Mehr Abfall für die Umwelt

Potential Altpapier

Eine Arbeit von Paulina Felicia Banszerus

Inhaltsverzeichnis

1 Kurzfassung ... 3
2 Einleitung ... 3
3 Eigenschaften von Papier ... 4
4 Entwicklung des Dämmstoffes ... 5
4.1 Nassverfahren und Flockung ... 6
4.1.1 Wärmeleitfähigkeit ... 6
4.2 Brandschutz ... 8
4.2.1 Brandverhalten Aluminiumsulfat ... 8
4.2.2 Sprühverfahren ... 8
4.2.3 Finale Brennprobe Aluminiumsulfat ... 9
4.3 Antimykotische Wirkung von Aluminiumsulfat ... 9
4.4 Calciumchlorid ... 10
4.5 Dämmung des Dachstuhls ... 10
5 Sinnvoll Recyceln ... 11
6 Wasserstoffgewinnung aus Altpapier ... 12
6.1. Zersetzung von Cellulose in Glucose ... 12
6.2 Zersetzung der Glucose in Wasserstoff ... 13

1 Kurzfassung

Im Verlauf meiner Arbeit ist es mir gelungen mit wenig Energieaufwand und rein schulischen Mitteln Dämmmaterial aus Altpapier herzustellen. Dabei habe ich eine gesundheitlich unbedenkliche Brandschutzimprägnierung entwickelt.
Des Weiteren arbeitete ich an einer neuen Art der Energieerzeugung: der Zersetzung von Altpapier in Wasserstoff mittels eines Enzymes und eines thermophilen Mikroorganismus‘.

2 Einleitung

Der Altbau unsere Schule stammt aus dem Jahr 1725 und besitzt noch immer einen ungedämmten Dachstuhl, wodurch in der kälteren Jahreszeit Wärme und somit Energie verloren geht. Unsere Kleinstadt Bad Münstereifel befindet sich jedoch im Nothaushalt und ist nicht in der Lage 65.000 Euro aufzubringen, welche für die Dämmung unseres Altbaus notwendig wäre. So entstand die Idee für unsere Schule einen preisgünstigen und umweltfreundlichen Dämmstoff herzustellen. Die Verwendung von Altpapier lag hierbei nahe, das es ein Abfallprodukt ist, welches in großen Mengen an unserer Schule anfällt. Im weiteren Verlauf meiner Arbeit habe ich mir das Ziel gesetzt mit Altpapier nicht bloß Energie zu sparen, sondern auch zu erzeugen. So beschäftigte ich mich mit der Zersetzung von Altpapier in Wasserstoff.

3 Eigenschaften von Papier

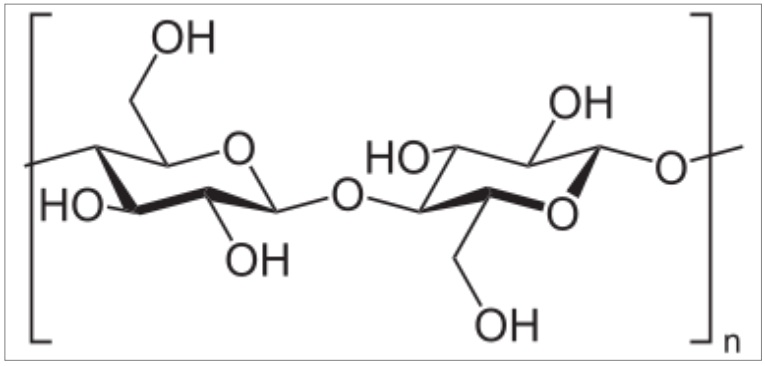

Abb. 1: Ausschnitt des Cellulose-Moleküls

Papier besteht hauptsächlich aus Pflanzenfasern, d.h. Cellulose, die Hauptbestandteil der Zellwände ist. Cellulose-Moleküle sind fadenförmige, langkettige Makromoleküle aus miteinander verknüpften β-D-Glucose-Einheiten.

Bei der chemischen Aufbereitung von Holz zu Papier werden durch die eingesetzten Kochchemikalien (z.B. bei einem Natron-, Sulfit- oder Sulfatverfahren) die Inkrusten, die Begleitstoffe der Cellulose zur Gewährleistung der Stabilität innerhalb der Zellwände, entfernt. Des Weiteren werden die im Holz enthaltene Hemicellulose (10% -15%) und das Lignin (20%-30%) gelöst. Daraufhin erfolgt die Bleichung des zerfaserten Stoffes durch z.B. Chlordioxid, welches das noch im Holz enthaltene Restlignin größtenteils entfernt. Dieses füllte zuvor die intermicellären Räume zwischen den Cellulosefibrillen und wirkte als Kittsubstanz. Durch deren Beseitigung gelingt eine Erschlaffung der Zellwand und das Papier wird geschmeidiger.

Das Zeitungspapier, welches wir für unsere Forschung verwenden, besteht größtenteils aus schon recyceltem Altpapier. Dieses wurde folglich schon einmal zu Papier verarbeitet, enthält einige Additva und wurde auch bereits gemahlen. Durch die erneute Verarbeitung zu Papier werden die Fasern der Cellulose beschädigt und der Anteil an Zusatzstoffen muss erhöht werden. Deshalb kann Altpapier nur fünf- bis sechsmal recycelt werden.

