); (Omya)

Jede PCC-Sorte ist für sich einzigartig und es können gezielt Eigenschaften des Papiers beeinflusst werden. So ist es möglich, mit S-PCC, die Helligkeit, die Opazität, das Volumen, die Faserschichtung und den Füllstoffgehalt gezielt einzustellen. R-PCC kann die Helligkeit, die Festigkeit des Papiers und die Laufeigenschaften an der Papiermaschine positiv beeinflussen (Roskill PCC Report 2005). Mit A-PCC sind Eigenschaften erzielbar, die mit fast keinem anderen Mineral erreichbar sind. Beispiele wären sein hoher Brechungsindex – hohe Opazitäten der Papiere – hohes Absorptionsvermögen und hohe Dichte. Es können auch zwei Mineralien untereinander gemischt werden, um die positiven Eigenschaften beider zu nutzen.

Die Papierindustrie verbrauchte im Jahr 2004 etwa 5,4 Mt PCC – Füll- und Streichanwendungen – weltweit und es wird mit einem jährlich durchschnittlichen Wachstum von 4,4 % gerechnet, was sich im Jahr 2010 mit einem Verbrauch von 7,2 Mt niederschlug (Roskill PCC Report 2005).

4.1.3.2 PCC für Füllstoffanwendungen

Wird das Industriemineral in der Masse des Papiers eingesetzt, dann spricht man von einem Füllstoff. Die Zugabe geschieht im Nassteil der Papiermaschine bevor die Zellulose-Wasser-Suspension zu einem Blatt Papier weiterverarbeitet wird. Kaolin (ca. 45 %) und Calciumcarbonat (ca. 44 %) – sowohl PCC als auch GCC – wurden in den letzten Jahren am häufigsten als Papierfüllstoff verwendet (Kuntzsch, o.J.). Die Vorteile der Anwendung von PCC-Füllstoff liegen in der Verbesserung der Bedruckbarkeit der Papieroberfläche, der Weiße, Opazität und Helligkeit, sowie in der Erhöhung der Dimensionsstabilität und des Papiervolumens (Tegethoff, 2001). Neben Partikelform, Korngrößenverteilung, Art und Struktur der Partikel ist noch der disperse Zustand in der Suspension (Agglomeration, Flockung) für die Füllstoffeigenschaften verantwortlich. Als Nachteile sind die geringere mechanische Festigkeit und die Erhöhung der Oberflächenrauheit zu erwähnen, wobei Techniken existieren, um diese negativen Folgeerscheinungen zu verhindern bzw. zu vermindern (Gliese, 2005).

Es gibt viele Gründe GCC oder Kaolin durch PCC zu substituieren und als Füllstoff einzusetzen (Roskill PCC Report 2005):

- Der höhere Lichtstreuoeffizient von PCC ermöglicht höhere Opazitäten.
- Die Fähigkeit ein höheres Volumen zu generieren, ermöglicht mehr Füllstoff einzusetzen und Frischfasern zu sparen. Ferner ist das Flächengewicht des Rohpapiers in Westeuropa höher als in den USA. Durch die höhere Dichte von GCC und PCC (z.B. A-PCC) gegenüber Kaolin kann dadurch weniger Zellstoff verwendet und kostengünstiger produziert werden.
- Synthetisch können verschiedene Kristallformen und -größen hergestellt werden, um Produkteigenschaften gezielt zu beeinflussen.

- Das von Natur aus kationisch oberflächengeladene PCC wird in der Papiermasse besser retentiert als das anionisch dispergierte GCC.

PCC-Füllstoffgehalte in verschiedenen Papiersorten liegen momentan bei 10 bis 25 % im Vergleich zu GCC mit 25 bis 30 % (Roskill PCC Report 2005). **Tabelle 4.1** zeigt einen Überblick über die Einsatzmöglichkeit von Industriemineralien in unterschiedlichen Druckpapiersorten.

Papiersorte	Aschegehalt, %	Kaolin, %	GCC, %	PCC, %	Talkum, %
Newsprint ¹	< 15	< 10	< 10		verwendbar
Machine-finished specialty (MFS)	< 15	< 10	< 10		
Supercalendered offset (SCO)	< 35	< 35	< 10	< 20	
Supercalendered rotogravure(SCR)	< 35	< 35	< 10	< 20	< 10
Lightweight Coated offset (LWCO) ²	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
High-brightness Lightweight coated (HB LWC) ²	< 12	< 10	< 10	< 10	< 10
Medium-weight Coated (MWC) ²	< 10		< 10	< 10	< 10
Woodfree Uncoated (WFU) ²	< 22			< 22	
Woodfree Coated (WFC) ²	< 15		< 15	< 15	Pitch talc

¹Ein Großteil der Asche stammt aus Deinking-Zellstoff, falls der Hauptrohstoff Deinking-Papier ist.

²Ein Teil der Asche stammt aus dem gestrichenen Ausschuss bei gestrichenem Papier.

Tabelle 4.1 – Füllstoffgehalte in verschiedenen Druckpapieren; nach (Haarla, 2002)

Ungestrichenes holzfreies Papier (WFU) hat bei den graphischen Papieren mit fast 50 % weltweit den höchsten Stellenwert in der Druck- und Schreibkategorie (Imerys-Paper, o.J.). Die Anwendungsversuche in Kapitel 9 werden für diese Papiersorte durchgeführt.

4.1.3.3 PCC für Streichanwendungen

Für Streichfarben verwendetes PCC unterscheidet sich in vielerlei Hinsicht von Füllstoff-PCC, obwohl beide in denselben Anlagen produziert werden können. Hauptanwendungsbereiche sind die Steigerung der Weiße und die Verbesserung der Be- und Verdruckbarkeitseigenschaften (Chapnerkar, 2004). PCC für Streichfarben ist in der Regel rhomboedrisch, während die Partikel von PCC für Füllstoffanwendungen häufig Skalenoeeder sind. Heute kommen auch andere Formen zur Anwendung, wie z.B. aragonitisches PCC.

A-PCC weist ein gutes rheologisches Verhalten beim Streichprozess auf und ergibt eine ausgezeichnete glatte und glänzende Strichschicht (Zhang, et al., 2004) (Klass, 2005). Typische Anwendungsgebiete von Streichpigmenten in gestrichenen Druckpapieren sind in der **Tabelle 4.2** ersichtlich.

Papiersorte	Strichgewicht, g/m ²	Kaolin, %	GCC, %	PCC, %	Talkum, %
LWCO	4-11	< 100	< 50		
LWCR	4-11	< 100			< 75
HB LWC (Offset)	10-14	< 100	< 60	< 60	
HB LWC (Rotogravure)	10-14	< 100	< 25	< 25	< 70
MWC	4-10 Vorstrich	< 20	< 100	< 100	< 10
	7-12 Top-Coat	< 50	< 80	< 80	< 5
WFC	7-12 Vorstrich	< 20	< 100	< 100	< 10
	7-12 Top-Coat	< 50	< 80	< 80	< 5

Tabelle 4.2 – Pigmentgehalte in Streichfarben für verschiedene Druckpapiere; nach (Haarla, 2002)

Opazität, Weißgrad und vor allem die Lichtstreuung werden durch das PCC für Streichanwendungen positiv beeinflusst. Als Grund dafür wird die Bildung von Hohlräumen (Porosität) in der Strichschicht durch teilweise agglomerierte Partikel genannt, wodurch viele Phasengrenzen entstehen und das einfallende Licht besser gestreut wird (Santos, et al., 2004) (Lohmander, 2000) (Polster, 2004). Die Porosität kann sich aber auch negativ auf die Strichschicht auswirken, da die Wegschlagfähigkeit der Druckfarbe zunimmt und somit der Druckglanz reduziert wird (Santos, et al., 2004). Ferner ist es durch die gute Glättbarkeit der mit PCC gestrichenen Papiere möglich, einen bestimmten Glanzwert mit niedrigeren Satinagedrücken zu erreichen, wodurch ein größeres Volumen und höhere Opazität erreicht werden können (Linnonmaa, et al., 2002). Ein Nachteil ergibt sich in den erzielbaren Feststoffgehalten und den damit verbundenen Viskositätsproblemen, welche sich auf die Laufeigenschaft an der Streichmaschine auswirken können. Da PCC für gewöhnlich eine enge Korngrößenverteilung besitzt und im Vergleich zu, z.B. GCC – breite Korngrößenverteilung – ein geringeres spezifisches Volumen (geringere Partikelpackung) aufweist (siehe **Abbildung 4.4**), muss der Feststoffgehalt PCC-haltiger Streichfarben gesenkt werden, um auf die gleiche Viskosität einer GCC-haltigen Streichfarbe zu gelangen. Nach weitläufiger Meinung muss sich der geringe Feststoffanteil jedoch nicht negativ auf die

Papiereigenschaften auswirken, wobei heutzutage PCC-haltige Streichfarben bereits mit einem Feststoffgehalt bis 75 % hergestellt werden können (Kröber, et al., 2003). Durch eine gute Abdeckung der Rohpapieroberfläche, die durch eine schnelle Entwässerung und schnelle Immobilisierung der Pigmente mit enger Korngrößenverteilung erzielt wird, können im Vergleich zu GCC, trotz geringerem Feststoffgehalt, höhere Werte von Weißgrad, Opazität und Glanz erzielt werden (Kröber, et al., 2003). Das PCC wird im Allgemeinen in Slurrys mit einem Feststoffanteil von etwa 65 % – GCC bis zu 82 % – geliefert. Für Füllstoffanwendungen liegt der Feststoffgehalt der Slurry bei 18 bis 20 %. PCC für Streichfarben muss also zusätzliche Entwässerungsstufen durchlaufen. Laut Omya liegen daher die Produktionskosten von PCC für Streichfarben deutlich über denen für PCC oder GCC für Füllstoffe.

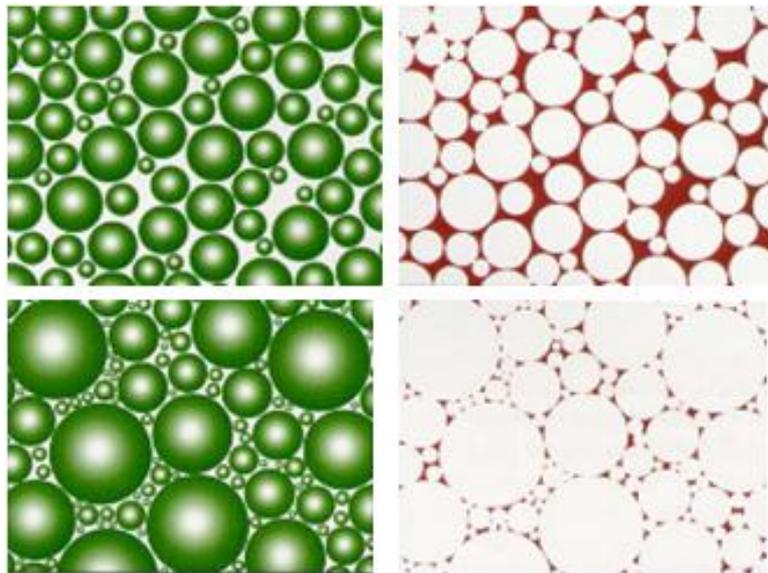


Abbildung 4.4 – Schematische Darstellung der Korngrößenverteilung in der Strichschicht und deren Auswirkung auf die Porosität. Enge Korngrößenverteilung von PCC (links oben) und das daraus resultierende größere Porenvolumen (rot gekennzeichnet) (rechts oben); Breite Korngrößenverteilung von GCC (links unten) und das daraus resultierende geringere Porenvolumen (rechts unten).

5 Kaustifizierungsanlage

Nach der vorangegangenen Literaturübersicht, soll in den folgenden Kapiteln die Machbarkeit des CCC-Konzepts bewertet werden. Dabei wurde eine Partnerschaft mit der Firma Mondi Frantschach (A) eingegangen. Im Kapitel 5.1 wird die Kaustifizierungsanlage genauer beschrieben, da die modifizierte Anlage zur Herstellung des CCC und die Massenbilanz in Kapitel 6.2 darauf beruhen. Alle technischen und relevanten Daten stammen direkt von Mondi, wo ein Besuch am 13.11.2009 stattfand. Ferner sind auch die für die Versuche notwendige Dünweiß- und Grünlauge, sowie der Eigenkalk zur Verfügung gestellt worden.

5.1 Anlagenbeschreibung

Wie schon in Kapitel 3.1.3 erwähnt wird, dient diese Anlage zur Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien für die Sulfatzellstoffherzeugung.

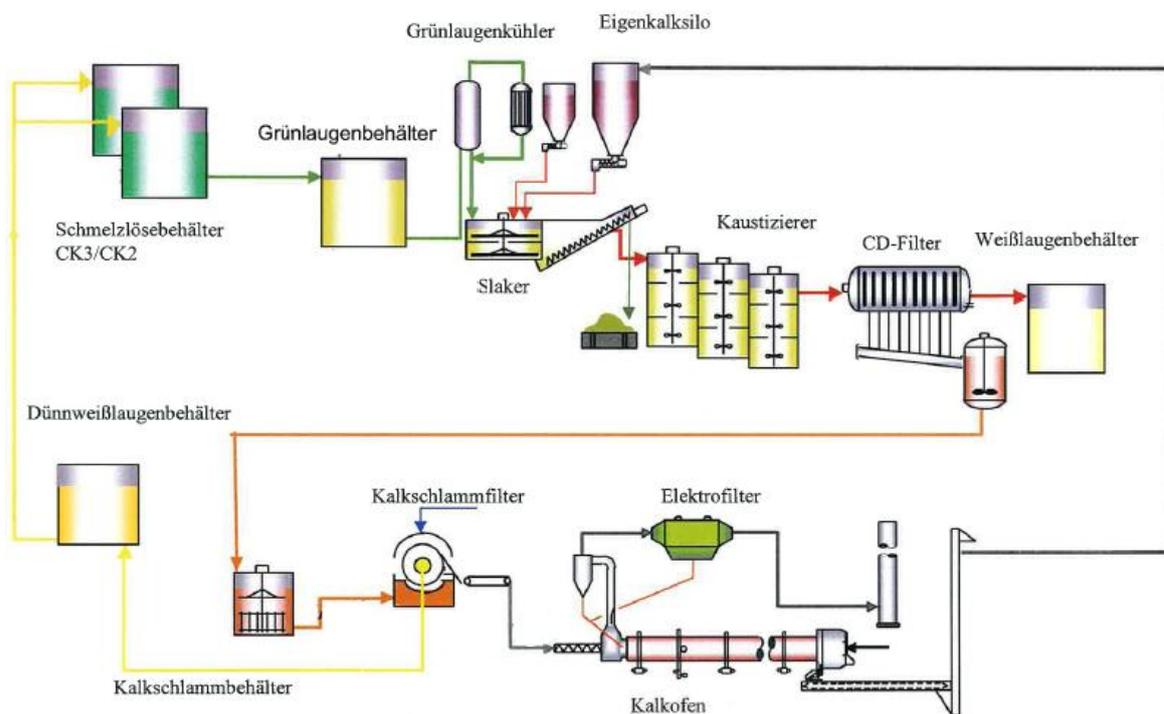


Abbildung 5.1 – Fließbild der Kaustifizierung (Mondi Frantschach)

In **Abbildung 5.1** ist das Prozessschema der Kaustifizierungsanlage abgebildet. Die Schmelze, welche mit etwa 1000 °C vom Boden des Laugenverbrennungskessels (hier nicht abgebildet) abgezogen wird, vermischt sich in zwei Schmelzlösebehältern mit der

Dünnweißblauge ($90 \text{ m}^3/\text{h}$) und geht in Lösung. Dies geschieht unter heftigen Vibrationen und Getöse, da die Dünnweißblauge (DWL) blitzartig und lokal verdampft. Die nun entstandene Grünlauge (GL) wird in zwei Grünlaugenbehältern zu je 850 m^3 zwischengelagert. Gleichzeitig erfolgt hier auch eine weitgehende Klärung der Grünlauge von Kohlenstoff durch Sedimentation, welcher anschließend ausgeschleust wird. Der Kohlenstoff stammt aus der Verbrennung im Laugenverbrennungskessel. Die wesentlichen Bestandteile der Grünlauge sind nun Natriumcarbonat, Natriumsulfid und Natriumsulfat. Die Dichte bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt bei etwa $1,14 \text{ g/cm}^3$ und sie ist stark basisch ($\text{pH} = 13$). Nachdem die Grünlauge den Grünlaugenkühler durchlaufen hat, wird sie gemeinsam mit Branntkalk (CaO) in den Slaker (ca. 50 m^3) dosiert. Hier reagiert das in der Grünlauge enthaltene Wasser mit dem Branntkalk zu Calciumhydroxid, welches wiederum mit dem Natriumcarbonat teilweise schon in Calciumcarbonat umgesetzt wird. Dies geschieht bei einer Temperatur von etwa 95 bis $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei einem Bedarf von 200 kg CaO pro Tonne Zellstoff und einer Produktion von 725 Tonnen Zellstoff pro Tag ergibt das einen Bedarf an CaO von etwa 6 t/h , welches dem Slaker zugeführt werden muss. In der Praxis werden um die 6.5 t/h dosiert. Rückstände, Verunreinigungen und nicht vollständig umgesetztes CaO werden als „Grit“ aus dem Slaker mittels einer Schnecke (Spindel) entfernt und deponiert. Anschließend wird über mehrere Kaustizierer bei einer Verweilzeit von 2.5 bis 4 Stunden das Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat und Natriumhydroxid umgesetzt. Natriumsulfid passiert diesen Vorgang als inerte Komponente. Der Wirkungsgrad dieser Umsetzung wird mit dem Kaustizierungsgrad (siehe Anhang) in Prozent angegeben. Dies ist ein Maß dafür wie gut das Natriumcarbonat durch die Kaustizierung abgebaut werden konnte. Typische Werte bewegen sich im Bereich von 79 bis 85% . Das Schlammgemisch (Weißblauge + Calciumcarbonat) wird mit $95 \text{ m}^3/\text{h}$ über einen Scheibenfilter entwässert, um die prozesstechnisch wichtige Weißblauge (WL) vom Calciumcarbonat zu trennen. Die Weißblauge wird im Weißlaugenbehälter zwischengelagert und für die erneute Zellstoffgewinnung genutzt. Der Filterkuchen wird mit Prozesswasser wieder aufgeschlämmt und im Kalkschlammbehälter (100 m^3) bei einer Dichte von $1,23 \text{ g/cm}^3$ und einem Feststoffgehalt von 33% zwischengelagert. Im darauffolgenden Kalkschlammfilter (Trommelfilter) wird der Kalkschlamm erneut gewaschen und auf einem maximalen Feststoffgehalt von 75 bis 80% gebracht. Die hier gewonnene Dünnweißblauge wird im Dünnweißlaugenbehälter (480 m^3) zwischengespeichert und erneut für das Lösen der Schmelze verwendet. Der Volumenstrom über den Filter variiert zwischen 26 und $28 \text{ m}^3/\text{h}$. Der Feststoffgehalt ist entscheidend für einen problemlosen Betrieb des Drehrohrofens. Bei geringerem Feststoffgehalt muss mehr fri-

sches CaO dem Slaker zugeführt werden. Wichtig ist auch, dass der Gehalt an Natrium in der Aufgabe gering ist, da dieses im Kalkofen kondensiert und zu Problemen führt (Blockade der Kettenzone). Pro Stunde werden zwischen 10 und 11 Tonnen Calciumcarbonat im Drehrohrofen zu CaO – hier als Eigenkalk bezeichnet – gebrannt, welches zurück in den Eigenkalksilo geführt wird. Da ein Kreislauf nie zu 100 % geschlossen werden kann und um die Anreicherung von Verunreinigungen im Kalkkreislauf zu vermeiden, werden etwa 5 bis 10 % des Calciumcarbonats vor dem Kalkofen ausgeschleust und deponiert oder als Bodenneutralisationsmittel an die Agrarindustrie abgegeben. Um diesen Verlust auszugleichen, wird Stückkalk mit einer Körnung von 8 bis 25 mm von der Firma W&P (Wiedersdorfer & Peggauer Zementwerke GmbH, Steiermark (A)) – hier als Fremdkalk bezeichnet – substituiert. Der Bedarf liegt bei 300 bis 600 kg/h und ist abhängig von der Menge der Ausschleusung.

5.2 Charakterisierung des Eigenkalks

In der Chemikalienrückgewinnung des Kraftprozesses wird das präzipitierte CaCO₃ aus der Kaustizierung dahin optimiert, einen höchst möglichen Feststoffgehalt nach der Filtration zu erreichen, was in einem geringen Verlust an den aktiven Kochchemikalien NaOH / Na₂S resultiert und zu höherer Energie-Effizienz im Kalkofen führt. Hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten in der Rekaustifizierung begünstigen die Entwicklung einer groben geclusterten prismatischen Struktur ($d_{50} = 18.4 \mu\text{m}$ mit Helos gemessen, siehe Kapitel 7) des CaCO₃, welches eine Einzelkorngröße lt. REM von etwa 5 μm aufweist. Die Struktur des CaCO₃ – Aufgabe Drehrohrofen - ist in **Abbildung 5.2** abgebildet. Mit dieser Partikelstruktur können Feststoffgehalte bis zu 80 % nach dem Kalkschlammfilter erreicht werden.

Die Feinkörnigkeit dieses CaCO₃, die hohe Temperatur und lange Verweildauer während der Kalzinierung im Kalkofen, resultiert in einem hartgebrannten CaO mit geringer Reaktivität t_{60} (siehe **Abbildung 5.3**). Generell zeigt der Eigenkalk eine hohe chemische Reinheit und ist mit einem CaO-Gehalt von 97.5 % exzellent gebrannt. Verglichen mit dem Standardkalk (Tagger) für die PCC-Herstellung weist er jedoch einen höheren Gehalt an Natrium- und Phosphorverbindungen – gemessen als Na₂O und P₂O₅ – auf, der auf die nicht 100 %ige Abtrennung verschiedenster Salze in der Filtration zurückzuführen ist.

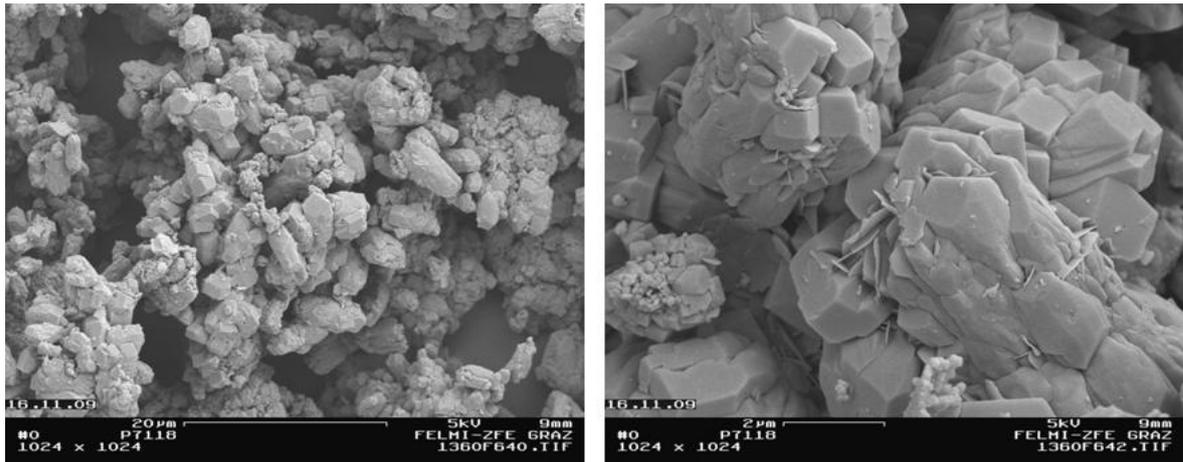


Abbildung 5.2 – REM-Aufnahme des CaCO_3 vor der Drehrohrenaufgabe bei Mondi Frantschach

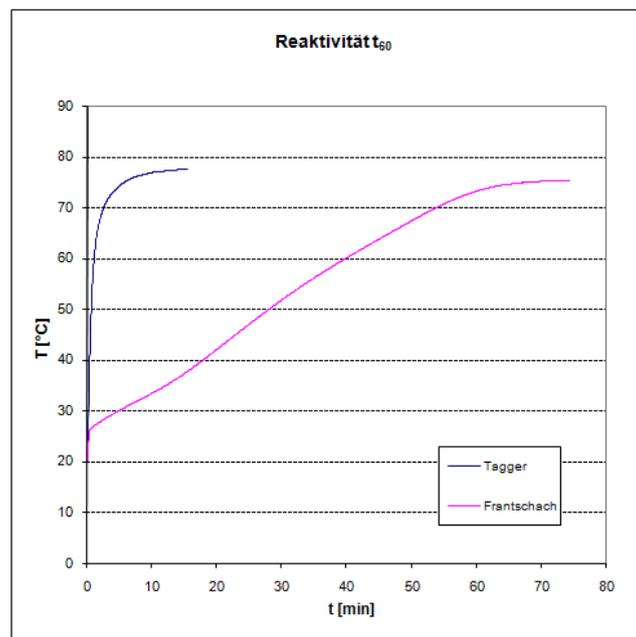


Abbildung 5.3 – Reaktivität t_{60} von Taggerkalk vs. Eigenkalk von Mondi Frantschach

Farbgebende Oxide – vorwiegend Fe_2O_3 und Mn – die den Weißgrad eines daraus hergestellten PCC negativ beeinflussen, liegen beim untersuchten Eigenkalk der Firma Mondi Frantschach ähnlich (Fe_2O_3) bzw. geringfügig höher (Mn) im Vergleich zu typischem PCC Branntkalk (siehe **Tabelle 5.1**). Die Granularität des Eigenkalkes bewegt sich zwischen 0 und 40 mm mit teilweise größeren kugelförmigen, an der Oberfläche überbrannten (gesintert) Kalkpartikeln (siehe **Abbildung 5.4**). Dies ist auch der Grund für seine schlechtere Reaktivität mit Wasser.



Abbildung 5.4 – Granularität von Taggerkalk (links) und Eigenkalk von Mondi Frantschach (rechts)

		Soll	Tagger	Frantschach
Unit			Kalkwerk Tagger	Frantschach
Standort			Golling (A)	Frantschach (A)
Ofentyp			Ring-/Schachtofen	Drehrohrofen
Brennstoff			Erdgas	Erdgas
Datum			17.11.2009	03.12.2009
Granularität	[mm]	5 - 50	0 - 45	0 - 40
< 5 mm aussortiert	[y/n]		n	n
Reaktivität t_{90}	[s]	45 - 180	60	2400
FTIR-Spektrum			Calciumoxid	Calciumoxid
TGA Verlust 30-530°C (→H ₂ O von Ca(OH) ₂)	[%]			0,01
TGA Verlust 530-1000°C (→Rest-CO ₂ von CaCO ₃)	[%]	< 2,0	0,52	0,37
XRF-Analyse				
CaO	[%]	> 92,5	96,9	97,5
MgO	[%]	0,5 - 2,0	1,48	0,49
Fe ₂ O ₃	[%]	< 0,10	0,05	0,02
Al ₂ O ₃	[%]	< 0,15	0,13	0,08
SiO ₂	[%]	< 0,30	0,23	0,05
SO ₃	[%]		0,04	—
Na ₂ O	[%]		—	0,90
P ₂ O ₅	[%]		—	0,45
ICP-Analyse				
Mn	[ppm]	< 100	12	172
Sr	[ppm]		305	280
Pb	[ppm]			0,03
Cd	[ppm]			0,16

— untere Nachweisgrenze (<0.01%, kein Messsignal), Messwerte aus Lacke Programm);

rot: negativ abweichende Werte (schlecht), grün: besonders günstige Werte (sehr gut) im Vergleich zum Durchschnitt

Tabelle 5.1 – Analysedaten von Taggerkalk aus Golling vs. Eigenkalk von Mondi Frantschach

Bei Mondi Frantschach wird der Kalk deshalb in einer Hammermühle auf eine Körnung von 1 bis max. 7 mm gebrochen, bevor er in den Slaker zugeführt wird. Die kugelige Form ergibt sich aus der Drehbewegung des Kalkofens. Im Gegensatz dazu erhält man aus einem Schachtofen (Tagger), sogenannten Stückkalk.

Auf Basis der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Eigenkalkes kann davon ausgegangen werden, dass daraus CCC hergestellt werden kann, das die erforderlichen Qualitätskriterien für eine Anwendung als Papierfüllstoff und/oder Streichpigment erfüllt. Inwieweit die Prozessparameter für den Löschprozess und die Rekaustifizierung adaptiert werden müssen, um geeignete physikalische Eigenschaften und Partikelstruktur für Papieranwendungen zu erhalten, ist ein wichtiger Teil dieser Arbeit.