Die Verwendung des Altpapiers entweder als Dämmstoff oder als Energiequelle scheint hierbei also eine gute Alternative zur lediglichen Aufbereitung des „unverwendbaren“ Altpapiers zu sein (siehe 5).

4 Entwicklung des Dämmstoffes

Dämmstoffe sind Materialien, die eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen und sich durch eine bestimmte Konsistenz auszeichnen:
In den Poren dieser Stoffe befindet sich Luft, die der Wärmedämmung dient, da Luft ein schlechter Wärmeleiter ist. Wird der Dämmstoff nass, so verfällt die Dämmwirkung, da die Luft, die in den Poren gespeichert ist, durch die Feuchtigkeit herausgepresst wird.

Außerdem müssen Dämmstoffe die Brandschutzbestimmungen erfüllen.
Diese reichen von A1 (Nichtbrennbarer Stoff, ohne brennbare Bestandteile) bis hin zu B3 (Leichtentflammbare Baustoffe).

§ 17 Brandschutz

„(1) Bauliche Anlagen sowie andere Anlagen und Einrichtungen im Sinne des § 1 Abs. 1 Satz 2 müssen unter Berücksichtigung insbesondere

- der Brennbarkeit der Baustoffe,
- der Feuerwiderstandsdauer der Bauteile, ausgedrückt in Feuerwiderstandsklassen,
- der Dichtheit der Verschlüsse von Öffnungen,
- der Anordnung von Rettungswegen
so beschaffen sein, dass der Entstehung eines Brandes und der Ausbreitung von Feuer und Rauch vorgebeugt wird und bei einem Brand die Rettung von Menschen und Tieren sowie wirksame Löscharbeiten möglich sind.“[1]

nichtbrennbar ohne Anteile von brennbaren Baustoffen	**A1**
nichtbrennbar mit Anteilen von brennbaren Baustoffen	**A2**
schwerentflammbar	**B1**
normalentflammbar	**B2**
leichtentflammbar	**B3**

Abb. 2: Brandschutzklassen

Demnach standen wir bei der Herstellung von Dämmmaterial aus Altpapier vor drei Hauptproblemen: Es mussten kleine luftgefüllte Räume geschaffen werden, um eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit zu erreichen. Ein weiteres Problem stellte die Brandresistenz des Papieres dar und ein Schimmel- und Fäulnisschutz musste gewährleistet werden.

[1] https://recht.nrw.de/lmi/owa/br_bes_text?anw_nr=2&gld_nr=2&ugl_nr=232&bes_id=4883&aufgehoben=N&menu=1#det252959

4.1 Nassverfahren und Flockung

Um eine geringe Wärmeleitfähigkeit zu erreichen, musste die Konsistenz des Altpapiers insofern geändert werden, dass kleine, luftgefüllte Räume zwischen den Papierfasern entstehen. Um das Papier zunächst zu zerkleinern, wurde Gebrauch von einem Nassverfahren gemacht: Das Papier wurde zunächst eingeweicht und dann mit einem Farbrührgerät zerkleinert, jedoch zeigte sich nach der Trocknung nicht der gewünschte Effekt, da das Papier zusammenpappte. Auch die zusätzliche Versetzung mit einem leicht alkalischen Spülmittel und verschiedener saurer Komponenten führte nicht zu einer Verbesserung des Ergebnisses. Eine gute Flockung wurde letztendlich auf komplett mechanischem Wege erreicht: Mittels einer elektrischen Kaffeemühle wurde das Zeitungspapier zerfasert.

Abb. 3 : Flocken aus Zeitungspapier

4.1.1 Wärmeleitfähigkeit

Um den λ-Wert der hergestellten Celluloseflocken zu bestimmen wurden Messungen zur Wärmeleitfähigkeit durchgeführt. Hierzu wurde die Wärmeabnahme dreier Objekte im Zeitraum einer Stunde beobachtet. Es wurden jeweils 200 ml Wasser (sich befindend in einem Becherglas) mit einer Dämmschicht von 3 cm Dicke umgeben. Die Anfangstemperatur des Wassers betrug jeweils 50 °C und gemessen wurde in einem 5-minütigem Intervall. Bei dem Dämmmaterial des jeweiligen Objektes handelte es sich um die hergestellten Celluloseflocken im Vergleich mit handelsüblicher Mineralwolle und einem ungedämmten Objekt.