6 Causticizing Calcium Carbonate CCC

Das in der Kaustifizierung präzipitierte Calciumcarbonat wird – nach dem Kalk-Soda-Verfahren – auch als CCC (eng. Causticizing Calcium Carbonate) bezeichnet. Die CCC-Herstellung wurde im Jahr 2007 zum Patent angemeldet (Takahashi, et al., 2007). In diesem Kapitel wird zuerst auf die CCC-Herstellung – laut Literatur – eingegangen und die Literaturangaben überprüft. Ferner erfolgt eine Massenbilanz der modifizierten Kaustifizierungsanlage der Firma Mondi Frantschach. Um auf die umweltrelevanten Aspekte einzugehen, wird der Kohlendioxidausstoß mittels einer Bilanzierung von zwei Varianten – unterschiedliche Bereitstellung des CaO – abgeschätzt.

6.1 CCC-Herstellung in der Literatur mit Fokus auf aragonitischer Morphologie

Um qualitativ hochwertiges CaCO_3 mit bestimmter Morphologie und physikalischen Eigenschaften herstellen zu können, muss die Synthetisierung unter kontrollierten Bedingungen erfolgen. In einer konventionellen Kaustifizierungsanlage – wie schon in Kapitel 5 beschrieben – wird das Hauptaugenmerk auf die effiziente Produktion bzw. Abtrennung des NaOH vom CaCO_3 gelegt.

Der erste wichtige Schritt bei der Herstellung von hochwertigem CCC muss dahin erfolgen, dass man die konventionelle Methode – Kalklöschchen und Kaustizierung erfolgt gleichzeitig – modifiziert, indem man diese beiden Teilprozesse geschickt trennt (siehe **Abbildung 6.1**).

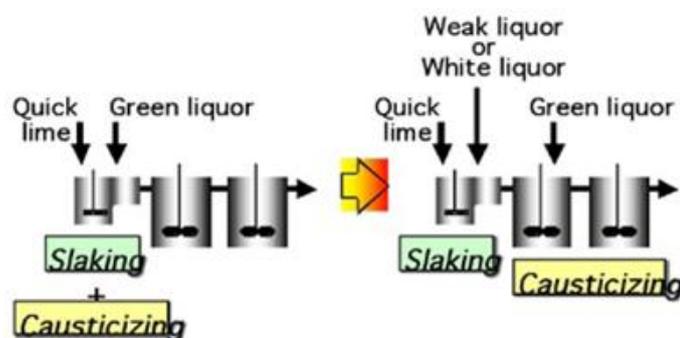


Abbildung 6.1 – Konventionelle Methode des Kaustifizierungsprozess (links) vs. Modifizierter Prozess zur Herstellung von CCC (rechts) (Nanri, et al., 2008)

Es muss darauf geachtet werden, dass beim Löschprozess ein flüssiges Medium verwendet wird, welches einen sehr geringen Anteil an CO_3^{2-} -Ionen besitzt – vorzugsweise ist kein Na_2CO_3 enthalten – um auszuschließen, dass die Umsetzung zu CaCO_3 bereits beginnt, bevor der eigentliche Löschprozess vollkommen abgeschlossen ist. Nur mit diesem Ansatz ist es möglich, die Morphologie des CaCO_3 in der Kaustifizierung präzise kontrollieren zu können. In dieser Arbeit ist das einzige dafür infrage kommende Medium die Dünweißblauge, welche den geringsten Gehalt an Natriumcarbonat im Kalkkreislauf aufweist und mit der die Massenbilanz (siehe 6.3) erfolgreich durchgeführt werden kann. (Nanri, et al., 2008) behaupten, anstatt der Dünweißblauge auch Weißblauge verwenden zu können. Dies kann in Laborexperimenten durchaus möglich sein, jedoch kann dies in der Praxis nicht angewendet werden, da keine Weißblauge mehr für die Zellstoffkochung zur Verfügung stehen würde. In einem zweiten Schritt wird dann, mit dem in der Grünblauge in hoher Menge vorkommenden Na_2CO_3 , das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Weißblauge und CCC umgesetzt. Dadurch konnten verschiedene Formen des CCC, wie reis-, zapfen- und nadelförmige Partikel hergestellt werden (siehe **Abbildung 6.2**).

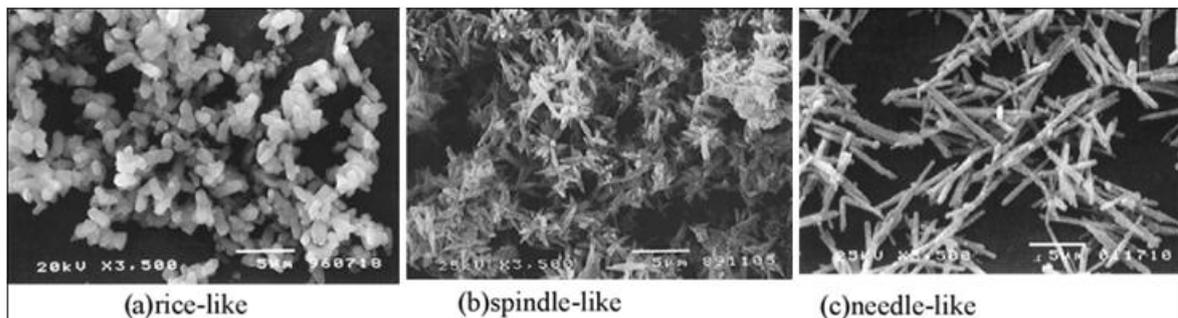


Abbildung 6.2 – REM-Aufnahmen der hergestellten CCC-Morphologie; Mittels XRD wurde festgestellt, dass (a) und (b) aus Calcit und (c) aus Aragonit besteht. Vergrößerung: 3500x (Nanri, et al., 2008)

Es stellt sich heraus, dass die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Morphologie der Partikel, folgende Parameter sind (Konno, et al., 2002) (Kitamura, et al., 2002) (Nanri, et al., 2006) (Nanri, et al., 2007) (Nanri, et al., 2008) (Konno, et al., 2003):

- Die Reaktionstemperatur der Kristallisation.
- NaOH Gehalt
- Die Reaktivität des Kalkes.
- Der Feststoffgehalt der Kalkmilch.

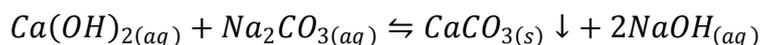
- Die Dosierrate der Grünlauge in die Kalkmilch (Übersättigung).
- Die Konzentration des Na_2CO_3 in der Grünlauge.
- Das molare Verhältnis $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$.
- Der Energieeintrag des Rührorgans.

Durchgeführte Kristallisationsversuche zeigten, dass die Reaktionstemperatur sehr stark die Größe, Form und Polymorphie des CaCO_3 beeinflusst. Der höchste Gehalt von 70 bis 80 % an Aragonit wird bei einer Temperatur von 50 °C erzielt (Konno, et al., 2002). Ferner stellt sich heraus, dass bei 50 °C der Aragonitanteil weiter ansteigt, wenn die Konzentration der produzierten NaOH während der Kaustifizierung in der Mutterlauge zunimmt (Konno, et al., 2003). Bei einer Konzentration von 1 bis 2 mol/l NaOH ist ein Anteil an Aragonit von bis zu 90 % realisierbar. Es scheint, dass sich eine basische Lösung mit einem hohen pH-Wert von etwa 13.5 vorteilhaft auf die Nukleation von Aragonit auswirkt (Kitamura, et al., 2002).

Die Erhöhung des Feststoffgehaltes der Kalkmilch wirkt sich äußerst positiv auf die Entwicklung des Aragonits aus. Versuche sind mit 6.6, 13.2 und 26.4 % Feststoffgehalt durchgeführt worden, wobei sich der Aragonitgehalt zwischen 50 und 90 % bewegte.

Einen entscheidenden Einfluss scheint die Zuführrate der Grünlauge in die Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension) zu haben. Die Kristallisation aragonitischer Kristalle wird durch die Senkung der Dosiergeschwindigkeit erreicht, andernfalls bilden sich durch die Erhöhung, calcitische Kristalle aus. Erklärt wird dies mit einer geringeren Konzentration der Carbonat-Ionen in der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension, wobei sich die Konzentration der Calcium-Ionen genau bei oder in der Nähe der Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ befindet (Kitamura, et al., 2002). Bei geringerer Zuführrate werden lange, nadelförmige aragonitische Kristalle gebildet.

Die Umsetzung in der Kaustifizierung erfolgt nach der schon bekannten Formel:



Dabei ist ersichtlich, dass die Umsetzung stöchiometrisch mit $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1$ erfolgt. In den Experimenten wird vorab ein molares Verhältnis von 1:1.2 gewählt, um sicher zu gehen, dass wirklich alles $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu CaCO_3 umgesetzt wird.

Ferner wird durch ein größeres Reaktionsvolumen und Erhöhung der Rührrate, der Anstieg diskreter nadelförmiger Aragonitpartikel und die Senkung agglomerierter Calcitpartikel beobachtet (Kitamura, et al., 2002).

In einem zweiten Schritt wird die Abtrennung der Weißblauge vom CCC untersucht. Wie schon beschrieben hat das konventionelle CaCO_3 eine grobe und große Partikelstruktur, um eine effiziente Filtration zu gewährleisten. Das mit der nun modifizierten Methode hergestellte CCC besitzt weitaus kleinere Partikelgrößen und es wurde befürchtet, dass es zu Problemen bei der Filtration kommt. Deshalb wird eine Zwei-Stufen-Kaustifizierung entwickelt, die es laut (Nanri, et al., 2008) erlaubt, größere Kristallstrukturen herzustellen (siehe **Abbildung 6.3**).

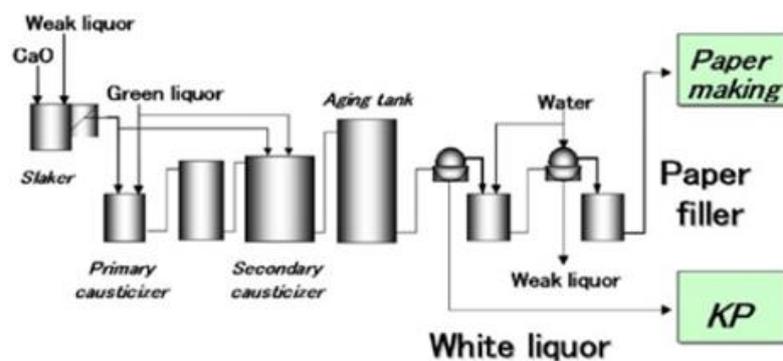


Abbildung 6.3 – Schematische Darstellung der Zwei-Stufen-Kaustifizierung (Nanri, et al., 2008)

Im ersten Kaustizierer wird das nadelförmige CCC – wie im Vorhinein beschrieben – hergestellt und im darauffolgenden Kaustizierer wird eine bestimmte Menge an Kalkmilch und Grünlauge zugegeben. Dies bewirkt, dass die primären Partikel zu größeren sekundären Partikeln heranwachsen und sich somit besser von der Weißblauge trennen lassen (siehe **Abbildung 6.4**).

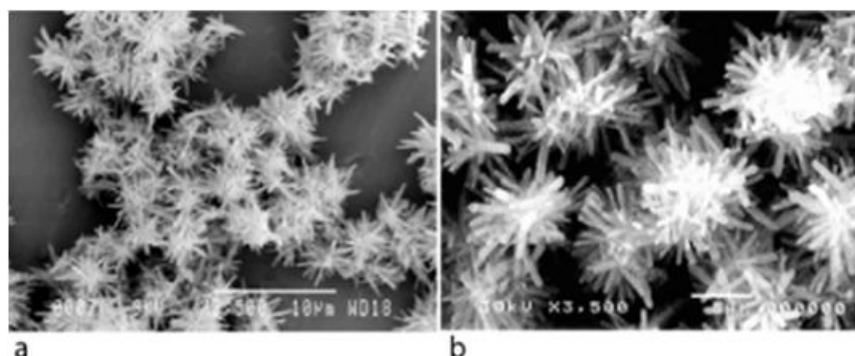


Abbildung 6.4 – REM-Aufnahme der primären (a) und sekundären (b) Partikel des nadelförmigen CCC; Vergrößerung: 3500x (Nanri, et al., 2008)

6.2 Überprüfung der Literaturangaben

In der Literatur heißt es „Findings from the laboratory reactor have been successfully used to design a mill-scale plant to co-produce white liquor and needle-like CCC. This plant has been running for five years, producing white liquor and a paper filler of good quality and low cost[!]” (Nanri, et al., 2008 S. 24)

Um dieser Aussage nachzugehen, wurden am 12. Jänner 2010 Papierproben der besagten Papierfabrik – Iwakuni Mill – der Gruppe Nippon Paper Industries Co., Ltd. überprüft, in der der modifizierte Prozess implementiert sein soll. Die Papierfabrik produziert an diesem Standort auf fünf Papiermaschinen insgesamt 730.000 Tonnen ungestrichenes (WFU) und gestrichenes (WFC) holzfreies Druckpapier im Jahr. Diese Daten wurden durch einen Zugang beim *JPsmartTerminal* evaluiert. Hierbei handelt es sich um ein online Portal zur Analyse und Informationsbeschaffung am Sektor der weltweiten Papier- und Zellstoffindustrie.

Es wurden zwei verschiedene Papiersorten analysiert:

- Glänzendes holzfreies gestrichenes Papier (WFC) mit einem Flächengewicht von 157.0 g/m^2
- Glänzendes holzfreies gestrichenes Papier (WFC) mit einem Flächengewicht von 186.1 g/m^2

Um die Pigmente im Strich zu analysieren, werden jeweils REM-Aufnahmen der Papieroberseite und –unterseite (Siebseite) erstellt. Die Ermittlung der Füllstoffart im Streichrohpapier erfolgt durch sogenanntes *sheet splitting* der untersuchten Papiere und anschließender REM-Aufnahmen. In den folgenden **Abbildung 6.5** bis **Abbildung 6.10** sind die Ergebnisse ersichtlich.

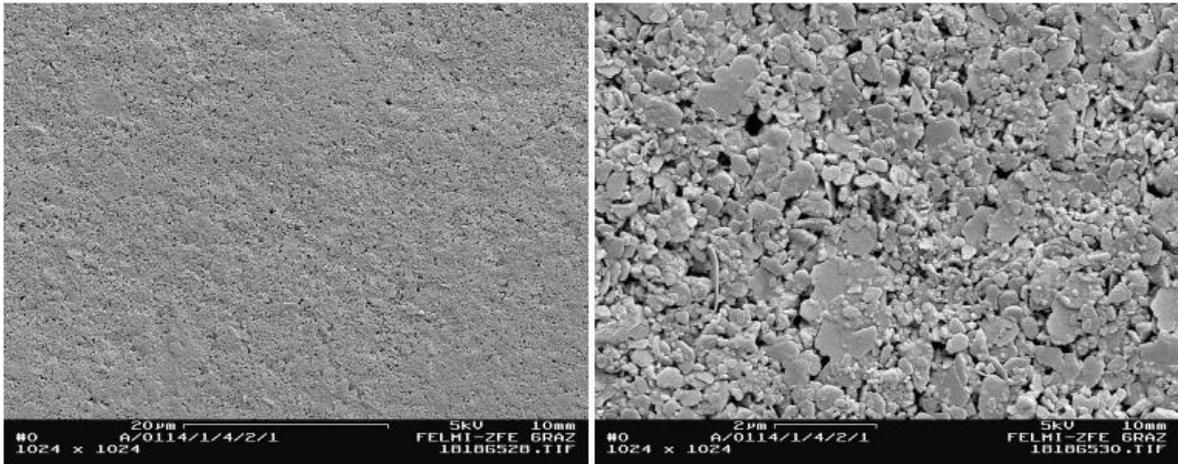


Abbildung 6.5 – REM-Aufnahme der WFC-Oberseite (157.0 g/m^2); Überwiegend Kaolin und geringe Mengen an GCC (max. 10 pts.)

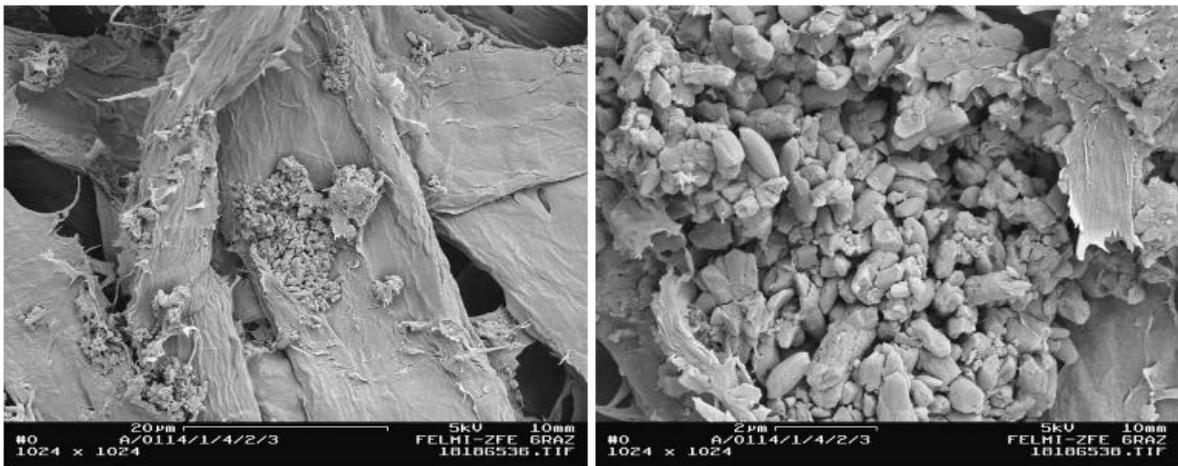


Abbildung 6.6 – REM-Aufnahme nach sheet splitting (157 g/m^2); Mit groben prismatischen PCC (spezifische Oberfläche des PCC etwa $5 \text{ bis } 6 \text{ m}^2/\text{g}$) gefülltes Rohpapier

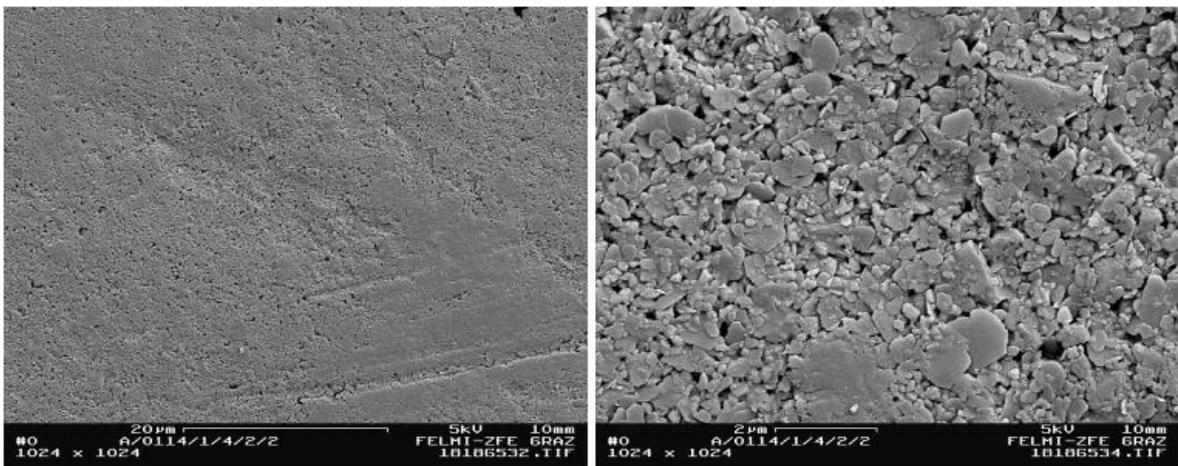


Abbildung 6.7 – REM-Aufnahme der WFC-Unterseite (157.0 g/m^2); Überwiegend Kaolin und geringe Mengen an GCC (max. 10 pts.)

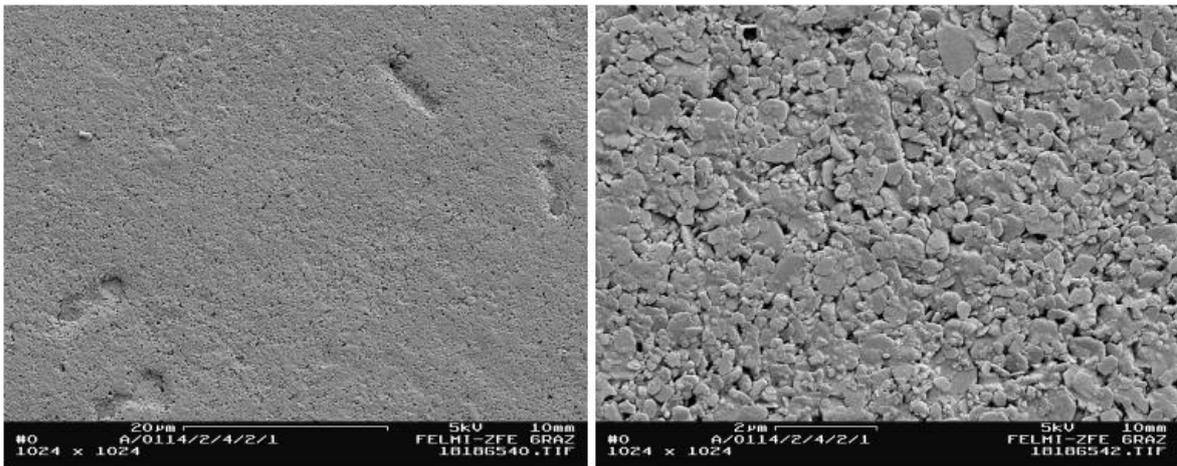


Abbildung 6.8 – REM-Aufnahme der WFC-Oberseite (186.1 g/m^2); Überwiegend Kaolin und sehr geringe Mengen an GCC (max. 5 pts.)

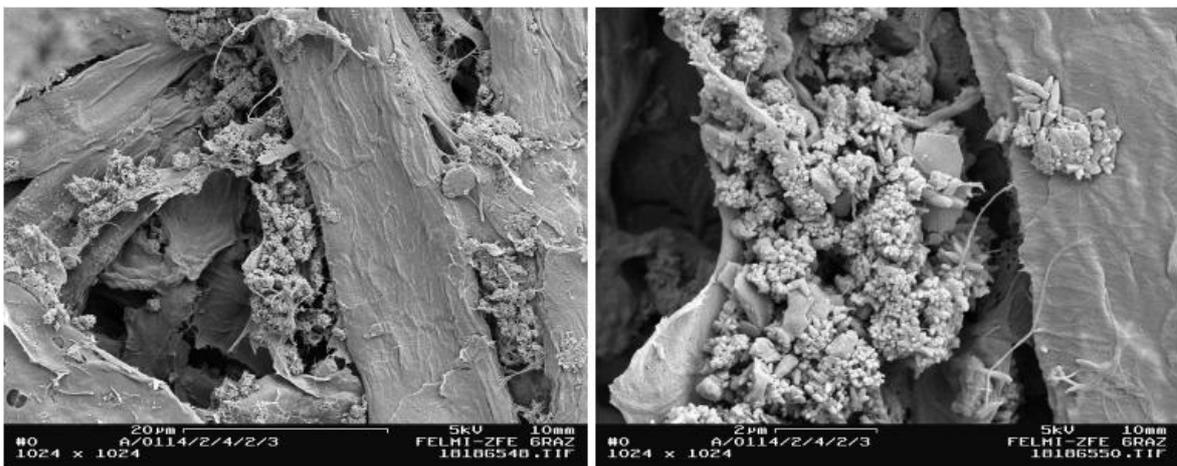


Abbildung 6.9 – REM-Aufnahme nach sheet splitting (186.1 g/m^2); Mit feinem S-PCC inkonsistenter Struktur (spezifische Oberfläche des PCC etwa $10 \text{ bis } 15 \text{ m}^2/\text{g}$) gefülltes Rohpapier

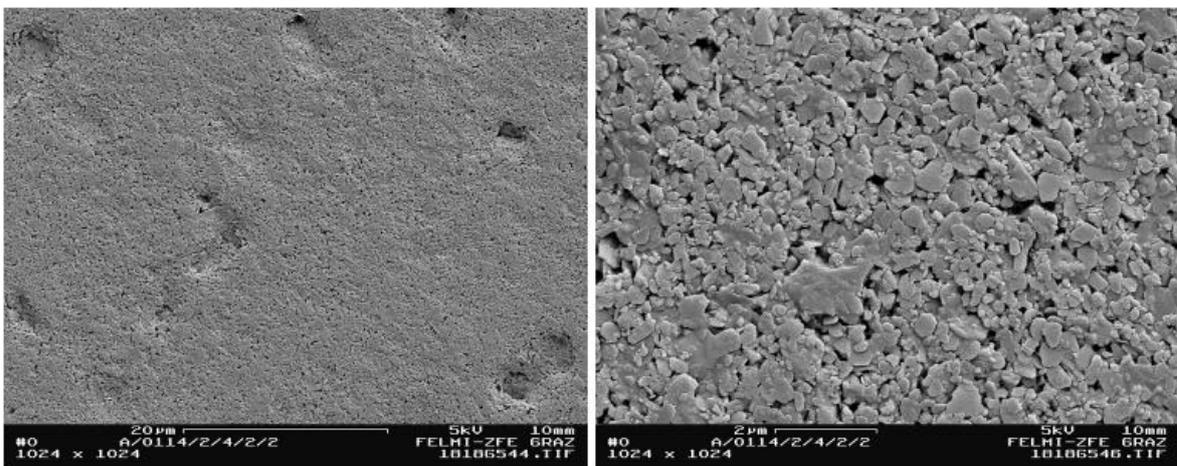


Abbildung 6.10 – REM-Aufnahme der WFC-Unterseite (186.1 g/m^2); Überwiegend Kaolin und sehr geringe Mengen an GCC (max. 5 pts.)

6.3 Massenbilanz

Die Bilanzierung der modifizierten Kaustifizierungsanlage erfolgt, unter Berücksichtigung der technischen Spezifikation im Kapitel 5.1, in Microsoft Excel und kann in der beigelegten CD-ROM eingesehen werden.

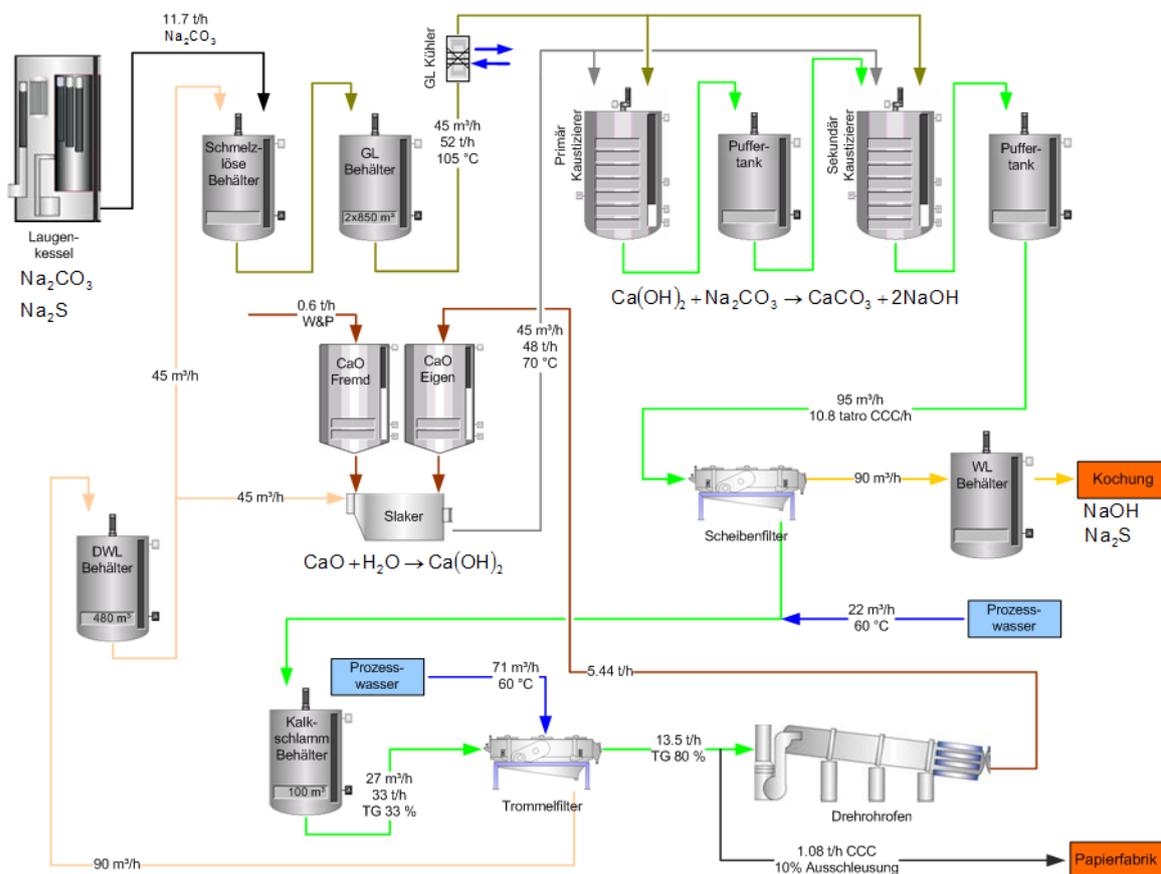


Abbildung 6.11 – Bilanzierung der modifizierten Kaustifizierungsanlage zur Herstellung von CCC

In der konventionellen Anlage liegt der Feststoffgehalt im Slaker zwischen 7 und 9 %. Durch die Aufteilung des Volumenstromes der Dünweißblauge steht nur mehr jeweils die Hälfte für die Lösung der Schmelze und den Löschprozess im Slaker zur Verfügung. Somit stellt sich im Slaker ein neuer Feststoffgehalt von um die 15 % ein. Die Handhabung der Kalkmilch in diesem Feststoffbereich stellt kein Problem dar. Die Grünlaugenuntersuchung ergibt einen Anteil an Na_2CO_3 von 130 g/l (siehe Anhang). Daher geht nun die doppelte Menge an Na_2CO_3 im Schmelzlösebehälter in Lösung. Bei Raumtemperatur (20 °C) kann diese Menge nicht gelöst werden, da 100 g Wasser maximal 21.7 g Na_2CO_3 aufnehmen kann. Somit entsteht ein Bodensatz bzw. kristallisiert gelöstes Na_2CO_3 wieder zum Feststoff aus. Da jedoch viele Salze – auch Na_2CO_3 – sich bei höherer Temperatur besser

in Flüssigkeiten lösen, stellt die oben genannte Menge kein Problem dar, weil die Grünlaug e eine Temperatur von etwa 105 °C aufweist. Zum Vergleich: In 100 g Wasser lassen sich 45.5 g Na_2CO_3 bei 100 °C auflösen.