Abb.4: Versuchsaufbau Wärmeleitfähigkeit

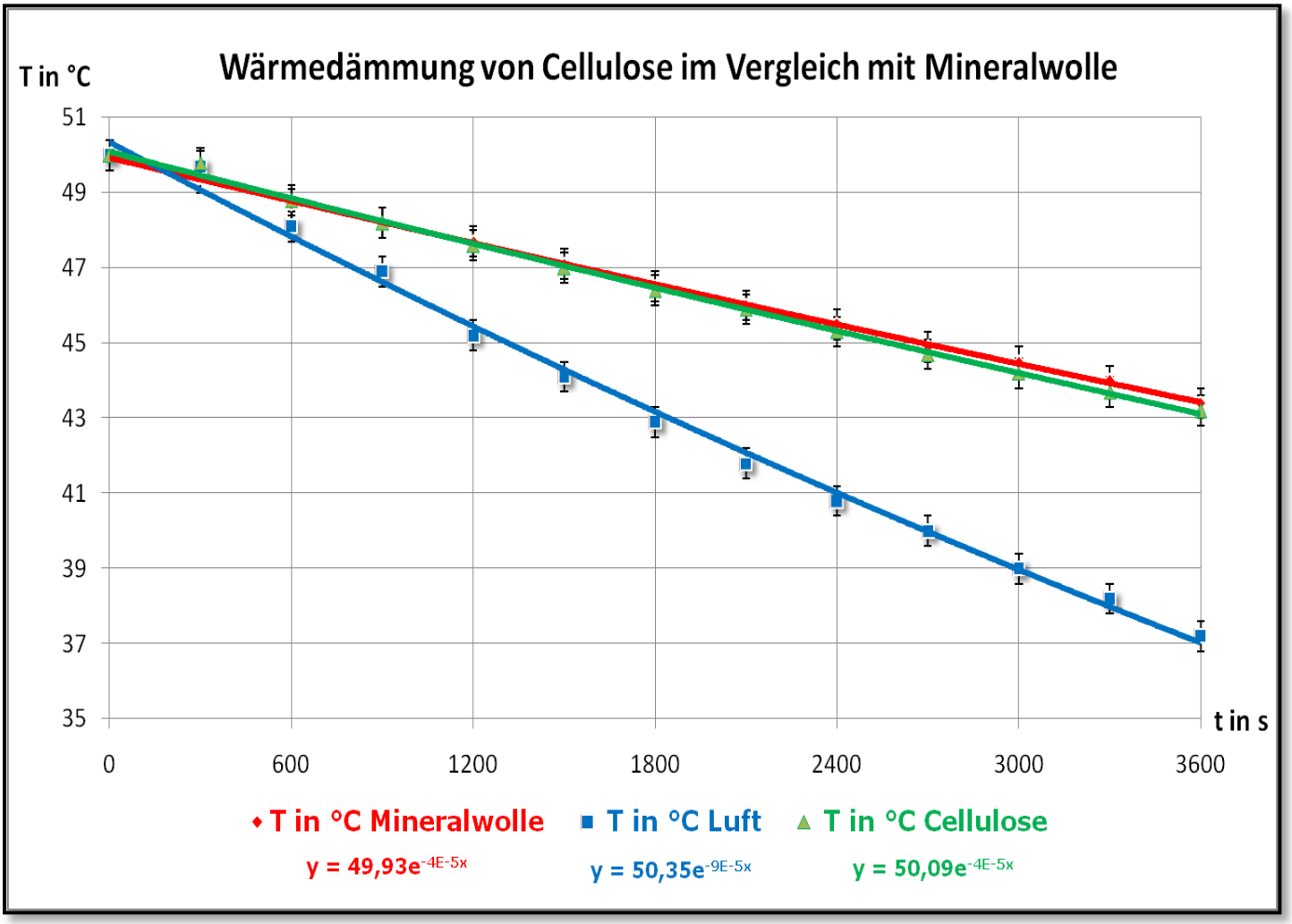

Abb.5: Mittelwert aus fünf Messungen zur Wärmeleitfähigkeit

Das Diagramm zeigt, dass die Temperaturabnahme des Objektes mit der Mineralwolle-Dämmung (rot) mit jener des Objektes mit der Celluloseflocken-Dämmung (grün) vergleichbar ist. Jedoch zeigt sich auch, dass der Unterschied zwischen den Temperaturdifferenzen innerhalb der Messung zwischen einem gedämmten und einem ungedämmten Objekt enorm ist: So liegt $\triangle T$ bei dem mit Celluloseflocken-gedämmten Objekt bei 6,8 °C und bei dem ungedämmten Objekt bei 12,8 °C. Daraus folgt, dass die Energie, welche aufgewendet werden muss, um die beschriebene Temperaturdifferenz wieder auszugleichen, bei einem ungedämmten Objekt, wie dem Dachstuhl unserer Schule, fast doppelt so hoch ist (10726,4 J bei dem ungedämmten Objekt, 5698,4 J bei dem Objekt mit Celluloseflocken).

Desweiteren lässt sich aus der Funktion der Temperaturabnahme, der λ-Wert der Celluloseflocken ermitteln. Dieser ist vergleichbar mit dem von Mineralwolle.

Bei $\mathbf{T} = \mathbf{50,09}e^{-4\times10^{-5}t}$

$$\rightarrow \quad 4\times10^{-5} = \frac{\lambda\times A}{m\times c\times l} = k \quad \rightarrow \quad \lambda = \frac{4\times10^{-5}s^{-1}\times200g\times4{,}2\frac{J}{g\times K}\times0{,}03m}{0{,}025m^2} = 0{,}04032\,\frac{W}{m\times K}$$

4.2 Brandschutz

Papier brennt, was ein guter Dämmstoff nicht sollte. Als Brandschutzimprägnierung wird in der Industrie Borax verwendet. Dieses wird jedoch als giftig eingestuft, weshalb bei unserer Dämmstoff-Produktion eine Alternative gefunden werden sollte.

Hierzu wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt: Es wurden jeweils 15 g nasse Papierflocken mit verschiedenen Salzen (darunter Natriumhydrogencarbonat, Natriumchlorid, Kupfersulfat und Aluminiumsulfat), Lösungskonzentrationen und Mischungsverhältnissen versetzt. Danach wurden die Proben für 19 Stunden bei 75 °C in den Trockenofen gestellt, um die Feuchtigkeit zu verdampfen. Nach der Trocknung wurde die Brennprobe durchgeführt. Das beste Ergebnis zeigte sich beim Einsatz von Aluminiumsulfat. Zu dem Zeitpunkt lag der Anteil an Additiva bei 25 %.

4.2.1 Brandverhalten Aluminiumsulfat

Im Brandfall zeigt Aluminiumsulfat einige brandhemmende Eigenschaften auf:

1. Es bildet eine Intumesenz-Schicht. Eine äußere Kohleschicht, welche als Hitzebremse wirkt und den Sauerstoff abhält weiter in den Brand zu gelangen und diesen zu fördern.
2. Das Kristallwasser des Salzes wird bei Erhitzen freigesetzt, wodurch der Brand gekühlt wird.
3. Aluminiumsulfat zerfällt im Brandfall in Aluminiumtrihydroxid, eines der meist verkauften Flammschutzmittel weltweit. Dieses hemmt den Brand wiederum durch dessen endothermischen Abbau in Aluminiumoxid und Wasser.

4.2.2 Sprühverfahren

Nach der Trocknung der imprägnierten Papierfasern war keine gute Flockung mehr möglich, was erhebliche Auswirkung auf die Dämmqualität des Stoffes zeigte. Daher entschieden wir uns für ein Sprühverfahren, bei welchem die trockenen Papierflocken mit einer zehnprozentigen Aluminiumsulfatlösung besprüht und zugleich durch einen Luftstrom vermengt wurden. So konnte nicht nur der Anteil an Additiva von 25 % auf 10 % gesenkt, sondern auch der Verbrauch an Wasser und somit an Energie vermindert werden.

4.2.3 Finale Brennprobe Aluminiumsulfat

Abb. 6: Finale Brennprobe Aluminiumsulfat

Bei der vorerst finalen Brennprobe mit Aluminiumsulfat wurden das Produkt zehn Minuten lang der Flamme eines Gasbrenners ausgesetzt. Die Oxidationsschicht auf der Kupfermünze, welche zuvor auf die Celluloseflocken gelegt wurde, weist auf hohe Temperaturen hin. Nichtsdestotrotz brannte das Produkt nicht. Es bildete jedoch die bereits erwähnte Intumesenzschicht.

4.3 Antimykotische Wirkung von Aluminiumsulfat

Da eine Schimmelbildung innerhalb des Dämmstoffes vermieden werden sollte, wurde Aluminiumsulfat auf dessen antimykotische Wirkung untersucht.
Dabei wurde ein Nährmedium aus Agar und Katzenfutter hergestellt und ein Schimmelpilz auf diesem gezüchtet (*siehe Abb.7*).
Der Pilz wurde daraufhin mit einer zehnprozentigen Aluminiumsulfatlösung besprüht, wie sie auch im entwickelten Dämmmaterial vorhanden ist. Nach einem Tag zeigte sich bereits eine pilzhemmende Wirkung (*siehe Abb.8*).
Das Myzel des Pilzes war weites gehend ausgetrocknet.

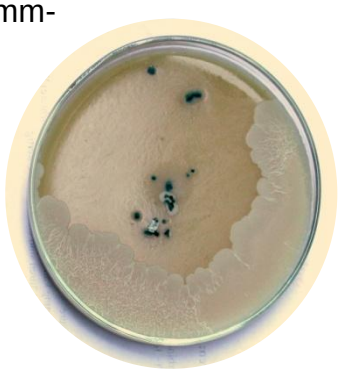

Abb.7: Schimmelpilz

Abb.8. Schimmelpilz nach Behandlung mit Aluminiumsulfat

4.4 Calciumchlorid

Um die Feuchtigkeit innerhalb des Dämmmateriales zu binden werden zusätzlich zu Aluminiumsulfat noch 0.1 % des stark hygroskopischen Salzes Calciumchlorid hinzugegeben. So wird ein Fäulnisschutz des organischen Dämmstoffes gewährleistet.