Um größere Kristallstrukturen herstellen zu können, wird eine Kaustifizierung in zwei Stufen durchgeführt, wie sie im Kapitel 6.1 vorgeschlagen wird. Der restliche Anlagenteil entspricht dem konventionellen Prozess. Die Massenbilanz, wie sie in **Abbildung 6.11** dargestellt ist, entspricht einer Ausschleusung an CCC von 10 %. In der Excel-Bilanzierung können alle Szenarien untersucht werden. Die gesamte Ausschleusung des CCC würde eine Stilllegung des Drehrohrofens zur Folge haben und der gesamte Kalkbedarf für den Slaker muss somit über den Fremdkalk substituiert werden. Prinzipiell kann das CCC sofort – Einstellung des Feststoffgehaltes noch erforderlich – in der Papierfabrik als Füllstoff eingesetzt werden. Für die Streichanwendung muss noch die geeignete Nachbehandlung erfolgen.

6.4 CO₂-Bilanz

Es stehen zwei mögliche Varianten zur Verfügung, um CCC produzieren zu können (siehe **Abbildung 6.12**).

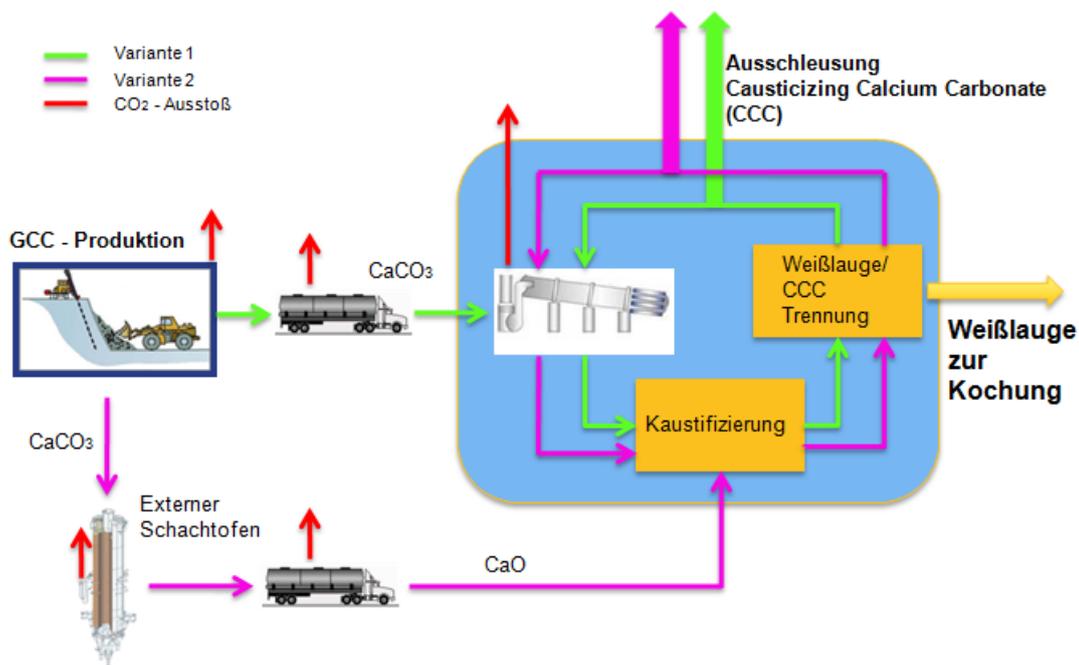


Abbildung 6.12 – Schematische Darstellung der zwei Substitutionsvarianten

Ausgangsprodukt für beide Bilanzen bildet natürliches Calciumcarbonat (GCC), welches als Stückkalk bei einer Korngröße von 0 bis 30 mm hergestellt wird. Einerseits kann das Calciumcarbonat direkt in der Kaustifizierungsanlage dem integrierten Kalkofen – fast alle Zellstofffabriken besitzen Drehrohröfen – zugeführt und zu Branntkalk gebrannt werden, welcher wiederum zur CCC-Produktion notwendig ist (Variante 1). Variante 2 sieht vor, dass ein externer Kalkofen zur Branntkalkgewinnung genutzt wird und das CaO direkt dem Slaker zudosiert wird. Je nach Grad der CCC Ausschleusung wird somit der interne Kalkofen entlastet bzw. bei vollständiger CCC-Nutzung stillgelegt. Ein beträchtlicher Vorteil der Variante 2 liegt darin, dass der externe Kalkofen – verschiedene Varianten von Schachtöfen – am neuesten Stand der Technik ist und Branntkalk weniger energieintensiv hergestellt werden kann als mit einem Drehrohrföfen. Die Wärmebilanz dieses Ofentyps ist durch ziemlich hohe Abgasverluste und Wärmeverluste durch den Ofenmantel gekennzeichnet. Nur etwa 60 % der einem Drehrohrföfen mit Vorwärmer zugeführten Brennstoffwärme werden für den eigentlichen Brennprozess verwendet (laut RHI AG). Die Herstellung von Branntkalk ist mit 3100 MJ/t CaO sehr energieintensiv. Da dies den theoretisch benötigten Wärmebedarf darstellt und jeder Kalkofen Verluste aufweist, ist je nach verwendetem Ofentyp der Energiebedarf oft beträchtlich höher, wodurch der Kohlendioxid-ausstoß durch vermehrte Feuerung weiter ansteigt. Die effizientesten Ofentypen – Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Ofen (GGR) – benötigen 3500 bis 3900 MJ/t CaO, was einem Wirkungsgrad von etwa 80 bis 87 % entspricht. Hingegen benötigt ein Drehrohrföfen eine Wärmeenergie von 6500 bis 7700 MJ/t CaO, abhängig, ob dieser mit oder ohne Vorwärmer ausgeführt ist (Kehse, 2006). Warum dennoch Drehrohröfen in der Zellstoffindustrie eingesetzt werden liegt daran, dass sie eine hohe Flexibilität bezüglich der Ofenfahrweise aufweisen und somit gezielt in die Branntkalkeigenschaften eingegriffen werden kann.

Bei der Bilanzierung wird angenommen, dass als externer Branntkalkversorger die Firma W&P zur Verfügung steht. Diese verwendet einen Ringschachtofen (Kapazität 125 t/d) mit Erdgasfeuerung und einen Normalschachtofen (Kapazität 140 t/d) mit Koks- oder Ergasfeuerung (Szednyj, et al., 2007). Gerechnet wird mit 4000 MJ/t CaO für den externen Kalkofen und mit 7000 MJ/t CaO für den Drehrohrföfen. Die Berechnung erfolgte wiederum im Microsoft-Excel und liegt auf der CD-Rom bei.

Sämtliche für die Berechnung der CO₂-Bilanz erforderlichen Daten stammen aus unterschiedlichen Quellen, welche in der nachfolgenden **Tabelle 6.1** ersichtlich sind.

	Daten			Quelle
GCC-Produktion (0-30 mm)	Elektrischer Energiebedarf	50	[kWh/t GCC]	Omya
	Kohlendioxid Ausstoß	20	[kg/t GCC]	Omya
Drehrohrofen	Wärmedarf	7000	[MJ/t CaO]	Kehse, 2006
	Heizwert Brennstoff	37	[MJ/kg]	Kehse, 2006
	Kohlendioxid Ausstoß (Erdgas)	0,19	[kg/kWh]	www.gaswaerme.at
	Elektrischer Energiebedarf	60	[kWh/t CaO]	RHI AG
Schachtofen	Wärmedarf	4000	[MJ/t CaO]	Kehse, 2006
	Heizwert Brennstoff	37	[MJ/kg]	Kehse, 2006
	Kohlendioxid Ausstoß (Erdgas)	0,19	[kg/kWh]	www.gaswaerme.at
	Elektrischer Energiebedarf	60	[kWh/t CaO]	RHI AG
Transport	Distanz	150	[km]	Annahme
	Kohlendioxid Ausstoß	0,11	[kg/t.km]	www.empa.ch www.ecoinvent.ch
Elektrizität	Kohlendioxid Ausstoß (UCTE-Strommix für Österreich 2009)	0,37	[kg/kWh]	www.ucte.org www.e-control.at

Tabelle 6.1 – Berechnungsdaten für die CO₂-Bilanz

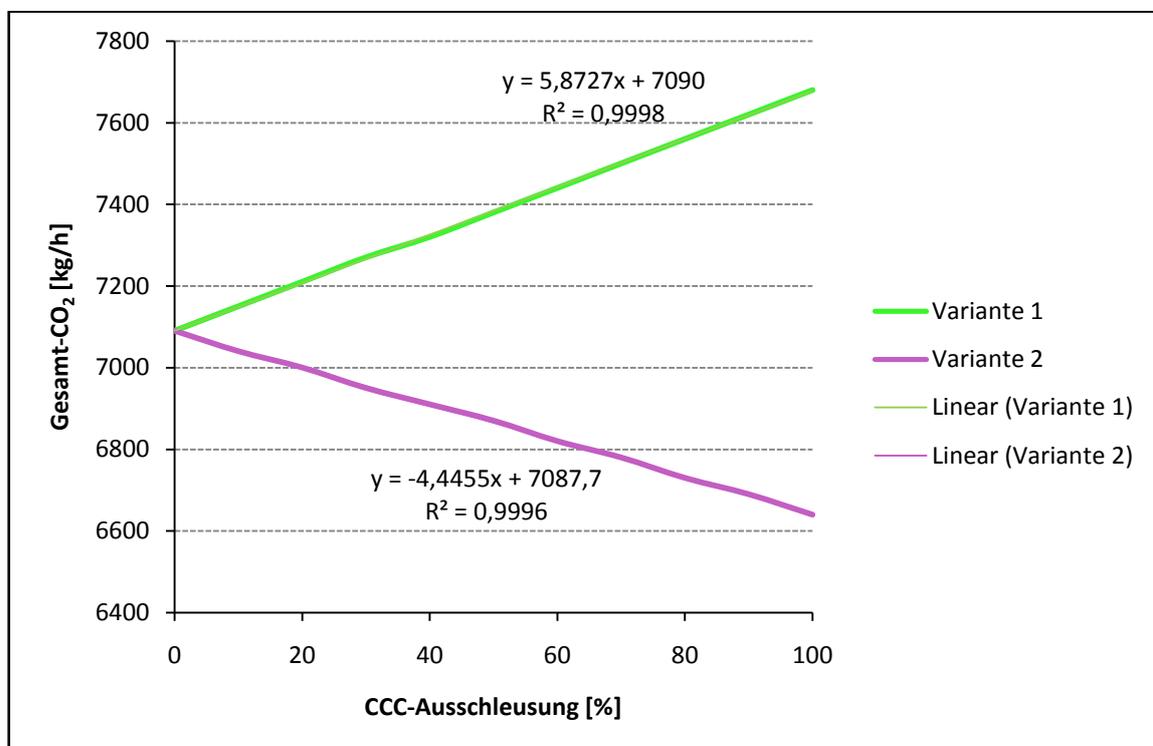


Abbildung 6.13 – CO₂-Ausstoß in Abhängigkeit der CCC Ausschleusrate

In der **Abbildung 6.13** ist die Gegenüberstellung der beiden Prozessvarianten dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Variante 1 eine deutlich schlechtere CO₂-Bilanz ergibt als die Variante 2. Hauptverursacher ist der wesentlich ineffizientere Drehrohrofen. Natürlich wird der größte Nutzen daraus gezogen, wenn das gesamte CCC ausgeschleust wird und somit der Drehrohrofen stillgelegt wird. In diesem Fall liegt das Einsparungspotenzial an Kohlendioxid bei rund 1000 kg/h. Bei einer durchschnittlichen Betriebsdauer von 8000 Stunden im Jahr, reduziert sich der Kohlendioxidausstoß um 8000 Tonnen gegenüber der Variante 1.

6.5 Fazit

In Kapitel 6.2 zeigt sich, dass weder im Strich noch als Füllstoff der besagte nadelförmige Aragonit eingesetzt wird. Folglich muss angezweifelt werden, ob der modifizierte Prozess in dieser Form bei (Nanri, et al., 2008) angewendet wird. Möglich ist jedoch, dass calcitisches CCC verwendet wird, da auch in dieser Arbeit – ohne geeignete Maßnahmen – bevorzugt Calcit mit skalenödrischer Morphologie synthetisiert wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Massenbilanz erfolgreich für die modifizierte Kaustifizierungsanlage durchgeführt werden konnte und nur moderate Umbaumaßnahmen an der konventionellen Kaustifizierungsanlage erforderlich sind. Dies ist die Grundlage, um überhaupt an die großtechnische Realisierung denken zu können. Ferner kann durch die Stilllegung des Drehrohrofens und Substitution des gesamten CaO-Bedarfs durch Fremdkalk, eine Kohlendioxidreduktion von etwa 8000 Tonnen im Jahr erreicht werden, bei einer Kapazität des Drehrohrofens von etwa 150 Tonnen CaO pro Tag.

7 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung im Labormaßstab und Pilotmaßstab beschrieben.

7.1 Labormaßstab

Die Laborversuche fanden im Technikum der Firma OMYA GmbH in Gummern/Kärnten statt. Das Kalklösen erfolgte mit den zwei Branntkalksorten Tagger und Eigenkalk in einem Löschkessel unter Wasser- bzw. Dünnlaugeüberschuss und bestimmten Bedingungen (siehe **Abbildung 7.1**, links). Der Löschkessel hat einen Innendurchmesser und eine Höhe von 300 mm.



Abbildung 7.1 – Löschkessel zur Kalkmilchherstellung (links) und Versuchsstand zur CCC-Herstellung (rechts)

Das dabei eingesetzte Rührwerk des Typs RW 28 basic stammt von der Firma IKA-Labortechnik, wobei ein 3-Blatt-Propellerrührer mit einem Durchmesser von 140 mm zum Einsatz kam. Um eine optimale Durchmischung der Kalk-Wasser-Suspension zu gewährleisten, wurde die Drehzahl an die Viskosität der Kalkmilch angepasst und bei allen Laborversuchen mit 325 1/min – Umfangsgeschwindigkeit 2.3 m/s - festgelegt. Zusätzlich sind in einem Winkel von 180° Stromstörer angebracht, um das Mitrotieren der (niedrigviskosen) Kalkmilch zu verhindern und zusätzliche Turbulenzen zu erzeugen. Im Löschkessel wird das Wasser bzw. die Dünnweißblauge mit einer bestimmten Temperatur vorgelegt und der gesamte Branntkalk schnell hinzugefügt. In der **Tabelle 7.1** sind die Versuchsparameter der Kalkmilchherstellung angeführt.

Versuch Nr.	Kalk	Versuchsparameter Löschen											Kalkmilch			
	Herkunft	CaO:Wasser	CaO [g]	Wasser Vorlage [l]	DWL Vorlage [l]	Starttemp. Wasser [°C]	Starttemp. DWL [°C]	Maximale Löschttemp. [°C]	Löschzeit [min]	Wasserzugabe nach 25min. [l]	Wasserzugabe Temperatur [°C]	DWL Zugabe nach 25min. [l]	DWL Zugabe Temperatur [°C]	Feststoffgehalt [%]	Viskosität BF100 [mPa s]	Stäubung 100 µm
M7091	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		77,8	30	4	55			12,81	24,1	ja
M7092	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		74,9	30	4	55			12,47	21,6	ja
M7100	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		78,1	30	4	55			13,31	26,4	ja
M7101	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		78,7	30	4	55			13,19	25,3	ja
M7103	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		79	30	4	55			13,05	14	ja
M7104	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		76,2	30	4	55			12,95	25,2	ja
M7117	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		76,1	30	4	55			13,07	24,8	ja
M7120	Tagger Kalk (A)	1:5	1000	5		40		74,8	30					19,96	76	ja
M7123	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		76,3	30	4	55			13,19	24,4	ja
M7127	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		76,3	30	4	55			12,02	21,6	ja
M7128	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		77,5	30	4	55			12,70	24,8	ja
M7132	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		74,6	30	4	55			12,01	22	ja
M7134	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		74,3	30	4	55			12,42	21,6	ja
M7135	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		77,7	30	4	55			12,96	20,8	ja
M7136	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		77,7	30	4	55			12,96	20,8	ja
M7140	Tagger Kalk (A)	1:5	1000	5		40		77,8	30					21,97	164	ja
M7141	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		75,6	30	4	55			12,72	22,8	ja
M7142	Tagger Kalk (A)	1:9	1000	5		40		76,5	30	4	55			13,08	23,6	ja
M7146	Frantschach Eigenkalk (A)	1:9	1000	9		70		85,8	30					13,20	nein	nein
M7148	Frantschach Eigenkalk (A)	1:9	278	2,5		70		71,4	30					13,20	nein	nein
M7152	Frantschach Eigenkalk (A)	1:9	278	2,5		68		69,2	30					13,20	nein	nein
M7173	Frantschach Eigenkalk (A)	1:9	278		2,5		70	73,5	30					13,20	nein	nein
M7180	Frantschach Eigenkalk (A)	1:9	278		2,5		70	74,6	30					13,20	nein	nein
M7181	Frantschach Eigenkalk (A)	1:25	240		2,5		70	72,9	30			3,5	50	5,08	nein	nein
M7182	Frantschach Eigenkalk (A)	1:25	240		2,5		70	72	30			3,5	50	5,08	nein	nein
M7183	Frantschach Eigenkalk (A)	1:25	240		2,5		70	72,5	30			3,5	50	5,08	nein	nein

Tabelle 7.1 – Versuchsmatrix der Kalkmilchherstellung

Die Versuchsnummern der Kalkmilchherstellung werden mit Mxxxx bezeichnet. Es ist zu beachten, dass die Nummerierung nicht fortlaufend erfolgt, da die Nummern willkürlich vergeben sind. Die Löschversuche des Eigenkalks mit Wasser (M7146 bis M7152) resultieren in einer Kalkmilch, die eine hohe Menge an 3 bis 4 mm harten, plättchenförmigen Rückständen aufweist (siehe **Abbildung 7.2**).



Abbildung 7.2 – Rückstand in der Kalkmilch der Versuche M7146 bis M7152 mit Eigenkalk

Die XRD-Untersuchung zeigt, dass hauptsächlich Ca(OH)_2 vorliegt. Da das Ca(OH)_2 bei der Präzipitation in CaCO_3 umgewandelt wird – kein Rückstand am $45\ \mu\text{m}$ Sieb nach der Präzipitation – ist keine Siebung der Kalkmilch (M7146 bis M7183) mit dem $100\ \mu\text{m}$ Sieb durchgeführt worden. Im Gegensatz dazu zeigen die Löschversuche mit der Dünneweißblauge (M7173 bis M7183) fast keine Rückstände. Es wird angenommen, dass der basische Charakter der DWL die harten Ca(OH)_2 Fraktionen weiter auflöst und dass das Ca(OH)_2 nun feinverteilt in der Kalkmilch vorliegt. Die Untersuchung der DWL (siehe Anhang) ergibt eine Restkonzentration an NaOH von $2\ \text{g/l}$. Die Viskosität konnte nicht gemessen werden, weil das Produkt zu rasch sedimentiert. Der Feststoff (M7146 bis M7183) wird rechnerisch ermittelt (Microsoft Excel, siehe CD-ROM). Eine Besonderheit die der Eigenkalk aufweist, ist dass er kein ungebranntes CaCO_3 – Standardkalk wie z.B. Taggerkalk zur PCC Herstellung durchaus – enthält. Deshalb erfolgt vor der Präzipitation mit Taggerkalk eine Siebung der Kalkmilch (M7091 bis 7142) mit einem $100\ \mu\text{m}$ Analysensieb der Firma Retsch (ISO 3310-1), um nicht gebranntes CaCO_3 bzw. eventuelle Verunreinigungen zu entfernen.

Die Präzipitation des CCC findet in einem 10 Liter Kleinreaktor (Innendurchmesser 195 mm) an einem Versuchsstand statt, welcher normalerweise für die Karbonisierung Anwendung findet (siehe **Abbildung 7.1**, rechts). Dabei wird eine bestimmte Menge Kalkmilch im Reaktor vorgelegt und die Natriumcarbonatlösung bzw. die Grünlaugung mittels einer Peristaltikpumpe des Typs PD 5206 der Firma Heidolph zudosiert.

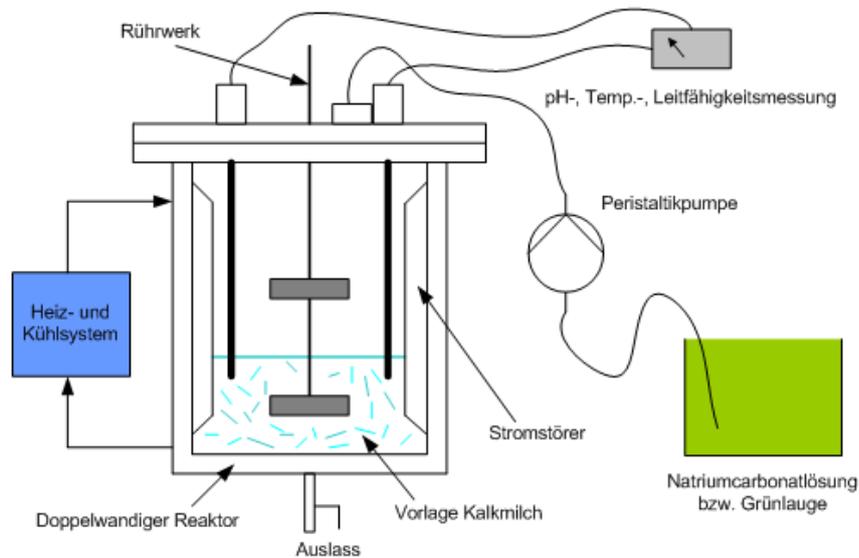


Abbildung 7.3 – Schematische Darstellung der experimentellen Apparatur

Dies ermöglicht eine konstante und präzise Förderung und Dosierung der Carbonat-Ionen in die Kalkmilch, wobei über die Dosierrate die Übersättigung eingestellt werden kann. Die Versuche M7091 bis M7140 werden mit reiner Natriumcarbonatlösung durchgeführt. Dabei erfolgt die notwendige Auflösung an Na_2CO_3 mittels eines Dispermat F1-Sip der Firma VMA-Getzmann GmbH in Wasser ($40\text{ }^\circ\text{C}$). Durch den Doppelmantel des Reaktors kann eine Temperaturkontrolle über ein Heiz- und Kühlsystem während der gesamten Reaktionsdauer erreicht werden. Das Rührwerk wird von einem ABB-Motor des Typs M2AA 090 S-2 mit einer Leistung von 1.5 kW angetrieben und über die Steuereinheit – VLT 5000 von Danfoss – geregelt. Somit ist, z.B. die Drehzahl stufenlos einstellbar. Das Rührwerk besteht aus zwei auf einer Welle in einem Abstand von 120 mm angeordneten Hollowbladerührern³, welche einen Durchmesser von 90 mm aufweisen. Der Abstand vom Reaktorboden bis zur ersten Rührscheibe beträgt 50 mm. Ferner sind unter einem Winkel von 90° Stromstörer angebracht, um die im Vorhinein beschriebenen Eigenschaften und einen inni-

³ Dabei handelt es sich um eine Kreisscheibe mit 6 von der Welle nach außen angeordneten, senkrecht stehenden und halbkreisförmig gebogenen Blättern. Die Förderung erfolgt radial und es werden starke Scherkräfte erzeugt.

gen Kontakt der Ca^{2+} und CO_3^{2-} Ionen zu erreichen. Leitfähigkeits-, pH- und Temperaturmessung erfolgen wie unter 7.6 beschrieben. Dabei werden die Messelektroden über eine spezielle Vorrichtung am Reaktordeckel angebracht und tauchen in die vorgelegte Kalkmilch ein (siehe **Abbildung 7.3**).

In der **Tabelle 7.2** sind die Versuchsparameter für die Präzipitation angeführt. Sämtliche Fällungsdaten werden mit einem Berechnungsprogramm (Microsoft Excel, siehe CD-Rom) berechnet. Die Versuchsnummern der Präzipitation werden mit Fxxxx bezeichnet. Der Feststoffgehalt der Versuche F7141 bis F7183 fällt sehr hoch aus, da die verschiedensten Inhaltsstoffe (Salze) der Grünlauge bei der Feststoffbestimmung das Ergebnis verfälschen.

Nachdem die Präzipitation abgeschlossen ist, wird die Slurry mit einem $45\ \mu\text{m}$ Sieb der Firma Retsch (ISO 3310-1) gesiebt. Dies ist erforderlich, da größere Einzelpartikel bzw. Agglomerate – wenn vorhanden – die beiden Partikelmessgeräte (HELOS und Sedigraph) beschädigen würden. Anschließend erfolgt die Messung der Viskosität und des Feststoffgehaltes der Slurry. Um z.B. die XRD-Messung, die Weißgradmessung und die REM durchführen zu können, benötigt man ein trockenes Pulver, wobei die REM-Aufnahmen auch über Nassproben erfolgen können. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge Slurry in einem Büchnertrichter unter Zuhilfenahme einer Membranpumpe ($p < 60\ \text{mbar}$) Mp104Ep der Firma ILMVAC GmbH entwässert. Als Filter kommen Blauband-Rundfilter 589/3 der Firma Schleicher & Schuell Micro Science GmbH zur Anwendung. Dabei wird die produzierte Weißlauge von dem CCC abgetrennt. Anschließend wird in einem Trockenschrank der Firma Memmert das restliche Wasser im Filterkuchen bei $105\ \text{°C}$ schonend verdampft (F-Nummer). Um die Weißlauge aus dem Filterkuchen so gut wie möglich zu entfernen und ein Carry-Over von Fremdionen zu verhindern, wurde die Slurry entwässert und der Filterkuchen mit Ethanol (Raumtemperatur) bzw. Heißwasser ($60\ \text{°C}$) 2 bis 3 mal überschichtet und im Büchnertrichter abfiltriert. Anfangs wurde Ethanol verwendet, da dieser auch bei (Konno, et al., 2003) zum Einsatz kam. Da in der Kaustifizierungsanlage Prozesswasser (ca. $60\ \text{°C}$) beim Trommelfilter (Kalkschlammfilter) verwendet wird, lag es nahe, mit Heißwasser zu filtrieren. Die nach dieser Nachbehandlung vorliegenden „Fertigprodukte“ werden mit Pxxxx bezeichnet und auch in den Trockenschrank gegeben. Die Verweildauer betrug mindestens 14 Stunden. Die weiteren Untersuchungen (Helos, Sedigraph, BET etc.) der bereitgestellten Nassproben (Slurry), erfolgten durch internes Personal im Labor, da dies zu zeitintensiv gewesen wäre. Die Ergebnisse dieser Laborversuchsserie sind im Abschnitt 8.1 und 8.2 zusammengefasst.