4.5 Dämmung des Dachstuhls

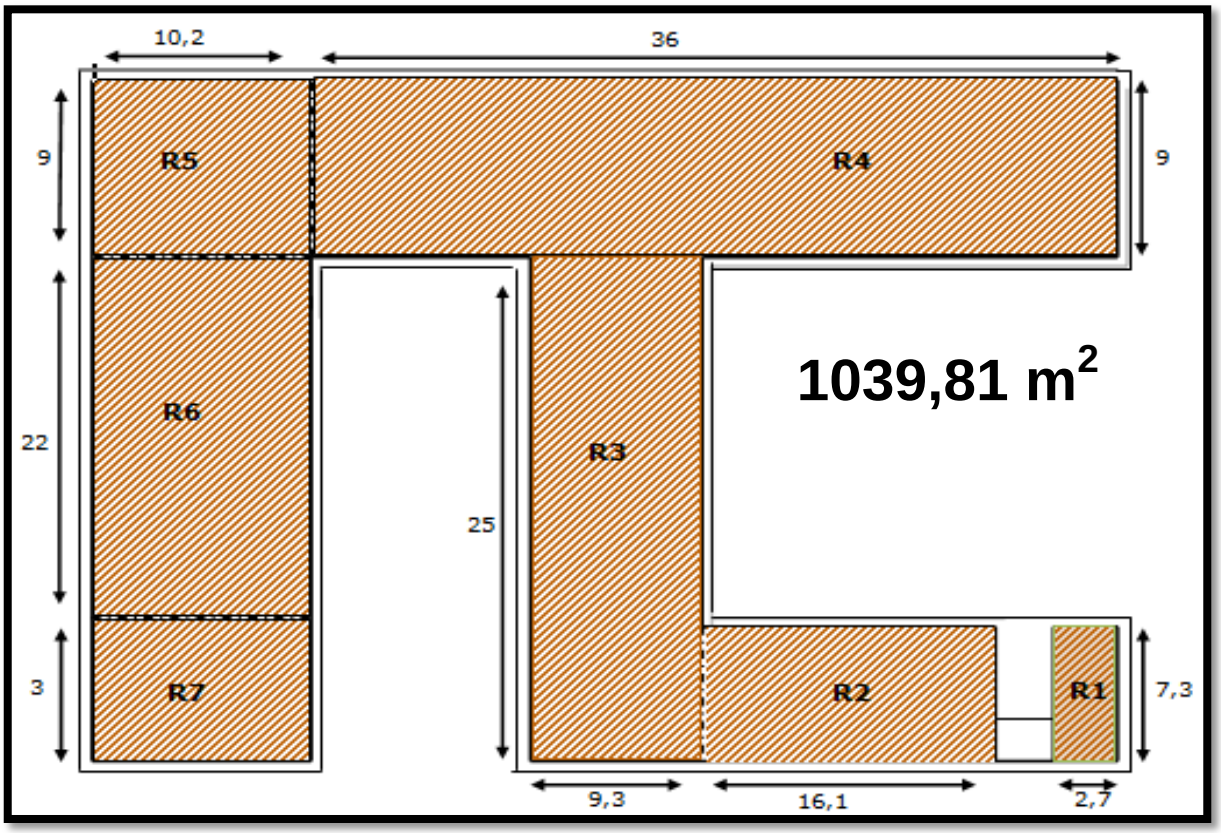

Abb.8: Flächeninhalt Dachboden St. Michael Gymnasium

Die zu dämmende Fläche beläuft sich bei dem Boden unseres Dachstuhls auf ungefähr 1040 m^2. Bei einer Dämmdicke von 10 cm und einer Rohdichte von 50 kg/m^3 würden ca. 5 Tonnen Altpapier gebraucht. Die zusätzlichen Materialkosten beliefen sich auf ca. 20.000 € und würden sich bereits nach 3 Jahren, bei einer Energieeinsparung von 15 % durch die Dämmung amortisieren.

5 Sinnvoll Recyceln

	Verbrauch pro 1 kg Recyclingpapier mit Altpapier-Aufbereitung inkl. Deinking	Verbrauch pro 1 kg Primärfaserpapier inkl. Zellstoffherstellung	**Verbrauch pro 1kg Cellulosedämmstoff im St. Michael Gymnasium**
Wasser	10 – 20 Liter	30 – 100 Liter	**2 Liter**
Altpapier	1,1 – 1,3 kg	-	**1 kg**
Holz	-	2,2 - 2,5 kg	**-**
Energie	1 – 3 kWh	3 – 6 kWh	**0.82 kWh**
CSB	2 – 5 g	5 – 50 g	**-**

Abb.9: Papieraufbereitung (angepasst an http://www.paperway.de/)

Papier wird bereits recycelt, was hinsichtlich der abgebildeten Tabelle mit Bezug auf den Wasser und Energieverbrauch durchaus sinnvoll ist. Nichtsdestotrotz muss auch in Betracht gezogen werden, dass der Recycling-Prozess als solcher nur fünf- bis sechsmal durchgeführt werden kann. Danach muss Primärfaserpapier hinzugegeben werden, um eine gewisse Faserlänge beizubehalten, was den Wasser- wie auch Energieverbrauch wiederum erhöht. Der Verbrauch an Wasser und Energie orientiert sich bei den Werten unserer Produktion an dem Verbrauch der Kaffeemühle und des Sprühverfahrens. Dieser ist nicht nur einmalig sondern liegt auch unter dem des Recycling-Prozesses.

Produkt	Wärme-leitzahl λ [W/mK]	Rohdichte [kg/m³]	Brand-schutz-klasse	Primär-energie-verbrauch [kWh/m³]	Umweltaspekte
Mineralfaser a) Glaswolle b) Steinwolle	0,035 - 0,050	15 - 80	A2	100 -700	Ausreichendes Vorkommen der Rohstoffe; energieintensive Herstellung; unter hohen Temperaturen (1200 °C) Entstehung von Stäuben
Zellulosedämmstoff a) lose b) Platten	0,040 - 0,045	a) 25 - 60 b) 70 - 100	B2	55 - 80	Gute Einsatzmöglichkeit des großen Altpapierbestandes; Imprägnierung mit Borsalzen
Polystyrolhartschaumplatten a) EPS, Partikelschaum b) XPS, Extruderschaum	0,025 - 0,04	a) 15 - 30 b) 25 - 40	B1 oder B2	a) 530 - 1050 b) 400 - 600	Begrenztes Vorkommen des Rohstoffes Erdöl; bei der Herstellung gefährliche Benzol- und Styrol-Emissionen; Herstellung energieintensiv

Abb. 10: Dämmstoffvergleich: http://www.mein-haus-spart.de/_database/_data/datainfopool/Daemmstoffe.pdf

Auch im Vergleich mit anderen Dämmstoffen zeigen Celluloseflocken einen klaren Vorteil. Hohe Temperaturen und der Verbrauch von Erdöl resultieren in höheren Primärenergiewerten der anderen Dämmstoffe. Der einzige negative Aspekt sei die Imprägnierung mit Borsalzen, welche bei unserem Produkt, dank Aluminiumsulfat, wegfällt.

6 Wasserstoffgewinnung aus Altpapier

Zufällig stießen wir während unserer Forschungsarbeit auf einen Artikel über neuste Forschungen aus Japan: Sonys Zuckerbatterie. Hierbei war es Sony-Mitarbeitern gelungen aus Zucker Wasserstoff zu gewinnen und mit diesem Energie zu erzeugen.

Bei genauerer Betrachtung der Strukturformel von Cellulose war die Verkettung der -Glucose-Moleküle erkennbar und brachte uns auf eine Idee: Aus Altpapier zunächst Zucker und dann Wasserstoff zu gewinnen.