Versuch Nr.	Kalk	Versuchsparameter Präzipitation												CCC	
	Herkunft	Kalkmilch Vorlage Primär [l]	Kalkmilch Sekundär [l]	Reaktionstemp. [°C]	Stöchiometrie [Ca(OH) ₂ /Na ₂ CO ₃]	Konzentration Na ₂ CO ₃ [mol/l]	Leistungseintrag [l/min]	Dosierdauer Primär [min]	Dosierdauer Sekundär [min]	Dosierrate [ml/s]	Peristaltikpumpe Drehzahl [1/min]	Additiv NaOH in Kalkmilch [mol/l]	A-PCC Keim [%] (atro/atroCa(OH) ₂)	Feststoffgehalt [%]	Viskosität BF100 [mPa s]
F7091	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1	1,5	500	30		2,17	115			11,10	23,8
F7092	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1	1,5	500	120		0,54	28			11,63	32,0
F7100	Tagger Kalk (A)	3		80	1:1	1,5	500	30		2,23	119			8,16	18,1
F7101	Tagger Kalk (A)	3		80	1:1	1,5	500	120		0,83	30			8,39	21,9
F7103	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1	1,5	1000	30		2,21	118			12,91	24,8
F7104	Tagger Kalk (A)	3		80	1:1	1,5	1000	30		2,23	119			12,06	52,4
F7117	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1	1,5	1000	120		0,55	30			12,06	76,4
F7120	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,2	1,6	1000	120		0,66	36			13,88	94,4
F7123	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,2	1,6	1000	120		0,63	36	1		14,00	84,4
F7127	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,3	1,5	500	30		2,63	145			12,34	21,6
F7128	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,7	1,5	500	30		3,00	165			13,09	21,8
F7132	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,7	1,5	500	30		2,87	158			12,36	18,1
F7134	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,7	1,5	500	120		0,75	41			12,44	20,4
F7135	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,7	2,0	500	30		2,86	158			14,84	21,6
F7136	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,7	1,5	1000	120		0,78	43			12,90	30,0
F7140	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,2	2,0	1000	120		0,85	45			18,15	146,3
F7141	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,2	1,5	500	120		0,73	40			19,21	21,6
F7142	Tagger Kalk (A)	3		50	1:1,2	1,5	500	30		3,01	166			19,31	20,6
F7146	Frantschach Eigenkalk (A)	3		50	1:1,2	1,5	1000	120		0,75	40			17,94	20,6
F7148	Frantschach Eigenkalk (A)	3		50	1:1,2	1,5	1000	120		0,76	41			19,52	18,8
F7152	Frantschach Eigenkalk (A)	3		50	1:1,2	1,5	1000	180		0,51	27			20,05	20,6
F7173	Frantschach Eigenkalk (A)	2,5		50	1:1,2	1,5	1000	120		0,76	40			20,29	24,0
F7180	Frantschach Eigenkalk (A)	2,5		50	1:1,2	1,5	1000	120		0,76	40		2,5	20,46	26,4
F7181	Frantschach Eigenkalk (A)	2	4	50	1:1,2	2,0	1000	30	60	0,48	24			10,12	13,0
F7182	Frantschach Eigenkalk (A)	2	4	50	1:1,2	2,0	1000	30	60	0,48	24				12,0
F7183	Frantschach Eigenkalk (A)	2	4	50	1:1,2	2,0	1000	30	60	0,48	24		2,5	12,15	18,8

Tabelle 7.2 – Versuchsmatrix der CCC-Herstellung

7.2 Pilotmaßstab

Nach den erfolgreichen Versuchen im Labormaßstab, erfolgte ein Scale-up in der Pilotanlage. Hierbei sind zwei Versuche in einem Pilotreaktor mit 2 m³ Reaktionsvolumen und einer Rührleistung von 35 kW und weitere zwei Versuche in einem Hochscherreaktor (Ultramill) mit einem Fassungsvermögen von 1 m³ und 90 kW Rührleistung durchgeführt worden (siehe **Abbildung 7.4**). Der Löschvorgang findet jeweils im gleichen Reaktor statt, in dem anschließend die Präzipitation des CCC - Zudosierung von Grünlauge - erfolgt. Die Zudosierung erfolgt durch eine Kolbenpumpe. Leitfähigkeits-, Temperatur- und pH-Kontrolle erfolgt online von der Warte aus.



Abbildung 7.4 – Pilotreaktor (links) und Ultramill (UM) (rechts)

In **Tabelle 7.3** sind die Versuchsparameter angeführt.

Versuch Nr.	Kalk		Versuchsparameter Löschen						Versuchsparameter Präzipitation										
	Herkunft	Reaktortyp	CaO:Wasser	CaO [kg]	DWL Vorlage [l]	Starttemp. DWL [°C]	Leistungseintrag [l/min]	Löschzeit [min]	Kalkmilch Vorlage Primär [l]	Kalkmilch Sekundär [l]	Reaktionstemp. [°C]	Stöchiometrie [Ca(OH) ₂ /Na ₂ CO ₃]	Konzentration Na ₂ CO ₃ [mol/l]	Leistungseintrag [l/min]	Dosierdauer Primär [min]	Dosierdauer Sekundär [min]	Dosierrate [ml/s]	A-PCC Keim [%] (atro/atroCa(OH) ₂)	Polysaccharid [%] (atro/atroCa(OH) ₂)
F7236	Frantschach Eigenkalk (A)	Pilot	1:9	72,5	650	70	240	30	650		50	1,2	1,5	240	120		140	2,5	
F7237	Frantschach Eigenkalk (A)	UM	1:5	40,0	200	70	1480	30	200		50	1,2	1,5	1480	120		75,5		
F7240	Frantschach Eigenkalk (A)	Pilot	1:9	72,5	650	70	240	30	650		50	1,2	1,5	240	120		140		0,8
F7242	Frantschach Eigenkalk (A)	UM	1:9	61,4	550	70	1480	30	100	200	50	1,2	1,5	1480	40	80	64,6	1,0	

Tabelle 7.3 – Versuchsmatrix der Pilotversuche

Bei F7240 wird bewusst ein Polysaccharid eingesetzt, um die Aragonitbildung zu verhindern und ausschließlich skalenoeisches Calcit zu produzieren. Wie bei den Laborversuchen wird auch hier nur nach der Präzipitation mittels eines offenen 45 µm Vibrationssiebs (Siebdurchmesser 800 µm) von SVECO gesiebt. F7236 wird noch mehreren Nachbehandlungsschritten unterzogen, da das Produkt P7236/2/1/1 für Streichversuche verwendet wird. Die weitere Vorgehensweise erfolgt wie bei den Laborversuchen.

	Nachbehandlung
P7236/1	Produktreinigung von 5 Liter F7236 mittels Büchnertrichter; 2 mal durchwaschen mit Heißwasser (60°C)
P7236/2	Produktreinigung von F7236 mittels Pilotzentrifuge (Heißwasser 60°C) SC 01 der Firma KHD Humboldt Wedag AG (3 mal auswaschen mit Rückverdünnung)
P7236/2/1	Mechanische Entwässerung von P7236/2 mittels einer speziellen Presse
P7236/2/1/1	Redispergierung von P7236/2/1 in Labor-Ultramill der Firma KMF; Dispergiemittel Coatex M8030 (Richtwert: 0,7 bis 0,8 % atro/atro)
P7237/1	Laborfiltration von 5 Liter F7237 mittels Büchnertrichter; 2 mal durchwaschen mit Heißwasser (60°C)
P7240/1	Laborfiltration von 5 Liter F7240 mittels Büchnertrichter; 2 mal durchwaschen mit Heißwasser (60°C)
P7242/1	Laborfiltration von 5 Liter F7242 mittels Büchnertrichter; 2 mal durchwaschen mit Heißwasser (60°C)

Tabelle 7.4 – Nachbehandlung der Pilotversuche

Die Produkte P7237/1, P7237/1, P7240/1 und P7242/1 werden für Füllstoffanwendungen eingesetzt (siehe Kapitel 9).

Die Ergebnisse der Pilotversuche sind im Abschnitt 8.3 zusammengefasst.

7.3 Verwendete Mess- und Analysemethoden

Sämtliche Messvorschriften bzw. eventuell notwendige Probenvorbereitungen können auf der beiliegenden CD-Rom eingesehen werden.

7.3.1 Elektronenmikroskopie

Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen für die Firma OMYA GmbH werden in Kooperation mit dem österreichischen Zentrum für Elektronenmikroskopie und Nanoanalyse mit Sitz in Graz durchgeführt (FELMI-ZFE Graz). Hier können sowohl Trocken- als auch Nassproben – mit „Nass“ in der REM-Aufnahme gekennzeichnet – untersucht werden. Anwendung findet das Gerät des Typs Zeiss Ultra 55

mit GEMINI[®]-Technologie. Weitere Informationen sind unter www.felmi-zfe.tugraz.at verfügbar.

7.3.2 Röntgenstreuung

Die Röntgenpulverdiffraktometrie XRD (eng. **X-Ray Diffraction**) – Ermittlung der prozentuellen Zusammensetzung der untersuchten Proben – wird mit einem Bragg-Brentano Pulverdiffraktometer des Typs D8 der Firma Bruker durchgeführt.

7.3.3 Sedimentationsanalyse

Die Sedimentationsanalyse wird mit dem Sedigraph 5100 der Firma Micromeritics GmbH durchgeführt. Das Prinzip der Absorption von Röntgenstrahlen wird benutzt, um direkt die Veränderungen in der Massenkonzentration zu bestimmen, wenn Partikel in einer Flüssigkeit gemäß dem Stokes'schen Gesetz sedimentieren. Mit dieser Methode ist es möglich die Korngrößenverteilung von Pulver- und Slurryproben in einem Größenbereich von 0,2 bis 50 µm zu bestimmen.

7.3.4 Laserbeugung

Mit dem HELOS (**H**elium-**N**eon **L**aser **O**ptisches **S**ystem) der Firma Sympatec GmbH ist es möglich die Korngrößenverteilung im Bereich von 0,1 bis 35 µm mittels Laserbeugung zu bestimmen. Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt hier mittels eines Nassdispersierungssystems und ist damit eine ideale Voraussetzung, um eine Suspension (Slurry) zu analysieren. Trockenproben können ebenfalls untersucht werden.

7.3.5 Stickstoff-Adsorption BET

Zur spezifischen Oberflächenbestimmung wird der TriStar 3000 der Firma Micromeritics GmbH verwendet. Mit ihm ist es möglich, die spezifische Oberfläche und Porosität von Festkörpern durch physikalische Adsorption und Kapillarkondensation von Stickstoff nach der BET-Theorie (**B**runnauer, **E**mmett und **T**eller) zu messen. Oberflächen ab 0,01 m²/g sind messbar.

7.3.6 Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messung

Dazu wird für die Laborversuche das Konduktometer 330i und das pH-Meter 330i mit kombinierter Temperaturmessung von der Firma WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH) verwendet. Bei den Pilotversuchen erfolgt dies durch Online-Messungen.

7.3.7 Rheologiemessung

Verwendung findet das digitale Viskosimeter des Typs RVTDV-II der Firma Brookfield. Für die Messungen wurde Spindel Nr. 2 verwendet. Die Viskosität wird bei 100 [1/min] in [mPas] gemessen.

7.3.8 Feststoffgehalt

Der Feststoffmessung erfolgt mit dem Moisture Analyzer MA 30 der Firma Sartorius. Nach Einwaage (2.5 bis 10 g) der Slurry wird bei 160 °C das Wasser verdampft und der Feststoffgehalt in [%] angezeigt.

7.3.9 Spektralphotometrie

Mit dem Spektralphotometer ELREPHO der Firma Datacolor kann der Weißgrad eines Pulvers bestimmt werden. Über eine gepulste Xenon Blitzlampe (D65) kann die ISO-Weiße R457 gemessen werden. Als Weißstandard dient ein BaSO₄-Standard.

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Erste Laborphase

In der **Tabelle 8.1** und **Tabelle 8.2** sind die Analysedaten der ersten Laborphase ersichtlich. Hier sind ausschließlich Versuche mit Taggerkalk und Natriumcarbonatlösung durchgeführt worden, da einerseits der Eigenkalk von Mondi Frantschach noch nicht zugänglich war und um andererseits das komplexe System der Kaustifizierung zu untersuchen. Ergebnisse der Versuche mit Eigenkalk werden im Abschnitt 8.2 besprochen.

Versuch Nr.		F7091	F7092	F7100	F7101	F7103	F7104	F7117	F7120	F7123	F7127	F7128	F7132	F7134	F7135	F7136	F7140
Spezifische Oberfläche BET	m ² /g	5,6	4,2		3,7	5,0	8,8	7,4	3,9	4,8	3,6	3,8	3,3	2,9	5,0	3,7	5,4
Helos (PSD)																	
< 2 µm	%	7,09	9,44	8,08	8,68	15,92	14,96	22,07	15,92	18,48	18,29	8,58	7,61	8,13	7,28	16,38	30,61
< 1 µm	%	4,32	5,04	4,77	4,77	7,65	7,6	9,44	7,21	8,35	8,3	5,08	4,66	4,84	4,46	7,81	12,9
< 0,5 µm	%	1,99	1,99	2,05	1,81	2,75	2,74	3,04	2,49	2,51	2,46	1,98	1,88	2,11	2,04	2,77	4,62
< 0,2 µm	%	0,56	0,47	0,53	0,37	0,56	0,55	0,49	0,48	0,41	0,33	0,34	0,33	0,55	0,56	0,61	0,97
d50	µm	10,83	10,65	10,68	10,91	5,19	5,46	4,46	8,1	5,89	5,51	8,66	9,36	9,54	10,3	5,8	3,21
Weißgrad (DIN 53140)																	
R457 (ISO 2469)	%	94,4	96,1	96,4	96,86	96,61	96,61	92,99	96,2	95,98	96,43	96,35	95,79	95,92	95,6	94,88	96,96
yellow index (DIN 6167)		1,94	1,09	0,85	0,88	0,75	0,75	0,70	0,96	1,19	0,88	0,93	1,06	1,15	1,24	1,66	0,64
XRD																	
Aragonite	%	26,1	9,5	9,5	16,8	22,0	23,2	0,0	10,5	0,0	16,0	7,1	1,6	8,2	0,0	0,0	8,6
Calcite	%	57,7	69,2	64,8	79,4	54,9	48,3	6,9	65,1	2,8	73,6	84,6	90,9	82,9	88,5	89,7	73,1
Portlandite	%	8,1	14,4	13,6	2,5	14,0	14,8	35,5	16,1	28,1	6,9	5,1	4,9	5,9	6,6	7,9	13,7
Natrite	%	8,1	7,0	12,1	1,3	9,1	13,6	57,6	8,3	69,1	3,5	3,2	2,6	3,0	4,9	2,4	4,6
Viskosität (BF 100 Upm)	mPas	24	22	18	20	25	52	76	94	84	22	22	18	20	22	30	146
Leitfähigkeit (bei 50°C)	µS/cm	18420	18710	19280	19420	14690	14780	15620	17230	17430	18620	18680	16550	17280	19180	14060	18210
pH Slurry (bei 50°C)		12,8	11,8	10,7	10,4	11,5	10,5	11,7	11,6	11,3	12,1	11,9	12,0	11,4	11,6	11,4	11,3

Tabelle 8.1 – Messergebnisse der Präzipitation

Versuch Nr.		P7091	P7092	P7100	P7101	P7103	P7104	P7117	P7120	P7123	P7127	P7128	P7132	P7134	P7135	P7136	P7140
Spezifische Oberfläche BET	m ² /g	6,2	5,4	5,8	3,7	7,2	5,6	4,5	6,3	3,6	6,0	18,0	4,9	4,0	4,9	5,1	3,9
Helos (PSD)																	
< 2 µm	%	11,01	13,16	12,03	16,51	19,59	17	25,35	31,28	27,5	17,47	10,17	10,19	11,97	10,87	26,3	22,42
< 1 µm	%	5,8	6,63	6,28	8	8,53	8,21	10,32	12,28	11,73	7,96	5,53	5,6	6,61	6,04	10,62	10,29
< 0,5 µm	%	2,33	2,53	2,42	2,66	2,99	2,85	3,2	4,06	3,3	2,29	2,02	2,05	2,64	2,44	3,5	3,56
< 0,2 µm	%	0,55	0,61	0,58	0,49	0,59	0,52	0,52	0,69	0,52	0,26	0,31	0,32	0,56	0,57	0,64	0,75
d50	µm	7,05	6,08	7,54	5,85	3,74	4,71	3,54	3,03	3,93	5,53	7,44	7,65	6,7	7,35	3,36	4,95
Weißgrad (DIN 53140)																	
R457 (ISO 2469)	%	96,1	96,7	96,6	96,51	96,95	96,74	97,01	97,07	95,85		96,5	96,34	96,53	95,87	96,24	95,35
yellow index (DIN 6167)		1,16	0,88	0,84	0,93	0,69	0,68	0,74	0,58	0,83		0,92	0,96	0,99	1,22	0,92	1,39
XRD																	
Aragonite	%	9,7	44,1	13,8	17,9	36,0	36,2	31,5	42,2	7,5	24,5	21,8	15,0	28,4	18,5	43,5	65,2
Calcite	%	90,3	55,7	86,0	81,4	63,8	63,5	67,9	56,5	90,7	73,8	77,4	82,4	70,0	79,6	54,6	32,0
Portlandite	%	0,0	0,3	0,2	0,7	0,2	0,3	0,6	1,3	0,3	1,0	0,8	1,5	1,6	1,3	1,5	1,3
Natrite	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,7	0,0	1,1	0,0	0,6	0,4	1,5

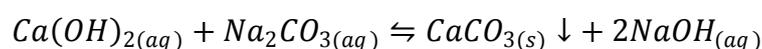
Tabelle 8.2 – Messergebnisse der Nachbehandlung

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass bei allen Versuchen hohe Weißgrade erreicht werden. Teilweise steigt bei den nachbehandelten Proben der Weißgrad etwas an. Der geringere Gelbwert kann durch die Waschfiltration erklärt werden, da dabei eventuell farbgebende Verunreinigungen (z.B. NaOH) besser entfernt werden. Der hohe pH-Wert ist auf die Anwesenheit der Natronlauge zurückzuführen. In den nachstehenden Unterkapiteln werden die wichtigsten Einflüsse auf die Aragonitbildung, wie die Probennachbehandlung, der Einfluss der Übersättigung, der Feststoffgehalt der Kalkmilch, der Leistungseintrag des Rührorgans und die Zugabe eines Additivs diskutiert.

8.1.1 Probennachbehandlung

Wie man anhand der Daten sehen kann, wurde bei allen Versuchen Aragonit und Calcit synthetisiert, wobei jedoch der Großteil zugunsten des Calcits ausfällt. Ferner sind markante Unterschiede in der XRD-Zusammensetzung in ein und derselben Versuchsnummer Fxxxx und Pxxxx zu erkennen.

Der Grund ist die Gleichgewichtsreaktion der Kaustizierung:



Unter Normalbedingungen liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite, also auf Seite der Produkte. Die Lage des Gleichgewichts ist durch die Temperatur, den Druck und die

Stoffmengenkonzentration festgelegt. Bei normaler Filtration verbleibt ein gewisser Rückstand an NaOH und anderen Salzen im Filterkuchen. Durch die Temperatur von 105 °C im Trockenschrank wird das Gleichgewicht gestört und ein Teil der Produkte wandelt sich wieder in die Edukte um. Aragonit ist die instabilere Phase des Calciumcarbonats, weshalb bei dieser Umwandlung auch mehr Calcit vorliegt.

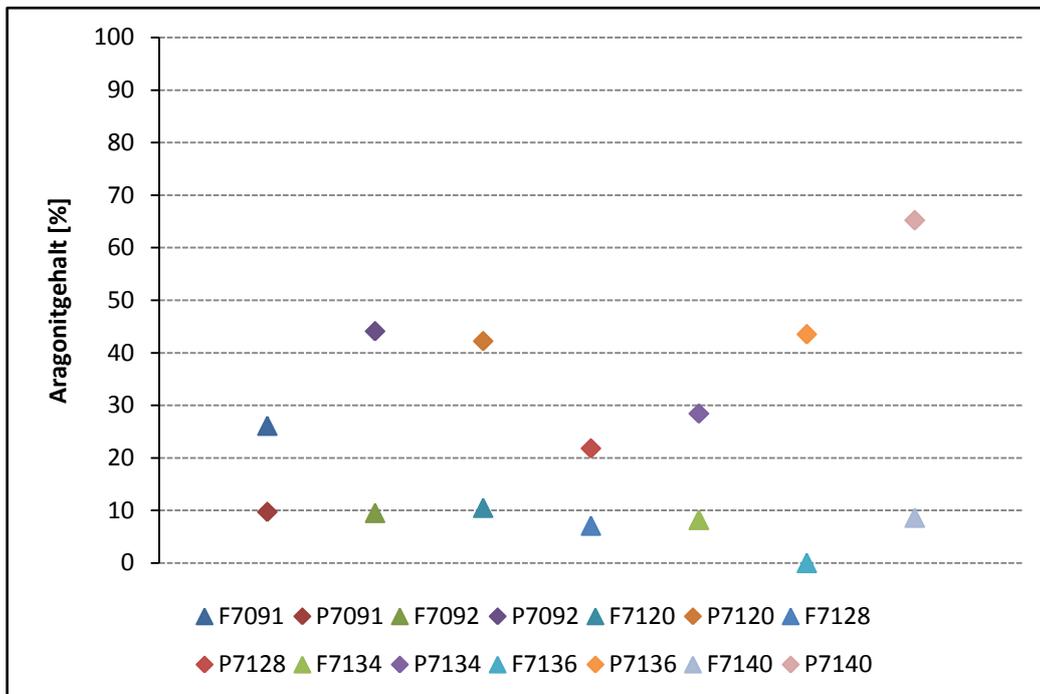


Abbildung 8.1 – Aragonitgehalt einiger ausgewählter Proben nach der Trocknung; F-Nummer: nur Filtration; P-Nummer: Waschfiltration mit Ethanol;

Bis auf die Probe 7091 ist bei allen Versuchen der Aragonitgehalt der F-Probe oft deutlich geringer als der der P-Probe (siehe **Abbildung 8.1**).

Sehr schön kann dies anhand der REM-Aufnahmen beobachten werden. Anhand der Probe F7140 mit einem scheinbar geringen Aragonitanteil von 8.6 % soll dies erläutert werden.

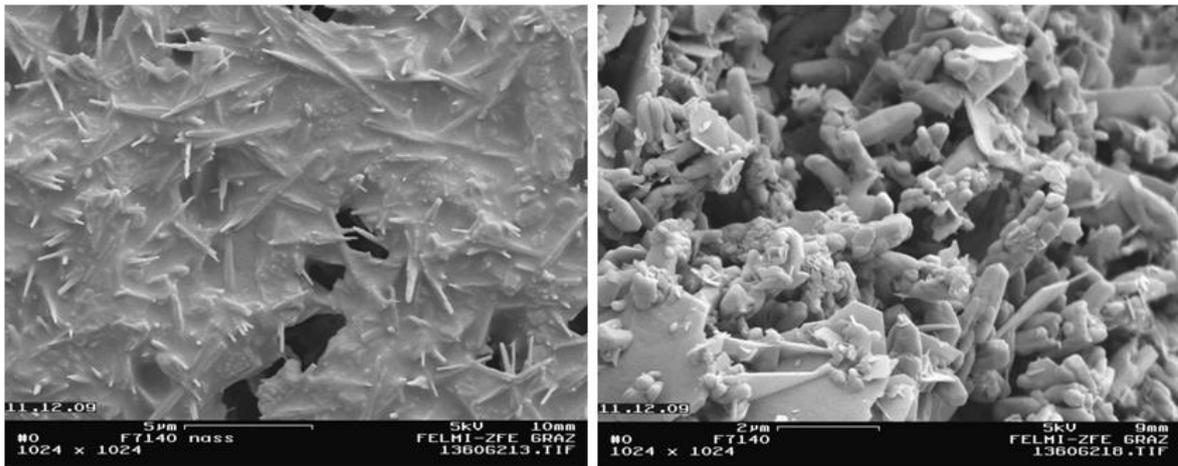


Abbildung 8.2 – REM-Aufnahmen von F7140nass vor der Trocknung (links) und F7140 nach der Trocknung (rechts)

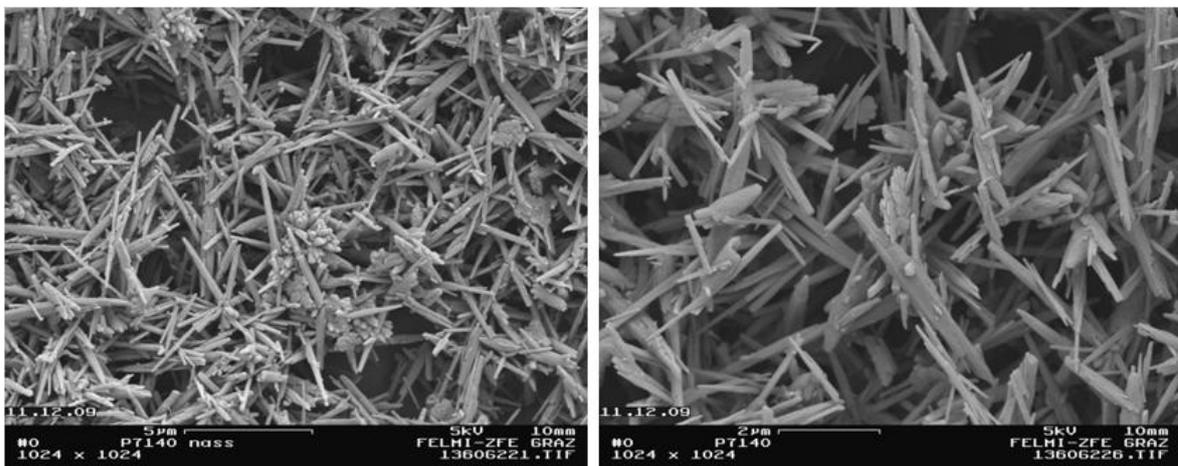


Abbildung 8.3 – REM-Aufnahmen von P7140nass vor der Trocknung (links) und P7140 nach der Trocknung (rechts)

In **Abbildung 8.2** ist die REM-Aufnahme F7140nass als Slurry direkt nach der Präzipitation zu sehen. Deutlich sind die nadelförmigen Aragonitpartikel ausgebildet, welche von der Weißlauge umgeben sind. Rechts im Bild ist dieselbe Probe filtriert und im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet abgebildet. Fast der gesamte Aragonit hat sich zu Calcit umgewandelt. Ferner sind vermehrt plättchenförmige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel aufgetaucht, welche durch die oben beschriebene Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Edukte rekristallisieren. Im Vergleich dazu sind in **Abbildung 8.3** die REM-Aufnahmen der filtrierten mit Ethanol durchgewaschenen Proben zu sehen. Ein Teil des gereinigten Filterkuchens wurde in destilliertem Wasser wieder aufgelöst (P7140nass), während der Rest im Trockenschrank getrocknet wurde. Auf beiden Bildern ist zu sehen, dass hier keine Umwandlung stattfindet. Ferner ist auch im Vergleich zu F7140nass keine schwammige Über-

schichtung der Weißlauge mehr festzustellen. Somit ist der scheinbare Aragonitanteil von 8.6 % (F7140) auf 65.2 % (P7140) zu korrigieren.

Sämtliche REM-Aufnahmen sind auf der CD-ROM enthalten und bei allen Versuchen kann dasselbe Phänomen beobachtet werden. Die richtige Probennachbehandlung ist entscheidend, um korrekte Aussagen über die Struktur und Kristallographie des CCC treffen zu können.

8.1.2 Übersättigung

Um den Einfluss der Übersättigung auf die Präzipitation zu untersuchen, werden drei Versuchsreihen miteinander verglichen. In **Tabelle 8.3** sind die Versuchsreihen definiert.

	Versuch Nr.	Dosierdauer	Dosierrate
VR 1	P7091	30 min.	2,17
	P7092	120 min.	0,54
VR 2	P7100	30 min.	2,23
	P7101	120 min.	0,83
VR 3	P7135	30 min.	2,86
	P7134	120 min.	0,75

Tabelle 8.3 – Versuchsreihen zur Übersättigungsuntersuchung

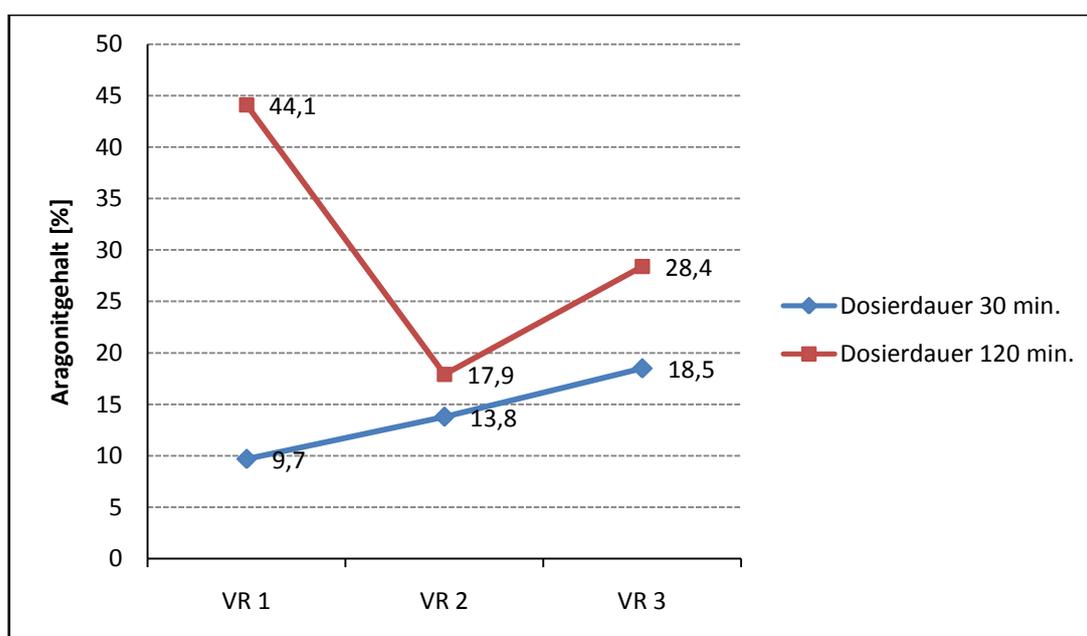


Abbildung 8.4 – Aragonitanteil bei geringer vs. hoher Dosierrate

Es stellt sich heraus, dass bei geringerer lokaler Übersättigung – längerer Dosierdauer bzw. niedriger Dosierrate – der Aragonitanteil steigt (siehe **Abbildung 8.4**). Der hohe abweichende Aragonitgehalt des Versuchs P7092 lässt sich nicht erklären.

8.1.3 Feststoffgehalt der Kalkmilch

Bei den Versuchen 7120 und 7140 wird die Kalkmilch mit einem Verhältnis von CaO zu Wasser von 1 zu 5 hergestellt um einen höheren Feststoffgehalt zu erreichen, der bei ersteren 20 % und bei zweiteren 22 % beträgt. Unter gleichen Versuchsbedingungen wird ein Aragonitanteil von 42.2 bzw. 65.2 % erreicht. Grund dafür könnten die feineren und kleineren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Partikel sein, welche durch den höheren Feststoffgehalt entstehen.

8.1.4 Leistungseintrag des Rührorgans

Die **Abbildung 8.5** zeigt, dass ein höherer Aragonitgehalt erreicht werden kann, wenn der Energieeintrag in den Laborreaktor gesteigert wird. Es wird dadurch eine schnellere und bessere Durchmischung der Ca^{2+} und CO_3^{2-} Ionen erreicht. Dies resultiert in einer geringeren lokalen Übersättigung und begünstigt wiederum die Nukleation des Aragonits.

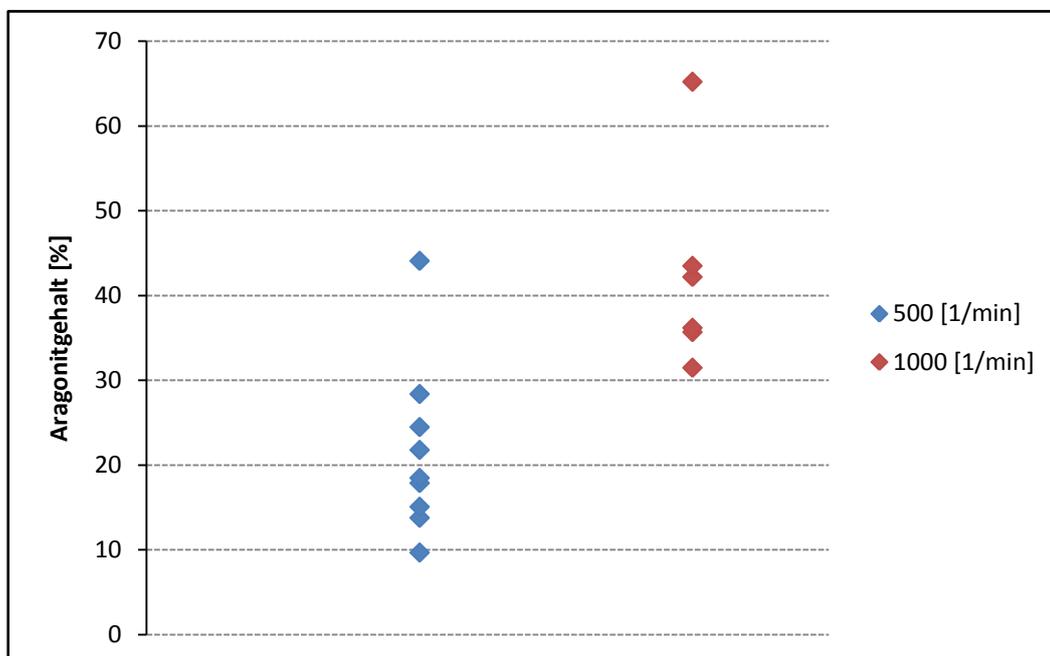


Abbildung 8.5 – Aragonitanteil bei geringeren vs. höheren Energieeintrag

8.1.5 Additiv

Bei allen Versuchen wird erst im Laufe der Präzipitation NaOH gebildet. Laut (Konno, et al., 2002) wird ein Aragonitanteil $> 90\%$ erreicht, wenn die Konzentration an NaOH bereits beim Start der Präzipitation 1 mol/l beträgt. Dies wird in dem Versuch 7123 untersucht. Erstaunlicherweise wird fast ausschließlich Calcit (90.7%) mit rhomboedrischer Morphologie und nur 7.5% Aragonitanteil erreicht.

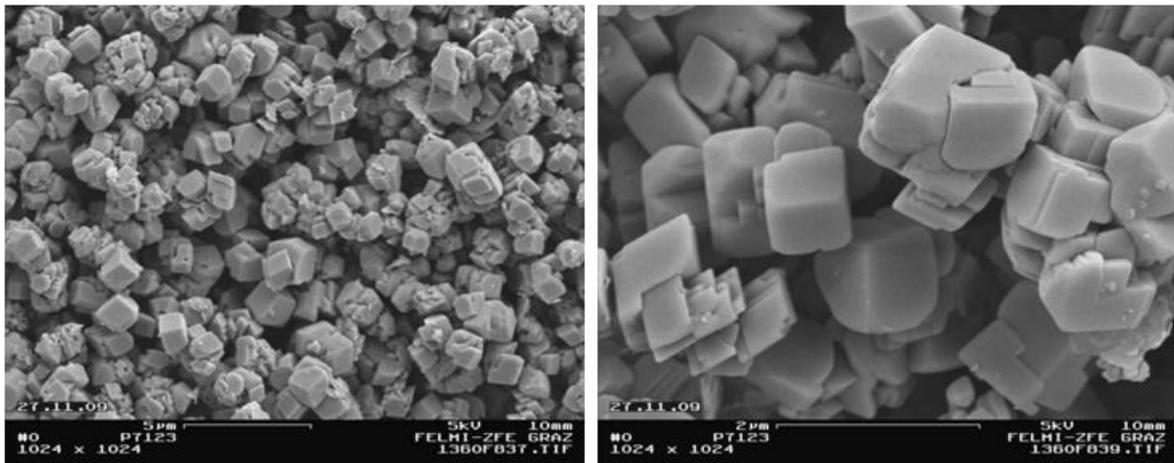


Abbildung 8.6 – Rhomboedrisches CCC; Erhalten bei einer Startkonzentration von 1 mol/l NaOH und einer Reaktionstemperatur von $50\text{ }^\circ\text{C}$;

8.2 Zweite Laborphase

Nachdem die Grundlagenversuche abgeschlossen sind wird die Natriumcarbonatlösung durch die Grünlauge ersetzt. Die Versuche 7141 und 7142 sind noch mit Taggerkalk und Wasser als Löschmedium durchgeführt worden. Bei 7146 bis 7152 ist anstatt des Taggerkalks bereits der Eigenkalk von Mondi Frantschach zum Einsatz gekommen, wobei bei den Versuchen 7173 bis 7183 das Löschmedium Wasser durch die Dünweißlauge ersetzt wird. In der **Tabelle 8.4** und **Tabelle 8.5** sind die Analysedaten der zweiten Laborphase ersichtlich.

Grundsätzlich können dieselben Beobachtungen wie in der ersten Laborphase gemacht werden. Die Weißgrade fallen jedoch etwas geringer aus, als in der ersten Laborphase. Als Ursache werden die geringere Weiße des Eigenkalks und die Verunreinigungen in der Grünlauge vermutet.

Hauptaugenmerk in dieser Laborphase wird auf die Maximierung des Aragonitanteils gelegt und der Einfluss der Nachbehandlung – Reinigung mit Ethanol bzw. Heißwasser – wird

untersucht. Ferner erfolgt die Untersuchung des Kristallwachstums von Primär- zu Sekundär-Partikel, wie dies in Kapitel 6.1 beschrieben wird.

Versuch Nr.		F7141	F7142	F7146	F7148	F7152	F7173	F7180	F7181	F7182	F7183
Spezifische Oberfläche BET	m ² /g	4,6	6,3	3,4	4,3	4,8	3,5	3,6	3,1	3,7	5,5
Helos (PSD)											
< 2 µm	%	8,42	7,79	9,51	14,66	12,59	16,58	20,87	11,82	9,32	9,42
< 1 µm	%	5,08	5,12	6,78	8,99	8,45	8,39	9,2	6,39	5,19	5,65
< 0,5 µm	%	2,28	2,42	3,02	3,86	3,84	3,22	2,96	2,5	2,17	2,34
< 0,2 µm	%	0,63	0,64	0,73	0,89	0,97	0,79	0,7	0,65	0,55	0,53
d50	µm	8,62	9,03	8,41	5,04	5,64	4,88	5,26	8,37	9,33	7,93
Weißgrad (DIN 53140)											
R457 (ISO 2469)	%	93,3	94,2	91,2	90,8	90,59	90,81	90,9	89,54	91,68	93,55
yellow index (DIN 6167)		0,21	0,19	2,25	2,93	2,50	0,64	0,45	1,85	1,48	0,70
XRD											
Aragonite	%	2,9	1,4	0,7	0,0	0,0	0,0	3,2	0,0	0,0	3,1
Calcite	%	86,8	88,9	91,8	90,2	87,3	84,6	72,4	96,6	94,9	86,8
Portlandite	%	8,2	7,4	5,2	7,5	9,0	9,3	16,1	3,4	5,1	6,8
Natrite	%	2,2	2,3	2,4	2,4	3,7	6,1	8,4	0,0	0,0	3,3
Viskosität (BF 100 Upm)	mPas	22	21	21	19	21	24	20	13	12	19
Leitfähigkeit (bei 50°C)	µS/cm	22200	21800	18320	17560	17530	17220	17440	14740	15810	15320
pH Slurry (bei 50°C)		11,2	11,6	11,7	11,5	10,9	11,1	11,1	11,3	11,3	11,6

Tabelle 8.4 – Messergebnisse der Präzipitation

Versuch Nr.		P7141	P7142	P7146	P7148	P7152	P71731	P71732	P71801	P71802	P71811	P71812	P71813	P71821	P71822	P71823	P71831	P71832	P71833
Spezifische Oberfläche BET	m ² /g	3,5	5,5	3,3	4,0	4,2	5,2	5,4	9,6	9,9		4,1	4,2		4,9	4,8		8,3	8,6
Helos (PSD)																			
< 2 µm	%	9,99	9,67	12,25	18,6	17,1	21,31	21,9	22,27	22,2	17,73	19,35	18,57	7,25	9,43	9,67	11,04	9,22	9,52
< 1 µm	%	5,77	5,69	6,74	9,03	9,11	8,17	8,44	6,54	6,49	6,96	6,68	6,64	4,72	4,71	4,82	7,01	5,53	5,67
< 0,5 µm	%	2,42	2,47	2,66	3,57	3,8	3,03	3,12	1,86	1,85	2,32	2,12	2,16	2,15	1,95	1,99	2,64	2,13	2,17
< 0,2 µm	%	0,58	0,6	0,71	0,92	1,06	0,71	0,73	0,46	0,46	0,62	0,53	0,54	0,54	0,5	0,51	0,54	0,46	0,49
d50	µm	7,56	7,85	7	4,05	4,3	4	3,94	4,57	4,67	8,52	7,32	7,52	10,07	10,13	10,08	6,6	7,54	7,59
Weißgrad (DIN 53140)																			
R457 (ISO 2469)	%	92,1	94,7	93,0	93,54	93,01	92,8	93,08	94,07	94,04		89,86	89,87		91,61	91,68		92,76	92,68
yellow index (DIN 6167)		0,76	0,49	1,38	1,24	1,21	0,90	0,94	0,47	0,61		1,56	1,56		1,49	1,58		1,02	1,16
XRD																			
Aragonite	%	15,9	3,7	5,3	19,1	22,5	30,3	28,6	83,9	83,2		0,0			2,6	1,7		57,6	53,6
Calcite	%	82,1	95,4	94,2	80,7	76,8	67,2	69,3	14,9	16,4		98,9			96,1	96,9		42,0	46,1
Portlandite	%	1,7	0,9	0,6	0,2	0,7	2,5	2,1	1,2	0,4		1,1			1,3	1,4		0,4	0,4
Natrite	%	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0			0,0	0,0		0,0	0,0

Tabelle 8.5 – Messergebnisse der Nachbehandlung

8.2.1 Kristallkeim

Bringt man einen Kristallkeim mit einem bestimmten Kristallgitter in eine Lösung ein und startet die Präzipitation, wird höchstwahrscheinlich das Kristallwachstum an diesem Keim erfolgen. Diese Technologie, um z.B. eine bestimmte Polymorphie des Calciumcarbonats zu erreichen, wird als Impfen bezeichnet. Für den Versuch 7180 und 7183 wurde ein aragonitischer Keim verwendet, der von der Firma Omya selbst hergestellt wird. Die Keimherstellung erfolgt unter bestimmten Bedingungen unter Zusatz eines oder mehrerer ausgewählter Additive. Es genügen dann sehr geringe Mengen, um bei einer Präzipitation das Kristallwachstum in einem gewünschten Kristallsystem zu starten. Bei dem Versuch 7180 erfolgt die Keimzugabe in die Kalkmilch bevor die Präzipitation durchgeführt wird. Die Keimmenge beträgt dabei 2.5 %, wobei $\text{atro/atro Ca(OH)}_2$ gerechnet wird. P7180/1 beschreibt die Nachbehandlung mit Ethanol und P7180/2 die mit Heißwasser.

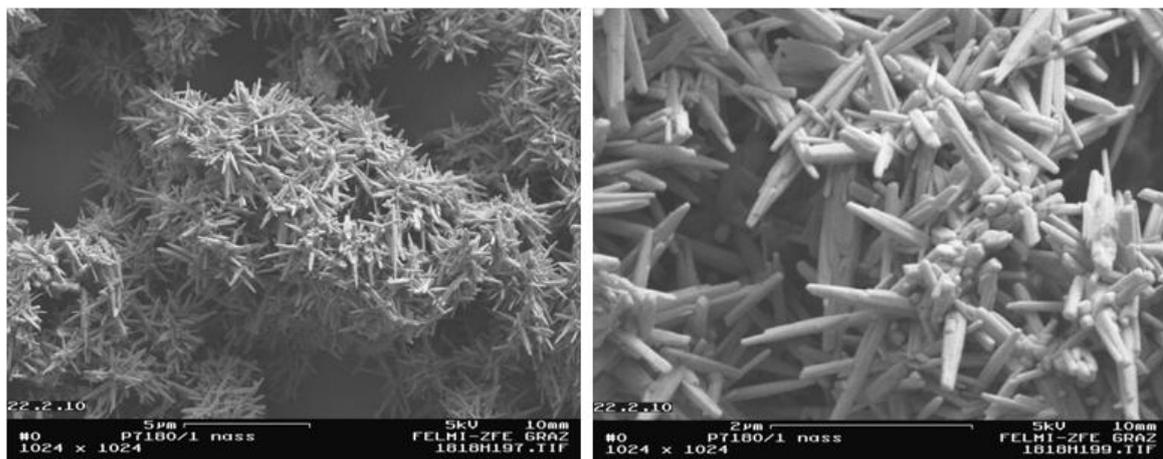


Abbildung 8.7 – REM-Aufnahme von P7180/1 mit einem Aragonitgehalt von 83.9 %

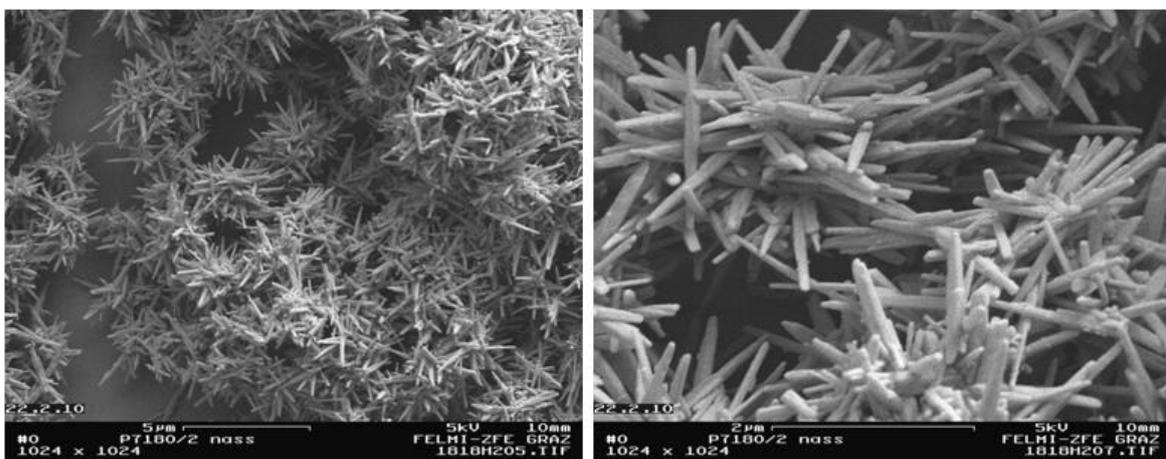


Abbildung 8.8 – REM-Aufnahme von P7180/2 mit einem Aragonitgehalt von 83.2 %

In beiden Abbildungen ist schöner, leicht agglomerierter bzw. geclustertes nadelförmiger Aragonit abgebildet. Die Art der Nachbehandlung hat in beiden Fällen keinen Einfluss auf die Struktur und Morphologie der Aragonitpartikel.

8.2.2 Kristallwachstum durch Primär- und Sekundärkaustizierung

Dies wurde in den Versuchen 7181 bis 7183 simuliert. Bei allen drei Versuchen sind die gleichen Versuchsparameter verwendet worden (siehe auch **Tabelle 7.2**). Es werden 2 Liter der Kalkmilch im Laborreaktor vorgelegt und innerhalb von 30 Minuten mit Grünlauge versetzt (Primärkaustizierung). An dieser Stelle wird eine Probe (P71xx/1) der Slurry genommen, um das eventuelle Kristallwachstum untersuchen zu können. Anschließend werden weitere 4 Liter der Kalkmilch hinzugefügt. Nun erfolgt für 60 Minuten die Zudosierung der restlichen Grünlauge (Sekundärkaustizierung). Dies ergibt ein Primär/Sekundär Verhältnis von 1:2. Nach Beendigung der Präzipitation erfolgt wieder die Nachbehandlung mit Ethanol (P71xx/2) und mittels Heißwasser (P71xx/3).

Versuch Nr.		P7181/1	P7181/2	P7181/3	P7182/1	P7182/2	P7182/3	P7183/1	P7183/2	P7183/3
Helos (PSD)										
< 2 µm	%	17,73	19,35	18,57	7,25	9,43	9,67	11,04	9,22	9,52
< 1 µm	%	6,96	6,68	6,64	4,72	4,71	4,82	7,01	5,53	5,67
< 0.5 µm	%	2,32	2,12	2,16	2,15	1,95	1,99	2,64	2,13	2,17
< 0.2 µm	%	0,62	0,53	0,54	0,54	0,5	0,51	0,54	0,46	0,49
d50	µm	8,52	7,32	7,52	10,07	10,13	10,08	6,6	7,54	7,59

Tabelle 8.6 – Partikelgrößenverteilung

In **Tabelle 8.6** erkennt man an der Partikelgrößenverteilung, dass kein Kristallwachstum von Primär- zu Sekundär Partikel stattfindet. Bei P7183/1 ist der d_{50} sogar um etwa 2 bis 3.5 µm kleiner, verglichen mit P7181/1 und P7182/1. Eventuell als Folge der Impfung von 7183.

Vergleicht man jedoch 7180 und 7183 – beide mit 2.5 % Keim hergestellt – lassen sich Unterschiede sowohl in der Kristallgröße als auch am Aragonitanteil erkennen (siehe **Abbildung 8.9**).

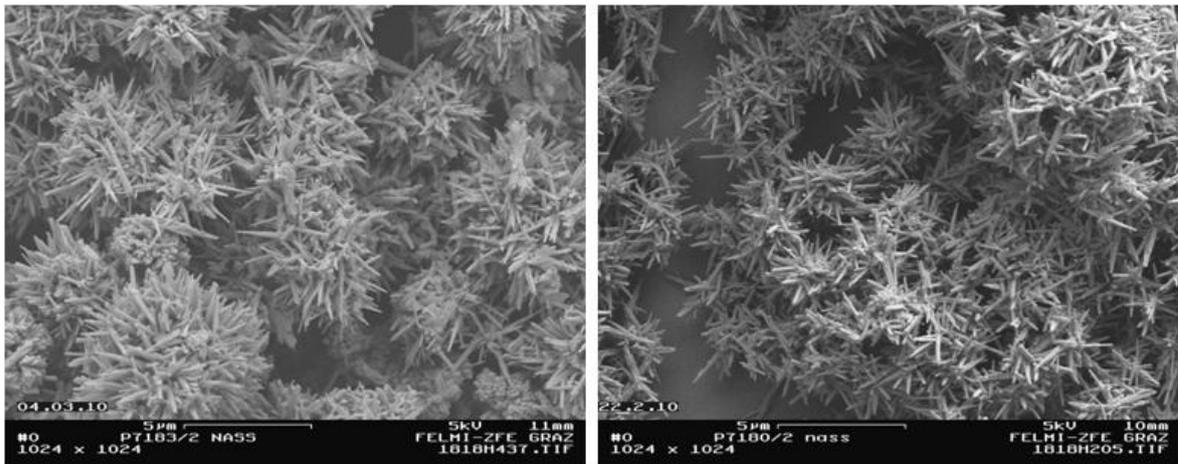


Abbildung 8.9 – REM-Aufnahmen von dem mit der Zwei-Stufen-Kaustifizierung hergestelltem CCC (links) vs. Standardherstellung des CCC (rechts)

7183/2 hat deutlich größere Agglomerate – d_{50} mehr als doppelt so groß – an aragonitischen Partikeln als P7180/2 und lässt sich auch deutlich besser im Büchnertrichter entwässern. Der Aragonitanteil ist jedoch mit 57.6 % um 26.3 % geringer als jener von P7180/2.

Auch bei diesen Versuchen hat die Art der Nachbehandlung – Ethanol oder Heißwasser – keinen Einfluss auf die Struktur und Morphologie der Aragonitpartikel (siehe REM-Aufnahmen auf der CD-ROM).

8.3 Pilotversuche

Nachdem die Laborversuche erfolgreich durchgeführt werden konnten, erfolgte in der Pilotanlage ein Scale-up. Dabei wurden zwei Präzipitationen mit denselben Versuchsparametern wie in den Laborversuchen 7140 (höherer Feststoffgehalt der Kalkmilch) und 7180 (Keimzugabe) durchgeführt. Weiters erfolgt eine Zwei-Stufen-Kaustizierung (7242) mit 1 % aragonitischen Keim und es wird CCC mit reiner skalenödrischer Morphologie durch Zugabe eines Polysaccharids erzeugt (7240).

Versuch Nr.		F7236	P7236/ 1	P7236/ 2	P7236/ 2/1	P7236/ 2/1/1	F7237	P7237/ 1	F7240	P7240/ 1	F7242	P7242/ 1
Spezifische Oberfläche BET	m ² /g		11,2	12,0	12,1	12,7	3,5	5,0		3,5		11,6
Helos (PSD)												
< 2 µm	%	20,33	32,67	38,08	60,75	66,76	13,41	31,97	11,82	16,28	18,62	39,52
< 1 µm	%	8,00	8,17	11,14	25,46	33,33	7,54	10,17	7,38	9,10	7,87	10,63
< 0.5 µm	%	2,83	2,54	3,59	10,27	14,53	2,99	3,52	3,12	3,70	3,05	3,12
< 0.2 µm	%	0,98	0,76	0,99	3,04	4,33	0,83	0,83	0,81	1,00	0,97	1,08
d50	µm	4,04	2,60	2,43	1,68	1,45	5,87	2,67	6,20	4,93	4,94	2,43
Sedigraph 5100 (PSD)												
< 5 µm	%		98,90	98,70	98,90	99,20		95,40		91,90		98,60
< 2 µm	%		86,10	89,90	92,70	93,70		64,00		24,00		88,90
< 1 µm	%		32,90	62,20	77,70	83,90		15,70		10,90		42,00
< 0.5 µm	%		13,90	43,20	62,00	69,50		7,70		5,40		17,30
< 0.2 µm	%		0,00	8,10	20,10	21,80		13,90		5,10		4,00
d50	µm		1,26	0,61	0,39	0,35		1,74		2,94		1,11
Weißgrad (DIN 53140)												
R457 (ISO 2469)	%	89,2	94,4	93,9	91,44	92,72	91,49	93,37	91,47	91,74	76,39	89,16
yellow index (DIN 6167)		0,15	0,61	0,35	-0,04	-0,25	2,27	0,55	1,18	1,43	-1,45	-0,09
XRD												
Aragonite	%		86,9	79,4	77,5	77,1		8,1		0,0		86,2
Calcite	%		12,8	20,5	22,4	22,8		91,0		99,0		13,7
Portlandite	%		0,29	0,07	0,07	0,09		1,01		0,99		0,07
Natrite	%		0,0	0,0	0,0	0,0		0,0		0,0		0,0
viscosity (BF 100 Upm)	mPas	50	380	17	—	460	41	300	25	370	100	109
Leitfähigkeit (bei 50°C)	µS/cm	30000	851	1912	—	1654	30000	7600	30000	4080	30000	818
pH Slurry (bei 50°C)		11,7	11,3	11,7	—	9,6	12,3	12,3	11,6	12,1	12,2	10,9
Feststoffgehalt	%	20,15	14,60	7,10	71,30	70,90	—	22,54	18,70	29,60	16,40	7,10

Tabelle 8.7 – Analysedaten der Pilotversuche

Bei den Proben Pxxx/1 erfolgt die Waschfiltration nur mehr mit Heißwasser.

In **Abbildung 8.10** bis **Abbildung 8.13** sind die REM-Aufnahmen von 7236 und dessen Nachbehandlungsschritte abgebildet. Sehr gut kann man die einzelnen Schritte verfolgen, um die notwendigen Partikeleigenschaften für ein Streichpigment zu erreichen. In der Pilotzentrifuge werden schon teilweise die Agglomerate aufgebrochen und viele Partikel liegen schon vereinzelt vor. Dadurch reduziert sich natürlich der Partikeldurchmesser. Anhand der **Tabelle 8.7** kann man die Partikelgrößenverteilung mit verfolgen. Durch die dreimalige Rückverdünnung wird der Feststoffgehalt auf 7.1 reduziert.