6.1. Zersetzung von Cellulose in Glucose

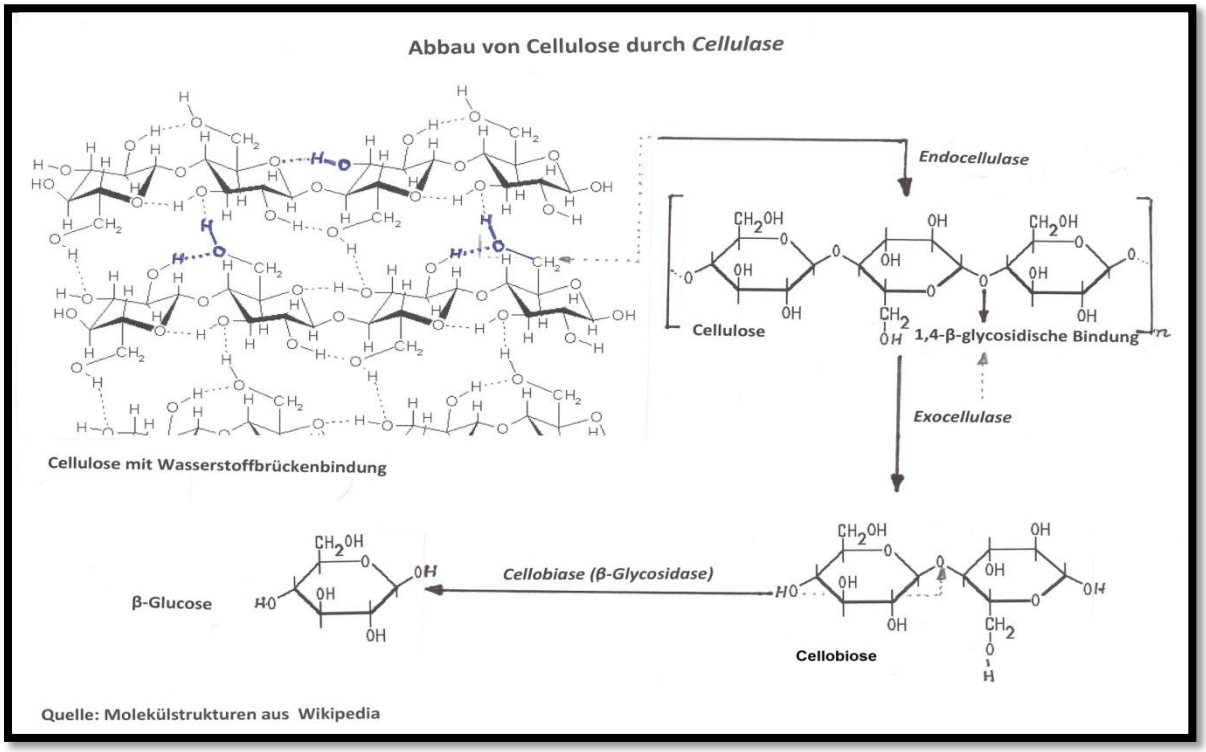

Abb.11: Zersetzung von Cellulose durch Cellulase

Für den ersten Schritt, die Zersetzung von Cellulose in Glucose, wurde das Enzym Cellulase verwendet. Dies ist eine Hydrolase, welche drei Hauptreaktionen katalysiert: Zunächst werden mittels der *Endocellulase* die Wasserstoffbrücken-bindungen innerhalb der kristallinen Elementarfibrille aufgelöst. Dann werden mit der *Exocellulase* die 1,4-β-glycosidischen Bindungen zwischen den einzelnen Glucose-Molekülen aufgetrennt. Das Monomer der Cellulose, die Cellobiose, wird mit Hilfe der *Cellobiase* in das β-Glucose-Molekül zersetzt. In der Praxis wurden jeweils 0,1 g Cellulose und 0,1 g Cellulase mit sauren Lösungen verschiedener pH-Werte versetzt und verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Das beste Ergebnis zeigte sich bei einer Temperatur zwischen 40°C und 50°C und einem pH-Wert von 5. Bei dieser Probe war am Meisten Glucose entstanden.

Abb.12: Versuchsaufbau Cellulase

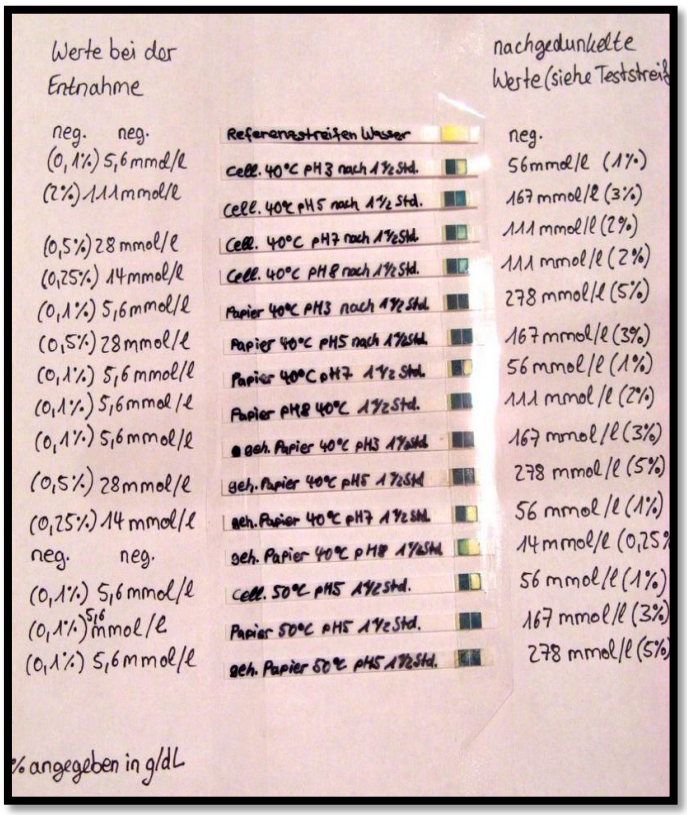

Abb.13: Auswertung Cellulase-Versuch

6.2 Zersetzung der Glucose in Wasserstoff

Zur Gewinnung von Wasserstoff aus Zucker wurde der thermophile Mikroorganismus *thermotoga maritima* verwendet. Dieser betreibt mit Glucose seinen Stoffwechsel, bei welchem Wasserstoff als Abfallprodukt anfällt. Aus einem mol Glucose entstehen so zwei mol Acetat, zwei mol klimaneutrales CO_2 und vier mol Wasserstoff (siehe Abb. 14). Auch in der Praxis zeigte sich, dass die von uns aus Altpapier erzeugte Glucose sich für die weitere Zersetzung in H_2 eignete. Druckerschwärze und eventuell vorhandene Zusatzstoffe schienen keinerlei negative Auswirkung auf den Stoffwechsel der *thermotoga* zu haben.