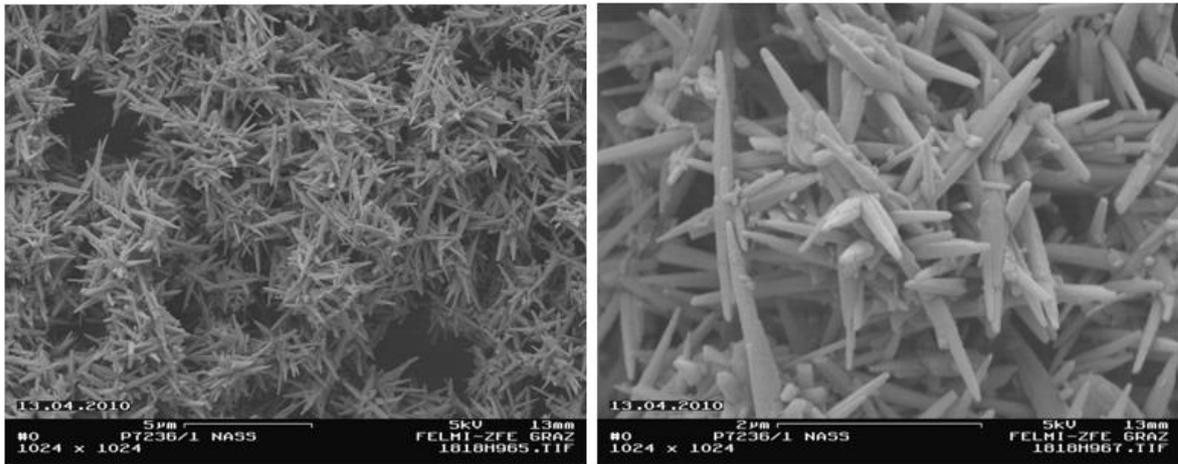


Abbildung 8.10 – REM-Aufnahmen nach der Laborfiltration von F7236 mit Heißwasser

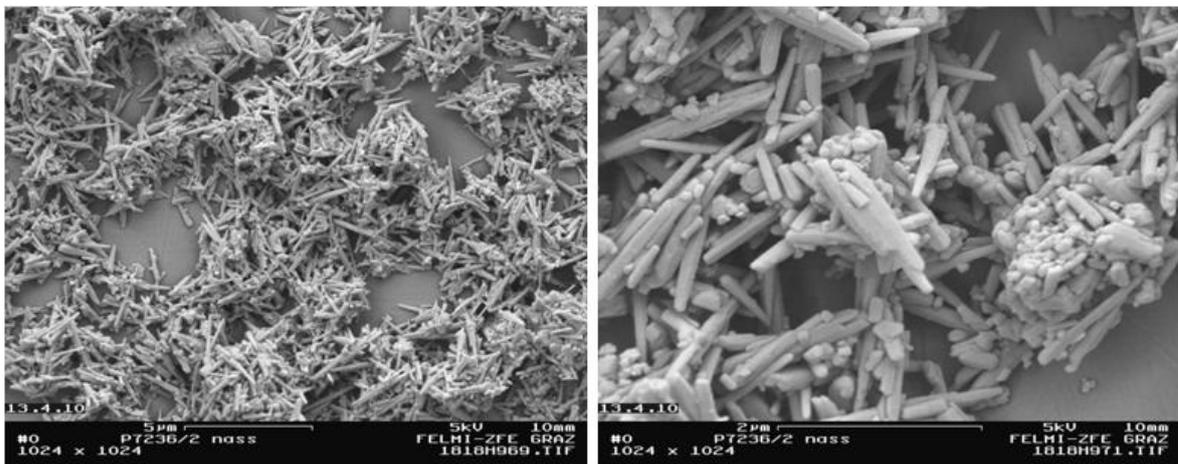


Abbildung 8.11 – REM-Aufnahmen nach der Reinigung von F7236 mittels der Pilotzentrifuge

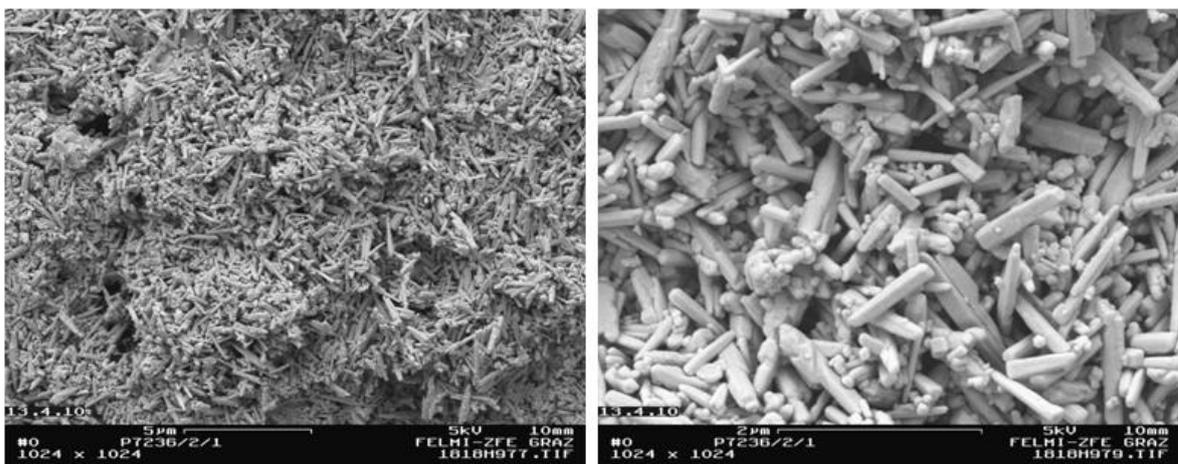


Abbildung 8.12 – REM-Aufnahmen nach der mechanischen Entwässerung von P7236/2 mittels einer Presse

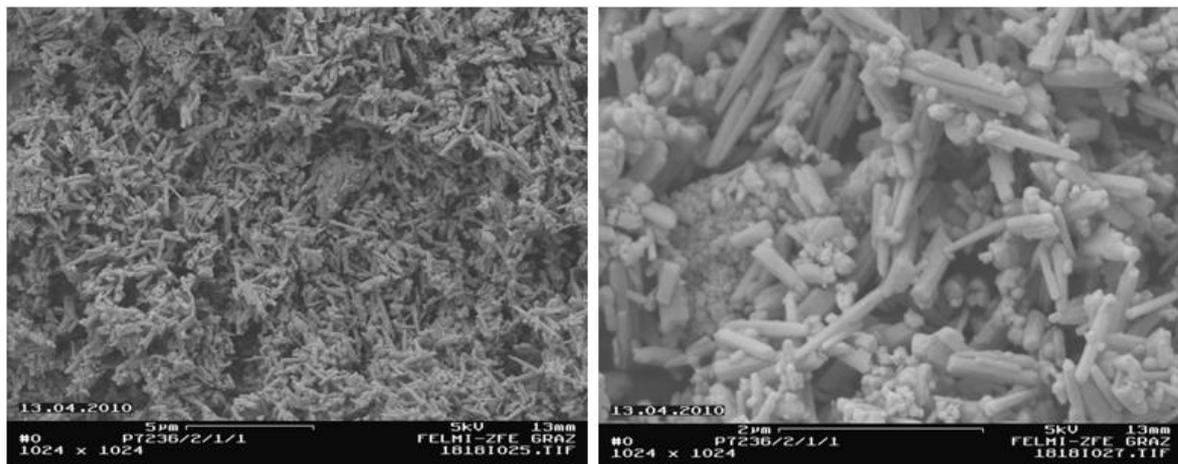


Abbildung 8.13 – REM-Aufnahmen nach der Redispersierung von P7236/2/1 in der Labor-Ultramill

In einer speziellen Presse erfolgt die Entwässerung auf einen Feststoffgehalt von 71.3 %. Dabei werden die restlichen Agglomerate aufgebrochen und die gesamten Partikel liegen nun vereinzelt vor. Dies ist äußerst wichtig für den Streichvorgang, um die Laufeigenschaften an der Streichmaschine gewährleisten zu können. Zu guter letzt erfolgt die Redispersierung in der Labor-Ultramill mithilfe des Dispergiermittels M8030 auf einen Zielfeststoffgehalt von 70 %. Dieses Pigment in Slurryform kann nun in der Streichfarbe eingesetzt werden.

Im Vergleich zu dem Laborversuch P7140 mit höherem Feststoffgehalt der Kalkmilch, konnte im Pilotversuch P7237/1 kein höherer Aragonitanteil (8.1 %) gebildet werden. Stattdessen wurde Calcit mit skalenödrischer Morphologie erhalten (siehe **Abbildung 8.14**).

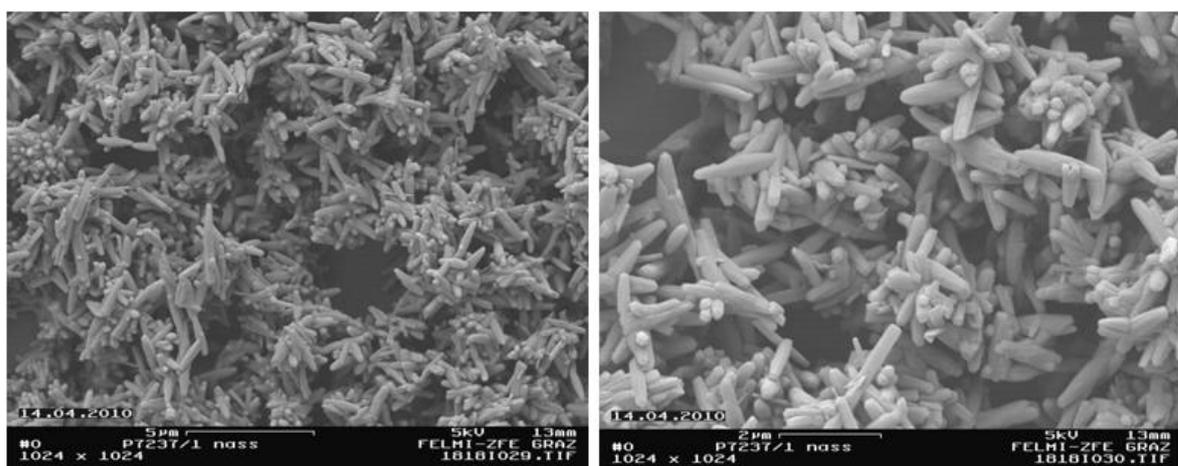


Abbildung 8.14 – REM-Aufnahmen vom Präzipitationsversuch 7237; Feststoffgehalt der Kalkmilch beträgt 22 %;

Durch die Zugabe eines Polysaccharids wird zu 99 % reiner skalenoedrischer Calcit ohne aragonitischem Anteil erreicht (siehe **Abbildung 8.15**).

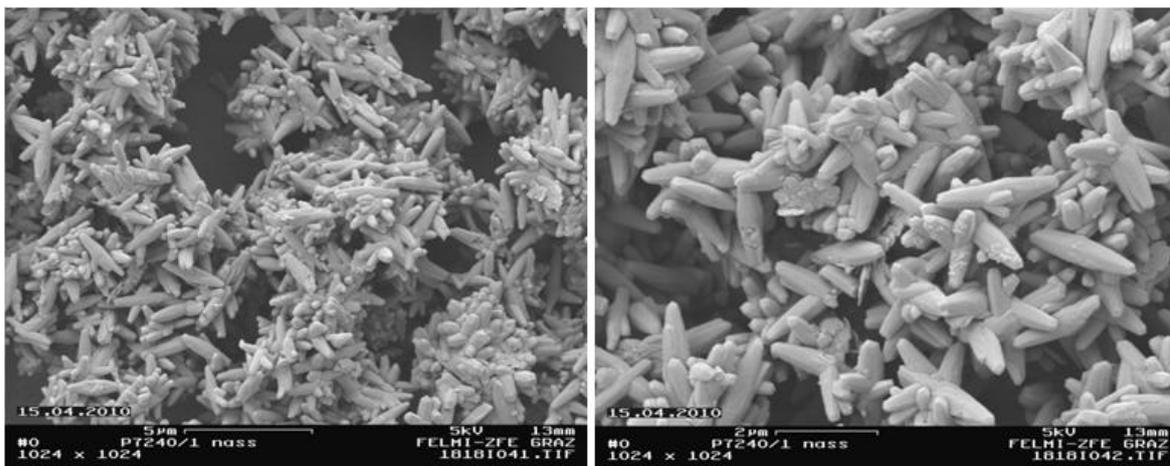


Abbildung 8.15 – REM-Aufnahmen vom Präzipitationsversuch 7240 mittels eines Polysaccharids

Als letzter Versuch wird eine Zwei-Stufen-Kautifizierung durchgeführt. Es kann festgestellt werden, dass hier jedoch bei weitem nicht die Partikelgröße vom Laborversuch P7183/2 erreicht werden konnte. Jedoch wird durch die Zugabe von nur 1 % Keim ein Aragonitgehalt von 86.2 % erreicht, der bei P7183/2 (2.5 % Keim) nur 57.6 % erreichte.

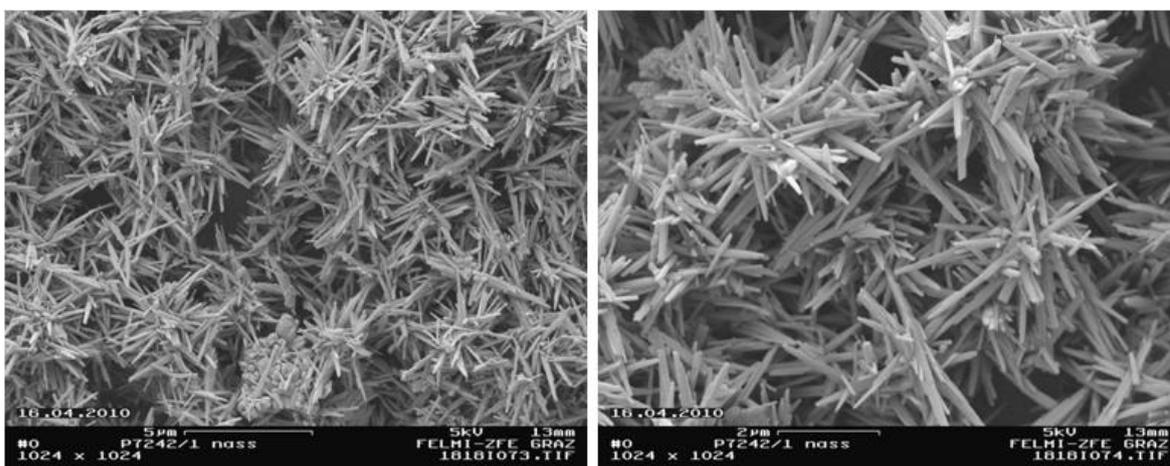


Abbildung 8.16 – REM-Aufnahmen von dem mit der Zwei-Stufen-Kautifizierung hergestelltem CCC; Zugabe von 1 % aragonitischem Keim;

8.4 Fazit

Folgende Beobachtungen wurden in den Labor- und Pilotversuchen gemacht:

- Die richtige Probennachbehandlung ist entscheidend, um korrekte Aussagen über die Struktur und Kristallographie des CCC treffen zu können. Dabei ist es irrelevant, ob die Waschfiltration mit Ethanol oder Heißwasser erfolgt.
- Es zeigte sich, dass bei einer Dosierdauer von 120 min der Aragonitanteil im Durchschnitt um 28 % höher ausfällt, als bei einer Dosierdauer von 30 min. Daraus lässt sich schließen, dass eine geringere Übersättigung die Aragonitbildung fördert.
- Obwohl in den Laborversuchen mit höherem Feststoffgehalt der Kalkmilch Aragonitanteile von 42.2 (P7120) bzw. 65.2 % (P7140) erreicht wurden, konnte dies im Pilotversuch (P7237/1) nicht bestätigt werden (8.1 %).
- Ein höherer Leistungseintrag des Rührorgans begünstigt die Entstehung von Aragonit. Dabei wurde mit einer Drehzahl von 1000 1/min ein um 20 % höherer Aragonitanteil erhalten, als mit 500 1/min.
- Bei dem Versuch 7123 wurde bei einer Startkonzentration von 1 mol/l NaOH fast ausschließlich Calcit (90.7 %) mit rhomboedrischer Morphologie und nur 7.5 % Aragonitanteil erreicht.
- Um einen höheren Aragonitanteil zu erreichen, muss die Kalkmilch mit einem aragonitischem Keim geimpft werden. Dabei konnte im Laborversuch 7180 bereits 83.9 % reiner Aragonit erreicht werden, bei einer Keimmenge von 2.5 % atro/atro $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Im Pilotversuch P7136/1 wurde mit derselben Keimmenge 86.9 % Aragonit erhalten. Bei P7242/1 stieg der Aragonitgehalt auf 86.2 %, obwohl nur 1 % atro/atro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zudosiert wurde.
- Ein Kristallwachstum von Primär- zu Sekundärpartikel konnte weder in den Laborversuchen noch im Pilotmaßstab erreicht werden.
- Durch die Zugabe von 0.8 % atro/atro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eines Polysaccharids, wird zu 99 % reiner Calcit mit sklenoedrischer Morphologie erzeugt (P7242/1).

9 Anwendungstechnik

Um die Performance der hergestellten Füllstoffe und Streichpigmente in der Papieranwendung beurteilen zu können, erfolgten Anwendungsversuche bei OMYA AG in Oftringen (CH) durch das dortige Personal. Die Ergebnisse werden in den folgenden Unterkapiteln präsentiert.

9.1 Füllstoffanwendung

In einer Blattbildungsstudie sollen verschiedene Causticizing Calcium Carbonate (CCC) mit einem PCC-Produkt verglichen werden. Dabei werden wie vorher schon angesprochen die folgenden Produkte eingesetzt:

- P7237/1 S-CCC Füllstoff 1
- P7240/1 S-CCC Füllstoff 2
- P7236/1 A-CCC Füllstoff 3
- P7242/1 A-CCC Füllstoff 4
- P7265/3 S-PCC Füllstoff: Syncarb S 270 ex Unikristall GmbH, Hausmening (A) (Referenz). Dieses S-PCC wird in einer Onsite-Anlage direkt am Gelände der Papierfabrik Mondi Neusiedler GmbH in Hausmening produziert und in dem dort produzierten Papier als Füllstoff eingesetzt.

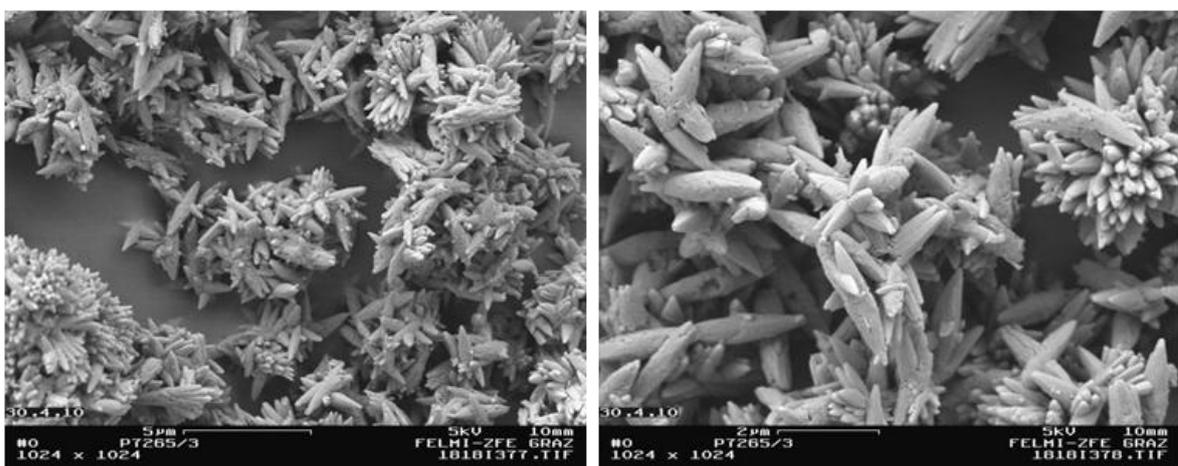


Abbildung 9.1 – REM-Aufnahmen des S-PCC Syncarb S 270 ex Unikristall GmbH

Folgende Methoden und Materialien werden eingesetzt:

- Die Blätter wurden auf einer Blattbildungsanlage System Rapid Köthen hergestellt.
- Sollwert Flächengewicht: 80 g/m²
- Sollwert Füllstoffgehalt: 20 %
- Zellstoff: 100 % Jarilyptus 30° SR
- Retentionsmittel: Polymin 1530 (0.03 %)
- Vor der Trocknung werden die Papiere gepresst (0.42 MPa).
- Die Papiere werden nicht satiniert.
- Die Papiere werden im Papierprüflabor geprüft.

Die Analyseergebnisse in **Tabelle 9.1** sind Mittelwerte aus jeweils 21 untersuchten Laborblättern.

Versuch Nr.		P7237/1 (S-CCC)	P7240/1 (S-CCC)	P7236/1 (A-CCC)	P7242/1 (A-CCC)	P7265/3 (Referenz)
Grammage	g/m ²	80,5	80,8	81,4	80,8	82
Thickness	µm	137	141	138	136	141
Thickness Stddev.	µm	2,5	2,4	3,3	2	2,8
Thickness max.	µm	141	145	143	139	144
Thickness min.	µm	134	137	132	133	135
Bulk	cm ³ /g	1,7	1,74	1,69	1,68	1,72
Density	g/cm ³	0,59	0,57	0,59	0,59	0,58
R457 + UV-FS	%	91,2	90,3	91,3	89,3	90,8
R457 - UV-FS	%	91,2	90,3	91,3	89,3	90,8
Opacity-FS	%	90,6	89,7	91,3	93,4	88,7
Opacity area-related-FS	g/m ²	81	81	81	81	81
Opacity g/m ² -FS	%	90,7	89,8	91,3	93,4	88,6
Scattering-FS	m ² /kg	75,32	67,13	79,19	80,47	64,68
Absorbency-FS	m ² /kg	0,15	0,17	0,15	0,36	0,12
PPS 1.0 soft-FS	µm	5,28	5,56	5,02	4,99	5,58
Rough. (PPS) Stddev-FS	µm	0,14	0,13	0,09	0,21	0,09
Air permeance	mL/min	1720	2280	1460	1300	2230
Air permeance Stddev	mL/min	173	224	135	170	221
Air permeance max.	mL/min	1930	2610	1690	1550	2620
Air permeance min.	mL/min	1520	1950	1300	1090	1910
Breaking length-md	km	2,59	2,72	2,48	2,51	2,84
Stretch at rupture-md	%	1,7	1,8	1,7	1,7	1,9
Stretch rupt. Stddev-md	%	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
Tensile index-md	Nm/g	25,4	26,7	24,3	24,6	27,9
Tensile strength-md	N	30,7	32,3	29,7	29,8	34,3
Tensile Str. Stddev-md	N	1,3	2,2	1,7	1,6	1,5
Grammage-md	g/m ²	80,5	80,8	81,4	80,8	82
Tensile Energy Abs. -md	mJ	37,9	41,8	35,9	35	46,5
Bending stiffness-md	mNm	0,341	0,414	0,448	0,38	0,427
Bending stif. Stddev-md		0,0372	0,0291	0,065	0,0252	0,0303
Modulus of Elasticity-md	GN/m ²	1,59	1,77	2,05	1,81	1,83
Thickness-md	µm	137	141	138	136	141
internal bond ZD	kPa	572,1	608,1	565,4	559,3	631,7
ZD - Std. Dev.	kPa	20	28	23,3	26,9	23,2
Filler content	%	19,4	20,4	20,8	21,3	19,7

Tabelle 9.1 – Prüfergebnisse der Blattbildungsstudie

Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, erfolgt die Füllstoffanwendung in WFU-Papieren. In obiger Tabelle ist eine Fülle an Prüfergebnissen angeführt, wobei die wichtigsten für diese Papiersorte kritisch betrachtet werden soll. In **Abbildung 9.2** sind diese in einem Netzdiagramm abgebildet. Die Opazität des Füllstoffes P7242/1 fällt mit 93.4 % sehr hoch aus und übertrifft alle anderen hier verwendeten Füllstoffe deutlich. Auch P7236/1 ist mit 91.3 % um fast 3 Punkte höher als der Referenzfüllstoff. Das ist dadurch zu erklären, dass beide aragonitischer Herkunft sind und dieser einen höheren Streukoeffizienten aufweist als Calcit. Zwei der CCC Produkte weisen einen etwas höheren, zwei einen geringfügig niedrige-

ren Weißgrad auf, als das Referenzpigment. Zurückzuführen ist das auf die Verunreinigungen – hauptsächlich Kohlenstoff – in der Grünlauge.

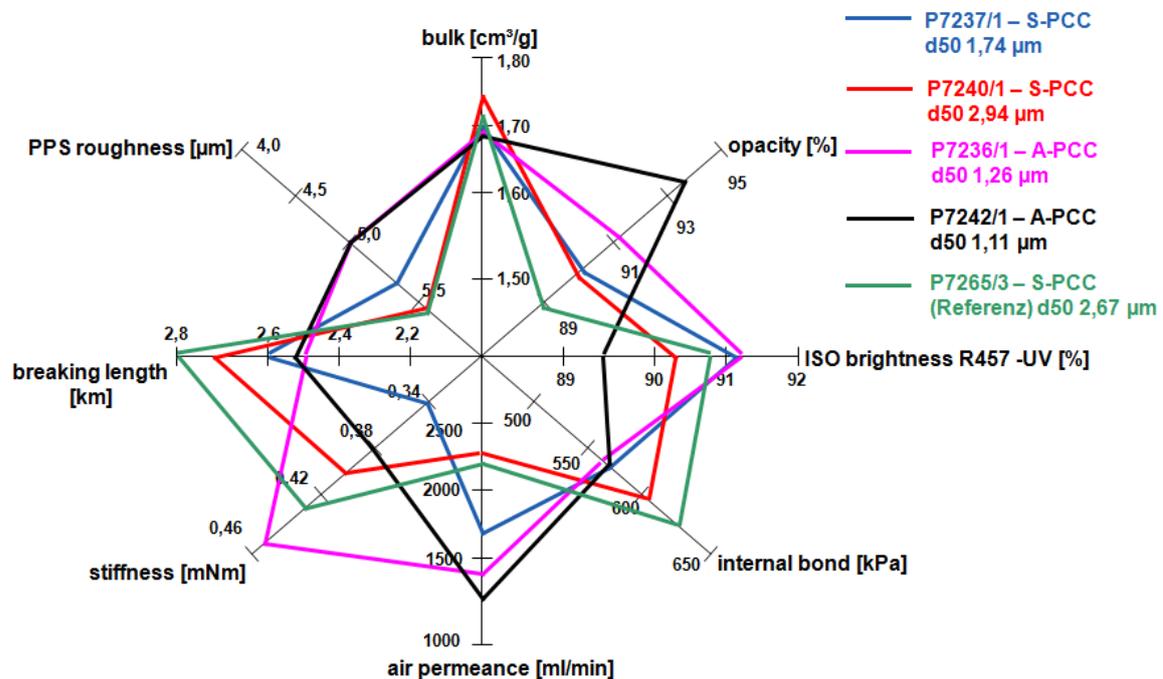


Abbildung 9.2 – Ausgewählte Papiereigenschaften der Blattbildungsstudie

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Kopier- und Druckpapieren ist die Oberflächenglätte bzw. -rauigkeit. Sie ist entscheidend für gute Druckergebnisse. Es kann zwischen Makro- und Mikrorauigkeit unterschieden werden. Erstere beschreibt den Einfluss der Zellstofffasern und -flocken auf die Rauigkeit, hingegen korreliert zweitens in der Größenordnung der Füllstoffpartikel. Diese können beide über indirekte Messmethoden erfasst werden. Die Bendtsen-Methode ist eher für rauhere Papiere gedacht und ermittelt die Makrorauigkeit. Dabei wird die Luftdurchlässigkeit zwischen einem harten Ring und der Papieroberfläche in [ml/min] gemessen. Die Parker Print Surface (PPS)-Messmethode beruht auf der Messung der Luftleckage zwischen der Papieroberfläche und dem glatten Messkopf. Dabei wird die mittlere Porentiefe über einen definierten Kreisumfang gemessen. Je höher der Messwert, um so „rauer“ ist die Papieroberfläche. Es ist ersichtlich, dass beide A-CCC Füllstoffe bessere Makro- als auch Mikrorauigkeitswerte, gegenüber dem Skalenoder aufweisen. Zurückzuführen ist dies auf die nadelförmige Partikelform des Aragonits. Die Spaltfestigkeit (internal bond) umschreibt die Papierfestigkeit in Dicke- oder auch Z-Richtung. Sie ist eine wichtige Eigenschaft für den Druckprozess und die Weiterverarbeitung. Für alle Füllstoffe fällt sie geringer aus, als für den Referenzfüllstoff. Die Reiß-

länge (breaking length) ist die Länge eines Papierstreifens mit definierter Breite, wenn dieser frei aufgehängt durch das Eigengewicht reißt. Zugfestigkeit bzw. die errechnete Bruchlast (Tensile strength-md⁴) und das Flächengewicht (Grammage) sind die Basis für die Errechnung (siehe **Tabelle 9.1**). Das Papier mit dem Referenzfüllstoff weist eine etwas höhere Zugfestigkeit auf und daher auch eine höhere Reißlänge. Die Steifigkeit (bending stiffness-md) ist eine wichtige Größe für das Papier, weil sie wesentlichen Einfluss auf die Laufeigenschaften in der Druckmaschine und Anforderungen in der Weiterverarbeitung hat. Sie wird definiert als Widerstand gegen die Biegung (deshalb der Zusatz „bending“) im elastischen Bereich. Das A-CCC P7236/1 ergibt eine höhere Steifigkeit als die Referenz.

9.2 Streichanwendung

Es wird das rheologische Verhalten des A-CCC Produkts 7236/2/1/1 – hier mit F 20282 bezeichnet – untersucht. Ferner werden die erzielten optischen Papiereigenschaften mit denen von Referenz-Pigmenten verglichen (siehe **Tabelle 9.2**). Dabei kommen typische Streichfarbenrezepturen für Offset-Druckanwendungen zur Anwendung, welche untereinander verglichen werden.

Trial Product	Description
Covercarb 75 ME	Reference product from Molde
Covercarb 85 ME	Reference product from Molde
Hydrocarb 95 ME	Reference product from Molde
CCC Coating / F 20282	PCC from optimized recausticizing process

Tabelle 9.2 – Verwendete Pigmente und deren Herkunft

	SSA m ² /g	<2 µm %	<1 µm %	<0.5 µm %	<0.2 µm %	D50 µm	R-457 %	S. C. %	Viscosity BF @ 100 min mPas	pH /
Covercarb 75 - ME	10.3	95	77	40	14	0.60	94.8	72.0	200	9.3
Covercarb 85 - ME	9.7	97	84	44	12	0.56	94.8	71.0	230	9.1
Hydrocarb 95 - ME	14.5	97	78	47	22	0.54	94.2	78.1	850	9.1
CCC Coating F 20282	12.7	94	84	70	22	0.35	92.7	70.9	460	9.6

Tabelle 9.3 – Pigmentdaten

⁴ Der Zusatz „md“ bedeutet machine direction. Das heißt, dass eine physikalische Größe des Papiers in Maschinenrichtung (Laufrichtung der Papierbahn) gemessen wird. Im Gegensatz dazu heißt „cd“ cross direktion, wobei man sich auf die Maschinenbreite bezieht.

	S1	S2	S3	T1	T2
Hydragloss 90 EM	20	20	20	20	
Covercarb 75 ME	80				
Covercarb 85 ME		80			
CCC Coating F 20282			80		80
Hydrocarb 95 ME				80	20
Styronal D 628	11	11	11	10	10
CMC Finnfix 10	0.5	0.5	0.5	-	-
PVOH BF-05	0.4	0.4	0.4	-	-
CMC Finnfix 5	-	-	-	0.5	0.5
PVOH BF-04	-	-	-	0.4	0.4
Leucophor VM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
S.C.	67.2	66.9	66.9	68.0	67.9
Viscosity BV (100 1/min)	1520	1540	1790	1430	1270
pH-value	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8

Tabelle 9.4 – Streichfarbenrezepturen

Versuch Nr.		Einfachstrich			Deckstrich	
		S1	S2	S3	T1	T2
Grammage	g/m ²	71.7	70.7	70.6	86.1	85.4
Gloss-lab (75° TAPPI)-FS	%	67	70	72	74	74
Gloss 75° TAPPI Stddev-FS	%	2	1	3	0	1
Gloss 75° TAPPI Max-FS	%	69	72	76	75	76
Gloss 75° TAPPI Min-FS	%	65	67	69	74	72
Gloss-lab (75° DIN)-FS	%	32	36	37	49	50
Gloss 75° DIN Stddev.-FS	%	3	4	5	4	4
Gloss 75° DIN Max-FS	%	35	42	42	54	56
Gloss 75° DIN Min-FS	%	27	30	30	43	44
R457 + UV-FS	%	95.0	95.1	93.6	96.7	96.7
R457 - UV-FS	%	85.5	86.0	85.4	85.4	86.1
Opacity-FS	%	85.5	85.5	85.7	88.7	89.1
Opacity area-related-FS	g/m ²	71.0	71.0	71.0	86.0	86.0
Opacity g/m ² -FS	%	85.3	85.6	85.8	88.7	89.2
PPS 1.0 soft-FS	µm	0.86	0.85	0.93	0.63	0.62
Rough. (PPS) Stddev-FS	µm	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02

Tabelle 9.5 – Prüfergebnisse der Laborstreichversuche

In **Tabelle 9.4** sind die einzelnen Bestandteile der Streichfarbenrezeptur ersichtlich. In Laborstreichversuchen werden glänzend gestrichene holzfreie Papiersorten (WFC) hergestellt (siehe auch Kapitel 4). Die Streichversuche wurden auf einem Omya Continuous

Coater mit Blade durchgeführt. Da der Coater mit etwa 30 m/min betrieben wird, ist der Bladedruck nicht relevant, weil bei dieser Geschwindigkeit keine hydrodynamischen Kräfte zwischen Blade und Papieroberfläche entstehen.

In der ersten Versuchsreihe wird ein Einfachstrich mit 10 g/m^2 auf ein Streichrohpapier mit einem Flächengewicht von 58 g/m^2 der Firma Sappi Gratkorn (A) appliziert (S1 bis S3). In einer zweiten Versuchsreihe wird ein Deckstrich mit 7.5 g/m^2 auf ein von der Firma Sappi bereits vorgestrichenes Papier mit einem Flächengewicht von 78 g/m^2 aufgetragen (T1 und T2). Alle Papiere werden unter denselben Bedingungen kalandriert, wobei die Linienkraft bei dem Einfachstrich 50 daN/cm und bei dem Deckstrich 40 daN/cm beträgt. Die Ergebnisse der Laborstreichversuche sind in der **Tabelle 9.5** zusammengefasst.

9.2.1 Resultate Einfachstrich

Bei einem Vorstrich bzw. Einfachstrich geht es primär darum, eine möglichst gute Abdeckung der Rohpapieroberfläche zu erzielen. Mit der Strichrezeptur S3 (20% Kaolin und 80 % CCC) wird eine bessere Abdeckung erzielt, als mit S1 bzw. S2. Anhand des Weißgrades kann indirekt auf die Abdeckeigenschaften eines Pigments geschlossen werden.

Er wird einmal ohne UV (R457 –UV) und einmal mit UV (R457 +UV) gemessen. In der Strichschicht sowie im Rohpapier ist ein optischer Aufheller enthalten, der durch UV-Strahlung aktiviert wird. Ohne UV wird der Weißgrad der Strichschicht (Pigmente) gemessen. In **Abbildung 9.3** sieht man, dass der Strich S3 einen etwas geringeren Weißgrad (85.4 %) aufweist, als S1 (85.5 %) und S2 (86 %). Dies lässt sich auf den geringeren Weißgrad (92.7 %) des CCC-Pigments zurückführen (siehe **Tabelle 9.3**). Misst man jedoch mit UV, dann dringt die UV-Strahlung durch die Strichschicht in das Basispapier ein und aktiviert – neben den Aufheller in der Strichschicht – den dort enthaltenen optischen Aufheller. Ist jedoch eine gute Abdeckung der Rohpapieroberfläche gegeben, dann bleibt der Aufheller im Rohpapier inaktiv. Anhand der **Abbildung 9.4** ist ersichtlich, dass infolge der bessern Abdeckung von S3 der Weißgrad geringer ausfällt, als dies bei S1 und S2 der Fall ist.

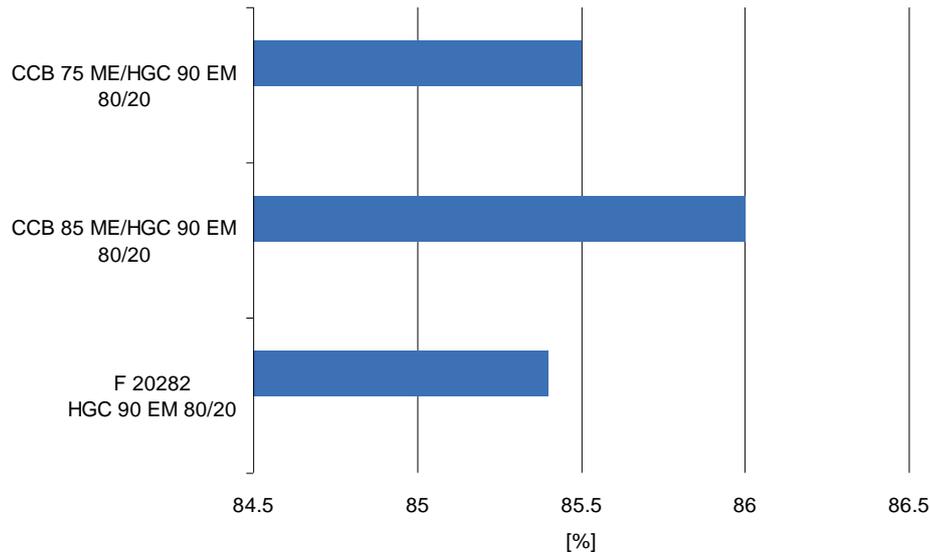


Abbildung 9.3 – Weißgrad R457 –UV

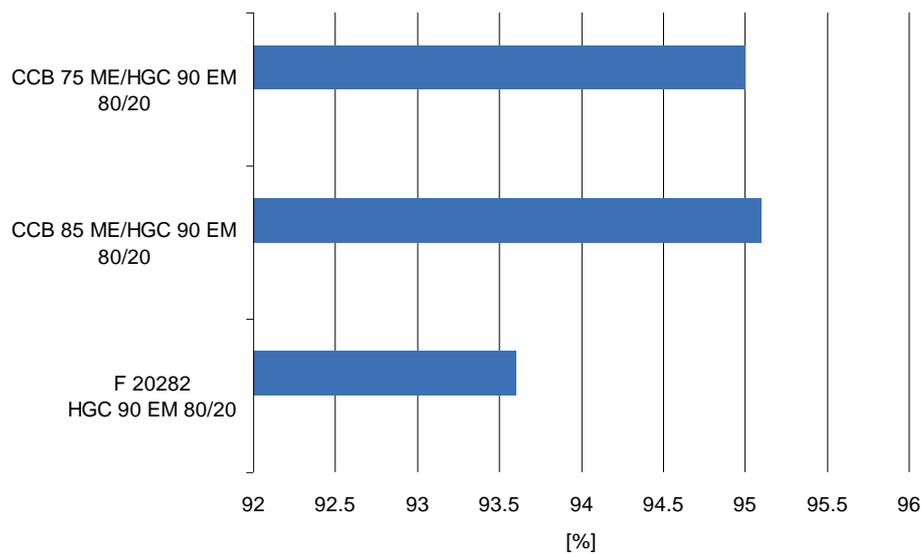


Abbildung 9.4 – Weißgrad R457 +UV

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Opazität der gestrichenen Papiere. Es zeigt sich, dass S3 eine etwas bessere Opazität, als S1 und S2 aufweist (siehe **Abbildung 9.5**). Erklärt kann dies durch den höheren Brechungsindex des aragonitischen CCC werden.

Der Glanz fällt bei S3 mit 72 %, um 5 bzw. 2 % höher aus, als bei S1 bzw. S2 (siehe **Tabelle 9.5**). Zurückzuführen ist das auf die nadelförmige Partikelform des Aragonits, welcher eine ebene geschlossene Strichschicht ergibt.

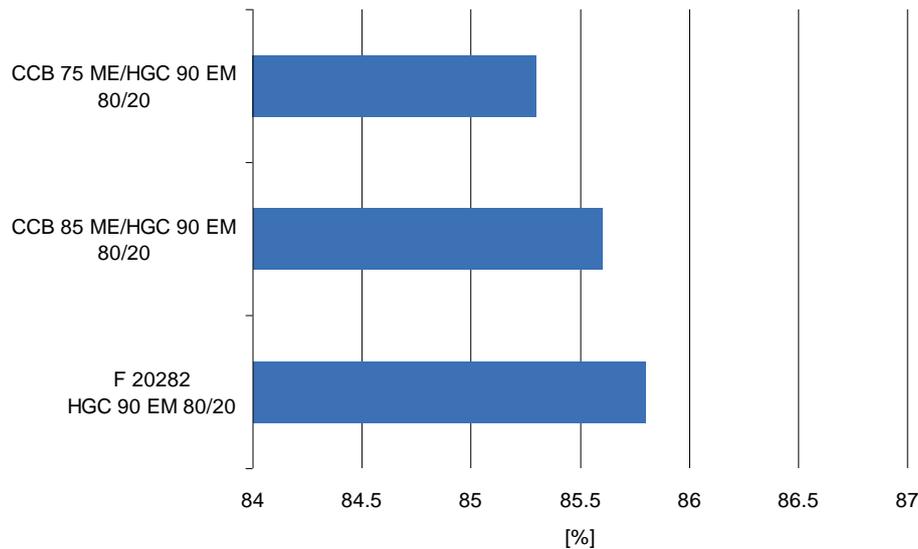


Abbildung 9.5 – Opazität (korrigiert)

9.2.2 Resultate Deckstrich

Die Aufgabe des Deckstriches ist es, die notwendige Performance für die Druck- und Verdruckbarkeitseigenschaften zu gewährleisten. Verglichen wird eine Strichrezeptur T1 (20 % Kaolin und 80 % GCC) mit T2 (80 % CCC mit 20 % GCC). T1 gilt als Industriestandard und wird u.a. in WFC-Papieren eingesetzt. Ziel ist es, das Kaolin-GCC-System (T1) durch ein reines Calciumcarbonat-System (T2) zu ersetzen und gleiche bzw. bessere Weißgrade, Glanzwerte und Opazitäten zu erreichen.

Einen Nachteil welches das Kaolin besitzt, ist die geringere Weiße im Vergleich zum Calciumcarbonat. Kaolin ist mit einer Weiße von max. 88 % verfügbar. Das wirkt sich natürlich negativ auf den Weißgrad aus (siehe **Abbildung 9.6**), weshalb T2 einen um 0.7 % höheren Weißgrad aufweist als T1. Wird mit UV gemessen, dann kompensiert der optische Aufheller den Weißdefizit des Kaolins und in diesem Fall ergeben sich gleich hohe Weißgrade von 96.7 % (siehe **Abbildung 9.7**).

Die Glanzwerte sind bei beiden Strichrezepturen mit 74 % gleich hoch. Durch den höheren Brechungsindex des aragonitischen CCC ist die Opazität von T2 (89.2 %) höher als jene von T1 (88.7 %).

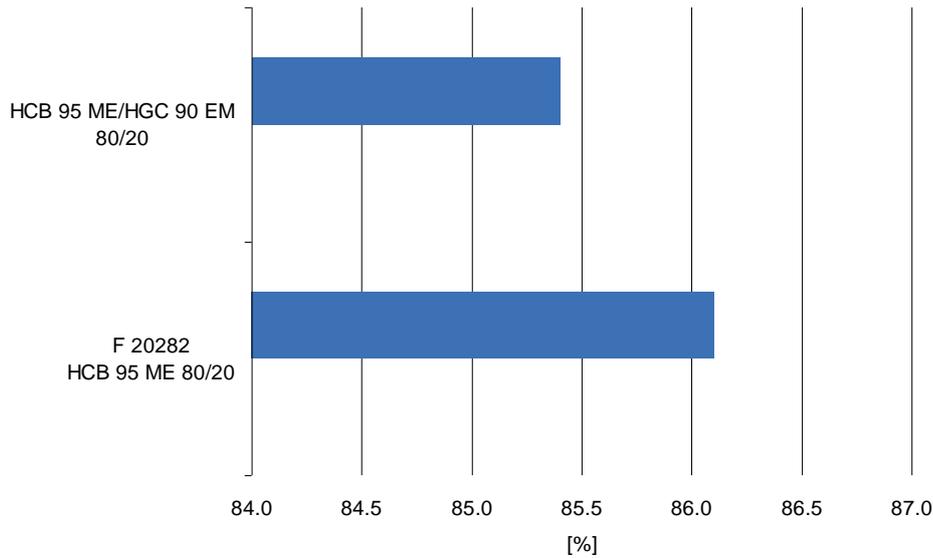


Abbildung 9.6 – Weißgrad R457 –UV

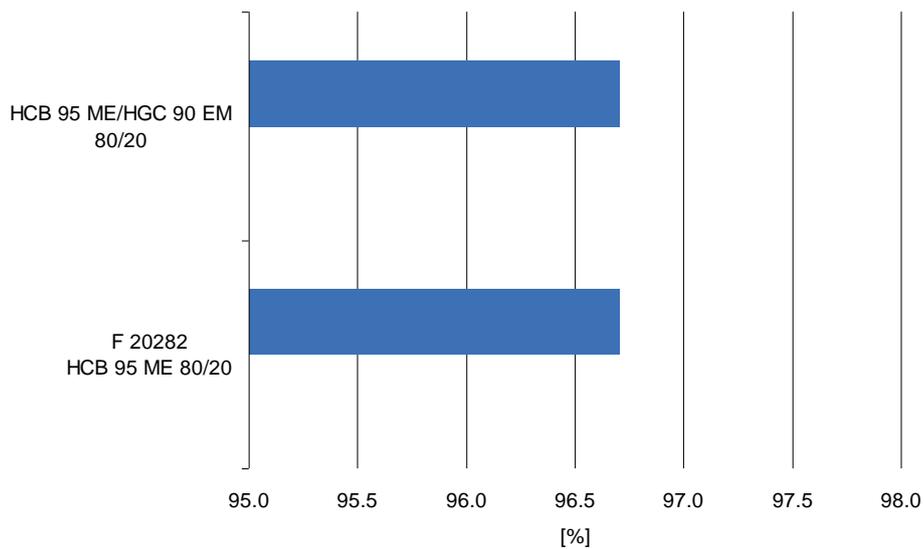


Abbildung 9.7 – Weißgrad R457 +UV

9.2.3 Fazit

Die Performance der hergestellten CCC-Füllstoffe und CCC-Streichpigmente in der Papieranwendung können als hervorragend beurteilt werden. Da es sich hier jedoch um Anwendungen im Labormaßstab handelt, müssen vor allem die Streichversuche im Pilotmaßstab durchgeführt werden, um weitere Einflussparameter (hydrodynamische Kräfte, Bladdruck etc.) und Aussagen über die Performance abschätzen zu können.

10 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Im Anschluss wird versucht, die Gesamtwirtschaftlichkeit eines derartigen Konzeptes im Vergleich zu etablierter Technologie anhand einer fiktiven integrierten Produktionsanlage für Kraftzellstoff und ungestrichenes Feinpapier abzuschätzen. Die Modellrechnung erfolgt unter der Annahme, dass die Kraftzellstoffproduktion ca. 250.000 Tonnen pro Jahr und die Papierproduktion 125.000 Tonnen WFU-Papier pro Jahr beträgt. Bei einem typischen Füllstoffgehalt von 20 % im Papier beträgt der jährliche Bedarf an Füllstoff 25.000 Trocken-tonnen (DMT) pro Jahr. Die Basisdaten der Kaustifizierungsanlage (siehe Kapitel 5) werden als Grundlage der Wirtschaftlichkeitsberechnung herangezogen, d.h. dass bei einer Kapazität von 10,6 DMT CCC/h die Jahreskapazität bei 85.000 DMT CCC liegt. Somit wird 30 % an CCC aus der Kaustifizierungsanlage ausgeschleust und als Füllstoff eingesetzt (siehe **Abbildung 10.1**, Variante 2). Dem wird die Variante 1 gegenübergestellt, wobei hier der Bedarf an Füllstoff durch eine externe GCC-Versorgung gedeckt wird. Der Grund, warum der Drehrohrofen nicht wie bei (Nanri, et al., 2008) stillgelegt wird, ist der, dass der Bedarf der Papierfabrik an Füll- und Streichpigmenten in der Regel nicht mit der CCC Menge des Rekaustifizierungsprozesses übereinstimmt und somit nicht die Gesamtmenge an CCC abgenommen werden kann. Weiters ist für einen störungsfreien Betrieb des Drehrohrofens ein gewisser Mindest-Ofendurchsatz notwendig und die Aufgabemenge kann nicht willkürlich reduziert werden.

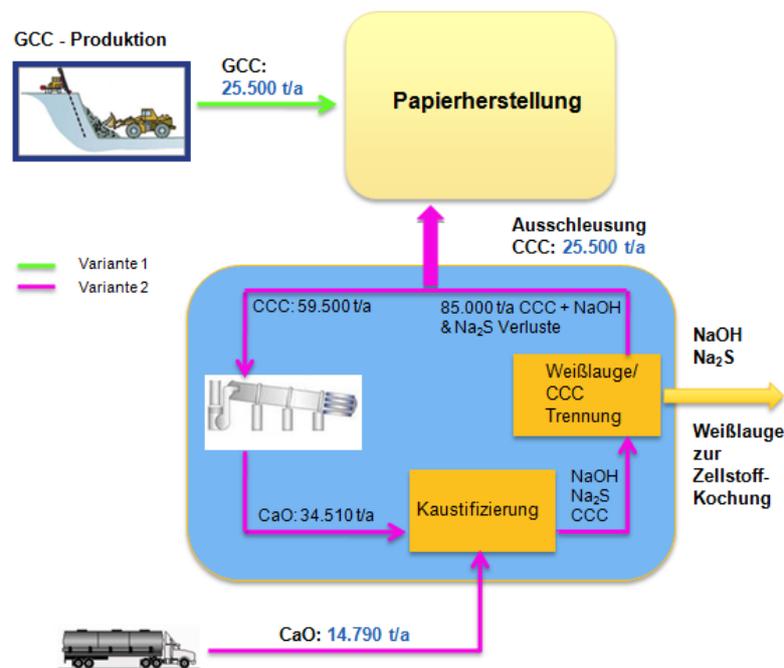


Abbildung 10.1 – Modellszenario Füllstoffversorgung GCC vs. CCC

Heutzutage erfolgt die Abtrennung des CCC von der Weißblauge mit Scheibenfiltern. In Kapitel 5 wird festgestellt, dass das Calciumcarbonat große Partikeldurchmesser aufweist, um eine effiziente Entwässerung zu gewährleisten wodurch der Chemikalienverlust an NaOH und Na₂S gering gehalten wird. Dieser Verlust liegt derzeit bei etwa 1 %, bezogen auf die Gesamtkapazität der Kaustifizierungsanlage und muss durch Aufstärkung der Weißblauge kompensiert werden. Für die Variante 2 werden diese Verluste höher liegen, da das CCC wesentlich feiner ist und daher zu erwarten ist, dass die Effizienz einer Filterkuchenwäsche sinkt und Chemikalienverluste höher ausfallen werden. In **Tabelle 10.1** sind die zugrundeliegenden Annahmen und die einzelnen Kostenpositionen aufgelistet, die in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung mit einfließen. Das Make-Up CaO von 1232 t pro Jahr entsteht durch die schon heute durchgeführte Ausschleusung von Calciumcarbonat aus der Kaustifizierung, um die Anreicherung von Verunreinigungen zu verhindern (siehe auch Kapitel 5). Dies wurde mit einem Anteil von 2.5 % des erforderlichen CaO (49.300 t/a) angesetzt. Bei der Kalzinierung des CCC im Drehrohrofen werden pro Tonne aufgegebenes CaCO₃ folgende Mengen an CO₂ emittiert (Quelle Omya):

- Abgas aus Verbrennung fossiler Brennstoffe: 238 kg CO₂ / DMT CaCO₃
- Thermische Zersetzung des CaCO₃: 440 kg CO₂ / DMT CaCO₃
- CO₂-Ausstoß für elektrische Energie: 2 kg CO₂ / DMT CaCO₃
- SUMME: 680 kg CO₂ / DMT CaCO₃

Durch die Teilausschleusung des CCC und Zukauf von Make-Up CaO wird bei der Variante 2 im Drehrohrofen weniger CaCO₃ kalziniert und der CO₂ Ausstoß der Zellstoffabrik anteilig reduziert. Für die Beurteilung der Gesamtwirtschaftlichkeit wird diese reduzierte CO₂ -Emission als Gutschrift im Rahmen des EU Emissionshandels berücksichtigt und geht in nachfolgende Wirtschaftlichkeitsrechnung für die Papier- und Zellstoffproduktion ein. Dabei wird in dieser vereinfachten Betrachtung angenommen, dass Kosten für den erhöhten CO₂-Ausstoß seitens des Branntkalk-Produzenten wegen des zusätzlichen Bedarfs an Make-Up CaO nicht in den CaO Preis einfließen.

Es wird davon ausgegangen, dass sich die Preise für neue CO₂ Emissionsrechte in der Implementierungsphase III (2013 bis 2020) des European Trading Systems im Bereich zwischen 15 und 40 Euro/t CO₂ bewegen werden.

Capacity Lime Loop	85.000 DMT CCC/a 10,6 DMT CCC/h
price assumptions	CO ₂ 200 EUR/t Na ₂ S 1500 EUR/t NaOH 300 EUR/t H ₂ SO ₄ 240 EUR/t
CAPEX Rotary Kiln	EUR 4.000.000 Assumption for 150 t/d CaO
CAPEX CCC Plant	EUR 3.000.000 Assumption for 50 kt/a CaO periphery + CCC Plant

Scenario	External GCC supply 25.500 DMT/a demand			25.500 DMT/a CCC		
	units	[EUR/unit]	[EUR/a]	unit	[EUR/unit]	[EUR/a]
Operating costs RK/Pulp Mill						
Fuel	49300 t CaO/a	65	3.204.500	34510 t CaO/a	65	2.243.150
Make-Up CaO	1232,5 t CaO/a	100	123.250	14790 t CaO/a	100	1.479.000
Make-Up NaOH	21 t/a	300	6.375	493 t/a	300	147.900
Make-Up Na ₂ S	21 t/a	1500	31.875	493 t/a	1500	739.500
electricity	1479 MWh/a	80	118.320	1035 MWh/a	80	82.824
depreciation	15 a		266.667	15 a		266.667
interest	5% p.a.		200.000	5% p.a.		200.000
human resources	4	50.000	200.000	4	50.000	200.000
maintainance	3%		120.000	3%		120.000
other costs (overhead)	5%		213.549	5%		273.952
solid waste disposal	1,5%	230	293.250	1,5%	230	293.250
total operating costs			4.777.786			6.046.243
Operating costs CCC						
Additives				5 EUR/DMT		127.500
H ₂ SO ₄ for pH control				3 kg/DMT	240	76.500
electricity				50 kWh/DMT	0,08	102.000
human resources				2	50.000	100.000
maintainance				2%		60.000
depreciation				15 a		200.000
interest				5% p.a.		150.000
other costs (overhead)						
solid waste / waste water disposal				2,0%	230	117.300
Total costs CCC			0			933.300
Paper Mill costs						
Purchased GCC	25.500	130	3.315.000			
CCC				25.500 t CaCO ₃ /a	37	933.300
Pulp Mill costs						
Operating costs Reausticizing			4.777.786			6.046.243
CO ₂ credits				17.340 t CO ₂ /a	15	-260.100

Tabelle 10.1 – Berechnungsgrundlagen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Es wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, bei der folgende Parameter variiert werden:

- Die Verluste an den Kochchemikalien NaOH und Na₂S müssen in der Betrachtung berücksichtigt werden. NaOH ist eine viel produzierte und verwendete Chemikalie in der Industrie und mit 300 Euro pro Tonne relativ preisgünstig im Gegensatz zum Na₂S. Deshalb erfolgt hier eine Variation des Preises zwischen 1000 und 2000 Euro pro Tonne.
- Die Kosten des GCC liegen etwa bei 130 Euro/DMT. Eine Senkung auf 100 Euro/DMT wird berücksichtigt.