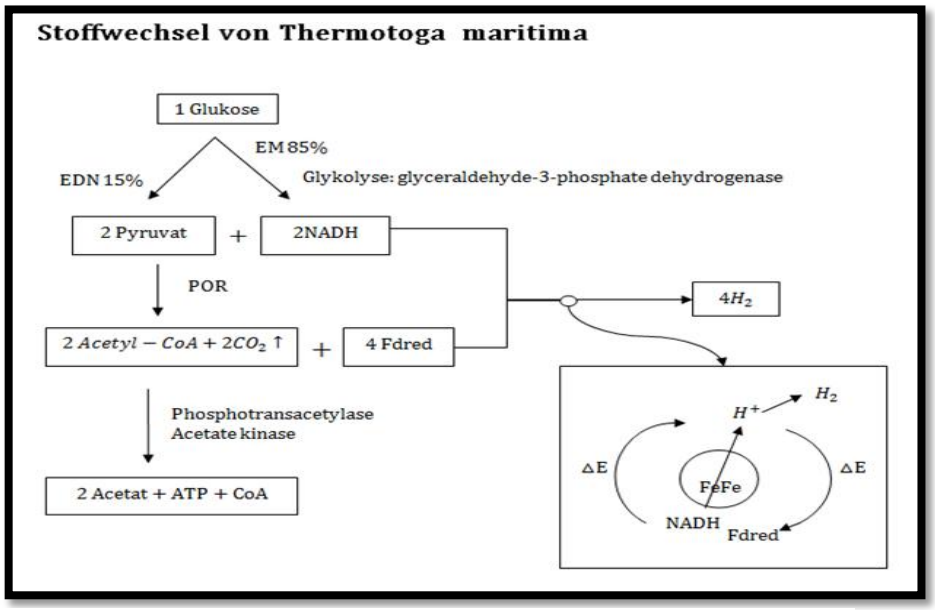

Abb.14: Stoffwechsel der thermotoga maritima

Volumen der theoretischen Wasserstoffproduktion durch Thermotoga

Zustandsgleichung des idealen Gases:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad // \quad V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$

Normbedingungen Gase:
Temperatur: 0°C
Druck: 1013 hPa

$R = 83{,}1 (l \cdot hPa) \cdot (K \cdot mol)^{-1}$

0°C ≙ 273°K

80°C ≙ 353°K

$M(C_6H_{12}O_6) = 180$ g/mol

$M(4H_2) = 8$ g/mol

$$C_6H_{12}O_{6(aq)} + 2H_2O \rightarrow 4H_{2(g)} + 2CO_{2(g)} + 2CH_3COO^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}$$

$1\ mol\ (C_6H_{12}O_6) \rightarrow 4\ mol\ (H_2)$

$180\ g\ (C_6H_{12}O_6) \triangleq 1$ mol

$1\ g\ (C_6H_{12}O_6) \triangleq 0{,}0055$ mol

$0{,}0055\ mol\ (C_6H_{12}O_6) \triangleq \frac{4 \cdot 0{,}0055 \text{ mol}}{1} = 0{,}022\ mol\ (H_2)$

$$V\ (H_2) = \frac{0{,}022 mol \cdot 83{,}1 (l \cdot hPa) \cdot (K \cdot mol)^{-1} \cdot 353°K}{1013 hPa} = 0{,}637 l$$

Letztendlich entstehen in der Theorie aus 1 g Glukose 0,637l Wasserstoff.

Abb.15: Berechnung des Wasserstoff-Volumens

Unter Berücksichtigung der Zustandsgleichung des idealen Gases, lässt sich bei einer Temperatur von 80 °C die theoretische Wasserstoffproduktion von *thermotoga maritima* errechnen. Aus einem mol Glucose entstehen demnach unter optimalen Bedingungen ca. 0,6 l Wasserstoff. Dies führte unter Betrachtung der zugeführten Leistung zu einem Wirkungsgrad von 2%.

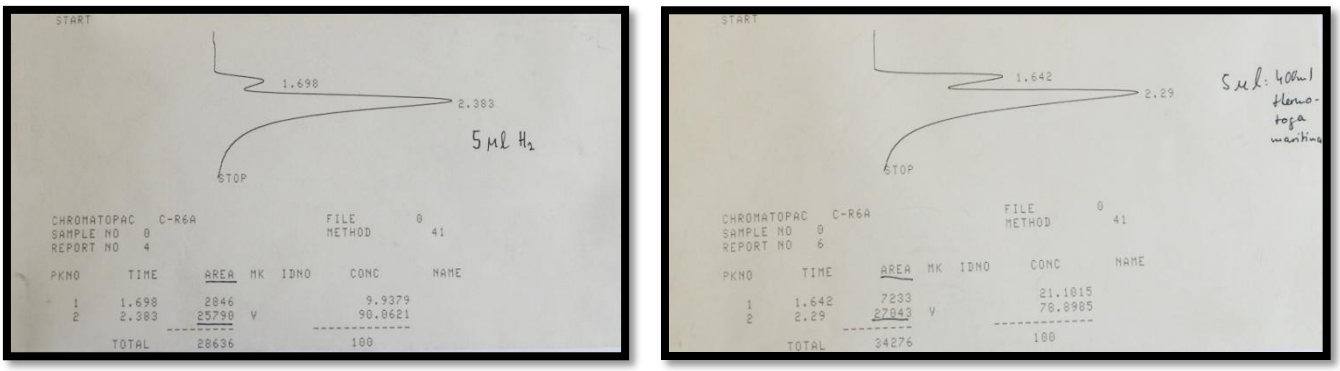

Abb.16: Gaschromatographie, links: 5µl H_2, rechts: 5µl Gasgemisch thermotoga maritima

Auch die Gaschromatographie des entnommenen Gasgemisches im Vergleich mit reinem Wasserstoff (jeweils 5µl) zeigte einen vergleichbaren Peak, was auf eine hohe und reine Wasserstoffproduktion hinweist.