- Ferner wird bei der Kohlendioxideinsparung mit einem Preis von 15 Euro/t CO₂ gerechnet. Für 2020 wird ein Preis von 40 Euro/t CO₂ angenommen.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

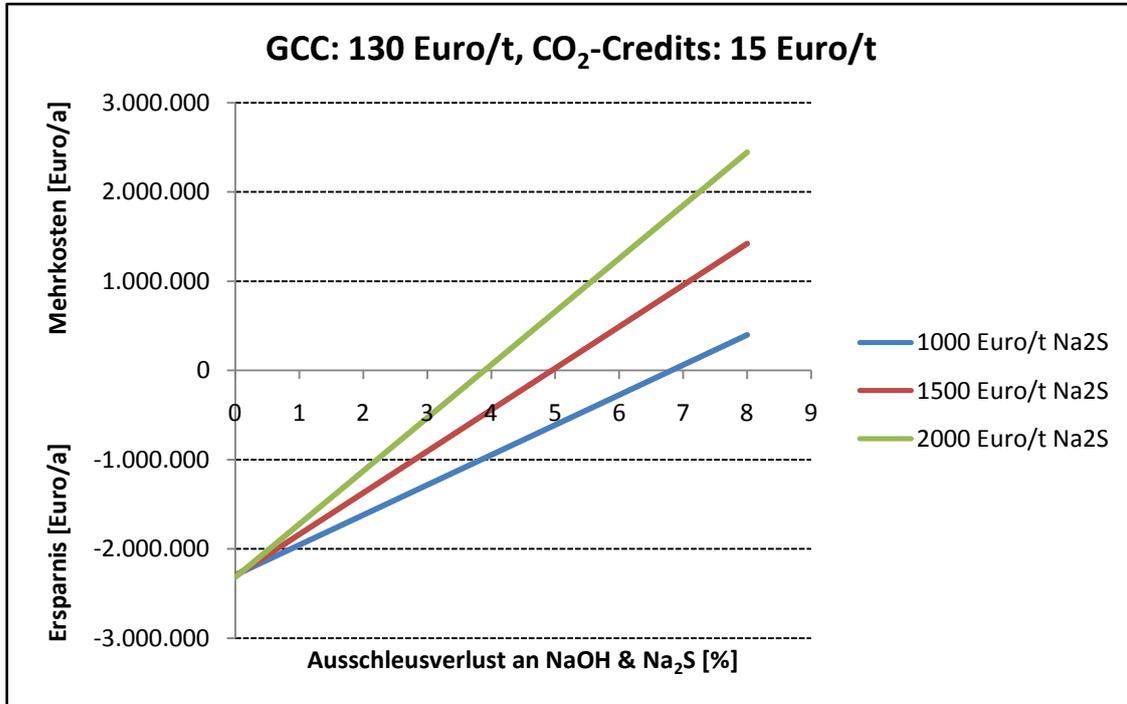


Abbildung 10.2 – Wirtschaftsanalyse Szenario 1

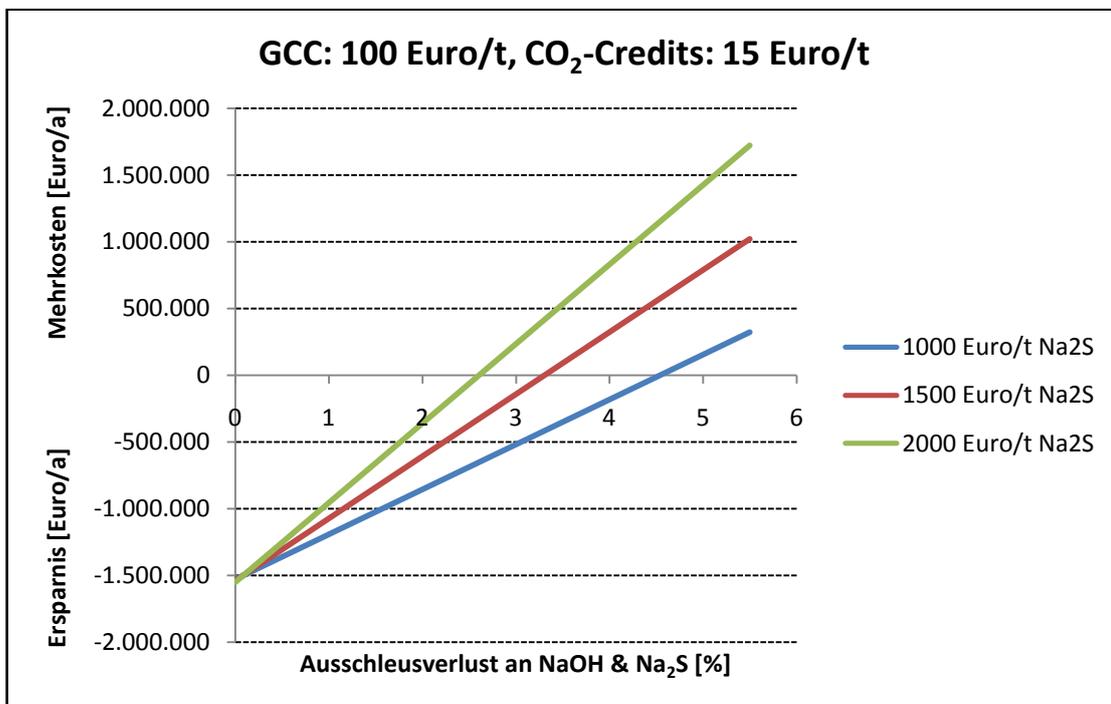


Abbildung 10.3 – Wirtschaftsanalyse Szenario 2

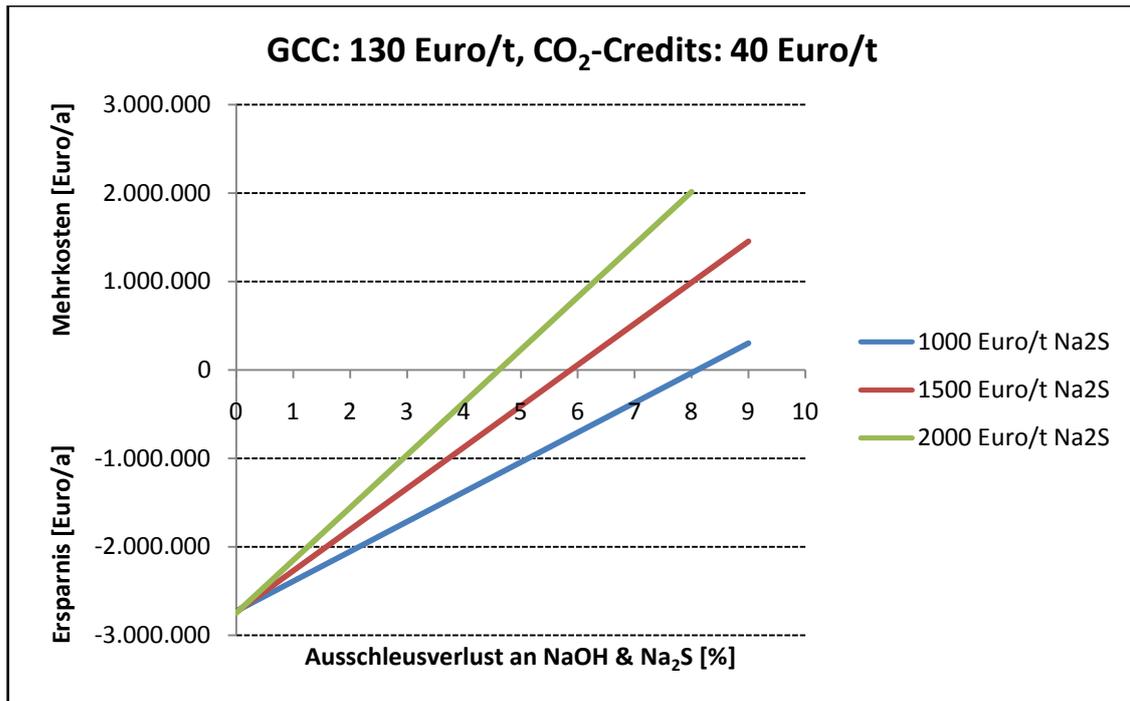


Abbildung 10.4 – Wirtschaftsanalyse Szenario 3

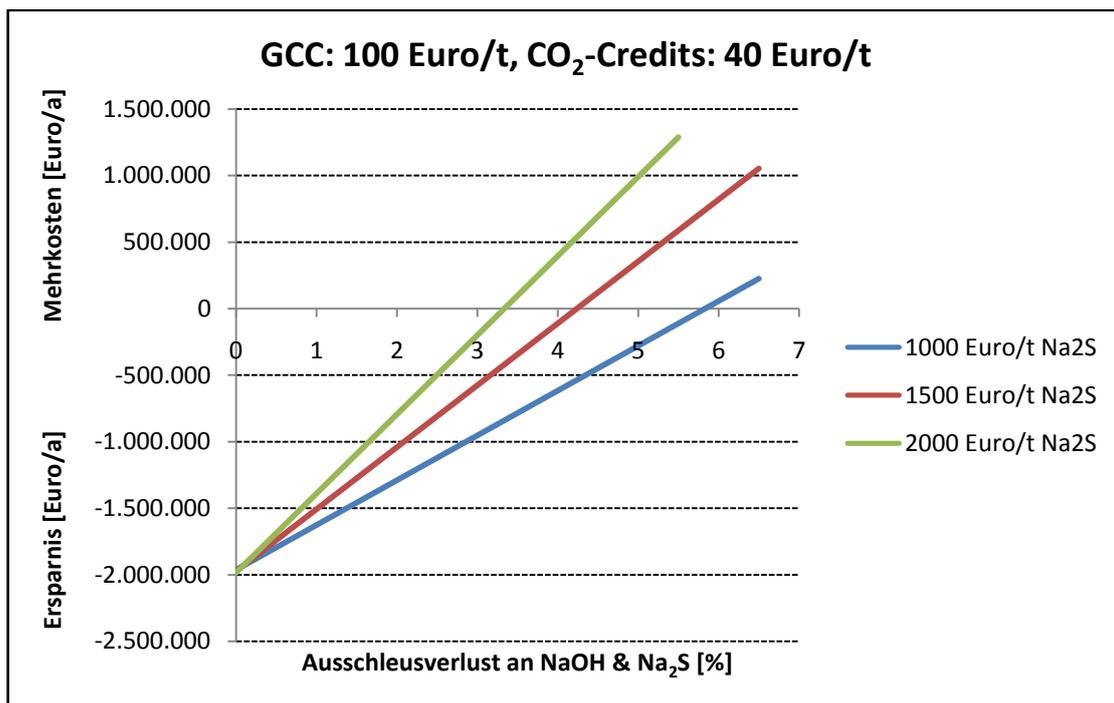


Abbildung 10.5 – Wirtschaftsanalyse Szenario 4

Beim Vergleich der Abbildungen ist ersichtlich, dass sowohl die CO₂-Credits als auch die Kosten des GCC die Gesamtwirtschaftlichkeit beeinflussen, wobei jedoch die Gesamtkosten der GCC-Herstellung einen signifikanteren Einfluss ausüben.

10.1 Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist das CCC für Füllstoffanwendungen kostengünstiger herzustellen, als andere mineralische Füllstoffe, welche von einem externen Versorger zugekauft werden müssen. Inwieweit Kosten eingespart werden können, hängt in hohem Maße von den Ausschleusverlusten an den Kochchemikalien (NaOH und Na₂S) und den korrespondierenden Make-Up Chemikalien, den Kosten des Natriumsulfids und den Produktionskosten des mineralischen Füllstoffes ab. Es muss erwähnt werden, dass in der Zellstofffabrik zur Starkschwarzlaugung Na₂SO₄, als Make-Up Chemikalie, aufgegeben wird und im Laugenverbrennungskessel zu Na₂S reduziert wird. Für diese Reduktion wird im Laugenverbrennungskessel Energie benötigt, welche in dieser Arbeit nicht bewertet werden kann. Somit erfolgt die Wirtschaftlichkeitsberechnung unter der Annahme, dass als Make-Up Chemikalie Na₂S zudosiert wird, um die Na₂S-Verluste auszugleichen.

Füllstoffe werden im Wet-End – ein Subsystem in dem Zellstofffasern, Füllstoffe und andere Additive vermischt werden – der Papiermaschine hinzugefügt. Dieses System ist sehr empfindlich gegenüber jeglichen Veränderungen, wie z.B. Leitfähigkeit, elektrische Ladung, pH-Wert etc. Durch die Ausschleusverluste an den Kochchemikalien und den damit verbundenen Eintrag von Salzfrachten in das Wet-End-System, muss mit erheblichen Problemen gerechnet werden. Es ist davon auszugehen, dass störende Wechselwirkungen zu einem Mehrverbrauch an Papierhilfschemikalien und/oder zu Produktionsstörungen und folglich schlechterem Laufzeitwirkungsgrad der Papiermaschine führen kann. Beides muss bei einer Betrachtung der Gesamtwirtschaftlichkeit des Konzeptes berücksichtigt werden und sollte im Rahmen einer Folgestudie untersucht werden.

11 Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine aussichtsreiche Technologie zur Nutzung von chemisch gefälltem Calciumcarbonat aus der Kaustifizierungsanlage des Sulfatprozesses in der Zellstoffindustrie vorgestellt, welches in der Papierindustrie als Füllstoff bzw. Streichpigment eingesetzt werden kann.

Aufgrund der Tatsache, dass diese Technologie noch in den Kinderschuhen steckt und dies ein sehr umfangreiches Thema ist, werden weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet notwendig sein. Vor allem wird die Abtrennung der Weißlauge vom hergestellten CCC von Interesse sein. Nur wenn eine effiziente Trennung und die Chemikalienverluste gering gehalten werden können, wird sich diese Technologie in der Zukunft am Markt etablieren können.

Ferner müssen größere Mengen an CCC-Füllstoffen und CCC-Streichpigmenten hergestellt und Anwendungsversuche im Pilotmaßstab durchgeführt werden, um weitere Einflussparameter und Aussagen über die Performance abschätzen zu können. Von größter Bedeutung werden weitere Untersuchungen im Detail sein, d.h. dass jegliche Einflussfaktoren auf das Wet-End-System (Leitfähigkeit, pH-Wert, elektrische Ladung, Schwermetalle usw.) und die Papierproduktion (Laufeigenschaften, Wirkungsgrade usw.) untersucht werden müssen, um eine reibungslose Produktion an der Papiermaschine zu gewährleisten.

Für bereits bestehende Zellstofffabriken ist die Anwendung dieser Technologie aufgrund der in Kapitel 10 diskutierten Limitierungen (Drehrohrofen, Produktionskapazität der Papiermaschine etc.) nur begrenzt möglich, wobei bei Neuinstallationen dieses Konzept durchaus von wirtschaftlichen Interesse sein könnte, sofern die vorher erwähnten Voraussetzungen gegeben sind.

12 Anhang

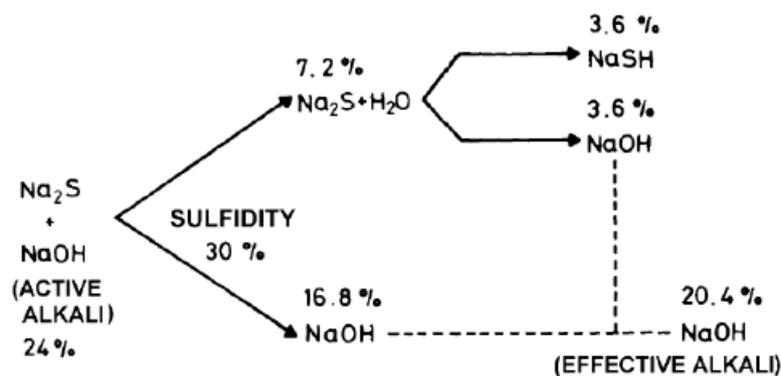
Prinzipiell wird mit verschiedenen Titrationen der Alkaligehalt der Weißlauge, Dünweißlauge und Grünlauge ermittelt. Ziele der Untersuchung sind:

- Quantifizierung der am Aufschluss beteiligten Chemikalien in der Weißlauge
- Aussage über die Effektivität des Kaustifizierungsprozesses

Es wird zunächst der Anteil an Gesamtalkali, Wirksamen Alkali und Effektivem Alkali bestimmt. Als Resultat erhält man jeweils den absoluten Gehalt Alkali pro Liter Weißlauge. Diese Werte werden dann umgerechnet als Alkaliäquivalent zu Na_2O , die Einheit aller drei Werte ist dann also Gramm Na_2O pro Liter Lauge [$\text{g Na}_2\text{O/l}$]. Im weiteren Verlauf bestimmt man die Sulfidität bzw. die Kaustizität sowie den Wirkungsgrad der Kaustizierung, alle drei bezeichnen einen relativen Anteil (%).

Die Definitionen folgen SCAN N2:63 und N2:88 bzw. [1].

In der Weißlauge befinden sich, neben geringfügigen Verunreinigungen, drei alkalische Verbindungen: Na_2S , NaOH und Na_2CO_3 . Die Gesamtmenge dieser drei ist der gesamte Gehalt an Alkali in der Weißlauge (Gesamtalkali). Am Aufschlussprozess sind jedoch nur Na_2S und NaOH beteiligt. Natriumsulfid Na_2S dissoziiert zu Natronlauge NaOH bzw. ionisiertem Na^+ und SH^- . Sowohl NaOH als auch SH^- tragen zum Aufschluss bei, daher bezeichnet man die Summe aus Na_2S und NaOH als wirksames Alkali (aktives Alkali). Es ist also die Summe aus Hydroxyl und Schwefelwasserstoff Ionen. Manchmal verwendet man auch den Begriff effektives Alkali, damit bezeichnet man nur den Anteil an Hydroxylionen. Dies umfasst sowohl die Hydroxylionen direkt aus der Natronlauge, als auch denen aus der Natronlauge vom Zerfall des Na_2S , siehe untenstehende Abbildung.



Gesamtalkali	G	= Na ₂ S	+ NaOH + Na ₂ CO ₃
Wirksames Alkali	W	= Na ₂ S	+ NaOH
Effektives Alkali	E	= ½Na ₂ S	+ NaOH

Der relative Anteil des Na₂S am wirksamen Alkali bezeichnet die **Sulfidität** bzw. der Anteil der (primär eingebrachten) NaOH die **Kaustizität**.

$$\text{Sulfidität S [\%]} = \frac{\text{Na}_2\text{S [g Na}_2\text{O / l]}}{\text{W [g Na}_2\text{O / l]}} = 1 - K$$

$$\text{Kaustizität K [\%]} = \frac{\text{NaOH [g Na}_2\text{O / l]}}{\text{W [g Na}_2\text{O / l]}} = 1 - S$$

Schließlich gibt der **Kaustizierungsgrad** KG noch das Verhältnis von NaOH zur Summe aus NaOH und Na₂CO₃ an, dies ist ein Maß dafür wie gut das Natriumcarbonat durch die Kaustizierung abgebaut werden konnte. Der KG ist damit ein Maß für den Wirkungsgrad der Kaustizierung.

$$\text{Kaustizierungsgrad KG [\%]} = \frac{\text{NaOH [g Na}_2\text{O / l]}}{\text{NaOH [g Na}_2\text{O / l] + Na}_2\text{CO}_3 \text{ [g Na}_2\text{O / l]}}$$

VAP Vorschrift in Anlehnung an [1] und [2]. Durch Titration werden drei verschiedene Alkaligehalte a, b und c bestimmt. Aus diesen werden dann die vorher definierten Kennwerte berechnet.

Reagenzien:

- Salzsäure 1N
- Bariumchlorid 20 %ig
- Methylorange
- Phenolphthalein

Titration a:

5 ml Lauge werden mit destilliertem H₂O verdünnt. Anschließend gibt man einige Tropfen Methylorange als Indikator hinzu und titriert mit 1N HCl nach violett-rosa.

Titration b:

25 ml Lauge werden im 250 ml Maßkolben mit 25 ml BaCl versetzt und mit destilliertem H₂O (auf 250 ml) aufgefüllt. Die Lösung wird gut geschüttelt und 15 min stehen gelassen. Anschließend werden vorsichtig 50 ml (entspricht 5 ml Lauge) mit einer Vollpipette entnommen und mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, danach wird mit 1N HCl nach farblos titriert.

Titration c:

Die farblos titrierte Lösung von Titration b wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit 1N HCl nach violett-rosa titriert.

Berechnungen:

$$\begin{array}{ll} \text{Gesamtalkali [ml]} & G \text{ [ml]} = a \\ \text{Wirksames Alkali [ml]} & W \text{ [ml]} = b + c \\ \text{Effektives Alkali [ml]} & E \text{ [ml]} = b \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ [ml]} & = G \text{ [ml]} - W \text{ [ml]} \\ \text{Na}_2\text{S [ml]} & = 2 (W \text{ [ml]} - E \text{ [ml]}) \\ \text{NaOH [ml]} & = W \text{ [ml]} - \text{Na}_2\text{S [ml]} \end{array}$$

a, b und c sind direkt die Ergebnisse der Titration, die Einheit ist also ml. Zur Umrechnung in Gramm pro Liter Weißlauge verwendet man die folgenden Umrechnungen:

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ [g/l]} & = 10.6 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ [ml]} \\ \text{Na}_2\text{S [g/l]} & = 7.8 \text{ Na}_2\text{S [ml]} \\ \text{NaOH [g/l]} & = 8.0 \text{ NaOH [ml]} \end{array}$$

Rechnet man die Werte noch weiter um auf Äquivalent Gramm Na₂O pro Liter Lauge [g Na₂O/l] verwendet man folgende Umrechnungen:

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ [g Na}_2\text{O / l]} & = 0.5848 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ [g/l]} \\ \text{Na}_2\text{S [g Na}_2\text{O / l]} & = 0.7942 \text{ Na}_2\text{S [g/l]} \\ \text{NaOH [g Na}_2\text{O / l]} & = 0.7747 \text{ NaOH [g/l]} \end{array}$$

Sulfidität, Kaustizität und Kaustizierungsgrad lassen sich direkt weiter berechnen.

[1] Rudolf Sieber ‚Die chemisch technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff und Papierindustrie‘, 2.Auflage, Springer 1951, Seiten 180 ff. bzw. 192ff.

[2] E. Merck AG (Hrsg.) ‚Chemisch- Technische Untersuchungsmethoden für die Zellstoff- und Papierfabrikation‘, Darmstadt 1957, Seite 70ff.

13 Literaturverzeichnis

- Beach, Robert H., et al. 2000.** *Lime Production: Industry Profile*. Research Triangle Institute. New York : s.n., 2000. 7647-001-020.
- Bernstein, Joel. 2002.** *Polymorphism in molecular crystals*. Oxford : Clarendon Press, 2002. Bd. 14. ISBN 0-19-850605-8.
- Boynton, Robert S. 1980.** *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. 2nd Edition. New York : John Wiley & Sons Inc., 1980. ISBN 978-0-471-02771-3.
- Bragg, W.L. 1914.** The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. Roy. Soc.* 1914, 89A, S. 468-489.
- Brüning, Karl Jürgen. 2010.** *Kristallisation, Polymorphie und Kristallstrukturen von industriellen organischen Pigmenten, deren Vorprodukten sowie von pharmazeutischen Wirkstoffen*. Goethe – Universität Frankfurt am Main : Dissertation, 2010.
- Chapnerkar, Vasant. 2004.** Trends in fillers and coating: PCC is providing to be the superior choice. *Pulp and Paper International*. 2004, 9, S. 39-42.
- Gliese, Thoralf. 2005.** PCC als wichtiger Rohstoff bei der Herstellung von Kopierpapieren. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 2005, 18, S. 1122-1125.
- Gong, Jian. 2003.** *Schwefelfreies IDE-Zellstoffherstellungsverfahren: Entwicklung eines Konzeptes zur Online-Prozessüberwachung mittels Infrarot-Spektroskopie und Vergasung der Ablaugen zur Energie- und Stoffrückgewinnung*. Technische Universität München : Dissertation, 2003.
- Gruber, Erich. 2010.** Chemische Technologie des Zellstoff und Papiers. *Manuskript einer an der Technischen Universität Darmstadt gehaltenen Vorlesung für Studierende des Papieringenieurwesens*. Darmstadt : s.n., 2010.
- Haarla, E. 2002.** Trends in papermaking: Pigment demand outstrips paper. *Industrial Minerals*. 2002, 414, S. 44-53.
- Hassibi, Mohamad. 1999.** An overview of lime slaking and factors that affect the process. [3rd International Sorbalit Symposium]. New Orleans : Chemco Equipment, 3-5. November 1999.
- Imerys-Paper. o.J.** www.imerys-paper.com. *Fillers for Uncoated Woodfree Papers*. [Online] o.J. [Zitat vom: 2. November 2010.] http://www.imerys-paper.com/pdf/Technical_Guide_Fillers_for_Uncoated_Wood_Free_A4.pdf.
- Johnston, John, Merwin, H. E. und Williamson, E. D. 1916.** The several forms of calcium carbonate. *American Journal of science*. Juni 1916, 41, S. 473-512.
- Judat, Bernd und Kind, Matthias. 2004.** Morphology and internal structure of barium sulfate-derivation of a new growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 15. January 2004, Bd. 269, 2, S. 341-353 .
- Kehse, Georg. 2006.** Lime Production Process. [Hrsg.] Ingenieurbüro für Wärme- und Prozesstechnik GmbH. [Präsentation]. June 2006.
- Kind, Matthias. 2004.** GVT-Hochschulkurs Kristallisation. Karlsruhe : s.n., 2004.
- Kitamura, Mitsutaka, et al. 2002.** Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *Journal of Crystal Growth*. 2002, 236, S. 323-332.
- Klass, Charles. 2005.** Coating Pigments: From Size and Shape to Nanotech. *Solutions!* September 2005, 9, S. 34-35.
- Konno, Haruo, Nanri, Yasunori und Kitamura, Mitsutaka. 2002.** Crystallization of aragonite in the causticizing reaction. *Powder Technology*. 2002, 123, S. 33-39.
- . 2003. Effect of NaOH on aragonite precipitation in batch and continuous crystallization in causticizing reaction. *Powder Technology*. 2003, 129, S. 15-21.
- Kröber, Michael, et al. 2003.** Structure Giving Calcium Carbonates and the Influence of Coating Colour Solids on Paper Performance. 21. *Streicherei-Symposium*. 5. Vortrag, 2003, S. 17.

- Kuntzsch, Timo. o.J..** *Gezielte Einstellung von Papiereigenschaften durch Wahl geeigneter Füllstoffkombinationen.* s.l. : Papiertechnische Stiftung PTS, o.J. S. 33. IW 072042.
- Leonhardt, Joachim-Félix, Ludwig, Hans-Werner und Schwarze, Dietrich. 1999.** *Medienwissenschaft: Ein Handbuch zur Entwicklung der Medien und Kommunikationsformen, Teilband 1.* Berlin : Walter de Gruyter-Verlag, 1999. S. 451. Bd. 15.1. ISBN 3-11-013961-8.
- Linnonmaa, Pekka, et al. 2002.** Calendering thermal and moisture effects on LWC paper with precipitated calcium carbonate coating applied by metering size press. *TAPPI Metered Size Press Forum.* 2002, S. 105-114.
- Lohmander, Sven. 2000.** Influence of shape and shape factor of pigment particles on the packing ability in coating layers. *Nordic pulp and paper research journal.* 2000, 4, S. 300-305.
- Marr, Rolf und Siebenhofer, Matthäus. 2010.** Skriptum Thermische Verfahrenstechnik, Kristallisation. Graz : Hochschülerschaft der TU-Graz , 2010.
- Mersmann, Alfons, Kind, Matthias und Stichlmair, Johann. 2005.** *Thermische Verfahrenstechnik.* 2., wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage. Berlin : Springer-Verlag, 2005. ISBN 10 3-540-23648-1.
- Miner, R. und Upton, B. 2002.** Methods for estimating greenhouse gas emissions from lime kilns at kraft pulp mills. *Energy.* August 2002, Bd. 27, 8, S. 729-738.
- Mullin, J.W. 2001.** *Crystallization.* Fourth Edition. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2001. ISBN 0 7506 4833 3.
- Nanri, Yasunori, et al. 2008.** A new process to produce high-quality PCC by the causticizing process in a kraft pulp mill. *Tappi Journal.* Mai 2008, S. 19-24.
- Nanri, Yasunori, et al. 2007.** Development of Manufacturing Process for High Quality Calcium Carbonate by Causticizing Process in a Kraft Pulp Mill - Part 2 : Controlling Factors for Precipitation of Aragonite -. *Japan Tappi Journal.* 2007, S. 346-349. Englische Verfassung; Abbildung befinden sich in der Japanischen Verfassung S. 340-346.
- Nanri, Yasunori, et al. 2006.** Development of Manufacturing Process for High Quality Calcium Carbonate by Causticizing Process in a Kraft Pulp Mill (Part 1) - Fundamental Study on the Controlling Method of Calcium Carbonate Morphology -. *Japan Tappi Journal.* 2006, S. 1722-1726. Englische Verfassung; Abbildungen befinden sich in der Japanischen Verfassung S. 1714-1722.
- Neumann, Markus. 2008.** *Synthese und Charakterisierung von Calciumcarbonat-Phasen und Calciumphosphat-basierter Knochenersatzmaterialien.* Universität Duisburg-Essen : Dissertation, 2008.
- Okrusch, Martin und Matthes, Siegfried. 2010.** *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde.* 8. Auflage. Berlin : Springer-Verlag, 2010. ISBN 978-3-540-78201-8.
- Polster, J. 2004.** Verbesserung der optischen Eigenschaften und Bedruckbarkeit durch Optimierung der Oberflächenstruktur. *Wochenblatt für Papierfabrikation.* 2004, 18, S. 1103-1105.
- Ragauskas, Art J. o.J..** www.ipst.gatech.edu. *Basics of Kraft Pulping & Recovery Process.* [Online] o.J. [Zitat vom: 2. November 2010.]
- Randolph, Alan D. und Larson, Maurice A. 1988.** *Theory of particulate processes.* 2nd Edition. San Diego : Academic Press Inc., 1988. S. 369.
- Reuß, Michael. 2003.** *Beeinflussung der feinstkristallinen Ausscheidung von Calciumcarbonat (CaCO₃) durch Verfahrensparameter und die Dotierung mit ausgewählten Chloriden der Seltenen Erden.* Universität Köln : Dissertation, 2003.
- Santos, N.F. und Velho, J.L. 2004.** Coating structure with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss. *Pulp and Paper Canada.* 2004, 9, S. 43-46.
- Schwarzer, Hans-Christoph und Peukert, Wolfgang. 2004.** Tailoring particle size through nanoparticle precipitation. *Chemical Engineering Communications.* 2004, Bd. 191, 4, S. 580-606.

- Strunz, Hugo und Nickel, Ernest H. 2001.** *Strunz mineralogical tables*. 9. Stuttgart : Schweizerbart, 2001. S. 286. ISBN 3-510-65188-X.
- Suito, Kaichi, et al. 2001.** Phase relations of CaCO₃ at high pressure and high temperature. *American Mineralogist*. 2001, 86, S. 997-1002 .
- Szednyj, Ilona und Brandhuber, Doris. 2007.** *Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und Magnesiaherstellung*. Wien : Umweltbundesamt GmbH, 2007. ISBN 3-85457-927-6.
- Takahashi, Kazuto, et al. 2007.** *Processes for preparing calcium carbonate*. 7,261,869 United States, 28. August 2007.
- Tegethoff, Wolfgang. 2001.** *Von der Kreidezeit in das 21. Jahrhundert*. 2001.
- Roskill PCC Report 2005.** *The Economics of precipitated Calcium Carbonate*. Sixth Edition. London : Roskill Information Services , Roskill PCC Report 2005. ISBN 0 86214 509-0.
- Tran, Honghi und Vakkilainen, Esa K. o.J..** www.tappi.org. *THE KRAFT CHEMICAL RECOVERY PROCESS*. [Online] o.J. [Zitat vom: 13. November 2010.] <http://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf>.
- Verma, Ajit Ram und Krishna, Padmanabhan. 1966.** *Polymorphism and polytypism in crystals*. New York : Wiley-Verlag, 1966. ISBN 0471906433 .
- Zhang, Richard, et al. 2004.** Benefits of Fine Aragonite PCC to GCC in LWC and CFS Coating Applications. *Coating and Graphic Arts Conference*. 2004.